



**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET  
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**Université Mohamed Seddik Ben Yahia Jijel**

**Facultés des Sciences Exactes et Informatique**

**Département de Chimie**

---

## ***Cours de Réactions photo-catalytiques***

---

**Responsable : KHENNAOUI Badis**

**Docteur de l'Université Frères Mentouri Constantine 1.**

**[badiskhennaoui@yahoo.fr](mailto:badiskhennaoui@yahoo.fr)**

## Table des matières

Préface .....	1
<b>Chapitre I : Synthèse de matériaux photo-catalytiques .....</b>	<b>2</b>
1 Définition générale d'un matériau : .....	2
2 Les oxydes comme photocatalyseurs .....	3
3 Techniques d'Elaboration des matériaux semi-conducteurs. ....	4
3.1 Réaction solide-solide : .....	4
3.2 Réaction solide-liquide : .....	4
3.2.1 La méthode de Co-précipitation : .....	4
3.2.2 La méthode sol-gel : .....	5
3.3 Les avantages du procédé Sol-Gel : .....	6
3.3.1 Synthèse par la méthode citrate : .....	6
4 Techniques de caractérisation : .....	8
4.1 Techniques de caractérisation des matériaux photo-catalytiques .....	8
4.1.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	8
4.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB) .....	9
4.1.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	10
4.1.4 Analyse thermique.....	12
<b>Chapitre II : Application à la dépollution chimique dans l'aire, dans l'eau et sur les surfaces.....</b>	<b>14</b>
1 Les procédés d'oxydation avancés .....	15
1.1 Photocatalyse .....	15
1.1.1 Principe de la photocatalyse .....	16
1.1.2 Désorption des produits.....	16
1.2 Les oxydes comme photocatalyseurs .....	17
1.2.1 Les nanoparticules en photocatalyse .....	18
1.3 La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et sur les surfaces. ....	18
<b><i>Réactions Photocatalytiques : Master 2 chimie des Matériaux B.KHENNAOUI</i></b>	

1.3.1	Applications photocatalytiques .....	18
1.4	Désinfection/décontamination par photocatalyse .....	19
1.4.1	La photocatalyse pour le traitement de l'air .....	19
1.4.2	La photocatalyse pour préserver l'eau .....	23
1.4.2.1	Polluants inorganiques .....	24
1.4.2.2	Polluants organiques .....	25
1.4.3	La photocatalyse en renfort du procédé biologique : .....	26
1.4.4	Désinfection de l'eau ( mécanisme d'action du $\text{TiO}_2$ illuminé sur les bactéries) .....	27
1.4.5	La photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes .....	27
1.4.6	Effet des rayonnements UV-A sur les microorganismes .....	28
1.4.7	Importance du contact entre le $\text{TiO}_2$ et les bactéries .....	28
1.4.8	Rôle des ROS sur le mécanisme de destruction bactérien .....	29
1.4.9	Principaux composants cellulaires modifiés lors de la photocatalyse.....	31
1.5	Paramètres physiques influençant la cinétique de la réaction photocatalytique .....	31
1.6	Rendement quantique d'un processus photochimique.....	33
<b>Chapitre III : Les Energies Renouvelables .....</b>		<b>34</b>
1	Les Eoliennes .....	35
1.1	Quelle quantité d'électricité produit une éolienne .....	36
2	L'hydraulique.....	36
2.1	Comment ça marche .....	36
3	La Biomasse .....	38
3.1	Comment ça marche .....	38
4	La Géothermie.....	38
4.1	Comment ça marche .....	38
5	L'énergie Solaire .....	39
5.1	Les panneaux photovoltaïques : .....	40

6	Conclusion :	41
7	L'énergie fossile :	42
7.1	Définition :	42
8	Photocatalyse Solaire :	42
	Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau	42
8.1	Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau	43
	<b>Chapitre IV : Dimensionnement photo-réacteurs/ transfert technologique.</b>	44
1	Les particularités des réacteurs photocatalytiques	45
2	Les réacteurs pour le traitement de l'eau	45
3	Les réacteurs pour le traitement de l'air	45
4	Les dispositifs commerciaux et les applications pilotes ou industrielles	46
4.1	Traitement des effluents liquides	47
4.2	Traitement des effluents gazeux	48
5	Conclusion	51
	Références	52

## Préface

Le présent polycopié est destiné aux étudiants de Master en Chimie des Matériaux.

Cette matière a pour objet de fournir les bases de chimie nécessaires à l'analyse et à la résolution d'un problème environnemental par des réactions Photocatalytiques en utilisant une source d'énergie renouvelable.

Ce polycopié est le résultat d'une grande partie de mes travaux de recherches et d'enseignements que j'ai effectué, qui sera amélioré chaque année et poursuivi prochainement par la version travaux dirigés et pratiques, dans laquelle des exercices, des TP, et des méthodes explicatives et complémentaires à ce cours seront proposées.

Le polycopié est composé de quatre chapitres :

Chapitre I : **Synthèse de matériaux photo-catalytiques.**

Chapitre II : **Application à la dépollution chimique dans l'aire, dans l'eau et sur les surfaces.**

Chapitre III : **Energies renouvelables.**

Chapitre IV : **Dimensionnement photo-réacteurs/ transfert technologique.**

## **Chapitre I : Synthèse de matériaux photocatalytiques**

## 1 Introduction :

Le mode de vie actuel est responsable de l'amplification des problèmes de pollution environnementale. Depuis plusieurs années les recherches sont menées pour trouver de nouvelles technologies capables de purifier l'air et l'eau de ces contaminants par des procédés efficaces et économiques.

La photocatalyse a suscité un vif intérêt en raison de ses applications potentielles dans la protection de l'environnement et la production d'énergie propre. De nombreux sujets ont été abordés et cette technologie a été appliquée avec succès à la décomposition de l'eau, la formation d'hydrogène, la production de cellules sensibilisées aux colorants, l'assainissement environnemental par réduction des polluants organiques et inorganiques, l'inactivation / destruction des bactéries et les synthèses organiques.

Le présent manuscrit fournit les connaissances fondamentales nécessaires à la compréhension des réactions les plus souvent rencontrées lors de l'application des procédés photocatalytiques et des énergies recevables utilisés.

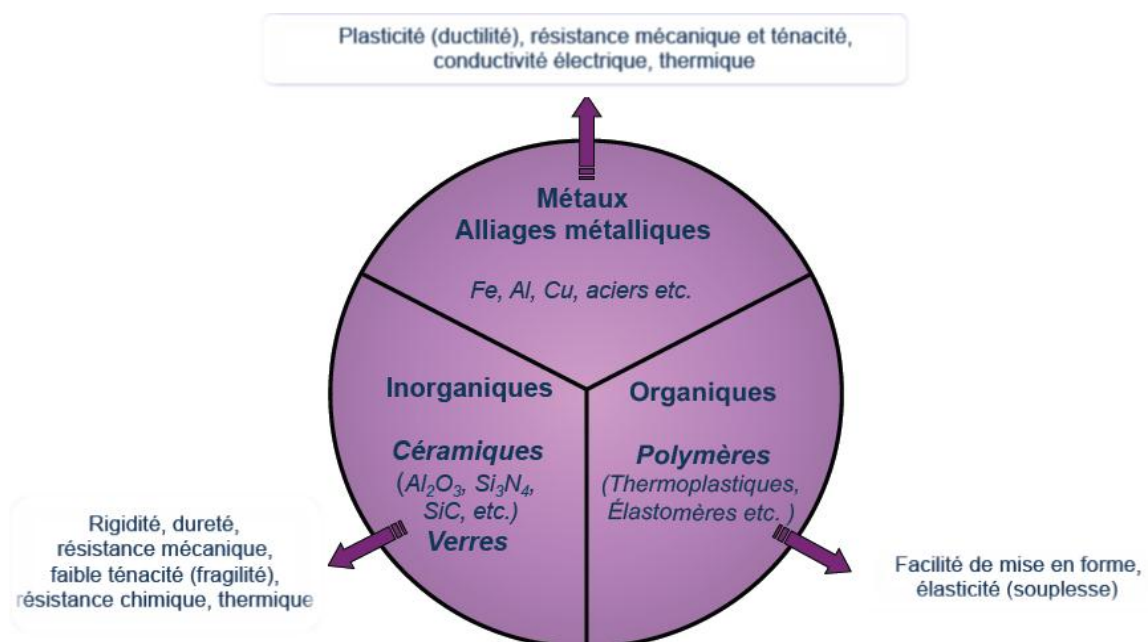
## 2 Définition générale d'un matériau :

Un matériau est une matière d'origine naturelle ou artificielle que l'homme façonne pour en faire des objets. Un matériau est donc une matière de base sélectionnée en raison de propriétés particulières et mise en œuvre en vue d'un usage spécifique. Un matériau est caractérisé par sa nature chimique, sa forme physique (phases en présence, granulométrie et forme des particules ....) L'état de surface, des différentes matières premières qui sont à la base des matériaux confère à ceux-ci des propriétés particulières.

Quelques exemples de matériaux :

- |                               |                                      |          |
|-------------------------------|--------------------------------------|----------|
| -Bois                         | -Matière plastique, silicones        | -Plâtre  |
| -Papiers et cartons           | -Métaux et alliages métalliques      | -Pigment |
| -Chaux                        | -Matériau composite comme les bétons | -Sable   |
| -Céramiques, verres, cristaux | -Pierre                              |          |

On peut distinguer trois grandes familles de matériaux (Figure I.1).



**Figure I.1 :** Grandes familles de matériaux

Les matériaux minéraux sont des roches, des céramiques ou des verres. Les matériaux métalliques sont des métaux ou des alliages de métaux. Les matériaux organiques.....

### 3 Les oxydes comme photocatalyseurs

Les oxydes de métaux semi-conducteurs démontrent de l'activité photocatalytique. Cependant, les réactions qui peuvent survenir avec les porteurs de charges dépendent des potentiels des bandes de valence et de conduction intrinsèques à l'oxyde. Le trou doit avoir un potentiel assez positif, l'électron doit avoir un potentiel assez négatif. La capacité d'un oxyde à produire ces réactions est donc directement liée à la largeur et la position de la bande interdite de celui-ci soit du potentiel des bandes de valence et de conduction. Un oxyde avec bande interdite large formera des charges capables de produire ces réactions, mais seul un photon d'énergie élevée pourra générer la paire électron-trou. L'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) est un excellent candidat comme matériau photocatalytique. Il est chimiquement stable, non toxique et très réactif. La position de ses bandes de valence et de conduction est idéale pour effectuer les réactions photo-catalytiques mais aussi pour les réactions de formation de dihydrogène à partir d'eau. Bien que plusieurs autres oxydes métalliques possèdent cet effet (par exemple l'oxyde de tungstène,  $WO_3$ ), le  $TiO_2$  est le plus largement utilisé et étudié. Cependant, le  $TiO_2$  qui a une bande interdite d'environ 3.2 eV n'absorbe que des photons dans l'ultraviolet limitant ainsi ses applications sous la lumière visible et solaire. L'oxyde de tungstène  $WO_3$  est



de plus en plus étudié, car il peut utiliser des photons visibles (bande interdite de 2.75 eV). Plusieurs autres oxydes et même des sulfures sont étudiés ou utilisés pour des systèmes binaires avec le  $\text{TiO}_2$ . Par exemple, le sulfure de cadmium ou l'oxyde de fer.

## 4 Techniques d'élaboration des matériaux semi-conducteurs.

Il existe différentes méthodes de synthèses permettant l'élaboration des matériaux. Le choix de la méthode de synthèse conditionne néanmoins fortement les différentes propriétés du solide final.

De façon non exhaustive, les procédés de synthèse classiquement utilisés permettent l'obtention de propriétés physico-chimiques améliorées. Les modes de synthèse sont classés selon les réactions mises en jeu lors de la préparation.

### 4.1 Réaction solide-solide :

Elle s'appelle aussi la méthode solide ou la méthode céramique. C'est la technique de préparation la plus ancienne et la plus utilisée jusqu'à nos jours. Elle fait généralement appel à des mélanges d'oxydes, d'hydroxydes ou de carbonates des métaux à des proportions stœchiométriques déterminées. Le principe est de mélanger des précurseurs solides avec un brouage et traitements thermiques longs et multiples effectués à haute température ( $\geq 1000^\circ\text{C}$ ) qu'ils sont alors nécessaires pour obtenir une homogénéisation des différentes phases. Cette méthode est très facile mais en conséquence, les matériaux obtenus sont constitués de particules de grande taille et de faible surface spécifique.

### 4.2 Réaction solide-liquide :

Ce sont les méthodes de « chimie douce » qui ont été développées dans le but d'éviter les inconvénients liés à la méthode solide. Elles permettent d'obtenir le même matériau, tout en contrôlant la morphologie, la taille des grains ainsi que la stœchiométrie en oxygène. Les différents modes, de ce type de synthèse, dépendent de la nature des réactifs. Parmi ces modes, on peut citer :

#### 4.2.1 La méthode de Co-précipitation :

Cette méthode est décrite initialement par Groop et al. Les précurseurs sous forme de nitrates ou de chlorures sont initialement dissous dans l'eau. Sous l'effet d'une base, les métaux se précipitent simultanément sous forme d'hydroxydes. Il faut se placer à un pH auquel les

hydroxydes métalliques coexistent (pH de 9-10), sinon il n'y aura pas une précipitation. Les hydroxydes des métaux sont ensuite séchés à une température de 110°C, et finalement un traitement thermique est indispensable pour avoir le matériau désiré.

Les inconvénients de cette technique sont principalement liés à des problèmes de précipitations sélectives, d'une certaine hétérogénéité. En effet, la température élevée de calcination conduit à l'obtention, dans certains cas de matériaux, de faibles surfaces spécifiques.

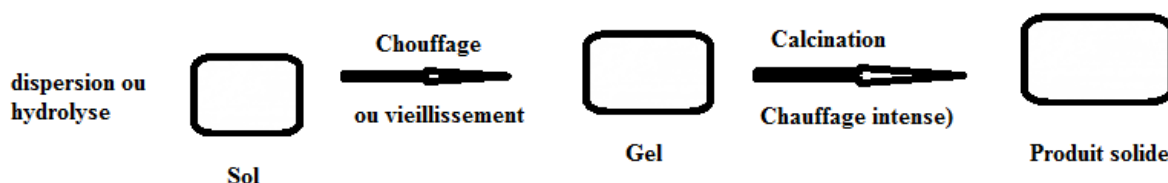
#### 4.2.2 La méthode sol-gel :

Le procédé sol-gel est une méthode générale de préparation des oxydes par « voie humide » en solution et à température ambiante. La transformation sol-gel a été découverte en 1846 par EBALMANN, et étudié au début de 1930.

Le procédé sol-gel, correspondant à l'abréviation « solution gélification », est à priori très simple et largement utilisé.

Le procédé sol-gel permet de synthétiser un matériau inorganique par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante, c'est-à-dire entre 20 et 170 °C. la synthèse est effectuée à partir de sels de chlorures, de nitrates, d'oxydes ou d'alkoxydes métalliques  $M(OR)_n$ . Avant sa généralisation pour la préparation de toutes sortes de matériaux, la première utilisation de ce procédé était pour la synthèse des matériaux à partir des alkoxydes des métaux. Un des intérêts de ce procédé est que les précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides, soit solides. Dans le cas des solides, ils sont pour la plupart soluble dans des solvants usuels. Le séchage est l'étape qui conduit à la formation du gel, il sert à évaporer la majorité du solvant et, au fil du temps, densifier le système. Finalement, le traitement thermique permet d'avoir un matériau massif poreux à l'échelle nanométrique.

Le procédé sol-gel peut être présenter sous forme de schéma suivant :



**Figure I.2 :** Etapes de la voie de synthèse sol-gel

Dans ce procédé, le pH joue un rôle très important. Pour éviter une éventuelle précipitation des métaux avant la formation du sol, la valeur de pH doit être la même dans toutes les solutions des précurseurs. Il faut noter que pour la préparation des matériaux des oxydes, le pH acide est favorisé.

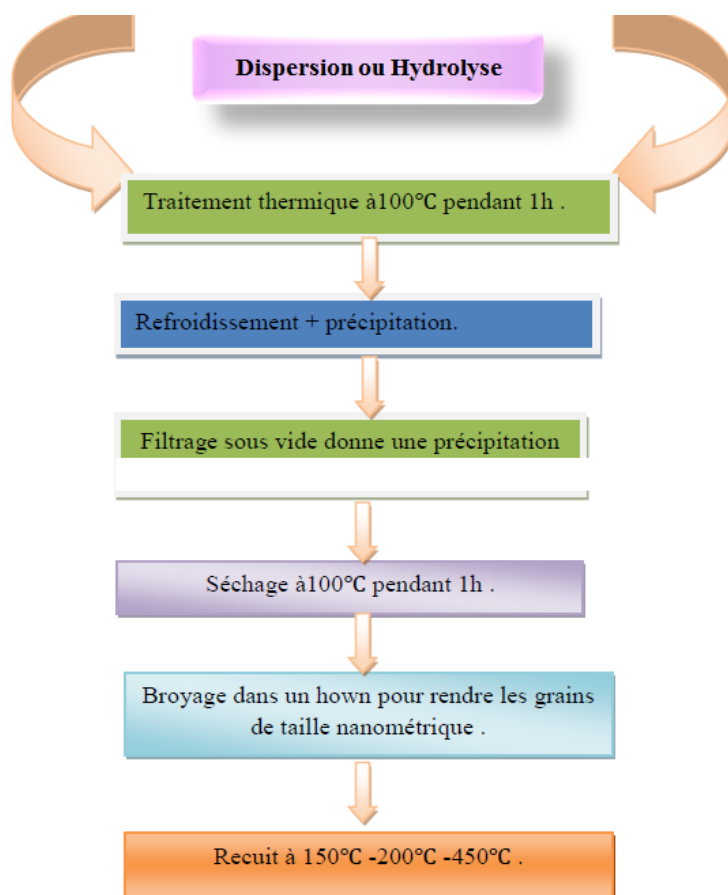
### 4.3 Les avantages du procédé Sol-Gel :

Par rapport aux autres méthodes de préparation des oxydes, le procédé Sol-Gel présente plusieurs intérêts : il permet d'obtenir des matériaux homogènes et de grande pureté à la température ambiante, en opposition aux méthodes conventionnelles qui demandent de hautes températures de traitement thermique. En plus, les matériaux obtenus par voie Sol-Gel présentent des propriétés intéressantes : dureté, transparence dans le visible, durabilité chimique, porosité et microstructure contrôlées, résistance thermique, etc.

#### 4.3.1 Synthèse par la méthode citrate :

Cette méthode a pour origine le brevet déposé par Péchini en 1967. C'est un cas particulier de la méthode Sol-Gel conventionnelle. Elle consiste à stabiliser, par un agent chélatant, les cations sous formes de complexes. Les complexes formés sont des « chélates ». Les agents chélatants les plus couramment utilisés sont les acides carboxyliques comme par exemple l'acide citrique, l'acide tartrique... le ligand déplace certaines molécules de la sphère de coordination du métal pour établir des liaisons de coordination beaucoup plus stables. Pour une solution de nitrates, l'acide citrique se comporte comme un réducteur vis-à-vis des ions nitrates qui constituent la source d'oxydant, le produit obtenu après le départ solvants est un produit visqueux. Sa viscosité élevée empêche sa précipitation, quand elle augmente des bulles se forment et la masse gonfle et l'on observe la formation d'une mousse rigide qui constitue un précurseur d'aspect vitreux. Cette étape est suivie d'un phénomène d'auto-combustion du précurseur accompagné d'un dégagement important de chaleur, ce qui conduit à la formation d'une meringue bien aérée. Celle-ci doit être broyée puis soumise à une température suffisante pour évacuer les matières organiques et les nitrates résiduels, puis vers 1000°C pour obtenir la phase pure.

On résume les étapes de la préparation dans l'organigramme suivant :



**Figure I.3 :** Représentation schématique des étapes d'élaboration d'un matériau (voie sol-gel)

## 5 Techniques de caractérisation :

### 5.1 Techniques de caractérisation des matériaux photo-catalytiques

#### 5.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la première étape de caractérisation qui suit l'obtention des échantillons. Dans le cadre de notre étude, cette technique a été essentiellement utilisée pour identifier et déterminer les phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux).

##### 5.1.1.1 Principe

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle  $\theta$  puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$ . La diffraction des rayons X intervient à chaque fois que la loi de Bragg (I.1) est vérifiée (Figure I.4) :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{I.1})$$

Avec  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller ( $hkl$ ) diffractant,  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X incidents.

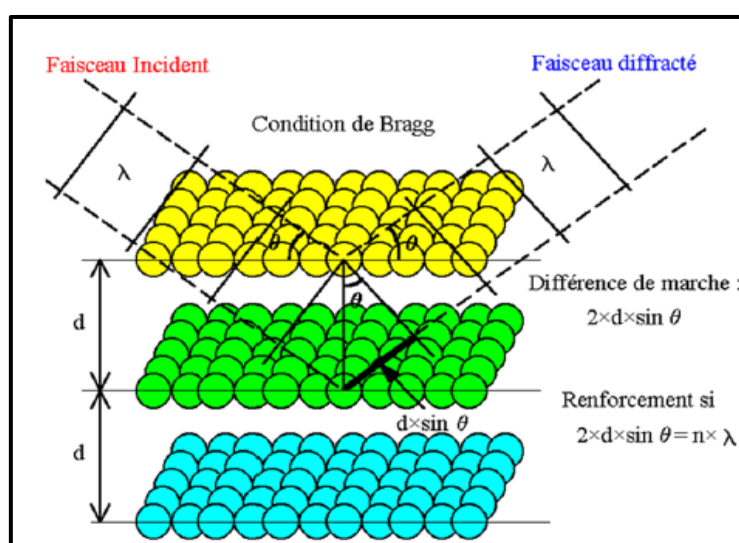


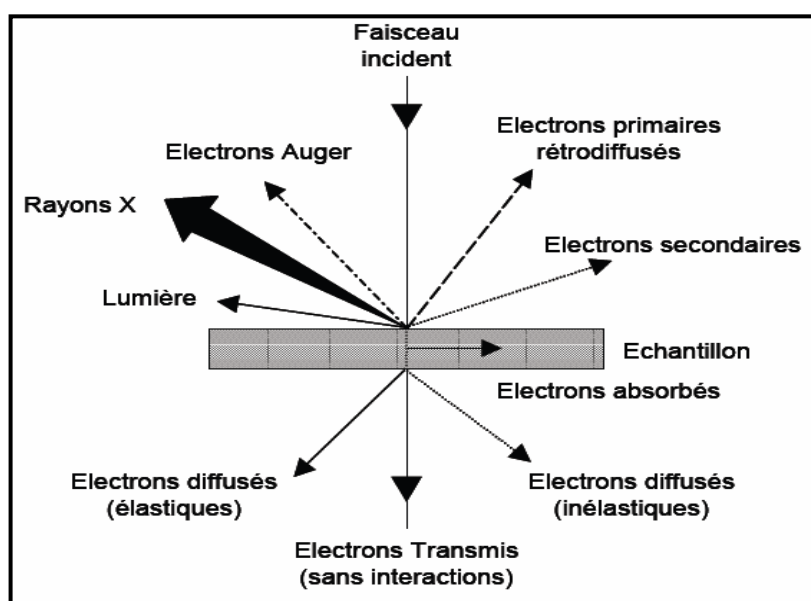
Figure I.4 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg

### 5.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique permet de sonder la matière à une échelle nanométrique voire atomique via un faisceau d'électrons de haute énergie.

#### 5.1.2.1 Principe

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie  $E_0$  sur la surface d'un échantillon entraîne la formation de différentes particules (Figure I.5).



**Figure I.5 :** Particules émises lors de l'interaction électron-matière

Les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X.

Les électrons secondaires sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ils repartent avec une énergie proche de  $E_0$ . Ces électrons

sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.

Les rayons X sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique dont ils sont issus. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS en anglais). Cette méthode permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative et qualitative de l'échantillon étudié.

Dans le cadre de notre étude, le MEB a principalement été utilisé afin d'obtenir deux types d'information : la taille et la morphologie des particules synthétisées (via le signal des électrons secondaires) d'une part ainsi que les éléments (nature et concentration relative) présents au sein de l'échantillon (via le signal des rayons X) d'autre part.

### 5.1.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les propriétés optiques des échantillons dans les domaines de l'UV-visible ont été étudiées par la spectroscopie d'absorption UV-visible (état solide).

#### 5.1.3.1 Principe

La spectroscopie d'absorption concerne des transitions de l'état fondamental vers un état excité. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité  $I_0$  en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur  $l$  ; généralement en solution, contenant une espèce absorbante. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution.

En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers cette solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité  $I$  inférieure à  $I_0$ . L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. Elle est définie comme suit :

$$A = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\text{Log}T \quad (\text{I.2})$$

T est la transmittance définie par la relation :

$$T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{I.3})$$

Avec :  $I_0$  est l'intensité lumineuse incidente et  $I$  est l'intensité lumineuse transmise.

La loi de Beer-Lambert indique que pour une longueur d'onde  $\lambda$ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique  $l$  (épaisseur de la solution traversée par la lumière) :

$$A = \text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon l C \quad (\text{I.4})$$

$A$  : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la nature chimique de l'entité ( $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ).

$l$  : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée ( $cm$ ).

$C$  : Concentration de la substance absorbante ( $mol/L$ ).

A titre de comparaison entre les différents échantillons synthétisés, le coefficient d'extinction molaire a été calculé à partir de la formule de Beer-Lambert :

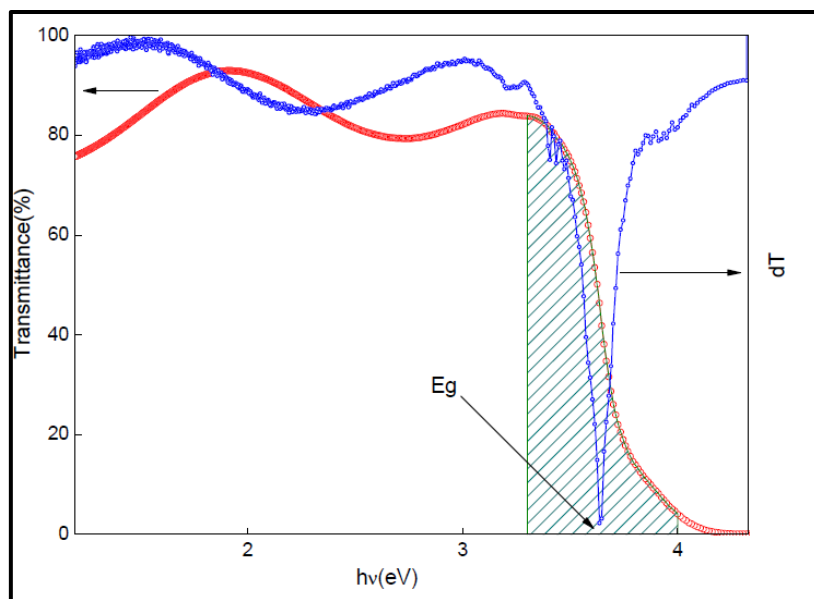
$$\varepsilon = \frac{A}{l c} \quad (\text{I.5})$$

### 5.1.3.2 Estimation de la bande interdite

La bande interdite ou gap optique d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. Le calcul du gap est indispensable dans toute étude portant sur des matériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces ou des poudres. En effet, l'énergie du gap est d'une caractéristique du matériau étudié et ne dépend pas des conditions d'élaboration d'une manière notable.

Au cours de ce travail, nous allons déterminer l'énergie du gap optique des échantillons à partir des spectres de transmittance ou d'absorbance selon la méthode de dérivée en utilisant le logiciel origin (zone hachurée de la Figure I.6).





**Figure I.6 :** Méthode de dérivée pour la détermination du gap optique

#### 5.1.4 Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence des rayons X ou la fluorescence X (SFX ou FX) est une technique d'analyse chimique. Lorsque les atomes d'un échantillon sont irradiés par un rayonnement X primaire à haute énergie, des électrons sont éjectés sous forme de photoélectrons. On a alors un déficit en électrons sur un ou plusieurs couches électroniques. L'atome devient alors un ion, il est dans un état instable. Pour retrouver une meilleure stabilité, le trou laissé sur l'orbitale va être comblé par un électron provenant d'une couche électronique plus extérieure. De telles transitions sont accompagnées par une émission d'énergie, sous forme d'un rayonnement X secondaire, c'est la fluorescence.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

#### 5.1.5 Analyse thermique

Le but des analyses thermiques est de préciser le comportement d'un matériau au cours du chauffage en se basant sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par ce matériau, quand il subit des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, une oxydation, une déshydratation, une variation de volume, etc. L'analyse thermique permet d'observer ces

modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

L'ATG consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à une montée de température sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte dans le cas d'une émission de vapeur par exemple ou un gain dans le cas d'une oxydation par exemple. Certaines réactions ne s'accompagnant pas de variation de masse, l'ATG est souvent couplée à l'ATD.

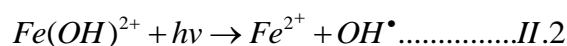
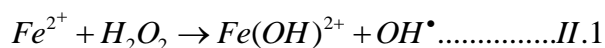
L'ATD consiste respectivement à mesurer la différence de température  $\Delta T$  et de flux de chaleur entre un échantillon et une référence inerte (généralement un creuset vide en alumine) en fonction du temps ou de la température lorsqu'ils sont soumis aux mêmes variations de température sous atmosphère contrôlée. Ces mesures ont été réalisées afin de caractériser l'état de décomposition des échantillons. On enregistre ainsi  $\Delta T$  en fonction de la température. Ceci permet de déceler des pics de transformations endothermiques et exothermiques.

## **Chapitre II : application à la dépollution chimique dans l'air, dans l'eau et sur les surfaces.**

## 1 Les procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancés POAs sont basés sur la formation du radical hydroxyle  $\cdot\text{OH}$  en milieu aqueux. Cette espèce chimique est le deuxième oxydant le plus fort après le fluor. Ce radical oxyde les composés organiques jusqu'à minéralisation complète en  $\text{CO}_2$ . Ces procédés sont utilisés pour l'élimination de polluants de toutes sortes :

polluants pharmaceutiques persistants, polluants bio-organiques, composés chlorés, etc. On trouve parmi les POA des procédés chimiques et photochimiques de formation de radicaux hydroxyles. Parmi les procédés chimiques, on trouve entre autres la réaction de Fenton basée sur la réaction entre le  $\text{Fe}^{2+}$  et le  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la peroxonation qui résulte du couplage entre l' $\text{O}_3$  et le  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les procédés photochimiques sont considérés comme plus efficaces que les procédés chimiques. On retrouve deux procédés basés sur la photolyse de produits oxydants soit la photolyse d'ozone ( $\text{UV}/\text{O}_3$ ) et la photolyse de peroxyde ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). Des lampes UV avec une longueur d'onde d'environ 250nm sont utilisées. En 1992, on découvre que la réaction de Fenton peut être améliorée en soumettant le milieu réactionnel au rayonnement UV-visible. En effet, après la réaction entre le peroxyde et le  $\text{Fe}^{2+}$  et l' $\text{H}_2\text{O}_2$ , le composé  $\text{Fe}^{3+}$  peut être plus rapidement régénéré par la réaction de photolyse en plus de générer d'autres radicaux hydroxyles :



La réaction II.1 étant la réaction de Fenton standard. Le procédé photo-Fenton peut être amélioré en utilisant un complexe de ferrioxalate au lieu de fer libre dans l'eau. Ce composé absorbe un plus large spectre (200-400 nm) et peut donc mieux utiliser la lumière visible. On l'utilise donc pour des procédés photo-Fenton avec lumière solaire. L'agent chélatant est oxydable et devra donc toujours être ajouté dans le procédé pour garder une haute efficacité. On retrouve enfin le procédé de photocatalyse hétérogène basée sur l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  soumis à des radiations UV afin de générer les radicaux hydroxyles à la surface du matériau.

### 1.1 Photocatalyse

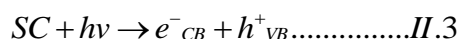
Depuis la découverte du pouvoir photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  par Honda et Fujishima en 1972, un énorme intérêt est porté à la photocatalyse. En effet, plus de 38 000 publications sur ce sujet sont dénombrées sur le site Web of Science™. La pollution atmosphérique et les sources d'énergies propres sont deux des problèmes auxquels on a consacré le plus de temps et d'efforts en recherche. Les scientifiques se doivent de trouver des méthodes peu coûteuses,

environnementalement bénignes et efficaces pour pallier à ces défis. La photocatalyse se veut une avenue intéressante pour ces deux problèmes.

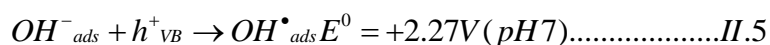
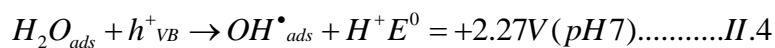
### 1.1.1 Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est basée sur le principe de génération d'une paire électron-trou lors de l'absorption d'un photon par un semi-conducteur. Lors de l'absorption d'un photon d'énergie suffisamment élevée, un électron est excité et passe de la bande de valence vers la bande de conduction du semiconducteur.

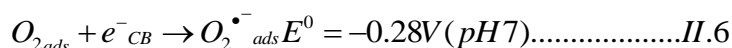
La distance entre les bandes de valence et de conduction est appelée bande interdite. La valeur de la bande interdite détermine l'énergie minimale que le photon doit avoir pour exciter un électron vers la bande de conduction. Lors du processus d'absorption d'un photon, il y a déplacement d'un électron sur la bande de conduction ( $e_{CB}^-$ ) et formation d'une lacune, qu'on nomme «trou» sur la bande de valence ( $h_{VB}^+$ ). On considère l'électron et le trou comme des porteurs de charges.



L'électron peut ainsi participer à des réactions de réduction (photo-réduction) et le trou à des réactions d'oxydation (photo-oxydation). Le trou peut donc par exemple oxyder une molécule d'eau ou un anion hydroxyle adsorbé à la surface du photocatalyseur pour former un radical hydroxyle très réactif:



L'électron peut réduire une molécule d'oxygène adsorbé et former un radical superoxyde capable de participer à son tour à des réactions d'oxydation:



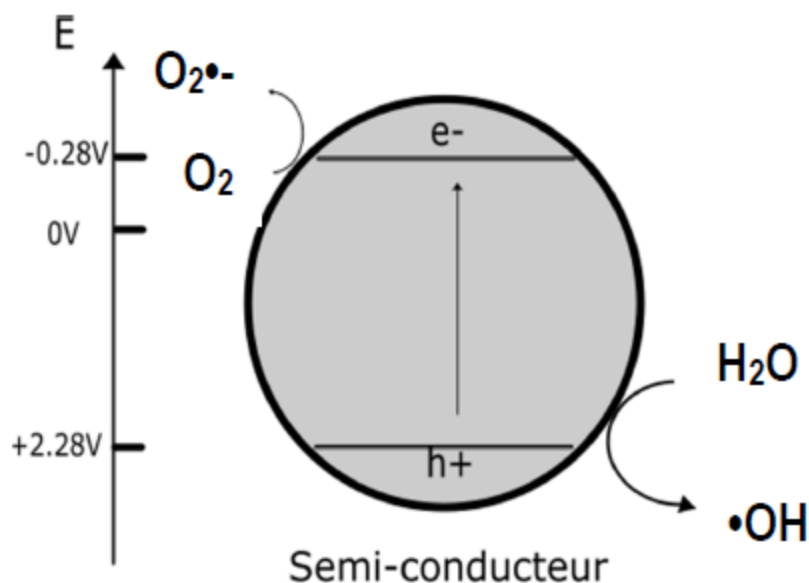
Il est possible de décomposer le processus de photocatalyse en quatre étapes:

1. Absorption de la lumière
2. Séparation de la paire électron-trou (migration vers la surface du matériau).
3. Réaction redox à la surface.
4. Migration diffusionnelle des produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide.

### 1.1.2 Désorption des produits.

Durant l'étape 2, une recombinaison de la paire électron-trou peut se produire par différents mécanismes.

Cette recombinaison annihile la paire électron-trou et empêche la diffusion vers la surface pour effectuer la réaction. Cette recombinaison peut aussi s'effectuer après la migration sur la surface de la particule si l'électron ou le trou ne sont pas consommés rapidement. La recombinaison électron-trou pose problème, car elle limite l'activité photocatalytique d'un matériau.



**Figure II.1:** Mécanisme de photocatalyse représentant les réactions II.4 et II.6.

## 1.2 Les oxydes comme photocatalyseurs

Les oxydes de métaux semi-conducteurs démontrent de l'activité photocatalytique. Cependant, les réactions qui peuvent survenir avec les porteurs de charges dépendent des potentiels des bandes de valence et de conduction intrinsèques à l'oxyde (Figure II.1). Par exemple, pour que les réactions II.4 et II.5 se produisent, le trou doit avoir un potentiel assez positif et pour la réaction II.6, l'électron, doit avoir un potentiel assez négatif. La capacité d'un oxyde à produire ces réactions est donc directement liée à la largeur et la position de la bande interdite de celui-ci soit du potentiel des bandes de valence et de conduction. Un oxyde avec bande interdite large formera des charges capables de produire ces réactions, mais seul un photon d'énergie élevée pourra générer la paire électron-trou. L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est un excellent candidat comme matériau photocatalytique. Il est chimiquement stable, non toxique et très réactif. La position de ses bandes de valence et de conduction est idéale pour effectuer

les réactions II.4 et II.5 mais aussi pour les réactions de formation de dihydrogène à partir d'eau.

### 1.2.1 Les nanoparticules en photocatalyse

L'utilisation des oxydes sous forme de nanoparticules permet d'augmenter l'activité catalytique. En effet, la petite taille permet de limiter la recombinaison des électrons et des trous. D'abord, cela limite la récurrence de défauts dans la structure cristalline et diminue ainsi les sites de recombinaison. De plus, le parcours de diffusion des charges vers la surface en est réduit et la surface active du matériau est augmentée. Pour favoriser au maximum l'activité photocatalytique et diminuer la recombinaison des porteurs de charge, on augmente la surface du matériau le plus possible et on diminue le volume interne. C'est donc pourquoi les nanoparticules sont largement étudiées comme photocatalyseurs. On peut classer les nanoparticules en fonction de leurs structures.

## 1.3 La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et sur les surfaces.

### 1.3.1 Applications photocatalytiques

A l'heure actuelle, la majeure partie des applications photocatalytiques concerne le développement de surfaces, revêtements et matériaux (notamment de construction) autonettoyants, auto-désinfectants ou épurant ainsi que la mise en œuvre de procédés de traitement de l'air et de l'eau. D'autres applications potentielles existent comme la production d'hydrogène par photodissociation de l'eau, la fonctionnalisation de surfaces (tissus...). Ces applications sont à des stades de recherche et développement plus ou moins avancés et certaines sont actuellement mises en œuvre commercialement. Actuellement, la principale réussite en matière de transfert de technologie photocatalytique des laboratoires académiques vers les industriels est le verre autonettoyant, commercialisé en France par Saint-Gobain et en Grande Bretagne par Pilkington. Dans le domaine des surfaces, il existe également des matériaux de construction (acier, béton, ciment), des revêtements routiers, des peintures incorporant une fonction photocatalytique (et super-hydrophile). Des dispositifs de traitement de l'air intérieur sont également disponibles sur le marché, mais leur efficacité a été relativement peu mesurée de manière systématique. Il faut préciser que l'efficacité des produits commercialement disponibles est très variable, et que pour certains, elle est même sujette à caution. C'est pourquoi un important travail de standardisation (normalisation) des procédures d'évaluation, des performances des matériaux ou des systèmes a été entrepris à

l'échelle française, européenne et mondiale. A l'avenir, la capacité de la photocatalyse a dégrader des molécules faiblement concentrées (rejets hospitaliers, polluants émergents...) devrait être de plus en plus exploitée, en posttraitement ou en couplage avec d'autres techniques de traitement.

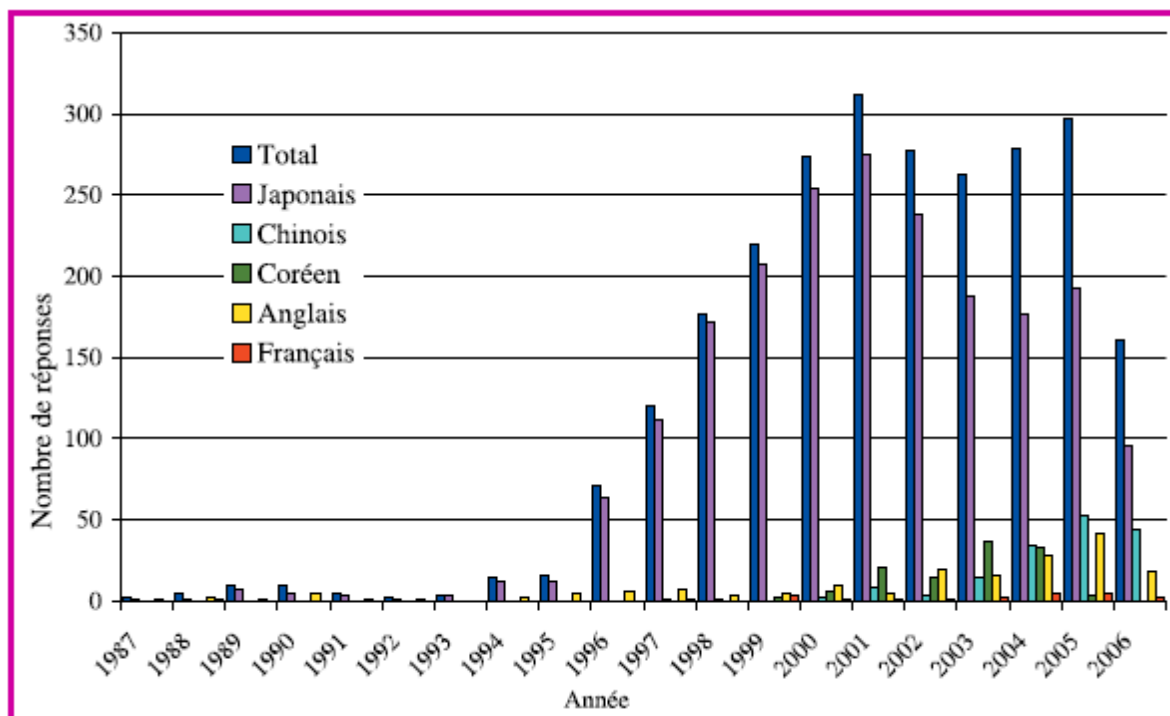
#### **1.4 Désinfection/décontamination par photocatalyse**

La photocatalyse sera mise en oeuvre dans trois milieux différents, en phase liquide et en phase gazeuse, correspondant respectivement aux applications en désinfection/potabilisation de l'eau et en désinfection/décontamination de l'air, mais également sur surface, avec comme applications les surfaces et textiles auto-nettoyants/biocides. De ce fait, une étude bibliographique relative à ces différents milieux a été réalisée.

##### **1.4.1 La photocatalyse pour le traitement de l'air**

Nous subissons directement, plus que nous ne choisissons, l'air que nous respirons. Le « droit reconnu à chacun de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé », mis en avant dans la loi sur l'air de décembre 1996, est admis dans notre société moderne où des analyses de qualité de l'air (air intérieur, effluents industriels, atmosphères des zones urbaines...) sont courantes et où des dispositifs permettant de l'améliorer sont progressivement mis en place. Des solutions techniques pour limiter les concentrations en polluants et autres composés organiques volatils (COV) existent, le plus souvent basées sur l'adsorption. Cependant, les méthodes utilisant la lumière, et plus particulièrement la photocatalyse, font partie des technologies émergentes. Comme on l'a vu précédemment, la photocatalyse s'est développée initialement pour le traitement d'effluents aqueux et ses applications pour le traitement de l'air sont plus récentes (année 1994, *figure II.2*). La plupart des brevets dans ce domaine sont d'origine japonaise (80 %), bien que les brevets coréens et chinois soient en progression depuis 2001 (10 %). Le marché est émergent en Europe et aux États-Unis, en particulier pour l'air intérieur, même si le nombre de brevets européens reste très limité.





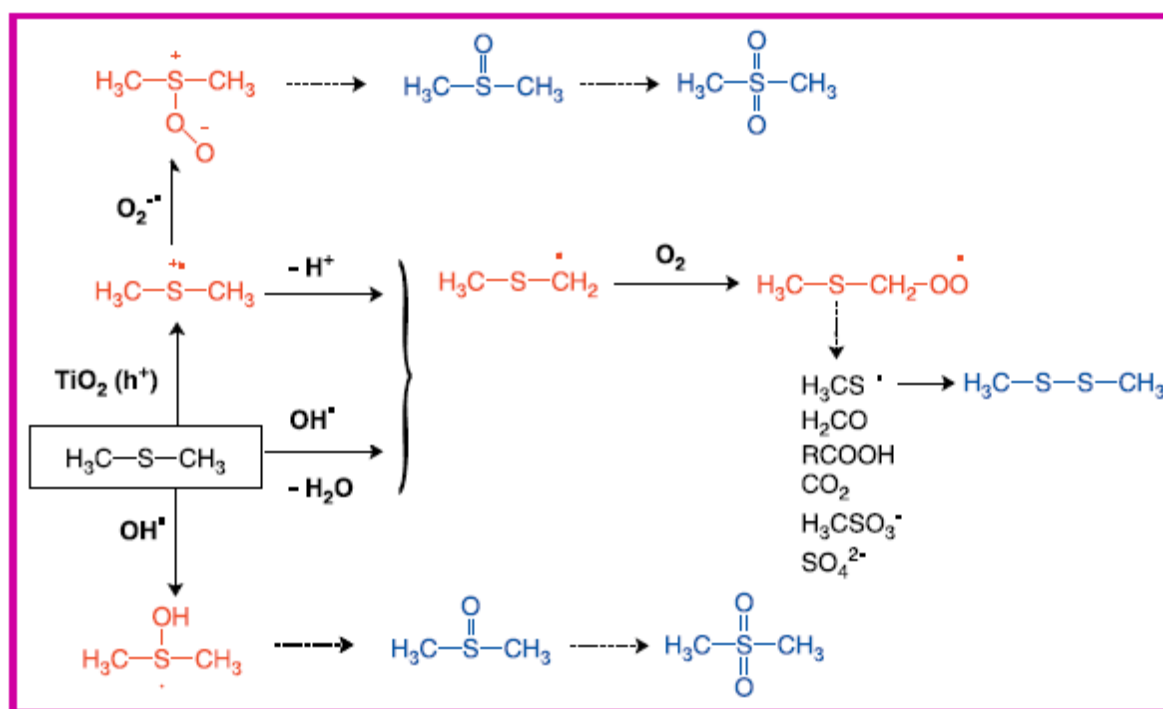
**Figure II.2 :** Nombre de brevets sur les mots-clés « photocatalysis » et « gas phase or odor or deodorization or air purification » et langue de publication (Base SCIFINDER, août 2006).

La photocatalyse présente plusieurs avantages par rapport aux procédés plus classiques : c'est un procédé destructif et un grand nombre de polluants peuvent être minéralisés à température et pression ambiantes, l'activation étant fournie par la lumière, le plus souvent dans le domaine des UV-A, les moins énergétiques (320-400 nm).

La minéralisation de nombreuses molécules telles que les alcanes, les oléfines, les aromatiques, les alcools et aldéhydes aliphatiques, l'acétone, l'acide isobutyrique, la pyridine, la nitroglycérine, le méthanethiol, le trichloréthylène... a été observée en laboratoire. Pour une liste plus exhaustive des travaux sur ce sujet, le lecteur peut consulter le site web du National Renewable Energy Laboratory (Colorado) qui a publié jusqu'en 2001 une liste exhaustive des molécules oxydées par photocatalyse, ainsi qu'un exemple de mécanisme réactionnel. Les mécanismes sont moins bien connus qu'en solution.

Très souvent, le radical hydroxyle  $\text{HO}\cdot$ , très oxydant et peu sélectif, est supposé se former à partir d'eau adsorbée sur le photocatalyseur, et est proposé pour expliquer les produits finals d'oxydation. Cependant, notamment en l'absence d'eau dans l'effluent, la réaction directe du polluant adsorbé P avec la lacune électronique photogénérée ne peut être exclue, en particulier

dans le cas des alcools, des aldéhydes, des amines, des sulfures et des produits aromatiques. Parallèlement à la formation du radical-cation  $P^{+\bullet}$  de la molécule adsorbée, la réaction de transfert d'électron entre le photocatalyseur et l'oxygène conduit à la formation du radical anion superoxyde  $O_2^{\bullet-}$ . Le plus souvent, l'addition du radical anion superoxyde sur le radical cation est suivie de réactions complexes, de type radicalaire (voir l'exemple de la *figure II.3*). La mise en oeuvre du procédé photocatalytique est simple et économique et les coûts d'exploitation sont inférieurs aux traitements traditionnels pour des effluents à débits et concentrations en polluant faibles, domaine privilégié de la photocatalyse.



**Figure II.3 :** Exemple de schéma réactionnel proposé pour la réaction du diméthyle sulfure sur TiO<sub>2</sub>. En rouge, intermédiaires non détectés ; en bleu, intermédiaires détectés.

Quelques COV et odeurs traités avec succès par photocatalyse :

Comme on l'a vu plus haut, l'oxydation par photocatalyse d'un grand nombre de molécules dans les effluents gazeux a été étudiée. Dans la plupart des cas, le photocatalyseur est constitué de dioxyde de titane fixé sur différents supports. L'objectif recherché est la minéralisation, mais celle-ci n'est pas immédiate et certains intermédiaires toxiques ou nauséabonds peuvent se former et s'accumuler en cours de traitement, ce qui représente l'un des inconvénients majeurs du procédé pour le traitement de l'air. Pour qu'un dispositif photocatalytique fonctionne correctement, il faut donc s'assurer :

- qu'il soit correctement dimensionné par rapport au débit et aux concentrations à traiter,

- que les polluants visés soient minéralisés avec des temps de séjour raisonnables sur le photocatalyseur sans formation d'intermédiaires toxiques,
- que la durée d'activité du matériau photocatalytique dans les conditions utilisées soit connue; il faut tenir compte en effet de l'empoisonnement progressif de la surface par les produits oxydés minéraux.

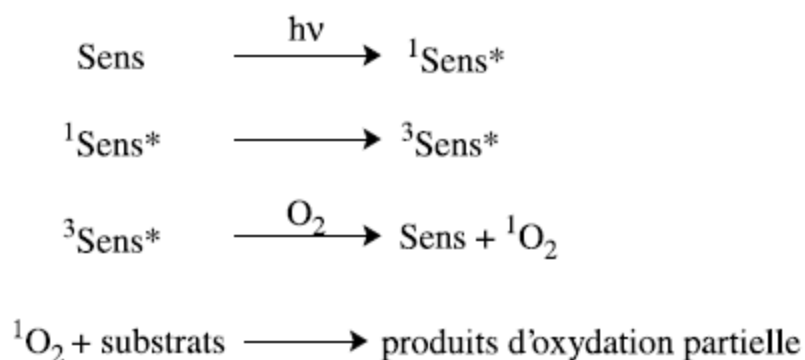
#### L'exemple des composés soufrés réduits

Les composés soufrés réduits tels que le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), le méthanethiol ( $\text{CH}_3\text{SH}$ ), le diméthyle sulfure ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) et le diméthyle disulfure ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ) sont des composés toxiques et nauséabonds, souvent associés aux technologies de production d'énergie, aux bassins de décantation, aux usines de pâte à papier Kraft... et présentent des seuils de détection olfactive très bas. L'étude de leur abattement par photocatalyse est assez récent et permet de distinguer quelques paramètres influents tels que le type de réacteur (« batch » ou continu), le débit de l'effluent et donc le temps de séjour du polluant sur le photocatalyseur, la concentration initiale en polluant, l'humidité relative, l'intensité lumineuse et le type de photocatalyseur. Même si les résultats ne sont pas toujours comparables entre les différents auteurs, quelques conclusions s'imposent.

Les composés les plus étudiés de cette famille, les alkylsulfures ( $\text{RSR}$ ), sont partiellement minéralisés, et un certain nombre de sous-produits (disulfure, trisulfure, aldéhyde, alcool, sulfoxyde, sulfone...) ont été identifiés lors de la réaction photocatalytique, à la fois dans l'effluent gazeux ou adsorbés à la surface du matériau. En général, le photocatalyseur se désactive au bout d'un certain temps, du fait de l'adsorption de sulfates, et la vitesse de désactivation dépend de l'humidité relative (RH), de la charge en catalyseur, de la concentration en sulfure et du temps de résidence. A faible humidité relative, la formation de disulfure est favorisée. Il est possible de réactiver le catalyseur, même si une certaine désactivation du matériau persiste. Un résultat prometteur sur l'efficacité d'un dioxyde de titane dopé avec du soufre mérite d'être souligné : malgré une vitesse de minéralisation plus lente qu'en UV, sous irradiation dans le visible, un abattement du diméthyle sulfure de l'ordre de 99 % a été rapporté. Le disulfure est ici le seul intermédiaire détecté. Ce résultat entraîne une utilisation optimisée de la lumière solaire.

Existe-t-il d'autres méthodes photochimiques pour la décontamination de l'air ?

Une solution alternative aux photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  consiste à fixer des photosensibilisateurs organiques sur des matrices organiques ou minérales tels que des polymères ou des gels de silice. Dans ces conditions, les mécanismes d'oxydation sont la plupart du temps gouvernés par l'addition d'oxygène singulet,  $^1\text{O}_2$ , sur des polluants sensibles à cette espèce réactive de l'oxygène, et la minéralisation des composés n'est plus observée.



Ainsi, pour la photo-oxydation des sulfures dans les effluents gazeux, ce type de matériau a démontré son efficacité puisque dans un réacteur en flux continu, la totalité du polluant est convertie en sulfoxyde et sulfone, composés fortement polaires et à forte valeur ajoutée, retenus par le gel de silice. Dans ces conditions, l'effluent gazeux en sortie de réacteur est totalement décontaminé et aucun sous-produit n'est détecté. Le matériau perd cependant son activité progressivement par accumulation des produits oxydés. Sous certaines conditions, ces matériaux hybrides peuvent être régénérés et utilisés sur plusieurs cycles, comme le dioxyde de titane. Cette méthode est donc différente de la photocatalyse par les semi-conducteurs, mais peut s'avérer complémentaire pour l'oxydation de certains polluants. L'un des avantages de la méthode est la possibilité de choisir des photosensibilisateurs actifs en lumière visible. L'autre avantage est que les produits partiellement oxydés peuvent être récupérés par désorption. On couple donc ici la production photo-induite et très efficace d'oxygène singulet avec les propriétés d'adsorption de la matrice.

#### 1.4.2 La photocatalyse pour préserver l'eau

La dépollution de l'eau est devenue l'un des problèmes majeurs de nos sociétés modernes, que ce soit pour produire de l'eau potable ou pour limiter les rejets polluants dans le milieu récepteur. Pour la production d'eau potable, les procédés de traitement fréquemment utilisés consistent en des étapes successives de filtration, suivies par une ultime étape de désinfection (le plus souvent une chloration). Cependant, cette étape ultime peut, en présence de matière

organique résiduelle, générer des substances ayant une toxicité chronique, les sous-produits de désinfection notés « disinfection by-products » (DBP), comme par exemple les trihalométhanes (THM).

Le traitement des effluents (urbains ou industriels) fait souvent intervenir des processus biologiques aérobies. Toutefois, lorsque les rejets présentent une faible part biodégradable (comme par exemple les lixiviats de décharges anciennes, les rejets d'industries chimiques...), les traitements biologiques sont peu efficaces ou insuffisants. Il convient alors de les coupler à d'autres procédés d'oxydation chimiques plus énergétiques. Parmi les différentes techniques existantes, la photocatalyse hétérogène a été testée avec succès pour éliminer bon nombre de micropolluants biorécalcitrants.

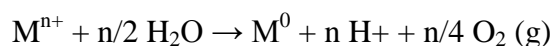
De nombreuses familles de polluants peuvent ainsi être traitées : les polluants inorganiques (ammonium, nitrite, métaux, etc.), les polluants organiques (pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), solvants chlorés, polychlorobenzènes (PCB), colorants, médicaments, etc.), et ceux issus de la microbiologie (bactéries, virus, levures, champignons, etc.), dont les mécanismes et voies de dégradation par photocatalyse diffèrent.

#### 1.4.2.1 Polluants inorganiques :

Pour les produits inorganiques, l'élément central sera oxydé à son degré d'oxydation maximal, sous la forme duquel il est en général moins toxique. Une exception concerne l'azote qui, à son degré d'oxydation maximal, se trouve sous forme d'ions nitrate, souvent présents en grande quantité dans les effluents et dont la concentration limite autorisée pour l'eau potable est de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Dans le cas des ions ammonium, les temps de traitement trop longs et fortement dépendants du pH de la solution rendent le procédé photocatalytique inadéquat pour répondre à cette problématique.

Les produits minéraux soufrés ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) sont tous oxydés en ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  stables, les phosphites en phosphates, les ions cyanure  $\text{CN}^-$  en ions isocyanate  $\text{OCN}^-$  qui sont ensuite hydrolysés en carbonate d'ammonium.

En ce qui concerne les métaux, la photocatalyse peut aider à les éliminer. Dans le cas du plomb par exemple,  $\text{Pb}^{2+}$  est photo-oxydé en  $\text{PbO}_2$  qui se dépose sur  $\text{TiO}_2$  et peut être récupéré afin de régénérer le catalyseur. La photoréduction de certains métaux peut être envisagée par photocatalyse (par ordre de réactivité décroissante :  $\text{Ag}^+ > \text{Pd}^{2+} > \text{Au}^{3+} > \text{Pt}^{4+} \gg \text{Rh}^{3+} \gg \text{Ir}^{4+}$ ). On peut citer par exemple la photoréduction du  $\text{Cr}^{6+}$  en  $\text{Cr}^{3+}$  beaucoup moins toxique. L'équation générale de photoréduction des métaux est la suivante :

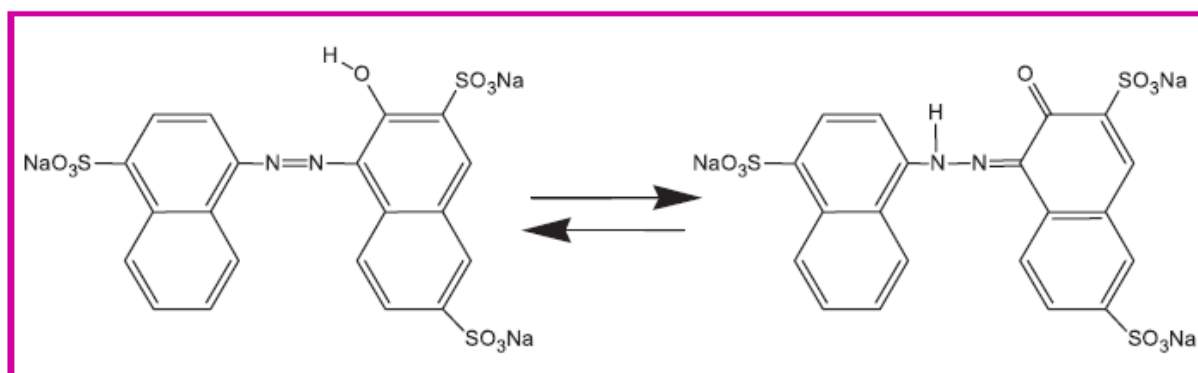


### 1.4.2.2 Polluants organiques

La variété des polluants pouvant être minéralisés est très grande car elle porte sur l'ensemble des produits organiques de synthèse, des solvants, des pesticides, des colorants, etc. En général, la partie hydrocarbonée est totalement oxydée et minéralisée en  $CO_2 + H_2O$ , ce qui participe à la purification de l'eau. Chaque hétéroatome conduit dans le meilleur des cas à un produit minéral final (produits soufrés en sulfate, dérivés halogénés en halogénures, dérivés phosphorés en phosphates...). La situation de l'azote est plus complexe. Les produits contenant un groupement amino sont majoritairement hydrolysés en ammonium dont l'oxydation est inhibée par les protons. Il faut cependant considérer la molécule dans sa globalité. En effet, le groupe amino de l'amélide ( $C_3N_3(OH)_2NH_2$ ) est transformé pratiquement à 100 % en  $NO_3^-$ , alors que celui de l'aminophénol est transformé en majorité en ammonium. L'augmentation de la densité électronique sur le cycle aromatique est *a priori* à l'origine de la plus grande dégradabilité des composés organiques porteurs de groupements donneurs. Ces hypothèses sont en accord avec l'étude du mécanisme de dégradation de cycles triazolidine et triazole. Les groupements azoïques  $-N=N-$  sont sélectivement transformés en  $N_2$ . Ce résultat est très intéressant car plus de 50 % des colorants sont de type azoïque. Cependant, lorsque la formation de la forme isomère hydrazone est présente (*figure II.4*), l'azote est transformé en  $NH_4^+$ .

La photocatalyse, comme tous les autres procédés d'oxydations poussées, ne peut ouvrir les cycles triaziniques. En revanche, elle peut les convertir en acide cyanurique  $C_3H_3N_3O_3$ , composé inoffensif.

Bien que la photocatalyse permette d'éliminer efficacement la quasi-totalité des molécules organiques, il est parfois intéressant, pour des raisons économiques, de la coupler à d'autres procédés, notamment pour le traitement de lixiviats de décharge.



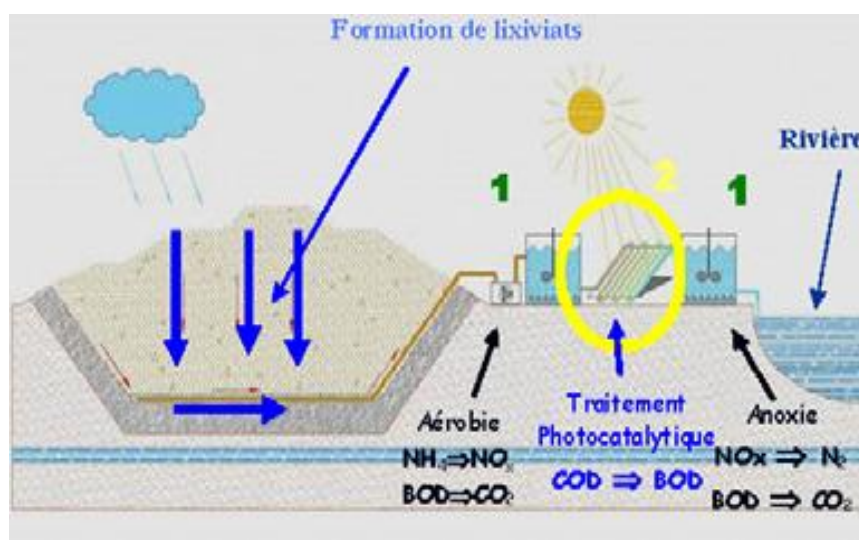
**Figure II.4 :** Interconversion azo/hydrazo dans le cas de l'amarante.

### 1.4.3 La photocatalyse en renfort du procédé biologique

La biodégradation des polluants est la méthode la plus économique et la plus courante pour le traitement des lixiviats. Cependant, elle ne permet pas d'éliminer la totalité des substances indésirables, notamment dans les anciennes décharges où les acides humiques, constituants majeurs biorécalcitrants du carbone organique, sont en fortes concentrations.

Des études expérimentales ont mis en évidence une augmentation de la biodisponibilité du carbone organique pendant l'irradiation des acides humiques, indiquant que la photocatalyse a permis de couper et/ou réarranger les structures moléculaires de ces composés et de les rendre biodégradables. Les tests de laboratoire suggèrent un mécanisme en deux étapes : une première étape de photodépolymérisation, et une seconde de dégradation photocatalytique des petites molécules formées.

C'est un résultat très encourageant pour l'application d'un système photocatalytique et biologique couplé pour le traitement des lixiviats de décharge, illustré par la *figure II.5*, où le procédé photocatalytique est placé entre deux traitements biologiques.



**Figure II.5 :** Co-traitement biologique et photocatalytique des lixiviats. La photocatalyse permet de transformer le carbone organique dissous (COD) en dérivé biodégradable (BOD) consommé lors de la dénitrification de l'azote dans le bassin anoxique situé en aval du traitement photocatalytique.



#### 1.4.4 Désinfection de l'eau (mécanisme d'action du $\text{TiO}_2$ illuminé sur les bactéries)

Le mode d'action du  $\text{TiO}_2$  illuminé sur les bactéries n'est pas encore complètement élucidé mais quelques hypothèses, parfois étayées avec des observations expérimentales, commencent à donner des pistes convergentes. La nécessité d'un contact étroit et prolongé entre les agrégats de  $\text{TiO}_2$  et les bactéries par exemple est nécessaire pour que l'inactivation cellulaire puisse se produire sous l'effet des espèces oxydantes ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$  et surtout  $\text{HO}^{\cdot}$ ) générées à la surface du  $\text{TiO}_2$ . Cette condition permet d'expliquer la faible vitesse d'inactivation bactérienne observée quand le  $\text{TiO}_2$ , fixé sur un support, présente une surface de contact moindre avec les bactéries. La première cible des entités oxydantes est la paroi cellulaire qui, une fois modifiée ou détruite partiellement, laisse la voie libre à une attaque des composants internes de la cellule. Cependant, l'altération des composants intracellulaires n'a pu être reliée jusqu'à aujourd'hui à la pénétration de grains de  $\text{TiO}_2$  dans la cellule.

#### 1.4.5 La photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes

La photocatalyse s'est avérée être efficace pour l'inactivation d'une large gamme de microorganismes incluant les bactéries à Gram négatif, les bactéries à Gram positif, mais également les spores, les champignons, les algues, les protozoaires et les virus. A l'heure actuelle, l'effet antimicrobien de la photocatalyse n'est plus à démontrer, mais quant au mode d'action régissant ce phénomène des questions demeurent, notamment en ce qui concerne les ROS réellement impliqués dans l'effet bactéricide et dans les phénomènes de peroxydation lipidique ou bien les modifications protéiques majeures pouvant résulter de la photocatalyse sur  $\text{TiO}_2$ . Une meilleure compréhension de ces mécanismes permettrait notamment une augmentation des performances antimicrobiennes.

Ainsi, dans cette dernière partie, l'effet des différents paramètres intervenant lors de l'action photocatalytique sur les microorganismes sera tout d'abord considéré (rayonnement UV seul, particules de  $\text{TiO}_2$  non éclairées et effet des différents ROS générées lors de l'action photocatalytique). Puis, nous présenterons les principaux composants cellulaires modifiés au cours du processus photocatalytique (peroxydation lipidique, relargage des composés cellulaires, protéines,...). Quelques mécanismes de défense pouvant être mis en jeu lors de l'action photocatalytique seront ensuite présentés. Enfin nous étudierons l'importance de la composition membranaire microbienne sur l'efficacité du processus photocatalytique.



#### 1.4.6 Effet des rayonnements UV-A sur les microorganismes

Dans la gamme des UV, nous pouvons distinguer les UV-A (320 nm à 400 nm), les UV-B (280 nm à 320 nm) et les UV-C (100 nm à 280 nm). Les rayonnements UV-C sont connus pour induire de multiples dommages au niveau de l'ADN, *via* la dimérisation des pyrimidines et des purines. Ce sont des rayonnements génotoxiques. Les rayonnements UV-B induisent des effets létaux et mutagènes (dommages aux lipides, accumulation de dommages à l'ADN et perte de l'activité métabolique). De même, les rayonnements UV-A peuvent induire des dommages à l'ADN comme la formation de dimères de pyrimidine. Similairement, il a été montré que les rayonnements UV-A peuvent induire des dommages oxydatifs lipidiques ainsi que la carbonylation des protéines ou leur agrégation. Il est donc nécessaire de bien différencier les effets photochimiques (effet lié au rayonnement seul), des effets photocatalytiques additionnels supplémentaires.

##### Mécanismes de réparation photochimique

Afin de réparer au mieux les lésions de l'ADN créées par les rayonnements, les bactéries disposent de divers mécanismes de réparation comme les systèmes de réponse SOS, les enzymes photolyases, la réparation par excision de bases utilisant les endonucléases, les ADN polymérases, les ADN ligases.

Les souches seront ainsi plus ou moins résistantes aux UV, selon la présence ou non de mécanisme de réparation.

#### 1.4.7 Importance du contact entre le TiO<sub>2</sub> et les bactéries

Le contact intime entre les bactéries et les particules de TiO<sub>2</sub> est souvent présenté comme un des points clé du processus photocatalytique. En effet, l'adsorption des bactéries sur les agrégats de TiO<sub>2</sub> même en absence d'éclairage induirait des modifications de perméabilité membranaire ce qui renforcerait l'effet bactericide généré lors du processus photocatalytique. Cet effet n'est en revanche pas spécifique à TiO<sub>2</sub> puisque des dommages membranaires ont également été constatés pour d'autres types de nanomatériaux comme ZnO, le chitosane, des nanotubes de carbone ou Ag.

Il faut donc bien séparer l'effet bactéricide par contact de l'effet photocatalytique.

Des résultats similaires ont été publiés par Pigeot-Rémy *et al.* en 2011. L'analyse de la perméabilité membranaire d'une souche *E.coli* K12 (population initiale de l'ordre de

UFC/mL) a été évaluée après mise en contact de cette dernière avec TiO<sub>2</sub> P25 à une concentration de 2,5 g/L. Les dommages membranaires ont été estimés par dénombrement sur milieux gélosés Luria Bertani supplémentés avec 10 g/L de désoxycholate de sodium. Le désoxycholate est un acide biliaire secondaire qui agit comme solubilisant des lipides. Une augmentation de l'altération membranaire a été observée directement après mise en contact de la souche bactérienne avec les nanoparticules. Cette altération serait à l'origine d'une augmentation de la sensibilité au désoxycholate induisant une perte rapide de cultivabilité (perte de 10<sup>8</sup> CFU/mL à 10<sup>4</sup> -10<sup>3</sup> UFC/mL). Ainsi durant cette phase d'adsorption les Interactions électrostatiques TiO<sub>2</sub>-bactérie engendreraient une augmentation de la perméabilité de la membrane externe ce qui favoriserait le passage de substances néfastes à l'intérieur de la bactérie.

Cette altération membranaire avait déjà été observée par Simon-Deckers *et al.* après mise en contact d'*E.coli* avec différents types de TiO<sub>2</sub> (nanoparticules de TiO<sub>2</sub> avec un diamètre < 25 nm composées d'anatase ou de rutile) pendant 24h.

On peut relever également qu'il s'avèrerait que les agrégats TiO<sub>2</sub>-bactérie seraient préférentiellement formés pour des conditions opératoires où le pH est inférieur au point de charge nul (PZC), par l'interaction des groupements phosphates et carboxyliques présents à la surface des bactéries (comme *E.coli*) avec TiOH<sub>2</sub> + en surface des particules de TiO<sub>2</sub> (agrégats visualisés au TEM dans le cas de TiO<sub>2</sub> P25 pour un pH de 6).

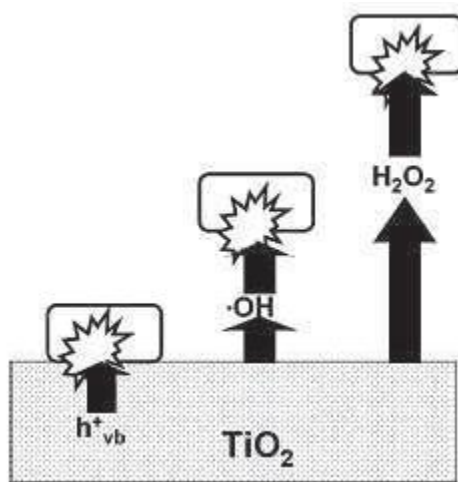
#### 1.4.8 Rôle des ROS sur le mécanisme de destruction bactérien

À l'heure actuelle, il est souvent rapporté que sous rayonnement UV-A, l'inactivation photocatalytique bactérienne serait due aux ROS (OH<sup>•</sup>, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) avec comme première cible d'action, la membrane cellulaire. D'un point de vue technique, la mise en évidence des ROS n'est réalisable aisément qu'en milieu liquide.

Différentes études montrent que parmi ces ROS, les radicaux hydroxyles sont souvent présentés comme les principaux ROS à l'origine de l'effet bactéricide photocatalytique. Ces radicaux hydroxyles formés à la surface de TiO<sub>2</sub> sous illumination ont une durée de vie assez courte, de l'ordre de la nanoseconde ; ainsi leur distance de diffusion serait limitée (pas plus de 1 µm de la surface du TiO<sub>2</sub>) (figure II.6). D'autres auteurs ont cependant montré, grâce à la conception d'un modèle d'étude utilisant une membrane poreuse en PTFE de 50 µm d'épaisseur séparant la suspension bactérienne du revêtement TiO<sub>2</sub>/verre, que ce serait le peroxyde d'hydrogène qui serait impliqué dans l'effet bactéricide du TiO<sub>2</sub> sur *E.coli* et non les

radicaux hydroxyles qui eux ne peuvent diffuser. Ainsi, de par son absence de charge électrique, le peroxyde d'hydrogène pourrait diffuser à travers les membranes et induire la mort cellulaire (figure II.6).

Somme toute, il s'avèrerait que les effets photocatalytiques bactéricides ne soient pas dus à l'implication que d'un seul ROS mais seraient dûs probablement à l'action simultanée de plusieurs. Ces radicaux oxydèrent dans un premier temps la membrane externe (dans le cas de bactéries à Gram négatif), générant la formation de micropores. La destruction de la membrane cellulaire serait initiée à n'importe quel endroit de la membrane cellulaire ; cependant statistiquement, les dommages seraient plutôt induits au niveau des pôles des bacilles d'*E.coli*. Après cette étape, les radicaux pourraient pénétrer la couche de peptidoglycane pour enfin atteindre la membrane cytoplasmique où des micropores pourraient être de nouveau formés suite au mécanisme de peroxydation lipidique. Ainsi ces espèces très réactives pourraient pénétrer le cytoplasme et oxydèrent les composants cellulaires (minéralisation).



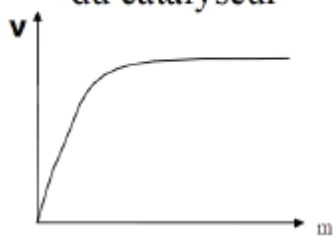
**Figure II.6 :** Représentation schématique de la distance d'action des ROS sur les bactéries: le radical hydroxyle généré, agit à proximité de la particule de  $\text{TiO}_2$  tandis que le peroxyde d'hydrogène peut diffuser et agir à distance.

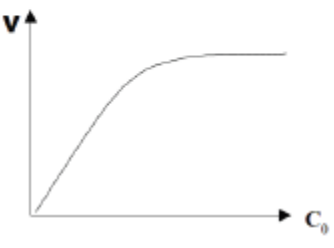

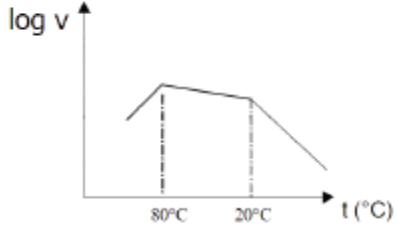
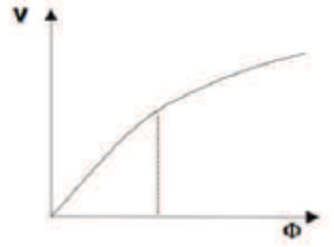
### 1.4.9 Principaux composants cellulaires modifiés lors de la photocatalyse

Dès 1985, Matsunaga *et al.* se sont intéressés à ces mécanismes et ont indiqué que la réaction photocatalytique induirait une diminution en coenzyme A, conduisant ainsi à une inhibition de la respiration. Désormais, il apparaîtrait que l'action bactericide serait liée aux multiples dommages sur la membrane bactérienne comme la peroxydation lipidique ou le relargage de certains composés intra-cellulaires. Cette décomposition de la membrane cellulaire et les désordres dans la membrane ont été observés par microscopie électronique à transmission (TEM), après traitement photocatalytique d'*E.coli* en présence de 0,25 g/L de TiO<sub>2</sub> P25 Degussa activé pendant des durées de 80-180 min sous rayonnement UV-A (irradiance de 3,45 mW/cm<sup>2</sup>). Ainsi, les dommages oxydatifs générés par les ROS induiraient une perte de perméabilité membranaire, conduisant à la lyse cellulaire. Ces dommages membranaires ont également été observés chez le modèle de levure de *S.cerevisiae* par microscopie optique à fluorescence et par cytométrie en flux.

### 1.5 Paramètres physiques influençant la cinétique de la réaction photocatalytique

Aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'à l'échelle industrielle, les cinétiques des réactions photocatalytiques dépendent de cinq principaux facteurs présentés dans le tableau ci-dessous.

<p><b>Influence de la masse du catalyseur</b></p> 	<p>La vitesse initiale de la réaction est directement proportionnelle à la masse du catalyseur en raison d'une plus grande surface irradiée disponible pour l'adsorption et la dégradation. Cependant, au-dessus d'une certaine masse de catalyseur <math>m</math>, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur.</p> <p>Ce palier est dû à un effet d'écrantage du photocatalyseur, ce qui entraîne l'existence d'une masse optimale qui dépend des conditions opératoires et des propriétés du photocatalyseur.</p>
---	--

<p><b>Influence de la concentration du réactif</b></p> 	<p>Généralement, il est admis que la vitesse de la réaction est fonction de la concentration en réactifs et suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. En négligeant en première approximation l'adsorption des produits et des intermédiaires, la vitesse de dégradation est proportionnelle au taux de recouvrement des sites actifs. Ainsi, à faible concentration, la vitesse est directement proportionnelle à la concentration en réactif, alors qu'à forte concentration (sites actifs saturés), la vitesse de réaction est indépendante de la concentration.</p>
<p><b>Influence de la longueur d'onde</b></p> 	<p>La vitesse de réaction est fonction de la longueur d'onde utilisée et dépend donc du spectre d'absorption du catalyseur, avec un seuil correspondant à l'énergie de la bande interdite. Le gap du TiO<sub>2</sub> est d'environ 3,2 eV pour l'anatase (<math>\lambda \leq 388</math> nm) et de 3,02 eV pour le rutile (<math>\lambda \leq 413</math> nm)</p>
<p><b>Influence de la température</b></p> 	<p>De par l'activation photonique du photocatalyseur, le système photocatalytique ne nécessite pas d'apport énergétique sous forme de chaleur. Toutefois, la température agit sur les propriétés d'adsorption et de désorption des composés à la surface du catalyseur et sur la mobilité des porteurs de charge. Il est ainsi généralement admis qu'un optimum de température existe entre 20 °C et 80°C : à basse température, la désorption des produits demeure l'étape limitante, tandis que l'adsorption des réactifs est défavorisée à haute température.</p>
<p><b>Influence du flux lumineux</b></p> 	<p>Les photons sont la source d'énergie responsable de l'activité photocatalytique et influent donc directement sur la vitesse de réaction. A faible irradiance, les paires <math>e^-/h^+</math> sont consommés plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison d'où une relation linéaire (le trou est l'espèce limitante dans le cas du TiO<sub>2</sub>). A irradiance plus forte, les phénomènes de recombinaison consomment plus rapidement les charges que les réactions en surface, car la vitesse de formation des paires <math>e^-/h^+</math> devient trop importante. A très forte irradiance, la vitesse est alors indépendante de l'irradiance et on atteint un plateau.</p>

## 1.6 Rendement quantique d'un processus photochimique

L'efficacité d'un processus initié par un photon est exprimée par le rendement quantique, Qui est le rapport de molécules ayant réagi photochimiquement pendant un temps au nombre de photon absorbés par le système pendant le même temps. Ce rendement est exprimé par la relation suivante :

$$\Phi = \frac{\text{Nombre de molécules réagissant au cours du processus}}{2a \text{ Nombre de photon absorbés dans le même temps}}$$

En toute rigueur, le rendement quantique doit être défini pour une irradiation monochromatique. Le rendement quantique ainsi définie peut donc dépendre de la longueur d'onde d'excitation ainsi que du flux photonique incident. Dans la pratique, le rendement quantique d'une réaction s'exprime par le rapport entre le nombre de molécules consommées pendant un temps  $t$  et le nombre de photons absorbés pendant ce même temps. La connaissance de la valeur du rendement quantique nous aide à comprendre le mécanisme des réactions photochimiques :

Si  $\Phi = 1$  alors, chaque photon absorbé conduit à une transformation.

Si  $\Phi < 1$  alors, d'autre processus de désactivation sont en compétition avec la réaction photochimique.

Si  $\Phi > 1$  alors, une réaction en chaîne peut se produire à partir d'un produit primaire  
 puisqu'un photon ne peut exciter qu'une molécule.

## **Chapitre III : Les Energies Renouvelables**

Une énergie renouvelable est une énergie que nous ne pouvons utiliser à l'infini. Les énergies renouvelables sont issues de phénomènes naturels: vent, soleil...

Les différentes sortes d'exploitation :

- Le vent (les éoliennes)
- Le soleil (les panneaux photovoltaïques et les panneaux solaires)
- L'eau (l'hydraulique)
- La végétation (la biomasse)

## 1 Les Eoliennes

Une éolienne est un dispositif mécanique destiné à convertir l'énergie du vent en électricité. Elle est composée des principaux éléments suivants :

1. un **mât**, haut d'une centaine de mètres en moyenne, qui soutient la nacelle afin que celle-ci puisse capter des vents plus hauts donc plus forts;

2. une **nacelle**, située en haut de ce mât, qui abrite notamment la génératrice ;

3. le **rotor**, auxquelles sont fixées les trois pales, entrent en mouvement rotatif grâce à l'intensité du vent et fait ainsi tourner un arbre mécanique. Le multiplicateur augmente la vitesse de celui-ci, cette énergie est enfin convertie en électricité par la génératrice.

4. Une éolienne produit de l'électricité lorsque la vitesse du vent se situe entre 3 mètres par seconde (force suffisante pour entraîner la rotation des pales) et 25 mètres par seconde. Lorsque ce dernier seuil de vitesse est atteint, un dispositif présent dans la nacelle se met alors en marche, celui-ci actionne le frein du rotor ainsi qu'une modification de l'inclinaison des pales, ce qui conduit à un arrêt de la machine tant que le vent ne faiblit pas.

Actionnées par le vent, les pales fixées sur le rotor entraînent une génératrice électrique installée dans la nacelle. Le courant ainsi produit, d'une tension de 400 à 690 Volts est ensuite transporté par câble souterrain jusqu'au poste de livraison. Il y est élevé à une tension supérieure (20 000 V) afin d'être injecté sur le réseau national.



## 1.1 Quelle quantité d'électricité produit une éolienne

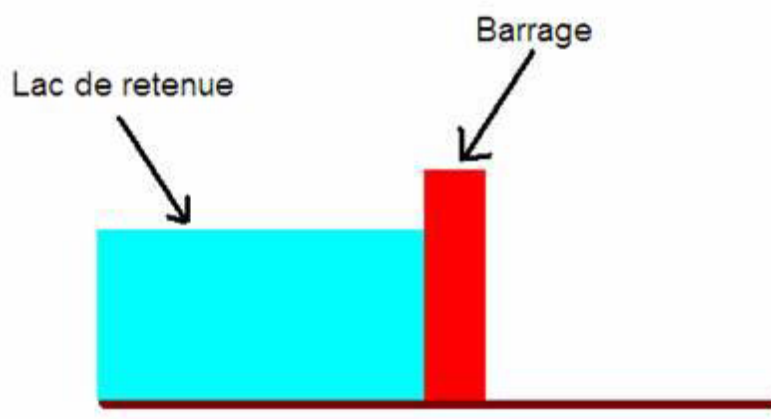
Une éolienne d'une puissance de 2 Mégawatts produit annuellement environ 4.400 Mégawatheures, soit la consommation électrique (hors chauffage) d'environ 2 000 foyers français.

## 2 L'hydraulique

### 2.1 Comment ça marche

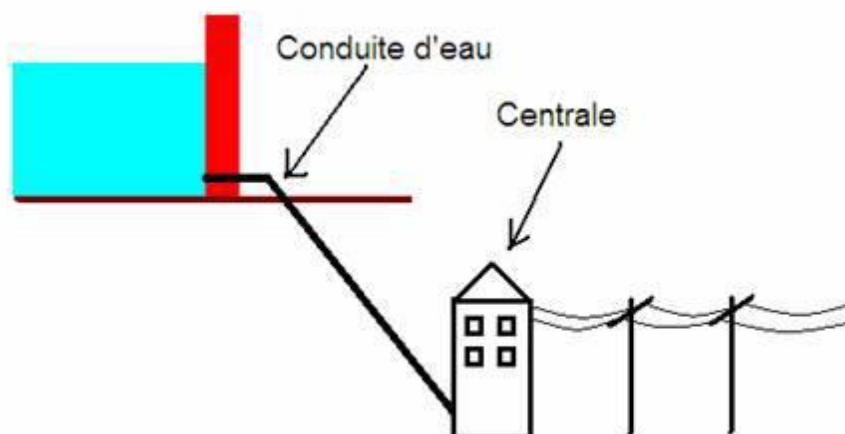
Le premier impératif est d'avoir de l'eau, beaucoup d'eau. Le rôle du barrage consistera à la retenir.

Le barrage s'oppose à l'écoulement naturel de l'eau, sauf en cas de forts débits, qu'il laisse alors passer. De grandes quantités d'eau s'accumulent et forment un lac de retenue.

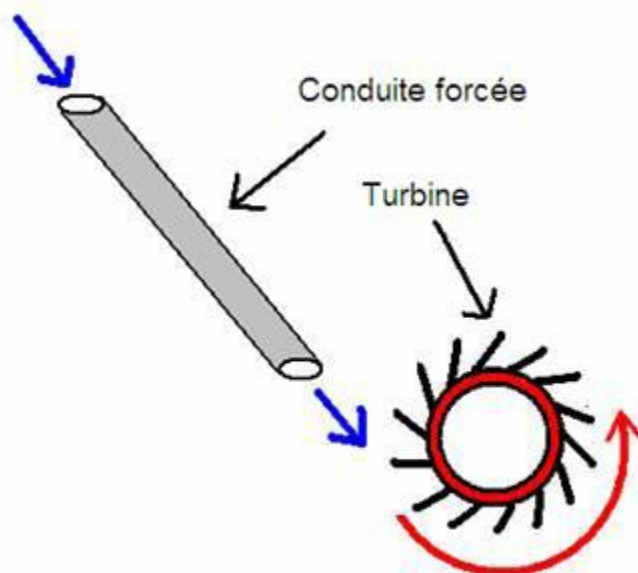


**Figure III.1 :** Démarche de l'énergie hydraulique

Lorsque l'eau est stockée, il suffit d'ouvrir des vannes pour amorcer le cycle de production d'électricité. L'eau s'engouffre alors dans une conduite forcée ou dans une galerie creusée dans la roche suivant l'installation, et se dirige vers la centrale hydraulique située en contrebas.



**Figure III.2 :** A la sortie de la conduite, la pression ou la vitesse (ou les deux en même temps) entraîne la rotation de la turbine.



**Figure III.3 :** La rotation de la turbine entraîne celle du rotor de l'alternateur.

Un transformateur élève alors la tension du courant produit par l'alternateur pour qu'il puisse être plus facilement transporté dans les lignes à haute et très haute tension.

L'eau turbinée qui a perdu son énergie s'échappe par le canal de fuite et rejoint la rivière.

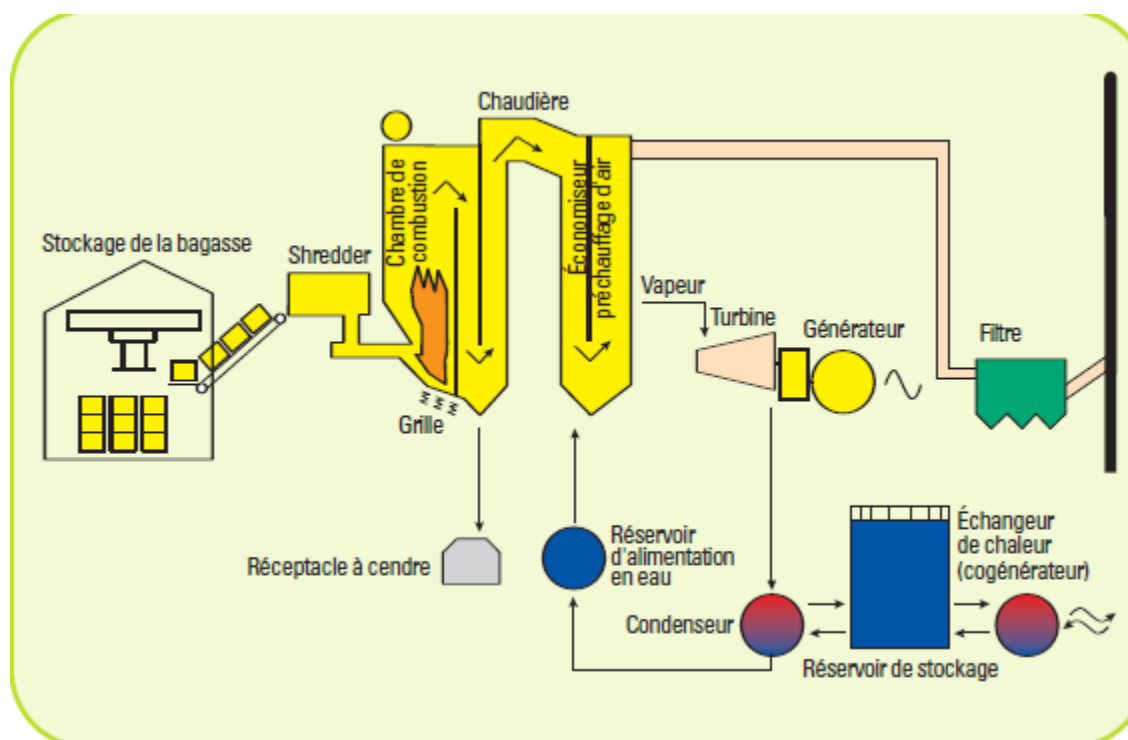
## 3 La Biomasse

### 3.1 Comment ça marche

Ce concept s'applique aux produits organiques végétaux et animaux utilisés à des fins énergétiques ou agronomiques. On distingue deux types de biomasse :

**Biomasse sèche** : le bois de feu est la plus ancienne source d'énergie. Les divers déchets ligneux constituent la biomasse sèche et sont également appelés « bois énergie »

**Biomasse humide** : les déchets organiques d'origine agricole (fumiers, lisiers...), agroalimentaire ou urbaine (déchets verts, boues d'épuration, fraction fermentescible des ordures ménagères ...) constituent la biomasse « humide », qui peut être transformée en énergie ou en engrais/amendement.



**Figure III.4** : organigramme de la production de l'énergie par la biomasse

## 4 La Géothermie

### 4.1 Comment ça marche

Le principe consiste à extraire l'énergie géothermique contenue dans le sol pour l'utiliser sous forme de chauffage ou pour la transformer en électricité.

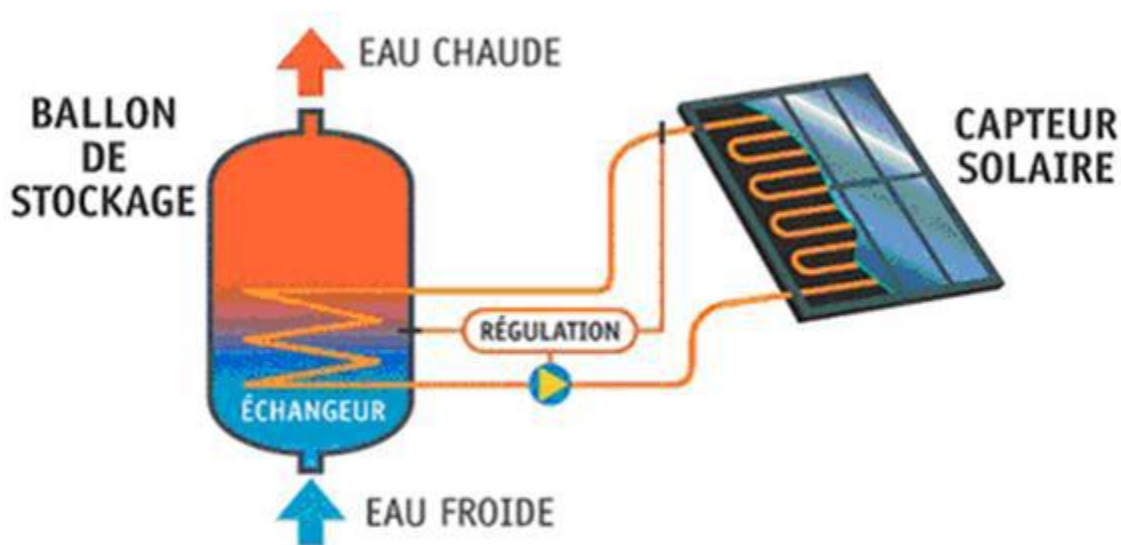
Par rapport à d'autres énergies renouvelables, la géothermie profonde ne dépend pas des conditions atmosphériques (soleil, pluie, vent).

Tout bêtement la chaleur du sol chauffe de l'eau que l'on envoie dans les maisons, ou la chaleur du sous-sol transforme de l'eau en vapeur qui fait tourner une turbine ...

## 5 L'énergie Solaire

Les panneaux solaires :

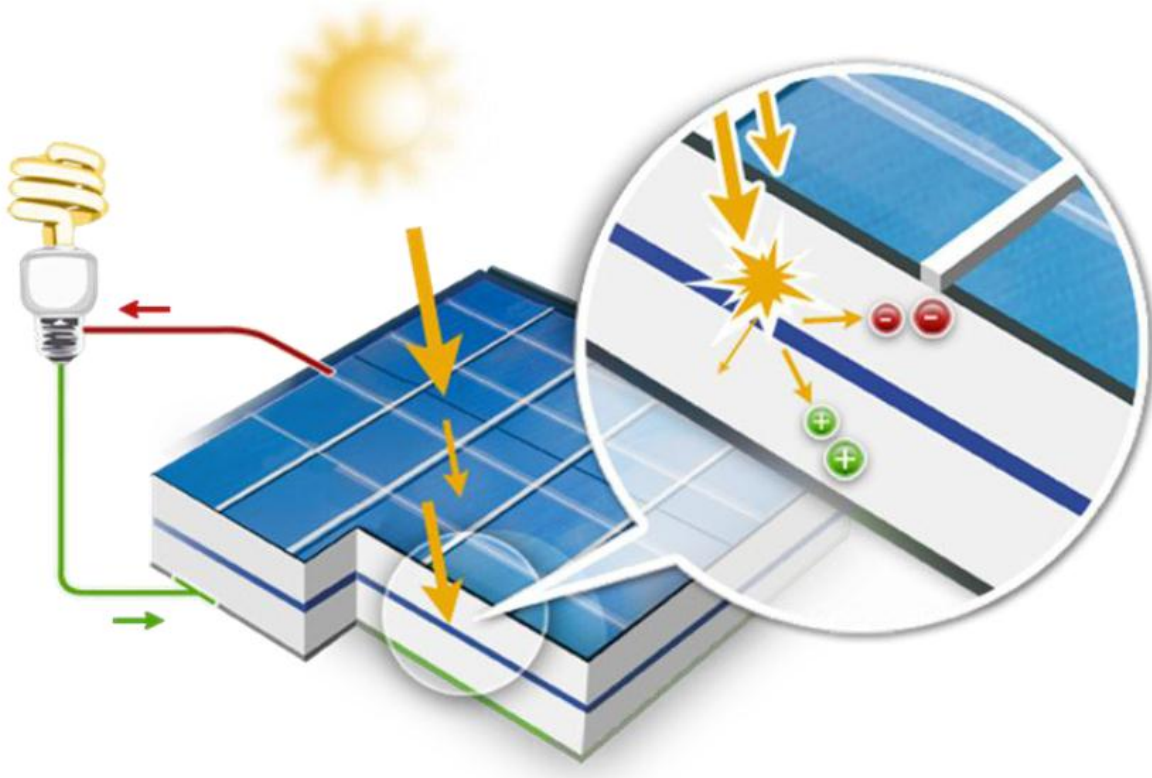
L'énergie solaire se nourrit des rayons du soleil, pour chauffer de l'air emprisonné entre deux plaques qui va chauffer de l'eau, qui circule dans la maison. Cela sert aussi à chauffer un réservoir qui alimente la douche.



**Figure III.5 :** Schéma de l'utilisation de l'énergie solaire

## 5.1 Les panneaux photovoltaïques

L'énergie photovoltaïque se base sur l'effet photoélectrique: une borne négative et une borne positive, la lumière met en mouvement des électrons pour créer un courant électrique continu. Cette source de lumière est naturelle (soleil) donc renouvelable.



**Figure III.6 :** Panneaux photovoltaïques

## 6 Conclusion :

Aujourd'hui, les énergies renouvelables représentent 13,5% de la consommation totale d'énergie comptabilisée dans le monde et 18% de la production mondiale d'électricité. La biomasse assure l'essentiel de cette production (10,6%).

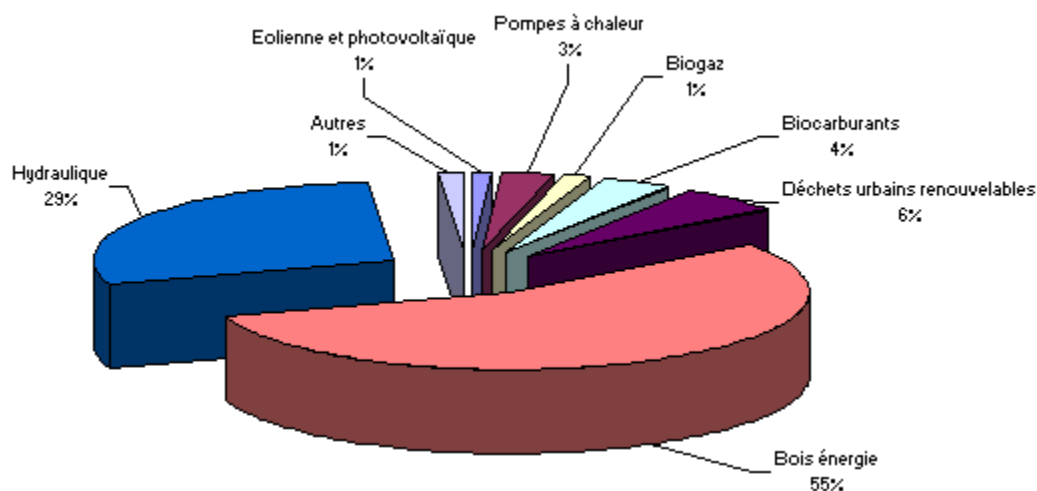
La production électrique renouvelable provient principalement de l'hydraulique 90%. Le reste est très petit: biomasse 5,5%, géothermie 1,5%

Un des grands problèmes avec l'énergie, c'est le transport dans le temps ou l'espace. C'est particulièrement vrai avec les énergies renouvelables qui dépendent du climat et varient énormément dans le temps. 5% et le solaire 0,05%. Les énergies renouvelables sont plus développées dans certains pays mais l'énergie renouvelable coûte cher, 8 centimes d'euro par kilowatt/heure pour une éolienne alors qu'un kilowatt/heure d'une centrale nucléaire coûte 3 centimes seulement et avec une production plus élevée.

Une éolienne produit 1,3 kilowatt/heure

Une centrale produit 1300 kilowatt/heure

Une centrale = 4000 éoliennes



**Figure III.7 :** consommation totale d'énergies renouvelables

## 7 L'énergie fossile :

### 7.1 Définition :

Un combustible fossile désigne un combustible produit à partir de roches issues de la fossilisation d'éléments organiques en : pétrole, gaz naturel et houille (charbon). Ces combustibles sont présents en quantité limitée et non renouvelables à l'échelle du temps humain.

Les différentes sortes d'exploitation :

- Le pétrole (centrales nucléaires)
- Le charbon
- Le gaz

## 8 Photocatalyse Solaire :

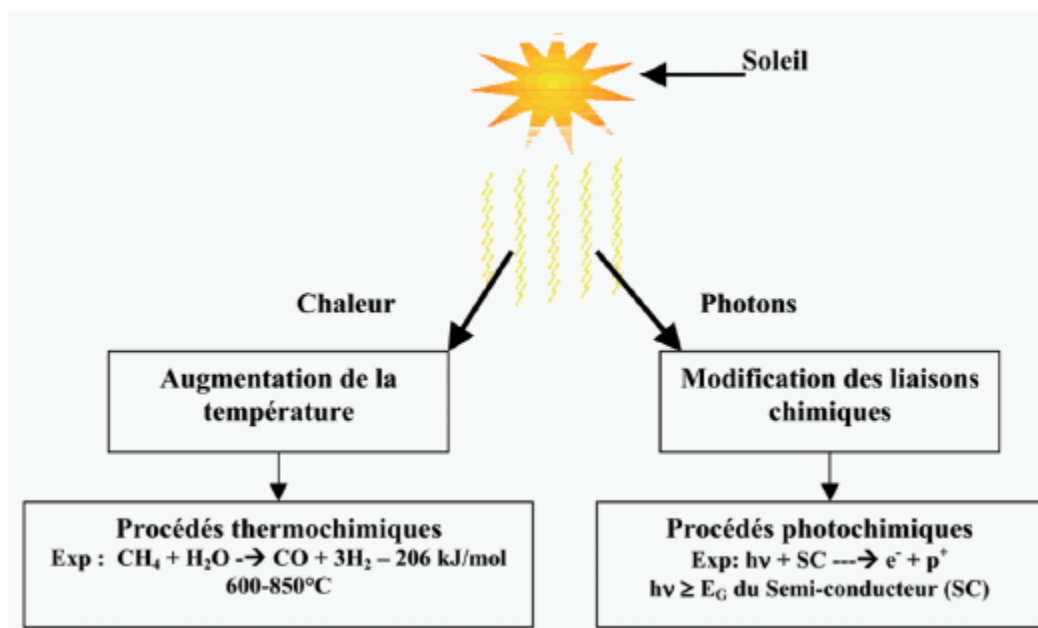
### Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau

Depuis la crise énergétique des années 70, l'intérêt des économies pour la recherche et le développement de nouvelles sources d'énergie (autres que les combustibles fossiles) n'a cessé de croître. C'est dans ce contexte que la photochimie et le développement des applications subséquentes ont connu leur essor à partir des années 80, alors que l'effet thermochimique du soleil était déjà empiriquement observé dans la nature.

Ces applications peuvent être scindées en deux groupes:

1. La thermochimie : De même qu'on peut brûler du pétrole pour réchauffer un corps, l'énergie calorifique du soleil peut être captée pour produire le même effet sur le même corps.
2. La photochimie : Les photons solaires sont captés par des substrats, ce qui entraîne la rupture des liaisons chimiques entre les différents atomes constitutifs de ces molécules.

Schématiquement, ces deux effets se représentent comme suit:



**Figure III.8 :** Vue schématique des applications chimiques de l'énergie solaire

### 8.1 Le rayonnement solaire Appliqué au traitement de l'eau

Les techniques d'oxydation avancée sont des procédés de traitement de l'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et composés inorganiques. La photocatalyse fait partie de ces techniques d'oxydation avancée.



## **Chapitre IV : Dimensionnement photo-réacteurs/ transfert technologique.**

## 1 Les particularités des réacteurs photocatalytiques

L'élaboration d'un réacteur photocatalytique est un problème plus complexe que pour la majorité des réacteurs photochimiques : la nature hétérogène du phénomène et la nécessité d'éclairer le catalyseur ajoutent des contraintes supplémentaires aux problématiques habituelles du génie photochimique (transfert de matière et turbulence, vitesse de réaction, homogénéité de l'effluent à traiter, minimisation des volumes morts, etc.). Un réacteur efficace devra être capable de fournir, en plus de tous les paramètres requis d'un réacteur photochimique classique, une quantité suffisante de catalyseur activé, c'est-à-dire irradié par la lumière.

## 2 Les réacteurs pour le traitement de l'eau

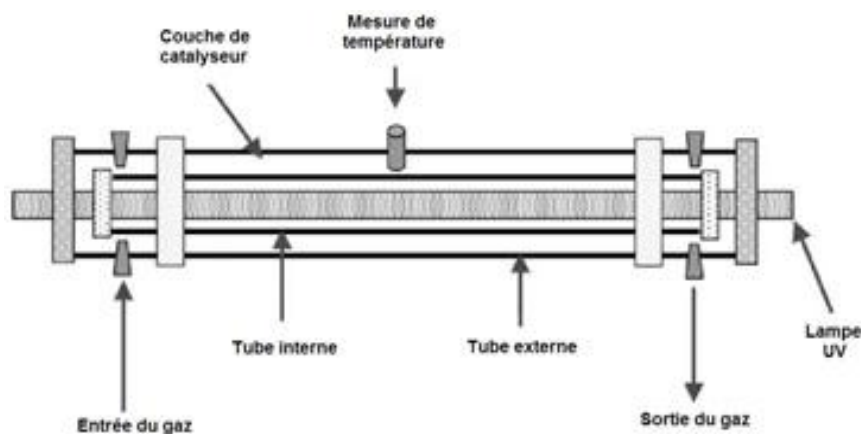
Dans le cas des réacteurs dédiés au traitement de l'eau, l'épaisseur de la lame d'eau est un paramètre non négligeable. Quelques réacteurs photocatalytiques ont été plus particulièrement étudiés en laboratoire :

- le réacteur photocatalytique fontaine de Li Puma *et al*, où la solution à traiter est mélangée au catalyseur  $\text{TiO}_2$  en poudre, et dispersée en une lame d'eau très fine et éclairée par des lampes situées au-dessus de la fontaine ;
- le réacteur photocatalytique à écoulement de Taylor Couette. Le transfert de matière de la solution à traiter est assuré par un vortex de Taylor, créé par deux cylindres concentriques tournant à vitesse différente. Le fluide circulant entre ces deux cylindres est soumis au vortex de Taylor, ce qui assure une turbulence importante en chaque point du réacteur et un transfert de matière favorisé entre la solution à traiter et le catalyseur ;
- le réacteur à disque tournant développé par Dionysiou *et al*, qui permet la formation d'une couche mince de fluide à la surface d'un disque rotatif éclairé et enduit de  $\text{TiO}_2$  ;
- les réacteurs à fibres optiques.

## 3 Les réacteurs pour le traitement de l'air

Parmi les nombreux réacteurs utilisés, nous ne citerons ici que les plus courants, c'est-à-dire les réacteurs à lit fixe permettant de privilégier le contact entre le catalyseur et le polluant. Les photoréacteurs annulaires à film déposé (*figure IV.1*) sont caractérisés par le fait que le matériau photocatalytique est déposé en couche mince à même la paroi ou sur un support

adapté au niveau de la surface interne du plus grand des deux tubes, ce qui permet la détermination précise de la quantité de catalyseur exposé à l'irradiation UV.



**Figure IV.1 :** Photoréacteur annulaire à lit fixe et débit continu.

Pour le traitement de grandes quantités de gaz, on peut également citer les réacteurs monolithiques en nid d'abeille, évolution du réacteur à film déposé. Ils permettent d'améliorer le transfert grâce à une grande section de passage, ce qui limite au maximum les pertes de charge tout en maintenant un ratio surface de contact/volume très élevé et optimise le contact entre les composés à traiter et le catalyseur.

#### 4 Les dispositifs commerciaux et les applications pilotes ou industrielles

Bien que les études de laboratoire aient prouvé depuis plus d'une décennie les fortes potentialités du procédé photocatalytique, les applications industrielles ont tardé à venir pour diverses raisons. En effet, l'utilisation de dioxyde de titane en poudre conduisait à la mise en place d'une étape de filtration, souvent considérée comme coûteuse, et de plus en plus, le  $\text{TiO}_2$  en poudre est remplacé par des catalyseurs supportés. Par ailleurs, les premières applications visaient le remplacement des systèmes de traitement d'eau (chloration, ozonation...) et étaient mal ciblées. Cependant, la principale raison demeure l'absence actuelle de réglementations sur les rejets de volumes limités d'eau polluée, pour lesquels le traitement photocatalytique devrait être particulièrement adapté.

## 4.1 Traitement des effluents liquides

L'arrêté à paraître cette année sur l'utilisation des agents phytosanitaires va reconnaître officiellement l'utilisation de systèmes de traitement par procédés chimiques, physiques ou biologiques. Le 6 avril 2006, l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), mandaté par le Ministère de l'Écologie et du Développement durable, a donné un avis favorable pour quatre systèmes : le lit biologique, la dégradation biologique en milieu liquide, l'osmose inverse et la photocatalyse.

Pour ces effluents liquides, l'aménagement d'aires de lavage pour les pulvérisateurs, tracteurs, bidons, etc., ayant été en contact avec des produits phytosanitaires est un secteur en plein développement. Deux réacteurs industriels français: Phytocat, commercialisé par la société Résolution, et Phytomax, commercialisé par la société Agro-Environnement, utilisent le média photocatalytique de la société Ahlstrom comme lit catalytique fixe et peuvent traiter des volumes de 10 à 100 m<sup>3</sup>.

Certains appareils sont conçus pour traiter à la fois les effluents gazeux et liquides, comme Photo-Cat, proposé par la société canadienne Purifics, qui utilise le dioxyde de titane en poudre associé à un système de filtration en continu (*figure IV.2*). Les polluants gazeux sont transférés en phase aqueuse et traités ensuite par photocatalyse. Ces réacteurs sont dimensionnés pour répondre à des traitements d'eau relativement chargée en composés organiques. Les puissances utilisées sont de l'ordre de 10 à 50 kW. Leur procédé est complètement automatisé et la société rivalise au niveau du coût et des performances avec les technologies conventionnelles telles que le charbon actif et les systèmes O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, etc. Les applications préconisées par la société sont multiples : air des cabines d'avions, procédés industriels et agricoles, cabines de peinture, émissions collectives, émissions liées au transport et à l'énergie, traitement curatif des eaux souterraines, traitements des eaux industrielles et militaires, traitement d'eau en vue de sa potabilisation, élaboration d'eau ultrapure.

L'un de ces réacteurs photocatalytiques a été installé en août 2005 à Edmonton (Canada) afin de traiter des effluents de traitement de décapage d'avions (*figure IV.2*). Des puissances de 25 kW et un débit de 4,5 L.min<sup>-1</sup> sont utilisés pour passer d'une eau contenant jusqu'à 12 000 ppm de DCO (Demande Chimique et Oxygène) à un effluent répondant aux normes sanitaires. Ce même type de réacteur est également installé depuis juillet 2005 à Halifax (Canada) pour traiter de l'eau lourde contenant 1 500 ppm de carbone organique total (COT). Dans ce cas, une énergie de 15 kW permet de produire une eau à 25 ppm.



**Figure IV.2 :** Dispositif photocatalytique pilote Photo-Cat proposé par la société Purifics.

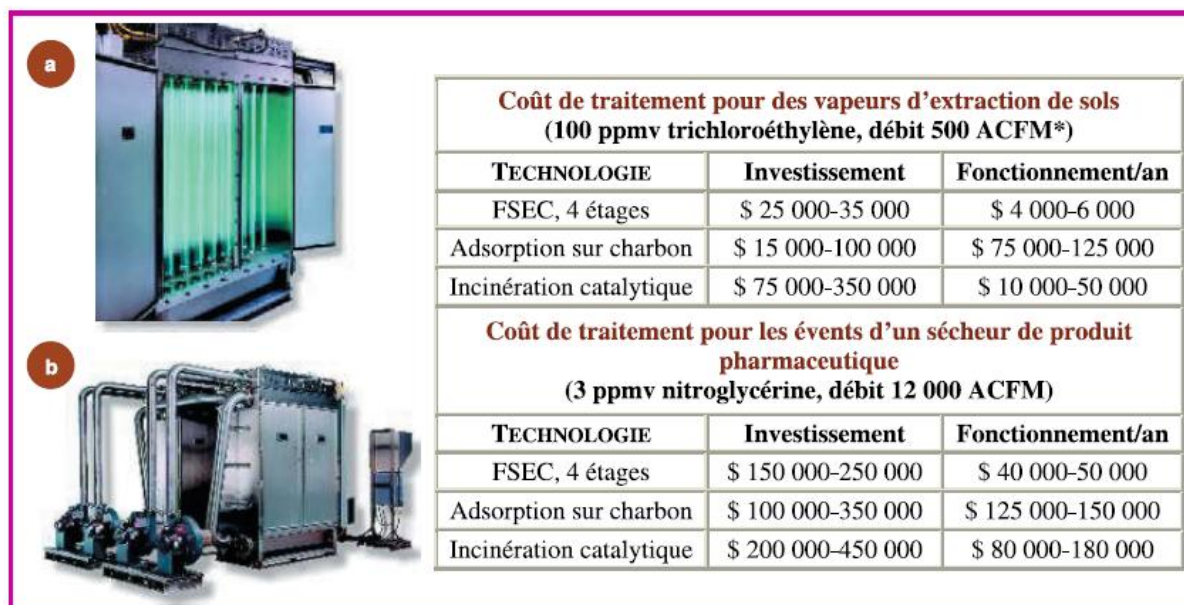
## 4.2 Traitement des effluents gazeux

Toutes les applications connues utilisent le dioxyde de titane comme photocatalyseur et de nombreux dispositifs sont actuellement proposés pour le traitement d'atmosphères confinées. Certaines sociétés sont spécialisées dans le traitement de l'air, comme la société Alcion Environnement qui propose des dispositifs avec différents dimensionnements, de même que Photoclean Quartz qui utilise un catalyseur original à base de fibres de silice. On peut également citer les sociétés CIAT (appareil destiné aux chais pour éliminer le goût de bouchon), Daikin, Valeo (pour les habitacles de voiture), Biowind, start-up nouvellement créée. Quelques-uns de ces réacteurs fonctionnent avec le dispositif photocatalytique non tissé à base de dioxyde de titane commercialisé par Ahlstrom. Au niveau du traitement d'effluents industriels, les applications sont moins nombreuses. On peut citer les travaux récents de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes pour le traitement d'effluents issus des élevages porcins ( $5\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ). Photoclean Quartz propose également un dispositif adapté à des débits jusqu'à  $3\,600\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ , compatibles avec des centrales de traitement d'air.

La société KSE aux États-Unis a mis au point un système commercial qui traite des débits de  $700\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ . Ce procédé vise à décontaminer une nappe d'eau sur un site industriel pollué en déplaçant les polluants dans un effluent gazeux, lui-même traité sur le dispositif photocatalytique. Le FSEC (Florida Solar Energy Center) aux États-Unis a également développé un réacteur photocatalytique destiné au traitement de COV issus de la contamination des sols ou de l'eau et d'effluents industriels. Les comparaisons des coûts entre

le procédé photocatalytique FSEC et deux autres technologies plus conventionnelles (adsorption sur charbon actif, incinération catalytique) sont fournies dans la *figure IV.3*.

On peut également citer des applications dites « passives » en vue de répondre à des problèmes d'odeurs générées lors de traitements biologiques anaérobies. Dans ce cas, ce sont des bâches photocatalytiques qui sont utilisées. Ces bâches, développées par la société Ahlstrom, sont constituées d'une part de charbon actif qui capte les mauvaises odeurs et d'autre part, d'un dépôt de dioxyde de titane qui, sous l'action des rayons UV solaires, permet de détruire les odeurs et de régénérer les sites d'adsorption du charbon actif. On trouve les applications de ces couvertures en viticulture, industrie agroalimentaire, lagunage et margines. La *figure IV.4* montre le schéma d'un bassin anaérobie d'une industrie agroalimentaire fabriquant de l'huile d'olive.



**Figure IV.3 :** Coûts comparés de la photocatalyse par rapport à d'autres procédés, pour un dispositif mis au point par FSEC : a) dispositif de traitement ouvert avec vue sur les lampes ; b) dispositif de traitement fermé avec systèmes d'entrée des flux. Site web FSEC.

\*ACFM : actual cubic feet per minute.





**Figure IV.4:** Bassin anaérobie d'une industrie agroalimentaire avec et sans couverture.

## 5 Conclusion

Qu'elle soit curative ou préventive, de santé publique ou simplement acteur de notre confort moderne, solution technique à des problèmes industriels et à impact fort sur l'environnement ou également stratégique en terme de défense nationale, l'apport de la photocatalyse à la désinfection de l'air et de l'eau est déterminant, notamment dans la mesure où la photocatalyse sous UV-A semble pouvoir offrir une solution globale, vis-à-vis à la fois des toxiques, odeurs ou COV et des micro-organismes. A terme, l'avenir de la photocatalyse pour la purification/décontamination de l'air et de l'eau, qui repose comme on l'a vu sur ses avantages économiques, implique que les dispositifs photocatalytiques en gestation ou qui éclosent actuellement sur le marché se révèlent à la hauteur des performances revendiquées et des espérances qu'ils ont fait ou pourraient faire naître au niveau du grand public.



## Références

- [1] S. Guillemet-Fritsch, P. Alphonse, C. Calmet, H. Coradin, P. Tailhades, A. Rousset, Du choix du précurseur pour la synthèse de poudres d'oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , *Comptes Rendus Chimie*, 8 (2005) 219-227.
- [2] G. Groppi, M. Bellotto, C. Cristiani, P. Forzatti, P. Villa, Preparation and characterization of hexaaluminate-based materials for catalytic combustion, *Applied Catalysis A: General*, 104 (1993) 101-108.
- [3] L.E. Smart, E.A. Moore, *Solid state chemistry: an introduction*, CRC press, 2012.
- [4] B.W.-L. Jang, R. Nelson, J.J. Spivey, M. Ocal, R. Oukaci, G. Marcelin, Catalytic oxidation of methane over hexaaluminates and hexaaluminate-supported Pd catalysts, *Catalysis today*, 47 (1999) 103-113.
- [5] C.J. Brinker, G. Scherer, *Sol-gel sciences, The Processing and the Chemistry of Sol-Gel Processing*, (1990).
- [6] M.P. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, in, *Google Patents*, 1967.
- [7] M. Benchikhi, R. El Ouati, S. Guillemet-Fritsch, J.Y. Chane-Ching, L. Er-Rakho, B. Durand, Sol-gel synthesis and sintering of submicronic copper molybdate ( $\alpha\text{-CuMoO}_4$ ) powders, *Ceramics International*, 40 (2014) 5371-5377.
- [8] M. Benchikhi, *Elaboration par chimie douce et caractérisations de semi-conducteurs nanométriques à base de sulfures (de type  $\text{CuInS}_2$ ) et d'oxydes (de type  $\text{CuMoO}_4$ )*, in, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.
- [9] Y.-W. Zhang, R. Si, C.-S. Liao, C.-H. Yan, C.-X. Xiao, Y. Kou, Facile alcoholthermal synthesis, size-dependent ultraviolet absorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 10159-10167.
- [10] H. Kuhn, S. Braslavsky, R. Schmidt, *Chemical actinometry (IUPAC technical report)*, *Pure and Applied Chemistry*, 76 (2004) 2105-2146.
- [11] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*, 53 (1999) 115-129.
- [12] D. Bahnemann, Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar energy*, 77 (2004) 445-459.
- [13] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill), *Topics in Catalysis*, 34 (2005) 49-65.
- [14] D. Gummy, C. Morais, P. Bowen, C. Pulgarin, S. Giraldo, R. Hajdu, J. Kiwi, Catalytic activity of commercial  $\text{TiO}_2$  powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: influence of the isoelectric point, *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006) 76-84.
- [15] K. Demeestere, J. Dewulf, T. Ohno, P.H. Salgado, H. Van Langenhove, Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 61 (2005) 140-149.
- [16] C. Cantau, S. Larribau, T. Pigot, M. Simon, M. Maurette, S. Lacombe, Oxidation of noxious sulfur compounds by photocatalysis or photosensitization, *Catalysis today*, 122 (2007) 27-38.

- [17] A.V. Vorontsov, E.N. Savinov, C. Lion, P.G. Smirniotis, TiO<sub>2</sub> reactivation in photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide in a coil reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 44 (2003) 25-40.
- [18] J.A. Ibáñez, M.I. Litter, R.A. Pizarro, Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> on *Enterobacter cloacae*: Comparative study with other Gram (–) bacteria, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 157 (2003) 81-85.
- [19] F. Bosshard, K. Riedel, T. Schneider, C. Geiser, M. Bucheli, T. Egli, Protein oxidation and aggregation in UVA-irradiated *Escherichia coli* cells as signs of accelerated cellular senescence, *Environmental microbiology*, 12 (2010) 2931-2945.
- [20] S. Belakehal, Conception et commande des machines à aimants permanents dédiées aux énergies renouvelables, (2010).
- [21] N.F. ALLOUCHE, Recherche et Développement, *Energies Renouvelables*, (2006) 16.
- [22] R. KHARCHI, Recherche et Développement, *Energies Renouvelables*, (2006) 6.
- [23] G.L. Puma, P.L. Yue, A novel fountain photocatalytic reactor: model development and experimental validation, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 2733-2744.
- [24] J.G. Sczechowski, C.A. Koval, R.D. Noble, A Taylor vortex reactor for heterogeneous photocatalysis, *Chemical Engineering Science*, 50 (1995) 3163-3173.
- [25] A.K. Ray, P.K. Dutta, Experimental Investigation of Taylor Vortex Photocatalytic Reactor for Water Purification, in: Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering congress program and abstracts Asian Pacific Confederation of Chemical Engineers congress program and abstracts, The Society of Chemical Engineers, Japan, 2004, pp. 141-141.
- [26] A. Danion, J. Disdier, C. Guillard, O. Païssé, N. Jaffrezic-Renault, Photocatalytic degradation of imidazolinone fungicide in TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 62 (2006) 274-281.
- [27] K. Sopajaree, S. Qasim, S. Basak, K. Rajeshwar, An integrated flow reactor-membrane filtration system for heterogeneous photocatalysis. Part I: Experiments and modelling of a batch-recirculated photoreactor, *Journal of applied electrochemistry*, 29 (1999) 533-539.
- [28] G. Li Puma, Modeling of thin-film slurry photocatalytic reactors affected by radiation scattering, *Environmental science & technology*, 37 (2003) 5783-5791.
- [29] S. Lacombe, T. Tran-Thi, C. Guillard, J. Herrmann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, M. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, La photocatalyse pour l'élimination des polluants, *Actualité Chimique*, 308 (2007) 79.
- [30] B. Khennaoui, M.A. Malouki, Z.R. Salah, A. Zertal, Homogeneous Photodegradation of an Azo Dye (Orange Methyl) by Decatungstates of Sodium, *Journal of Environmental Science and Engineering. A*, 1 (2012) 844.
- [31] B. Khennaoui, M. Malouki, M.C. López, F. Zehani, N. Boutaoui, Z.R. Salah, A. Zertal, Heterogeneous photo-Fenton process for degradation of azo dye: Methyl orange using a local cheap material as a photocatalyst under solar light irradiation, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 137 (2017) 6-16.
- [32] Z. Redouane-Salah, M. Malouki, B. Khennaoui, J. Santaballa, M. Canle, Simulated sunlight photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole by heterogeneous photo-Fenton using a natural clay powder, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 1783-1793.

