

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

OXYDATION DE FAIBLES CONCENTRATIONS
DE VAPEURS ORGANIQUES (COV)
PAR PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE

MARA LÚ HERRERA COHEN
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
JANVIER 2004



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

Acquisitions et
services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-612-91949-8

Our file Notre référence

ISBN: 0-612-91949-8

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this dissertation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de ce manuscrit.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the dissertation.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

OXYDATION DE FAIBLES CONCENTRATIONS
DE VAPEURS ORGANIQUES (COV)
PAR PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE

présenté par: HERRERA COHEN Mara Lú

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

Mme DESCHÊNES Louise, Ph.D., présidente

M. GUY Christophe, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. KLvana Danilo, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. CHAOUKI Jamal, Ph.D., membre

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Christophe Guy pour m'avoir permis de mener à bien cette maîtrise au sein de son groupe de recherche. Je lui suis également reconnaissante pour le support financier qu'il m'a accordée.

Je voudrais remercier le professeur Danilo Klvana, mon codirecteur de recherche, ainsi que Mme. Jitka Kirchnerová pour leur présence, leurs nombreux conseils, mais par dessus tout, leur patience, leur appui dans les moments les plus difficiles, leur sourire au bout du chemin.

Je remercie aussi les techniciens du département : Éric, Jean, Gino, Carol, Daniel et Robert pour leur patience, leur gentillesse et leur disponibilité. Merci également à Richard François Caron pour son temps et sa collaboration.

Au professeur Jamal Chaouki, un merci de tout coeur pour avoir cru en moi et m'avoir encouragée à aller au-delà de mes objectifs. Je tiens à remercier spécialement Pierre Sauriol, sans qui j'aurais perdu la bataille...

Aux amis qui m'ont aidée à ne jamais arrêter (Guillermo, Rachid, Ramin, Maryam, Pierre Sarrazin...), à ceux qui m'ont aidée à garder la bonne humeur (Xavier, Philippe, Nick et Nick, Sarah...), à ceux qui m'invitaient à me dépasser (Grégory, Max, Fatima, Nancy...) et à ceux qui ont entendu mes rires, séché mes larmes, fait à manger, etc., (Brunilda, Katia, Marc, Zouzou...), merci.

Finalement, merci à ceux qui me gardent en vie : Nixia, José, Nel et André.

Résumé

L'objectif de ce projet de maîtrise était de développer un catalyseur à base de TiO_2 capable de minéraliser complètement des COV (odeurs), en particulier du n-butanol, sous le rayonnement des tubes fluorescents disponibles à l'intérieur des bâtiments.

L'influence du type de source lumineuse (UV, blanche, Gold) sur l'activité photocatalytique du TiO_2 commercialement disponible Hombikat UV100 a été étudiée dans des conditions de faibles débit (47 ml/min) et concentration (580 ppm_v). Sous rayonnement UV, 100 % du n-butanol a pu être minéralisé en CO_2 . Sous rayonnement visible (lampe blanche) une conversion de 89% du n-butanol a été atteinte menant à une minéralisation de 48% seulement. Sous irradiation, uniquement visible (Gold), aucune activité n'a été détectée. Ainsi, la dépendance du TiO_2 à des longueurs d'ondes appartenant au domaine ultraviolet a été confirmée. Le même comportement a été observé pour le TiO_2 Degussa P25, toutefois sa performance sous irradiation visible/blanche est supérieure.

Par la suite, on a procédé à la modification de la surface du TiO_2 par le traitement thermique et par le dopage avec des oxydes de métaux de transition. Sous irradiation visible (blanche) les catalyseurs dopés et traités thermiquement n'ont pas atteint des performances supérieures à celle du Hombikat UV100. De plus, aucune activité n'a été constatée sous lampe Gold, ce qui permet de supposer que leur domaine d'adsorption d'énergie n'a pas été élargi par le dopage.

Les résultats obtenus ont également permis de confirmer le mécanisme de dégradation en série et d'aldolisation à partir des produits intermédiaires identifiés. Les produits intermédiaires de l'oxydation photocatalytique détectés sont le butanal, le propanal et l'éthanal. Les produits de l'aldolisation des aldéhydes ont été identifiés comme étant le crotonaldéhyde, le 2,4-hexadien-1-ol et 2-éthyl-2-hexanal.

L'étude de l'effet du débit, de la concentration du n-butanol, du rapport entre l'énergie de rayonnement et la surface irradiée et de la quantité de catalyseur a permis de cerner les conditions les plus favorables à la photodégradation complète du n-butanol. La diminution du flux molaire de n-butanol, autant par la diminution du débit total d'alimentation que par celle de la concentration du n-butanol, favorise la conversion. De plus, l'accroissement du nombre de photons par unité de surface a démontré une plus grande influence sur la performance photocatalytique du dioxyde de titane que le temps de résidence du n-butanol. Finalement, pour une masse de catalyseur entre 0,2g et 0,6g, on a constaté que plus il y a de dioxyde de titane meilleure est la dégradation du n-butanol.

Somme toute, ce travail confirme l'applicabilité de la photocatalyse sous irradiation des sources lumineuses disponibles dans les bâtiments pour la dégradation de faibles concentrations de COV.

Abstract

The objective of this work was to develop a catalyst containing TiO_2 able to completely mineralize COV and odors, in particular n-butanol, under radiation from indoors fluorescent tubes.

The influence of the type of light source (UV, white, Gold) over the photocatalytic activity of TiO_2 commercially available Hombikat UV100, has been studied under condition of low flow (47 ml/min) and concentration (580 ppm_v). Under UV radiation, 100% of n-butanol was mineralized into CO_2 . Under visible light (white lamp), a conversion of 89% of n-butanol was reached leading only to a mineralization of 48%. No photocatalytic activity was detected under radiation from the Gold lamp. Thus the dependence of TiO_2 to wavelengths belonging to UV domain was confirmed. The same behavior was observed for the TiO_2 Degussa P25, however it showed a greater performance under visible/white radiation.

Thereafter, the modification of TiO_2 surface was carried out by heat treatment and doping with metal oxides. The modified catalysts did not reach higher performances than that of Hombikat UV100 under white radiation. Furthermore, no activity was detected under Gold radiation which leads to the conclusion that the field of intrinsic energy, needed to sensitize the catalyst, was not widened by doping.

The results confirmed that the degradation of n-butanol proceeds by a series mechanism. The aldolisation reaction of the intermediate products was also detected. The intermediate products from the photocatalytic oxidation of n-butanol are butanal,

propanal and ethanal. The products of aldolisation were identified as being crotonaldehyde, 2,4-hexadien-1-ol and 2-ethyl-2-hexanal.

The study of the effect of flow, feed concentration of n-butanol, relation between radiation energy and irradiated surface and quantity of catalyst allowed defining the most suitable conditions for complete elimination of n-butanol. Reduction in molar n-butanol flow, as much by the reduction of total flow that by that of the feed concentration of n-butanol, favours conversion. Moreover, the increase of the number of photons per unit of area showed a greater influence on the photocatalytic performance of the titanium dioxide than the residence time of n-butanol. Finally, for a catalyst mass between 0,2g and 0,6g, it was noticed that the degradation of n-butanol increases with the titanium dioxide mass.

Altogether, this work confirms the feasibility of PCO, under light sources available inside buildings for the degradation of low concentration of VOC.

Table des matières

REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT.....	VII
TABLE DES MATIÈRES.....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES FIGURES	XIV
LISTE DES ANNEXES.....	XVII
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	XVIII
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I L'OXYDATION PHOTOCATALYTIQUE.....	4
1.1 La photocatalyse	4
1.1.1 Les semiconducteurs.....	5
1.1.2 Mécanismes de réaction.....	7
1.1.3 Effet de l'eau et de la température	10
1.2 La surface catalytique	11
1.2.1 Le dioxyde de titane.....	11
1.2.1.1 Différentes formes de TiO_2	12
1.2.1.2 Degussa P25 vs Hombikat UV100	14
1.2.2 Techniques de modification des surfaces	16
1.2.2.1 Le traitement thermique.....	16
1.2.2.2 Semiconducteurs composites.....	17
1.2.2.3 Codéposition de métaux.....	18
1.2.2.4 Dopages par des oxydes de métaux de transition	19

1.3	Photoréaction hétérogène en phase gazeuse	20
CHAPITRE II OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIE		22
2.1	Objectifs et retombées	22
2.2	Méthodologie	23
CHAPITRE III PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE.....		26
3.1	Montage expérimental	26
3.1.1	Le réacteur	27
3.1.2	Le catalyseur	29
3.1.3	Sources lumineuses.....	30
3.1.4	Alimentation de n-butanol	31
3.2	Méthodes analytiques	32
3.3	Identification des produits intermédiaires et du CO ₂	34
3.4	Préparation des catalyseurs dopés.....	35
3.5	Déroulement des expériences	40
3.5.1	Tests préliminaires	41
3.5.1.1	Estimation du temps de remplissage du réacteur.....	42
3.5.1.2	Adsorption de n-butanol	44
3.5.1.3	Caractérisation des produits intermédiaires	47
3.5.1.4	Mécanisme de réaction	50
3.5.1.5	Estimation du rendement en CO ₂	52
3.5.1.6	Vérification du montage	55
3.5.2	Plan expérimental	56
CHAPITRE IV RÉSULTATS ET DISCUSSIONS		58
4.1	Influence des sources lumineuses	58
4.2	Hombikat UV100 et Degussa P25	59
4.3	Photoactivité du TiO ₂ modifié	67
4.3.1.	Comportement des catalyseurs traités thermiquement	67
4.3.2.	Effet du dopage par des oxydes de métaux de transition.....	72

4.3.2.1.	Caractéristiques du TiO ₂ dopé	72
4.3.2.2.	Performance photocatalytique	75
4.4	Effets des conditions opératoires	79
4.4.1.	Effet de la concentration du n-butanol.....	79
4.4.2.	Influence des dimensions du réacteur	84
4.4.2.1.	Temps de résidence.....	85
4.4.2.2.	Effet du rapport : énergie de rayonnement/surface illuminée.....	88
4.4.3.	Effet de la quantité de catalyseur	89
4.4.4.	Cinétique de l'oxydation photocatalytique du n-butanol.....	91
CONCLUSIONS		95
RECOMMANDATIONS		97
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		100
ANNEXES		107

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Propriétés physico-chimiques des catalyseurs Degussa P25 et Hombikat UV100.....	15
Tableau 3.1 : Dimensions des réacteurs utilisés dans le montage.....	27
Tableau 3.2 : Caractéristiques des sources lumineuses utilisées.....	31
Tableau 3.3 : Propriétés des poudres à base de TiO_2 sans dopage et dopés, calcinés à 350°C pendant 2,5 heures.....	38
Tableau 3.4 : Remplissage des réacteurs en absence de catalyseur.....	43
Tableau 3.5 : Adsorption de n-butanol à 47ml/min et 580 ppm _v sur le TiO_2 Hombikat UV100 ($0,20 \pm 0,02\text{g}_{\text{TiO}_2}$) enduit sur le réacteur 1 ($S=0,12\text{ m}^2$).....	46
Tableau 3.6 : CO_2 produit par photocatalyse de n-butanol sur le TiO_2 Hombikat UV100 calciné à 350°C	54
Tableau 4.1 : Photoxydation dans l'air humide ($1,1 \pm 0,1\%$) de n-butanol à 47 ml/min et 580 ppm _v pour le réacteur 1 ($S=0,12\text{ m}^2$) enduit de $0,20 \pm 0,02\text{ g}$ de TiO_2 Hombikat UV100.....	58
Tableau 4.2 : Adsorption et photoréaction de 580 ppm _v de n-butanol sur des TiO_2 calcinés.....	68
Tableau 4.3 : Effet du traitement thermique et du dopage sur les caractéristiques du TiO_2 ($[\text{n-butanol}]_0=580\text{ ppm}_v$, $Q=47\text{ ml/min}$).....	74

Tableau 4.4 : Effet du dopage du TiO_2 sur la photocatalyse du n-butanol sous irradiation ultraviolette ($[\text{n-butanol}]_0=580 \text{ ppm}_v$, $Q=47 \text{ ml/min}$).....	76
Tableau 4.5 : Effet du dopage du TiO_2 sur la photocatalyse du n-butanol sous irradiation visible en régime permanent ($[\text{n-butanol}]_0=580 \text{ ppm}_v$, $Q=47 \text{ ml/min}$).....	78
Tableau 4.6 : Effet de la concentration du n-butanol sur la quantité adsorbée sur le TiO_2 , débit de 47 ml/min et température et pression ambiantes.....	80
Tableau 4.7 : Conversion et minéralisation du n-butanol obtenues par photocatalyse sous irradiation visible (blanche) à un débit de 47 ml/min	81
Tableau 4.8 : Influence de la variation de débit sur la performance du catalyseur à 290 ppm_v de n-butanol pour les réacteurs R1 et R2.....	86

Liste des figures

Figure 1.1 : Schéma simplifié de la structure électronique, d'un métal (a) et d'un semiconducteur (b) dans leur état fondamental à 0 K, et d'un semiconducteur sous excitation (c).....	7
Figure 1.2 : Schématisation des principaux mécanismes existant à la surface du semiconducteur suite à l'excitation par rayons lumineux : oxydation d'un donneur d'électrons R par un trou photogénéré (a), réduction de l'oxygène par un électron photogénéré (b), recombinaison de la paire électron-trou (c).	10
Figure 1.3 : Schéma des cristaux du TiO_2 sous forme anatase (a) et sous forme rutile (b). (Source : http://antoine.piscopo.free.fr/premierchapitre.htm).....	13
Figure 2.1 : Diagramme illustratif de l'évolution du projet de recherche.....	23
Figure 3.1 : Illustration du montage expérimental. 1) Entrée d'air; 2) Débitmètres massiques; 3) Saturateur; 4) Humidificateur; 5) Déviation du réacteur; 6) Manomètre à eau; 7) Réacteur; 8) Boucle d'injection; 9) GC-FID; 10) Sortie à pression atmosphérique.....	26
Figure 3.2 : Représentation schématique du réacteur photocatalytique. 1) Entrée de l'air contaminé; 2) Plaque rigide; 3) Disque en caoutchouc; 4) Tube de verre; 5) Source lumineuse; 6) Thermocouple; 7) Sortie du réacteur.....	28
Figure 3.3 : Remplissage des réacteurs sans photocatalyseur avec un courant de 47 ml/min et 580 ppm _v de n-butanol à température et pression ambiantes (T=26°C et P=1 atm).....	42

Figure 3.4 : Estimation de la quantité de n-butanol adsorbé à la surface du catalyseur ($[n\text{-butanol}]_o=580 \text{ ppm}_v$). 45

Figure 3.5 : Chromatogramme du courant gazeux de sortie du réacteur photocatalytique obtenu lors d'oxydation photocatalytique 580 ppm_v de n-butanol, dans un débit de 47 ml/min . a) Analyse par GC-FID ; b) Analyse par GC-MS.....49

Figure 3.6 : Profils de concentration du n-butanol et des produits intermédiaires au cours de l'oxydation photocatalytique avec Hombikat UV100 sous lampe blanche ($[n\text{-butanol}]_o=580 \text{ ppm}_v$, $Q=47 \text{ ml/min}$, $S=0,12 \text{ m}^2$).....52

Figure 3.7 : Facteurs qui caractérisent chaque expérience. (a) Préparation du montage; (b) Déroulement de l'expérience; (c) Résultats évalués.....57

Figure 4.1 : .Adsorption de n-butanol sur le TiO_2 : évolution de la concentration de n-butanol à la sortie du réacteur en fonction du temps de remplissage à température et pression ambiantes (Débit : 47 ml/min , $[n\text{-butanol}]_o=580 \text{ ppm}_v$). 60

Figure 4.2 : Photocatalyse de 580 ppm_v de n-butanol, à 47 ml/min , sous irradiation ultraviolette et visible (blanche) à pression et température ambiantes sur Degussa P25 et Hombikat UV100.....63

Figure 4.3 : Évolution des produits intermédiaires quantifiables au cours de la photocatalyse de 580 ppm_v de n-butanol à 47 ml/min sous irradiation visible (blanche) :a) Butanal; b) Crotonaldéhyde; c) Propanal; d) Éthanal.....64

Figure 4.4 : Concentration de n-butanol au cours de la photocatalyse sur Hombikat UV100 sous illumination blanche; ■ Remplissage et illumination simultanée, ◇ Illumination après remplissage; ($[n\text{-butanol}]_o=580 \text{ ppm}_v$, $Q=47 \text{ ml/min}$, $S=0,12 \text{ m}^2$)....66

Figure 4.5 : Effet de la température de calcination du TiO ₂ Hombikat UV100 sur sa surface spécifique et sur la conversion de n-butanol sous irradiation visible (blanche).....	69
Figure 4.6 : Composition du courant de sortie du réacteur en régime permanent enrobé de Hombikat UV100 original et de Hombikat UV100 traité à 350°C, 400°C et 700°C.....	70
Figure 4.7 : Oxydation photocatalytique du n-butanol sous illumination visible/blanche (Q=47 ml/min, S=0,12m ² , W=0,20.g catalyseur).....	82
Figure 4.8 : Influence de la concentration du n-butanol sur la photocatalyse du n-butanol sous illumination visible (Q= 47 ml/min).....	83
Figure 4.9 : Distribution des produits intermédiaires au régime permanent de la photocatalyse de 290 ppm _v de n-butanol dans le R2 : (a) 47 ml/min et (b) 97 ml/min.....	87
Figure 4.10 : Influence de la quantité de catalyseur UV100-350°C sur l'oxydation catalytique de 580 ppm _v n-butanol à 47 ml/min sous illumination : a) ultraviolette et b) visible (blanche).....	90

Liste des annexes

ANNEXE 1	Effets et réglementation du n-butanol et des produits intermédiaires de la photooxydation.....	102
ANNEXE 2	Spectres des lampes utilisées.....	104
ANNEXE 3	Détermination de la concentration d'alimentation de n-butanol.....	106
ANNEXE 4	Courbe de calibration des débitmètres massiques.....	109
ANNEXE 5	Détermination des surfaces spécifiques (SSA) par BET.....	111
ANNEXE 6	Calibration du GC-FID 5890A Hewlet-Packard.....	113
ANNEXE 7	Courbe de calibration du GC-TCD.....	116

Liste des symboles et abréviations

bc :	bande de conduction du semiconducteur.
bv :	bande de valence du semiconducteur.
$[C]_0$:	concentration initiale du composé C
COV :	Composé organique volatil.
CSTR:	Continuous Stirred Tank Reactor.
δ :	ordre partiel de réaction par rapport à l'oxygène
e^-_{bc} :	électron de la bande de conduction du semiconducteur.
Ea :	énergie d'activation.
Eg :	largeur de la bande interdite du semiconducteur.
ε :	ordre partiel de réaction par rapport à l'oxygène.
F :	flux molaire du composé (mol/min).
h^+_{bv} :	trou positif de la bande de valence du semiconducteur.
I :	Intensité lumineuse (W/m^2)
k :	constante cinétique.
λ :	longueur d'onde (nm).
L :	énergie rayonnante (W).
MCS :	Multiple Chemical Sensitivity.
ND:	non détecté.
ppm _v :	partie par million en volume.
Q :	débit gazeux total (ml/min).

R_i :	réacteur i.
S :	Surface irradiée
SBS :	Sick Building Syndrome.
SS :	Surface Spécifique (m^2/g).
τ :	temps de résidence (min).
T :	température ($^{\circ}C$).
UV :	ultraviolet.
W :	poids de catalyseur (g).
x :	conversion (%).

Introduction

Depuis les débuts de l'ère industrielle, les rejets industriels ont fait l'objet de bien des efforts de réduction, de traitement, de valorisation et d'élimination. D'intérêt global, les rejets industriels étaient une des principales préoccupations des écologistes afin de réduire l'impact environnemental de l'exposition à long terme de contaminants. On tente maintenant de réduire l'exposition des travailleurs à des polluants sur le lieu de travail et de la population en général à l'intérieur des bâtiments.

Les maladies relatives aux composés organiques présents dans l'air sont aujourd'hui des éléments de conscientisation à la pollution. En effet, depuis les dernières décennies, la législation et les organisations environnementales soulèvent l'importance de l'élimination des ces contaminants qui représentent un danger pour la santé publique ainsi que pour la détérioration de l'environnement.

Dans le domaine de la santé occupationnelle, l'hypersensibilité chimique associée aux édifices est une des préoccupations d'actualité (Kamijima et al. 2002). Les divers symptômes identifiés, allant des maux de tête et irritation des muqueuses à la fatigue et au stress sont caractéristiques de ce que l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a défini comme le Syndrome des Édifices Hermétiques ou "Sick Buildings Syndrome" (SBS). Les victimes sont, le plus souvent, des occupants d'édifices à bureaux et d'écoles en contact avec des produits de nettoyage, cires, colles, bois agglomérés, peintures, moquettes, vernis et autres. L'exposition répétée à des faibles concentrations des substances chimiques présentes dans l'air intérieur peut entraîner également la

Sensibilisation Chimique Multiple ou "Multiple Chemical Sensitivity" (MCS) sous laquelle la personne réagit à des concentrations de plus en plus faibles.

D'autre part, les odeurs constituent une cible d'intérêt à traiter. Souvent associées à la mauvaise qualité de l'air, les odeurs font l'objet de normes qui régissent les émissions.

Les composés organiques volatils, COV, sont à l'origine de la plupart de ces problèmes puisqu'ils constituent une partie importante des émissions industrielles ainsi que des contaminants couramment retrouvés à l'intérieur des bâtiments. Pour réduire la quantité de COV relâchés dans l'atmosphère diverses technologies sont présentement disponibles. L'incinération permet notamment d'atteindre des performances élevées. En contre partie, les coûts énergétiques de l'incinération sont importants et quelques uns des produits de cette opération sont à leur tour des polluants. Pour des faibles concentrations gazeuses, l'adsorption sur des solides poreux et l'absorption dans un liquide de grande affinité avec le gaz sont des alternatives intéressantes. Cependant, leur application nécessite le traitement ultérieur de la phase solide ou liquide (régénération et/ou rejet).

Dans les endroits confinés, le contrôle de la pollution causée par les COV comporte trois aspects: le contrôle de la source de contamination, la purification de l'air ambiant et la dilution des COV par l'augmentation du débit d'air dans les systèmes de ventilation.

Les purificateurs comptent parmi les moyens couramment utilisés pour éliminer les particules en suspension dans l'air à l'aide de filtres. Les contaminants gazeux sont éliminés par adsorption sur des matériaux tel le charbon actif. Cependant, tel que mentionné précédemment, ces méthodes nécessitent des étapes additionnelles comme la régénération ou le rejet de la phase solide.

Par ailleurs, la dilution de l'air à l'intérieur des édifices ou résidences, en augmentant la quantité d'air dans les systèmes de ventilation, peut s'avérer une solution énergétiquement coûteuse et même risquée là où l'air extérieur représente une source de pollution.

Récemment la photocatalyse hétérogène que l'on peut considérer comme un procédé d'oxydation a repris de l'importance surtout dans le domaine de la dépollution de l'air (Zhao et Yang, 2003). En effet, à température ambiante le TiO_2 activé par une illumination (généralement des rayons UV) peut catalyser l'oxydation d'une vaste gamme de COV. Cette oxydation peut mener jusqu'à une minéralisation totale des molécules organiques en CO_2 (Benoît-Marquié et al. 2000).

En somme, il est possible d'imaginer la mise en œuvre de façon passive de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'air dans les bâtiments. Les sources de rayonnement (tubes fluorescents) sont déjà présentes et le TiO_2 qui est le pigment blanc le plus utilisé peut être appliqué sans problème aux surfaces qui sont adjacentes aux éléments lumineux.

Cependant, cette mise en œuvre simpliste de la photocatalyse hétérogène demande en premier lieu une compréhension du procédé d'oxydation sur le TiO_2 afin de pouvoir répondre entre autres aux questions suivantes :

- quel type de TiO_2 peut être activé?
- quelle source lumineuse peut activer le TiO_2 ?
- quel est le devenir des COV qui subissent l'oxydation sur l'oxyde de titane ?

Chapitre I L'oxydation photocatalytique

1.1 La photocatalyse

La photocatalyse peut être définie comme un mécanisme par lequel une espèce chimique subit une transformation moléculaire suite à l'absorption de radiation par une deuxième espèce photosensible, comme expliqué par Mills et Le Hunte (1997). Lorsque la réaction se produit entre la molécule excitée de réactif et le catalyseur, il est question d'une photoréaction catalytique, alors que si le transfert de charges se déroule à la surface du catalyseur et que la substance adsorbée réagit par la suite, il s'agit d'une photoréaction sensibilisée. Or, pour que la réaction ait lieu, il est essentiel d'être en présence d'un oxydant, d'avoir un catalyseur sensible à la lumière et une source lumineuse.

Pour son application, une série de paramètres doivent être pris en considération. D'une part, le mécanisme d'adsorption sur le catalyseur sera dicté par le contaminant à traiter et par la température à laquelle cette étape doit se réaliser. Subséquemment, la nature du catalyseur, la configuration du réacteur et la source lumineuse employée influenceront, à leur tour, le déroulement du procédé photocatalytique. Finalement, le temps de résidence et les propriétés de l'écoulement, de même que le transfert massique seront établis pour une configuration de réacteur donnée, selon la quantité d'effluent.

Au cours des dernières années, l'intérêt croissant dans les techniques destructives pour le traitement des rejets, autant liquides que gazeux, a entraîné de nombreuses

recherches dans le domaine de la photocatalyse. Ses applications environnementales (Hoffmann et al. 1995) indiquent un avenir prometteur de cette technologie dans la purification de l'air et de l'eau ainsi que dans le traitement de déchets dangereux.

Toutefois, les nombreux résultats obtenus jusqu'à ce jour reflètent la sensibilité des paramètres étudiés et font de chaque système contaminant-réacteur-catalyseur-lampe un cas isolé, c'est-à-dire qu'il suffit de modifier l'un de ces éléments pour que la performance du procédé soit affectée. Tel est le cas de Bekbolet et al. (2002) qui démontrent que pour les mêmes conditions de travail, le TiO_2 de marque Degussa P25 est plus efficace que le TiO_2 de marque Hombikat UV100 pour la dégradation de l'acide humique. Dijkstra et al. (2003) soulignent d'autre part la variation de performance pour le traitement d'un même composé, l'acide formique dans l'eau déionisée, entre des réacteurs à fibres, à membranes, tubulaire et à lit fixe. Encore, Peral et Ollis (1992) ont obtenu différents pourcentages de minéralisation pour la dégradation de diverses substances organiques : acétone, butanol, butyraldéhyde, formaldéhyde et *m*-xylène, en utilisant le photocatalyseur Degussa P25 et le même montage.

1.1.1 Les semiconducteurs

On retrouve chez les semiconducteurs, les propriétés nécessaires au déroulement des procédés photocatalytiques. Pouvant être excités par les rayonnements lumineux d'énergie modérée, leur activité est également très peu affectée par des longues périodes

d'utilisation. Des composés comme le ZnS, Fe₂O₃, CdS et le TiO₂ sont facilement fabriqués et économiquement accessibles.

La structure atomique des semiconducteurs présente des régions non occupées par des électrons. Ces intervalles sont appelés bandes interdites et correspondent à la principale caractéristique qui différencie le conducteur, du semi-conducteur et de l'isolant. La bande interdite est également appelée énergie d'activation intrinsèque (E_g). Les métaux n'ont pas de bande interdite tandis que les isolants en possèdent une très large. La Figure 1.1 illustre la structure simplifiée de bandes énergétiques.

La bande de conduction des métaux est partiellement pleine d'électrons (Figure 1.1.a) qui sont responsables de sa conductivité. Dans les semiconducteurs la bande de conduction est vide. Lorsque le composé est excité il y a une migration d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction et c'est alors que la conductivité se manifestera par des porteurs de charge qui seront les électrons (e_{bc}^-) dans la bande de conduction et les trous (h_{bv}^+) dans la bande de valence (Figure 1.1.b et c).

Ainsi, le semiconducteur est activé par l'absorption de photons, d'énergie $h\nu$ égale ou supérieur à l'énergie d'activation intrinsèque (E_g). La dimension de la bande interdite définit à quelles longueurs d'ondes le semiconducteur sera sensible.

Les paires électron-trou formées (e_{bc}^-/h_{bv}^+) peuvent mener à diverses réactions. En premier lieu, il peut y avoir recombinaison des charges, dissipant alors l'énergie absorbée sous forme de chaleur. D'autre part, il est possible que le trou et/ou l'électron soient piégés sous une forme stable à la surface du solide et encore, comme il sera

expliqué par la suite, ils peuvent transférer leur charge à des substances adsorbées à la surface du semiconducteur.

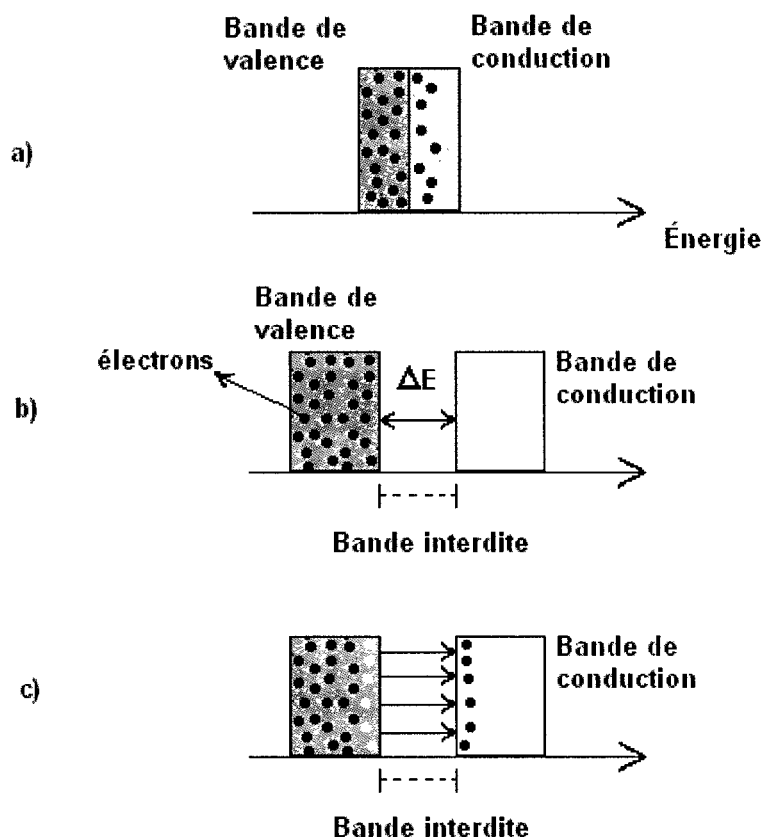


Figure 1.1 : Schéma simplifié de la structure électronique d'un métal (a) et d'un semiconducteur (b) dans leur état fondamental à 0 K, et d'un semiconducteur sous excitation (c).

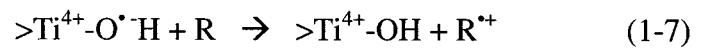
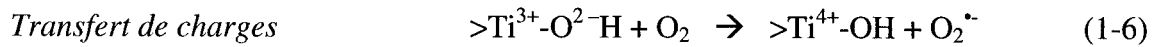
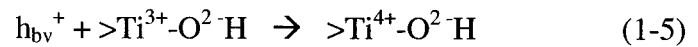
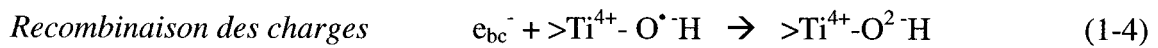
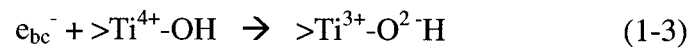
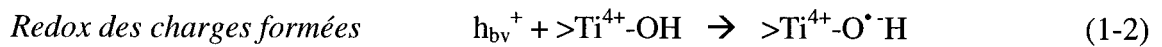
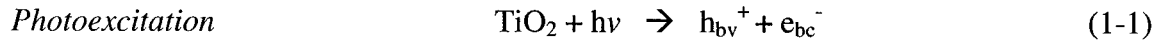
1.1.2 Mécanismes de réaction

La photocatalyse hétérogène se déroule comme une réaction catalytique hétérogène où sept étapes principales sont identifiées et dont la plus lente des sept imposera la vitesse globale du mécanisme (Fogler, 1999) :

1. Transfert de masse (diffusion) du réactif dans la phase gazeuse jusqu'à la surface du catalyseur;
2. Diffusion du réactif de l'entrée du pore jusqu'à proximité de la surface interne du catalyseur;
3. Adsorption du réactif sur la surface catalytique disponible;
4. Réaction chimique à la surface du photocatalyseur;
5. Désorption des produits de la réaction;
6. Diffusion des produits de l'intérieur du grain jusqu'à l'entrée du pore sur la surface externe du catalyseur;
7. Diffusion des produits de la surface du catalyseur jusqu'à la phase gazeuse.

Pour que l'étape 3 (photoréaction) du mécanisme ait lieu, l'activation du catalyseur semiconducteur se déroulera comme expliqué au paragraphe précédent, c'est-à-dire que durant l'illumination de la surface catalytique, un photon d'énergie égale ou supérieure à l'énergie d'activation intrinsèque (E_g) sera adsorbé et un électron (e_{bc}^-) de la bande de valence sera déplacé vers la bande de conduction, laissant sur celle-ci un trou énergétique, h_{bv}^+ (équations 1-1). La paire électron-trou formée (e_{bc}^-/h_{bv}^+) peut participer à des réactions de réduction-oxydation (redox) avec les espèces réactives adsorbées sur le catalyseur (équations 1-2 et 1-3). La présence d'oxygène est importante car il diminue la possibilité de recombinaison des paires par la captation des électrons libérés (équations 1-4 et 1-5). La formation de $O_2^{\cdot -}$ permet que d'autres radicaux se forment et/ou d'autres espèces réagissent (équation 1-6). D'autre part, les trous (h_{bv}^+) oxydent les réactifs adsorbés ou réagissent avec l'eau disponible à la surface du photocatalyseur

(équation 1-7). Les équations 1-1 à 1-7 résument la photoréaction (Martin et al. 1994 et Grela et al. 2001) :



La Figure 1.2 illustre la formation de certaines espèces réactives lors de l'activation du semiconducteur par illumination. L'origine exacte de ces mécanismes ainsi que l'ordre dans lequel les étapes se suivent sont toujours sujets à débats et recherches.

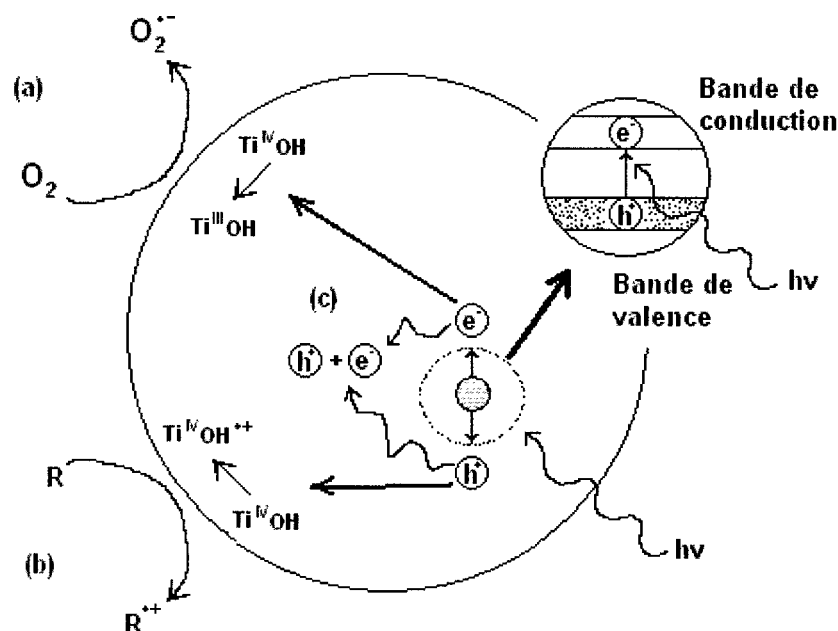


Figure 1.2 : Schématisation des principaux mécanismes existant à la surface du semiconducteur suite à l'excitation par rayons lumineux : oxydation d'un donneur d'électrons R par un trou photogénéré (a), réduction de l'oxygène par un électron photogénéré (b), recombinaison de la paire électron-trou (c).

1.1.3 Effet de l'eau et de la température

La présence de l'eau dans le milieu réactionnel affecte différemment la performance du procédé photocatalytique d'un contaminant à l'autre. Sánchez et al. (2001) expliquent ce phénomène par l'adsorption compétitive entre les contaminants organiques et l'eau lorsque l'humidité est élevée. Dans le cas contraire, l'eau aide à maintenir les vitesses d'oxydation constantes en remplaçant les groupes hydroxyles, OH^- , consommés au cours de la réaction.

Par ailleurs, la température à laquelle la réaction se déroule peut à la fois jouer un rôle dans l'activation/désactivation du catalyseur et dans certains cas favoriser la catalyse hétérogène thermique (Sánchez et al. 2001). Toutefois, Fox et Dulay (1993) soulèvent que pour la dégradation d'alcools aliphatiques, des faibles variations de la température d'opération ne semble pas influencer la vitesse de réaction.

1.2 La surface catalytique

Parmi les semiconducteurs (ZnO , Fe_2O_3 , TiO_2 , CdS , etc.) étudiés pour la photocatalyse, le TiO_2 s'est avéré le plus efficace pour des applications environnementales. Différentes méthodes pour modifier sa surface catalytique sont étudiées actuellement dans le but d'élargir son domaine de fonctionnement.

1.2.1 Le dioxyde de titane

Depuis ses débuts dans l'industrie de la peinture en 1929 comme pigment, le dioxyde de titane a été l'objet de nombreuses recherches, dû à ses propriétés favorables à la photosensibilisation. Hormis son usage dans l'industrie des peintures, il est grandement utilisé comme bloqueur de rayons solaires, et comme pigmentation dans les cosmétiques, les textiles, etc.

Grâce à sa stabilité chimique et à la forte capacité oxydative induite lors de l'excitation, le TiO_2 est de grand intérêt dans le domaine de la purification

environnementale. À température ambiante, l'oxydation de plusieurs contaminants couramment retrouvés dans l'air confiné est possible et dans certaines conditions la transformation en CO_2 peut être complète. De plus, cet oxyde n'est pas toxique, il est bon marché et biologiquement stable.

L'activité photocatalytique de l'oxyde de titane est affectée par des propriétés comme la morphologie, la structure cristalline, la surface spécifique, la taille des agglomérats et la densité de groupes OH^- à sa surface. La présence de dopants et d'impuretés dans le cristal du TiO_2 influence également sa performance (Fox et Dulay, 1993). Ces caractéristiques dépendent, pour la plupart, des méthodes de préparations du TiO_2 ainsi que des traitements qu'ils subissent par la suite.

1.2.1.1 Différentes formes de TiO_2

Parmi les trois formes cristallines du TiO_2 (brookite, anatase et rutile) l'anatase et le rutile démontrent une plus grande activité photocatalytique. On retrouve sur le marché le TiO_2 sous ces deux formes pures ou bien comme un mélange des deux. Les deux structures se caractérisent par l'atome de titane entouré par six atomes d'oxygène qui forment un octaèdre autour du métal. Leurs différences se restreignent à la distorsion des octaèdres ainsi qu'à la façon par laquelle les octaèdres s'enchaînent. La Figure 1.3 a) et b) illustre chacun de ces cristaux.

Dans la structure du rutile, chaque octaèdre touche dix autres (Figure 1.3 b) dont deux partagent des arêtes $\text{O} - \text{O}$ et les autres partagent les atomes d'oxygène aux

extrémités. Les distances des liaisons Ti –Ti sont inférieures à celles de l'anatase, tandis que les distances Ti –O sont supérieures. Dans le cas de l'anatase, les octaèdres sont entourés par huit voisins dont quatre partagent une arête et quatre autres partagent des coins.

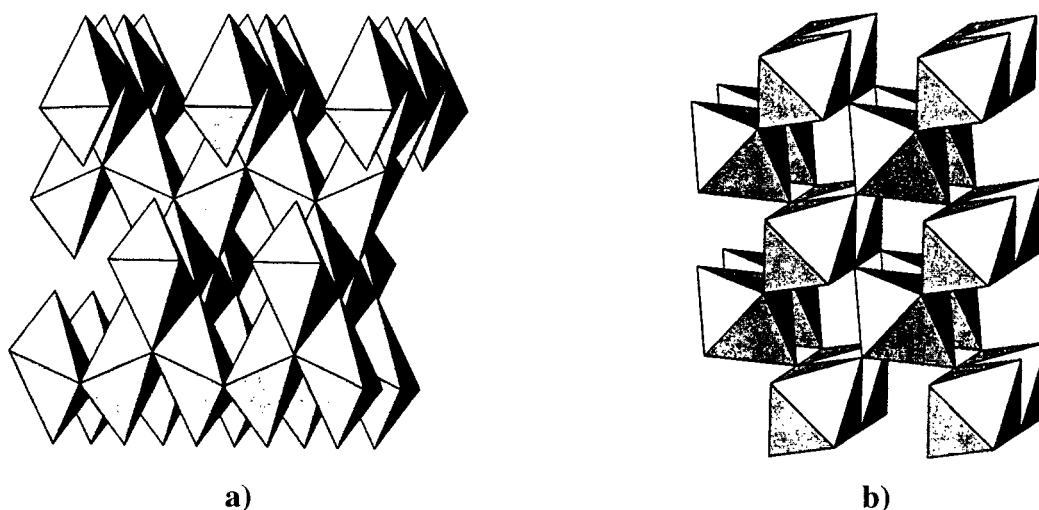


Figure 1.3 : Schéma des cristaux du TiO₂ sous forme anatase (a) et sous forme rutile (b). (Source : <http://antoine.piscopo.free.fr/premierchapitre.htm>)

Certains auteurs affirment que du point de vue photocatalytique le rutile est inactif ou peu actif tandis que d'autres affirment qu'il a une activité sélective (Hoffmann et al. 1995). La supériorité de l'anatase par rapport à la structure rutile du TiO₂, pour l'oxydation photocatalytique, est expliquée par la localisation favorable de la bande de conduction et par la stabilité des groupes peroxydes qui peuvent être formés à la surface de la structure anatase au cours de la photooxydation et qui ne se forment pas sur le rutile. Karakitsou et Verykios (1993) soulèvent que l'anatase possède une meilleure

capacité d'absorption des longueurs d'onde dans la région UV (~390 nm) du spectre lumineux, ce qui correspond à une énergie d'activation intrinsèque d'environ 3,2 eV, tandis que le rutil est sensible à des longueurs d'ondes supérieures (~410 nm), qui correspond à une énergie de 3,0 eV.

1.2.1.2 Degussa P25 vs Hombikat UV100

L'intérêt porté aux structures cristallines de l'oxyde de titane a poussé les chercheurs à comparer des marques commerciales différentes du TiO_2 , particulièrement Degussa P25 et Hombikat UV100.

Le TiO_2 Degussa P25 est le catalyseur le plus recherché pour sa photoactivité élevée reconnue. Il est fabriqué par la décomposition dans une flamme du TiCl_4 à haute température (supérieure à 1200°C) en présence d'hydrogène et oxygène. Il en résulte un produit non poreux formé de particules ayant une structure cristalline constituée par 20% rutil et 80% anatase. Le Hombikat UV100 a une composition 100% anatase. Ce type de dioxyde de titane peut être fabriqué à partir d'une solution aqueuse de sulfate de titane de laquelle on précipite l'hydroxyde de titane. Les principales caractéristiques des deux TiO_2 sont présentées dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Propriétés physico-chimiques des catalyseurs Degussa P25 et Hombikat UV100.

Propriétés	Degussa P25	Hombikat UV100
Composition par XRD ¹	80% anatase / 20% rutile	100% anatase
Morphologie ¹	Hétérogène Surface rugueuse	Particules agglomérées rondes
Densité apparente (g/mL) ¹	0,05	0,35
Taille de particule primaire par XRD (nm) ¹	30	<10
Taille apparente de particule (μm) ¹	<10	20-30
SSA _{BET} (m ² /g) ¹	50	289
Perte de poids par calcination (%) ²	<2 (1273 K)	<9 (1123 K)
Isotherme d'adsorption N ₂ ¹	Hystérésis de 0,8 à 1 P/P _o	Hystérésis de 0,4 à 1 P/P _o
Porosité ²	Non poreux	Mésopores ~5,6 nm
Transformation de phase par broyage ³	Rapide : 12 heures 100% rutile	Lente : 100 heures 30% brookite/70% anatase
SSA après broyage ³	$\pm$ stable faible augmentation	164 m ² /g après 10heures

1. Colón et al. (2001).

2. Tahiri et al. (1996).

3. Hidalgo et al. (2002).

1.2.2 Techniques de modification des surfaces

L'application de l'oxydation photocatalytique en phase gazeuse dans la purification de l'air intérieur nécessite encore des efforts pour la compréhension des mécanismes de surface et l'optimisation des conditions opératoires. C'est pourquoi de nombreuses méthodes de préparation sont actuellement étudiées avec l'objectif d'améliorer l'activité photocatalytique de certains semiconducteurs. Ces méthodes visent le déplacement de la photosensibilité des semiconducteurs vers le domaine du visible tout en gardant leur stabilité chimique et en favorisant la sélectivité de certains produits dans le processus d'oxydation.

Les modifications proposées tentent principalement de créer des niveaux discrets dans la bande interdite et d'augmenter la captation d'électrons afin de réduire la vitesse de recombinaison des paires électrons-trous. Parmi les techniques utilisées, on retrouve le traitement thermique, le dopage par des oxydes des métaux de transition, la codéposition de métaux et les semiconducteurs composites. Ces techniques sont analysées dans les prochaines sections.

1.2.2.1 Le traitement thermique

Le traitement thermique des semiconducteurs influence leur structure cristalline ainsi que la désorption des groupes hydroxyles à leur surface. Ces facteurs font en sorte que, lors de la photoexcitation, différents types de radicaux se produisent sur le

catalyseur semiconducteur et leur localisation sur la particule déterminera leur réactivité envers les contaminants adsorbés (Nakaoka et Nosaka, 1997).

Plus particulièrement, le TiO_2 de marque Hombikat UV100, composé de cristaux 100% anatase, est susceptible à des changements de structure à partir de températures de calcination supérieures à 850°C , autour desquelles la phase rutile commence à se manifester pour finalement remplacer totalement la phase anatase à 1000°C . Les oxydes de titane formés de rutile ne sont pas affectés par des températures élevées. En effet, par le traitement thermique de ce type de structure, le cristal s'accroît ce qui diminue le nombre de sites disponibles. Cette altération de la surface explique leur faible photoactivité.

D'autres études ont démontré que des températures de calcination aussi basses que 500°C sont suffisantes pour améliorer l'activité photocatalytique du semiconducteur (TiO_2) et il est possible d'avoir une température optimale, au-dessus de laquelle la vitesse de dégradation d'un contaminant diminue (Hoffmann et al. 1995).

1.2.2.2 Semiconducteurs composites

Pour augmenter la séparation de charges et élargir le domaine de photosensibilité, on utilise des mélanges de semiconducteurs ayant des bandes interdites d'énergie différentes. Pour un mélange, par exemple le CdS-TiO_2 , lorsqu'il y a une énergie suffisante pour photosensibiliser le composé de bande interdite inférieure, CdS ($E_g=2,5\text{eV}$), l'électron de celui-ci migre laissant un trou positif, et se loge dans la bande

de conduction du deuxième semiconducteur, TiO_2 ($E_g=3,2\text{eV}$). La bande de valence du premier semiconducteur garde le trou tandis que la bande de conduction du deuxième accueille l'électron ce qui maintient les charges séparées et disponibles pour interagir avec les espèces adsorbées (Linsebigler et al. 1995).

1.2.2.3 Codéposition de métaux

La performance du procédé photocatalytique peut être influencée par la modification des propriétés de la surface du semiconducteur. En effet, l'efficacité des transformations de type redox peut être améliorée par l'addition d'un métal noble au semiconducteur choisi comme photocatalyseur. Le métal agit alors comme centre d'accumulation d'électrons. La migration de l'électron de la bande de valence du semiconducteur vers le métal, où il reste capturé, peut affecter autant la sélectivité de formation de certains produits que la vitesse de la réaction photocatalytique.

Le platine métallique est le métal le plus étudié pour ce type de modification mais d'autres métaux nobles peuvent être également employés. Il est important, lors de l'utilisation de ces métaux, d'identifier la quantité optimale qui doit être additionnée pour obtenir une efficacité maximale de la réaction. Un surplus de métal peut, contrairement à ce qui est attendu, augmenter la vitesse de recombinaison de la paire électron-trou (Fox et Dulay, 1993).

1.2.2.4 Dopages par des oxydes de métaux de transition

Le déplacement de la sensibilité d'un photocatalyseur vers les longueurs d'ondes du spectre visible ($> 400 \text{ nm}$) et l'optimisation du transfert de charges à l'interface avec la phase gazeuse peuvent être accomplies par le dopage du semiconducteur avec des oxydes des métaux de transition. L'addition des ions de ces métaux crée des défauts dans la structure cristalline du semiconducteur qui inhibent la recombinaison des paires e_{bc}^-/h_{bv}^+ pendant l'excitation du catalyseur.

Cependant, Wilke et Breuer (1999) soulignent, dans leur étude sur la dégradation de la rhodamine, que les résultats obtenus dépendent du dopant choisi (Cr^{3+} ou Mo^{5+}) étant donné qu'il déterminera la quantité de contaminant adsorbé et la durée de vie des paires e_{bc}^-/h_{bv}^+ , et donc de la photoactivité du semiconducteur.

D'autre part, Iwasaki et al. (2000) mentionnent qu'il y a, sous illumination visible, une forte dépendance de l'activité photocatalytique sur la valence et la concentration du métal de transition utilisé. Leur étude sur le dopage avec des ions Co^{2+} démontre une activité photocatalytique importante autant sous UV que sous la lumière visible, contrairement aux résultats obtenus par Choi et al. (1994) qui ont observé une diminution de l'activité sous illumination ultraviolette, pour le TiO_2 dopé avec des ions Co^{3+} .

Finalement, Lee et al. (1993) identifient le MoO_3 comme un dopant capable d'améliorer de 100 % la dégradation du dichlorobenzène (DCB); néanmoins la quantité

optimale du métal de transition doit être utilisée, sans quoi au-delà de cette concentration il y aurait une réduction de l'activité.

1.3 Photoréaction hétérogène en phase gazeuse

La minéralisation des composés organiques par la photocatalyse hétérogène fait l'objet de nombreuses recherches car il s'agit d'une méthode applicable à la purification d'air en utilisant éventuellement le rayonnement solaire pour opérer. En phase gazeuse, la photocatalyse permet de traiter un grand nombre de contaminants mais elle est également reconnue pour les avantages suivants :

- C'est une technique destructive, qui peut minéraliser les contaminants et forme ainsi du dioxyde de carbone et de l'eau;
- Il est possible d'utiliser l'oxygène de l'air ambiant comme oxydant pour séquestrer les charges (électrons) au cours du procédé et éviter la recombinaison des paires électron-trou;
- Il n'y a pas de formation de NO_x ;
- Les photocatalyseurs sont des semiconducteurs qui se distinguent, particulièrement, par leur non-toxicité, par leur stabilité chimique et par leurs prix abordables;
- L'opération du procédé peut se faire à des conditions ambiantes (température et pression) avec un faible apport d'énergie.

Cependant, on identifie concurremment des caractéristiques qui peuvent être préjudiciables à cette méthode. Notamment il a été démontré que certains COV sont difficiles à oxyder complètement (Chapuis et al. 2002) par photocatalyse, c'est-à-dire que la minéralisation du contaminant et des produits intermédiaires n'est pas toujours assurée. De plus, il peut avoir formation de produits intermédiaires stables, potentiellement dangereux davantage ou autant que le contaminant initial (Mills et Le Hunte, 1997). Certains sous-produits, adsorbés à la surface du catalyseur peuvent entraîner sa désactivation, rendant nécessaire un post-traitement du catalyseur (Peral et Ollis, 1992). Cet inconvénient survient lorsqu'il y a formation de résidus qui occupent les sites du catalyseur. Ceux-ci peuvent rendre les sites inactifs ou tout simplement bloquer les pores et modifier ainsi sa surface.

Aujourd'hui, les efforts de recherche se concentrent essentiellement sur les caractéristiques des surfaces photocatalytiques et les mécanismes de transfert des charges qui s'y déroulent (Piscopo et al. 2001, Martin et al. 1994), sur la formation de produits intermédiaires et leur facilité d'oxydation (Benoit-Marquié et al. 2002, Chapuis et al. 2002, Muggli et al. 1998), ainsi que sur l'optimisation des catalyseurs et des conditions opératoires pour obtenir la meilleure performance possible (Li et al. 2001, Hidalgo et al. 2002, Ibrahim et Lasa, 2002, Horikoshi et al. 2002).

Chapitre II Objectifs et méthodologie

2.1 Objectifs et retombées

La présente étude vise à développer un photocatalyseur à base de TiO_2 commerciale (Hombikat UV100), capable de minéraliser complètement de faibles concentrations de COV (< 200 ppm) et d'odeurs présents dans l'air ambiant par une activation à l'aide du rayonnement issue de sources lumineuses disponibles dans les bâtiments (tubes fluorescents). Plus précisément, l'étude tente à déterminer les conditions favorisant l'oxydation photocatalytique du n-butanol (COV model) à la surface du TiO_2 formé principalement d'une structure cristalline anatase et à élargir, par dopage avec des ions étrangers, le domaine d'adsorption d'énergie d'activation intrinsèque vers des longueurs d'ondes appartenant au spectre visible ($\lambda > 400$ nm). De cette façon on cernera mieux les caractéristiques que doivent avoir les catalyseurs (TiO_2 , TiO_2 traité thermiquement, TiO_2 dopé) et les sources lumineuses pour l'oxydation photocatalytique de certains contaminants. En variant les conditions opératoires (concentration, débit, volume du réacteur on déterminera les conditions opératoires nécessaire à la minéralisation complète. Finalement, en identifiant les produits intermédiaires d'oxydation photocatalytique partielle, on contribuera à la compréhension du mécanisme d'oxydation photocatalytique.

2.2 Méthodologie

La figure 2.1 illustre sous forme de diagramme le déroulement de cette étude depuis la définition des objectifs jusqu'aux conclusions tirées des résultats.

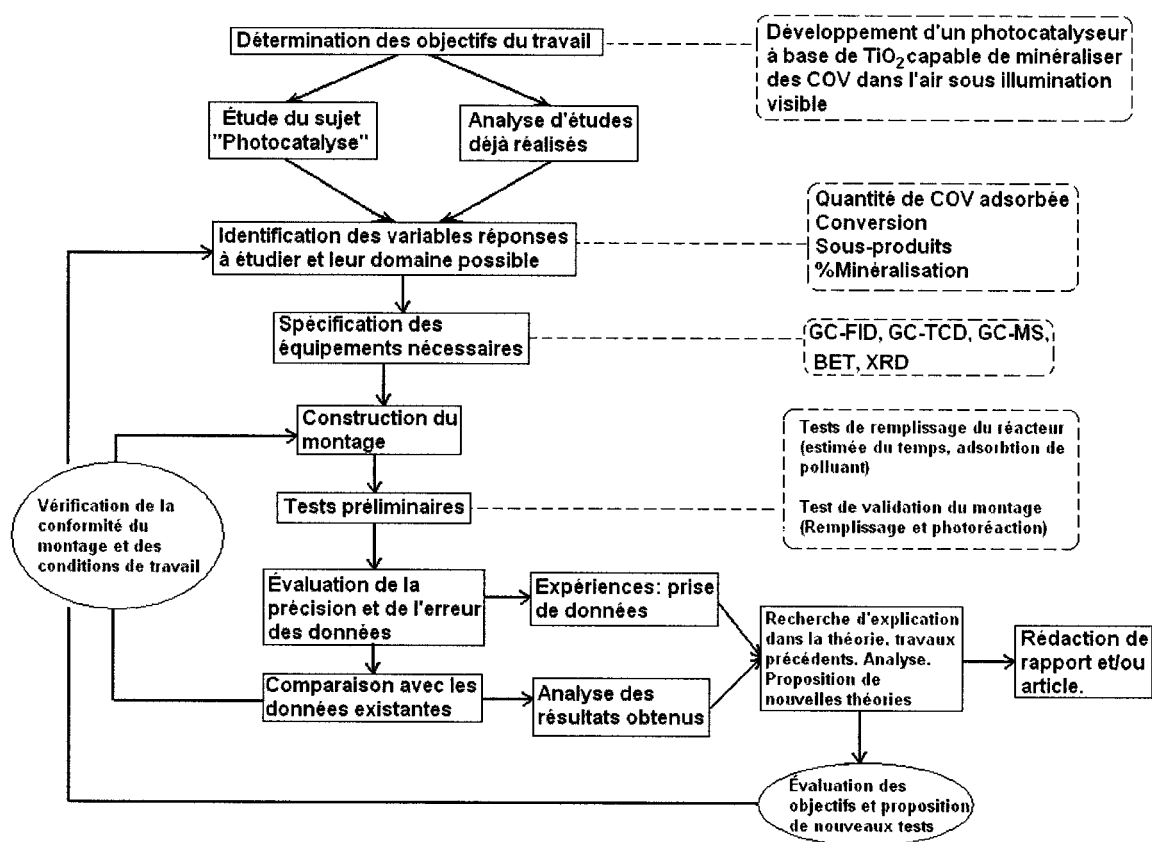


Figure 2.1 : Diagramme illustratif de l'évolution du projet de recherche.

Pour atteindre l'objectif fixé, l'étude a été menée de la façon suivante :

- Initialement, une analyse des travaux publiés a été réalisée. Les études antérieures réalisées au département de génie chimique (Chapuis et al. 2002), ont confirmé la

faisabilité de l'oxydation photocatalytique du n-butanol en utilisant le dioxyde de titane (Degussa P25) en tant que catalyseur et sous illumination d'une lampe fluorescente blanche/visible. Ces recherches ont également exploré la possibilité de modifier la surface du TiO_2 par le dopage avec des oxydes de métaux de transition. Toutefois, les performances obtenues sous lumière visible n'ont pas conduit à une minéralisation complète du contaminant ni dans le cas du TiO_2 pur, fourni par le fabricant, ni dans le cas du TiO_2 modifié.

- Afin de comparer les catalyseurs étudiés (TiO_2 , TiO_2 traité thermiquement, TiO_2 dopé) sur la base des comportements les plus représentatifs de l'activité photocatalytique et dans les limites des méthodes expérimentales de cette étude, les variables réponses à être analysées au cours des expériences ont été établies : quantité de n-butanol adsorbé sur le catalyseur au cours de la période de remplissage du réacteur, conversion de n-butanol, rendement en dioxyde de carbone et formation de produits intermédiaires.
- En tenant compte des informations recueillies et des expériences antérieures, un montage expérimental a été conçu et réalisé. Le montage permet de quantifier l'oxydation photocatalytique en suivant l'évolution des faibles concentrations de COV et des produits de dégradation. Pour l'étude, le n-butanol a été choisi comme COV modèle. Il est utilisé comme référence en olfactométrie et on le retrouve dans l'air intérieur issu de parfums, vernis, colles, etc. Ses caractéristiques sont présentées à l'annexe 1. Le réacteur, pièce centrale du montage, permet de changer les tubes fluorescents (sources lumineuses), de varier le volume réactionnel (temps de séjour) ainsi que la surface illuminée. Comme catalyseur photosensible, on a choisi le TiO_2 Hombikat UV100 pur

ou modifié. Cependant, pour avoir une base de comparaison, on a réalisé aussi des tests avec le TiO_2 Degussa P25.

- Des tests de vérification ont été effectués par la suite pour identifier les limitations du montage expérimental et ainsi établir les conditions opératoires adéquates. Ces tests ont également servi à valider les méthodes choisies pour quantifier le n-butanol adsorbé sur le catalyseur et le dioxyde de carbone dans le courant de sortie du réacteur, ainsi qu'à identifier des produits intermédiaires.
- Subséquemment, pour établir l'importance des rayons UV dans l'oxydation photocatalytique, des expériences ont été réalisées avec différentes sources lumineuses (tubes fluorescents).
- Dans l'optique d'améliorer la performance photocatalytique du TiO_2 , on a eu recours à la modification de la surface catalytique. Le TiO_2 a été soumis à des traitements thermiques et des dopages avec des oxydes de métaux de transition et l'analyse des résultats obtenus a permis de se prononcer au sujet de l'effet de ces méthodes sur l'efficacité de l'oxyde de titane.
- Finalement, l'effet de la variation des conditions opératoires a été étudié ce qui a permis d'identifier les principaux facteurs qui influencent la cinétique de la photocatalyse du n-butanol sous irradiation visible/blanche. Ainsi, des meilleures conditions pour l'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour la purification de l'air intérieur ont été établies.

Chapitre III Procédure expérimentale

3.1 Montage expérimental

Afin d'évaluer l'activité des photocatalyseurs étudiés ainsi que les conditions d'opération sous lesquelles la minéralisation du contaminant sera complète, un montage fonctionnant en continu a été construit (Figure 3.1). Le montage permet de connaître la composition des courants d'entrée et de sortie du réacteur à tout moment et de vérifier le comportement du réacteur au long des expériences grâce à l'analyse, programmée à des intervalles fixes.

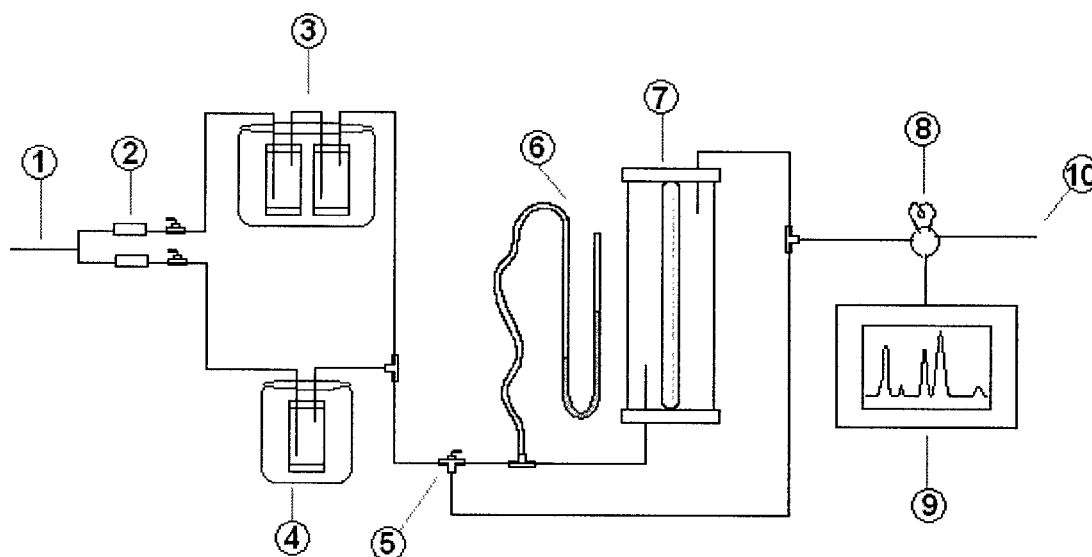


Figure 3.1 : Illustration du montage expérimental. 1) Entrée d'air; 2) Débitmètres massiques; 3) Saturateur; 4) Humidificateur; 5) Déviation du réacteur; 6) Manomètre à eau; 7) Réacteur; 8) Boucle d'injection; 9) GC-FID; 10) Sortie à pression atmosphérique.

3.1.1 Le réacteur

Le réacteur photocatalytique consiste en un tube de pyrex au centre duquel la source lumineuse est placée. Les extrémités du tube sont fermées par des plaques en plexiglas. L'étanchéité est assurée par des disques en caoutchouc. La source lumineuse (tube fluorescent), le thermocouple et les tuyaux d'entrée et de sortie passent à travers les plaques et les disques de caoutchouc (Figure 3.2). Pour éviter l'interférence de rayons lumineux en provenance de l'extérieur, le réacteur est protégé par un plastique noir.

Deux réacteurs de tailles différentes ont été utilisés afin d'évaluer l'influence du temps de résidence ainsi que la surface illuminée sur la performance du procédé. Le tableau 3.1 résume les dimensions des réacteurs testés.

Tableau 3.1 : Dimensions des réacteurs utilisés dans le montage.

	Réacteur 1 (R1)	Réacteur 2 (R2)
Hauteur (cm)	52,0	45,0
Diamètre (cm)	7,5	10,6
Surface illuminée (cm²)	1200	1500
Volume effectif ^a (ml)	1720	3460

a. Volume effectif = Volume du tube – Volume de la lampe.

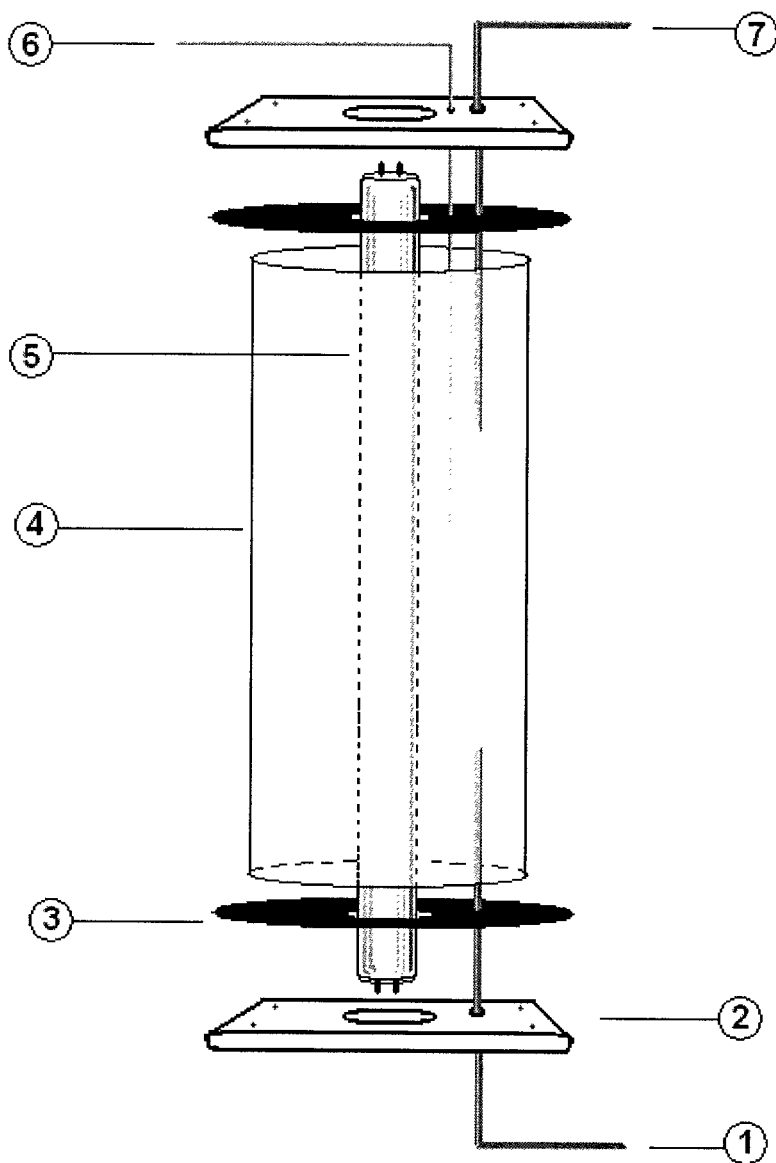


Figure 3.2 : Représentation schématique du réacteur photocatalytique. 1) Entrée de l'air contaminé; 2) Plaque rigide; 3) Disque en caoutchouc; 4) Tube de verre; 5) Source lumineuse; 6) Thermocouple; 7) Sortie du réacteur.

3.1.2 Le catalyseur

À la base d'essais préliminaires, une suspension de catalyseur dans l'eau de 2% en poids (2 g/100 ml d'eau) a été préparée et utilisée pour enduire le catalyseur sur la paroi intérieure du réacteur. Pour assurer une couverture homogène, il faut appliquer le catalyseur plusieurs fois jusqu'à 10 couches successives.

- Lavage du tube de verre

Dans un premier temps, la paroi interne du tube doit être frottée avec une éponge rugueuse et du détergent, et être rincée avec l'eau du robinet. Pour approfondir le nettoyage, le tube est rincé avec de l'acide nitrique 10% volumique. Le rinçage final est alors fait avec de l'eau déionisée. Le séchage est fait sous la hotte pendant 2 heures ou jusqu'à l'obtention d'une masse constante du tube.

- Préparation de la suspension pour enrobage

La poudre est pesée (0,6 g) dans un bécher. La quantité (30 ml) d'eau déionisée nécessaire pour atteindre le pourcentage en poids de catalyseur voulu est additionnée avec un cylindre gradué. Le mélange est ensuite pesé et agité jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène. Typiquement une période d'une heure est suffisante pour obtenir une bonne suspension.

- Enrobage du tube de verre

Pour s'assurer que les couches enduites sur le tube de pyrex soient uniformes et qu'elles ne subissent aucune interférence externe, une des extrémités du tube est fermée

avec un film de plastique dont on vérifie l'étanchéité. Un volume connu de suspension (10 ml) est versé à l'intérieur du tube. La deuxième extrémité du tube est fermée de la même manière que la première. Le tube est mis en position horizontale et tourné continuellement de façon à bien recouvrir l'intérieur. L'excédent de suspension est récupéré et quantifié dans le but d'estimer le poids de catalyseur retenu sur la paroi. Avant de procéder aux couches suivantes, il est important de bien laisser sécher. Les couches additionnelles sont enduites de façon semblable. L'estimation de la quantité de catalyseur déposé, à l'aide du volume de suspension utilisé, est par la suite vérifiée en pesant le tube après l'enrobage. L'agitation de la suspension ne doit pas être arrêtée, au cours de l'étape d'enrobage.

3.1.3 Sources lumineuses

L'activité des catalyseurs photosensibles sous différents types d'irradiation a été évaluée par des tests avec des sources lumineuses ayant des domaines spectraux différents. Pour un même enrobage ($0,20 \pm 0,02$ g), le premier test se déroulait sous les rayons UV. Le tube fluorescent était ensuite changé pour un tube produisant une lumière blanche, et finalement on a utilisé un tube spécialement conçu pour filtrer les rayons ultraviolets (Gold). Le tableau 3.2 résume les caractéristiques de chacune des sources lumineuses. L'annexe 2 présente les spectres d'émission des tubes fluorescents fournis par les fabricants.

Tableau 3.2 : Caractéristiques des sources lumineuses utilisées.

	UV	Blanche	Gold
Marque	Philips	General Electric	Philips
Spécification	F20T12-BL	GE F20T12-PL	F40T12/GO
Puissance	20 W	20 W	40 W
Longueurs d'ondes	340 nm à 400 nm	380 nm à 750 nm	520 nm à 760 nm

3.1.4 Alimentation de n-butanol

Le n-butanol (Laboratoire Mat, pureté supérieure à 99,4 %) est un alcool liquide à température et pression ambiantes. Pour obtenir ce COV en phase gazeuse, un courant d'air pur est barboté à travers le n-butanol se trouvant dans un saturateur en acier inoxydable. La pression de saturation à l'intérieur du saturateur est fonction de la température du saturateur. Celle-ci est maintenue par un bain d'éthylène glycol à $2,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$. À cette température, l'équilibre des phases liquide et vapeur permet d'atteindre une concentration de 1560 ppm_v de n-butanol dans le courant gazeux. Par la suite, le courant saturé de n-butanol est dilué pour obtenir un courant d'alimentation contenant 580 ppm_v (0,058%vol.) de n-butanol. Les équations utilisées pour le calcul de la pression de saturation sont présentées à l'annexe 3.

Le débit du courant d'air de dilution et celui du courant d'air passant par le saturateur (n-butanol) sont contrôlés par des débitmètres massiques (voir figure 3.1). Les courbes de calibration sont présentées à l'annexe 4. Ainsi disposés, les débitmètres

permettent d'effectuer des expériences soit avec un débit total fixe et différentes concentrations de n-butanol ou avec une concentration donnée mais plusieurs débits.

Les quantités de COV dans l'air à l'intérieur des bâtiments sont habituellement faibles d'où l'intérêt de travailler avec une alimentation peu concentrée en n-butanol. La concentration de 580 ppm_v a été choisie en fonction des limitations d'analyse du GC-FID. Celui-ci ne permet pas des lectures inférieures à 10 ppm_v de n-butanol. Pour des très faibles concentrations, le suivi du n-butanol et de ses sous-produits n'a pas été possible.

3.2 Méthodes analytiques

Deux types d'analyses ont été menées au long de cette étude : celles qui ont pour fin de caractériser les catalyseurs photosensibles et celles qui permettent l'évaluation de la performance du procédé photocatalytique.

Les photocatalyseurs utilisés ont été caractérisés par leur surface spécifique (SS) déterminée par la méthode BET et par leur structure cristalline obtenue par diffraction de rayons X (XRD). Les mesures des surfaces spécifiques ont été obtenues à partir de la méthode du point unique avec un mélange gazeux composé de 30% d'azote et 70% d'hélium sur l'appareil FlowSorb 2300 de la compagnie Micromeritics. L'annexe 5 explique cette méthode.

L'analyse de l'effluent a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse. La chromatographie est une technique analytique de séparation d'un mélange basée sur la migration différentielle des solutés dans une colonne chromatographique. Les temps de rétention résultant de l'entraînement différentiel des solutés dilués dans la phase mobile permet leur identification. Les temps de rétention des solutés sont proportionnels à leurs propriétés intrinsèques tel la taille et la structure, mais également à leur affinité avec la phase stationnaire.

Lorsque les solutés sortent de la colonne, un détecteur enregistre un signal à leur passage et sous forme d'un pic traduit la concentration qui est fonction de l'aire délimitée par le pic.

Il existe différents types de détecteurs dont l'utilisation dépend de facteurs tel que la sensibilité et la précision nécessaire, la compatibilité des composés à analyser avec la technique de détection ainsi que sur l'investissement économique disponible. Le détecteur à ionisation de flamme (FID) est le plus couramment utilisé pour sa sensibilité et sa grande facilité d'utilisation. Les ions formés par la combustion des solutés sont collectés par des électrodes et le courant qui en résulte est transformé en tension qui génère ensuite le signal chromatographique converti en concentration par l'intermédiaire d'équations obtenues par calibration.

L'appareil utilisé pour connaître l'évolution des concentrations du réactif et des sous-produits lors des expériences est le 5890 A Gas Chromatograph Hewlett-Packard équipé d'une colonne 10 % Carbowax 20 M sur 80/100 Chromosorb WAW maintenue à

100°C. Le détecteur à ionisation de flamme est maintenu à 130°C. L'hélium est utilisé comme gaz porteur. L'effluent gazeux provenant du réacteur est introduit dans le courant du gaz porteur à l'aide d'une boucle d'échantillonnage (2ml).

3.3 Identification des produits intermédiaires et du CO₂

Des échantillonnages du courant de sortie du réacteur en régime permanent ont été réalisés à quelques reprises avec l'objectif d'identifier des sous-produits formés au cours des réactions dont l'analyse sur le GC-FID ne permettait pas l'identification. Ces échantillons furent analysés par chromatographie gazeuse, mais en utilisant un spectromètre de masse comme détecteur (GC-MS Varian Saturn II)¹. L'hélium a été utilisé comme gaz porteur. La colonne DB-5 a été soumise à un gradient de température allant de -50°C à 160°C, à un taux de 4°C/min, tandis que l'injection passait de -37°C à 150°C. Plus sensible, le spectromètre fournit des résultats avec une sélectivité supérieure. En contre partie, il rend le procédé analytique plus onéreux.

La minéralisation du COV est évaluée par la quantité de CO₂ formé par la réaction. Le détecteur de type FID (Flame ionization detector) ne permet pas la quantification du dioxyde de carbone. Bien que les bilans de matière, à partir du mécanisme réactionnel proposé et des produits intermédiaires identifiés, peuvent en régime permanent conduire

¹ Par Richard François Caron, Ingénieur de projets, ODOTTECH.

à la quantification par bilan du dioxyde de carbone, des analyses complémentaires ont été réalisées. Pour certaines expériences, des analyses chromatographiques avec un détecteur de conductivité thermique (TCD) ont été effectuées.

Le détecteur à conductivité thermique est robuste mais peu sensible. Ce type de détecteur est formé de deux compartiments dans lesquels des filaments métalliques fins sont parcourus par un courant électrique. Les filaments chauffés électriquement sont refroidis selon la conductivité thermique du gaz qui les entoure. Un des compartiments est alimenté uniquement par le gaz porteur, le second par le gaz porteur amenant, selon les temps de rétention, des solutés. Le signal du détecteur est basé sur la différence des conductivités entre les deux courants gazeux.

Le gaz porteur utilisé pour ces analyses était encore une fois l'hélium. Le four opérait à 50°C tandis que le port d'injection ainsi que le détecteur étaient maintenus à 100°C. Pour la séparation, la colonne utilisée contenait du PORAPAK Q. L'analyse de l'air pur qui alimente le montage était effectuée en premier lieu et ensuite celle du courant de sortie du réacteur. Par soustraction, il est possible d'obtenir la quantité de CO₂ générée par la réaction photocatalytique.

3.4 Préparation des catalyseurs dopés

Les résultats obtenus auparavant par des recherches réalisées au département de génie chimique de l'École Polytechnique de Montréal (Chapuis et al. 2002), ont

contribué au choix des oxydes de métaux de transition pour le dopage du TiO₂ Hombikat UV100. Reconnus pour leur capacité d'élargir le domaine d'adsorption des longueurs d'ondes des semiconducteurs, les oxydes de fer, de cuivre et d'argent, utilisés antérieurement pour le dopage du TiO₂ Degussa P25, n'ont pas, cependant, amélioré son efficacité. Outre les oxydes mentionnés, on a choisi pour le dopage du TiO₂ Hombikat UV100 l'oxyde de cérium susceptible d'augmenter la stabilité thermique de la phase anatase du TiO₂. De plus, le palladium a été choisi pour son importante activité lors des procédés d'oxydation thermique.

Les dopages du catalyseur Hombikat UV100 ont été réalisés par une méthode de coprécipitation développée par Mme. Jitka Kirchnerová, Ph.D. Les étapes de cette procédure sont les suivantes :

- Préparation de la suspension initiale ou précurseur

Les oxydes des métaux de transition sont introduits sous forme de nitrates étant donné leur grande solubilité et leur température de décomposition inférieure à 300°C. Dans 50-60 mL d'une solution aqueuse (eau déionisée) contenant les nitrates, 10 g de TiO₂ Hombikat UV100 sont additionnés et mélangés pendant 15 minutes. Durant cette période 10 ml d'une solution contenant 0,8-1,0 g d'urée est ajoutée. La suspension est ensuite réchauffée à une température inférieure au point d'ébullition (~80°C) et maintenue sous agitation à cette température pendant 3 heures pour permettre l'hydrolyse de l'urée ce qui facilitera la précipitation du dopant sur les particules de TiO₂. Finalement, la suspension est refroidie à la température ambiante.

- Congélation des gouttelettes

La suspension est versée lentement dans un Dewar d'une capacité de 2L rempli d'azote liquide. Cette procédure est faite de telle façon que les gouttelettes de suspension soient bien réparties à la surface de l'azote liquide afin d'éviter la formation d'agglomérats. Par filtration les gouttelettes congelées sont alors retirées du Dewar.

- Cryodessication (freeze-drying)

L'étape de freeze-drying qui doit conserver la répartition des composants tel qu'elle était dans la suspension est complétée dans un lyophilisateur Labconco Lyph.Lock 4.5 équipé d'un piège réfrigéré à environ -75°C et d'une pompe à vide Leybold D8 qui assure une pression résiduelle de 0,5 à 1,0 Pa. Le piège réfrigéré permet de condenser et de capter les vapeurs du solvant (eau) résultant de la sublimation. Pour éviter la fusion du solvant la vitesse à laquelle le solvant est éliminé par sublimation doit être supérieure à la vitesse à laquelle la masse congelée absorbe la chaleur ambiante. Même pour des petites quantités, cette étape peut durer approximativement 48 heures.

- Traitement thermique

Finalement, la fine poudre obtenue après la sublimation du solvant (eau) est calcinée à la température choisie. Cette température est atteinte par chauffage à un taux de 2°C par minute.

Les sels employés dans la préparation des photocatalyseurs sont présentés au tableau 3.3 de même que la concentration des ions résultant des dopages et la surface spécifique (SSA) des poudres obtenues. Les quantités de dopants utilisées ont été établies à partir

des résultats présentés par Chapuis et al. (2002) et par Choi et al. (1994) qui suggèrent que des concentrations trop élevées de ions métalliques (supérieures à 1% atomique) peuvent favoriser la recombinaison des charges à la surface du catalyseur.

Tableau 3.3 : Propriétés des catalyseurs à base de TiO₂ sans dopage et dopés (calcinés à 350°C pendant 2,5 heures).

Catalyseurs	Sel précurseur	SS (m ² /g)
P25^a	-	50
P25 traité à 350°C	-	50
P25-0.1 % Fe	Fe(NO ₃) ₃ 9 H ₂ O - Aldrich, 98%	50
P25-0.1 % Ce	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ - Aldrich, 98%	49
UV100^a	-	300
UV100 traité à 350°C	-	116
UV100 traité à 400°C^b	-	104
UV100 traité à 700°C^c	-	39
UV100-0,03 % Fe	Fe(NO ₃) ₃ 9 H ₂ O - Aldrich, 98%	121
UV100-0,05 % Fe		116
UV100-0,1 % Fe		131
UV100-0,1 % Cu	Cu(NO ₃) ₂ 2,5 H ₂ O - Omega, 98%	150
UV100-0,1 % Ag	AgNO ₃ - Omega, 99,9%	126
UV100-0,1 % Ce	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ - Aldrich, 98%	119
UV100-0,05 % Pd	Pd(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O - Aldrich	108

a. Comme fournit par le fabricant.

b. Échantillon calciné à 400°C pendant 2h.

c. Échantillon calciné à 700°C pendant 2h.

3.5 Déroulement des expériences

Les expériences photocatalytiques du n-butanol se sont déroulées à température et pression ambiantes afin de reproduire les conditions existantes à l'intérieur des bâtiments.

Plus qu'une trentaine d'heures est nécessaire pour mener à terme une expérience qui débute par l'enrobage du tube de pyrex, comme expliqué précédemment, et se finalise par le régime permanent de la réaction photocatalytique en passant par la purge et le remplissage du réacteur.

- Préparation du réacteur

La lampe UV doit être introduite avec précaution dans le tube formant le réacteur pour ne pas toucher aux parois enduites de catalyseur. Le réacteur est fermé, fixé sur le support et le thermocouple est mis en place. Pour détecter la présence de fuites le réacteur est pressurisé avec de l'air pur. Ensuite, le réacteur est purgé durant 2,5 heures, à un débit de 40 mL/min d'air pur avec une illumination UV. Puis pendant 30 minutes le réacteur est encore purgé sans illumination.

Cette procédure a été développée afin d'assurer la reproductibilité dans la quantité adsorbé du n-butanol et son oxydation photocatalytique subséquente. Elle s'est avérée nécessaire pour établir l'état de la surface du catalyseur toujours dans les mêmes conditions. Cette étape semble être essentiel au nettoyage du catalyseur avant son

utilisation et elle précède chaque test indépendamment de la lampe utilisée (UV, blanche ou Gold).

- Remplissage du réacteur et réaction

Avant de débiter les expériences, il est primordial de s'assurer que les températures du bain du saturateur et de l'humidificateur se maintiennent constantes, soit $2,0 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ et $15 \pm 1^{\circ}\text{C}$ respectivement. Le courant de sortie du saturateur doit être dilué 2,7 fois pour obtenir la concentration de n-butanol désirée, c'est-à-dire, 580 ppm_v. La concentration du courant d'entrée est vérifiée par une analyse chromatographique. Le remplissage débute en ouvrant les vannes d'entrée et de sortie du réacteur. L'échantillonnage du courant de sortie pour le GC est ajusté à des intervalles de 10 minutes. Pour s'assurer que la concentration dans le réacteur est identique à celle de l'alimentation, un nouveau court-circuit est fait. Finalement, la lampe est allumée et la réaction commence. L'acquisition de données de la composition des effluents est fait jusqu'à l'obtention du régime permanent.

3.5.1 Tests préliminaires

Pour vérifier le bon fonctionnement du montage, quelques expériences sans illumination et avec rayons visibles (lampe blanche), ont été réalisées avec une concentration de 580 ppm_v de n-butanol. En conséquence, les limitations d'analyse ont pu être confirmées.

3.5.1.1 Estimation du temps de remplissage du réacteur

La première étape de chaque expérience est le remplissage du réacteur afin de saturer le catalyseur enduit sur le tube de pyrex. Le faible débit d'alimentation utilisé au cours des expériences permet de supposer que le photoréacteur se comporte comme un CSTR (Continuous stirred tank reactor), c'est-à-dire un réacteur parfaitement mélangé où la concentration dans le courant de sortie du réacteur est considérée comme étant la même que celle à l'intérieur. De ce fait, le temps de remplissage théorique du réacteur est calculé à partir du bilan de matière en régime transitoire en supposant qu'il n'y a ni réaction ni d'adsorption sur le catalyseur :

$$t = -\tau \ln \left(\frac{C_{ao} - C_a}{C_{ao}} \right) = -\tau \ln(x) \quad (3.1)$$

Le tableau 3.4 compare les temps de remplissage des deux réacteurs sans catalyseur en supposant que 99,9 % de la concentration d'entrée est retrouvée à la sortie.

Tableau 3.4 : Remplissage des réacteurs en absence de catalyseur à température et pression ambiantes.

	Réacteur 1 (R1)	Réacteur 2 (R2)
Volume (ml)	1720	3460
Débit (ml/min)	47	47
Temps de résidence (h)	0,61	1,23
Temps de remplissage (h)	4,2	8,5

L'évolution de la concentration de n-butanol à la sortie de chaque réacteur (voir figure 3.3) confirme la prédiction faite par l'équation de bilan de matière 3.1.

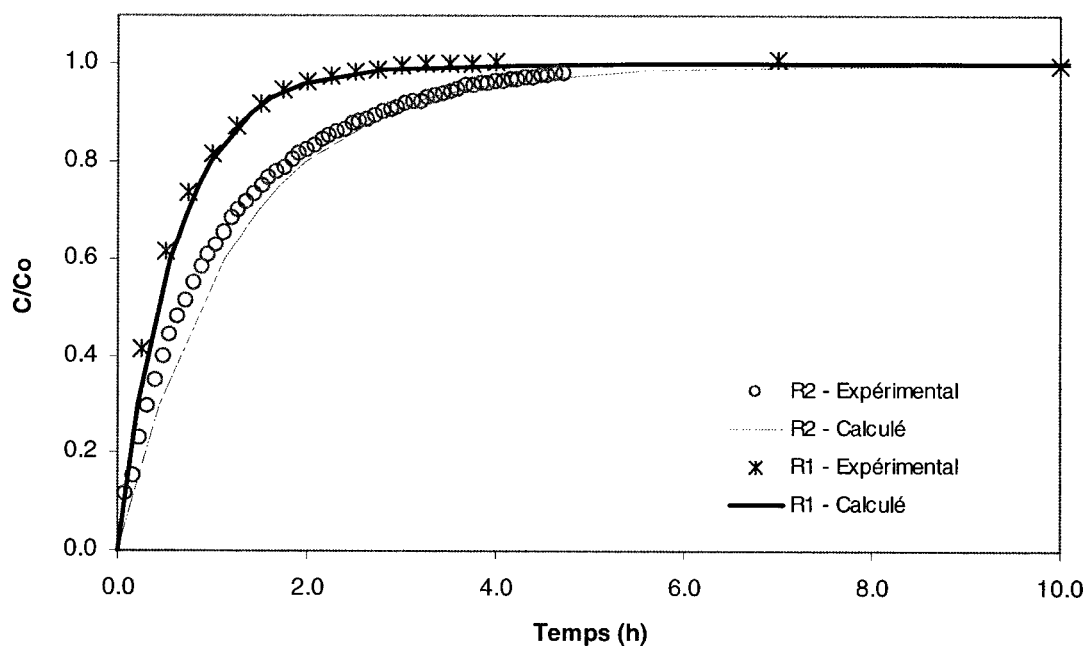


Figure 3.3 : Remplissage des réacteurs sans photocatalyseur avec un courant de 47 ml/min et 580 ppm_v de n-butanol à température et pression ambiantes (T=26°C et P=1 atm).

3.5.1.2 Adsorption de n-butanol

La quantité de n-butanol adsorbée sur le TiO_2 au cours du remplissage du réacteur dans l'obscurité, c'est-à-dire sans irradiation lumineuse, donc sans réaction, a été évaluée à partir de la différence entre le nombre de moles contenues dans le courant de sortie du réacteur sans catalyseur et le nombre de moles contenues dans le courant de sortie du réacteur enduit de TiO_2 dans la même période de temps Δt , nécessaire pour atteindre le régime permanent.

Pour estimer la quantité totale (en phase gazeuse et adsorbée) de n-butanol dans le réacteur lorsque le régime permanent est atteint, une fonction d'intégration MATLAB a été utilisée. À partir des données expérimentales prises au cours de la période de remplissage, la fonction TRAPZ estime la surface en dessous de chacune des courbes. La différence entre les deux surfaces (figure 3.4) équivaut à la quantité de n-butanol adsorbée sur le catalyseur.

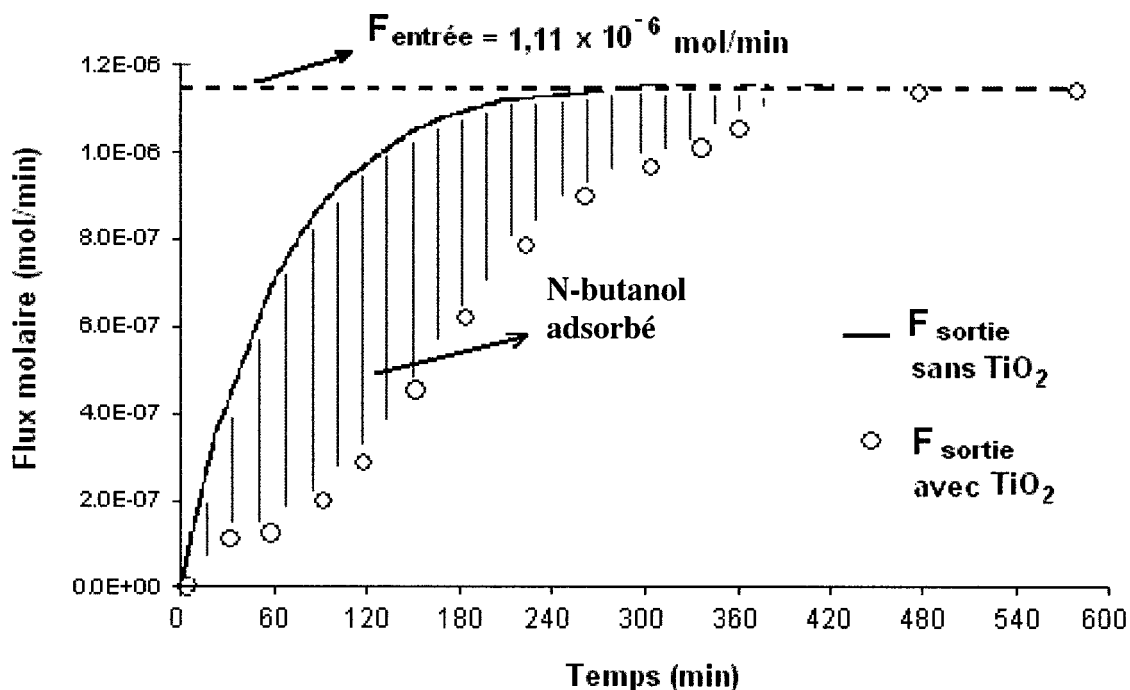


Figure 3.4 : Estimation de la quantité de n-butanol adsorbé à la surface du catalyseur ($[\text{n-butanol}]_0 = 580 \text{ ppm}_v$).

Lors d'une première série de tests avec le TiO_2 Hombikat UV100, une différence de 53 % de la quantité de n-butanol adsorbée est observée au cours de la période de remplissage du réacteur entre un test et l'autre, pour le même enrobage et les mêmes conditions d'alimentation (580 ppm_v , 47 ml/min). Cette observation signale la présence de contaminants à la surface du TiO_2 ce qui réduit le nombre de sites disponibles. Cette diminution de la capacité du photocatalyseur peut nuire à la comparaison d'un même enrobage sous différents types de rayonnement. Pour cette raison, la purge sous illumination ultraviolette avant chaque expérience a été introduite afin d'éviter ce type

d'inconvénient. Toutefois, malgré les effets positifs de la purge sous lampe UV, des tests ont démontré que pour un même enrobage utilisé à plusieurs reprises, la désactivation peut devenir irréversible. En effet après 120 heures de test, lors duquel 340 L de courant d'air contaminé avec 0,196 L de n-butanol gazeux sont passés par le réacteur, une section jaunâtre de 35,4 cm² à l'extrémité de sortie du réacteur a été aperçue, soit 3% de la surface totale enrobée.

À partir de nouveaux enrobages de Hombikat UV100, purgés auparavant sous irradiation ultraviolette, les essais furent repris pour la même quantité de TiO₂ enduite sur la paroi du réacteur ($0,20 \pm 0,02$ g). Le tableau 3.5 montre les résultats obtenus. Pour des enrobages distincts, la quantité de n-butanol adsorbée dans chacun des essais illustre l'efficacité de la méthode d'enrobage et la reproductibilité de l'étape d'adsorption lorsque menée avec des conditions semblables.

Tableau 3.5 : Adsorption de n-butanol à un débit de 47 ml/min et 580 ppm_v sur le TiO₂ Hombikat UV100 ($0,20 \pm 0,02$ g_{TiO2}) enduit sur le réacteur 1 (S=0,12 m²).

	Quantité de n-butanol adsorbée (mol/gTiO ₂)	
	Après 1 ^{ère} . purge	Après 2 ^e . purge
Cas 1	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
Cas 2	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$

3.5.1.3 Caractérisation des produits intermédiaires

À travers cette étude, quatre principaux produits intermédiaires de la réaction photocatalytique ont été quantifiés alors que des traces d'un cinquième produit furent détectées. En quantité généralement supérieure, le butanal a été identifié auparavant par les recherches faites par Chapuis et al. (2002), Benoît-Marquié et al. (2000) et Peral et Ollis (1992). Il est considéré comme étant le premier intermédiaire dans la séquence de photooxydation du n-butanol. Les pics chromatographiques précèdent le butanal correspondent, dans l'ordre, à l'éthanal et au propanal. Ils ont été aperçus dans certaines expériences mentionnées précédemment. L'identification a été réalisée par chromatographie gazeuse avec un détecteur FID sur la base des temps de rétention. La quantification a été réalisée à l'aide de mélanges préparés dans des sacs de Tedlar (voir annexe 6 pour la calibration du GC-FID).

Les quatrième et cinquième produits intermédiaires ont été surnommés tr 2,85 et tr 0,75, respectivement, et pour leur identification différents alcools et même l'acide butanoïque identifié par Benoît-Marquié et al. (2000) ont été injectés dans le GC, mais sans succès. Chapuis et al. (2002) et Benoît-Marquié et al. (2000) ont également aperçu le dénommé tr 2,85 entre le signal chromatographique du n-butanol et celui du butanal, mais aucun composé n'a pu lui être assigné. D'autre part, le tr 0,75 est le sous-produit avec le temps de rétention le plus court et sa présence est observée particulièrement lors des réactions qui ont atteint des conversions élevées (réaction avec lampe UV).

Pour une analyse plus sensible, des échantillons ont été analysés avec le GC-MS. Les résultats suggèrent que le tr 2,85 correspond au crotonaldéhyde (C_4H_6O). De plus, l'analyse a permis de noter la présence de deux composés dont la masse atomique élevée aurait empêché leur identification par GC-FID à $100^\circ C$: le 2,4 hexadien-1-ol ($C_6H_{10}O$) et le 2-ethyl-2-hexanal ($C_8H_{14}O$). La figure 3.5 montre les signaux obtenus à la sortie du GC-FID et ceux du GC-MS.

Ces intermédiaires sont probables dû aux réactions d'aldolisation qui peuvent se produire sur un catalyseur basique. La condensation d'un aldéhyde ou la réaction entre deux composés carbonyles forme une nouvelle liaison C-C dans un produit qui est à la fois un alcool et un aldéhyde, un aldol. Toutefois, les sous-produits générés par la possible condensation de butanal et l'aldolisation mixte de l'éthanal et du propanal, 2-ethyl-2-hexanal (P.E.= $175^\circ C$) et le 2,4 hexadien-1-ol (P.E.= $180^\circ C$), respectivement, possèdent des points d'ébullition élevés. Il est probable qu'ils sont restés piégés dans la colonne.

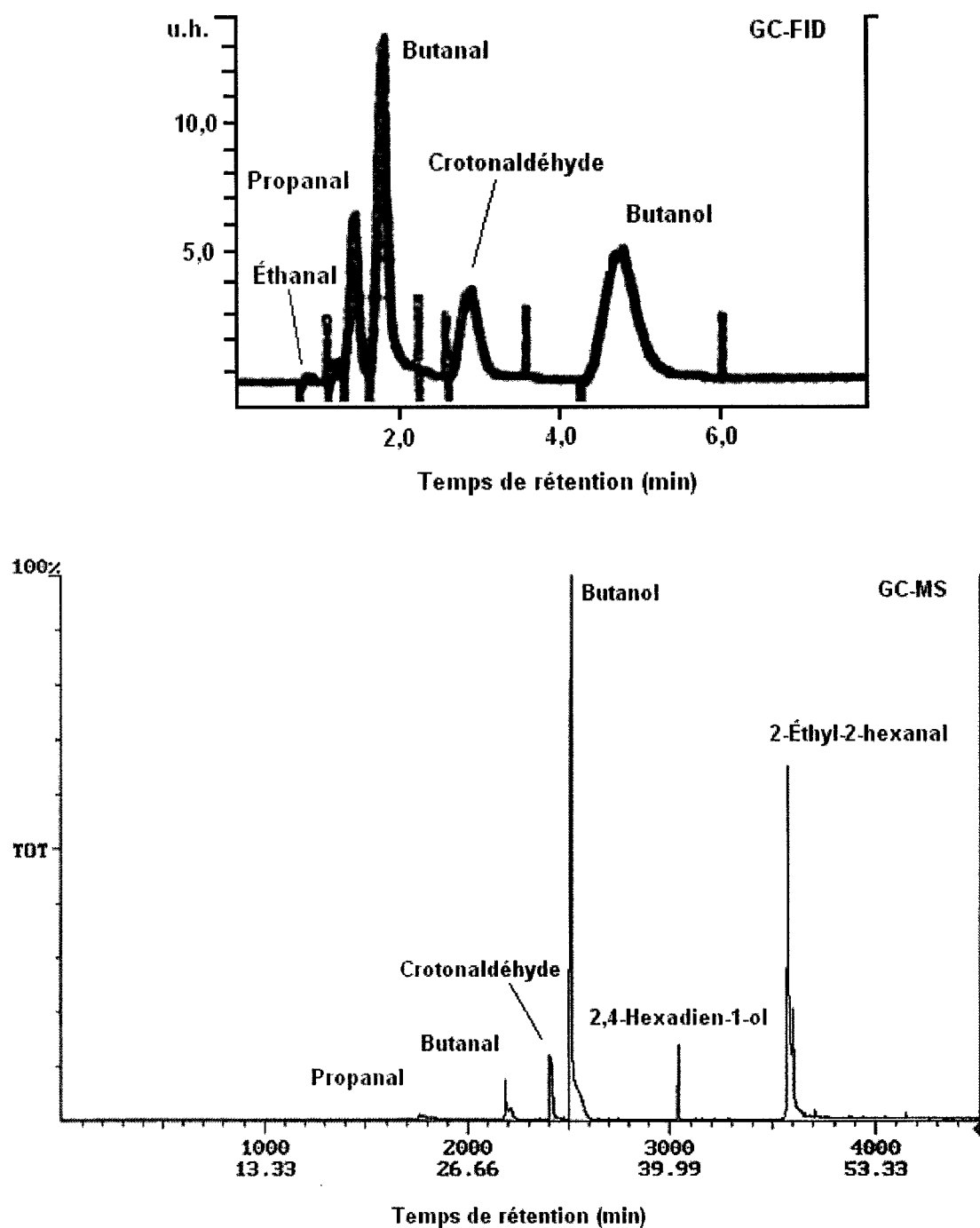
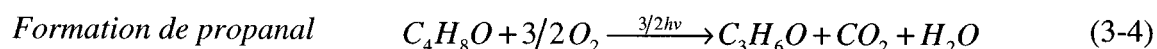
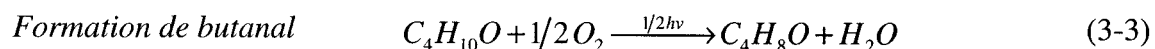
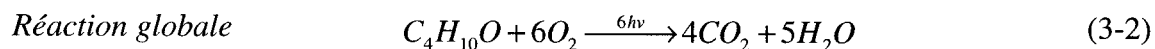


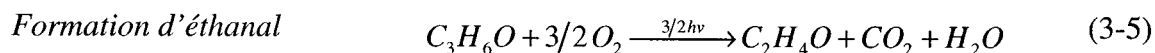
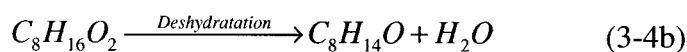
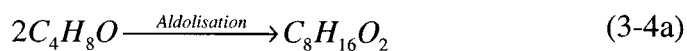
Figure 3.5 : Chromatogramme du courant gazeux de sortie du réacteur photocatalytique obtenu lors de la dégradation de 580 ppm_v de n-butanol sous illumination visible (blanche).

3.5.1.4 Mécanisme de réaction

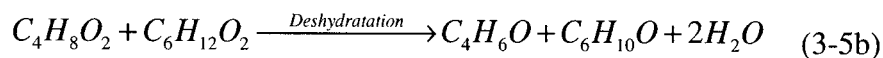
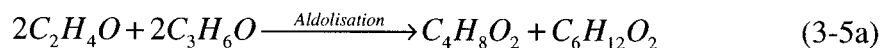
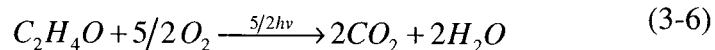
Selon les recherches précédentes sur l'oxydation photocatalytique du n-butanol gazeux (Chapuis et al. 2002, Benoît-Marquié et al. 2000, Peral et Ollis, 1992) et les informations recueillies¹ les équations 3-2 à 3-6 proposent la séquence des réactions par lesquelles le n-butanol est consommé et les produits intermédiaires oxydés, à leur tour, pour aboutir finalement au dioxyde de carbone et à l'eau. Les équations 3-4a, 3-4b et 3-5a, 3-5b suggèrent des mécanismes de formation des produits intermédiaires par aldolisation des aldéhydes issus des étapes considérées principales (équations 3-2 à 3-6) dans le procédé d'oxydation photocatalytique du n-butanol.



Condensation aldolique



¹ www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a01_321/sect4.html (2003).

Condensation aldolique*Minéralisation finale*

En débutant les expériences par le remplissage du réacteur avec l'air contenant du n-butanol, la surface catalytique disponible se retrouve saturée de n-butanol au moment de l'illumination. Conséquemment, les concentrations de produits intermédiaires à la sortie du réacteur atteignent d'abord un maximum et tendent par la suite vers une concentration d'équilibre. Lorsque le régime permanent est atteint, un équilibre d'adsorption compétitive s'installe entre le n-butanol et ses produits intermédiaires. Le n-butanol qui a une plus grande affinité pour le TiO_2 que les produits intermédiaires limite alors leur oxydation subséquente. Cependant, si la concentration d'entrée du n-butanol est suffisamment faible et que l'intensité lumineuse est appropriée, il est possible que même tous les produits intermédiaires s'oxydent. La figure 3.6 illustre l'évolution des produits intermédiaires et du n-butanol au cours de la photocatalyse sous illumination visible (lampe blanche). L'apparition séquentielle des divers produits intermédiaires vérifie l'hypothèse du mécanisme proposé.

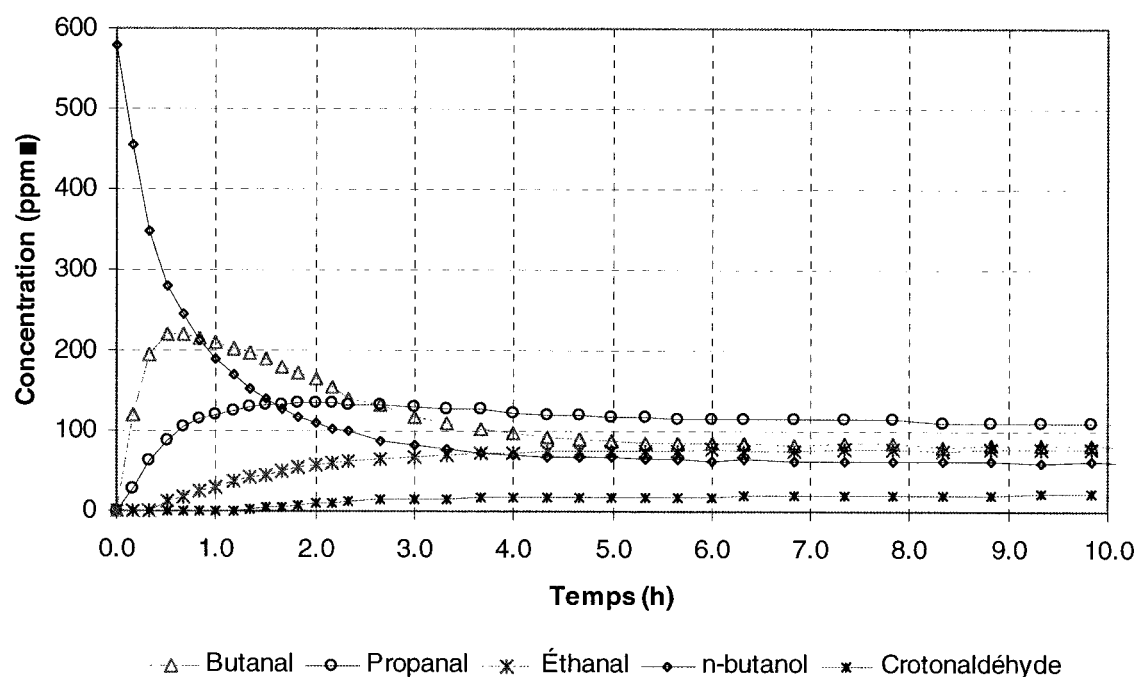


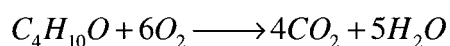
Figure 3.6 : Profils de concentration du n-butanol et des produits intermédiaires au cours de l'oxydation photocatalytique avec Hombikat UV100 sous lampe blanche ([n-butanol]₀=580 ppm_v , Q=47 ml/min, S=0,12 m²).

3.5.1.5 Estimation du rendement en CO₂

La quantité de dioxyde de carbone produite au cours de chaque expérience est évaluée à partir du mécanisme de réaction proposé dans ce travail. Le bilan de matière est réalisé avec les produits intermédiaires qui ont pu être quantifiés à l'aide de calibrations.

Pour simplifier les calculs, le bilan est fait sur les carbones (C). La concentration de carbones en régime permanent à la sortie du réacteur correspond à la différence entre le maximum de carbones qui sont produits si l'oxydation photocatalytique est complète (tout le n-butanol est minéralisé) et les carbones qui sont quantifiés lors des expériences sous forme de produits intermédiaires et n-butanol non dégradé.

Ainsi, pour une minéralisation totale (100%) d'une concentration de n-butanol à l'entrée du réacteur de 580 ppm_v on a :



$$580 \text{ ppm}_v C_4 = 4 \times 580 \text{ ppm}_v \rightarrow 2320 \text{ ppm}_v C = 2320 \text{ ppm}_v CO_2$$

Si on aperçoit des carbones sous forme de n-butanol non dégradé et de produits intermédiaires qui n'ont pas été oxydés à la sortie du réacteur, en régime permanent, la minéralisation est partielle et la quantité de CO₂ est alors :

$$C_{CO_2} = 2320 - (4 \times C_{C_4H_{10}O} + 4 \times C_{C_4H_8O} + 4 \times C_{C_4H_6O} + 3 \times C_{C_3H_6O} + 2 \times C_{C_2H_4O}) \quad (3-7)$$

et le rendement en CO₂ :

$$\%CO_2 = \frac{C_{CO_2}}{2320 \text{ ppm}_v} \times 100 \quad (3-8)$$

Ce calcul ne tient pas compte du composé tr 0,75, qui n'a pas été identifié, ni de l'ethyl-2-hexanal et le 2,4 hexadien-1-ol puisqu'ils n'ont pu être quantifiés. Pareillement, le crotonaldéhyde n'a pas été quantifié expérimentalement. Cependant, sa concentration a été estimée à partir de la proportion du signal chromatographique par rapport au butanal puisqu'ils possèdent le même nombre de carbones :

$$C_{C_4H_6O} = \frac{\text{signal}_{C_4H_6O}}{\text{signal}_{C_4H_8O}} \times C_{C_4H_8O} \quad (3-9)$$

Des analyses de dioxyde de carbone à la sortie de certaines expériences ont été réalisées avec le GC-TCD (voir annexe 7). Les résultats obtenus confirment les quantités estimées de CO₂ par le bilan de carbone, comme illustré au tableau 3.6.

Tableau 3.6 : CO₂ produit par photocatalyse de n-butanol sur TiO₂.

Illumination	Concentration de n-butanol (ppm_v)	Conversion de n-butanol, x	CO₂ calculé (%)	CO₂ analysé (%)	Écart (%)
UV	580	100	100	99	1
Visible/blanche	580	96	65	57	14
Visible/blanche	290	93	57	47	21

La différence entre la valeur calculée et celle analysée repose principalement sur la surévaluation des concentrations des produits intermédiaires par les calibrations comme

présentées à l'annexe 6. D'autre part, l'erreur est également issue de la concentration des produits intermédiaires qui n'ont pas été analysés ainsi que de l'estimation du crotonaldéhyde qui n'a pu être vérifiée.

3.5.1.6 Vérification du montage

Pour évaluer le fonctionnement du montage, une première expérience a été réalisée avec 0,15g de TiO_2 Degussa P25. Pour une alimentation de 54 ml/min et 580 ppm_v de n-butanol le temps de remplissage du réacteur (R2), a été d'environ 9 heures. Ensuite le tube fluorescent a été allumé. Dans ces conditions, la perte de charge du montage est très faible, soit 8 cmH₂O (8 Pa).

Le régime permanent de la photocatalyse sous irradiation visible (blanche) a été observé après 3 heures; 95% du n-butanol alimenté a été dégradé.

Les principaux produits intermédiaires identifiés par chromatographie gazeuse correspondent au butanal (135 ppm_v), au propanal (163 ppm_v), à l'éthanal (197 ppm_v) et au crotonaldéhyde (14 ppm_v). La teneur des produits intermédiaires en régime permanent a permis d'estimer un rendement en CO_2 de 46%. Ces résultats avec TiO_2 Degussa P25 serviront de point de référence pour la suite de l'étude expérimentale.

3.5.2 Plan expérimental

Les expériences d'évaluation de l'activité des photocatalyseurs dans la dégradation du n-butanol comportent plusieurs variables affectant l'efficacité du procédé. Les variables réponse étudiées seront la quantité de n-butanol adsorbée, la conversion, la présence et la quantité de sous produits ainsi que la minéralisation, c'est-à-dire le rendement en CO₂.

La figure 3.7 schématise les variables composant chaque expérience et leurs modalités établies dans le cadre de cette recherche.

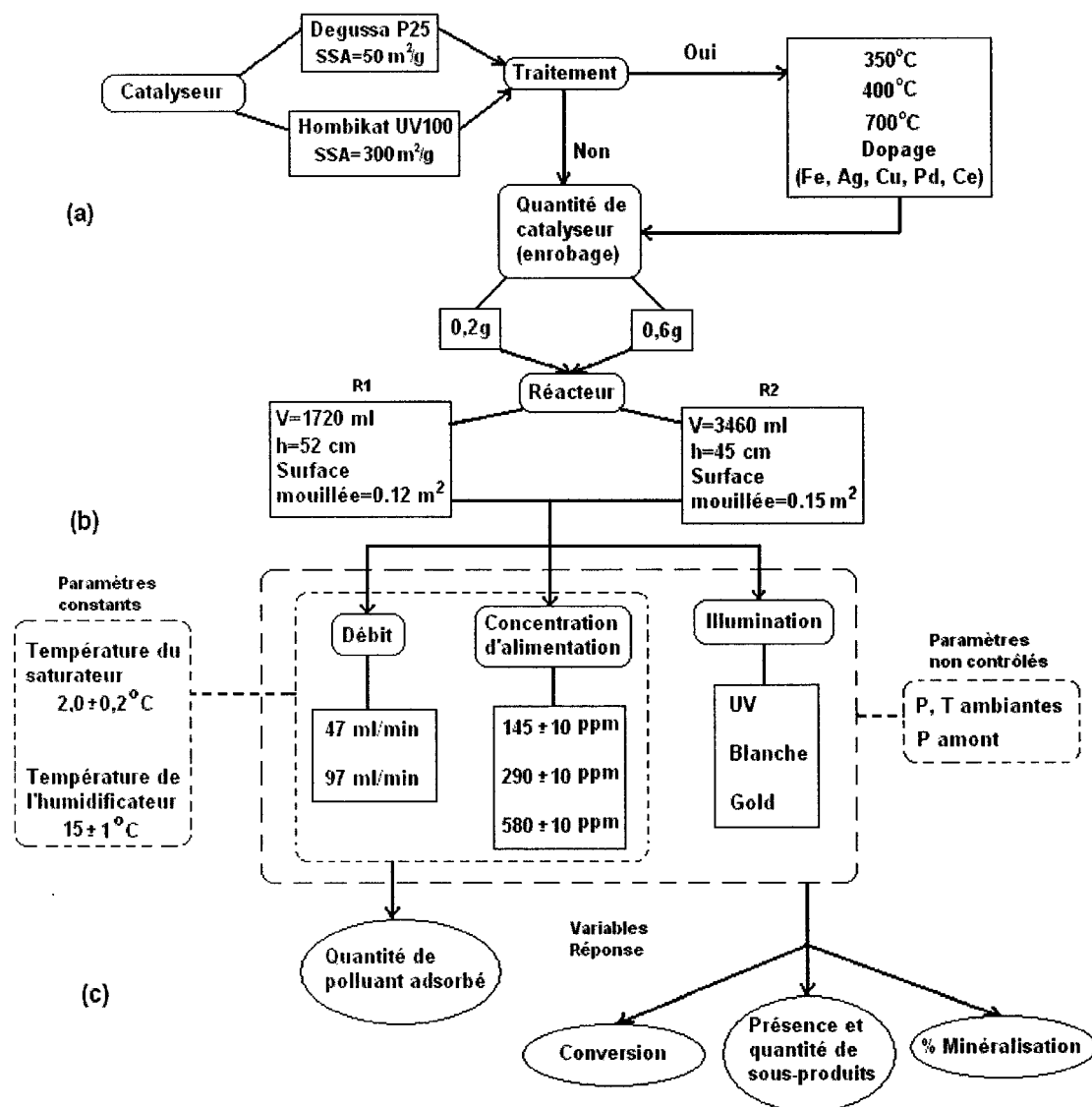


Figure 3.7 : Facteurs qui caractérisent chaque expérience. (a) Préparation du montage; (b) Déroulement de l'expérience; (c) Résultats évalués.

Chapitre IV Résultats et discussions

4.1 Influence des sources lumineuses

L'activité photocatalytique du TiO_2 Hombikat UV100 a été évaluée sous différents domaines spectraux. Pour chaque tube fluorescent testé, le catalyseur a été initialement saturé avec n-butanol pour ensuite être irradié.

Le tableau 4.1 montre les résultats obtenus en régime permanent pour les tests réalisés avec chaque type d'illumination.

Tableau 4.1 : Photoxydation dans l'air humide ($1,1 \pm 0,1$ %) de n-butanol à 47 ml/min et 580 ppmv pour le réacteur 1 ($S=0,12 \text{ m}^2$) enduit de $0,20 \pm 0,02 \text{ g}$ de TiO_2 Hombikat UV100.

Source lumineuse		Conversion (%)	Minéralisation estimée (%)
UV Philips F20T12-BL (26°C, 100,6kPa)	Adsorption suivie d'illumination	100	100
Blanche GE F20T12-PL	Adsorption suivie d'illumination	89	48
	Adsorption et illumination simultanées	89	52
Gold Philips F40T12/GO (26°C, 101,9kPa)	Adsorption suivie d'illumination	0	0

Sous illumination UV, 1 heure est suffisante pour obtenir la conversion complète du n-butanol alors que sous irradiation visible le régime permanent, avec 89% de conversion du n-butanol, n'est atteint qu'après 6 heures. La différence entre le rendement en CO₂ (minéralisation) et la conversion en n-butanol peut s'expliquer par la désorption des produits intermédiaires formés au cours de la photocatalyse avant leur minéralisation complète. Donc, le courant de sortie est composé de n-butanol qui n'a pas réagit, de produits intermédiaires, qui ont été identifiés comme étant du butanal, propanal, éthanal et crotonaldéhyde et des produits de la minéralisation, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau.

Sous irradiation uniquement visible (Gold), la photocatalyse du n-butanol n'a pas été détectée. Ceci confirme que le TiO₂ Hombikat UV100 n'est pas photosensible à des longueurs d'ondes supérieures à 520 nm, c'est-à-dire que sous sa forme originale (comme fourni par le fabricant) son activité dépend de la portion ultraviolette de l'illumination visible/blanche.

4.2 Hombikat UV100 et Degussa P25

Le TiO₂ Degussa P25 a été utilisé comme référence pour évaluer le Hombikat UV100, en ce qui concerne sa performance photocatalytique.

Durant la période de remplissage du réacteur les quantités adsorbées de n-butanol observées sur le Hombikat UV100 et le Degussa P25 ont été $1,3 \times 10^{-3}$ mol/ g_{TiO₂} et 2,93

$\times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{TiO}_2}$, respectivement, pour les mêmes conditions d'alimentation et pour la même quantité de catalyseur sur la paroi du réacteur. La capacité d'adsorption du TiO_2 Hombikat UV100 est $\sim 4,5$ fois plus grande. Cette différence peut être expliquée par sa surface spécifique (SSA) supérieure à celle du Degussa P25 (voir tableau 1.1). La figure 4.1 illustre cette différence. Conséquemment, dans le cas de l'Hombikat UV100, le temps nécessaire pour atteindre la saturation du catalyseur est de 9 heures tandis que pour Degussa P25 $\sim 4,5$ heures seulement.

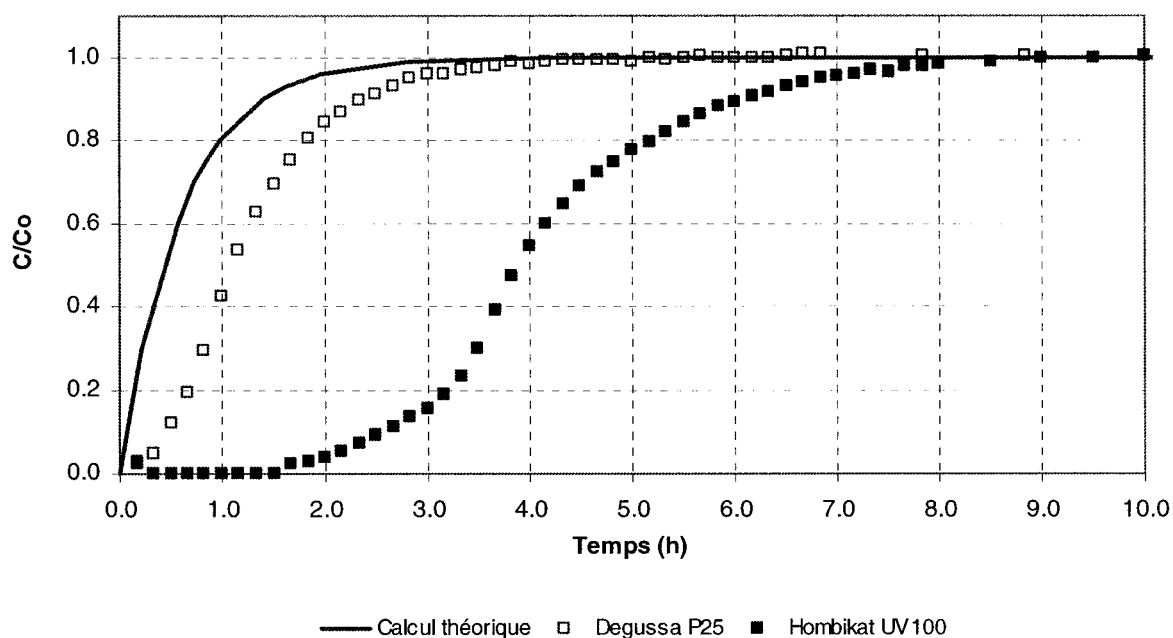


Figure 4.1 : .Adsorption de n-butanol sur le TiO_2 : évolution de la concentration de n-butanol à la sortie du réacteur R1 en fonction du temps de remplissage à température et pression ambiantes ($0,2 \text{ g TiO}_2$; 47 ml/min , $[\text{n-butanol}]_0 = 580 \text{ ppm}_v$).

Par ailleurs, sous rayonnement ultraviolet ($340 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$), le TiO_2 Degussa P25 montre une supériorité lors de la dégradation du n-butanol. De la figure 4.2, qui compare l'activité des deux TiO_2 , on observe que lors de l'irradiation ultraviolette il faut 36 minutes (0,6 heure) pour obtenir une conversion maximale avec le Degussa P25, alors que le Hombikat UV100 ne permet que 98,2% de conversion dans le même temps. La conversion de 99,7% est obtenue après 1 heure et 50 minutes. Lorsque irradié par des longueurs d'ondes entre 520 nm et 760 nm (lampe Gold), le TiO_2 Degussa P25 comme le Hombikat UV100 ne démontre aucune activité photocatalytique.

Lorsque la réaction a lieu sous irradiation blanche, le taux de réaction avec Hombikat UV100 reste inférieur à celui avec Degussa P25. Pour le TiO_2 Hombikat UV100, le régime permanent n'est atteint qu'après ~5 heures sous rayonnement visible contrairement à ~3,5 heures pour Degussa P25, comme illustré à la figure 4.2. La conversion au régime permanent sur le TiO_2 Hombikat UV100 est 89%, alors que celle du TiO_2 Degussa P25 est 95%. Cet écart pourrait en partie être dû d'une part par le volume de pores supérieur chez le Hombikat UV100 (Colón et al. 2001). En effet la portion de polluant adsorbée à l'intérieur des pores ne peut être rejointe par l'irradiation. Bekbolet et al. (2002) soulignent de plus que les catalyseurs avec des grandes surfaces, comme c'est le cas du Hombikat UV100, contiennent un plus grand nombre de défauts sur les cristaux ce qui favorise la recombinaison électron/trou, donc une faible photoactivité. D'autre part, ils expliquent que la présence de mésopores rend le transfert de masse lent et les produits intermédiaires formés peuvent s'y retrouver emprisonnés

pouvant réagir ainsi avec des espèces encore actives. De ce fait, en dépit d'une conversion inférieure, la quantité estimée de CO₂ produite par la réaction photocatalysée par le Hombikat UV100 (48%) est comparable à celle du Degussa P25 (45%).

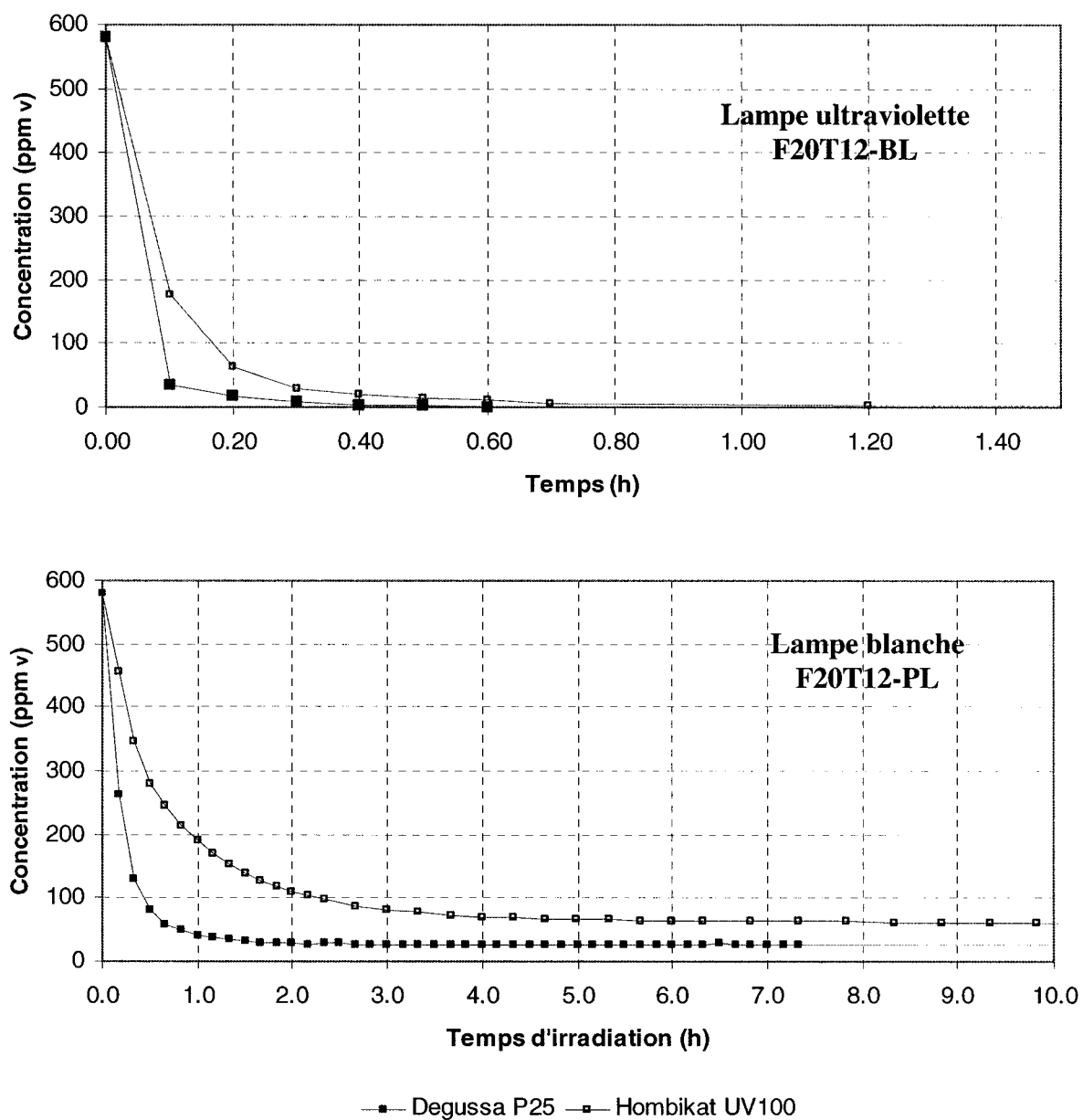


Figure 4.2 : Photocatalyse de 580 ppm_v de n-butanol, à 47 ml/min, sous irradiation ultraviolette et visible (blanche) à pression et température ambiantes sur Degussa P25 et Hombikat UV100.

La figure 4.3 compare la formation des produits intermédiaires de l'oxydation du n-butanol traité sur le TiO_2 Hombikat UV100 et le Degussa P25. De cette figure on constate que sur le TiO_2 Degussa P25 plus grande quantités de produits intermédiaires sont produites, ce qui est en accord avec la plus grande conversion.

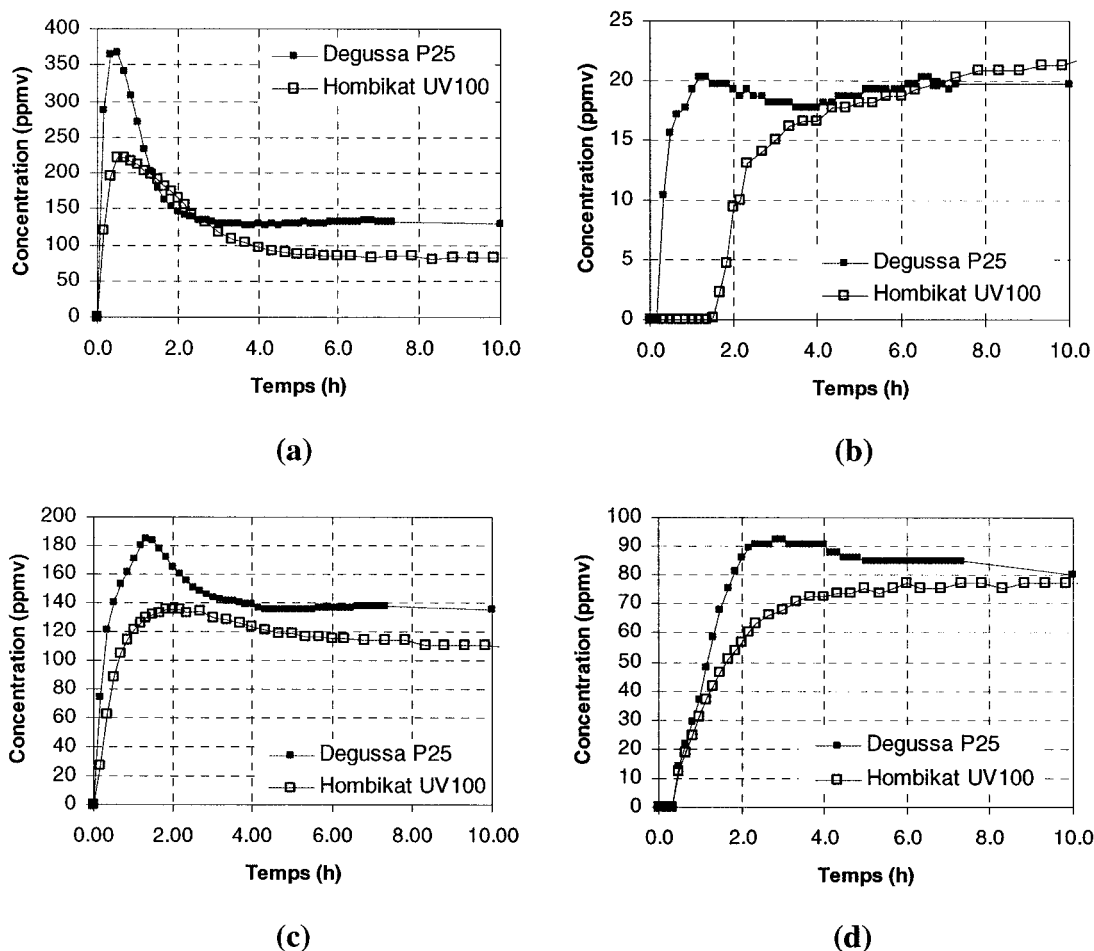


Figure 4.3 : Évolution des produits intermédiaires quantifiables au cours de la photocatalyse de 580 ppm_v de n-butanol à 47 ml/min sous irradiation visible (blanche) :a) Butanal; b) Crotonaldéhyde; c) Propanal; d) Éthanal.

La principale différence dans l'évolution des produits intermédiaires concerne le crotonaldéhyde, qui résulte de l'aldolisation. Sur le Degussa P25 il apparaît dès les premières minutes de réaction, alors que sur le Hombikat UV100 sa présence n'est détectée qu'après 1,5 heure.

Les concentrations maximales des produits intermédiaires lors des premières heures de réaction, résultent de la forte présence de n-butanol adsorbé sur le catalyseur lorsque la photocatalyse débute. La séquence à laquelle ces produits intermédiaires apparaissent est en accord avec le mécanisme réactionnel proposé selon lequel le premier produit formé est le butanal suivi du propanal et de l'éthanal à partir desquels se forme le crotonaldéhyde.

Sous rayonnement UV, la vitesse de réaction est bien supérieure et l'équipement d'analyse ne permet pas un échantillonnage à des périodes plus courtes que 6 minutes. Dans ces conditions il est impossible d'acquérir les informations nécessaires pour caractériser l'évolution des produits intermédiaires. Néanmoins, là où les concentrations ont été déterminées, la réaction sur Hombikat UV100 présentait des concentrations plus élevées de produits intermédiaires et des traces de l'inconnu tr 0,75. Ces produits intermédiaires disparaissaient après 1,7 heures de réaction.

Lorsque le remplissage du réacteur avec n-butanol et l'irradiation avec le rayonnement visible (lumière blanche) sont initiées conjointement, la même conversion est obtenue, cependant, 3 heures de plus sont nécessaire pour atteindre le régime permanent comme illustré à la figure 4.4.

Cette observation souligne l'importance de l'adsorption du contaminant à la surface du photocatalyseur pour que l'oxydation se déroule. Cela explique également le rendement en CO_2 supérieur, puisque aussitôt que le n-butanol s'adsorbe sur le catalyseur il réagit et les produits intermédiaires peuvent s'oxyder à leur tour. Étant donné que l'enrobage n'est pas saturé, la compétition pour la surface d'adsorption est moindre entre les produits intermédiaires formés et le réactif alimenté ce qui permet que l'oxydation photocatalytique soit complétée jusqu'à sa dernière étape, la minéralisation.

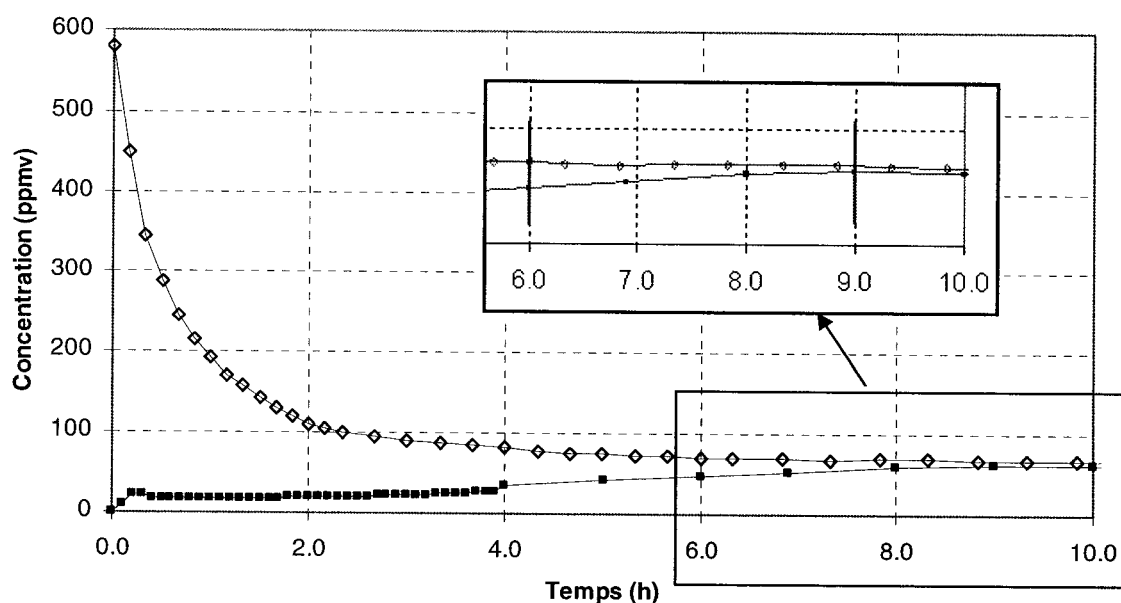


Figure 4.4 : Concentration de n-butanol au cours de la photocatalyse sur Hombikat UV100 sous illumination blanche; ■ Remplissage et illumination simultanée, ◇ Illumination après remplissage; ($[\text{n-butanol}]_0 = 580 \text{ ppm}_v$, $Q = 47 \text{ ml/min}$, $S = 0,12 \text{ m}^2$).

4.3 Photoactivité du TiO₂ modifié

Le TiO₂ Hombikat UV100 a été soumis à des traitements thermiques et à des dopages avec des oxydes de métaux de transition dans l'optique d'évaluer l'effet de ces modifications sur la dégradation photocatalytique du n-butanol. Des échantillons du TiO₂ ont été calcinés à 350°C, 400°C et 700°C. Ceux utilisés pour le dopage aux oxydes de fer, argent, cuivre, cérium et palladium ont été traités à une seule température (350°C), cette étape faisant partie de la méthode de préparation.

4.3.1. Comportement des catalyseurs traités thermiquement

On peut affirmer que le Hombikat UV100 calciné à 350°C, 400°C et 700°C a une structure cristalline composée uniquement de la forme anatase. Des recherches montrent (Nakoaka et Nosaka, 1997) que la phase anatase du TiO₂, peut subir des modifications à des températures supérieures à 800°C. À partir de ces températures, la structure de type rutile commence à apparaître pour finalement devenir la seule phase présente à 1000°C.

La performance photocatalytique du Hombikat UV100 a diminué avec l'augmentation de la température de traitement. Ceci peut être expliqué par la diminution de surface spécifique déterminée par BET qui entraîne une diminution de la quantité de n-butanol adsorbé sur l'enrobage lors du remplissage du réacteur, comme montré au tableau 4.2.

En revanche, le dioxyde de titane Degussa P25 ne démontre pas d'altération de la surface spécifique ni une baisse d'activité pour la dégradation du n-butanol suite au traitement thermique. Cependant une diminution de 10 % de la quantité de réactif adsorbé a été remarquée.

Tableau 4.2 : Adsorption et photoréaction de 580 ppm_v. de n-butanol sur des TiO₂ calcinés.

	SSA (m ² /g)	Remplissage	Réaction
		n-butanol adsorbé ¹ (mol/g _{TiO₂})	Conversion ¹ (%)
Hombikat UV100			
350°C	116	3,9 x 10 ⁻⁴	87
400°C	104	3,7 x 10 ⁻⁴	73
700°C	39	6,9 x 10 ⁻⁵	57
Degussa P25			
350°C	50	2,6 x 10 ⁻⁴	96

1. Propriétés au régime permanent.

La figure 4.5 présente la relation entre la conversion de n-butanol et la température de calcination du catalyseur TiO₂ Hombikat UV100. Cette relation peut être caractérisée par une équation empirique de premier ordre (équation 4-1). Le même type d'équation caractérise la relation entre la température de calcination et la surface spécifique déterminée expérimentalement pour ces catalyseurs (équation 4-2).

$$x = -0,0007T + 1,083 \quad R^2=0,8807 \quad (4-1)$$

$$SS = -0,2188T + 192,1 \quad R^2=0,9998 \quad (4-2)$$

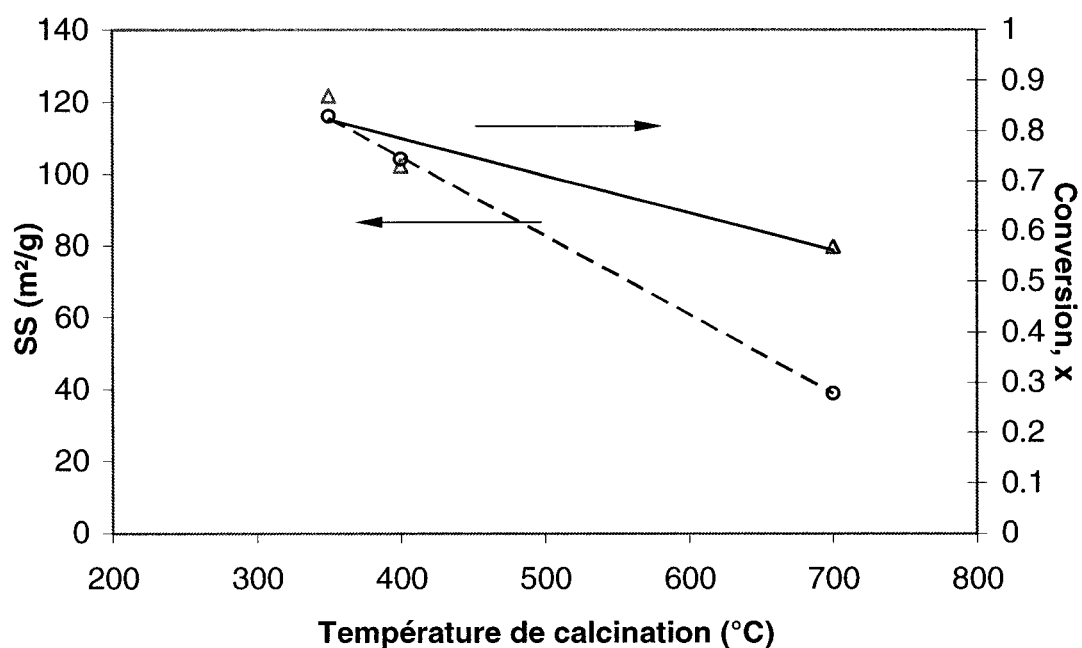


Figure 4.5 : Effet de la température de calcination du TiO₂ Hombikat UV100 sur sa surface spécifique et sur la conversion de n-butanol sous irradiation visible (blanche).

Le traitement thermique du TiO₂ Hombikat UV100 a aussi un effet sur la concentration des produits intermédiaires identifiés pour le régime permanent. Comme illustré à la figure 4.6, à mesure que la température de calcination augmente, la réaction photocatalytique favorise les étapes de formation de butanal et de propanal. À 700°C, la faible conversion de n-butanol nuit à la formation de butanal et propanal et le peu

d'éthanal qui est produit est probablement tout de suite consommé par le mécanisme d'aldolisation et possiblement par la formation de CO_2 . Le dioxyde de carbone estimé par le bilan de matière diminue en fonction de la baisse de conversion de n-butanol et de la présence des produits intermédiaires non minéralisés dans l'effluent.

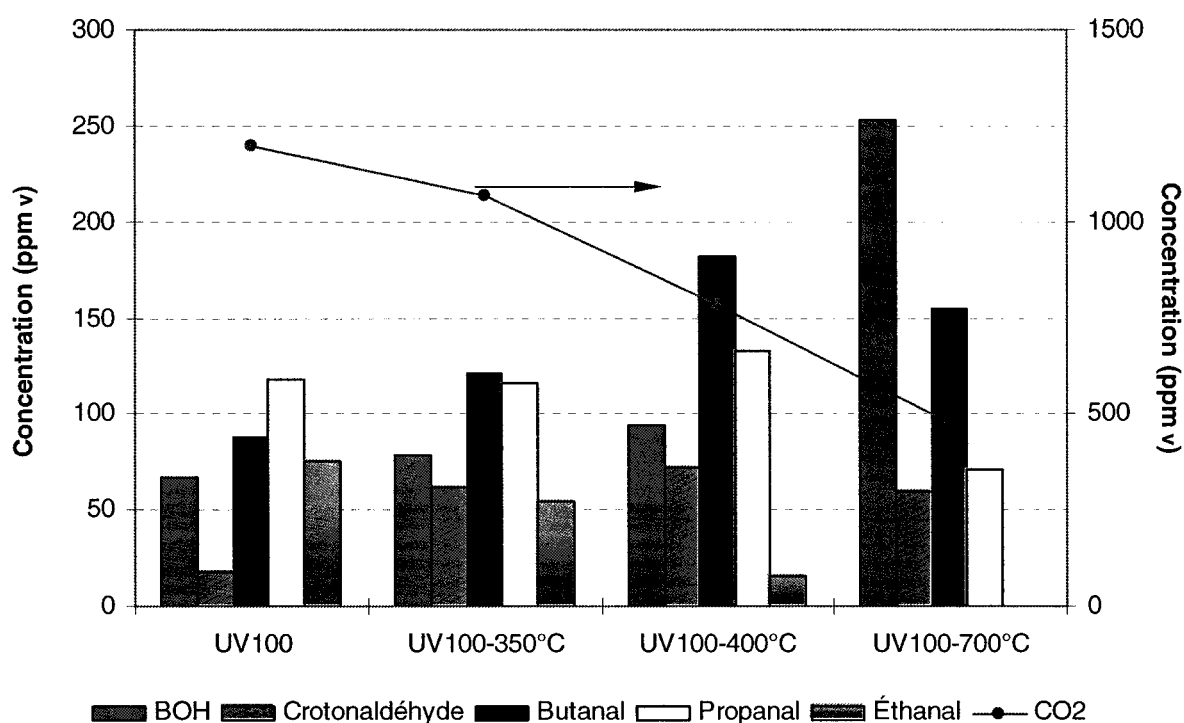


Figure 4.6 : Composition du courant de sortie du réacteur en régime permanent enrobé de Hombikat UV100 original et de Hombikat UV100 traité à 350°C, 400°C et 700°C.

Nakaoka et Nosaka (1997) expliquent que cette différence dans l'activité photocatalytique des TiO_2 Hombikat UV100 traités thermiquement peut être attribuée

d'une part à la désorption des radicaux hydroxyles qui se trouvent à la surface du catalyseur en présence de molécules d'eau et d'oxygène, et d'autre part à la modification ultérieure de la surface. Leur étude démontre que l'augmentation de la température de traitement favorise la désorption de molécules d'eau, dans une première phase ($T < 500^{\circ}\text{C}$) et des groupes hydroxyles, à des températures supérieures à 500°C . Une fois les groupes hydroxyles désorbés, les radicaux $\text{Ti}^{4+}\text{O}^{\cdot-}\text{Ti}^{4+}\text{O}^{\cdot-}$ qui en résultent démontrent une photoactivité différente des radicaux qui se forment originalement ($\text{Ti}^{4+}\text{O}^{\cdot-}\text{Ti}^{4+}\text{OH}$). Les électrons photogénérés produisent des radicaux Ti^{3+} . Ceux formés à la surface du TiO_2 participent à la photoréaction tandis que ceux à l'intérieur de la particule, qui ne sont pas accessibles au contaminant, peuvent devenir des centres de recombinaison électron/trou. De plus, le traitement thermique fait augmenter la taille des particules ce qui peut entraîner une diminution de la surface spécifique (SSA) du catalyseur comme le démontrent les résultats obtenus dans cette étude (voir tableau 4.2).

L'addition de vapeur d'eau dans le système, lors de la réaction, peut remplacer une partie des molécules d'eau ou des groupes hydroxyles désorbés de la surface à 350°C , mais à 700°C les radicaux actifs ($\text{Ti}^{4+}\text{O}^{\cdot-}\text{Ti}^{4+}\text{OH}$) sont pratiquement disparus totalement et les TiO^{3+} se retrouvent majoritairement à l'intérieur du catalyseur, ce qui explique les faibles performances obtenues.

4.3.2. Effet du dopage par des oxydes de métaux de transition

L'activité photocatalytique du TiO_2 dopé avec divers oxydes de métaux de transition fait l'objet de plusieurs travaux qui cherchent à élargir sa bande d'adsorption d'énergie intrinsèque et/ou à modifier la vitesse de transfert de charges à la surface du catalyseur de façon à améliorer son efficacité pour l'oxydation photocatalytique.

Le fer (Fe^{3+}), l'argent (Ag^+), le cuivre (Cu^{2+}), le cérium (Ce^{4+}) et le palladium (Pd^{2+}) ont été choisis pour leurs effets déjà connus (Dhananjeyan et al. 2000, Chapuis et al. 2002, Butler et Davis, 1992, Lin et Yu, 1998) et utilisés dans un domaine de concentrations variant entre 0,03 at.% et 0,1 at.%.

4.3.2.1. Caractéristiques du TiO_2 dopé

La procédure de l'addition des oxydes des métaux au TiO_2 , affecte principalement la surface spécifique (SSA) du Hombikat UV100. Le tableau 4.3 présente les résultats obtenus par BET du Hombikat UV100 et du Degussa P25 dans leur état pur, traités thermiquement à 350°C et dopés.

En premier lieu, il est primordial de souligner qu'à travers les traitements apportés aux catalyseurs originaux, dans les conditions étudiées, il n'y a pas eu de changement de structure cristalline. En conséquence, le TiO_2 Hombikat UV100 calciné et dopé a maintenu sa composition 100% anatase. Comme observé antérieurement, le traitement

thermique a réduit sa surface spécifique et conséquemment la quantité de n-butanol adsorbée à sa surface (voir tableau 4.3). Les échantillons du TiO₂ Hombikat UV100 dopés (calcinés à 350°C) présentent des surfaces spécifiques comparables à celle du catalyseur uniquement traité thermiquement, néanmoins, la concentration de n-butanol adsorbée est supérieure. Une explication possible à cette différence serait que le processus de dopage est responsable de l'augmentation de la densité de ions OH⁻ à la surface du catalyseur. Dans l'étude réalisée par Nakaoka et Nosaka (1997) l'importance des groupes hydroxyles pour l'adsorption des alcools a été soulignée. Cependant, le rôle de la surface spécifique ne peut être complètement négligé. En effet, dans le cas du TiO₂ Hombikat UV100 dopé avec Cu²⁺, qui se caractérise par la plus grande surface spécifique parmi les catalyseurs modifiés, on constate une adsorption élevée du n-butanol.

On doit remarquer que, contrairement au TiO₂ Hombikat UV100, la surface spécifique du TiO₂ Degussa P25 ($50 \pm 3 \text{ m}^2/\text{g}$) n'a pas été affectée par les modifications effectuées, calcination et/ou dopage, comme l'a également observé Chapuis et al. (2002). Toutefois, les dopages à 0,1 at.% Ce et 0,1 at.% Fe, ont réduit la quantité de n-butanol adsorbé sur le TiO₂. Dans le cas du TiO₂ Degussa P25, Navío et al. (1992) et Litter et Navío (1994) conclurent que le catalyseur dopé contient moins de groupes hydroxyles à la surface que celui non dopé. Cette observation peut être l'explication pour cette réduction de n-butanol adsorbé, une fois que ce paramètre interfère dans le mécanisme d'adsorption, comme mentionné précédemment.

Tableau 4.3 : Effet du traitement thermique et du dopage sur les caractéristiques du TiO₂ ([n-butanol]₀=580 ppm_v, Q=47 ml/min).

Catalyseur	SS (m²/g)	n-butanol adsorbé (mol/gTiO₂)	n-butanol adsorbé (mol/m²)
Degussa P25			
Sans traitement	50	$2,9 \times 10^{-4}$	$5,8 \times 10^{-6}$
Calciné à 350°C	50	$2,6 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-6}$
UV100-0,1% Fe	50	$1,7 \times 10^{-4}$	$3,4 \times 10^{-6}$
UV100-0,1% Ce	49	$2,0 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-6}$
Hombikat UV100			
Sans traitement	300	$1,3 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-6}$
Calciné à 350°C	116	$3,7 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-6}$
UV100-0,03% Fe	121	$5,3 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-6}$
UV100-0,05% Fe	116	$5,5 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-6}$
UV100-0,1% Fe	131	$5,8 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-6}$
UV100-0,1% Cu	150	$6,3 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-6}$
UV100-0,1% Ag	126	$5,1 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-6}$
UV100-0,1% Ce	119	$4,8 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-6}$
UV100-0,05% Pd	108	$5,3 \times 10^{-4}$	$4,9 \times 10^{-6}$

4.3.2.2. Performance photocatalytique

Le dopage avec une concentration déterminée d'oxydes de métaux de transition est reconnu comme étant une méthode pouvant modifier l'activité photocatalytique du TiO_2 . Pour mieux discerner l'effet de ces ions métalliques sur l'oxyde de titane l'effet du traitement thermique, des échantillons de TiO_2 original (aucun traitement) et uniquement calcinés à 350°C ont été testés dans les mêmes conditions d'opération que les catalyseurs dopés.

Sous irradiation ultraviolette des conversions élevées ont été constatées (tableau 4.4) pour les catalyseurs dopés à base de Hombikat UV100. Toutefois, la minéralisation complète n'a pas été confirmée. En effet, le composé non-identifié tr 0,75 a été aperçu en régime permanent. Uniquement le TiO_2 Hombikat UV100 vierge (calciné ou non) et celui dopé avec 0,1at.%Ce n'ont pas présenté des concentrations de produits intermédiaires détectables dans l'effluent. Dans le cas des échantillons de Degussa P25 : le TiO_2 original (aucun traitement), celui uniquement calciné à 350°C et celui dopé avec 0,1 at.%Ce, aucun produit intermédiaire n'a été détecté en régime permanent. Toutefois, le dopage avec 0,1 at.%Fe a affecté négativement la performance du catalyseur réduisant ainsi la conversion de n-butanol à 95% et produisant le tr 0,75.

Les modifications de la surface catalytique par les dopants n'ont cependant pas modifié la sensibilité du dioxyde de titane aux longueurs d'ondes du spectre uniquement

visible ($520 \text{ nm} \leq \lambda \leq 760 \text{ nm}$). En utilisant la lampe Gold, aucune activité n'a été détectée pour tous les catalyseurs modifiés.

Tableau 4.4 : Effet du dopage du TiO_2 sur la photocatalyse du n-butanol sous irradiation ultraviolette ($[\text{n-butanol}]_0=580 \text{ ppm}_v$, $Q=47 \text{ ml/min}$).

Catalyseur	Illumination UV
	Conversion (%)
Degussa P25	
Sans traitement	100
Calciné à 350°C	100
UV100-0,1% Ce	100
UV100-0,1% Fe	95
Hombikat UV100	
Sans traitement	100
Calciné à 350°C	100
UV100-0,03% Fe	98
UV100-0,05% Fe	100
UV100-0,1% Fe	98
UV100-0,1% Cu	100
UV100-0,1% Ag	100
UV100-0,1% Ce	100
UV100-0,05% Pd	100

Sous irradiation visible (blanche), malgré des quantités de n-butanol adsorbé élevées, aucun catalyseur dopé n'a présenté une meilleure performance, que le TiO_2

Hombikat UV100 fourni par le fabricant et celui uniquement calciné (tableau 4.5). Cette constatation découle non seulement des plus faibles conversions de n-butanol mais également des rendements estimés en dioxyde de carbone moins importants. Chapuis et al. (2002) ont obtenu des résultats semblables pour l'oxydation photocatalytique de 0,1% vol. de n-butanol avec Degussa P25 dopé.

Parmi les catalyseurs dopés les conversions maximales de n-butanol ont été obtenues avec l'échantillon contenant 0,1 at.%Ag ($x=82\%$) et celui contenant 0,05 at.% Pd ($x=79\%$) pour lesquels les rendements en dioxyde de carbone ont été également les plus élevés, soit 24% et 29%, respectivement. L'échantillon contenant du cuivre (Cu^{2+}), en dépit d'une surface spécifique supérieure à celle des autres TiO_2 dopés, a présenté la plus importante diminution de la performance photocatalytique.

Pour le TiO_2 Degussa P25, le dopage a influencé de façon importante la quantité de n-butanol adsorbé à sa surface. Les conversions obtenues sous irradiation visible (blanche), ainsi que la minéralisation du n-butanol ont également été réduites.

Ayant été préparés selon la même méthode de coprécipitation et calcinés à la même température (350°C), ces résultats mettent l'accent sur la particularité de chaque dopant et de sa concentration au sein du catalyseur ainsi que sur le choix du TiO_2 à doper. Particulièrement, le dopage dans le cas du Hombikat UV100 semble être moins néfaste que dans le cas du Degussa P25. Cette constatation ressort clairement dans le cas du dopage : 0,1 at.%Fe et 0,1 at.%Ce.

Pour tous les catalyseurs dopés la sélectivité pour le butanal a été favorisée. La désorption précoce du butanal peut être à l'origine de cette observation indiquant ainsi une possible altération du mécanisme d'adsorption et désorption à la surface du catalyseur dopé.

Tableau 4.5 : Effet du dopage du TiO₂ sur la photocatalyse du n-butanol sous irradiation visible en régime permanent ([n-butanol]₀=580 ppm_v, Q=47 ml/min).

Catalyseur	x (%)	Sélectivité ¹				CO ₂ ² (%)
		Crotonaldéhyde	Butanal	Propanal	Éthanal	
Degussa P25						
Sans traitement	95	0,01	0,09	0,10	0,06	24
Calciné à 350°C	96	0,01	0,08	0,11	0,08	32
UV100-0,1%Fe	44	0,08	0,28	0,06	0,00	3
UV100-0,1%Ce	49	0,07	0,37	0,14	0,00	11
Hombikat UV100						
Sans traitement	89	0,01	0,06	0,08	0,05	48
Calciné à 350°C	87	0,05	0,10	0,10	0,05	35
UV100-0,03%Fe	76	0,07	0,17	0,10	0,03	25
UV100-0,05%Fe	72	0,11	0,22	0,14	0,04	15
UV100-0,1%Fe	74	0,10	0,23	0,13	0,03	17
UV100-0,1%Cu	67	0,10	0,20	0,08	0,02	21
UV100-0,1%Ag	82	0,12	0,14	0,10	0,03	24
UV100-0,1%Ce	70	0,08	0,20	0,13	0,04	18
UV100-0,05%Pd	79	0,06	0,15	0,09	0,03	29

1. $S_v = C_v / (C_v + C_w + C_x + C_y + C_z)$, où v, w, x, y et z represent les produites de l'oxydation

2. Rendement en CO₂ estimé par le bilan de matière.

Pour évaluer l'effet de la concentration du dopant sur le Hombikat UV100 le Fe^{3+} a été choisi. À une concentration de dopant faible (0,03at.%) une meilleure performance photocatalytique a été constatée (voir tableau 4.5). Toutefois, parmi les résultats obtenus il n'y a pas de point optimal ce qui suggère que des concentrations encore plus faibles pourraient contribuer davantage à la performance du catalyseur.

4.4 Effets des conditions opératoires

Dans l'intention de vérifier les conditions les plus appropriées à la photocatalyse du n-butanol, certains paramètres ont été modifiés et leurs effets ont été étudiés. Pour cette raison, la concentration de réactif à l'entrée du réacteur, le débit du n-butanol, la taille du réacteur ainsi que la quantité de catalyseur utilisée dans l'enrobage ont été variés. Ces variations ont permis de mettre en évidence l'influence du temps de résidence dans la photocatalyse du n-butanol et l'effet de la surface catalytique irradiée.

4.4.1. Effet de la concentration du n-butanol

L'oxydation photocatalytique du n-butanol a été évaluée à partir d'un même débit (47ml/min) mais à différentes concentrations de n-butanol. Ces expériences ont été réalisées avec le Hombikat UV100 tel que fournit par le fabricant ainsi qu'avec le

Hombikat UV100 calciné à 350°C de façon à évaluer l'influence du traitement thermique.

Au cours de la période de saturation du catalyseur enduit sur la paroi du réacteur, sans illumination, à mesure que la concentration d'alimentation de n-butanol augmente l'équilibre d'adsorption est atteint à une pression partielle du n-butanol plus élevée à l'intérieur du réacteur. Conséquemment il y a davantage de réactif fixé sur le catalyseur.

Toutefois, l'effet de l'augmentation de la concentration d'alimentation sur la quantité adsorbée du n-butanol est plus évident pour le TiO₂ original que pour celui calciné, comme le montre le tableau 4.6. Cette différence peut être attribuée à la faible concentration de ions OH⁻ à la surface du TiO₂ traité thermiquement, désorbés au cours de la calcination, comme expliqué précédemment.

Tableau 4.6 : Effet de la concentration du n-butanol sur la quantité adsorbée sur le TiO₂, débit de 47 ml/min et température et pression ambiantes.

Concentration d'alimentation (ppmv)	n-butanol adsorbé (mol/g _{TiO₂})	
	Hombikat UV100	UV100-350°C
145	3,6 x 10 ⁻⁴	3,1 x 10 ⁻⁴
290	7,4 x 10 ⁻⁴	3,5 x 10 ⁻⁴
580	1,1 x 10 ⁻³	3,7 x 10 ⁻⁴

Inversement à la diminution de n-butanol adsorbé sur le TiO₂, dû à des concentrations de n-butanol à l'entrée inférieures, la conversion obtenue sous irradiation

visible (blanche) a augmenté comme le montre le tableau 4.7 autant pour le TiO_2 original que pour celui calciné.

Tableau 4.7 : Conversion et minéralisation du n-butanol obtenues par photocatalyse sous irradiation visible (blanche) à un débit de 47 ml/min.

Concentration d'alimentation (ppm _v)	Conversion, x		Rendement en CO_2 (%)	
	Hombikat UV100	UV100-350°C	Hombikat UV100	UV100-350°C
145	100	100	100	90
290	98	97	76	71
580	89	87	48	35

En effet, pour la même quantité de sites actifs disponibles, puisque le réacteur, la source lumineuse et la quantité de TiO_2 sont les mêmes, il y a moins de n-butanol à traiter, c'est-à-dire qu'une meilleure performance peut être obtenue. De plus la figure 4.7 montre que, en dépit de conversions plus faibles sur le TiO_2 calciné à 350°C, la dégradation du n-butanol sous irradiation visible (blanche) semble progresser à une vitesse comparable à celle du TiO_2 original.

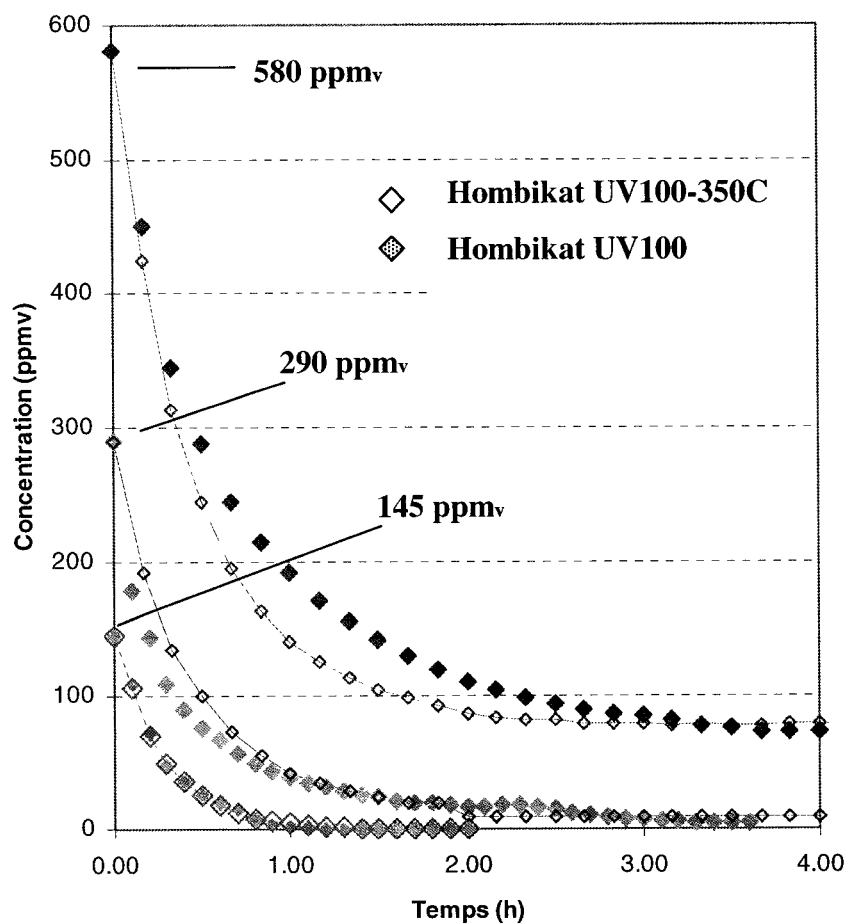


Figure 4.7 : Oxydation photocatalytique du n-butanol sous illumination visible/blanche ($R1$, $S=0,12m^2$, $W=0,20$ g catalyseur, $Q=47$ ml/min).

La figure 4.8 illustre les résultats de l'oxydation photocatalytique pour les deux catalyseurs en régime permanent.

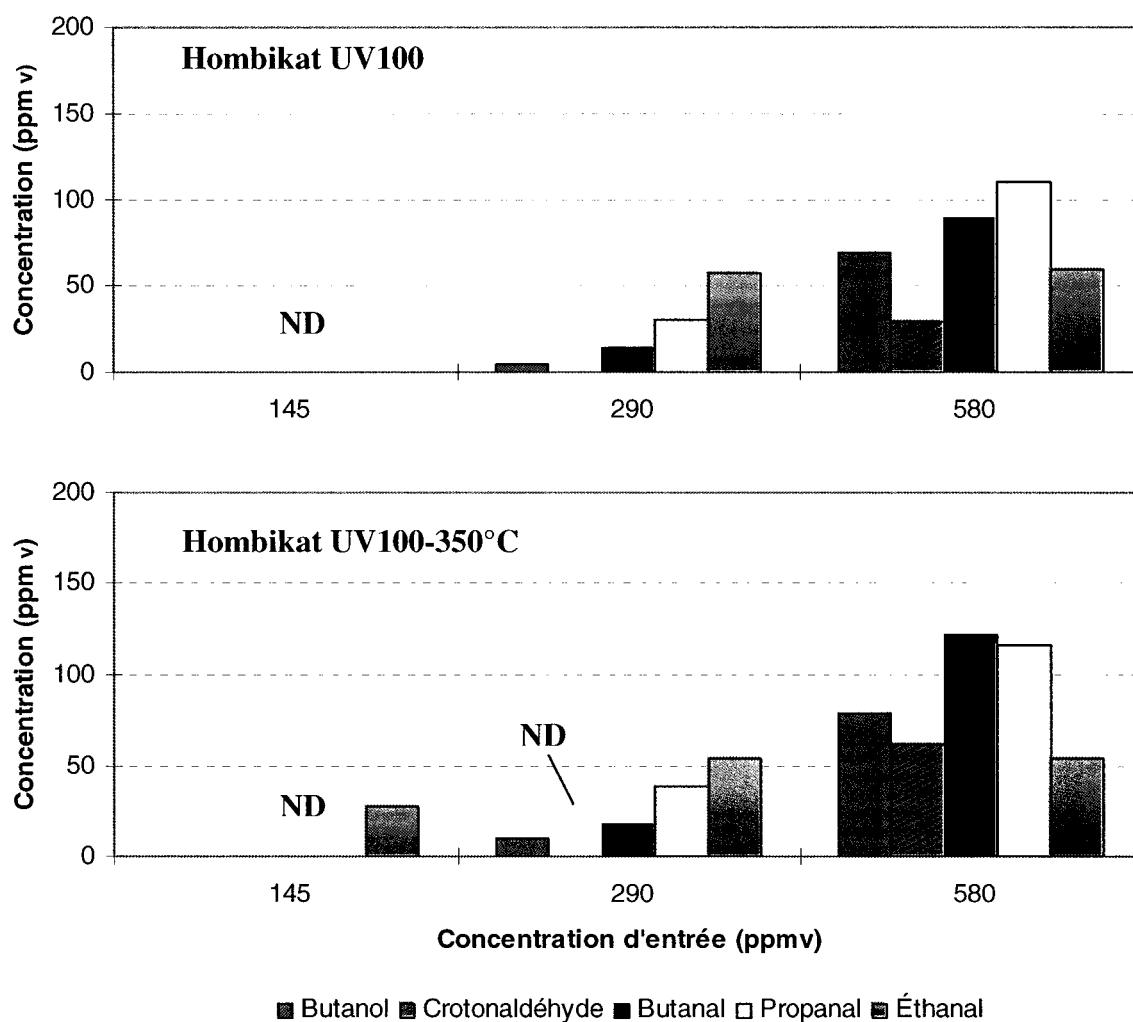


Figure 4.8 : Influence de la concentration du n-butanol sur la photocatalyse du n-butanol sous illumination visible ($Q = 47$ ml/min).

Lorsqu'on alimente 145ppm_v, aucun produit intermédiaire de la réaction photocatalytique n'est détecté pour le Hombikat UV100 original donc la minéralisation peut être estimée complète. Pour une alimentation de 290 ppm_v le butanal, le propanal et l'éthanal sont observés dans l'effluent et le crotonaldéhyde n'apparaît qu'à une

concentration supérieure. Le n-butanol est dégradé à 98% pour l'alimentation à 290 ppm_v et à 89% seulement pour celle à 580 ppm_v.

Quant au TiO₂ calciné à 350°C, il n'a pas oxydé sous illumination blanche complètement les produits intermédiaires pour les concentrations d'alimentation testées. En dépit des conversions du n-butanol de 100% et 97% pour les concentrations plus faibles (145 ppm_v et 290 ppm_v respectivement), l'éthanal se retrouve dans l'effluent à partir de 145 ppm_v de n-butanol dans l'alimentation. Comme dans le cas du Hombikat UV100 non traité thermiquement, le crotonaldéhyde n'est détecté qu'à 580 ppm_v. Pour ce catalyseur, le rendement en CO₂ estimé à partir du bilan de matière est inférieur pour les concentrations de n-butanol étudiées (voir tableau 4.7).

4.4.2. Influence des dimensions du réacteur

Deux réacteurs de dimensions différentes ont été utilisés lors de ces expériences. Le réacteur 1 (R1) possède le plus petit volume (1720 ml) et 1200 cm² de surface illuminée, alors que le réacteur 2 (R2) a un volume approximativement deux fois supérieur au premier (3460 ml) et 1500 cm² de surface illuminée. L'influence du temps que le contaminant séjourne à l'intérieur du photoréacteur et de la surface illuminée sur la performance photocatalytique du TiO₂ a été analysée.

4.4.2.1. Temps de résidence

Premièrement, l'effet du temps de résidence du n-butanol dans le réacteur a été évalué en faisant varier le débit d'alimentation de 47ml/min à 97 ml/min pour la même concentration de n-butanol 290 ppm_v (0,029%vol.) pour les deux réacteurs. Le R1 a été enrobé avec le Hombikat UV100 comme fournit par le fabricant et le R2, avec le Hombikat UV100 calciné à 350°C.

Pour les deux réacteurs, l'augmentation du débit d'alimentation a réduit le temps nécessaire à la saturation du TiO₂ au cours de la période d'adsorption mais les quantités adsorbées de n-butanol n'ont pas été influencées, comme illustré au tableau 4.8.

Du tableau 4.8 on peut constater, également, que la performance photocatalytique des deux catalyseurs (R1-Hombikat UV100 et R2-Hombikat UV100 calciné à 350°C) a été réduite. Comme dans le cas de la variation de la concentration de n-butanol à l'alimentation, le flux molaire de n-butanol diminue avec le débit faisant en sorte qu'il y ait moins de réactif à traiter pour les mêmes paramètres catalytiques (masse de TiO₂, surface irradiée, source lumineuse) ce qui permet une meilleure oxydation photocatalytique.

Tableau 4.8 : Influence de la variation de débit sur la performance du catalyseur à 290 ppm_v de n-butanol pour les réacteurs R1 et R2.

	Débits	
	47 ml/min	97 ml/min
R1 / Hombikat UV100¹		
n-butanol adsorbé (mol/g_{TiO₂})	7,4 x 10 ⁻⁴	7,2 x 10 ⁻⁴
Conversion (%)	98	89
Rendement en CO₂ (%)	76	63
R2 / UV100-350°C¹		
n-butanol adsorbé (mol/g_{TiO₂})	1,8 x 10 ⁻⁴	1,8 x 10 ⁻⁴
Conversion (%)	93	82
Rendement en CO₂ (%)	57	37

1. Propriétés au régime permanent.

La figure 4.9 compare la composition des courants gazeux en régime permanent à la sortie du réacteur 2 (R2). Comme dans le cas du réacteur 1 (R1), l'augmentation du débit a favorisé la formation du butanal, du propanal et du crotonaldéhyde alors que la quantité de CO₂ estimée à partir du bilan de matière a diminué.

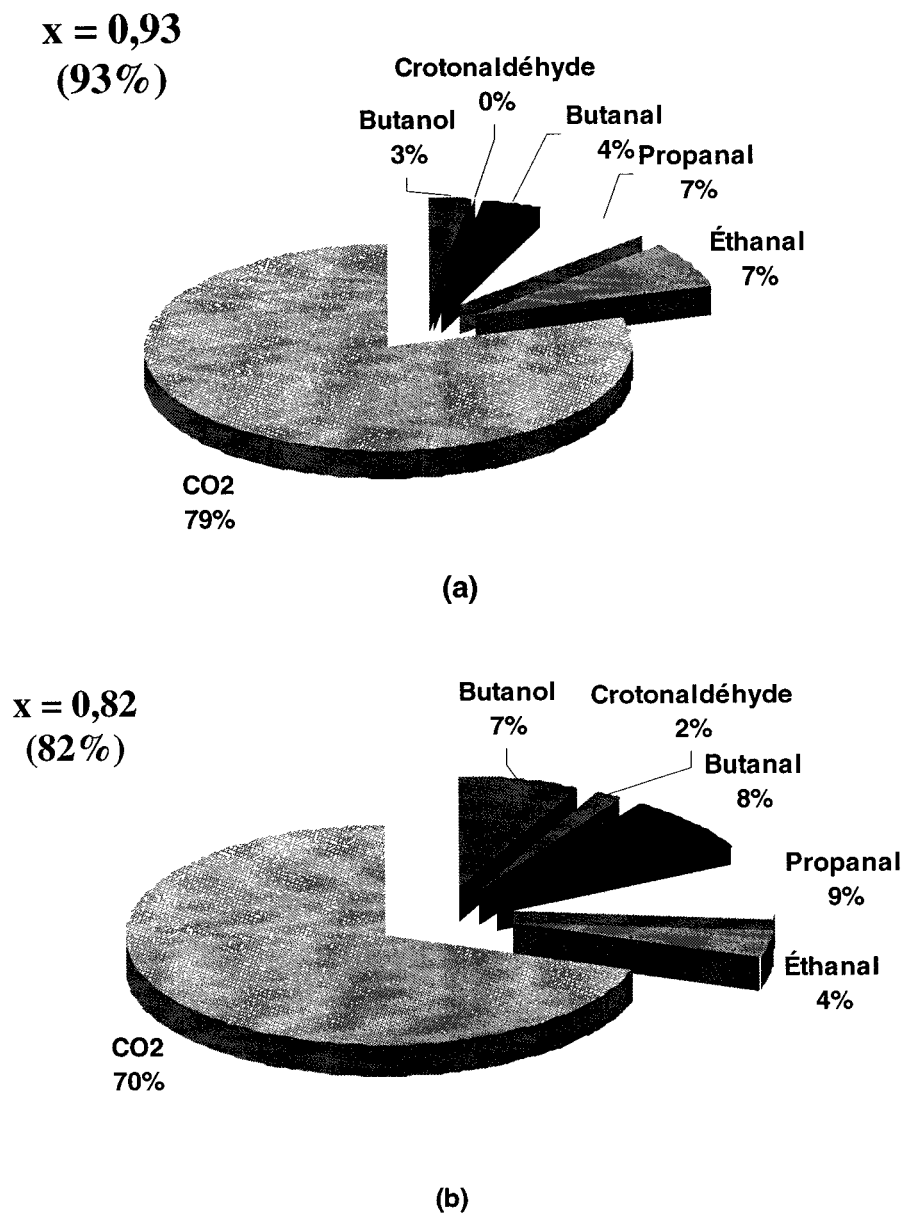


Figure 4.9 : Distribution des produits intermédiaires au régime permanent de la photocatalyse de 290 ppm_v de n-butanol dans le R2 : (a) 47 ml/min et (b) 97 ml/min.

4.4.2.2. Effet du rapport : énergie de rayonnement/surface illuminée

L'activité d'un photocatalyseur dépend de la quantité de photons émanant de la source lumineuse qui possèdent l'énergie suffisante pour l'exciter. Dans ce travail, la lampe utilisée (tube fluorescent) ne permet pas la variation de l'énergie émise. Le moyen choisi pour étudier l'effet du rapport entre l'énergie de rayonnement et la surface irradiée a été de varier la surface irradiée pour la même énergie émise. Pour ce faire, les deux réacteurs enrobés de Hombikat UV100-350°C de surfaces irradiées différentes ont été testés avec une alimentation de 47 ml/min contenant 580 ppm_v de n-butanol. L'énergie estimée pour la lampe F20T12/PL-AQ est calculée à partir de sa puissance nominale, soit 20W. De plus, seulement la portion du spectre d'émission considérée ultraviolette proche ($340\text{ nm} < \lambda < 400\text{ nm}$) a été tenue en compte, ce qui correspond à 5,4% de son domaine spectral global.

Dans le cas du R1 ($S=1200\text{ cm}^2$), le flux d'énergie rayonnante à la surface du catalyseur est de $0,90\text{ mW/cm}^2$ et dans le R2 ($S=1500\text{ cm}^2$), elle n'atteint que $0,72\text{ mW/cm}^2$, c'est-à-dire qu'il y a plus de photons disponibles par unité de surface dans le R1. L'effet de cette différence (20%) se reflète sur la conversion obtenue dans chaque réacteur. Malgré le temps de résidence supérieur dans le réacteur R2 ($\tau=1,23\text{ h}$) l'oxydation photocatalytique du n-butanol est 17% inférieure à celle obtenue dans le réacteur R1 ($\tau=0,61\text{ h}$).

4.4.3. Effet de la quantité de catalyseur

L'effet de la quantité de catalyseur utilisée dans le photoréacteur a été étudié en recouvrant la paroi du réacteur R2, dans une première étape avec $0,20 \pm 0,02$ g d'oxyde de titane traité thermiquement à 350°C et finalement avec $0,60 \pm 0,02$ g du même catalyseur.

Pour la même surface intérieure du tube de pyrex (1200 cm^2), il est acceptable de présumer que l'épaisseur de la couche enduite a augmenté proportionnellement à la quantité de catalyseur, soit trois fois. À un débit de 47 ml/min et 580 ppm_v de n-butanol, les deux enrobages ont adsorbé la même quantité de n-butanol par masse de TiO_2 . Ceci représente une augmentation de 200% de molécules de n-butanol adsorbées par unité de surface d'enrobage.

Sous irradiation ultraviolette, il est difficile de caractériser le comportement des deux réacteurs puisque le temps pour atteindre le régime établi est court ($\sim 1,5\text{ h}$) et tous les produits intermédiaires sont minéralisés complètement dans cette période.

Par ailleurs, lors de la photooxydation sous rayonnement visible (figure 4.10-b), les deux charges de catalyseur ont présenté la même vitesse de réaction jusqu'à une concentration de 100 ppm_v à partir de laquelle les courbes se dissocient et une conversion de 87% est observée dans le réacteur enduit de $0,20 \pm 0,02$ g d'oxyde de titane tandis que 96% du n-butanol est dégradé dans le réacteur contenant $0,60 \pm 0,02$ g.

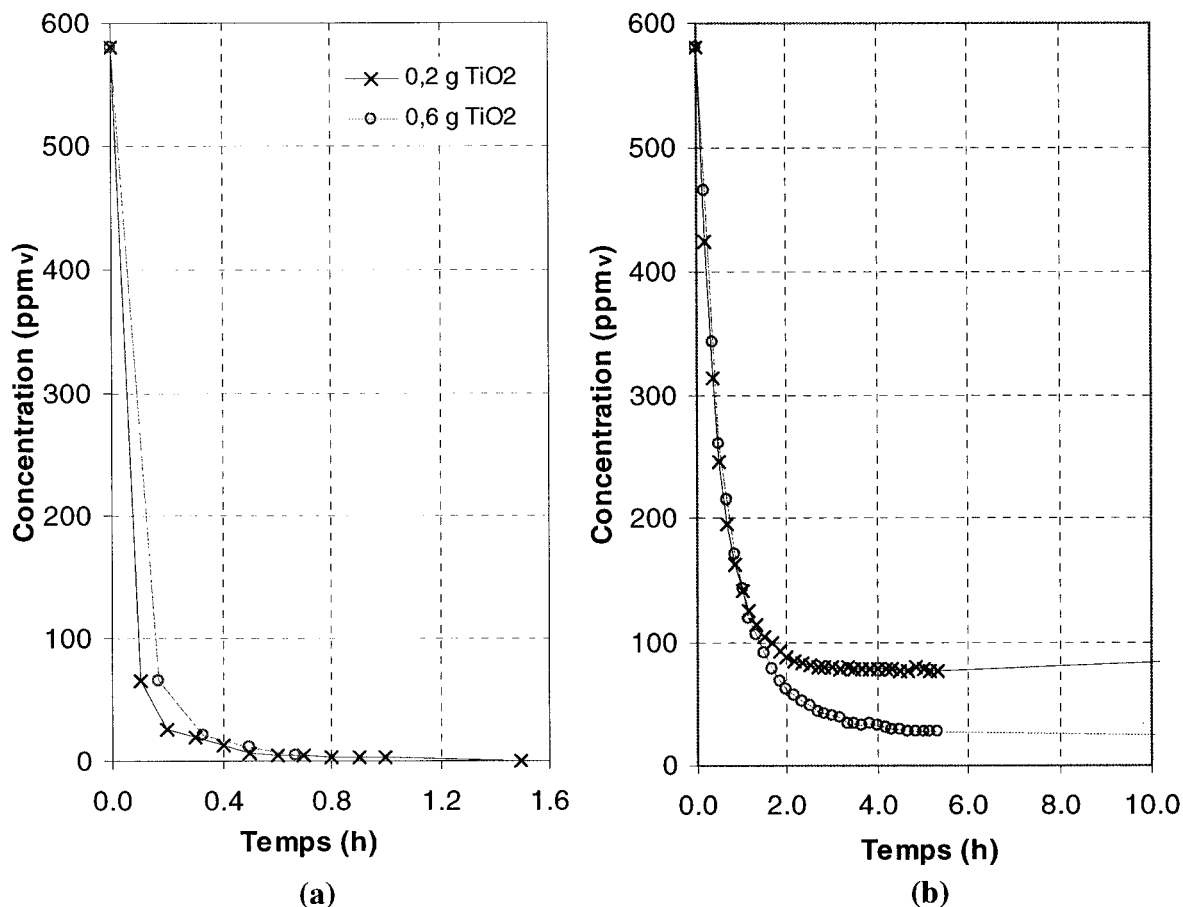


Figure 4.10 : Influence de la quantité de catalyseur UV100-350°C sur la dégradation de 580 ppm_v n-butanol à 47 ml/min sous illumination : a) ultraviolette et b) visible (blanche).

Étant donné que ni le flux de photons, ni la surface irradiée n'ont été altérés, il ressort que dans le photoréacteur contenant 0,6 g de Hombikat UV100-350°C une portion 10% plus grande de photons provenant de la source lumineuse ont parvenu à sensibiliser la surface catalytique, permettant ainsi une meilleure performance de

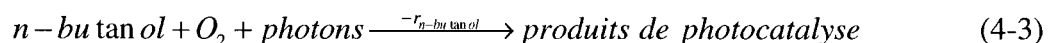
l'oxydation. Les résultats suggèrent qu'il y a une quantité optimale de catalyseur qui peut être utilisée pour une intensité lumineuse donnée, c'est-à-dire qu'il y a suffisamment de sites actifs pour que tous les photons émis par le tube fluorescent, d'énergie égale ou supérieure à la bande interdite du TiO_2 soient utilisés. Au-delà de cette charge optimale, la performance n'est pas affectée.

D'autre part, la conversion élevée de n-butanol et les faibles concentrations de produits intermédiaires analysées en régime permanent à la sortie du réacteur justifient l'importante concentration de CO_2 estimée pour le réacteur contenant $0,60 \pm 0,02$ g de TiO_2 , approximativement 2,5 fois supérieure. En effet, la disponibilité d'un plus grand nombre de sites actifs permet la dégradation plus efficace des produits intermédiaires ce qui fournit un courant de sortie moins riche en alcool et aldéhydes.

4.4.4. Cinétique de l'oxydation photocatalytique du n-butanol

À partir des études réalisées, une meilleure approche à la cinétique de dégradation du n-butanol par photocatalyse sous illumination blanche peut être proposée.

La première étape de l'oxydation photocatalytique du n-butanol (équation 4-3) est fonction de la concentration de n-butanol, de la concentration d'oxygène et du nombre de photons capables d'exciter le TiO_2 déposé sur la surface irradiée, c'est-à-dire :



avec

$$-r_{n\text{-butanol}} = k [\text{n-butanol}]^{\delta} [\text{O}_2]^{\varepsilon} f([\text{photons}]) \quad (4-4)$$

$$f([\text{photons}]) \propto I \text{ avec } I = L/S \quad (4-5)$$

où, I = Intensité lumineuse (W/m^2)

L = énergie rayonnante (W)

S = surface irradiée (m^2)

δ = ordre partiel de réaction par rapport au n-butanol

ε = ordre partiel de réaction par rapport à l'oxygène

La concentration d'oxygène est en excès dans le courant gazeux traité, sa très faible variation n'affecte pas la vitesse de réaction. L'équation de la vitesse d'oxydation photocatalytique peut donc être écrite :

$$-r_{n\text{-butanol}} \propto k' (L/S) [\text{n-butanol}]^{\delta} \text{ avec } k' = k [\text{O}_2]^{\varepsilon} \quad (4-6)$$

où δ correspond à l'ordre global de la réaction.

Le bilan molaire réalisé sur un réacteur de type CSTR permet de décrire le comportement du n-butanol en régime permanent par :

$$F_{n\text{-butanol}}^{\text{entree}} - F_{n\text{-butanol}} = - \int_0^W r_{n\text{-butanol}} dW \quad (4-7)$$

$$(C_{n\text{-butanol}}^{\text{entree}} - C_{n\text{-butanol}}) Q = -r_{n\text{-butanol}} W \quad (4-8)$$

$$W = \frac{(C_{n\text{-butanol}}^{\text{entree}} - C_{n\text{-butanol}}) Q}{-r_{n\text{-butanol}}} \quad (4-9)$$

où F = flux molaire (mol/s)

W = masse de catalyseur (g_{TiO2})

C = concentration molaire (mol/L)

Q = débit volumique (L/s)

L'équation 4-9 est valide aussi longtemps que la charge de catalyseur utilisée n'a pas atteint la masse optimale, c'est-à-dire la quantité au-dessus de laquelle l'activité photocatalytique n'est plus proportionnelle à la masse de catalyseur.

L'équation obtenue en combinant les équations 4-6 et 4-9 confirme le comportement cinétique du n-butanol, soumis aux conditions opératoires étudiées, observé au cours des expériences :

$$\frac{C_{n-butanol}^{\delta}}{C_{n-butanol}^{entree} - C_{n-butanol}} \propto \frac{Q \cdot S}{k' \cdot L \cdot W} \quad (4-10)$$

$$C_{n-butanol} = C_{n-butanol}^{entree} (1 - x) \quad (4-11)$$

$$\frac{x}{(1-x)^{\delta}} \propto \frac{k' \cdot L \cdot W}{Q \cdot S} \cdot \frac{1}{(C_{n-butanol}^{entree})^{(1-\delta)}} \quad \text{avec } \delta < 1 \quad (4-12)$$

où x = conversion de n-butanol.

Ainsi, comme observé lors de l'étude des conditions opératoires, lorsque le débit, la surface irradiée pour un flux de photon ou la concentration augmentent, la performance photocatalytique du TiO₂ Hombikat (original ou calciné à 350°C) diminue. Inversement, lorsque la masse de catalyseur ou l'énergie rayonnante augmentent, c'est-à-dire, qu'il y

a la possibilité de formation d'un plus grand nombre de sites actifs, l'oxydation photocatalytique du n-butanol augmente.

Pour représenter le comportement observé lors de la variation de la concentration de n-butanol dans l'alimentation, l'ordre de réaction (δ) doit être inférieur à 1, autrement l'augmentation de la concentration de n-butanol entraînera une conversion supérieure, ce qui n'est pas le cas. Chapuis et al. (2002) proposent un modèle de premier ordre, toutefois les données de ce travail ne peuvent être directement cernées par ce modèle.

Conclusions

Les expériences menées dans le cadre de ce travail ont permis de mieux caractériser les possibilités d'utiliser le TiO_2 Hombikat UV100 pour l'oxydation photocatalytique de COV sous illumination visible/blanche.

Les expériences ont permis de confirmer le mécanisme en série de l'oxydation photocatalytique du n-butanol. L'identification des produits intermédiaires sortant du réacteur en régime permanent a mené à l'identification d'une réaction parallèle d'aldolisation entre les aldéhydes produits. Cependant, un des produits intermédiaires observé (tr 0,75) n'a pu être associé à aucun composé faisant partie de ces mécanismes.

D'autre part, il a été observé, qu'il est fondamental que le contaminant soit adsorbé à la surface du TiO_2 pour assurer son oxydation photocatalytique. Cependant, une plus grande capacité d'adsorption due à une surface spécifique supérieure (SSA) n'implique pas une meilleure performance de la part du catalyseur. Les sites où les molécules sont adsorbées doivent être accessibles au flux de photons provenant de la source lumineuse qui les rendront actifs pour la réaction. Ainsi, le TiO_2 Hombikat UV100 a démontré une efficacité photocatalytique inférieure au TiO_2 Degussa P25 malgré une quantité de n-butanol adsorbé largement supérieure autant sous irradiation UV que sous irradiation visible/blanche. L'oxydation photocatalytique sous rayonnements uniquement visibles (Gold) n'a pas eu lieu pour aucun des deux TiO_2 .

Par ailleurs, la modification de la surface du TiO_2 Hombikat UV100 par le traitement thermique à 350°C et le dopage avec des oxydes de métaux de transition a réduit sa capacité d'adsorption de n-butanol de même que sa performance photocatalytique sous irradiation visible/blanche. De plus, aucune activité n'a été constatée sous rayonnements uniquement visibles (lampe Gold) ce qui permet d'affirmer qu'il n'y a pas eu de déplacement du domaine d'énergie intrinsèque nécessaire à la sensibilisation du TiO_2 .

L'étude des conditions opératoires a permis d'identifier les principaux paramètres qui affectent la cinétique de photocatalyse du n-butanol. Pour une meilleure performance photocatalytique, il est favorable d'avoir un faible flux molaire de contaminant, soit par un faible débit ou une faible concentration, mais principalement, la photocatalyse requiert d'un rapport "énergie rayonnante/surface irradiée" élevé. Il est également important de s'assurer que la masse de TiO_2 utilisée soit optimale.

Finalement, basé sur les résultats de ce travail et les observations réalisées au cours des expériences, l'application du TiO_2 Hombikat UV100 pour la dépollution de l'air ambiant à l'intérieur des bâtiments est possible. Cependant, les conditions d'utilisation doivent assurer une adsorption des contaminants et la réception du flux de photons.

Recommandations

Produits intermédiaires et mécanismes de réaction

Dans le cas particulier de l'étude de la photodégradation du n-butanol, des études devraient être réalisés pour confirmer le déroulement parallèle de la réaction d'aldolisation entre les sous-produits. Il est important d'établir dans quelles conditions ce type de réaction se produit et quelle est sa répercussion sur la durée de vie du catalyseur et ses performances. On obtiendrait ainsi, une meilleure caractérisation du mécanisme d'oxydation photocatalytique en série à partir du n-butanol. Des analyses sur le GC-MS, dans des conditions appropriées, peuvent mener à l'identification du tr 0,75 aperçu au cours des expériences et confirmer sa possible provenance de la dégradation de l'éthanal. Pour ce faire, l'étude de la dégradation par photosensibilisation de l'oxyde de titane des sous-produits isolés et/ou de mélanges gazeux à partir d'air, butanal, propanal et éthanal peuvent éclairer sur leurs propriétés d'adsorption et le devenir de chaque composé dans le procédé photocatalytique.

Cinétique

Dans le futur, plus d'expériences devraient être réalisées dans le but de déterminer l'ordre de réaction. Pour mieux caractériser la cinétique de réaction, il serait nécessaire définir plus précisément la fonction "intensité", c'est-à-dire, la quantité d'énergie rayonnante par rapport avec la surface irradiée.

De plus, il serait important d'établir la relation entre les comportements d'adsorption/désorption et la réaction pour mieux évaluer l'importance de chaque étape d'une part sur la minéralisation des produits intermédiaires et d'autre part sur le processus de désactivation du catalyseur.

Catalyseurs

Des analyses plus spécifiques sur les conséquences physico-chimiques des modifications de la surface du dioxyde de titane n'ont pas été la priorité de cette recherche. Toutefois, malgré les performances pauvres des TiO_2 traités thermiquement et dopés, il serait intéressant de connaître les caractéristiques du cristal à la suite des modifications. À partir de ces analyses une relation plus étroite pourrait être établie entre la performance photocatalytique des TiO_2 modifiés et leurs propriétés de façon à proposer des futures altérations sur cette base. Un exemple de nouvelle modification serait le mélange d'oxydes de métaux, qui offrent des caractéristiques déterminées au TiO_2 , dans la préparation du dopage.

La microscopie électronique à transmission (TEM) peut renseigner sur la disposition des oxydes des métaux à la surface du TiO_2 . D'autre part, l'évaluation de la largeur de la bande interdite de la nouvelle particule de catalyseur, confirmera un déplacement du domaine spectral de sensibilisation, c'est-à-dire, que le TiO_2 peut être excité par des rayons appartenant au spectre visible.

Applications

Pour se rapprocher de la réalité, l'étude de la photocatalyse d'échantillons d'air ambiant à l'intérieur des bâtiments renseignerait sur le comportement d'adsorption du catalyseur en présence de différents types de contaminants ainsi que sur sa capacité de régénération. L'air de la pièce testée devra être caractérisé auparavant et un historique de la composition de l'air devra être maintenu à jour. L'itération du TiO_2 avec des supports (parois, Al_2O_3 , SiO_2 , fibres, etc.) et des liens pourrait être également un sujet de recherche.

Références bibliographiques

BEKBOLET, M., SUPHANDAG, A.S. et UYGUNER, C.S. (2002). An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO_2 powder on the decolourisation of humic acids. J. Photochem. et Photobiol. A, 148, 121-128.

BENOIT-MARQUIE, F., WILKENHONER, U., SIMON, V., BRAUN, A.M., OLIVEROS, E. et MAURETTE, M. (2000). Photodegradation at the gas-solid interface of TiO_2 photocatalyst. J. Photochem. et Photobiol. A, 132, 225-232.

BUTLER, E.C. et DAVIS, A.P. (1993). Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions : the influence of dissolved transition metals. J.Photochem.Photobiol.A., 70, 273-283.

CHAPUIS, Y., KLVANA, D., GUY, C. et KIRCHNEROVA, J. (2002). Photocatalytic oxidation of volatile organic compounds using fluorescent visible light. ISSN 1047-3289 J. Air & Waste Manage. Assoc., 52, 174-185.

CHOI, W., TERMIN, A. et HOFFMANN, M.R. (1994). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. J. Physical Chemistry, 98, 13669-13679.

COLON, G., HIDALGO, M.C. et NAVIO (2001). Photocatalytic deactivation of commercial TiO₂ samples during simultaneous photoreduction of Cr(VI) and photooxidation of salicylic acid. J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry, 138, 79-85.

DHANANJEYAN, M.R., KANDAVELU, V. et RENGANATHAN, R. (2000). A study on the photocatalytic reactions of TiO₂ with certain pyrimidine bases: effects of dopants (Fe³⁺) and calcinations. J. Molecular Catalysis A: Chemical, 151, 217-223.

DIJKSTRA, M.F.J., KOERTS, E.C.B., BEENACKERS, A.A.C.M et WESSELINGH (2003). Performance of immobilized photocatalytic reactors in continuous mode. AIChE Journal, 49, 734-744.

FOGLER, H.S. (1999). Catalysis and catalytic reactors. Elements of chemical reaction engineering, 3^{ème} édition, Prentice-Hall, New Jersey.

FOX, M. et DULAY, M.T. (1993). Heterogeneous Photocatalysis. Chemical Reviews, 93, 341-357.

GRELA, LOEB, RESTREPO, LAGORIO et SAN ROMÁN (2001). Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, Red Cyted VIII-G, 103-119.

HIDALGO, M.C, COLON, G. et NAVIO, J.A. (2002). Modification of the physical properties of commercial TiO₂ samples by soft mechanical activation, J. Photochem. and Photobiol A: Chemistry, 148, 341-348.

HOFFMANN, M.R., MARTIN, S.T., CHOI, W. et BAHNEMANN, D.W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical Reviews, 95, 69-96.

HORIKOSHI, S., WATANABE, N., ONISHI, H., HIDAKA, H. et SERPONE, N. (2002). Photodecomposition of nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO₂ immobilized fiberglass cloth. Apply catalysis B, Environmental 37, 117-129.

IBRAHIM, H. et de LASA, H. (2002). Photocatalytic conversion of air borne pollutants Effect of catalyst type and catalyst loading in novel photo-CREC-air unit. Applied Catalysis B: Environmental, 38, 201-213.

IWASAKI, M., HARA, M., KAWADA, H., TADA, H. et ITO, S. (2000). Cobalt ion-doped TiO₂ photocatalyst response to visible light. J. Physical Chemistry, 224, 202-204.

KAMIJIMA, M., SAKAI, K., SHIBATA, E., YAMADA, T., ITOHARA, S., OHNO, H., HAYAKAWA, R., SUGIURA, M., YAMAKI, K. et TAKEUSHI, Y. (2002). 2-Ethyl-1-hexanol in indoor air as possible cause of Sick Building Symptoms. J.Occup.Health, 44, 186-191.

KARAKITSOU, K.E. et VERYKIOS, X.E. (1993). Effects of altermvalent cation doping of TiO₂ on its performance as a photocatalyst for water cleavage. J. Physical Chemistry, 97, 1184-1189.

LEE, W., DO, Y. R., DWINHT, K. et WOLD, A (1993). Enhancement of photocatalytic activity of titanium (IV) oxide with molybdenum (IV) oxide. Mat. Res. Bull., 28, 1127-1134.

LI, X.Z., LI, F.B., YANG, C.L. et GE, W.K. (2001). Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂, under visible light irradiation. J. Photochem. et Photobiol. A: Chemistry, 141, 209-217.

LIN, J. et YU, J.C. (1998). An investigation on photocatalytic activities of mixed TiO₂-rare earth oxides for the oxidation of acetone in air, J. Photochem. et Photobiol. A: Chemistry, 116, 63-67.

LINSEBIGLER, A.L., LU, G. et YATES JR., J.T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, Chemical Reviews, 95, 735-758.

LOWELL, S., SHIELDS J.S (1991). Powder Surface Area and Porosity, 3^{ème} edition, Chapman & Hall.

MARTIN, S.T., HERRMANN, H., CHOI, W. et HOFFMANN M.R. (1994). Time-resolved microwave conductivity Part 1 – TiO₂ photoreactivity and size quantization, J. Chem. Soc. Faraday trans., 90, 3315-3322.

MARTIN, S.T., HERRMANN, H. et HOFFMANN, M.R. (1994). Time-resolved microwave conductivity. Part 2- Quantum-sized TiO₂ and the effect of adsorbates and light intensity on charge-carrier dynamics, J. Chem. Soc. Faraday trans., 90, 3323-3330.

MILLS, A. et LE HUNTE, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis, J. Photochem. et Photobiol. A, 108, 1-35.

MUGGLI, D., McCUE, J.T. et FALCONER, J.L. (1998). Mechanism of the photocatalytic oxidation of ethanol on TiO₂. Journal of Catalysis, 173, 470-483.

NAKAOKA, Y. et NOSAKA, Y. (1997). ESR Investigation into effects of heat treatment and crystal structure on radicals produced over irradiated TiO₂ powder, J. Photochem. et Photobiol. A: Chemistry, 110, 299-305.

PERAL, J. et OLLIS, D. (1992). Heterogeneous Photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification : acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and *m*-xylene oxidation, Journal of Catalysis, 136, 554-565.

PISCOPO, A., ROBERT, D. et WEBER, J.V. (2001). Comparison between the reactivity of commercial and synthetic TiO₂ photocatalysts. J. Photochem. et Photobiol. A: Chemistry, 139, 253-256.

SANCHEZ, B., CARDONA, A.I., PERAL, J. et LITTER, M.I. (2001). Purificación de gases por fotocátalisis heterogénea : estado del arte. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, Red Cyted VIII-G, 27-50.

TAHIRI, H., SERPONE, N. et LE VAN MAO, R. (1996). Application of concept of relative photonic efficiencies and surface characterization of a new titania photocatalyst designed for environmental remediation. J. Photochem. et Photobiol. A: Chemistry, 93, 199-203.

WILKE, K. et BREUER, H.D. (1999). The influence metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania. J. Photochem. et Photobiol. A: Chemistry, 121, 49-53.

ZHAO, J. et YANG, X. (2003), Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. Building and Environment, 38, 645-654.

Annexes

ANNEXE 1 Effets et réglementation du n-butanol et de ses produits intermédiaires

Sources de n-butanol à l'intérieur des bâtiments : Cires, résines, colles, vernis, plastiques, parfums, meubles en contre-plaqué, joints d'étanchéité, photocopieurs.

Tableau A1.1 : Effets généraux du n-butanol et ses produits intermédiaires.

Contaminants	Effets
N-butanol, butanal, propanal, éthanal, et crotonaldéhyde.	Exposition aiguë : irritation des muqueuses et des voies respiratoires. Effets narcotiques, toux, maux de tête, vertiges, somnolence, nausées et vomissements. Exposition chronique : sensations de brûlure, dermatite, conjonctivite, effets narcotiques, douleurs dans la poitrine, toux, laryngite, maux de tête, vertiges, somnolence, confusion, irritabilité, troubles de la vision, de l'audition, de l'équilibre, fatigue, nausées et vomissements.

Tableau A1.2 : Normes internationales et nationales sur l'exposition et l'émission du n-butanol et ses produits intermédiaires.

Contaminant	Agence	Paramètre	Valeur
N-butanol	OSHA ¹	PEL-TWA	100 ppm _v (300 mg/m ³)
	NIOSH ²	REL-TWA	50 ppm _v (150 mg/m ³)
	U.S. EPA ³	Seuil olfactométrique	0,83 ppm _v (2,50 mg/m ³)
	CUM ⁴	R.90-3 (Limite d'émission)	5000 ppm _v (15000 mg/m ³)
Butanal	U.S. EPA	Seuil olfactométrique	0,0046ppm _v (0,013 mg/m ³)
Propanal	ACGIH ⁵	TLV-TWA	20 ppm _v (50 mg/m ³)
Éthanal	OSHA	PEL-TWA	200 ppm _v (360 mg/m ³)
	U.S. EPA	Seuil olfactométrique	0,21 ppm _v (0,38 mg/m ³)
	CUM	R.90-3 (Limite d'émission)	120 ppm _v (216 mg/m ³)
Crotonaldéhyde	OSHA	PEL-TWA	2 ppm _v (6 mg/m ³)
	NIOSH	REL-TWA	2 ppm _v (6 mg/m ³)
		Seuil olfactométrique	0,035 ppm _v à 0,12 ppm _v (0,11 mg/m ³ à 0,36 mg/m ³)

1. Occupational Safety and Health Administration (OSHA)

PEL-TWA (Permissible Exposure Limit, Time Weighted Average): teneur limite moyenne pondérée en fonction du temps à laquelle la majorité des travailleurs peuvent être exposés régulièrement à raison de 8 heures par jour, 5 jours par semaine, sans subir d'effet nocif.

2. National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH)

REL-TWA (Recommended Exposure Limit, Time Weighted Average)

3. United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA)

4. Communauté Urbaine de Montréal (CUM)

5. American Conference of Government Industrial Hygienists (ACGIH)

TLV-TWA (Threshold Limit Value, Time Weighted Average)

ANNEXE 2 Spectres des lampes utilisées

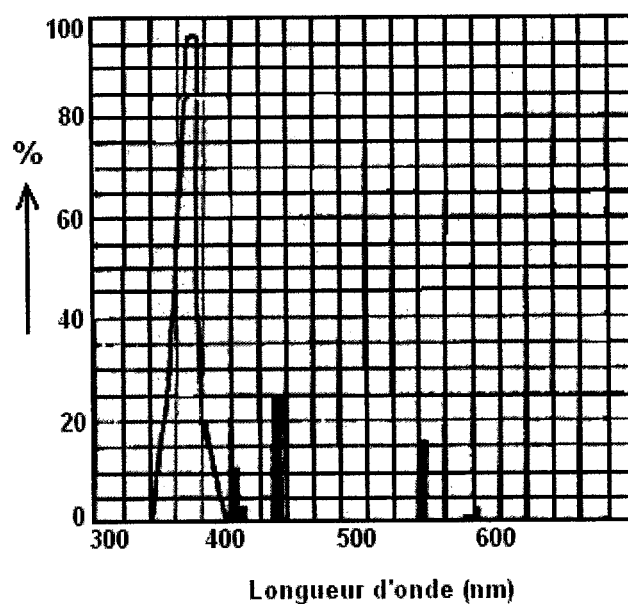


Figure A2.1 : Spectre d'émission de la source ultraviolette (Philips F20T12-BL).

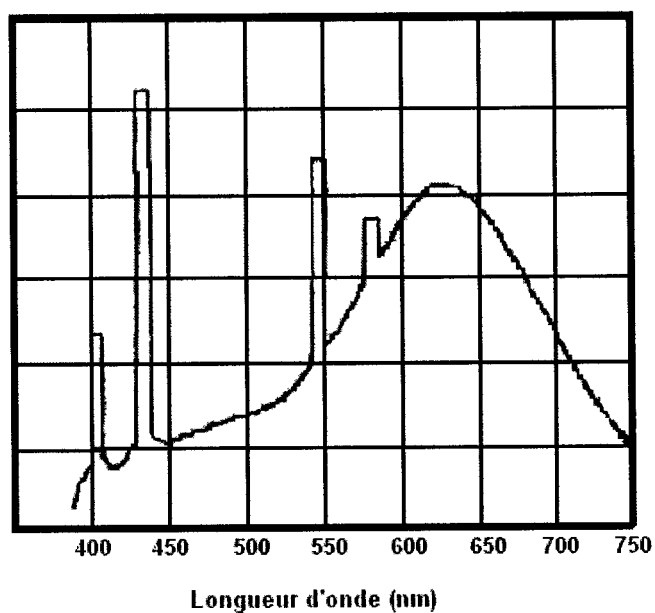


Figure A2.2 : Spectre d'émission de la source visible blanche (GE F20T12-PL/AQ).

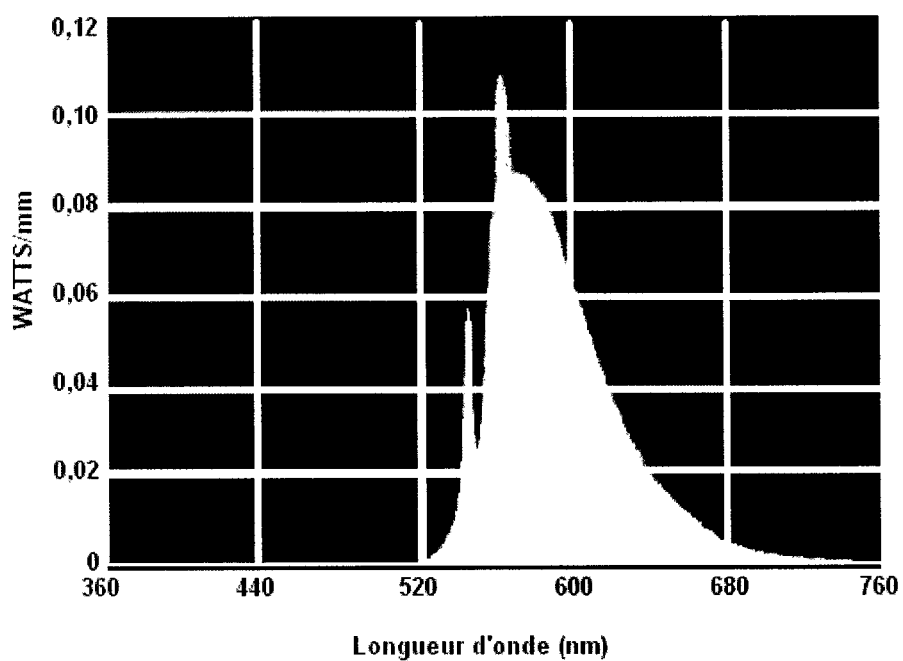


Figure A2.3 : Spectre d'émission de la source visible Gold (Philips F40T12/GO).

Annexe 3 Détermination de la concentration du n-butanol dans l'alimentation

La concentration de n-butanol dans le courant de sortie du saturateur est déterminée à partir de l'équilibre liquide-vapeur établi à $2,0 \pm 0,2$ °C et à pression atmosphérique. La pression de saturation peut être calculée au moyen de différentes équations dont l'équation d'Antoine ou encore, d'autres dites " de type Antoine ", par exemple.

Les équations A3-1 à A3-5 ont été utilisées pour le calcul de la concentration. Pour cette étude, la pression de saturation du n-butanol est calculée à partir d'une corrélation de type Antoine (équation A3-3). Le tableau A3.1 présente les valeurs des constantes de l'équation.

$$\text{Équilibre liquide-vapeur} \quad P_{n-butanol} = y_{n-butanol} \times P_{\text{système}} \quad (\text{A3-1})$$

$$\text{Gaz parfait} \quad P_{n-butanol} = P_{n-butanol}^{sat} \quad (\text{A3-2})$$

$$\text{Corrélation} \quad \text{Log}(P_{n-butanol}^{sat}) = A + \frac{B}{T} + C * \log T + D * T + E * T^2 \quad (\text{A3-3})$$

$$\text{Fraction molaire} \quad y_{n-butanol} = \text{moles de n-butanol vapeur / moles totales de gaz} \quad (\text{A3-4})$$

$$\text{Concentration (ppm}_v\text{)} \quad C_{n-butanol} = y_{n-butanol} \times 1 \cdot 10^6 \quad (\text{A3-5})$$

Tableau A3.1 : Constantes du n-butanol liquide pour la corrélation de type Antoine.

Valeurs des paramètres ¹	
A	39,6673
B	-4001,7
C	-10,295
D	-3,2572E-10
E	8,67E-07

Pour vérifier la validité de l'équation choisie, un échantillon préparé dans un sac et contenant 580 ppm_v de n-butanol a été analysé. Cette concentration correspond au courant de sortie du saturateur dilué 2,7 fois.

La quantité de n-butanol nécessaire à la préparation d'un volume de 5 L d'échantillon a été calculée à partir de l'équation des gaz parfaits à pression atmosphérique et température ambiante et en tenant compte de la densité du liquide fournie par le fabricant 0,81 g/ mL.

Les analyses ont été effectuées quatre heures après la préparation du sac. La répétition de l'analyse montre une reproductibilité des résultats et confirme la concentration estimée par les équations choisies (voir tableau A3.2).

¹ C.L.Yaws; *Chemical Properties Handbook*, McGraw-Hill, 1999.

Tableau A3.2 : Sac contenant 580 ppm_v de n-butanol : 5,0 L d'air sec, 10 µL de n-butanol liquide (Décembre 2002).

Essai	Signal	
	Sac 5L	Saturateur+ dilution
1	3,1 x 10 ⁶	3,0 x 10 ⁶
2	3,1 x 10 ⁶	
3	3,2 x 10 ⁶	

Annexe 4 Courbe de calibration des débitmètres massiques

Pour contrôler les débits d'air alimentant le montage, on a utilisé des débitmètres massiques de marque MKS 247C. Les valeurs des setpoints sont entrées manuellement et l'appareil permet la lecture directe en «sccm» (cm³).

Pour calibrer les débitmètres massiques, un débitmètre à bulle a été utilisé. La mesure réalisée à l'aide de ce dernier correspond au débit du gaz humide. Pour obtenir le débit réel du gaz à température et pression ambiantes, une correction est nécessaire selon les équations A4-1 à A4-5.

$$\text{Gaz parfait :} \quad Q_{\text{sec}} = \frac{(P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}) \cdot Q_{\text{humide}}}{P_{\text{atm}}} \quad (\text{A4-1})$$

$$\text{puisque:} \quad P_{\text{gaz sec}} \cdot Q_{\text{sec}} = n_{\text{gaz sec}} \cdot RT \quad (\text{A4-2})$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} \cdot Q_{\text{humide}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot RT \quad (\text{A4-3})$$

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{atm}} = P_{\text{gaz sec}} + P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}} \quad (\text{A4-4})$$

$$n_{\text{tot}} = n_{\text{gaz sec}} + n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{A4-5})$$

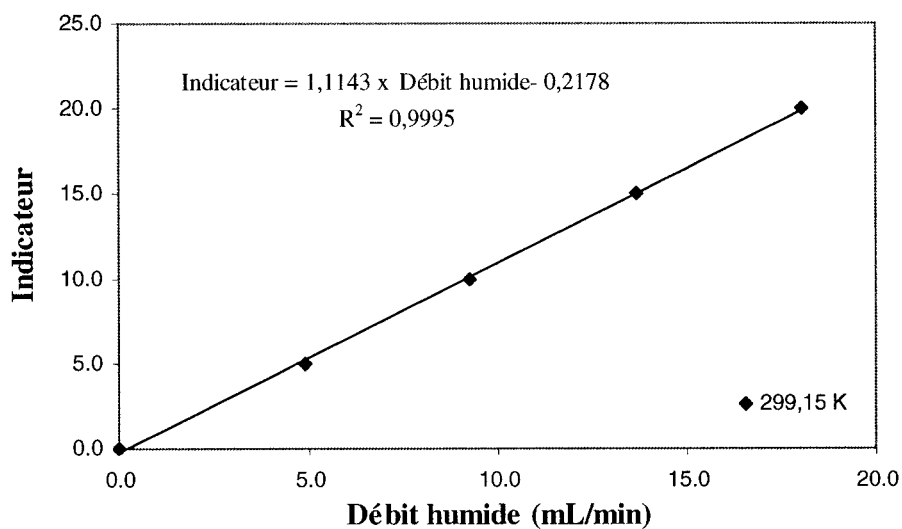
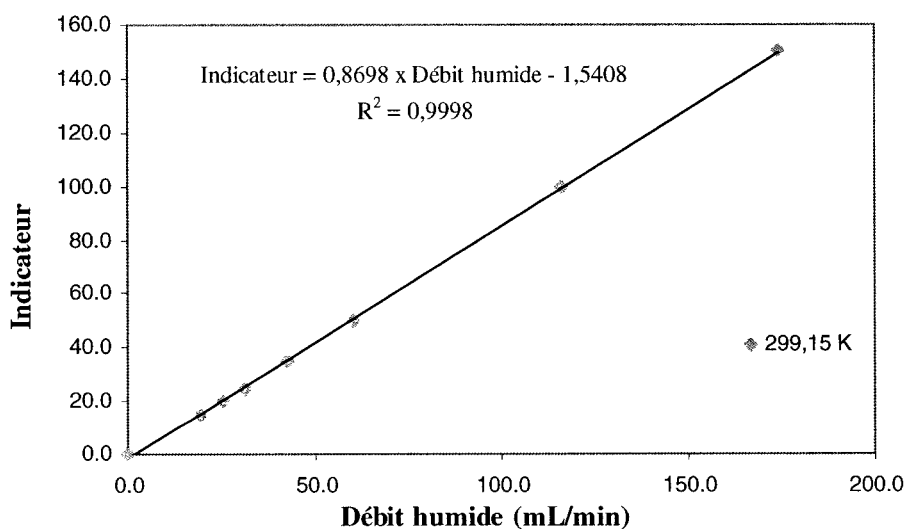
Une corrélation de type Antoine (A4-6) a été utilisée pour le calcul de la pression de vapeur de l'eau dans les conditions d'opération :

$$\text{Corrélation} \quad \text{Log}(P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}) = A + \frac{B}{T} + C * \log T + D * T + E * T^2 \quad (\text{A4-6})$$

Le tableau A4.1 présente la valeur des constantes de l'équation A4-6. Les courbes de calibration sont illustrées par les figures A4.1 et A4.2.

Tableau A4.1 : Constantes de H₂O pour la corrélation de type Antoine.

Valeurs des paramètres			
A	29,8605	D	2,42E-09
B	-3152,2	E	1,81E-06
C	-7,3037		

**Figure A4.1 : Débitmètre massique MKS 20 SCCM à 1 atm.****Figure A4.2 : Débitmètre massique MKS 200 SCCM à 1 atm.**

Annexe 5 Détermination des surfaces spécifiques (SS) par BET

L'appareil FlowSorb 2300 de la compagnie Micrometrics a été utilisé pour effectuer les mesures des surfaces spécifiques (SS). Cet instrument permet de faire des mesures dynamiques de la quantité de gaz adsorbé sur le photocatalyseur, de masse connue, dans des conditions contrôlées (T, P).

Plusieurs théories expliquent l'adsorption des gaz en multicouches sur une surface. Dans cette étude, l'isotherme d'adsorption est interprétée par BET, la méthode la plus utilisée (développée par Brunauer, Emmett et Teller en 1938). Cette théorie suppose que les molécules adsorbées physiquement sont en équilibre dynamique avec le gaz selon l'équation (Lowell et Shields, 1991) :

$$\frac{\frac{P}{P^0}}{V \left(1 - \frac{P}{P^0} \right)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C-1)}{C \cdot V_m} \frac{P}{P^0} \quad (\text{A5-1})$$

avec V=Volume de gaz adsorbé à la pression P, quantité expérimentale

P^0 =Pression de saturation (pression de vapeur du gaz liquéfié à la température d'adsorption)

V_m =Volume d'une monocouche, quantité déduite

C=Constante en relation à l'énergie d'adsorption

Lorsque C est grand (~100), l'équation A5-1 peut être simplifiée et un seul point est alors nécessaire pour déterminer la surface (méthode du point unique) :

$$V_m = V \left(1 - \frac{P}{P^0} \right) \quad (\text{A5-2})$$

Après avoir déterminé V_m , la surface occupée par une monocouche (S) de l'échantillon peut être évaluée par :

$$S = \frac{V_m}{\vartheta} \cdot \overline{N} \cdot A \quad (\text{A5-3})$$

avec $\overline{N}$ = Nombre d'Avogadro

A = Aire occupée par chaque molécule d'adsorbat

ϑ = Volume molaire du gaz dans les conditions

La surface spécifique est obtenue en divisant S par la masse de l'échantillon.

Les gaz couramment utilisés pour la détermination des surfaces spécifiques (SSA) sont l'azote, l'argon et le krypton. Dans ce travail, la condition la plus favorable à la formation d'une monocouche à pression atmosphérique et à la température de l'azote liquide est un mélange 30% d'azote et 70% d'hélium.

Sur l'appareil utilisé, deux détecteurs à conductivité thermique placés en amont et en aval de la cellule contenant l'échantillon permettent de mesurer le changement de la composition du mélange gazeux causé par l'adsorption et la désorption de l'azote. En effet, la mesure est effectuée en deux étapes : en premier lieu, le N_2 est adsorbé à la température de l'azote liquide, ce qui provoque une diminution du N_2 dans le mélange à la sortie de la cellule, et par la suite, l'échantillon est placé à température ambiante, sous laquelle la quantité de N_2 désorbée est mesurée par son augmentation dans le mélange.

Annexe 6 Calibration du GC-FID 5890A Hewlett-Packard

Le chromatographe a été calibré à partir de l'injection d'un mélange gazeux, préparé dans un sac Tedlar à température et pression ambiantes.

Initialement, un mélange liquide contenant le n-butanol et ses sous-produits est préparé. Après avoir rempli le sac Tedlar avec un débit connu d'air humide (100 ml/min pendant 51 minutes), un volume déterminé du mélange (25 µl) liquide est injecté et le sac est laissé au repos pour assurer l'évaporation totale des composants du mélange. Le mélange gazeux du sac est ensuite injecté par la boucle d'échantillonnage propre au montage.

Pour illustrer la procédure utilisée les tableaux A6.1 et A6.2 présentent les caractéristiques d'un mélange liquide et de l'échantillon gazeux préparé à partir de celui-ci. Chaque composante du mélange a été pesée. Pour vérifier la reproductibilité de l'injection de 25 µl, le volume a été pesé répétitivement.

Tableau A6.1 : Caractéristiques du mélange liquide 1 (Octobre 2002).

	Poids de l'injection 25 µl (mg)	Composition massique (%)
N-butanol	19 ± 1	28
Butanal		29
Propanal		22
Éthanal		21

Le sac Tedlar a été rempli avec l'air humidifié provenant du montage. Le tableau A6.2 présente la concentration de chaque composé dans l'échantillon gazeux ainsi que le nombre de moles présentes dans la boucle d'échantillonnage placée à l'entrée du chromatographe. Les résultats ont été obtenus à température et pression ambiantes.

Tableau A6.2 : Caractéristiques et résultats de l'échantillon gazeux préparé à partir du mélange 1 (Octobre 2002).

	Concentration (ppm_v)	Moles en 2 ml ¹ (μmol)	Signal Chromatographique (millions)	Rapport (millions/μmol)
N-butanol	346	0,0282	1,853	65,6
Butanal	367	0,0299	0,580	19,4
Propanal	341	0,0279	0,382	13,7
Éthanal	439	0,0359	0,210	5,9

1. Volume de la boucle d'échantillonnage.

La même procédure a été suivie pour d'autres échantillons gazeux préparés à partir de mélanges de composition massique différente.

Au cours de la période d'expériences, une importante baisse du signal chromatographique pour le n-butanol a été observée. Conséquemment, des calibrations ont été réalisées à plusieurs reprises de façon à suivre le comportement du GC-FID envers les composés analysés.

Le tableau A6.3 présente la moyenne des résultats obtenus pour les calibrations réalisées au début et à la fin des expériences réalisées.

Tableau A6.3 : Résultats de la calibration du GC-FID.

	Calibration 1 Octobre 2002 (millions/μmol)	Calibration 2 Juin 2003 (millions/μmol)
N-butanol	40,5 $\pm$ 0,8	30,7 $\pm$ 0,9
Butanal	19,2 $\pm$ 0,4	14,5 $\pm$ 0,3
Propanal	13,7 $\pm$ 0,3	9,0 $\pm$ 0,2
Éthanal	6,5 $\pm$ 0,5	4,0 $\pm$ 0,3

Annexe 7 Calibration du GC-TCD

Le chromatographe TCD utilisé pour quantifier le dioxyde de carbone produit au cours de la photocatalyse a été calibré à l'aide d'une bonbonne contenant 2,02% de CO₂. Le domaine de concentrations du procédé photocatalytique étant inférieur à la composition de la bonbonne, des dilutions ont été effectuées avec de l'azote. Le tableau A7.1 présente les caractéristiques des courants analysés.

Tableau A7.1 : Caractéristiques des courants de CO₂ et de N₂ utilisés dans la calibration du GC-TCD.

CO ₂		N ₂	Dilution gazeuse (CO ₂ + N ₂)	
Débit (ml/min)	Composition (%)	Débit (ml/min)	Débit (ml/min)	Composition (%)
20,6	2,02	95,7	116,3	0.3578
		188,5	209,1	0.1990
		487,9	508,5	0.818

La composition en CO₂ de l'air utilisé dans le montage expérimental (installation de l'École Polytechnique de Montréal) est estimée à 245 ppm_v à partir des résultats de la calibration. La courbe de calibration est présentée à la figure A7.1.

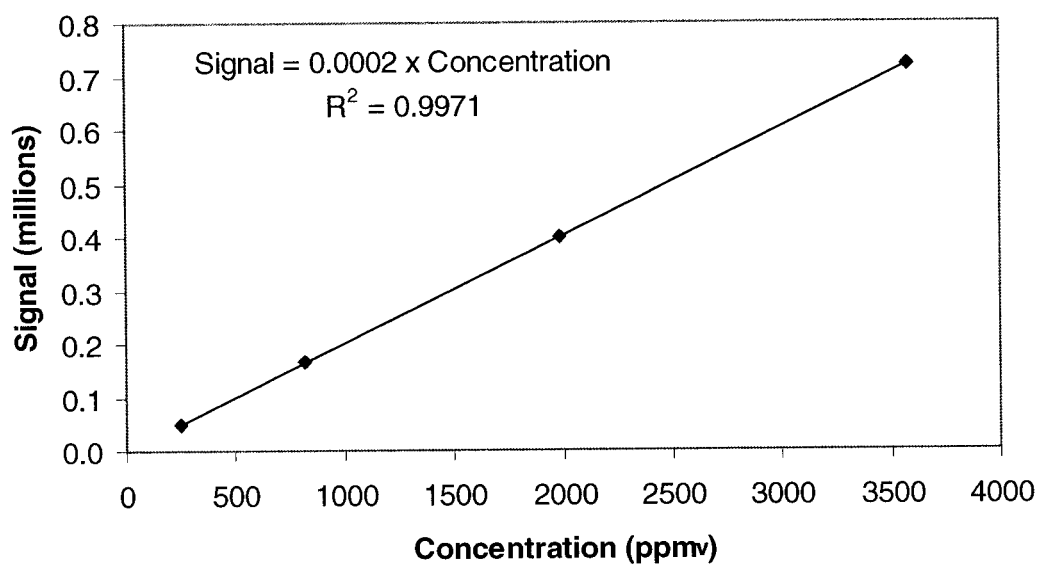


Figure A7.1 : Courbe de calibration du GC-TCD pour le CO₂.