



HAL
open science

Contribution à l'élaboration d'un papier photocatalytique. Application à la réduction des COVs

Souheila Adjimi

► **To cite this version:**

Souheila Adjimi. Contribution à l'élaboration d'un papier photocatalytique. Application à la réduction des COVs. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI093 . tel-00907361

HAL Id: tel-00907361

<https://theses.hal.science/tel-00907361v1>

Submitted on 21 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Mécanique des Fluides, Procédés, Energétique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

« **Souheila ADJIMI** »

Thèse dirigée par « **Pierre-Xavier THIVEL** »

préparée au sein de **Laboratoire Génie des Procédés Papetiers (LGP2)** et **Laboratoire d'électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**

dans l'**École Doctorale Ingénierie - Matériaux Mécanique, Environnement Energétique, Procédés Production (I-MEP²)**

Contribution à l'élaboration d'un papier photocatalytique. Application à la réduction des Composés Organiques Volatils

Thèse soutenue publiquement le « **30 octobre 2012** »,
devant le jury composé de :

M. Jean-Claude ROUX

Professeur, Pagora- Grenoble -inp, Président

Mme. Laurence LE COQ

Professeur, Ecole des Mines de Nantes, Rapporteur

M. Jean-Michel GUILLOT

Professeur, Ecole des Mines d'Ales, Rapporteur

M. Abdelkrim BOUZAZA

Maître de conférences, ENS Chimie Rennes, Membre

M. Nicolas SERGENT

Maître de conférences, Phelma, Grenoble-inp, Membre

M. Pierre-Xavier THIVEL

Maître de conférences, Université Joseph Fourier, Directeur de thèse



Dédicaces

A ma chère grand-mère Taouss...

A mes chers parents Nadia et
Boudjemea ...

A mon cher Mari Marc PERA-
TITUS...

Ce que je vous présente n'est autre que le fruit de votre affection, votre attention et de votre éducation. Veuillez trouver dans cet humble travail l'expression de mon grand amour et ma plus grande reconnaissance.

A mon formidable frère Adlen...

A mes très chères sœurs Dounia et Karima, a ma belle sœur Fatima Zahra et à ma petite nièce Iline Aya....

J'aurai espéré avoir meilleur que vous comme famille. En guise de mon amour, je vous dédie le présent travail.

A mes amies Nour El Houda, Awtef, Fatima Zahra Ch., Rima, Fella, et Fatima Zahra R....

Et à tous ceux qui m'aiment...

Je vous dédie en signe de reconnaissance ce travail qui n'a pu être accompli qu'avec vos encouragements et votre affection.

A mon

CREATEUR

Celui qui m'a tout offert pour réaliser ce travail, sans lui je ne suis rien et avec lui j'ai tout.

Souheila ADJIMI

Dédicaces	3
Remerciements	9
Résumé - Abstract	11
Résumé - Abstract	12
Nomenclature	13
Liste de Figures	19
Introduction Générale	24
Chapitre I. Étude Bibliographique	26
I.1 Composés organiques volatils (COV)	30
I.1.1 Définition	30
I.1.2 Effets nocifs des COVs sur la santé	30
I.1.3 Sources d'émissions de COVs	31
I.1.4 Emissions de COV dans les procédés papetiers et imprimerie	31
I.1.5 Procédés de réduction des COVs	32
I.2 Photocatalyse hétérogène	34
I.2.1 Définition et généralités	34
I.2.2 Mécanismes de réaction	36
I.2.3 Facteurs influençant l'activité photocatalytique : modèles cinétiques.....	38
I.2.3.1 Famille des composés organiques volatils.....	38
I.2.3.2 Concentration initiale du composé organique volatil	38
I.2.3.3 Température	40
I.2.3.4 Humidité relative	41
I.2.3.5 Intensité et source de l'irradiation	41
I.3 L'oxyde de titane (TiO₂)	43
I.3.1 Structure cristalline et stabilité.....	43
I.3.2 Voies de synthèse de l'oxyde de titane	45
I.3.2.1 Méthodes en phase gaz	45
a. Oxydation du TiCl ₄	45
b. Hydrolyse du TiCl ₄	45
c. Hydrolyse d'alcoxydes de titane.....	46
I.3.2.2 Méthodes en phase liquide.....	46
a. Hydrolyse du TiCl ₄	46
b. Synthèse hydrothermale	46
c. Méthode sol-gel	46
I.4 Supports photocatalytiques	47
I.4.1 Support en silice	48
I.4.2 Membranes.....	48
I.4.3 Structure en maille	48
I.4.4 Autres matériaux minéraux	48
I.4.5 Mode de fixation sur le support	49
I.4.5.1 Imprégnation du TiO ₂	49
I.4.5.2 Nucléation et croissance <i>in situ</i> du TiO ₂	49
I.4.6 Propriétés du papier photocatalytique.....	50
I.5 Réacteurs photocatalytiques pour les applications en phase gaz	51
I.5.1 Réacteur annulaire.....	52
I.5.2 Réacteurs à lit fluidisé.....	53
I.5.3 Réacteurs monolithiques en nid d'abeilles.....	53
I.5.4 Réacteur à supports plans.....	53
I.5.5 Autres réacteurs.....	53

I.6 Approche expérimentale : synthèse d'un support de silice creuse	54
I.6.1 Synthèse des nanoparticules de silice	54
I.6.1.1 Méthode sol-gel	55
I.6.1.2 Silice générée par pyrohydrolyse (fumed silica)	56
I.6.1.3 Silice de précipitation	56
I.6.1.4 Synthèse de silice colloïdale de précipitation utilisant des « nanomoules » alcalins	57
Chapitre II. Méthodes Expérimentales	60
II.1. Synthèse du support de silice creuse	64
II.1.1. Réactifs	64
II.1.2. Montage expérimental	65
II.1.3. Synthèse de nanoparticules de TiO ₂ sur la silice par la méthode sol-gel	68
II.1.3.1. Mode opératoire	68
II.1.3.2. Dépôt du TiO ₂ sur la silice creuse	68
II.2. Traitement thermique.....	70
II.3. Fabrication du papier	70
II.3.1. Préparation de la pâte	70
II.3.1.1. Désintégration de la pâte	71
II.3.1.2. Raffinage de la pâte	71
II.3.1.3. Détermination du degré Schopper-Riegler	71
II.3.2. Ajout de la charge et de l'agent de rétention CPAM	72
II.3.3. Formation de la feuille	72
II.3.4. Grammage du papier	73
II.4. Techniques de caractérisation physico-chimiques	73
II.4.1. Physisorption d'azote et mesure de surface spécifique	73
II.4.2. Dosage chimique élémentaire (ICP-AES)	74
II.4.3. Microscopie Électronique à Transmission (MET+EDX)	74
II.4.4. Spectroscopie Raman	74
II.4.5. Diffraction de rayons X (DRX)	75
II.4.6. Microscopie Électronique à Balayage (MEB+EDX)	76
II.4.7. Micromètre	76
II.4.8. Mesure de la perméabilité	76
II.4.9. Détermination de taux de charge dans le papier : Norme TAPPI T211	77
II.4.10. Test de vieillissement du papier	77
II.5. Tests d'activité photocatalytique	78
II.5.1. Polluant modèle : l'éthanol	78
II.5.2. Montage expérimental	78
II.5.3. Génération de l'effluent gazeux	78
II.5.3.1. Circuit de préparation de l'effluent concentré	78
II.5.3.2. Circuit de dilution de l'air	79
II.5.3.3. Concentration de l'effluent dans la cuve	79
II.5.3.4. Réacteur	80
II.5.3.5. Source lumineuse	81
II.5.3.6. Radiomètre	81
II.5.3.7. Chromatographie en phase gaz	82
II.6. Conclusion.....	83
Chapitre III. Synthèse et caractérisation du catalyseur TiO₂/SiO₂ et fabrication du papier photocatalytique	84
III.1. Synthèse et caractérisation du photocatalyseur composite TiO₂/SiO₂	88
III.1.1. Synthèse du support de silice	88
III.1.1.1. Morphologie	88
III.1.1.2. Analyse texturale	91
III.1.2. Dépôt des nanoparticules de TiO ₂ par la méthode sol-gel	93
III.1.2.1. Obtention de la phase anatase par traitement thermique	94
III.1.2.2. Analyse chimique élémentaire (ICP)	96
III.1.2.3. Analyse texturale	97
III.1.2.4. Morphologie et nature de la phase TiO ₂ supportée	98

III.1.2.5. Discussion : Influence du support sur la cristallisation de la phase anatase	99
III.2. Caractérisation de la charge du papier	101
III.2.1. Papiers photocatalytiques élaborés	101
III.2.2. Distribution de taille des particules de TiO ₂ /SiO ₂ en suspension	102
III.2.3. Détermination de la rétention de charge dans le papier	102
III.2.4. Morphologie du papier	103
III.3. Conclusions	108
Chapitre IV. Etude de l'activité photocatalytique des papiers	110
IV.1. Présentation des résultats	114
IV.2. Influence des paramètres liés au système	117
IV.2.1 Influence de la concentration initiale d'éthanol	117
IV.2.2 Influence de l'intensité lumineuse	118
IV.2.3 Influence de la vitesse de passage	119
IV.2.4 Influence du sens de l'écoulement – irradiation	120
IV.3. Influence des paramètres liés à l'élaboration du support	121
IV.3.1 Influence de la température de cristallisation du TiO ₂	121
IV.3.2 Influence de la quantité de TiO ₂ dans la charge TiO ₂ /SiO ₂	122
IV.3.3 Influence de la face du support	124
IV.3.4 Test d'homogénéité du support photocatalytique élaboré	126
IV.3.5 Influence de grammage du support	126
IV.3.6 Désactivation du support photocatalytique	127
IV.3.7 Test de vieillissement accéléré	128
IV.4. Comparaison ente le support élaboré et le papier Ahlstrom BR048-75	129
IV.5. Conclusions du chapitre	130
Chapitre V. Modélisation de la cinétique du réacteur de photocatalytique	132
V.1. Influence de la dispersion de la masse de TiO ₂ dans l'épaisseur sur l'activité photocatalytique	136
V.2. Mesure de l'intensité lumineuse traversant le papier	138
V.3. Modélisation du papier photocatalytique	143
V.3.1. Analyse du réacteur photocatalytique vide	143
V.3.2. Détermination de la porosité des papiers	144
V.3.3. Régime d'écoulement dans le papier photocatalytique	145
V.4. Modélisation du papier photocatalytique en régime permanent	146
V.4.1. Réacteur photocatalytique assimilé à un réacteur parfaitement agité (RPAC)	147
V.4.2. Réacteur photocatalytique assimilé à un réacteur piston (FP)	148
V.4.3. Réacteur photocatalytique assimilé à un réacteur piston + dispersion axiale	149
V.4.4. Identification des paramètres cinétiques	152
V.5. Présentation des résultats de modélisation	153
V.5.1 Réacteurs idéaux RPAC et RP	153
V.5.1.1. Réacteur piston (RP)	153
V.5.1.2. Réacteur parfaitement agité (RPAC)	153
V.5.2. Réacteurs RP avec dispersion axiale	155
V.5.2.1. Profil de concentration dans le réacteur	156
V.5.2.2. Influence du flux diffusif	159
V.5.2.3. Evolution de la vitesse de réaction dans l'épaisseur des papiers	160
V.5.2.4. Influence de la vitesse de passage	160
V.5.2.5. Influence de l'épaisseur du papier	161
V.5.2.6. Influence du sens écoulement-irradiation	162
V.6. Conclusions	163
Conclusions et perspectives	164
Références	170
Annexes	186

Remerciements

Au terme de ce travail, Je tiens à exprimer ma gratitude aux personnes qui m'ont soutenue d'une façon ou d'une autre lors de la réalisation de ce travail de thèse doctorat.

Ainsi, je tiens à exprimer mon profond remerciement à :

Le Ministère de la recherche pour le financement de ma thèse.

M. Pierre-Xavier THIVEL, Mme Françoise DELPECH, respectivement Maître de conférences HDR et Professeur, de l'Université Joseph Fourier, M. Nicolas SERGENT Maître de conférences à Phelma, Grenoble-INP et à M. Jean-Claude ROUX, Professeur à Pagora, grenoble-INP, qui m'ont encadré tout au long de ce travail. Je vous suis très reconnaissante pour vos fructueux conseils et précieuses directives, et pour le grand souci que vous portez à l'égard de mon sujet.

M. Marc PERA-TITUS, Chargé de recherche CNRS, pour le soutien qu'il m'a apporté, pour s'être montré à l'écoute et pour sa très disponibilité tout au long de la réalisation de ce travail de recherche.

Monsieur le Professeur Jean-Claude ROUX pour l'aide et le temps qu'il m'a bien accordé et pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens à remercier tous les membres du jury. J'ai beaucoup appris de leurs commentaires et questions.

Je remercie Madame Laurence LE COQ, Professeur de l'Ecole des Mines de Nantes, et Monsieur Jean-Michel GUILLOT, Professeur de l'Ecole des Mines d'Alès, d'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de cette thèse.

Je tiens à remercier Mr. Mimoun AOUINE, Ingénieur de recherche à l'Institut de recherche sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON) qui s'est toujours montré coopératif et prévenant par ses conseils et ses recommandations pour contribuer à la bonne marche de ce travail de recherche de thèse. Et pour leurs encouragements et leur soutien durant toute la phase de la réalisation de ce travail.

Je remercie aussi tout le personnel de PAGORA Grenoble INP et du LEPMI pour leur sympathie, pour leurs encouragements et leur soutien durant toute la phase de la réalisation de ce

travail.

Merci à mes collègues : Rita, Ramzi, Zied, Rageb, Frédéric, Robin, Satyajit et Housseem, qui sont devenus des amis.

Souheila ADJIMI

Résumé

Les travaux présentés s'inscrivent dans le cadre d'une thèse financée par le ministère de la recherche. L'objectif du travail est d'élaborer un papier contenant un charge composite ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) photocatalytique permettant d'éliminer des composés volatils organiques issus des procédés d'imprimerie. Le composé organique volatil ciblé lors de ce travail de recherche est l'éthanol. Des particules de silice creuse ont été synthétisées et utilisées comme support pour des nano particules d'oxyde de titane élaborées par méthode sol-gel. Un réacteur continu a été conçu et utilisé pour traiter le flux gazeux pollué. Le gaz à traiter passe à travers le papier photocatalytique irradié sous UV. Plusieurs supports ont été fabriqués et caractérisés par plusieurs techniques (MEB, Spectroscopie Raman, DRX). L'étude photocatalytique a permis d'optimiser la composition de ces supports. Une modélisation du réacteur et du support (papier photocatalytique) a été développée et proposée. Cette modélisation intègre la cinétique photocatalytique (de type Langmuir-Hinshelwood), la diffusion de la lumière au sein du papier suivant le modèle de Kublka-Munk et l'hydrodynamique du réacteur.

Abstract

This study corresponds to a PhD thesis with financial of the Ministry of Research. The objective of this work is to elaborate a based-paper titanium/silica photocatalysis for on stream flue gas depollution (volatile organic compounds) stemming from processes of printing. The volatile organic compound used in this study is the Ethanol. Particles of hollow silica were synthesized and used as a support for nano particles of titanium dioxide, which were elaborated by sol-gel method. A continuous reactor was designed and used to treat the polluted gaseous flow. The ethanol passes through the photocatalytic paper irradiated by a UV lamp. Several photocatalytics papers were elaborated and characterized by several techniques (MEB, Spectroscopy Raman, DRX).

A modeling of the reactor and the support (photocatalytic paper) was developed and proposed. This modeling integrates the Langmuir – Hinshelwood kinetic and the variation of the intensity with position in layer's paper using the Kublka-Munk model.

Nomenclature

Symboles latins

a :	Constante dans le modèle de Kubelka-Munk
A_{papier} :	Surface du papier (m^2)/ surface spécifique du carbonate de calcium (m^2/g)
b :	Constante dans le modèle de Kubelka-Munk
B_0 :	Perméabilité de l'air dans le papier (m^2)
C :	Concentration (mg/m^3 ou ppm)
C_0 :	Concentration de l'éthanol dans le papier à $x=0$ (mg/m^3)
C_{cuve} :	Concentration de l'éthanol dans la phase gaz dans la cuve (mg/m^3)
$C_{\text{entrée}}$:	Concentration de l'éthanol dans la phase gaz dans le réacteur photocatalytique (mg/m^3)
C_i :	Concentration de l'éthanol dans le point i dans le domaine de discrétisation (mg/m^3)
C_{i-1} :	Concentration de l'éthanol dans le point (i-1) dans le domaine de discrétisation (mg/m^3)
C_{i+1} :	Concentration de l'éthanol dans le point (i+1) dans le domaine de discrétisation (mg/m^3)
C_s :	Concentration de l'éthanol à la sortie de réacteur (mg/m^3)
$C_{s,\text{exp}}$:	Concentration expérimentale de l'éthanol à la sortie de réacteur (mg/m^3)
$C_{s,\text{cal}}$:	Concentration calculée de l'éthanol à la sortie de réacteur (mg/m^3)
C_{TiO_2} :	Masse volumique du TiO_2 apparente dans le papier ($\text{g}_{\text{TiO}_2}/\text{m}^3$)
d :	Diamètre (m), Distance interréticulaire, c'est à dire la distance entre deux plans cristallographiques
D	Coefficient de diffusion de l'éthanol dans l'air ($\text{m}^2.\text{s}$)
D_m :	Coefficient de diffusion de l'éthanol dans le papier ($\text{m}^2.\text{s}$)
d_p	Diamètre de pore dans le papier (m)
$\overline{d_p}$	Diamètre moyen de pore dans le papier (m)
D_{papier} :	Diamètre des échantillons de papier photocatalytiques dans le réacteur (m^2)
e :	Epaisseur (m)
e_1 :	Epaisseur de papier P2-Cta-3C-2,6-800-80 (μm)
e_2 :	Epaisseur de papier P8-Cta-3C-2,6-800-160 (μm)
e_3 :	Epaisseur de papier P9-Cta-3C-2,6-800-160 (μm)
E(ts) :	Distribution de temps de séjours (-)
G_{charge} :	Grammage de la charge composite dans le papier (g/m^2)
G_{fibre} :	Grammage des fibres dans le papier (g/m^2)
G_{SiO_2} :	Grammage de la silice dans le papier (g/m^2)
G_{TiO_2} :	Grammage d'oxyde de titane dans le papier (g/m^2)
i :	Flux lumineux descendant (-), nœud dans le domaine de discrétisation (-)
I :	Intensité d'irradiation (mW/cm^2)

I_0 :	Intensité d'irradiation initiale reçue par le papier (mW/cm^2)
I_j :	Intensité de flux lumineux réfractant (mW/cm^2)
I_L :	Intensité lumineuse à la surface du papier en $x=L$ (mW/cm^2)
I_t :	Intensité lumineuse transmise (mW/cm^2)
j :	Flux lumineux ascendant (-)
J :	Fréquence de nucléation ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$)
$k(I)$:	Constante de réaction ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ ou $\text{ppm}\cdot\text{min}^{-1}$)
K :	Cinétique de formation de la silice active ($\text{g}_{\text{silicate}}/\text{hr}\cdot\text{g}_{\text{CaCO}_3}$) / Coefficient d'adsorption de la lumière (m)
K_{ads} :	Constante d'adsorption (m^3/mg ou ppm^{-1})
k_0 :	Constante cinétique de la lumière ($\text{mg}\cdot\text{g}_{\text{TiO}_2}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
k_k :	Constante de Kozeny (-)
L :	Longueur (m),
L_{papier} :	Epaisseur de papier (m)
M :	Masse (kg)
m_0 :	Masse initiale de la charge composite ajoutée lors de préparation de la formette (g)
m_1 :	Masse de la formette témoin sèche (g)
m_2 :	Masse de la formette charge sèche (g)
m_3 :	Masse après calcination de la formette témoin (g)
m_4 :	Masse après calcination de la formette charge (g)
$m_{1\text{pâte}}$:	Masse de la pâte de papier (g)
$m_{2\text{pâte}}$:	Masse de la pâte sèche (g)
$m_{\text{Composés minéraux}}$:	Masse de composés minéraux dans les formettes préparées (g)
$m_{\text{Charge composite retenue}}$:	Masse de la charge composite retenue dans la formette (g)
$m_{\text{Soluté}}$:	Masse de soluté (g)
m_{Solvant} :	Masse de solvant (g)
$m_{\text{impuretés}}$:	Masse des impuretés (g)
n :	Ordre apparent de réaction par rapport à l'intensité d'irradiation (-) / Puissance dans la corrélation de formation de silice (-) / Nombre de Nœuds dans le domaine de discrétisation (-) / nombre entier représentant l'ordre de diffraction dans le DRX/ corrélation de la température dans la synthèse de la silice creuse (-)
P :	Pression (Pa)
P_{atm} :	Pression atmosphérique (Pa)
P_{max} :	Pression maximum de la cuve (Pa)
Pe_m :	Nombre de Peclet dans le papier (-)
Q :	Débit volumique de l'éthanol ($\text{ml}(\text{STP})/\text{min}$)
Q_1 :	Débit volumique de l'effluent gazeux issu de la cuve ($\text{ml}(\text{STP})/\text{min}$)
Q_2 :	Débit volumique de l'air de dilution $\text{ml}(\text{STP})/\text{min}$
r :	Vitesse de réaction ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ou $\text{ppm}\cdot\text{min}^{-1}$)

r_A :	Cinétique d'un réacteur parfaitement agité, cinétique de Langmuir-Hinselwood (mg/s.g _{TiO2})
r_c :	Rayon de germes critique (m)
R :	Taux de rétention (-) / Constante des gaz parfaits (8.314 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Re_p :	Nombre de Reynolds de pore (-)
Re_p' :	Nombre de Reynolds de pore modifié (-)
S :	Surface (m ²) / Débit massique de silicate (g/hr)/ coefficient de diffusion de la lumière (m ⁻¹)
S_0 :	Surface spécifique volumique d'un collecteur (m ⁻¹)
S_λ :	Equivalent solaire (mW/cm ²)
S_v :	Surface spécifique volume poreux (m ⁻¹)
$^\circ SR$:	Degré Schopper-Riegler (-)
t :	Temps (s)
t_0 :	Temps initial (s)
t_s :	Temps de séjour (s)
T :	Température (K), Facteur de transmission de la lumière dans le modèle de Kubelka-Munk (-)
U :	Vitesse interfaciale moyenne de l'éthanol à l'entrée de papier (m/s)
U_1 :	Vitesse de l'éthanol en sortie du papier (m/s)
U_2 :	Vitesse de l'éthanol dans la conduite de sortie du réacteur (m/s)
U_m :	Vitesse dans l'éthanol dans le papier (m/s)
\overline{U}_p :	Vitesse moyenne de fluide dans le pore (m/s)
V :	Volume (m ³)
V_{cuve} :	Volume de la cuve (L)
V_{liq} :	Volume de l'éthanol liquide à injecter dans la cuve (ml)
V_{RAC} :	Volume de réacteur parfaitement agité (ml)
V_{RP} :	Volume de réacteur piston (ml)
V^S :	Volume molaire du solide (m ³ /mol)
w :	Fraction massique (-)
x :	Fraction molaire (-), position dans le papier (-)
X :	Taux de disparition de l'éthanol (-)

Symboles grecs

ΔP :	Différence de pression (Pa)
α :	Ordre apparent de la réaction (-)
γ :	Coefficient d'activité (-)
γ_{sl} :	Tension de surface entre le germe et le liquide (N/m)
λ :	Longueur d'onde (nm), longueur d'onde de la radiation utilisée pour DRX
μ :	Viscosité dynamique de l'air (Po)
ν :	Viscosité cinématique de flux gazeux (St)

θ :	Angle de Bragg
θ_0 :	Taux de recouvrement des centres actifs (-)
ε :	Porosité de papier (-)
η :	Epaisseur adimensionnelle de papier, égale à x/L (-)
τ :	Tortuosité (-)
τ_{RAC} :	Temps de résidence caractéristique du réacteur parfaitement agité (min)
τ_{RP} :	Temps de résidence caractéristique du réacteur piston (min)
ρ_{fibre} :	Masse volumique des fibres (kg/m^3)
ρ_{solide} :	Masse volumique de solide dans le papier (kg/m^3)
$\rho_{\text{solide,app}}$:	Masse volumique apparente de solide dans le papier (kg/m^3)
ρ_{SiO_2} :	Masse volumique de la silice (kg/m^3)
ρ_{TiO_2} :	Masse volumique de l'oxyde de titane (kg/m^3)

Indice

papier :	papier
S :	Surface
V :	Volume
W :	Eau

Abréviations

APAM :	Polyacrylamide anionique
BET :	Brunauer-Emmet-Teller
BJH :	Barret-Joyner-Halenda
CE :	Communauté Européenne
CFC :	Chlorofluorocarbone
CITEPA :	Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
COV :	Composé organique volatile
COVNM :	Composé organique volatile non méthanique
CPAM :	Polyacrylamide cationique
DEL :	Diode électroluminescent
DRX :	Diffraction de rayons X
EFISPS :	Electric field induced surface photovoltage spectrometer
EDX :	Dispersion d'énergie de rayons X
FIC :	Flow indicator controller
ICP :	Dosage chimique élémentaire au plasma
IT0 :	Oxyde d'indium-étain
L-H :	Langmuir-Hinshelwood
MEB :	Microscopie électronique à balayage
MET :	Microscopie électronique à transmission
NBKP :	Nothern bleached Kraft pulp
NHE :	Electrode standard d'hydrogène
PDADMAC :	Chlorure de polydiallyldiméthylammonium

REACH : Registration, Evaluation, Autorisation and Restriction of Chemicals
SBKP : Softwood bleached Kraft pulp
SC : Semi-conducteur
SPS : Surface photovoltage spectrometer
TCE : Trichloréthylène
TOA : Technique d'oxydation avancée
TTPI : Isopropoxyde de titane
UV : Ultraviolet

Liste de Figures

Figure I.1. Evolution des émissions atmosphériques de COVNM par secteur en France métropolitaine (source : CITEPA)

Figure I.2. Les sources d'émissions de polluants dans le procédé d'impression offset

Figure I.3. Schéma synoptique sur les techniques de traitement de COVs dans des effluents gazeux (adapté de Le Cloirec)

Figure I.4. Etapes élémentaires associées à une réaction (photo) catalytique

Figure I.5. Schéma du processus photocatalytique sur une particule de solide semi-conducteur (TiO_2).

Figure I.6. Influence de la température sur la vitesse de dégradation d'après Hermann

Figure I.7. Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes du TiO_2 et leurs propriétés structurales : (a) anatase, (b) rutile et (c) brookite. Images adaptées de la ref. [80]

Figure I.8. Evolution qualitative de l'activité photocatalytique de films minces de TiO_2 en fonction du pourcentage d'anatase dans la dégradation du bleu de méthylène à température ambiante. Image adaptée de la référence [91].

Figure I.9. Représentation des photoréacteurs plus conventionnels : annulaire avec une lampe placée à l'intérieur (A) [97] et à l'extérieur du cylindre (B) [142], à lit fluidisé vue de face (C) et de côté (D) [144], en nid d'abeille (E) [145], et à support plat (F)[43]

Figure I.10. Voies de synthèse de silice amorphe. Image adaptée et modifiée de la ref. [148]

Figure I.11. Schéma des étapes dans la synthèse de silice amorphe par précipitation. Image adaptée de la ref. [152]

Figure I.12. Micrographies MET des sphères de silice creuse synthétisées par dissolution du Fe_3O_4 avec l'acide chlorhydrique à partir de particules de Fe_3O_4 recouvertes préalablement par une couche de silice à $\text{pH}=9$ avec des rapports $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ de 1,55 : 1 (à gauche) et 2,32 : 1 (à droite). Image adaptée de [167]

Figure II.1. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de silice creuse.

Figure II.2. Image de l'appareillage utilisé pour la synthèse de la silice creuse.

Figure II.3. Distribution des tailles de particules de carbonate de calcium.

Figure II.4. Réacteur de précipitation sol-gel. Image adaptée d'après [178, 179]

Figure II.5. Dépôt de nanoparticules à la surface d'un support. Image adaptée d'après [178]

Figure II.6. Schéma d'ensemble de l'installation pour réaliser les tests photocatalytiques de dégradation d'éthanol.

Figure II.7. Courbe de stabilisation de concentration d'éthanol à la sortie de la cuve dans le temps.

Figure II.8. Images du réacteur utilisé pour réaliser les tests d'activité photocatalytique.

Figure II.9. Spectre d'irradiation de la lampe HPK 125W (Données fournisseur).

Figure II.10. Courbe d'étalonnage de l'éthanol par analyse chromatographique.

Figure III.1.a. Cliché MET d'une particule de CaCO_3 et des particule de silice générées par nucléation primaire homogène.

Figure III.1.b. Cliché MEB des particules de silice générées après la dissolution par traitement acide de la particule initiale du CaCO_3

Figure III.2. Cliché MET d'une particule de CaCO_3 entourée d'une couche de silice discontinue.

Figure III.3. Cliché MET des particules de silice générées après la dissolution par traitement acide de la particule initiale du CaCO_3 .

Figure III.4. Isothermes d'adsorption (●) et désorption (○) d'azote à 77.4 K réalisées sur le support de silice avec dégazage préalable de l'échantillon à 400°C sous vide secondaire (10^{-2} Pa) pendant 4 h. Les chiffres indiqués correspondent aux différents phénomènes détaillés Figure III.5.

Figure III.5. Description du remplissage des pores par l'azote correspondants aux observations de la Figure III.4

Figure III.6. Distribution des tailles de pores du support de silice estimée par la méthode BJH sur la courbe de désorption d'azote à 77,4 K représentée dans la Figure III.4 et mesure du volume microporeux par la méthode « t-plot ».

Figure III.7. Diffractogrammes de rayons X des échantillons Cata-1C-2,6-450 et Cata-2C-2,6-450 après traitement thermique à 450°C pendant 4 h

Figure III.8. Spectre Raman des échantillons Cata-2C-2,6-450 après traitement thermique à 450°C pendant 4 h.

Figure III.9. Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon élaboré avec trois dépôts de TiO_2 sur la même silice traité thermiquement à : (a) 450°C pendant 4 h (Cata-3C-2,6-450), (b) 200°C pendant 48 h puis à 550°C pendant 6h (Cata-3C-2,6-550) et (c) 800°C pendant 2 h (Cata-3C-2,6-800)

Figure III.10. Spectre Raman de l'échantillon élaboré avec trois dépôts de TiO_2 sur silice traité thermiquement à 800°C pendant 2 h (Cata-3C-2,6-800). Les flèches indiquent les bandes de la phase rutile de TiO_2

Figure III.11. Evolution de la quantité de TiO_2 en pourcentage déposée sur la silice par la méthode sol-gel en fonction du nombre de dépôts.

Figure III.12. Cliché MET de l'échantillon Cata-3C-2,6-800 après traitement thermique à 800°C pendant 2 h

Figure III.13. Clichés MET de l'échantillon Cata-3C-2,6-450 après traitement thermique à 450°C pendant 4 h (à gauche) et Cata 10 traité à 800°C pendant 2 h (à droite).

Figure III.14. Diagramme de diffraction d'électrons de l'échantillon Cata-3C-2,6-450 après traitement thermique à 450°C pendant 4 h (à gauche) et Cata-3C-2,6-800 traité 800°C pendant 2 h (à droite).

Figure III.15. Analyse EDX de l'échantillon Cata-3C-2,6-800 après traitement thermique à 450°C pendant 4 h.

Figure III.16. Distribution de la taille des agrégats TiO₂/SiO₂ avant incorporation dans le papier

Figure III.17. Variation du taux de rétention de la charge dans le papier photocatalytique en fonction de la concentration de CPAM utilisée

Figure III.18. Variation du taux de rétention de la charge dans le papier en fonction du grammage

Figure III.19. Clichés MEB de la surface du papier à grammage 80 g/m² : (a) face feutre, (b) face toile et (c) face feutre grossissement x 6000.

Figure III.20. Clichés MEB de la surface du papier à grammage 200 g/m² du côté feutre : (a) x100, (b) : x1500

Figure III.21. Cartographie des éléments dans la formette à grammage 200 g/m² obtenue par microanalyse EDX.

Figure IV.1. Evolution de C/C₀ en éthanol au cours des étapes d'adsorption (A), transitoire (B) et de stabilisation (C) dans un test d'activité photocatalytique standard d'éthanol (C₀=50 mg.m⁻³, débit = 500 ml(STP).min⁻¹) sur le papier P11-Cata-3C-2,6-800-200.

Figure IV.2. Evolution de C/C₀ en éthanol au cours de l'étape de dégradation photocatalytique pour C₀=50 mg.m⁻³ sur papier témoin (sans TiO₂/SiO₂).

Figure IV.3. Exemple de chromatogramme obtenu pour l'éthanol et le sous produit de dégradation.

Figure IV.4. Evolution de l'aire du pic du sous produit en fonction du temps.

Figure IV.5. Evolution du taux de conversion de l'éthanol en fonction de l'intensité lumineuse pour deux valeurs différentes de concentration initiales d'éthanol.

Figure IV.6. Représentation schématique des sens d'écoulement – irradiation [68]

Figure IV.7. Evolution de la concentration d'éthanol lors de la dégradation photocatalytique pour C₀=68 mg.m⁻³ sur le même papier P11-Cata-3C-2,6-800-200 avec deux types de sens de circulation du gaz.

Figure IV.8. Influence de C₀ sur la photodégradation de l'éthanol sur papier P11-Cata-3C-2,6-800-200.

Figure IV.9. Evolution C/C₀ en éthanol au cours de la dégradation photocatalytique pour C₀=50 mg.m⁻³ sur les papiers P11-Cata-3C-2,6-800-200 et P18-Cata-3C-2,6-450-200.

Figure IV.10. Evolution de taux de conversion en fonction de la teneur en TiO₂ dans le support pour de température de calcination égale à 450°C

Figure IV.11. Evolution du taux de conversion en fonction de la teneur en TiO₂ dans le support pour une température de calcination égale à 800°C.

Figure IV.12. Evolution de C/C₀ en d'éthanol lors de la dégradation photocatalytique pour C₀=50 mg.m⁻³ sur les supports P11-Cata-3C-2,6-800-200, P12-Cata-1C-2,6-800-200 et P13-Cata-2C-2,6-800-200.

Figure IV.13. Evolution de la concentration d'éthanol lors de la dégradation photocatalytique pour $C_0=50 \text{ mg.m}^{-3}$ sur le support P11-Cata-3C-2,6-800-200 pour les faces feutre et toile.

Figure IV.14. Evolution de la concentration d'éthanol lors de la dégradation photocatalytique pour $C_0=50 \text{ mg.m}^{-3}$ sur trois échantillons découpés du support P11-Cata-3C-800-200.

Figure IV.15. Evolution de C/C_0 en éthanol lors des étapes d'adsorption et de dégradation photocatalytique pour $C_0=50 \text{ mg.m}^{-3}$ sur support P11-Cata-3C-2,6-800-200 pour tester l'inactivité de catalyseur

Figure IV.16. Evolution de la concentration d'éthanol lors de la dégradation photocatalytique pour $C_0=50 \text{ mg.m}^{-3}$ et débit de $500 \text{ ml(STP).min}^{-1}$ sur les supports P11-Cata-3C-2,6-800-200 et Alhstrom BR 1048-075.

Figure V.1. Mode de préparation de dispersion de la masse de TiO_2 dans l'épaisseur de papier

Figure V.2 Flux considérés dans le modèle de Kubelka–Munk [190].

Figure V.3. Variation de I_t/I_L calculé et mesurés en fonction des épaisseurs des papiers

Figure V.4. Variation de l'intensité de la radiation lumineuse en fonction de l'épaisseur pour les papiers P2-Cata-3C-2,6-800-80 (en bleu) et P9-Cata-3C-2,6-800-160 (en rouge).

Figure V.5. Evolution de la concentration d'éthanol sur les papiers P2-Cata-3C-2,6-800-80 et P2-Cata-3C-2,6-800-80 troué. Conditions expérimentales comme dans le Tableau V.2.

Figure V.6. Schéma expérimental du système réactionnel

Figure V.7.Condition aux limites du modèle à dispersion axiale [193]

Figure V.8. Discrétisation de l'épaisseur des papiers.

Figure V.9. Algorithme du calcul pour obtenir les valeurs de k_0 et K_{ads} du TiO_2 dans les papiers photocatalytiques à partir des données expérimentales.

Figure V.10. Variation de $\ln(C_s/C_0)$ en fonction de (C_0-C_s) réalisé sur papier P11-Cata-3C-2,6-800-200.

Figure V.11. Variation de $1/(C_{\text{entrée}}-C_s)$ en fonction de $1/C_s$ réalisé sur papier P11-Cata-3C-2,6-800-200.

Figure V.12. Courbe de parité des cinétiques de dégradation de l'éthanol sur différents papiers

Figure V.13. Diagramme de parité pour la concentration d'éthanol en sortie dans le cas du modèle : réacteur piston + dispersion axiale

Figure V.14. Variation de la concentration en fonction de l'épaisseur pour différentes concentrations sur le papier P11-Cata-3C-2,6-200-800.

Figure V.15. Variation de taux de disparition de l'éthanol en fonction de l'épaisseur de papier pour différentes concentrations sur le papier P11-Cata-3C-2,6-800-200.

Figure V.16. Variation de la l'intensité lumineuse au sein du papier P11-Cata-3C-2,6-800-200, pour une intensité lumineuse initiale $I_L= 14,428 \text{ mW.cm}^{-2}$.

Figure V.17. Modèle de variation de la concentration et de la lumière pour la réaction photocatalytique dans le papier

Figure V.18. Variation de la concentration d'éthanol en fonction de l'intensité lumineuse dans le papier P11-Cata-3C-2,6-800-200.

Figure V.19. Variation de flux diffusif en fonction de l'épaisseur de papier. (b). Variation de flux diffusif en fonction de la concentration en éthanol dans l'épaisseur de papier

Figure V.20. Variation de la vitesse de la réaction en fonction de l'épaisseur de papier pour différentes valeurs de concentration initiale

Figure V.21. Variation de la vitesse de la réaction en fonction de l'épaisseur de papier pour différentes valeurs de vitesse de passage

Figure V.22. Variation de la vitesse de la réaction (à gauche) et de la concentration d'éthanol (à droite) à travers l'épaisseur des papiers P2-Cata-3C-2,6-800-80 et P9-Cata-3C-2,6-800-160.

Figure V.23. Variation de la concentration en l'éthanol à la sortie de réacteur calculé en fonction de la concentration en l'éthanol à la sortie de réacteur expérimentale sur différents papiers élaborés pour écoulement en cotre courant (noir) et co-courant (vert).

Introduction Générale

D'une manière générale, nous respirons autour de 8 m^3 d'air chaque jour. Malheureusement, les barrières biologiques naturelles de l'organisme humain laissent passer certains polluants présents dans l'air tels que les très petites particules qui peuvent pénétrer les alvéoles pulmonaires, les gaz nocifs tels que le monoxyde de carbone, les composés organiques volatiles (COVs) ou encore les composés allergènes. Plus que jamais, l'activité humaine et le mode de vie moderne sont responsables de l'aggravation de la pollution de l'air. Les sources de polluants sont nombreuses et diverses parmi lesquelles on peut citer le transport, l'industrie, la production de pétrole et les produits de consommation tels que les détergents, les produits de cosmétiques.

Ainsi, l'émission de chlorofluorocarbones (CFCs) est à l'origine de la détérioration de la couche d'ozone stratosphérique. Les émissions du CO_2 d'origine anthropique (et dans une moindre mesure celles de CH_4 ou de N_2O) sont responsables du réchauffement climatique de la planète. Au niveau local, les émissions d'oxyde de soufre sont à l'origine de pluies acides tandis que les oxydes d'azote provoquent la génération d'ozone troposphérique en présence d'hydrocarbures imbrulés.

Les autorités européennes ont réglementé de façon stricte les émissions polluantes de l'industrie et des transports. Ces normes de rejets sont révisées périodiquement. Ces mesures de réduction ont contribué à une amélioration significative de la situation dans les pays industrialisés. Par ailleurs, la réglementation REACH (CE 1907/2006) impose aux industriels de gérer les risques inhérents aux produits chimiques qu'ils manipulent et d'apporter toutes les informations nécessaires à la sécurité. Les COVs, polluants par excellence, issus de sources directes ou indirectes apparaissent comme facteur de premier ordre à réduire.

Ces travaux de recherche se placent dans la thématique du traitement des émissions de COV par voie photocatalytique. Plus spécifiquement, cette thèse a pour but le développement d'un papier enrobant de l'oxyde de titane, actif en présence d'irradiation UV, pour le traitement de COVs issus de procédés d'impression (séchage des encres post-impression, rinçage des surfaces...). Le papier conçu dans cette thèse vise à la destruction des COVs en optimisant le contact photocatalyseur-lumière à travers une distribution efficace du photocatalyseur au sein du papier.

Dans une première étape des particules de silice « creuse » ont été synthétisées à partir de particules de CaCO_3 utilisées comme « moule ». Ces particules de silice ont ensuite été utilisées comme support pour cristalliser des nanoparticules de TiO_2 (anatase). Dans une seconde étape, la charge composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, ainsi produite, a été ajoutée à la suspension fibreuse pour fabriquer un papier photocatalytique.

Cette thèse se découpe en 5 chapitres.

Le **chapitre I** et le **chapitre II** sont consacrés respectivement à la synthèse bibliographique et à la description des méthodes expérimentales.

La synthèse du papier photocatalytique à base de composites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ et sa caractérisation sont présentés dans le **chapitre III**. Le support de silice creuse a été tout d'abord synthétisé à partir d'un silicate alcalin ($\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$) et d'une solution d'acide chlorhydrique en utilisant des particules de CaCO_3 commerciales comme « moule ». Les conditions de synthèse ont été fixées pour optimiser la nucléation primaire hétérogène de la silice et sa croissance sur la surface des particules de CaCO_3 , permettant la formation d'une couche de silice. Une attaque acide du moule de carbonate conduit ensuite à la genèse du support souhaité sous la forme d'une suspension. Une fois filtrée, lavée et séchée, la silice synthétisée sert de support au TiO_2 déposé par méthode « sol-gel ». Les échantillons préparés ont été caractérisés par diffraction de rayons X (DRX), microscopie électronique (MEB et MET/EDX), analyse chimique (ICP-AES), adsorption d'azote à 77 K (surface BET, distribution BJH des tailles de pore) et spectroscopie RAMAN. Les composites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ont été ensuite incorporés dans une suspension fibreuse en vue de produire des papiers de grammage, d'épaisseur et de porosité variables. Les papiers photocatalytiques ont été ensuite caractérisés par microscopie électronique MEB et des tests papetiers standard tels que des tests de vieillissement sous présence d'irradiation UV et de blancheur ont été réalisés.

L'étude photocatalytique des papiers préparés est présentée dans le **chapitre IV**. Cette étude a été effectuée à l'aide d'un réacteur opérant en flux traversant. Les différentes caractéristiques morphologiques des papiers préparés ainsi que l'influence des variables opératoires (intensité d'irradiation, concentration initiale d'éthanol, débit volumique, longueur du réacteur) ont été étudiées.

Enfin, dans le **chapitre V** une modélisation du réacteur et du papier photocatalytique est proposée. Plusieurs types de réacteurs modèles ont été considérés parmi lesquels le modèle « RPAC » réacteur parfaitement agité continu, le modèle « RP » réacteur piston et le modèle « RP » avec dispersion axiale.

Pour terminer, une synthèse sur les principaux résultats obtenus ainsi que des perspectives dans le cadre de ce travail de thèse sont présentées.

Chapitre I. Étude Bibliographique

Sommaire : Etude bibliographique

I.1 Composés organiques volatils (COV)	30
I.1.1 Définition	30
I.1.2 Effets nocifs des COVs sur la santé	30
I.1.3 Sources d'émissions de COVs	31
I.1.4 Emissions de COV dans les procédés papetiers et imprimerie	31
I.1.5 Procédés de réduction des COVs	32
I.2 Photocatalyse hétérogène	34
I.2.1 Définition et généralités	34
I.2.2 Mécanismes de réaction	36
I.2.3 Facteurs influençant l'activité photocatalytique : modèles cinétiques.....	38
I.2.3.1 Famille des composés organiques volatils.....	38
I.2.3.2 Concentration initiale du composé organique volatil	38
I.2.3.3 Température	40
I.2.3.4 Humidité relative	41
I.2.3.5 Intensité et source de l'irradiation	41
I.3 L'oxyde de titane (TiO₂)	43
I.3.1 Structure cristalline et stabilité.....	43
I.3.2 Voies de synthèse de l'oxyde de titane	45
I.3.2.1 Méthodes en phase gaz	45
a. Oxydation du TiCl ₄	45
b. Hydrolyse du TiCl ₄	45
c. Hydrolyse d'alcoxydes de titane.....	46
I.3.2.2 Méthodes en phase liquide.....	46
a. Hydrolyse du TiCl ₄	46
b. Synthèse hydrothermale	46
c. Méthode sol-gel	46
I.4 Supports photocatalytiques	47
I.4.1 Support en silice	48
I.4.2 Membranes	48
I.4.3 Structure en maille	48
I.4.4 Autres matériaux minéraux	48
I.4.5 Mode de fixation sur le support	49
I.4.5.1 Imprégnation du TiO ₂	49
I.4.5.2 Nucléation et croissance <i>in situ</i> du TiO ₂	49
I.4.6 Propriétés du papier photocatalytique.....	50
I.5 Réacteurs photocatalytiques pour les applications en phase gaz	51
I.5.1 Réacteur annulaire.....	52
I.5.2 Réacteurs à lit fluidisé.....	53
I.5.3 Réacteurs monolithiques en nid d'abeilles.....	53
I.5.4 Réacteur à supports plans.....	53
I.5.5 Autres réacteurs.....	53
I.6 Approche expérimentale : synthèse d'un support de silice creuse	54
I.6.1 Synthèse des nanoparticules de silice	54
I.6.1.1 Méthode sol-gel	55
I.6.1.2 Silice générée par pyrohydrolyse (fumed silica)	56
I.6.1.3 Silice de précipitation	56
I.6.1.4 Synthèse de silice colloïdale de précipitation utilisant des « nanomoules » alcalins	57

I.1 Composés organiques volatils (COV)

I.1.1 Définition

Les composés organiques volatils (COVs) sont des substances organiques, hors méthane, à base de carbone et d'hydrogène et pouvant contenir d'autres atomes comme les halogènes, l'oxygène, le soufre, l'azote ou encore le phosphore. Les COVs peuvent facilement se trouver sous forme gazeuse ou vapeur dans l'atmosphère et sont issus soit de sources anthropiques (raffinage de pétrole, évaporation de solvants organiques, imbrûlés...) soit de sources biogéniques (émissions par la biomasse ou certaines fermentations). Ils peuvent être également des précurseurs de polluants secondaires dans le cadre d'une activité photochimique (genèse d'ozone troposphérique par réaction avec des oxydes d'azote) [1]. Les COVs sont aussi présents dans l'air intérieur (maisons, appartements) suite à l'utilisation de produits d'entretien, parfums et cosmétiques, peintures, colles, journaux, tabac...

La directive européenne 1999/13/CE du Conseil européen du 11 mars 1999 et les amendements postérieurs complètent la définition de COV en donnant un seuil minimal de pression saturante de 0,01 kPa dans des conditions standard de température et de pression (1 atm et 20°C) [2-4]. Il est fréquent de distinguer séparément le méthane (CH₄), présent naturellement dans l'air, des autres COVs, le terme Composé Organique Volatil Non Méthanique (COVNM) est alors utilisé [5]).

Jusqu'à présent, environ 200 COVNM ont été recensés [6] et groupés en plusieurs familles, parmi lesquelles les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, les hydrocarbures halogénés, les aldéhydes, les alcènes et terpènes, les alcools, les composés azotés, les esters et les composés soufrés.

I.1.2 Effets nocifs des COVs sur la santé

Les COVs ont un impact direct sur la santé, variant selon la nature chimique du composé, sa concentration, la durée d'exposition ou encore la sensibilité du sujet. Ils peuvent notamment être responsables de problèmes respiratoires (rhinite), oculaires (sécheresse et larmoiement), cutanés (rougeur, démangeaison, sécheresse), sensoriels (impression de mauvaises odeurs ou mauvais goût), neuropsychologiques (céphalée, asthénie, somnolence, difficulté de concentration), digestifs et cardiaques. Quelques COVs tels que les dérivés aromatiques ou le trichloréthylène (TCE) peuvent avoir en outre une action cancérogène ou mutagène sur l'homme [7].

Malgré de nombreuses études menées sur l'impact des COVs sur la santé publique, peu d'informations sur leurs effets à long terme sont disponibles actuellement. Il s'avère aussi difficile de déterminer des valeurs limites de concentration en COVs dans l'air ambiant compte tenu des interactions complexes entre chimie des molécules et biologie. Malgré ces contraintes, des normes préventives concernant la qualité de l'air avec des valeurs seuil ont été définies pour un certain nombre de COVNM. A titre indicatif, la concentration limite du benzène dans l'air a été fixée à 8 ppb en 2007 [8].

I.1.3 Sources d'émissions de COVs

Les sources naturelles représentent globalement 90% des émissions totales des COVs à l'échelle globale. Cependant, dans les régions industrialisées, les émissions anthropiques (liées à l'activité humaine) deviennent majoritaires. Les sources de COVs varient toutefois selon le degré d'industrialisation du pays et les moyens de transport utilisés [9,10]. Sur le plan national, le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) a noté une forte diminution des émissions de COVs dans l'atmosphère ces dernières décennies, passant de 2500 kt émises en 1988 à 1367 kt en 2004 (voir la Figure I.1). Le secteur du transport routier a enregistré la plus forte baisse globale d'émissions de COVs (hydrocarbures, aldéhydes, cétones) dans la dernière décennie grâce aux réglementations environnementales imposées depuis 1990.

Si les émissions de COVs liées au secteur routier demeurent encore importantes, depuis l'année 2000, selon les données publiées par le CITEPA [11], ce sont les secteurs résidentiel/tertiaire (36%) et l'industrie manufacturière (37%) qui représentent un grand nombre de sources de COVNM. Le transport, l'agriculture et la transformation d'énergie contribuent respectivement à hauteur de 12%, 3,7% et 4,7%, des émissions.

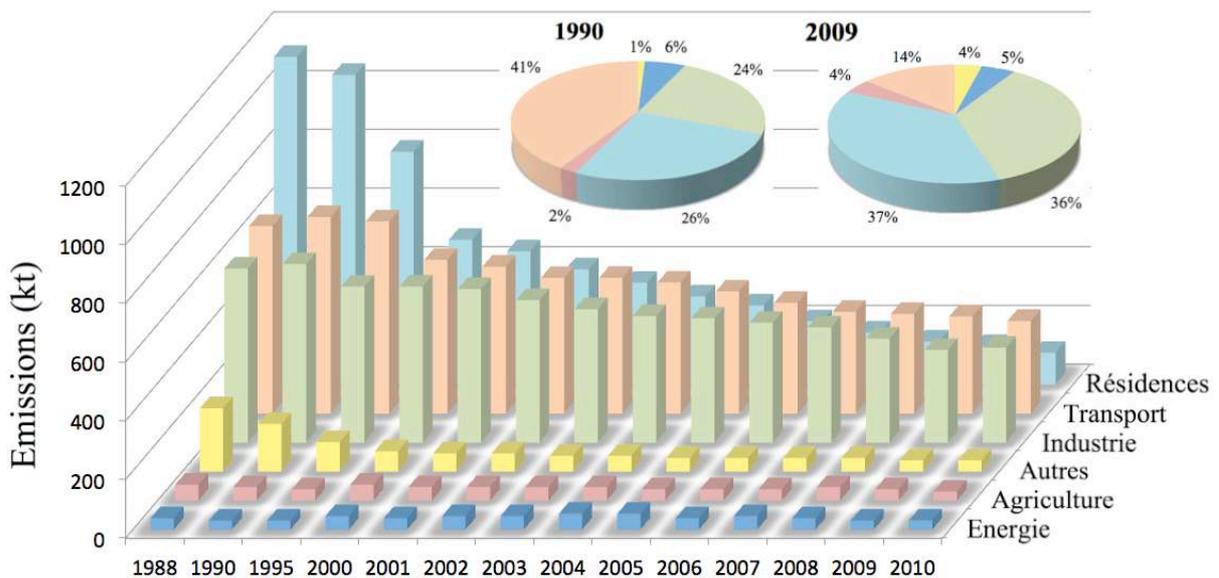


Figure I.1. Evolution des émissions atmosphériques de COVNM par secteur en France métropolitaine (source : CITEPA [11]).

I.1.4 Emissions de COV dans les procédés papetiers et imprimerie

L'industrie de la fabrication des pâtes cellulósiques à partir de bois et de fabrication des papiers conduit à l'émission de divers contaminants dans l'atmosphère et notamment des particules, des composés du soufre réduit (responsables d'odeurs), le dioxyde de soufre (SO₂) et des oxydes d'azote (NO_x). De plus, des substances toxiques, telles que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les composés organiques volatils (COV) peuvent être

émises par les fours de récupération, les fours à chaux et les échappements d'air des caisses de lavage des copeaux. Il faut ajouter à cela les émissions diffuses s'échappant de divers points du procédé [12]. Enfin, des composés organochlorés tels que des dioxines et des furanes peuvent être émis à partir des produits chlorés utilisés lors du blanchiment du papier.

Les COVs peuvent être émis également lors de différents processus d'impression. On peut citer par exemple le procédé d'impression offset, qui est actuellement l'un des procédés d'impression les plus rentables pour des tirages importants. Le procédé offset tient son nom de la présence d'une surface intermédiaire entre la forme imprimante et le support à imprimer : le blanchet. Celui-ci est un cylindre de caoutchouc destiné à reporter l'image de la plaque au support. Pour avoir une bonne qualité d'impression, le blanchet et la plaque doivent être très propre et les zones à imprimer ne pas contenir d'encre. Pour cela, l'utilisation de produits de nettoyage spéciaux est recommandée, ces produits sont en général un mélange de plusieurs composés organiques volatils. Les principales sources sont présentées dans la **Figure I.2** [13] :

- ✓ Les opérations de nettoyage comme listées ci-dessous :
- ✓ L'utilisation des solutions de mouillage contenant l'alcool isopropylique,
- ✓ Des opérations de nettoyage des petits outils tels que spatules par exemple.

Les COVs peuvent – être émis également à partir des bidons de solvants ouverts, des colles de blanchets, des cuves de stockage de chiffons de nettoyages, etc., [13]

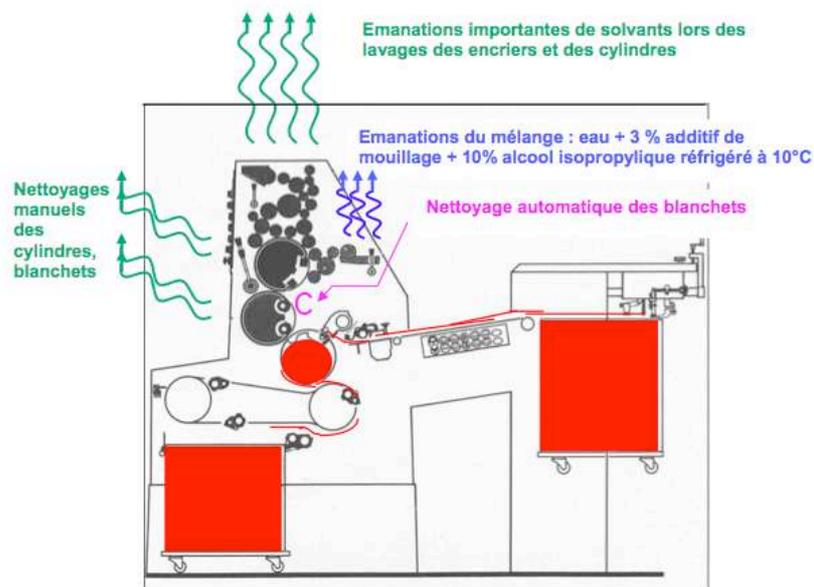


Figure I.2. Les sources d'émissions de polluants dans le procédé d'impression offset [13].

I.1.5 Procédés de réduction des COVs

Les techniques d'élimination des COVs se séparent en deux grandes catégories [7] (voir la **Figure I.3**). D'une part les techniques dites de séparation/récupération et d'autre part les techniques dites de destruction.

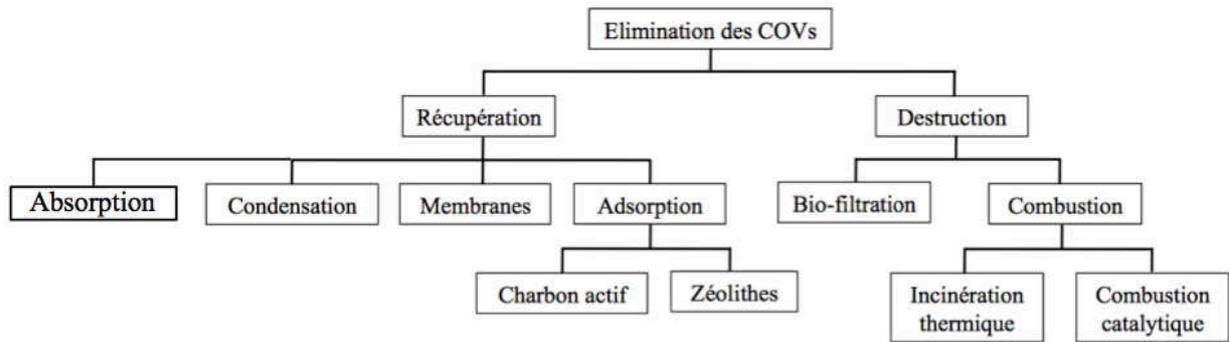


Figure I.3. Schéma synoptique sur les techniques de traitement de COVs dans des effluents gazeux (adapté de Le Cloirec [7]).

La sélection du procédé de traitement sera adaptée en fonction d'une part de la nature chimique du COV et d'autre part, en fonction des conditions d'émissions telles que débit, concentration à l'émission et température du flux gazeux.

Les principales voies de séparation/récupération des COVs reposent sur des méthodes physicochimiques classiques tels que la condensation, la séparation membranaire, l'adsorption sur charbon actif ou zéolithes ou encore l'absorption. [7].

Ainsi, la condensation s'avère pertinente quand les effluents sont concentrés, mais la technique est énergivore. Les techniques fondées sur l'adsorption sont efficaces pour des effluents faiblement concentrés en COVs (de l'ordre du ppm), mais elles ne constituent qu'un procédé de transfert des polluants de la phase gaz sur une phase solide, qui devra être traitée comme un sous-produit ou un déchet du procédé [14]. Des séparations utilisant des filtres ou membranes à base de polymères (polyéther, polysulfone) sont aussi envisageables, mais ces matériaux peuvent présenter une résistance limitée en présence de COVs. En règle générale, le coût des méthodes de séparation des COVs est de l'ordre de 2 à 3 fois supérieur que celui des méthodes destructives [7].

Parmi les méthodes destructives, la bio-filtration et l'incinération thermique sont les plus répandues [15]. Le principe de la bio-filtration repose sur l'aptitude des micro-organismes à oxyder les COVs en CO_2 et H_2O . Cette technique est fortement limitée par la température et la toxicité des polluants vis-à-vis des micro-organismes, ainsi que par la croissance incontrôlée de biomasse conduisant à l'obturation des biofiltres. L'incinération thermique est recommandée pour de forts débits de gaz à traiter et de fortes teneurs en COV. La technique opère à haute température (800-1200°C), ce qui entraîne non seulement une forte consommation énergétique mais peut engendrer la production de résidus indésirables tels que les dioxines ou les oxydes d'azote (NO_x).

Par ailleurs, des techniques telles que la combustion catalytique, la photocatalyse, la photolyse UV et les plasmas sont en cours de développement [16,17]. Un bref aperçu sur la combustion catalytique est décrit ci-dessous, tandis que les applications photocatalytiques, plus

spécifiquement avec TiO₂ déposé sur support papier, seront décrites en détail dans le paragraphe I.4.6.

En ce qui concerne la combustion catalytique, cette technique est fondée sur le même principe que l'incinération, mais opérant à des plus faibles températures (300-500°C) en présence d'un catalyseur [18]. Le temps de contact peut varier de 30 à 90 min selon le taux de conversion souhaité. La production de NO_x est faible, le produit de combustion principal étant le CO₂. Les métaux nobles (Pt, Pd, Ru, Ir, Ag, Au) et les oxydes de métaux de transition (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) supportés sur alumine, silice, charbon actif ou plusieurs zéolithes ont montré des activités catalytiques prometteuses dans la combustion de COVs [19- 21]. Les oxydes métalliques montrent souvent de plus faibles activités catalytiques, mais ils présentent en échange une résistance accrue à certains poisons (halogènes, plomb, phosphore) et un coût de fabrication plus modéré. L'activité catalytique peut être aussi améliorée en travaillant avec des oxydes métalliques ou des alliages d'oxydes métalliques présentant des propriétés redox tels que le SnO₂, la CeO₂, la CeO₂-ZrO₂ et le TiO₂ [19]. Récemment, l'oxydation complète du formaldéhyde a pu être réalisée en dessous de 100°C en utilisant un catalyseur à base de Pt/TiO₂ [22].

I.2 Photocatalyse hétérogène

I.2.1 Définition et généralités

La photocatalyse peut être définie comme un cas particulier des Techniques dites d'Oxydation Avancées (TOAs) utilisées pour la dégradation totale ou partielle de polluants organiques présents dans des effluents gazeux ou liquides (aqueux ou organiques) et dans les sols [23,24]. Les TOAs sont basées sur la production d'intermédiaires radicalaires (notamment le radical hydroxyle ou HO[•]) hautement réactifs en milieu généralement acide. Photocatalyse mise à part, les TOAs fréquemment citées dans la littérature, notamment pour le traitement d'effluents liquides, sont :

- Le procédé avec photolyse du peroxyde d'hydrogène : H₂O₂ et irradiation UV,
- Le procédé Fenton avec peroxyde d'hydrogène et sels métalliques H₂O₂ et ions ferreux Fe²⁺,
- Le procédé photo-Fenton qui correspond au procédé Fenton avec source d'irradiation,
- Le procédé d'ozonisation avec peroxyde d'hydrogène et ozone,
- Le procédé de photo-ozonisation avec ozone et irradiation UV,
- Les procédés d'oxydation sonochimiques.

Les radicaux hydroxyles sont très instables : le temps de demi-vie du radical HO[•] est estimé à 149 fs [26]), mais leur potentiel de réduction standard est très élevé : 2,8 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène [25], plus élevé que celui d'autres oxydants classiques tels que le peroxyde d'hydrogène et le permanganate de potassium (Tableau I.1). En fonction de la nature

des polluants organiques, deux types d'attaques radicalaires sont envisageables : (1) substitution d'un atome d'hydrogène dans le cas des alcanes et des alcools, et (2) attaque directe des radicaux HO[•] sur les molécules aromatiques par substitution nucléophile.

Tableau I.1. Potentiels standard de réduction de plusieurs oxydants en milieu acide [27]

Oxydant	Potentiel standard de réduction (par rapport à l'électrode normale à hydrogène NHE) e.V
Difluor (F ₂)	3,03
Radical hydroxyle (HO [•])	2,80
Oxygène moléculaire (O ₂)	2,42
Ozone (O ₃)	2,07
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganate de potassium (KMnO ₄)	1,67
Dichlore (Cl ₂)	1,36

D'un point de vue mécanistique, la photocatalyse en phase liquide ou gazeuse peut être considérée comme un cas particulier de la catalyse hétérogène. La catalyse hétérogène se caractérise par l'utilisation d'un catalyseur sous forme solide accélérant la vitesse de réaction chimique sans participer à la stœchiométrie de la réaction. La structure et la morphologie du catalyseur peuvent être toutefois altérées pendant la réaction. Les réactions en catalyse hétérogène peuvent être décomposées en sept étapes élémentaires consécutives (**Figure I.4**) [28] :

1. *Diffusion externe* des réactifs du sein du fluide vers la surface extérieure des grains du catalyseur,
2. *Diffusion interne* des réactifs de la surface vers l'intérieur des grains du catalyseur,
3. *Adsorption* des réactifs sur les sites actifs,
4. *Réaction de surface* des réactifs adsorbés vers des produits aussi adsorbés,
5. *Désorption* des produits adsorbés du site actif,
6. *Diffusion interne* des produits de l'intérieur vers la surface des grains,
7. *Diffusion externe* des produits de la surface des grains vers le sein du fluide.

Par rapport aux mécanismes catalytiques classiques, l'action catalytique est déclenchée en photocatalyse par l'irradiation du catalyseur solide semi-conducteur (SC). En effet, les matériaux semi-conducteurs (souvent à base du TiO₂) utilisés en photocatalyse, sont activés par des photons d'énergie (ou longueur d'onde) généralement dans le domaine de l'UV, permettant l'activation de réactions de surface. La photocatalyse permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux COVs adsorbés sur le catalyseur, notamment pour de faibles débits de gaz et pour une large gamme de concentrations. L'activation du solide par la

lumière peut être aussi accompagnée d'une photo-excitation sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur (photo-réaction catalysée).

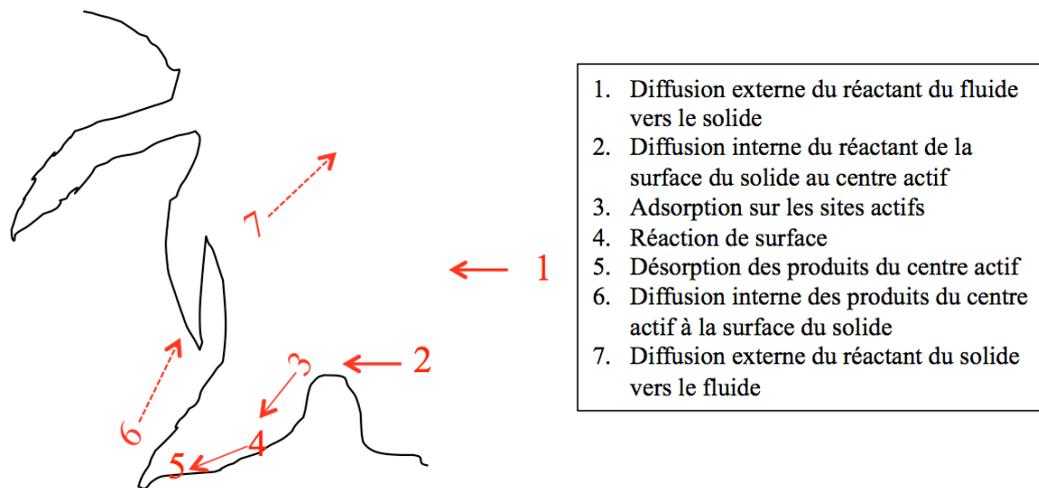


Figure I.4. Etapes élémentaires associées à une réaction (photo) catalytique [28].

I.2.2 Mécanismes de réaction

Plus précisément, les réactions photocatalytiques ont lieu en surface d'un solide semi-conducteur à partir de la création d'une paire trou/électron suite à une irradiation à une longueur d'onde permettant aux électrons de passer de la bande dite « de valence » à la bande « de conduction ». Les oxydes métalliques (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 , WO_3) ainsi que les sulfures métalliques (CdS , ZnS) sont des exemples classiques de photocatalyseurs ; les plus répandus restent toutefois le TiO_2 et le ZnO étant donné leur coût réduit et leur stabilité chimique.

Les semi-conducteurs photocatalyseurs, possèdent une bande de valence saturée d'électrons et une bande de conduction totalement vide (Figure I.5). Sous l'effet d'une irradiation lumineuse de niveau énergétique au moins égal à la largeur de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), les électrons de la bande de valence passent sur la bande de conduction générant ainsi une paire électron/lacune électronique ou plus simplement e^-/h^+ .

La réaction globale de formation de paires électron/trou est la suivante :



Par exemple, dans le cas du TiO_2 (anatase), l'excitation est photonique, elle se réalise par un rayonnement UV de longueur d'onde $< 380 \text{ nm}$, ce qui correspond à une énergie de la bande interdite de $3,23 \text{ eV}$ [29].

Le polluant adsorbé réagit avec les intermédiaires radicalaires réactifs (HO^\bullet , HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$) pour former des intermédiaires qui réagiront eux-mêmes pour arriver jusqu'à la minéralisation complète si des conditions optimales sont remplies. Les produits formés sont enfin désorbés de la surface du catalyseur (étape 7 de la Figure I.4). Les électrons de valence et les trous peuvent

aussi réagir directement avec les polluants adsorbés à la surface du photocatalyseur induisant, respectivement, des réactions de réduction et d'oxydation totale ou partielle.

La **Figure I.5** montre un schéma des étapes typiques ayant lieu dans une réaction photocatalytique. Les paires électron/trou réagissent avec les accepteurs d'électrons (O_2) et les donneurs d'électrons (H_2O) adsorbés à la surface du catalyseur (étape 4 de la **Figure I.3**). Ce caractère redox des paires électron/trou permet d'initier des réactions menant à la formation d'espèces intermédiaires très actives telles que les radicaux OH^\bullet capables d'oxyder les polluants adsorbés sur la surface ou à proximité du solide. Le schéma des réactions est le suivant :

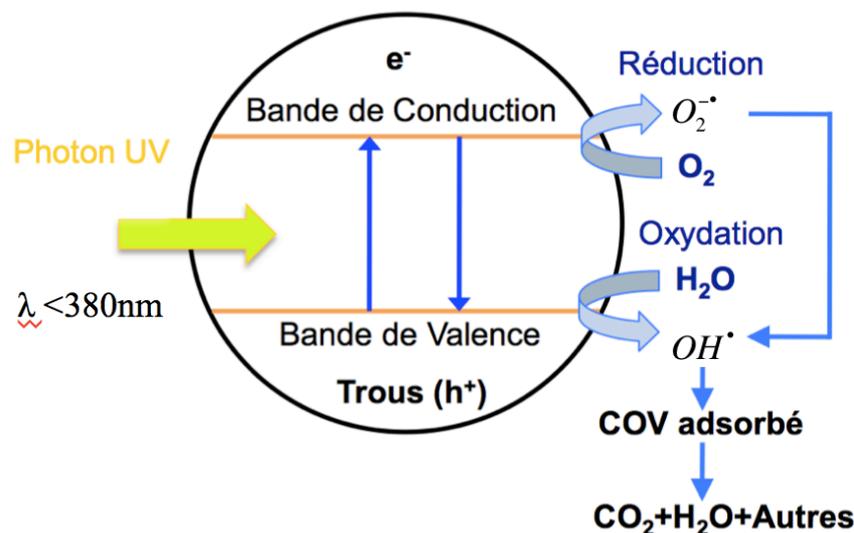
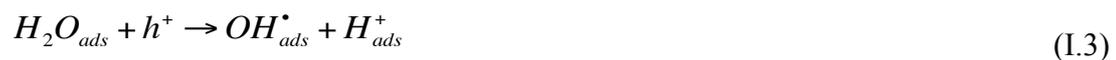
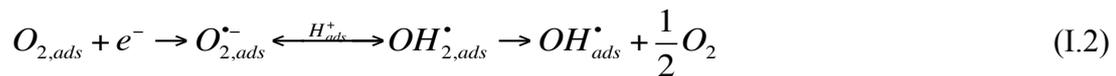


Figure I.5. Schéma du processus photocatalytique sur une particule de solide semi-conducteur (TiO₂).

Cependant, seule une partie de ces paires électron/trou sont réellement utilisées dans la génération de radicaux. En effet, ces espèces sont confrontées à trois processus entraînant leur élimination :

- Recombinaison des paires électron/trou dans le volume ou en surface des particules, libérant leur énergie sous forme de chaleur et/ou lumière (photons) :



- Piégeage en surface ou en profondeur du semi-conducteur.
- En présence d'une phase gaz ou liquide, une adsorption spontanée peut se produire entraînant selon le potentiel redox de chaque adsorbat un transfert d'électrons vers les molécules de caractère accepteur (A) (Eq. I.5) et de trous positifs vers les molécules de caractère donneur (D) (Eq. I.6)





Les trois réactions décrites par les Eqs. I.4 à I.6 sont en compétition [31] : la recombinaison entre les charges créées avec leur piégeage (de l'ordre du ps au ns) et la recombinaison des charges piégées avec leur transfert en surface sur les donneurs ou accepteurs d'électrons (μ s à ms).

I.2.3 Facteurs influençant l'activité photocatalytique : modèles cinétiques

Plusieurs paramètres peuvent jouer un rôle sur l'efficacité des réactions photocatalytiques de dégradation des COV, tels que le type spécifique de COV à traiter, sa concentration initiale, la longueur d'onde UV utilisée, le flux radiatif, la température et la quantité de catalyseur mise en oeuvre [30,32]. Il est aussi important de prendre en considération le type de catalyseur à utiliser (et éventuellement la présence de dopants) et l'humidité, qui peuvent affecter le taux de conversion des polluants. Nous procédons ci-dessous à une discussion succincte de ces aspects.

I.2.3.1 Famille des composés organiques volatils

Toutes les familles de composés organiques volatils ne se dégradent pas de la même façon et il existe dans la littérature une classification de leur vitesse d'oxydation en fonction de leur famille chimique publiée par Carp et al. [33] puis par Hodgson et al. [34]. Ces auteurs ont proposé le classement suivant par ordre de vitesse décroissante : les alcools et éthers oxydes, les aldéhydes et les cétones, les hydrocarbures aromatiques et enfin les hydrocarbures aliphatiques. Cependant, Aikaterini et al. [35] ont étudié la photodégradation de six composés aromatiques : benzène, toluène, éthylbenzène, méta-, ortho- et paraxylène. Ils ont obtenu des taux de conversion supérieurs à 90% pour tous les composés étudiés à l'exception du benzène, de l'éthylbenzène et le orthoxylène. Plus précisément, la conversion maximale était de 82% après un temps de résidence égale à 209 s pour le benzène, 83% au bout de 60 s pour l'éthylbenzène, 85% au bout de 49 s pour le ortho-xylène, 92% au bout de 60 s pour le méta-xylène, 97% au bout de 92 s pour le toluène et 98% après 75 s pour le paraxylène. Ils ont également, montré que la forme méta du xylène est la plus facile à dégrader. En effet, pour la concentration initiale égale à 7 ppm, la vitesse de photooxydation était égale à $0,11 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Cat}}$ pour le benzène, $0,196 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Cat}}$ pour orthoxylène, $0,218 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Cat}}$ pour le toluène, $0,339 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Cat}}$ pour éthylbenzène, $0,407 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Cat}}$ pour paraxylène et $0,83 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Cat}}$ pour le métaxylène. Ils ont conclu que la structure moléculaire des composés est fondamentale dans la réaction photocatalytique.

I.2.3.2 Concentration initiale du composé organique volatil

La concentration initiale joue à la fois sur les mécanismes d'adsorption et sur les mécanismes chimiques. D'une manière générale, plus la concentration de COV est élevée, plus l'adsorption du composé sur le photocatalyseur sera importante jusqu'au moment où tous les sites actifs sont occupés, et où une nouvelle augmentation de la concentration ne change plus la

concentration en polluant sur la surface de catalyseur. La contribution de la concentration initiale à la cinétique de dégradation dépend de l'ordre apparent de la réaction, α , par rapport au réactif. Par exemple, un ordre 0 signifie que la concentration n'a aucune influence sur la vitesse de dégradation alors que pour un ordre 1 apparent, elle est proportionnelle à la concentration.

Lorsque la concentration initiale décroît, la relation entre la vitesse de dégradation et la concentration devient linéaire (cinétique de type Henry) : le nombre de sites actifs est suffisant pour que la totalité des molécules de polluants puissent réagir. Mais il arrive un moment à une certaine concentration initiale donnée, où tous les sites actifs des catalyseurs sont occupés, dans ce cas, la vitesse de la photodégradation devient constante.

Parmi les nombreuses études apparues dans la bibliographie, il est possible de citer les travaux de Kim et Hong [36] dont les auteurs ont démontré que la vitesse initiale de photodégradation des COV dépend de leur concentration initiale. Cette relation entre vitesse et concentration confirme la propriété hétérogène des mécanismes photocatalytiques. Ainsi, la vitesse de réaction dépend du taux de recouvrement θ de l'espèce réactive, qui dépend à son tour de sa concentration. En générale, les réactions de surface sont décrites par une loi de vitesse de type Langmuir-Hinshelwood (LH) [28,37-40] donnée par :

$$r_0 = k\theta_0 = k \frac{K_{\text{ads}} C_0}{1 + K_{\text{ads}} C_0} \quad (\text{I.7})$$

où r_0 est la vitesse de réaction initiale [$\text{mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ou ppm.min^{-1}], θ_0 le taux de recouvrement de la surface, C_0 [mg.m^{-3} ou ppm] la concentration initiale du COV, k la constante cinétique de la réaction [$\text{mg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ou ppm.min^{-1}] et K_{ads} la constante d'équilibre d'adsorption du composé étudié [$\text{m}^3.\text{mg}^{-1}$] ou [ppm^{-1}].

L'Eq. I.7 suppose les hypothèses suivantes :

- L'adsorption des espèces se fait suivant la loi de Langmuir,
- le nombre de sites d'adsorption est fixe,
- une seule molécule de composé organique volatil est adsorbée par site d'adsorption,
- l'étape limitante est la réaction chimique, les étapes d'adsorption et désorption sont très rapides,
- les sites d'adsorption peuvent être libérés après réaction du substrat.

Le taux de recouvrement, θ_0 , peut dépendre aussi de la concentration d'autres composés présents (dont les intermédiaires) qui peuvent entrer en compétition à la surface du photocatalyseur et même le désactiver si ils s'adsorbent trop fortement sur les sites actifs [37]. En prenant en compte toutes les espèces présentes (j), la vitesse de réaction initiale de chaque espèce i à la surface du photocatalyseur peut être exprimée par l'expression suivante [41] :

$$r_{i,0} = k \theta_{i,0} = k \frac{K_{ads,i} C_{i,0}}{1 + \sum_j K_{ads,j} C_{j,0}} \quad i=1:j \quad (I.8)$$

I.2.3.3 Température

Par rapport aux réactions catalytiques conventionnelles, l'influence de la température en photocatalyse peut être complexe et non intuitive. En effet, la réaction photocatalytique ne nécessite pas d'apport thermique pour son activation. Herrmann [42] a étudié en détail l'effet de la température sur la vitesse de réaction (Figure I.6). D'après cet auteur, l'activité photocatalytique peut présenter trois comportements extrêmes suivant la gamme de température :

1. A très faible température (entre -40 et 0°C, partie A de la courbe), l'activité photocatalytique augmente avec la température suivant la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation apparente positive ($E_{ap} > 0$).
2. Pour des températures entre 20-80°C (partie B), l'énergie d'activation apparente est faible, mais légèrement positive (l'énergie d'activation apparente est partiellement compensée par l'enthalpie d'adsorption), entraînant une augmentation très modérée de l'activité photocatalytique avec la température.
3. Pour des températures supérieures à 80°C (partie C), l'activité diminue avec la température à cause de la réduction du taux de recouvrement du polluant sur les sites actifs, l'énergie d'activation apparente devenant négative ($E_{ap} < 0$). Dans ce dernier cas, l'étape limitante est alors l'adsorption des réactifs sur le catalyseur.

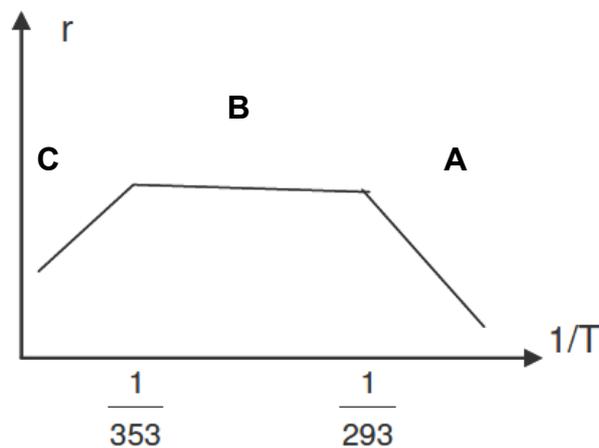


Figure I.6. Influence de la température sur la vitesse de dégradation d'après Herrmann [42].

Ainsi, la plage de température optimale des applications photocatalytiques se situe entre 20 et 80°C.

Plusieurs études ont montré l'influence de la température sur la dégradation de composés organiques volatils. Par exemple, la vitesse de dégradation photocatalytique du toluène, du butadiène et du TCE diminue avec la température [43,44]. Par contre, une augmentation de la vitesse est observée pour l'éthylène et le formaldéhyde [44,45]. Ces tendances contradictoires

ont été expliquées à partir de la différence de dépendance des cinétiques de réaction chimique et de celles d'adsorption avec la température. Dans le premier cas, la vitesse globale semble contrôlée par l'adsorption des polluants sur le photocatalyseur, tandis que dans le deuxième cas, elle est contrôlée par la réaction chimique.

I.2.3.4 Humidité relative

La présence d'eau liquide en large excès à la surface du catalyseur affecte directement et négativement l'adsorption des polluants. L'adsorption compétitive entre l'eau et le polluant joue donc un rôle négatif sur la vitesse de réaction. En phase gazeuse et sous humidité relative modérée, le taux d'humidité peut avoir deux effets opposés suivant le cas : promouvoir ou inhiber la cinétique de photodégradation [43, 36, 46, 67]. Cet effet de l'humidité dépend de deux paramètres : le premier lié à la nature du polluant à éliminer, ainsi que de sa concentration relative par rapport à celle de l'eau et le deuxième lié au type de catalyseur utilisé.

L'adsorption de l'eau sur le TiO_2 suit le plus souvent le modèle de Langmuir [47,48]. L'augmentation de la vitesse de réaction en présence d'eau est, à l'origine, due aux molécules d'eau adsorbées sur la surface du photocatalyseur. Ces molécules, ont le rôle de pièges à trous (h^+) et de formation de radicaux OH^\bullet [43,49]. D'autres auteurs [50] ont confirmé ces résultats par l'absence d'activité photocatalytique en absence d'eau. D'un autre côté, s'il y a une grande quantité d'eau adsorbée à la surface du TiO_2 , la vitesse de la photodégradation décroît compte tenu de l'occupation des sites actifs par les molécules d'eau [46]. Dans cette situation, la vitesse de réaction initiale peut être exprimée en fonction de la concentration d'eau dans le flux gazeux utilisant une expression de type Langmuir-Hinshelwood :

$$r_0 = \frac{r_0'}{1 + K_w C_w} \quad (\text{I.9})$$

où r_0 et r_0' représentent, respectivement, la vitesse de réaction initiale en présence et en absence d'humidité.

Dans le cas où le film d'eau se forme en surface, la solubilité des polluants peut jouer un rôle important. En effet, pour des polluant insolubles, ce film liquide peut faire un barrage à leur adsorption [51],

I.2.3.5 Intensité et source de l'irradiation

L'excitation du TiO_2 s'effectue par irradiation lumineuse à la surface du catalyseur généralement dans le domaine de l'UV en absence de dopant. Il existe deux types de sources lumineuses : naturelles (radiation solaire) ou artificielle (lampe). En général, les longueurs d'onde inférieures à 380 nm [52] sont utilisées car elles fournissent l'énergie nécessaire pour l'activation de TiO_2 . Les UVC (de 200 à 280 nm) sont souvent évités pour leur danger, car ils provoquent des destructions des cellules humaines.

En général, toutes les études menées sur la photocatalyse utilisent une source lumineuse artificielle, car il est possible de contrôler l'intensité du flux lumineux reçu par les sites réactifs et par le photocatalyseur.

Il est possible de différencier les sources lumineuses utilisées dans les procédés de photocatalyse selon la manière d'excitation des atomes constituant le matériau luminescent [50,53,54].

Les types de lampes rencontrés dans la littérature sont présentés dans le **Tableau I.2** inspiré des travaux de recherche de Raillard [55]. Mais les plus répandues sont à vapeur de mercure, les lampes à décharge au xénon et les lampes fluorescentes.

Tableau I.2. Types de lampes utilisées pour la photocatalyse hétérogène [55]

Type de lampe	Puissance électrique (W)	Longueur d'onde (nm)	Flux lumineux (mW.cm ⁻²)	Références
Lampe fluorescente	6	352	-	[36]
	6	254	-	[36]
	-	352	0,7	[56]
	15	365	-	[57]
	4	365	-	[58]
	8	380	-	[59]
	10	360	3,1	[60]
	4	365-370	1,3-2,7	[61]
	4	254	-	[58]
	10	360	0,08	[62]
	4	365	-	[63]
2,1	365	1,5	[64]	
Lampe à vapeur de mercure moyenne Pression	700	365	3 -5	[38]
	80	365	0,14	[65]
	400	360	4,5	[66]
	500	365	-	[67]
	125	312-365	0,26-2,7	[68]
Lampe au mercure basse Pression	4	186-254	-	[58]
	25	350-400	-	[69]
Lampe au Xenon	1000	313	-	[70]
DEL : Lampe diodes électroluminescentes	0,8	383	0,6	[71]

La vitesse de réaction photocatalytique augmente avec l'intensité d'irradiation grâce à la formation de paires électron/trou, même si une partie de ceux-ci peut se recombiner [72]. Egerton et King [73] ont proposé de classer l'influence de l'intensité d'irradiation UV en deux régimes : (1) un régime de premier ordre où les paires électron/trou sont consommées plus rapidement par les réactions chimiques que par recombinaison, et (2) un régime d'ordre apparent 1/2, où la recombinaison des paires électron/trou est dominante. La vitesse de réaction peut être exprimée de la forme suivante en fonction de l'intensité d'irradiation (I)

$$r = k I^\alpha \quad (\alpha=1/2-1) \quad (I.10)$$

où r est la vitesse de réaction, k est la constante de la réaction et α est l'ordre apparent par rapport à l'intensité lumineuse [74,75,76, 77]. Généralement on admet :

$$\alpha=1 \text{ quand } I < S_\lambda \quad (\text{I.11})$$

$$\alpha=0,5 \text{ quand } I > S_\lambda$$

Où S_λ est l'équivalent solaire sous la longueur d'onde λ . Elle est de l'ordre de 1 à 2 mW.cm⁻² pour des longueurs d'onde inférieures à 350 et 400 nm respectivement. [43,74,97].

La constante K_{ads} peut également être affectée par l'intensité de la radiation [78] suivant la relation :

$$K_{ads} = \frac{k_1}{k_{-1} + \alpha I^\beta} \quad (\text{I.12})$$

Où k_1 et k_{-1} , sont les constantes d'adsorption et de désorption de réactif sur la surface du catalyseur, respectivement. Le résultat observé est que la constante K_{ads} diminue lorsque l'intensité lumineuse est très élevée. Ceci peut être dû au fait que les paires électrons-trous et les radicaux libres occupent les sites actifs situés à la surface du catalyseur, ce qui conduit à la diminution de nombre de ces sites disponibles puis à la faible adsorption de réactif. Cependant dans la majorité des travaux publiés, K_{ads} est souvent indépendante de la lumière.

I.3 L'oxyde de titane (TiO₂)

I.3.1 Structure cristalline et stabilité

L'oxyde de titane (TiO₂) est un pigment blanc obtenu directement à partir du minerai du titane. La production actuelle de TiO₂ dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les cosmétiques et les papiers.

Le dioxyde de titane peut se présenter sous trois formes allotropiques cristallines : le rutile, l'anatase et la brookite. La cellule cristalline unitaire, ainsi que les propriétés structurales des différentes phases cristallines, sont schématisées dans la **Figure I.7**. Seuls le rutile et l'anatase présentant une cellule unitaire tétragonale jouent un rôle dans les applications photocatalytiques du TiO₂. Dans les conditions standards, la phase rutile est le polymorphe du TiO₂ le plus stable d'un point de vue thermodynamique, tandis que l'anatase est une forme métastable. Le passage de l'anatase au rutile est obtenu à une température supérieure à 673 K [79].

La structure cristalline du rutile et de l'anatase peut être décrite, respectivement, comme un empilement hexagonal et cubique compact à faces centrées d'anions O²⁻, le Ti(IV) occupant dans chaque cas la moitié des sites octaédriques. Les deux phases sont très stables et inertes chimiquement grâce aux fortes liaisons entre les cations Ti(IV) et les anions O²⁻ alors que le domaine de stabilité du brookite est très limité.

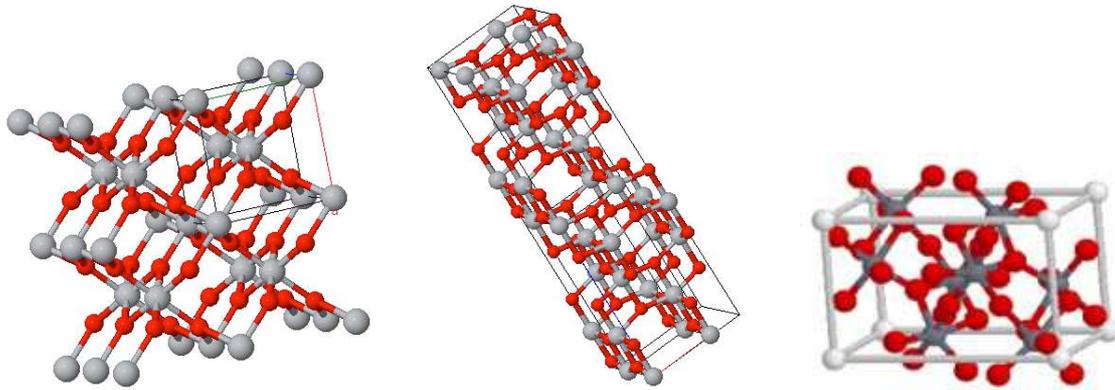


Figure 1.7. Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes du TiO_2 et leurs propriétés structurales : (a) anatase, (b) rutile et (c) brookite. Images adaptées de la ref. [80].

Les propriétés électroniques uniques du rutile et de l'anatase sont à la base des propriétés photocatalytiques du TiO_2 . L'énergie de la bande interdite du rutile (3,02 eV à 411 nm) et de l'anatase (3,23 eV à 384 nm) [29] permet ainsi la formation de paires électron/trou, facilitant l'oxydation d'espèces adsorbées. Cependant, afin de réduire l'énergie de la bande vers des longueurs d'onde appartenant au domaine du visible le TiO_2 peut être dopé avec des métaux de transition (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, W) [81-83], de l'azote (formation de nitrures) [84-86] et du carbone (sous forme de carbures) [87,88]. Néanmoins, dans le premier cas, l'ajout de métaux de transition décroît l'activité photocatalytique du TiO_2 sous irradiation UV [89]. Les ions métalliques peuvent contribuer à la recombinaison partielle des paires électron/trou générés sur le TiO_2 .

Les mélanges rutile/anatase peuvent présenter, en fonction de leur formulation, des activités accrues par rapport aux phases pures [90,91]. La Figure I.8 montre les résultats publiés récemment par Su et al. [91] sur l'activité photocatalytique de mélanges anatase-rutile à environ 60% anatase préparés sous forme de film mince pour la dégradation du bleu de méthylène. Cette étude confirme la synergie favorable entre l'anatase et le rutile sur l'activité photocatalytique. Tel est le cas par exemple du TiO_2 P25 commercialisé par Degussa (taille de particule : 300 nm ; surface spécifique : $50 \text{ m}^2/\text{g}$; 70% anatase, 30% rutile en masse) [92].

Concernant les applications photocatalytiques, la phase anatase est souvent privilégiée. L'activité photocatalytique varie de façon inversement proportionnelle à la taille des particules, spécialement si la taille est inférieure à 10 nm dans les travaux de Anpo et al. [93]. Ce résultat a été également observé dans les travaux de Xu et al. [94] où la taille des particules était de l'ordre de 30 nm. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la surface spécifique avec la diminution de la taille des particules, entraînant à son tour une augmentation du nombre de sites actifs à la surface du TiO_2 . Certains auteurs avancent toutefois l'existence d'une taille optimale pour la dégradation de polluants organiques à cause d'un équilibre subtile entre les réactions de surface et la recombinaison des paires électron/trou. Par exemple, Wang et al. [95] ont montré que la photo-dégradation de chloroforme et le TCE est optimale pour une taille de particules de 10 et 7 nm, respectivement, en phase gaz [96].

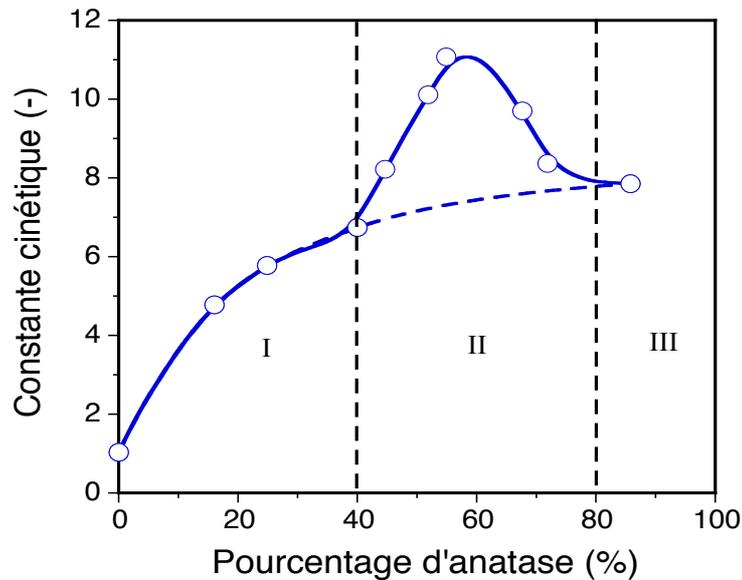


Figure I.8. Evolution qualitative de l'activité photocatalytique de films minces de TiO₂ en fonction du pourcentage d'anatase dans la dégradation du bleu de méthylène à température ambiante. Image adaptée de la référence [91].

Par rapport à la stabilité des phases, la stabilité relative des phases rutile et anatase peut s'inverser à l'échelle nanométrique. Il a été démontré [79] que la phase anatase est plus stable que la phase rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm.

I.3.2 Voies de synthèse de l'oxyde de titane

Il existe deux voies principales de synthèse de nanoparticules de TiO₂ selon la phase utilisée [97] : (1) méthodes en phase gaz et (2) méthodes en phase liquide. Les méthodes en phase gaz sont les plus anciennes et utilisées à l'échelle industrielle (voie au chlore).

I.3.2.1 Méthodes en phase gaz

a. Oxydation du TiCl₄

La poudre de TiO₂ (rutile) est générée à partir de l'oxydation de chlorure métallique tel que TiCl_{4(g)} à des fortes températures utilisant une flamme aérosol et au voisinage de la pression atmosphérique en présence d'oxygène selon la réaction [98]



Le dichlore obtenu est ensuite recyclé à haute température.

b. Hydrolyse du TiCl₄

Le TiO₂ peut être aussi généré par hydrolyse de TiCl_{4(g)} en présence d'hydrogène et l'oxygène à haute température selon la réaction [96]



Le TiO₂ préparé par cette méthode apporte un mélange complexe des phases rutile et anatase, et la taille des particules primaires obtenues est de l'ordre de 25-30 nm, cependant celle des agrégats est de 140 à 170 nm. Les TiO₂ commercialisés actuellement et ayant de bonnes propriétés photocatalytiques (P25 de Degussa, TiO₂ de Millenium Inorganic Chemicals) sont fabriqués par cette méthode.

c. Hydrolyse d'alcoxydes de titane

Dans cette méthode, des vapeurs d'alcoxydes de titane (Ti(OR)₄) sont hydrolysés dans l'eau sous forme de spray. Les réactions d'hydrolyse produisent des particules sphériques de TiO₂. L'ensemble des réactions qui a lieu est le suivant :



I.3.2.2 Méthodes en phase liquide

a. Hydrolyse du TiCl₄

De forme analogue aux méthodes en phase gaz, le TiO₂ peut être aussi préparé à partir du TiCl_{4(g)} par hydrolyse en phase aqueuse selon la réaction [98] :



La réaction est rapide à température modérée. La phase rutile est favorisée.

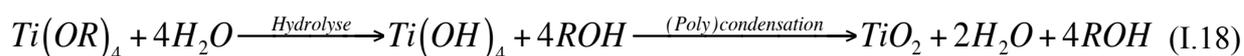
b. Synthèse hydrothermale

Le TiO₂ peut être préparé par synthèse hydrothermale en phase liquide à haute température (<250°C) et pression en utilisant des précurseurs du titane (souvent TiCl₄ et Ti(SO₄)₂) en milieu alcalin et l'eau ou l'éthanol comme solvants [99]. Cette méthode implique d'abord la nucléation de germes de TiO₂ suivie par leur croissance. La composition, structure et morphologie du TiO₂ peuvent être modifiées en maîtrisant les conditions de synthèse (temps de réaction, température, type de précurseur et polarité du solvant). Après rinçage et séchages, le TiO₂ est obtenu à haute pureté et bonne cristallinité.

c. Méthode sol-gel

La méthode sol-gel est un procédé de synthèse de nanoparticules et de couches minces d'oxydes métalliques s'effectuant dans des conditions dites de « chimie douce », c'est-à-dire à des

températures nettement plus basses que celles des voies classiques décrites ci-dessus. Cette méthode entraîne la succession d'une série de réactions d'hydrolyse-condensation de précurseurs à base d'alcoxydes de titane $Ti(OR)_4$ dans lesquels le titane est entouré de groupements alkyles simples (méthyle, éthyle). L'hydrolyse initiale du précurseur permet l'obtention d'espèces très réactives, qui peuvent ensuite se condenser, facilitant la formation d'entités oxydées. La croissance de ces groupements, toujours par condensation, conduit à des oxo-polymères qui génèrent des particules colloïdales formant des sols et puis des gels. Dans le cas du TiO_2 , l'ensemble des réactions peut être décrit comme suit [100,101]



Après la gélification, le vieillissement et le séchage, le solvant et les résidus organiques sont éliminés par calcination.

Selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés on distingue deux voies de synthèse [102,173] : (1) *voie inorganique*, où le précurseur métallique dissous dans une solution aqueuse mène à des hydrolyses successives suivies par des étapes de condensation qui produisent la précipitation de polymères inorganiques par liaison oxo, et (2) *voie organique*, où la précipitation se produit par le mélange en solution organique d'un précurseur organométallique avec de l'eau, ce qui conduit à une succession de réactions d'hydrolyse-condensation. La dernière voie est la plus utilisée vu la facilité de contrôle de la réaction.

I.4 Supports photocatalytiques

Compte tenu de nombreuses applications de la photocatalyse, beaucoup de travaux se sont focalisés sur l'immobilisation du TiO_2 sur des supports. Le TiO_2 a ainsi été fixé sur un grand nombre de surfaces [103]. Un support utilisé pour le TiO_2 pour des applications photocatalytiques doit présenter certaines propriétés, [104] :

1. être transparent aux UV si sa géométrie l'impose,
2. avoir une grande surface spécifique et permettant d'associer faible perte de charge et efficacité photocatalytique[46],
3. être inerte chimiquement,
4. avoir une forte interaction avec les particules de TiO_2 sans modifier leur activité,
5. permettre une bonne capacité d'adsorption des COV.

En vue de leur utilisation, les supports doivent permettre de traiter un grand volume de gaz avec des temps de contact de l'ordre de la seconde [46]. Par ailleurs, la géométrie du support joue directement sur l'accessibilité des photons sur le TiO_2 . Ces aspects nécessitent donc un compromis entre la configuration du catalyseur et l'absorption de la lumière UV afin d'optimiser l'activité photocatalytique. Dans ce but, les supports poreux de géométrie complexe et transparents à la lumière UV sont privilégiés. Nous procédons ci-dessous à une brève description de quelques types de supports utilisés.

I.4.1 Support en silice

La silice constitue un bon support pour l'oxyde de titane, du fait de ces propriétés de présence en surface de liaison OH. Elle peut être présente dans différentes catégories de verre : comme le verre standard, quartz ou encore pyrex, ces types de verres peuvent être confectionnés sous différentes formes destinées pour être utilisés comme un support pour le TiO₂ pour des études de photodégradation : fibres de verres, plaque de verre [40,105], fibres optiques [106-109], tube, parois de réacteur photocatalytique et bille [110].

Plusieurs études comparatives ont été aussi publiées sur l'immobilisation du TiO₂ sur des supports en verre de nature différente, par exemple les travaux de Fernandez et al. [111] qui ont étudié la photodégradation en phase liquide de l'acide malique utilisant l'oxyde de titane élaboré par méthode sol-gel et déposé sous forme de film d'épaisseur de l'ordre de 100 à 200 nm sur le verre, et la silice pure (quartz) par méthode Dip-Coating (cette méthode sera détaillée dans la suite). Ils ont remarqué que le photocatalyseur TiO₂/quartz a donné une meilleure activité photocatalytique que le photocatalyseur TiO₂/verre ordinaire, ils ont attribué cette différence d'activité au fait que le verre contient des impuretés cationiques type Si⁴⁺, Na⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ qui migrent vers le film de TiO₂ pendant le traitement thermique ce qui assure la bonne cohésion entre le support et le film [112]. Ces cations vont perturber la cristallisation de film de TiO₂ et par conséquent induire une réduction de son activité photocatalytique.

I.4.2 Membranes

Les membranes ont pu être utilisées comme des supports d'oxyde de titane [113] ; la réalisation du dépôt a été faite dans les travaux de Meissner et al. [114]. La structure obtenue est stable mécaniquement mais elle possède néanmoins une faible surface spécifique.

I.4.3 Structure en maille

Plusieurs variétés de matériaux de structure en maille ont été utilisées comme support pour le TiO₂, citant : les zéolites [115], les fibres de cellulose tissées (« papier tissé ») les polymères sous forme de nid d'abeille, des fibres de verres tressées, des fines aiguilles de silice [116].

I.4.4 Autres matériaux minéraux

Différents matériaux ont été testés comme support pour le TiO₂. Les métaux comme l'acier inoxydable, où le dépôt peut s'effectuer par voie électrochimique : électrophorèse [117-119], les polymères organiques [120], les fibres de carbone [121], charbon actif et l'alumine (Al₂O₃) par méthode CVD [122], les tissus [123], des céramiques [124] et fibres de coton [125].

Il est possible de comparer l'activité de différents supports comme le montre l'étude de Herrmann et al. [126] où du TiO₂ a été déposé sur différents supports rigides. Ils ont remarqué que l'activité photocatalytique varie selon le support utilisé. En effet, l'oxyde de titane Degussa P25 a montré une meilleure activité que le TiO₂ déposé sur le quartz, qui a lui-même une

meilleure activité que le TiO₂ déposé sur l'acier inoxydable. Ce dernier, était également meilleur que le TiO₂ déposé sur verre ordinaire. Ces résultats de différence d'activité a été déjà obtenu par Fernandez et al. [111]. Il est également important de parler des travaux de Dumitriu et al. [127], qui ont comparé la photodégradation du phénol en utilisant divers supports pour le titane tel que le verre ordinaire, la silicone, l'alumine (Al₂O₃) et le verre contenant de l'oxyde d'indium-étain (ITO). Leurs études ont montré que la vitesse de photodégradation varie selon le support utilisé. En effet, la meilleure vitesse de photodégradation a été obtenue lors de l'utilisation de l'Alumine Al₂O₃ comme support. Ils ont proposé le classement suivante : $r_{Al_2O_3} > r_{verre} > r_{SiO_2} > r_{ITO}$.

I.4.5 Mode de fixation sur le support

Deux voies principales de fixation des nanoparticules de TiO₂ sur les supports sont rencontrées dans la bibliographie : (1) imprégnation à partir d'une suspension de nanoparticules de TiO₂ préparée préalablement en utilisant des méthodes comme le frittage et le *dip ou spray-coating* (nommé également *wash-coating*), et (2) génération *in situ* de nanoparticules de TiO₂ sur le support par traitement hydrothermal, le *chemical vapour deposition* (CVD) ou encore la synthèse sol-gel.

I.4.5.1 Imprégnation du TiO₂

a. Dip-coating [44] : Cette technique consiste à élaborer un film mince et continu de TiO₂ par trempage du support dans une suspension de titane. L'élimination ultérieure du solvant par évaporation est une étape très importante dans cette technique. En effet, tout juste après la réalisation du dépôt et avant d'effectuer le traitement thermique (500°C) afin de sécher le support, une grande partie du solvant va être évaporée.

b. Spray-coating [128] : Le procédé consiste à pulvériser une suspension de TiO₂ à l'aide d'un brumisateur sur des supports tels que le verre, l'acier inoxydable, alliage de titane, un métal de titane ou de verre revêtu d'oxyde d'étain. Cette technique nécessite que le support présente une forte rugosité de surface et une grande affinité avec l'espèce à fixer.

I.4.5.2 Nucléation et croissance *in situ* du TiO₂

a. Synthèse hydrothermale [100,129,130] : La technique consiste à reproduire les conditions décrites dans le chapitre I.3.2.2 en présence du support.

b. Chemical Vapor deposition (CVD) : La méthode consiste à pulvériser le dioxygène O₂ et le tétra-isopropoxyde de titane (TTIP). Le gaz vecteur utilisé pour le TTIP est l'argon (de pression de 133,3 Pa). La température de dépôt varie entre 287°C et 362°C. Cette technique a été adaptée par Byun et al. [119] pour l'élaboration de films de TiO₂ sur des plaques de verre avec une bonne activité photocatalytique pour dégrader le benzène.

c. Sol-gel : le procédé sol-gel est reconnu comme une méthode très efficace pour préparer des revêtements poreux de TiO_2 sur des verres et des céramiques à partir de solutions d'isopropoxyde de titane (TTIP). Le procédé a été décrit précédemment dans le paragraphe I.3.2.2.

I.4.6 Propriétés du papier photocatalytique

Le papier peut être défini de façon générale comme une « feuille de fibres formée sur une toile fine à partir d'une suspension aqueuse » [131]. La pâte est la matière première fibreuse servant à fabriquer le papier. Elle contient des fibres qui sont habituellement d'origine végétale, mais des fibres animales, minérales ou synthétiques peuvent également être utilisées pour des applications particulières, par exemple dans la formulation de papier photocatalytique par incorporation de TiO_2 dans les fibres du papier.

Les développements les plus récents dans le domaine, ainsi que les applications les plus prometteuses du papier photocatalytique dans la dégradation des composés organiques volatils ont été répertoriés dans la revue bibliographique de Pelton et al. [132]. Le premier travail montrant les potentialités d'un papier photocatalytique a été publié par Matsubara et al. [62] en 1995 pour la dégradation de l'acétaldéhyde en utilisant une lampe fluorescente à faible intensité. Ensuite, un grand nombre de travaux académiques et industriels sont apparus. Le **Tableau I.3** compile quelques exemples de papier photocatalytique et leurs applications dans la destruction de polluants organiques en phase gazeuse. En règle générale, dans les procédés papetiers, il existe deux manières ou méthodes pour préparer un papier photocatalytique selon que la charge composite est présente dans la masse ou en surface (couchage, pigmentation) :

- i. **Incorporation du photocatalyseur dans la masse (wet-end addition) :** avant la formation de la feuille, le TiO_2 est incorporé directement dans la suspension des fibres, avant l'étape de filtration. Il sera distribué dans toute l'épaisseur du papier.
- ii. **Incorporation du TiO_2 après la formation de la feuille séchée (size press treatment) :** la feuille séchée passe à travers un bain chimique où sa surface va être imprégnée par le TiO_2 : c'est le papier couché.

Par ailleurs, un liant intermédiaire peut être introduit dans le papier (couché) pour immobiliser les nanoparticules de TiO_2 afin d'augmenter la charge en TiO_2 et sa dispersion dans le papier d'intensifier son activité photocatalytique et de protéger la structure fibreuse de la photocatalyse. A notre connaissance, à un niveau commercial, deux produits performants sont disponibles : le papier Alhstrom (France) [133,134] et le papier Nippon Paper Group (Japon) [135]. Dans le premier cas, le TiO_2 est immobilisé dans le papier via un support de silice, tandis que dans le deuxième le support est à base d'une silicone. Le papier commercialisé par Ahlstrom a été très étudié dans les laboratoires académiques. Par exemple, Raillard et al. [38] ont décrit la cinétique de la dégradation de cétones en phase gaz en utilisant ce papier. Ces auteurs ont montré que les cétones s'adsorbent fortement dans le papier avant leur dégradation et que l'humidité montre un effet compétitif pour les sites actifs. Guillard et al. [136] ont montré la bonne

performance de ce papier, comparable à celle du TiO₂ dispersé, dans la décomposition photocatalytique de plusieurs chlorophénols sous irradiation solaire.

Tableau I.3. Exemples récents de préparation de papier photocatalytique à base de TiO₂ pour le traitement des composés organiques volatils.

<i>Photocatalyseur/ liants/agents de rétention</i>	<i>Méthode de préparation</i>	<i>Type de fibres</i>	<i>Polluant</i>	<i>Grammage [g.m⁻²]</i>	<i>Observations</i>	<i>Réf.</i>
TiO ₂ Millenium PC500 / SiO ₂ colloïdale	Papier couché Ahlstrom	cellulose +fibres synthétiques	Ethanol / hexanoate d'éthyl	35	Influence paramètres opérateurs sur cinétique dégradation	[68]
TiO ₂ Millenium PC500 / SiO ₂ colloïdale	Papier couché Ahlstrom	cellulose +fibres synthétiques	Acétone / 2- butanone	35	Cinétique inhibée par l'eau par compétition avec sites adsorption	[38]
TiO ₂ commercial + liant silice	Papier non tissé	Cellulose + fibres synthétiques	Acétone, 2- butanone	-	Vitesse de réaction réduite par adsorption d'eau	[38]
TiO ₂ commercial/ PDADMAC/APA M*	Formette laboratoire/ catalyseur dans masse	Céramiques + cellulosiques longues (SBKP)	Acétaldéhyde	60	Résistance améliorée	[137]
TiO ₂ P25 Degussa/ Al(OH) ₃ / Polyacrylamide/ polyamine	Formette laboratoire/ catalyseur dans masse	Cellulosiques longues (NBKP)	Acétaldéhyde	100	Meilleure activité que TiO ₂ en poudre	[62]
TiO ₂ commercial/ PDADMAC)/ APAM	Formette laboratoire/ catalyseur dans masse	Céramiques + cellulosiques longues (SBKP)	Acétaldéhyde	60	Meilleure activité que TiO ₂ en poudre et à plus de porosité et degré de raffinage	[138]
TiO ₂ P25 Degussa/ clinoptilolite/CPA M**	Formette laboratoire/ catalyseur dans masse	Cellulosiques longues (SBKP)	Toluène	100	La clinoptilolite augmente le dépôt de TiO ₂ dans le papier et améliore l'activité	[139]
-TiO ₂ P25/Degussa -TiO ₂ sol-gel/ clinoptilolite/CPA M**	Formette laboratoire/ catalyseur dans masse	Cellulosiques longues (SBKP)	Toluène	100	Meilleure activité sur papier élaboré TiO ₂ sol-gel	[140]
TiO ₂ commercial/ thermoplastique	-	Déchets de papier	Plusieurs polluants	-	Préparation de pâtes photocatalytiques	[141]
TiO ₂ commercial/ silicone	Papier couché et impression	Large gamme de fibres utilisées	Plusieurs polluants	-	-	[135]

* PDADMAC : Polydiallyldimethylammonium chloride / APAM : Anionic polyacrylamide

** CPAM : Polyacrylamide cationique

I.5 Réacteurs photocatalytiques pour les applications en phase gaz

La dégradation des composés organiques volatils par voie photocatalytique est réalisée grâce à deux étapes importantes : la première étape, le transfert du polluant vers la surface réactionnelle (diffusion externe et interne de matière, voir la **Figure I.4**), et la seconde, la décomposition chimique du polluant. Les performances d'un photoréacteur dépendent essentiellement de trois paramètres :

- Le bon contact gaz/catalyseur,
- La surface catalytique,

- L'irradiation optimale du catalyseur.

Depuis le succès de la photocatalyse comme procédé de dégradation des polluants, plusieurs types de photoréacteurs ont été développés. Cette partie décrit brièvement les principaux photoréacteurs en phase gazeuse utilisant la lumière artificielle. La **Figure I.9** montre des exemples graphiques des différentes configurations.

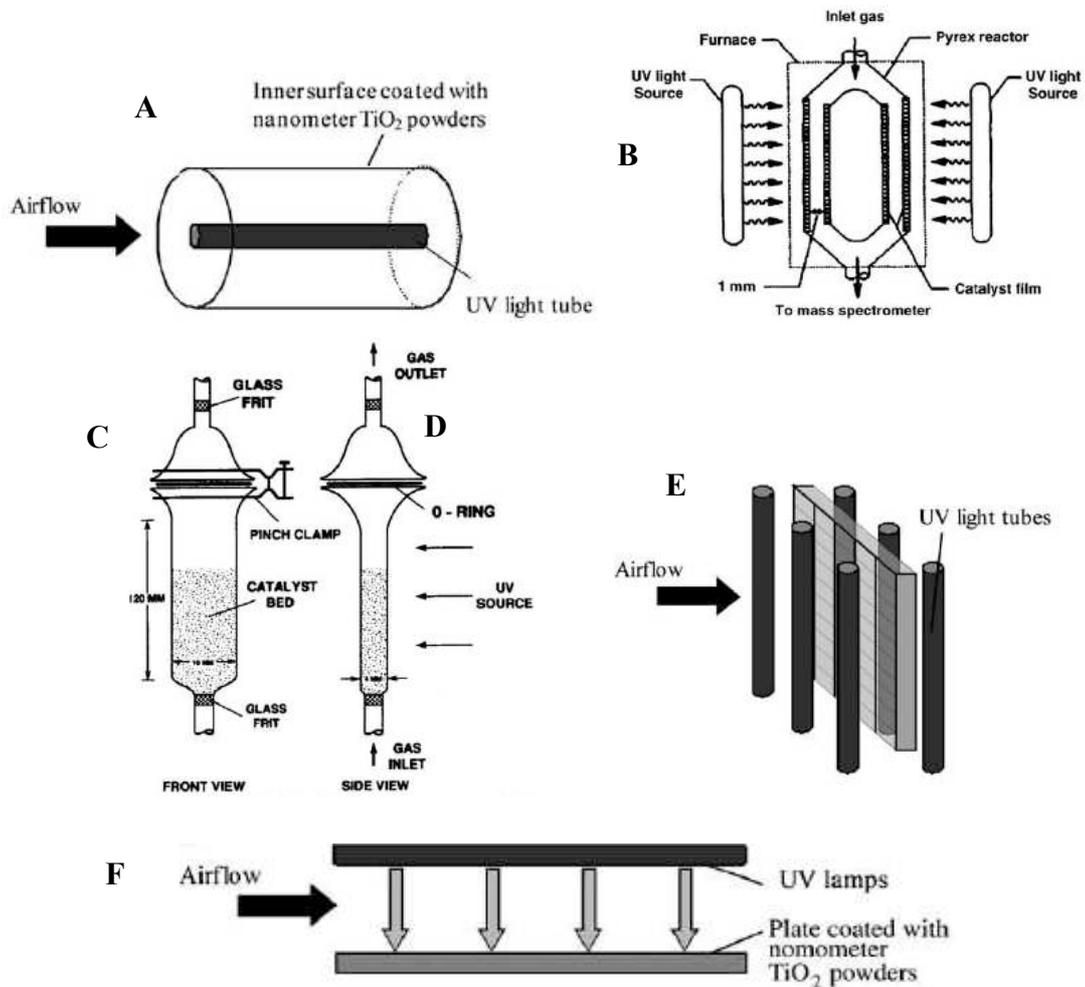


Figure I.9. Représentation des photoréacteurs plus conventionnels : annulaire avec une lampe placée à l'intérieur (A) [97] et à l'extérieur du cylindre (B) [142], à lit fluidisé vue de face (C) et de côté (D) [144], en nid d'abeille (E) [145], et à support plat (F) [43].

I.5.1 Réacteur annulaire

Ce type de réacteurs fonctionne avec une lampe artificielle placée, dans la plupart des cas, entre deux cylindres concentriques entre lesquels circule le flux gazeux. Le catalyseur est déposé sur la surface des deux cylindres sous forme d'un film mince. Des exemples typiques sont répertoriés dans Larson et al. [92] et Biard et al. [142]. Ces réacteurs peuvent être placés horizontalement ou verticalement et peuvent fonctionner en continu [97] ou en batch [38]. Le catalyseur peut être placé dans l'espace annulaire, déposé directement sur les parois des tubes constituant le réacteur (voir la **Figure I.9A**) ou sur un support [143]. L'avantage de ce dispositif

est que tous les photons émis par la lampe sont bien reçus [96]. Une autre possibilité est de placer la source d'irradiation à l'extérieur du réacteur (voir la [Figure I.9B](#)). Les systèmes batch sont dans la plupart des cas associés à une recirculation d'air à l'aide d'une pompe [38], ce qui induit une agitation du fluide assurant une bonne diffusion externe de matière.

I.5.2 Réacteurs à lit fluidisé

Dans cette configuration de réacteur, le flux de polluant à dégrader traverse, de bas en haut, le lit fluidisé contenant le photocatalyseur sous forme granulaire. Des exemples de ce type de réacteur ont été développés par Dibble et Raupp [144]. Le photocatalyseur utilisé était sous forme d'oxyde de titane supporté sur la silice préparé par méthode sol-gel. L'avantage de ce type de réacteur est lié au bon contact entre le polluant et le catalyseur grâce à sa grande surface d'échange. Néanmoins, les réacteurs fluidisés sont limités par le fait que le lit est irradié de l'extérieur, ce qui cause une irradiation hétérogène des particules de TiO_2 . La mise en œuvre de ce type de réacteur peut être plus complexe que pour les réacteurs tubulaires et nécessite une bonne gestion des vitesses pour éviter tout risque d'entraînement des particules.

I.5.3 Réacteurs monolithiques en nid d'abeilles

Un exemple de cette configuration est le réacteur utilisé par Hossain et al. [145] et illustré dans la [Figure I.9E](#). Ces réacteurs se présentent sous la forme d'un monolithe percé par un faisceau de canaux sur les parois desquels est déposé le catalyseur [46]. Chaque canal a un diamètre interne de l'ordre du millimètre permettant d'augmenter la surface d'échange polluant / photocatalyseur et de réduire les pertes de charge générées, qui sont intrinsèquement inférieures à celles des lits fluidisés [37]. L'inconvénient de ces réacteurs est lié à la mauvaise irradiation du photocatalyseur.

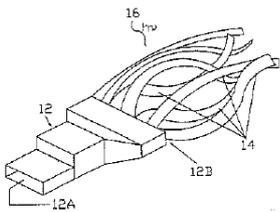
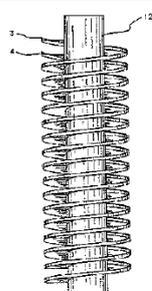
I.5.4 Réacteur à supports plans

Obee et Brown [43] ont conçu un réacteur où le TiO_2 sous forme de poudre nanométrique est déposé sur un plan, la source d'irradiation est placée au dessus de celui-ci et le flux du polluant le traverse dans le sens perpendiculaire (voir la [Figure I.9F](#)). Dans cette configuration, le support doit avoir une grande surface spécifique ; autrement, les dimensions du réacteur dépendront fortement de la surface apparente du support.

I.5.5 Autres réacteurs

Deux types de réacteurs additionnels ont été déjà cités dans les travaux de thèse de N. Doucet [113] : réacteur à support mobile et réacteurs hélicoïdaux. Le [Tableau I.4](#) reprend une description générique de ces photoréacteurs.

Tableau I.4. Autres types de photoréacteurs.

Type de réacteurs	Figure représentante des réacteurs	Commentaires	Réf.
Réacteur à support mobile		Le catalyseur est déposé sur les bandelettes souples (N° 14). L'effluent entre dans la conduite (N° 12A), il fait bouger le support avec des mouvements désordonnés dans le but de faciliter le mélange des réactifs, des particules de catalyseur et des photons incidents de la source (N° 16).	[146]
Réacteurs hélicoïdaux		Les réacteurs développés autour d'un support hélicoïdal ont l'avantage d'offrir une grande surface spécifique pour le catalyseur. Types de source d'irradiation : un tube fluorescent au centre de l'hélice ou des lampes réparties autour d'elle.	[147]

I.6 Approche expérimentale : synthèse d'un support de silice creuse

Cette thèse a pour but de développer un papier intégrant de l'oxyde de titane actif pour le traitement photocatalytique de composés organiques volatils issus de procédés d'impression. Pour se faire, différentes étapes sont nécessaires :

- 1 – Synthèse de particules de silice support,
- 2 – Synthèse des nanoparticules d'oxyde de titane et dépôts sur la silice creuse
- 3 – Incorporation de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ dans la masse de papier
- 4 – Réalisation des manipulations de photocatalyse dans différentes conditions

Nous apportons dans ce paragraphe chapitre un bref aperçu sur la synthèse de silice destinée à être le support du photocatalyseur.

I.6.1 Synthèse des nanoparticules de silice

La silice (SiO_2) est un matériau composé de silicium et d'oxygène, les deux éléments les plus abondants dans la croûte terrestre. A l'état naturel, la silice peut se présenter sous plusieurs formes, soient cristallines (quartz, cristobalite) soit amorphe suivant la méthode de préparation. Il est possible de synthétiser plusieurs catégories de silice amorphe ayant une haute surface spécifique par différentes voies. La **Figure I.10** schématise les diverses voies explorées dans la bibliographie pour la synthèse de silice, tandis que le **Tableau I.5** compare leurs propriétés physicochimiques. A partir du **Tableau I.5**, on peut souligner que les propriétés texturales (surface spécifique, porosité et distribution de tailles de pore) et physicochimiques (taille de particules, forme et agglomération) de la silice dépendent de la méthode de préparation. On peut distinguer trois échelles structurales dans la silice : (1) les particules primaires, dont la taille varie entre 3 et 500 nm, qui s'agrègent pour former la structure secondaire (2). Dans certaines conditions, ces agrégats peuvent se lier pour former à son tour une structure tertiaire (3)

constituée d'agglomérats, dont la taille peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres. Nous procédons ci-dessous à une brève description de ces méthodes.

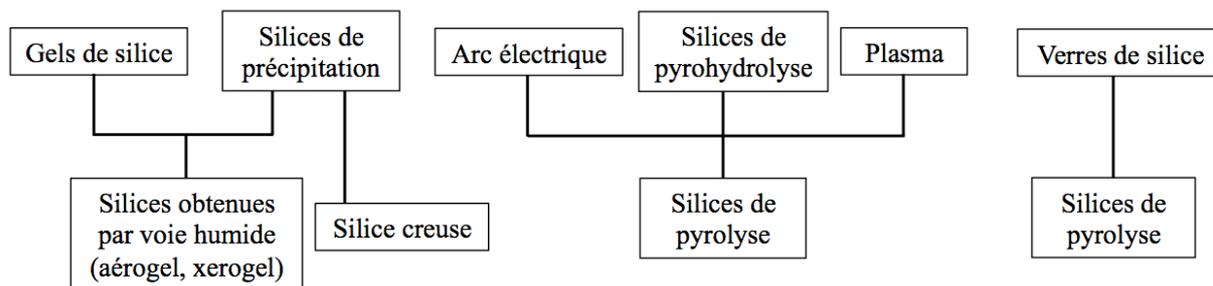


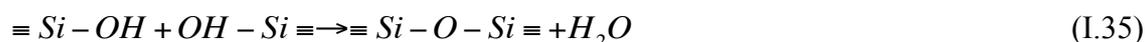
Figure I.10. Voies de synthèse de silice amorphe. Image adaptée et modifiée de la ref. [148].

Tableau I.5. Comparaison des propriétés physicochimiques des silices d'après la ref. [148]

Caractérisation	Silice de Pyrolyse		Silice de Précipitation	
	Silice de Pyrohydrolyse	Arc Electrique	Particules fines continues	Silice creuse
S_g [$m^2.g^{-1}$]	de 50 à 600	de 25 à 300	de 30 à 800	de 211 à 867
Taille des particules primaires [nm]	de 5 à 50	de 5 à 500	de 5 à 100	de 43 à 70
Taille agrégats [μm]	-	de 2 à 15	de 1 à 40	-
Densité [$g.cm^{-3}$]	2,2	2,2	de 1,9 à 2,1	-
d_p [nm]	Pas de pores	pas de pores	> 30	de 0,92 à 1,5
Distribution tailles de pore [-]	-	-	Très large	Large
Forme surface intérieure [-]	0	0	Faible	Sphérique avec épaisseur de croûte 3.5-10 nm
Structure des agrégats [-]	Formation des chaînes (surface ouverte)	Sphériques denses / pas de particules agglomérées	Agrégats légers, particules ~sphériques	-

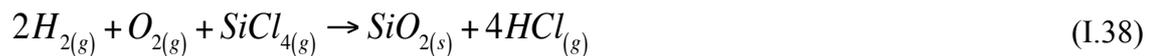
I.6.1.1 Méthode sol-gel

Cette technique a été présentée dans le chapitre I.3.2.2 dans la synthèse de nanoparticules de TiO_2 . Dans le cas particulier de la silice, les précurseurs utilisés sont des alcoxy-silanes de formule brute $Si(OR)_4$, où R peut être des groupements méthyle, éthyle ou propyle. La succession des réactions d'hydrolyse et de condensation dans la solution aqueuse permet de synthétiser des solides purs, homogènes et stables. La réaction de condensation des groupements silanol permet de générer des liaisons siloxane [149] :



I.6.1.2 Silice générée par pyrohydrolyse (fumed silica)

En 1941, le chimiste allemand Klopfer a synthétisé pour la première fois la silice pyrogène. Le principe de cette technique est l'hydrolyse à haute température du tétrachlorure de silicium SiCl_4 dans une flamme suivant la réaction

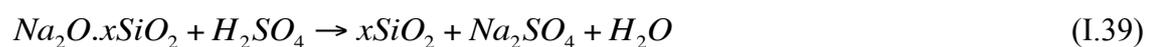


L'acide chlorhydrique gazeux formé est séparé de la silice par adsorption. Il est possible de jouer sur la taille des particules de silice, sur leur surface spécifique et sur leurs propriétés de surface en faisant varier la concentration des réactifs, en changeant la température de la flamme et en modifiant le temps de séjour de la silice dans la chambre de combustion. La silice produite est très pure.

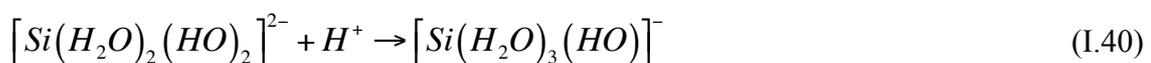
I.6.1.3 Silice de précipitation

La silice de précipitation a été élaborée pour la première fois dans les années 40 comme renforçant pour le caoutchouc [148,150]. Depuis, la silice de précipitation est produite en grande quantité à échelle industrielle vu son coût économique avantageux [151].

La silice de précipitation est fabriquée le plus souvent par voie humide à partir de la réaction entre un silicate de sodium et un acide (souvent l'acide sulfurique ou chlorhydrique), qui donne après précipitation des particules fines et hydratées de silice évitant la formation d'un gel. La réaction globale entre le silicate et l'acide sulfurique s'écrit :



Cette réaction globale peut être décortiquée en plusieurs étapes élémentaires entraînant des réactions de protonation-deprotonation, par exemple :



L'acide est ajouté en continu à un mélange d'eau et du silicate de sodium, ce dernier étant utilisé comme tampon afin d'éviter la variation du pH lors de l'ajout de l'acide. Le processus de précipitation de la silice est schématisé dans la **Figure I.11**. Dans une première étape (étape de croissance), des oligomères siliciques sont formés à partir de la condensation des monomères de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en solution ou d'espèces proches, qui sont tout d'abord stabilisés par solvatation.

illustratifs de silices préparées à partir des émulsions (huile dans l'eau) et des polymères comme le chitosan, le latex, le polystyrène ou encore des bactéries sont répertoriés, respectivement, dans les refs. [152-156] et [157-161]. Des exemples aussi de silices préparées utilisant le laurylsulfate de sodium (LSS) (ou dodécylsulfate de sodium) (SDS) et tetrabutylammonium bromide en solution aqueuse comme moule à l'aide des ultrasons peuvent être retrouvés dans le travail de Fan et Gao [162]. Ces approches, menant souvent à la formation de sphères de silice creuse, ne seront pas considérées dans cette étude.

Les premières études sur la genèse de silice par précipitation en présence de « nanomoules » alcalins datent de la fin des années 50. Par exemple, le brevet déposé par Iler en 1959 [163] décrit la formation de couches de silice amorphe sur des nanoparticules de CaCO_3 dispersées dans le milieu réactionnel. Les nanoparticules de CaCO_3 peuvent ensuite être dissoutes par attaque acide contrôlée après la formation des particules ou croûtes de silice selon l'approche synthétique choisie. Le mélange des réactants n'est pas instantané, entraînant un équilibre subtil en fonction du pH des différents aqua-oxo complexes de silice générant le précurseur $\text{Si}(\text{OH})_4$ neutre [164].

Des études récentes apportent des versions modifiées et améliorées de cette approche. A titre d'exemple, Chen et al. [165] ont utilisé le CaCO_3 préparé par précipitation à haute gravité (High Gravity Reactive Precipitation Technology) comme moule nanométrique (60-70 nm) pour synthétiser des nanoparticules de silice creuse avec une épaisseur de paroi de 10 nm et une surface spécifique d'environ $900 \text{ m}^2/\text{g}$. La silice a été ensuite utilisée pour le dosage de cefradine, montrant une réduction de surface spécifique vers $300 \text{ m}^2/\text{g}$ après l'adsorption. Li et al. [166] ont démontré que la taille et la forme de la silice creuse sont contrôlées et peuvent être optimisées par le moule de CaCO_3 et les conditions expérimentales (température, pH de la solution, vitesse d'agitation et concentration de silice dans le silicate introduit). La silice creuse a été utilisée dans l'étude de la fixation du *Brilliant Blue F*. Finalement, Liu et al. [167] ont synthétisé de la silice creuse avec une taille de pore d'environ 0,92-1,25 nm en utilisant des nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) comme moule nanométrique et dissous ensuite avec l'acide chlorhydrique. Ces auteurs ont démontré que la taille moyenne de particules, ainsi que l'épaisseur de la paroi, peuvent être contrôlées avec le rapport $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ lors de la synthèse, ainsi que le pH de la suspension. La **Figure I.12** montre deux images MET représentatives de ces matériaux. Cette silice a été utilisée pour le dosage d'herbicides (glyphosate d'ammonium).

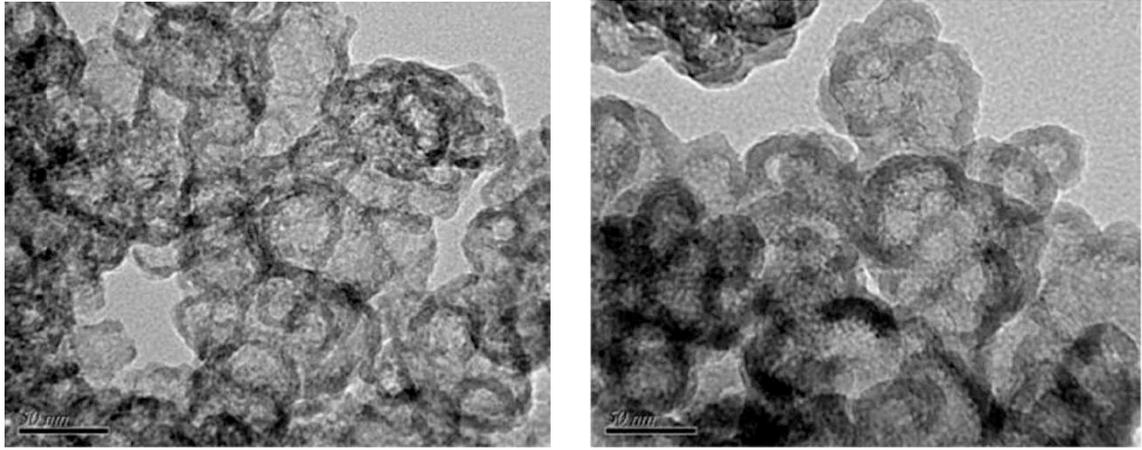


Figure 1.12. Micrographies MET des sphères de silice creuse synthétisées par dissolution du Fe₃O₄ avec l'acide chlorhydrique à partir de particules de Fe₃O₄ recouvertes préalablement par une couche de silice à pH=9 avec des rapports Na₂SiO₃/Fe₃O₄ de 1,55 : 1 (à gauche) et 2,32 : 1 (à droite). Image adaptée de la ref [167].

Chapitre II. Méthodes Expérimentales

II.1. Synthèse du support de silice creuse.....	64
II.1.1. Réactifs.....	64
II.1.2. Montage expérimental.....	65
II.1.3. Synthèse de nanoparticules de TiO ₂ sur la silice par la méthode sol-gel.....	68
II.1.3.1. Mode opératoire.....	68
II.1.3.2. Dépôt du TiO ₂ sur la silice creuse.....	68
II.2. Traitement thermique.....	70
II.3. Fabrication du papier.....	70
II.3.1. Préparation de la pâte.....	70
II.3.1.1. Désintégration de la pâte.....	71
II.3.1.2. Raffinage de la pâte.....	71
II.3.1.3. Détermination du degré Schopper-Riegler.....	71
II.3.2. Ajout de la charge et de l'agent de rétention CPAM.....	72
II.3.3. Formation de la feuille.....	72
II.3.4. Grammage du papier.....	73
II.4. Techniques de caractérisation physico-chimiques.....	73
II.4.1. Physisorption d'azote et mesure de surface spécifique.....	73
II.4.2. Dosage chimique élémentaire (ICP-AES).....	74
II.4.3. Microscopie Électronique à Transmission (MET+EDX).....	74
II.4.4. Spectroscopie Raman.....	74
II.4.5. Diffraction de rayons X (DRX).....	75
II.4.6. Microscopie Électronique à Balayage (MEB+EDX).....	76
II.4.7. Micromètre.....	76
II.4.8. Mesure de la perméabilité.....	76
II.4.9. Détermination de taux de charge dans le papier : Norme TAPPI T211.....	77
II.4.10. Test de vieillissement du papier.....	77
II.5. Tests d'activité photocatalytique.....	78
II.5.1. Polluant modèle : l'éthanol.....	78
II.5.2. Montage expérimental.....	78
II.5.3. Génération de l'effluent gazeux.....	78
II.5.3.1. Circuit de préparation de l'effluent concentré.....	78
II.5.3.2. Circuit de dilution de l'air.....	79
II.5.3.3. Concentration de l'effluent dans la cuve.....	79
II.5.3.4. Réacteur.....	80
II.5.3.5. Source lumineuse.....	81
II.5.3.6. Radiomètre.....	81
II.5.3.7. Chromatographie en phase gaz.....	82
II.6. Conclusion.....	83

Ce chapitre présente l'ensemble des méthodes expérimentales successivement utilisées dans ce travail :

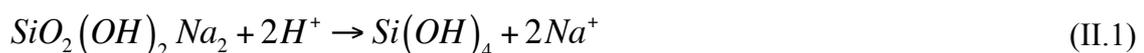
- la synthèse du support de silice creuse,
- la synthèse du dioxyde de titane par voie sol-gel ainsi que le protocole développé pour sa fixation sur le support de silice,
- le traitement thermique appliqué aux ensembles silice creuse/TiO₂,
- la formulation et l'élaboration du papier photocatalytique à partir des composites TiO₂/SiO₂ synthétisés, d'une suspension fibreuse et des additifs adéquats.
- les techniques de caractérisation morphologique et texturales des solides synthétisés et du papier photocatalytique
- les méthodes de mise en évidence de l'activité photocatalytique des supports synthétisés

II.1. Synthèse du support de silice creuse

II.1.1. Réactifs

La synthèse de particules de silice creuse, d'épaisseur d'environ 20 nm et de porosité de 30% est présentée dans ce chapitre. La méthode consiste à faire précipiter la silice sur un support ou « moule » qui est dans notre cas des particules de carbonate de calcium et ensuite dissoudre ce support pour générer des structures de silice de haute surface spécifique. La structure silice/dioxyde de titane présente l'avantage d'avoir une grande stabilité thermique et mécanique puisque la silice n'a pas d'influence sur son activité photocatalytique [168, 112]

Le **Tableau II.1** compile les réactifs utilisés lors de la synthèse. La méthode retenue consiste à faire précipiter la silice sur les particules de CaCO₃ en utilisant un silicate de sodium comme source de silice selon le schéma réactionnel suivant :



Ensuite, il faut dissoudre le CaCO₃ une solution acide (HCl à pH=4 dans notre cas) afin de générer la structure creuse de la silice :



Tableau II.1. Liste des produits chimiques utilisés

<i>Produits</i>	<i>Formule</i>	<i>Propriétés</i>
Eau	H ₂ O	Déminéralisée
Carbonate de Calcium	CaCO ₃	OMYA Hydrocarb 90 OG
Hexamétaphosphate de sodium (HMP)	Na(PO ₃) ₆	Poudre natriumpolyphosphate pure (Acros organics)
Chlorure de sodium	NaCl	Chimie plus
Silicate de Sodium	Na ₂ Si ₃ O ₇	27% de SiO ₂ (Sigma-Aldrich)
Acide chlorhydrique	HCl	Concentration 37% (Chimie plus)

Pour réaliser cette charge, trois brevets sont utilisés comme source d'inspiration :

- 1) Pour maîtriser la formation de la silice sélectivement sur le CaCO₃ et non ailleurs, on utilise la formule empirique donnée par le brevet d'Iler (US 2 885 366) [163] permettant de calculer les paramètres nécessaires à la nucléation primaire hétérogène :

$$S = \left(\frac{A}{200} \right)^{2n} \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Avec } n = [T(^{\circ}\text{C}) - 90] / 10 \quad (\text{II.7})$$

où λ correspond au débit massique de silice par rapport à la masse de CaCO₃ ($g_{\text{SiO}_2} \cdot g_{\text{CaCO}_3}^{-1} \cdot h^{-1}$) à ajouter et A est la surface spécifique du CaCO₃ (dans notre cas de 12 m²/g), T la température (°C)

- 2) Les brevets d'Amiche (US 6 132 773, US 6 221 326) [169,170] apportent les conditions nécessaires afin que l'ajout du silicate de sodium forme rapidement une couche solide sur le CaCO₃ en utilisant un sel d'un cation alcalin (NaCl) à une concentration de 0,4 mol/L à pH=9 avec une vitesse de formation de silice $K \geq 3(A/200)^{2n} = 3\lambda$, exprimée en ($g_{\text{SiO}_2} \cdot g_{\text{CaCO}_3}^{-1} \cdot h^{-1}$).

II.1.2. Montage expérimental

La synthèse de la silice creuse a été réalisée dans le pilote schématisé **Figure II.1** et illustré **Figure II.2**, qui a été mis en place par J. Allix [171]. La chaîne de précipitation est constituée des éléments suivants : (1) un réacteur agité cylindrique à base sphérique (volume d'environ 2 L avec un diamètre de 10 cm) muni de contre-pales pour éviter la formation des vortex équipé d'une double enveloppe permettant la régulation de la température, et d'une hélice (2) en Hastelloy de type TTP fabriquée par Mixel (diamètre 5 cm, vitesse de rotation 1200 rpm rapport diamètre des pales/diamètre du réacteur égal à 1/2, (3) un bain thermostaté (Lauda Ecoline steredition 003) pour alimenter la double enveloppe du réacteur, (4 et 5) deux pompes péristaltiques (Watson Marlow 323-E et 323-Du) alimentées à partir de deux nourrices contenant le silicate de sodium et l'acide chlorhydrique et (6) un régulateur de pH (pH Hanna Instruments pH500).

Le protocole de précipitation de la silice mis en place au cours de ce travail est le suivant :

Une masse de 100 g de carbonate de calcium OMYA Hydrocarb 90, dont la distribution de taille de particules sphériques donnée par le fournisseur est représentée par la **Figure II.3**, est dispersée dans 500 mL d'eau déminéralisée et additionnée de 1 g d'hexamétaphosphate de sodium $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$. La suspension est dispersée aux ultrasons (Branson Sonifier 250) avec une puissance égale à 30% de 250 W et fréquence de 20 kHz pendant 10 min.

Après avoir introduit la suspension de CaCO_3 dans le réacteur, 500 mL d'eau sont ajoutés, ainsi qu'une masse de NaCl équivalente à 0,3 mol/l. L'agitation est mise en marche à 1200 rpm pendant 15 min.

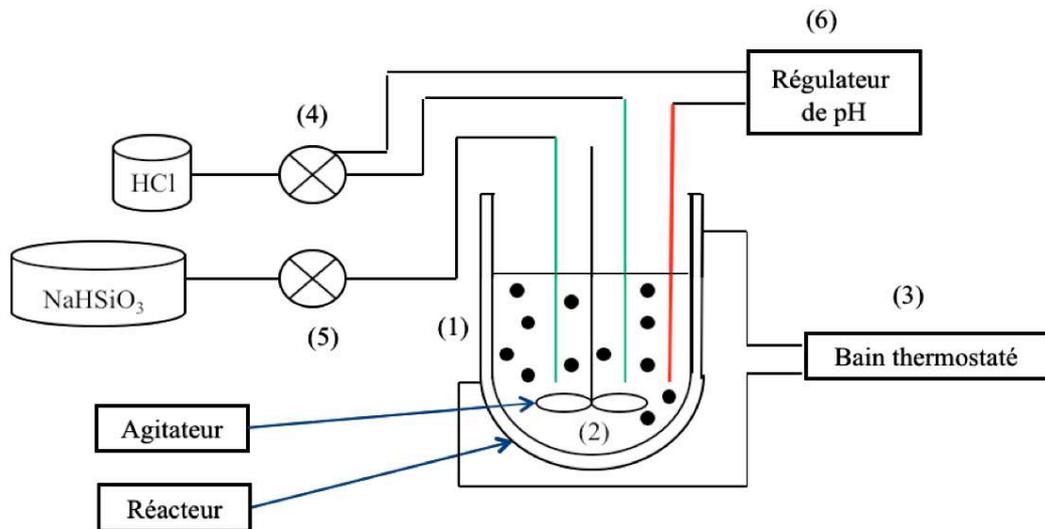


Figure II.1. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de silice creuse.

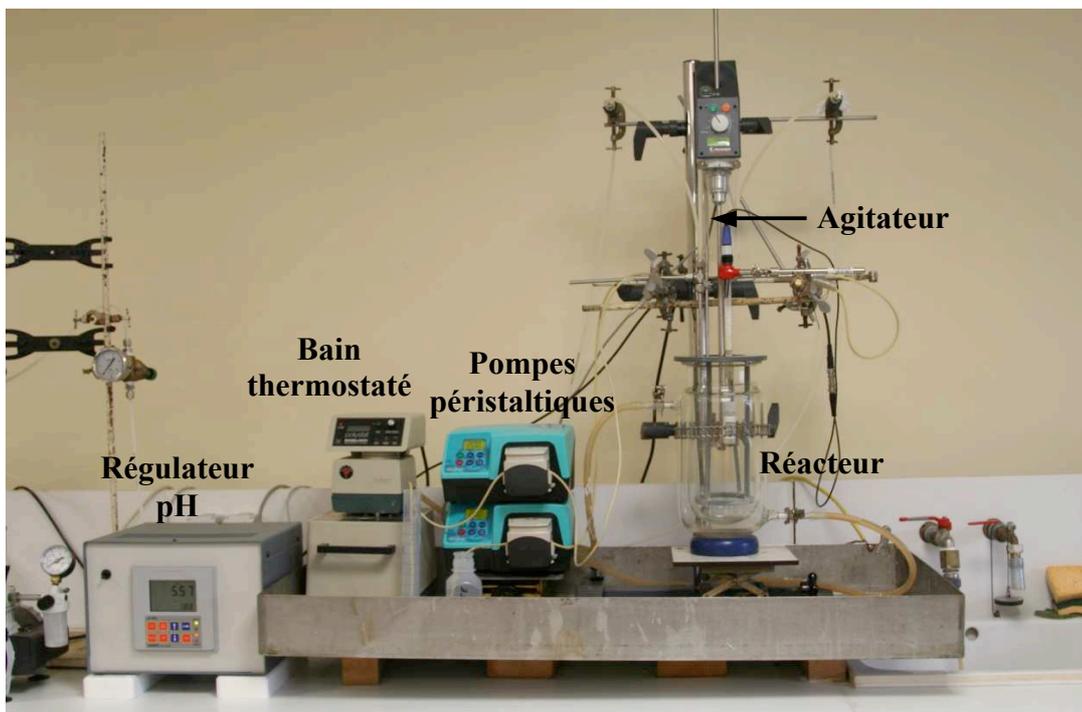


Figure II.2. Image de l'appareillage utilisé pour la synthèse de la silice creuse.

L'alimentation du réacteur est assurée à l'aide des deux pompes. Pour faciliter la circulation du silicate de sodium dans le tube, de l'air comprimé est utilisé avec un débit adapté de façon à l'introduire bulle à bulle. Le réglage est réalisé par des manomètres.

Le débit du silicate à 27% de SiO_2 utilisé, dilué deux fois, est de 1,55 mL/min. L'ajout du silicate entraîne l'addition du Na_2O (le rapport de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ est de 3,6). Afin de garder un pH constant égal à 9, des doses d'acide chlorhydrique de concentration 1 mol/L sont additionnées par une pompe péristaltique couplée à un régulateur de pH. (voir la [Figure II.1](#)).

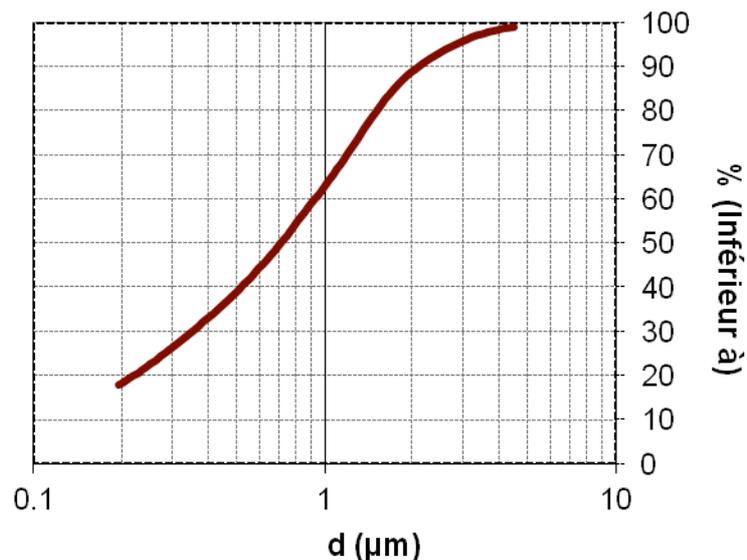


Figure II.3. Distribution des tailles de particules de carbonate de calcium.

La synthèse de la silice creuse sur particules de carbonate de calcium est terminée quand la nourriture de silicate de sodium est vide. L'étape suivante est le lavage du produit. Elle est réalisée comme suit : le réacteur est alors vidé en utilisant une pompe. Après une filtration sur Büchner de porosité 4, le gâteau est dispersé dans un demi-litre d'eau déminéralisée et remis sous agitation à 250 rpm dans le réacteur pendant 5 minutes environ. L'opération de lavage est répétée deux fois.

L'étape suivante doit conduire à la dissolution des particules de carbonate de calcium par de l'acide chlorhydrique à une concentration de 2 mol/L, le volume nécessaire de cette solution est estimé à 2L. La suspension de produit lavé est mise en agitation à 400 rpm, la régulation de pH ainsi que la pompe Watson-Marlow nourrie par la solution de l'acide chlorhydrique (2 mol/L) démarrent. La consigne de pH de la suspension est égale à 4. Chaque fois que le pH de la suspension atteint 4, la suspension est retirée du réacteur, filtrée et le gâteau est remis dans le réacteur avec un demi litre d'eau. L'opération est renouvelée jusqu'à ce que le pH reste stable à 4 et que le régulateur n'introduit plus d'acide chlorhydrique pendant plus de vingt minutes consécutives, la dissolution du CaCO_3 est alors complète. Finalement, la silice creuse synthétisée est lavée avec deux litres d'eau déminéralisée sous agitation à 200 rpm pendant une nuit pour éliminer tous les ions présents. La suspension est ensuite filtrée et le gâteau récupéré hydraté est

séché à 200°C pendant 12 h. Après le séchage, les particules de silice creuse sont enfin pesées et stockées jusqu'à leur utilisation comme support pour fonctionnalisation avec des nanoparticules de TiO₂.

II.1.3. Synthèse de nanoparticules de TiO₂ sur la silice par la méthode sol-gel

La synthèse de nanoparticules de TiO₂ de taille uniforme par méthode sol-gel sur la silice creuse a été effectuée au laboratoire LIMHP-CNRS-Université Paris13-Institut Galilée en collaboration avec le Prof. A. KANAIEV en utilisant le réacteur de précipitation développé par Rivallin et al [172]. Le protocole expérimental a été validé par Azouani et al. [173] qui a pu synthétiser deux tailles de particules de TiO₂ d'environ 1,6 et 2,6 nm.

II.1.3.1. Mode opératoire

La **Figure II.4** représente le schéma complet du réacteur de précipitation sol-gel. Les deux solutions d'eau et de tétraisopropoxyde de titane (TTIP) dans l'isopropanol sont préparées dans une boîte à gants dont l'atmosphère est déshydratée par le P₂O₅. La spécification des produits chimiques utilisés est indiquée dans le **Tableau II.2**.

Tableau II.2. Spécification des produits chimiques utilisés

<i>Produits</i>	<i>Formule</i>	<i>Propriétés</i>
Eau	H ₂ O	Distillée et filtrée (0,1 μm)
TTIP	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Pureté > 98 % (Acros Organics)
Pentoxyde de phosphore	P ₂ O ₅	Poudre (O 56%, P 43%) (Acros Organics)
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	Pureté > 99,5% (Acros Organics)

Les réservoirs du réacteur thermostaté (8) sont alimentés à l'aide de deux seringues (1) et (2). L'alimentation du réacteur se fait après l'ouverture simultanée des quatre électrovannes (3 à 6). Les solutions contenues dans les réservoirs sont amenées par l'intermédiaire d'un mélangeur en T (7) à l'aide d'azote sous pression. Ce flux est maintenu pendant toute la période d'injection et environ quelques secondes après afin d'éviter toute contamination par l'humidité atmosphérique. Le temps d'ouverture des électrovannes est de quelques millisecondes. Le milieu réactionnel est prêt pour accueillir les substrats sur lesquels le dépôt doit être réalisé. Pour les conditions opératoires du dépôt, la concentration en titane est choisie égale à C_{Ti}=0,146 mol/L et le taux d'hydrolyse H=[H₂O]/[TTIP]=2,46.

II.1.3.2. Dépôt du TiO₂ sur la silice creuse

La fixation du TiO₂ sur la silice creuse a lieu grâce à des réactions chimiques entre les groupements -OH présents sur la surface du TiO₂ et de la silice (voir la **Figure II.5**) [173] :



Cette propriété qui est la réaction chimique est importante car elle permet d'atteindre une haute stabilité mécanique des dépôts grâce à cette adhésion, qui est chimique et non pas physique. Les particules de silice creuse sont introduites dans le réacteur après mélange des solutions réactives. La récupération de ces particules de photocatalyseur se fait après 20 min de contact. A la fin de cette période, le réacteur thermostaté est transféré avec son contenu dans la boîte à gants pour séparer les particules solides de la solution colloïdale et éviter ainsi tout contact avec l'humidité atmosphérique.

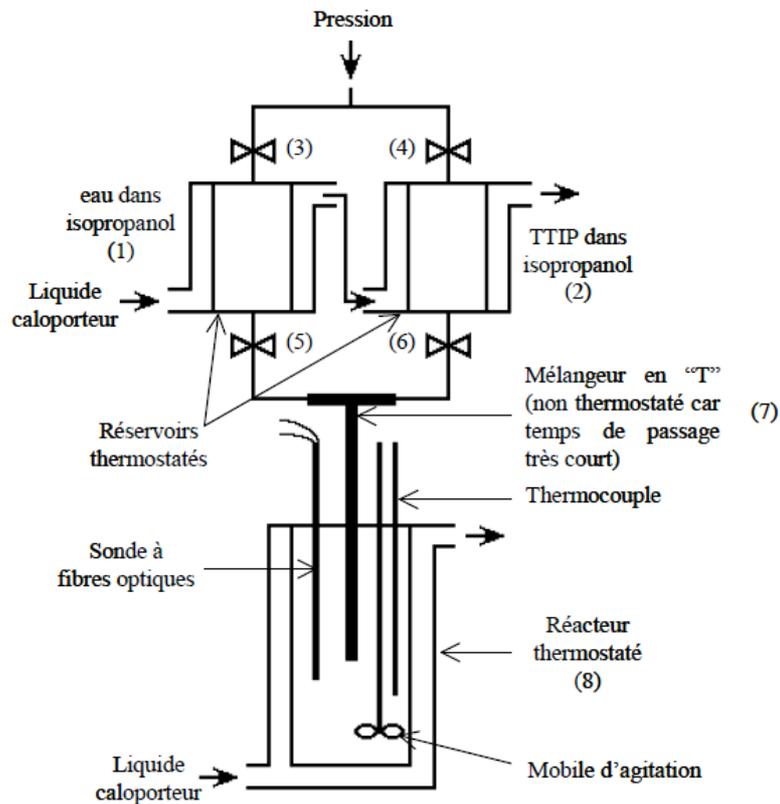


Figure II.4. Réacteur de précipitation sol-gel. Image adaptée d'après [173, 174].

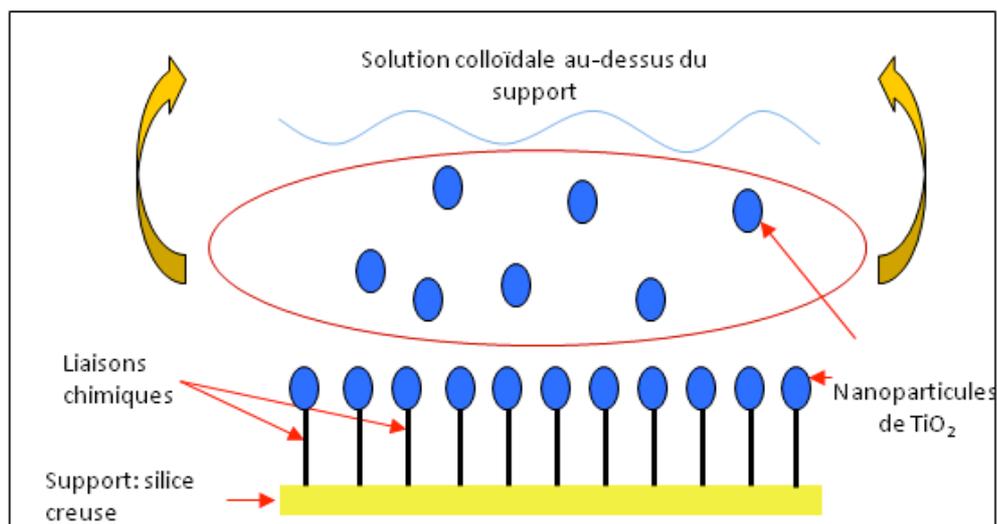


Figure II.5. Dépôt de nanoparticules à la surface d'un support. Image adaptée d'après [173].

Après le retrait du support de la solution, un nettoyage doit être effectué pour éliminer les nanoparticules en excès. Celles-ci précipitent sans formation de liaisons avec celle-ci. Cette étape permet également de faire varier la masse de catalyseur déposé et donc l'épaisseur des films. Elle se fait dans la boîte à gants par filtration sur papier filtre. Celui-ci permet d'une part la séparation entre le liquide et le solide et d'autre part l'absorption du liquide qui reste à la surface du substrat.

Les particules de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sont stockées jusqu'à leur utilisation.

II.2. Traitement thermique

Le TiO_2 élaboré est amorphe. Il est donc nécessaire de réaliser un traitement thermique pour obtenir une structure cristalline (anatase) : afin d'intensifier les propriétés photocatalytiques, l'objectif de la cristallisation est d'obtenir une structure majoritairement anatase. Le traitement est réalisé dans un four électrique CARBOLITE type 301 équipé d'un régulateur de température programmable. La vitesse de chauffage utilisée est de 2 ou 5°C/min et plusieurs températures ont été testées.

II.3. Fabrication du papier

L'incorporation de la charge titane-silice dans le papier est l'étape qui suit la synthèse. Des formettes Franck, classiques et simples à former, ont été fabriquées. Deux types de formettes de grammages différents ont été préparés.

La fabrication du papier photocatalytique est une opération d'assemblage d'une suspension fibreuse mélangée avec la charge composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ pour former une feuille homogène. Dans ce but, nous avons utilisé un appareil de type « Rapid Khoten » suivant la norme ISO 5269-2 [175]. Ce processus comprend plusieurs étapes :

1. Préparation de la pâte de papier, qui comprend l'opération de désintégration, le raffinage et l'ajustement de la concentration massique,
2. Dilution de la concentration initiale (0,2%) pour aboutir à la concentration correspondant au grammage désiré de la feuille,
3. Ajout de la charge composite,
4. Circuit de formation de la feuille :
 - ✓ Aspiration pour former la feuille humide sur la toile,
 - ✓ Pressage de la feuille,
 - ✓ Séchage de la feuille.

II.3.1. Préparation de la pâte

La pâte utilisée dans cette étude est à base de fibres de résineux. Elle est obtenue par le procédé Kraft de l'usine TEMBEC à Tarascon de référence BSKP (Bleached Softwood Kraft

Pulp). La pâte a été blanchie suivant un procédé ECF (« Elementary Chlorine Free ») utilisant du dioxyde de chlore.

II.3.1.1. Désintégration de la pâte

La première étape dans la préparation de la pâte cellulosique consiste à déterminer la teneur en matière sèche conformément à la norme ISO 638 [176]. Dans ce but, un échantillon de masse $m_{1p\grave{a}te}$ est pesé et placé dans l'étuve. Après 24 h de séchage, la masse de l'échantillon déshydraté est égale à $m_{2p\grave{a}te}$, qui correspond à la teneur en matière sèche. Le pourcentage d'humidité peut être alors calculé :

$$\%humidit\acute{e} = \frac{m_{1p\grave{a}te} - m_{2p\grave{a}te}}{m_{1p\grave{a}te}} \times 100 \quad (II.9)$$

Suivant la norme ISO 638, il est indispensable de faire tremper complètement 400 g de pâte de cellulose dans 5 L d'eau déminéralisée pendant 24 h. Les fibres commencent à s'hydrater et la désintégration ainsi que la remise en suspension peut être réalisée.

La suspension est alors placée dans le désintégrateur, muni d'une turbine qui intensifie les effets de cisaillement, frottement et turbulence. La suspension est enfin diluée avec de l'eau déminéralisée jusqu'à une fraction massique de 0,2% (la masse totale de la suspension est de 20 kg).

II.3.1.2. Raffinage de la pâte

Le raffinage est une des étapes primordiales de la fabrication du papier et des formettes, car il conditionnera de nombreuses caractéristiques physiques du papier. Il s'agit d'un traitement mécanique très énergique qui a pour but d'apporter des modifications physiques aux fibres entraînant leur hydratation, fibrillation externe et enfin la diminution de leur longueur. Dans cette étude, le raffineur de petite dimension PILE VALLEY a été utilisé suivant la norme ISO 5264-1 [177]. Le principe de l'opération est simple : la totalité de la suspension fibreuse est introduite dans le canal et circule entre différentes lames sous une pression ajustable. La durée de cette étape est déterminée en fonction du niveau de raffinage souhaité donnée par le degré Schopper-Riegler (°SR) suivant la norme ISO 5267-1 [178].

II.3.1.3. Détermination du degré Schopper-Riegler

L'échantillon prélevé est dilué avec de l'eau jusqu'à 1 L, homogénéisé puis introduit dans l'appareil de mesure du degré Schopper-Riegler. Le principe consiste simplement à mesurer le volume d'eau V obtenu lors de la filtration de la suspension au travers d'une toile. Le degré °SR est calculé d'après l'expression II .10

$$\text{°SR} = 100 - V \quad (II.10)$$

où le volume V exprimé en cL.

Le niveau de degré Schopper-Riegler ciblé est de 37, ce qui correspond à un raffinage permettant une rétention de particules minérales suffisante.

II.3.2. Ajout de la charge et de l'agent de rétention CPAM

Afin d'obtenir un support photocatalytique, la silice creuse fonctionnalisée par du dioxyde de titane doit être intégrée à la suspension fibreuse et, afin d'intensifier les propriétés photocatalytiques, la masse de TiO_2 retenue par les fibres lors de la fabrication du support doit être la plus élevée possible tout en maintenant une accessibilité aux polluants optimale. Il faut donc également éviter tout phénomène d'agglomération des particules de silice creuse chargées en TiO_2 .

Dans cet objectif, des agents de rétention sont utilisés : dans notre cas il s'agit de polyacrylamide cationique de type Fennopol K3400 R de KEMIRA Pulp and paper chemicals sous forme de poudre à une concentration de 0,1% par rapport à la masse de fibres sèches en suspension.

En parallèle, la teneur en TiO_2 dans le support catalytique final est ajustée à des valeurs variant entre 1,7 et 5 % environ par rapport à la masse de fibres sèches.

Pour un grammage fixé, une masse de charge donnée est rajoutée. La charge est pesée et mise en suspension dans 50 mL d'eau et dispersée pour avoir une suspension homogène en utilisant une sonde d'ultrasons (Branson Sonifier 250) pendant 10 min à 50 % de 250 W de puissance. La taille des particules est déterminée par granulométrie. La polyacrylamide cationique (CPAM) de type Fennopol K3400 R de KEMIRA Pulp and paper chemicals sous forme de poudre a été utilisée pour retenir les particules fines de la charge composite dans la feuille. Dans la préparation, 0.5 g de CPAM sont ajoutés dans 500 mL d'eau déminéralisée sous agitation pendant 1 h afin de le dissoudre. La quantité de CPAM ajoutée avec la charge dans la suspension fibreuse correspond à 0.1% de la masse des fibres sèches en suspension.

II.3.3. Formation de la feuille

La charge composite en suspension est mélangée avec 1 L de suspension fibreuse à l'aide d'un agitateur. Quand le niveau d'eau commence à s'élever dans le bol de l'appareil à formette, le CPAM est ajouté au mélange charge/fibre. Ensuite, le nouveau mélange est introduit dans le bol et dilué jusqu'à 7 L avec de l'eau déminéralisée. L'agitation au sein du bol de l'appareil à formettes se produit à l'aide d'injection de bulles d'air. La feuille humide est obtenue après la filtration de la suspension sur une toile dont les trous sont de 100 μm . L'opération de pressage est réalisée à l'aide d'un rouleau, qui permet de réduire encore plus la quantité d'eau dans la formette humide et de consolider sa structure fibreuse. Après le pressage, la feuille humide est détachée de la toile sur papier buvard et transféré entre deux feuilles ; la face de la feuille en contact avec la toile est appelée face toile et la face de la feuille en contact avec le papier buvard

est appelée face feutre. La feuille sera séchée sous vide à 80°C pendant un temps t qui varie selon le grammage du papier, et finalement pesée.

II.3.4. Grammage du papier

Le grammage du papier est donné suivant la norme ISO 536 [179]. Il correspond au rapport entre la masse des formettes et leur surface. La pesée des formettes est réalisée à l'aide d'une balance avec une précision de 0,1 mg et protégée contre les courants d'air. La surface S est donnée par l'Eq. II.11 et la formule utilisée pour calculer le grammage G (g/m^2) est donnée par l'Eq. II.12

$$S = \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{II.11})$$

$$G = \frac{4m}{\pi d^2} \quad (\text{II.12})$$

où m est la masse de la formette (g) et d est son diamètre (0,2 m).

II.4. Techniques de caractérisation physico-chimiques

Plusieurs techniques de caractérisation ont permis d'avoir accès aux propriétés morphologiques, cristallines, chimiques et microstructurales de la silice et des nanodépôts de TiO_2 , ainsi que du papier. Ces techniques sont brièvement décrites ci-dessous.

II.4.1. Physisorption d'azote et mesure de surface spécifique

L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77,4 K permet de déterminer la texture poreuse d'un matériau (surface spécifique, volume poreux total, volume microporeux, distribution de taille de pores). L'appareil utilisé est un ASAP 2010 avec injection automatique d'azote pilotée par ordinateur. Le principe de cette technique consiste à mesurer la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression relative P/P_0 (mesure volumétrique). Plus précisément, l'appareil augmente la pression dans la cellule expérimentale par paliers. Cette pression va décroître avec l'adsorption du gaz par le solide jusqu'à atteindre un équilibre. Une fois l'équilibre atteint, l'appareil réintroduit un volume de gaz à une pression supérieure et ainsi de suite jusqu'à atteindre la pression critique.

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse d'un solide accessible aux atomes et aux molécules, porosité ouverte comprise. La surface spécifique des matériaux est calculée avec la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) dans le domaine de pressions relatives $0,05 < P/P_0 < 0,1$. Les échantillons ont été préalablement désorbés sous vide secondaire (10^{-2} Pa) à 400°C pendant 4 h.

La distribution de taille de pores a été déterminée en utilisant les méthodes BJH (Barret, Joyner et Halenda) pour les mésopores et Harkins-Jura pour les micropores (« t-plot » + Modeless pore shape method) ou Dubinin-Raduskevich (DR) dans la gamme $10^{-3} < P/P_0 < 0,05$.

II.4.2. Dosage chimique élémentaire (ICP-AES)

Afin de connaître le pourcentage en masse de titane dans les nanodépôts élaborés, une analyse chimique élémentaire a été effectuée par Spectroscopie d'Emission Atomique dont la source est un plasma d'Argon à couplage inductif (ICP-AES). L'appareil utilisé est un SPECTROFLAME-ICP. Les mesures ont été effectuées à l'IRCELYON.

Avant de réaliser les mesures, les échantillons solides sont mis en solution par attaque dans un bécher en Téflon avec 1 mL de H₂SO₄, 1 mL de HNO₃ et 1 mL d'HF sur plaque chauffante à 150°C jusqu'à l'apparition des premières fumées blanches d'H₂SO₄. La solution est ensuite envoyée sous forme d'aérosol dans une torche à plasma à des températures de l'ordre de 6000 à 10000°C dans le but de vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser tous les éléments présents. Ils passent ensuite à travers un filtre de masse qui les sélectionne selon leur masse et leur charge. La quantité de chaque élément est connue selon le nombre d'électrons émis par les ions. Les résultats sont transcrits sous forme de teneur massique élémentaire et sont présentés sous forme de rapports molaires qui sont ensuite comparés aux valeurs attendues.

II.4.3. Microscopie Électronique à Transmission (MET+EDX)

La caractérisation morphologique de la silice et des nanodépôts de TiO₂ a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à transmission (HRTEM) à l'IRCELYON à l'aide d'un appareil JEOL 2010 LaB₆. C'est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince pour assurer la traversée des électrons incidents. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une imagerie de la structure interne du matériau, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre, Des indications sur la taille et la forme des grains constituant le matériau sont alors obtenues. Cependant, la structure cristallographique du matériau à l'échelle locale est obtenue en mode diffraction.

Les caractéristiques principales de l'instrument sont : tension, 20 kV ; résolution, 0,19 nm entre points et 0,14 nm en franges de réseau ; porte-objets simple tilt et double tilt ; et camera TV. Le microscope est équipé d'un analyseur EDX Link ISIS d'Oxford Instrument. L'analyse EDX a été utilisée pour l'analyse élémentaire qualitative du TiO₂ déposé sur la silice. Avant l'analyse de la structure creuse de la silice, une inclusion des matériaux dans une résine (Epon) est réalisée, suivie de coupes minces à l'aide d'un ultramicrotome (Leica Ultracut UCT) équipé d'un couteau diamant en section fines (épaisseur supérieur à 5nm).

II.4.4. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman une méthode non-destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. Elle consiste à envoyer un faisceau de

lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. S'il n'y a pas d'échange d'énergie entre l'échantillon et le photon incident, la diffusion est alors élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée. On parle alors de diffusion Rayleigh.

Si la diffusion se fait de façon inélastique, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. On distingue alors deux cas :

(1) La lumière est décalée vers le rouge (plus grande longueur d'onde, plus petite énergie) avec création d'un phonon (quantum d'énergie de vibration). On parle de diffusion Stokes.

(2) La lumière est décalée vers le bleu (plus courte longueur d'onde, plus grande énergie) avec absorption d'un phonon. C'est la diffusion anti-Stokes.

Dans les deux cas, les écarts de fréquence obtenus sont égaux aux fréquences de vibration du matériau.

La spectroscopie Raman est donc une technique permettant l'observation des états vibrationnels d'une molécule ou d'un cristal.

Les mesures par spectroscopie Raman ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Renishaw In-via équipé d'un microscope (objectif x50). Les spectres ont été obtenus en utilisant une source Laser à Argon (514,53 nm). La puissance Laser au niveau de l'échantillon est de 8,2 mW.

II.4.5. Diffraction de rayons X (DRX)

Technique de base pour la caractérisation de matériaux, la diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière qui doit être de structure cristalline. Elle permet la détermination des phases minérales mono- et polycristallines. Les acquisitions ont été réalisées sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro MPD. Le rayonnement incident est donné par la raie $K\alpha$ du Cu ($\lambda=1,54098 \text{ \AA}$) et par la raie $K\alpha$ du Co ($\lambda=1,7903 \text{ \AA}$). L'échantillon à analyser est sous forme de poudre déposée uniformément dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide. Un faisceau de rayons X est envoyé sur cet échantillon, ces rayons vont ensuite diffractés par le matériau suivant la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.13})$$

d : Distance interréticulaire, c'est à dire la distance entre deux plans cristallographiques,

θ : Angle de Bragg, c'est le demi angle de diffraction des rayons X,

n : Nombre entier représentant l'ordre de diffraction,

λ : Longueur d'onde de la radiation utilisée.

Les détecteurs de l'appareil font le tour de l'échantillon et permettent d'obtenir des diffractogrammes représentant l'intensité du signal en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Des pics d'intensité vont se former pour les angles qui remplissent la condition de diffraction présentée par l'éq. II.13. Une fois collectés, les diffractogrammes sont comparés avec la base de données ICDD-JCPDS.

II.4.6. Microscopie Électronique à Balayage (MEB+EDX)

L'analyse microstructurale du papier a été réalisée par Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (ESEM) à l'aide d'un appareil Quanta 200 opérant à 10 kV. Cette technique capable de produire des images de la surface des échantillons étudiés en utilisant le principe des interactions électrons-matière. La microscopie électronique à balayage consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface ce qui mène à dire que le microscope électronique à balayage ne fournit pas des images réelles de l'échantillon mais une image virtuelle.

Avant toute analyse, les échantillons doivent être rendus électroniquement conducteur. Les échantillons, dans ce cas, vont être recouverts d'une fine pellicule d'or. Les morceaux de papier sont posés verticalement à l'aide d'une spirale en plastique puis métallisées à l'or 2 fois 20 secondes.

L'appareil est équipé d'un système de microanalyse X (EDX). Le principe de la microanalyse X est le suivant. Un flux d'électrons excite les éléments constitutifs du matériau. Lors de la désactivation de ces atomes, des photons sont émis avec une énergie spécifique à chaque élément. Ils sont alors triés et classés. Cette technique permet ainsi de localiser les éléments.

II.4.7. Micromètre

L'épaisseur (ISO-534) [180] des formettes fabriquées a été mesurée en utilisant un micromètre de haute précision MI 20 de la société ADAMEL LHOMARGY, par déplacement d'un piston (évolution entre une position de référence et une platine, repère à 0,00mm). Dix mesures ont été réalisées dans le but de mesurer une épaisseur moyenne et un écart type sur chaque échantillon.

II.4.8. Mesure de la perméabilité

La perméabilité à l'air (norme NF Q03-076) [181] des formettes fabriquées a été mesurée en utilisant un appareil de type BENTSEN équipé d'une jauge. L'air arrive sur un échantillon de papier d'une surface de 10 cm², à pression différentielle constante et égale à 1,47 kPa. La durée de l'essai est d'environ 30 s. Dix mesures ont été réalisées afin de mesurer un débit d'air moyen. La perméabilité d'air B₀ est calculée à partir de la loi de Darcy comme suit :

$$B_0 = \frac{\mu U L}{\Delta P} \quad (\text{II.14})$$

B₀ : Perméabilité à l'air [m²]

U : Vitesse de l'air traversant [m²/s], elle est calculée par le rapport de débit d'air traversant mesurée divisé par la surface de papier.

L : Epaisseur de l'échantillon de papier [m]

μ : Viscosité de l'air [Pa.s]

ΔP : Différence de pression [Pa]

II.4.9. Détermination de taux de charge dans le papier : Norme TAPPI T211

Afin de déterminer la quantité de charge composite retenue dans la formette, la norme TAPPI T 211 [182] a été utilisée. Dans ce test, deux formettes, l'une témoin et l'autre charge de masse sèche respectivement m_1 et m_2 (obtenue après séchage à 110°C pendant 24 h) sont déchirées en petits morceaux et placées dans des creusets. Les deux creusets sont ensuite placés dans le four programmé à 525°C pendant 6 h. Après la calcination des deux formettes, les creusets sont placés dans un dessiccateur le temps qu'ils refroidissent. Les masses des formettes calcinée témoin et charge respectivement m_3 et m_4 , sont alors obtenues. La masse des charges minérales dans la formette est donnée par l'Eq. II.15, tandis que la masse de la charge composite retenue est donnée par l'équation II.16

$$m_{\text{composés minéraux}} = m_1 - m_3 \quad (\text{II.15})$$

$$m_{\text{charge composite retenue}} = (m_2 - m_4) - m_{\text{composés minéraux}} \quad (\text{II.16})$$

Le taux de rétention R est calculé comme suit :

$$R = \frac{m_{\text{charge composite retenue}}}{m_0} \times 100 = \frac{(m_2 - m_4) - m_{\text{composés minéraux}}}{m_0} \times 100 \quad (\text{II.17})$$

où m_0 est la masse initiale de la charge composite ajoutée lors de préparation de la formette.

II.4.10. Test de vieillissement du papier

Les tests de vieillissement du papier photocatalytique peuvent être effectués soit par exposition directe au soleil soit par exposition à une source lumineuse artificielle. Dans cette étude, l'appareil Xenotest 150 Système Cassalla a été utilisé afin d'effectuer des essais de vieillissement. La source de lumière consiste en un brûleur au Xénon opérant à 1500 W entouré d'un système de filtres et dont le rayonnement présente une remarquable analogie de composition avec la lumière solaire. Des échantillons des formettes fabriquées et coupées avec des dimensions de 4,5 de largeur et 13 cm de long sont placés dans le porte-échantillon et introduits dans l'appareil. Etant donné que le brûleur au Xénon est utilisé pour des mesures en continu, les échantillons peuvent être exposés pendant un temps donné à la source lumineuse sans interruption. Les échantillons des formettes ont été exposés à la lumière pendant 18, 24 et 48 h. Après le vieillissement, le degré de blancheur R457 des échantillons a été mesuré.

II.5. Tests d'activité photocatalytique

II.5.1. Polluant modèle : l'éthanol

Le composé choisi pour évaluer l'activité du papier photocatalytique est l'éthanol ou encore alcool éthylique (C_2H_5OH). Quelques propriétés physico-chimiques de l'éthanol sont résumées dans le [Tableau II.3](#).

Tableau II.3. Propriétés physico-chimiques de l'éthanol

Formule brute	Masse molaire [g.mol ⁻¹]	Masse volumique [kg.m ⁻³]	Température d'ébullition [°C]	Pression de vapeur saturante [Pa]	Solubilité dans l'eau
C ₂ H ₅ OH	46	789	78 (à 1atm)	5866 (à 20°C)	Soluble

II.5.2. Montage expérimental

Pour étudier la dégradation de l'éthanol par photocatalyse, un montage expérimental présenté [Figure II.6](#) a été mis en place. Celui-ci a été réalisé en modifiant et adaptant celui élaboré au cours des thèses de C. Nguyen Dinh An[64] et E. Gauthier [68]. Le montage est constitué de trois parties :

- Un circuit de préparation de l'effluent gazeux,
- Un réacteur permettant d'étudier le phénomène de photocatalyse,
- Un équipement analytique pour analyser le mélange gazeux à la sortie du réacteur.

II.5.3. Génération de l'effluent gazeux

Le dispositif pour générer l'effluent gazeux est composé de deux parties : (1) un circuit de préparation de l'effluent concentré et (2) un circuit de dilution de l'air. Ces deux circuits, ainsi que la mesure de la concentration d'éthanol dans la cuve, sont décrits ci-dessous.

II.5.3.1. Circuit de préparation de l'effluent concentré

Le circuit de préparation de l'effluent comprend une cuve de 168 L en acier inoxydable et équipée d'un système d'injection par septum et d'un manomètre pour mesurer la pression. L'effluent gazeux est généré en dépressurant tout d'abord la cuve à l'aide d'une pompe à palette. Un volume connu du polluant liquide (éthanol) est ensuite injecté avec une micro-seringue à travers le septum. Le polluant est alors vaporisé. La cuve est ensuite mise sous pression (350 kPa) avec de l'air comprimé propre. Une période de stabilisation et d'homogénéisation de l'air à l'intérieur de la cuve de 2 h est nécessaire pour assurer l'homogénéité avant de commencer les expériences.

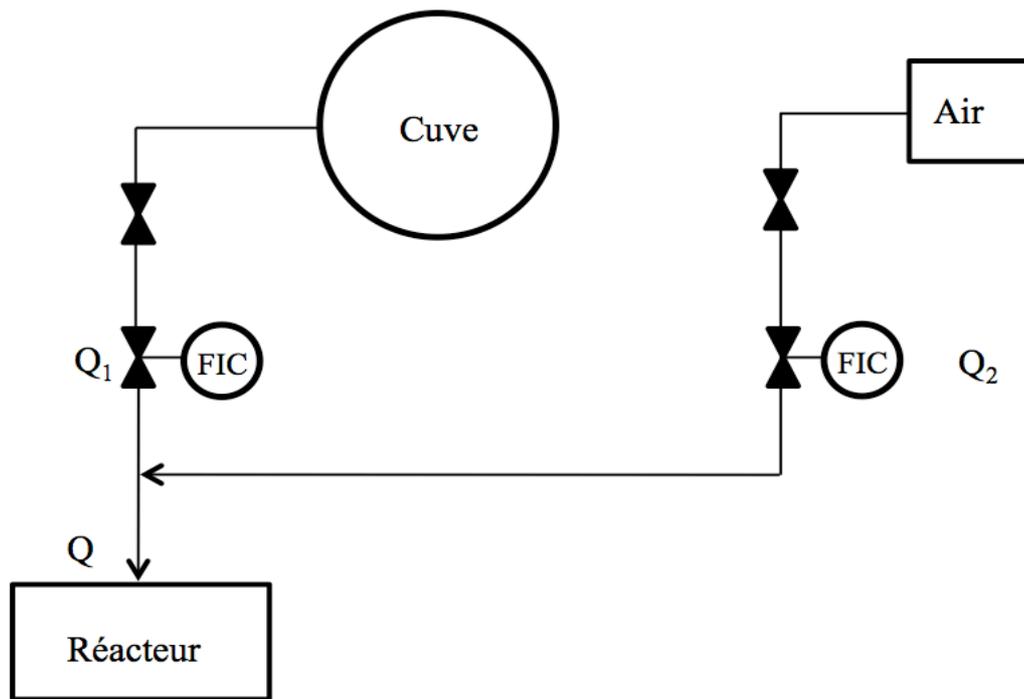


Figure II.6. Schéma d'ensemble de l'installation pour réaliser les tests photocatalytiques de dégradation d'éthanol.

II.5.3.2. Circuit de dilution de l'air

Un circuit d'air est utilisé afin de diluer en continu l'effluent gazeux concentré issu de la cuve et obtenir ainsi un effluent gazeux avec la concentration et le débit volumique désirés. Le débit volumique de l'effluent gazeux Q entrant dans le réacteur est la somme des deux débits volumiques Q_1 issu de la cuve et Q_2 issu de l'air du compresseur. Ces débits sont contrôlés par deux débitmètres massiques FIC (Flow Indicator Controller).

II.5.3.3. Concentration de l'effluent dans la cuve

La concentration de l'éthanol dans la cuve C_{cuve} peut être calculée en utilisant la relation suivante [64,68] :

$$C_{cuve} = \frac{\rho_{liq} V_{liq}}{V_{cuve} P_{max}/P_{atm}} \quad (II.18)$$

avec

ρ_{liq} : Masse volumique de l'éthanol liquide en $[\text{kg}/\text{m}^3]$,

V_{liq} : Volume de l'éthanol liquide injecté en $[\text{m}^3]$,

V_{cuve} : Volume de la cuve en $[\text{m}^3]$,

P_{max} : Pression initiale au sein de la cuve en $[\text{Pa}]$,

P_{atm} : Pression atmosphérique $[\text{Pa}]$.

Après la dilution avec l'air propre, la concentration de l'éthanol à l'entrée du réacteur C_0 est donnée par l'Eq. II.19

$$C_0 = C_{cuve} \frac{Q_1}{Q} = \frac{\rho_{liq} V_{liq} P_{atm} Q_1}{V_{cuve} P_{max} Q} \quad (\text{II.19})$$

La concentration en éthanol dans le flux gazeux est stable et reproductible au cours du temps, et cela est valable quelle que soit la concentration utilisée dans les gammes 0 - 250 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, en sortie du système de génération d'atmosphère. La **Figure II.7** illustre l'évolution de la concentration de la cuve en fonction du temps. La déviation de la concentration mesurée au cours de temps par rapport à la concentration moyenne est inférieure à 1%.

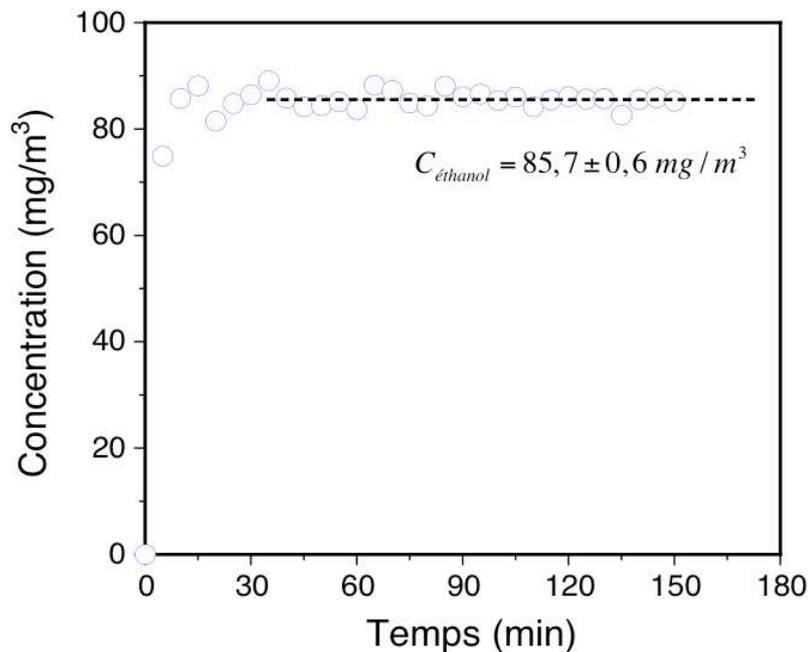


Figure II.7. Courbe de stabilisation de concentration d'éthanol à la sortie de la cuve dans le temps.

II.5.3.4. Réacteur

Le réacteur utilisé pour les tests de photodégradation consiste en un réacteur cylindrique en acier inoxydable surmonté d'un hublot en pyrex pour l'illumination du média photocatalytique (voir la **Figure II.8**). Le diamètre interne du réacteur est égal à 2,2 cm et son volume est d'environ 17 ml. Il est équipé d'ailettes dans le but de maintenir constante la température lors des phases de photocatalyse. Le refroidissement est assuré par un flux d'air généré par la ventilation de l'enceinte à l'intérieur de laquelle est placé le réacteur. Le montage, ainsi que le détail des caractéristiques techniques du réacteur, ont été développés dans la thèse d'E. Gauthier [68]. Le réacteur permet de travailler en flux traversant, c'est-à-dire que le flux d'éthanol traverse le média photocatalytique, de bas en haut et à contre courant du flux de photons. La structure du réacteur est donné en Annexe 1.



Figure II.8. Images du réacteur utilisé pour réaliser les tests d'activité photocatalytique.

II.5.3.5. Source lumineuse

Une lampe à vapeur de mercure haute pression (Philips HPK 125W) est utilisée comme source lumineuse. D'après les données du constructeur, cette lampe émet dans le domaine de longueur d'onde 300 – 600 nm avec un maximum à 365 nm Figure (II.9).

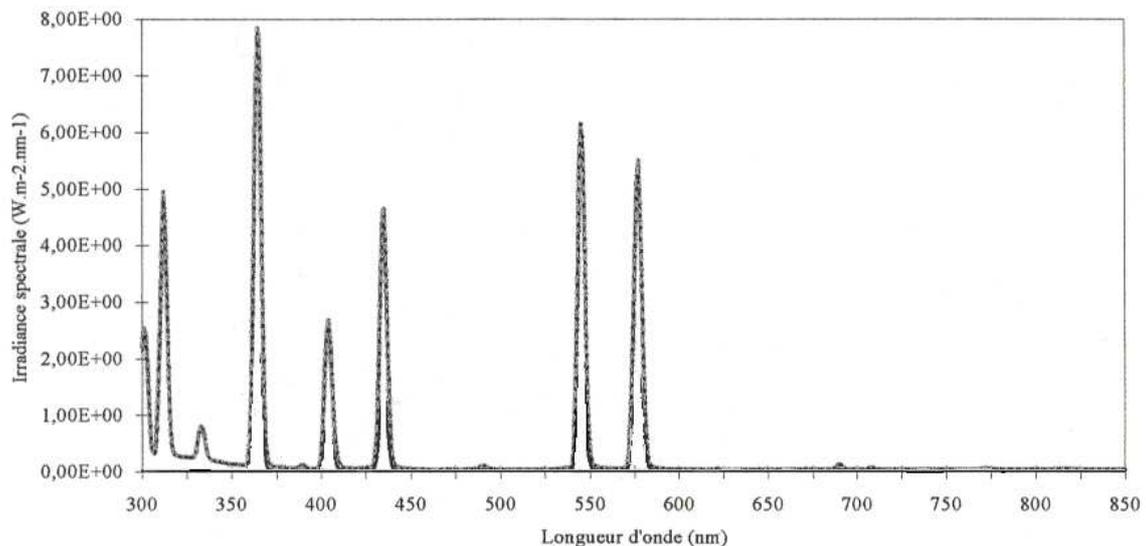


Figure II.9. Spectre d'irradiation de la lampe HPK 125W (Données fournisseur)

Dans les travaux de Gauthier [68], la lampe UV a été placée à 8 cm environ du media ce qui conduit à une intensité lumineuse reçue par le media de 2,7 et 0,26 mW.cm^{-2} pour des longueurs d'onde 365 et 312 nm respectivement. Il a observé que le régime permanent d'éclairement n'est atteint qu'après 6 min de fonctionnement et que le flux lumineux traversant les différents éléments du photoréacteur subit une perte de flux photonique d'environ 85%.

II.5.3.6. Radiomètre

Un radiomètre de type VLX-3W équipé par deux capteurs (254 nm, 365 nm) a été utilisé pour la mesure de l'intensité de la lumière (mW.cm^{-2}) émise par la lampe UV, celle reçue par le papier photocatalytique placé dans le réacteur (intensité incidente), ainsi que celle transmise après le

papier. Après avoir allumé la lampe UV, le capteur est placé au niveau du raccordement des deux parties de réacteur (voir la [Figure II.8](#)). L'intensité lumineuse incidente, I_0 , représente la lumière qui traverse le hublot en pyrex et qui est reçue par le papier photocatalytique. Pour mesurer l'intensité lumineuse transmise dans le papier, I , le capteur est placé au dessous du papier. La mesure des intensités lumineuses dure environ 1 min. Trois mesures de chaque intensité par papier ont été réalisées.

II.5.3.7. Chromatographie en phase gaz

Pour séparer et détecter l'éthanol, un chromatographe à gaz Perkin Elmer 8500 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) a été utilisé. L'introduction de l'échantillon est réalisée à l'aide d'une boucle d'injection adaptée pour l'éthanol de volume de 0,1 mL. Lors de l'analyse, une colonne capillaire HP1 (30 m x 0.25 mm x 1.0 μm) est utilisée avec l'hélium comme gaz vecteur. Dans ces tests, le volume d'injection a été fixé à 0,1 mL et la pression à la tête de la colonne à 101 kPa, tandis que la température du four et du détecteur ont été fixées à 30 et 250°C, respectivement. La surface enregistrée par l'intégrateur correspond au nombre de moles détectées et donc à celui des composés présents dans la boucle d'injection.

Il est possible d'effectuer un étalonnage du système d'analyse permettant de mesurer la concentration en éthanol à l'entrée et à la sortie du réacteur. La [Figure II.10](#) représente la courbe d'étalonnage de la chromatographie GC-FID, consistant en une droite avec une pente égale à $172,1 \pm 0,5 \text{ mg.m}^{-3}$.

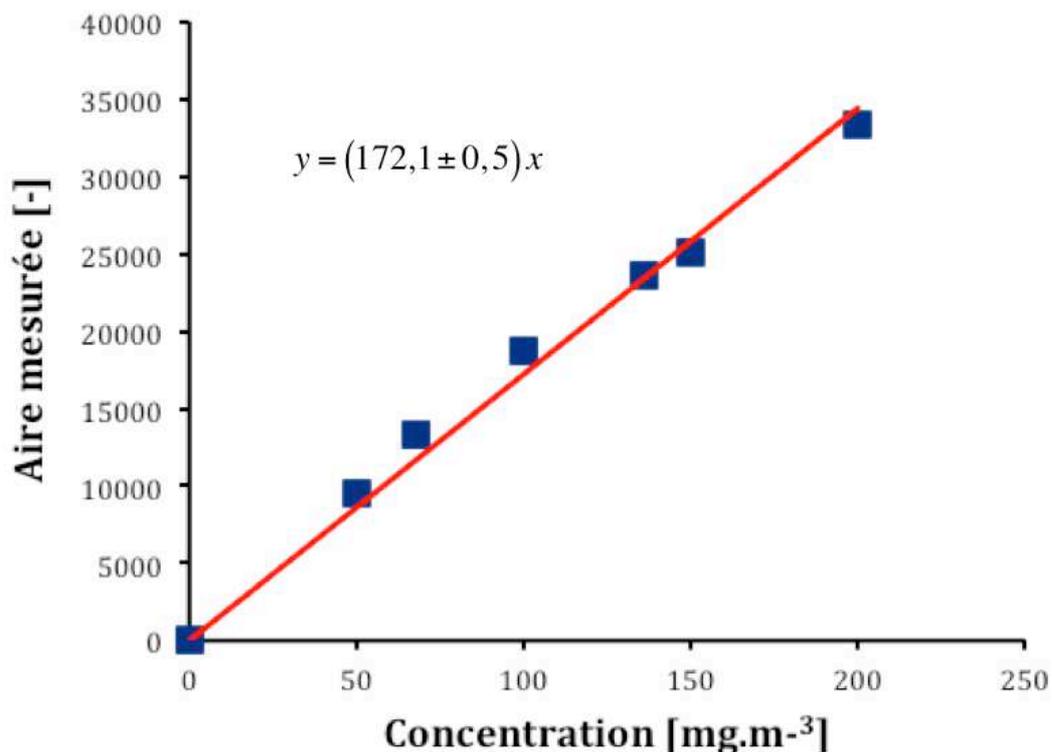


Figure II.10. Courbe d'étalonnage de l'éthanol par analyse chromatographique.

II.6. Conclusion

Ce chapitre regroupe toute la partie expérimentale de ce travail de thèse : les protocoles expérimentaux pour élaborer les photocatalyseurs (cf paragraphe II.1 et II.2), la méthode adaptée pour fabriquer des papiers comme support photocatalytique ainsi que le montage photocatalytique. Il été également servi à présenter les nombreuses méthodes de caractérisation mises en œuvre. Nous présenterons dans le chapitre suivant comment ces méthodes nous ont permis de mettre en œuvre l'objectif de ce travail.

Chapitre III. Synthèse et caractérisation du catalyseur $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ et fabrication du papier photocatalytique

Chapitre III. Synthèse et caractérisation du catalyseur TiO₂/SiO₂ et fabrication du papier photocatalytique	84
III.1. Synthèse et caractérisation du photocatalyseur composite TiO₂/SiO₂	88
III.1.1. Synthèse du support de silice	88
III.1.1.1. Morphologie.....	88
III.1.1.2. Analyse texturale	91
III.1.2. Dépôt des nanoparticules de TiO ₂ par la méthode sol-gel.....	93
III.1.2.1. Obtention de la phase anatase par traitement thermique	94
III.1.2.2. Analyse chimique élémentaire (ICP).....	96
III.1.2.3. Analyse texturale	97
III.1.2.4. Morphologie et nature de la phase TiO ₂ supportée.....	98
III.1.2.5. Discussion : Influence du support sur la cristallisation de la phase anatase.....	99
III.2. Caractérisation de la charge du papier	101
III.2.1. Papiers photocatalytiques élaborés	101
III.2.2. Distribution de taille des particules de TiO ₂ /SiO ₂ en suspension	102
III.2.3. Détermination de la rétention de charge dans le papier.....	102
III.2.4. Morphologie du papier.....	103
III.3. Conclusions	108

L'objectif de ce chapitre est de présenter, d'une part, la synthèse, la composition, la structure et les propriétés morphologiques et texturales des photocatalyseurs composites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ synthétisés et, d'autre part, la caractérisation des papiers à propriétés photocatalytiques élaborés.

III.1. Synthèse et caractérisation du photocatalyseur composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

III.1.1. Synthèse du support de silice

Plusieurs lots de catalyseur ont été synthétisés suivant les protocoles présentés au chapitre II. Ces photocatalyseurs élaborés sont résumés dans le **Tableau III.1**. Afin de faciliter leurs présentations dans la partie concernant la caractérisation et la préparation des papiers photocatalytiques, ils ont également été codés. Plusieurs expériences de synthèse de silice ont été effectuées successivement afin d'avoir de grandes quantités de silice à utiliser comme support pour le TiO_2 .

Tableau III.1. Nomenclature et codes des photocatalyseurs préparés

Code catalyseur ($\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$)	Nombre de couches de TiO_2 déposées sur SiO_2	Rayon moyen des particules de TiO_2 déposé sur SiO_2 [nm]	Programme de calcination de ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)
<i>Cata-1C-2,6-450</i>	1	2,6	450°C pendant 4h
<i>Cata-2C-2,6-450</i>	2	2,6	
<i>Cata-2C-1,6-450</i>	2	1,6	
<i>Cata-3C-2,6-450</i>	3	2,6	
<i>Cata-3C-2,6-550</i>	3	2,6	200°C pendant 2h puis 550°C pendant 48h
<i>Cata-1C-2,6-800</i>	1	2,6	800°C pendant 2h
<i>Cata-2C-2,6-800</i>	2	2,6	
<i>Cata-2C-1,6-800</i>	2	1,6	
<i>Cata-3C-2,6-800</i>	3	2,6	

III.1.1.1. Morphologie

Afin de bien maîtriser la morphologie de la silice SiO_2 lors de la synthèse, des conditions opératoires bien particulières sont nécessaires : température, vitesse d'agitation et pH de la suspension. Lors de l'utilisation du carbonate de calcium CaCO_3 comme moule, le pH de la suspension doit être supérieur à 7 afin d'éviter la réaction avec ce moule. Au cours de ce travail de recherche deux valeurs de pH ont été testés : 10,5 et 9

Quand le pH est égal à 10,5, la genèse est contrôlée par un mécanisme de nucléation primaire homogène suivi de croissance des grains. La **Figure III.1.a** montre une photo MET, du mélange carbonate de calcium et silice, après la synthèse. D'après cette photo on constate que la silice ne s'est pas précipitée autour de la particule de carbonate de calcium mais plutôt dans la solution. La **Figure III.1.b** montre un cliché MEB de la morphologie de la silice obtenue. On observe la formation d'un nuage d'agglomérats de silice amorphe.

La concentration très élevée des ions OH^- , rend très lente la production de l'acide silicique et donc la formation d'une couche de silice autour des particules de carbonate de calcium CaCO_3 est difficile. Ce résultat a été déjà avancé par Li et al. [166].

Quand le pH est égal à 9, la morphologie de la silice obtenue est fortement différente. La **Figure III. 2** montre un cliché MET d'une particule de CaCO_3 entourée par une couche de silice. D'après cette image, on peut observer que la silice s'est bien formée en surface de la particule de CaCO_3 et non en solution. Ceci confirme la prééminence d'un mécanisme de nucléation primaire hétérogène de la silice sur les particules de CaCO_3 suivi par leur croissance au détriment d'un mécanisme de nucléation primaire purement homogène au sein de la solution. Une fois la particule support de CaCO_3 dissoute par traitement acide, on obtient une particule creuse comme illustrée dans la **Figure III.3**. La silice se trouve sous la forme de « nanobilles » presque sphériques et déposées en surface du moule de carbonate de calcium CaCO_3 . Ces « nanobilles » forment une couche non compacte et discontinue. La dimension caractéristique des particules de silice creuse est de l'ordre de 760 nm en accord avec la taille moyenne des particules du CaCO_3 initiales mesurée par granulométrie (voir la **Figure II.3**).

En augmentant le pH de la suspension de 9 à 10,5, la silice s'est précipitée par un mécanisme de nucléation homogène au lieu d'un mécanisme de nucléation hétérogène. D'après ces résultats, il semble donc possible de maîtriser les deux types de nucléation lors de la précipitation de la silice. Les silices synthétisées à pH 9 présentent une morphologie adaptée à l'application photocatalytique désirée. Seules ces silices ont été caractérisées.

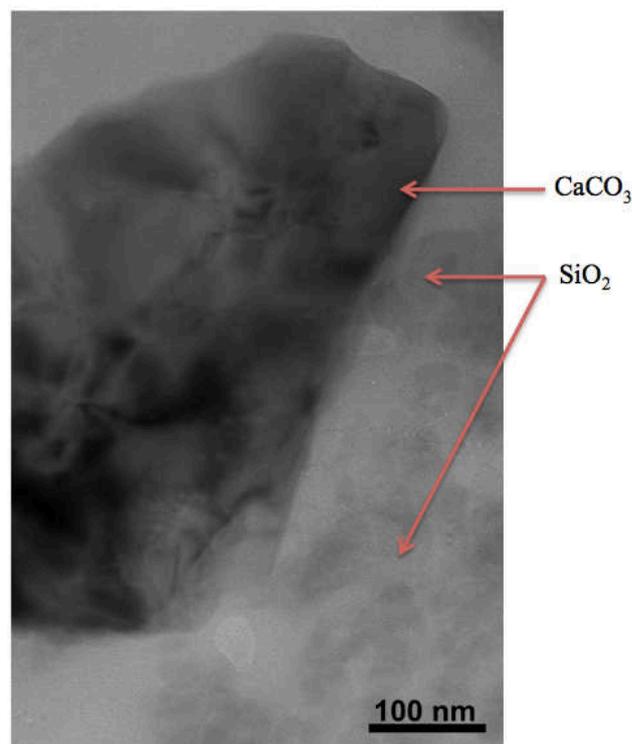


Figure III.1.a. Cliché MET d'une particule de CaCO_3 et des particules de silice générées par nucléation primaire homogène.

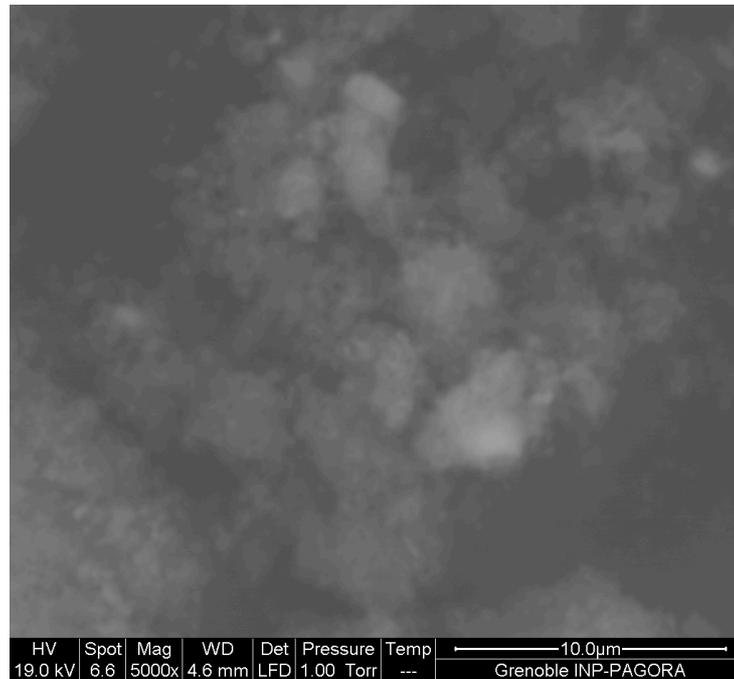


Figure III.1 .b. Cliché MEB des particules de silice générées après la dissolution par traitement acide de la particule initiale du CaCO_3 .

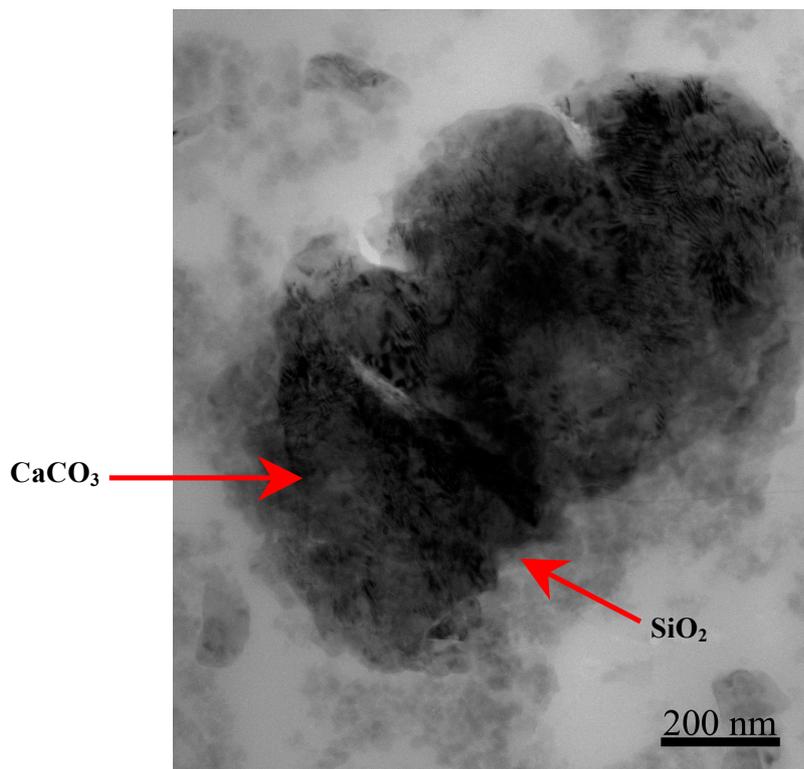


Figure III.2. Cliché MET d'une particule de CaCO_3 entourée d'une couche de silice discontinue.

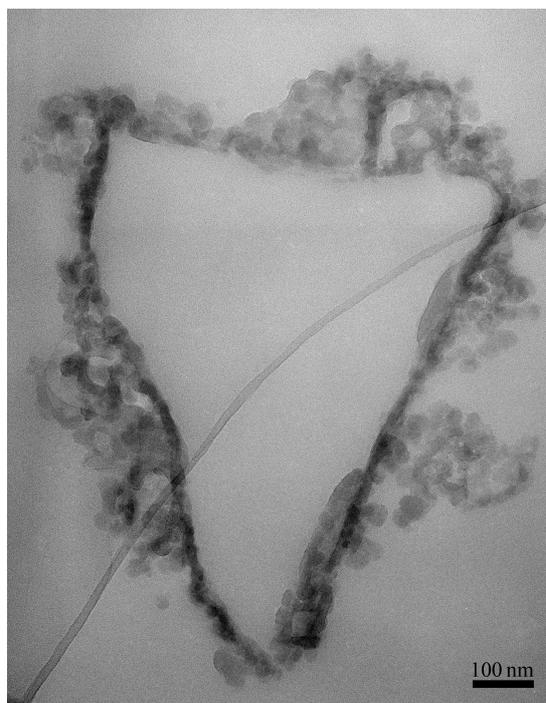


Figure III.3. Cliché MET des particules de silice générées après la dissolution par traitement acide de la particule initiale du CaCO₃.

III.1.1.2. Analyse texturale

La surface spécifique et la distribution des tailles de pores du support de silice creuse ont été déterminées par adsorption/désorption d'azote à 77 K. Le **Tableau III.2** rassemble les résultats de l'analyse texturale.

Tableau III.2. Propriétés texturales du support de silice

Surface spécifique [m ² .g ⁻¹]	102
Diamètre moyen des pores [nm]	24
Volume poreux total [cm ³ /g]	0,32
Volume microporeux [cm ³ /g]*	0,0064

* Mesuré par la méthode « t-plot »

La **Figure III.4** présente un exemple d'isotherme brute d'adsorption/désorption d'azote obtenu. La silice montre un profil d'adsorption de Type IV selon la classification IUPAC [183] indiquant la présence de mésopores dans les espaces intergranulaires des particules de silice. La **Figure III.5** illustre les différentes étapes liées à ce type de profil : formation d'une multicouche de molécules d'azote sur la paroi des mésopores à des faibles pressions d'azote (étape 1) jusqu'à leur collapse par condensation capillaire au sein des mésopores pour des pressions normalisées supérieures à 0,85, entraînant alors une forte et soudaine adsorption d'azote (étape 2). Le collapse des multicouches à une pression élevée est indicative de la présence de larges mésopores (de dimension caractéristique supérieure à 10 nm) comme le suggère l'analyse BJH de la courbe de désorption (voir la **Figure III.6**).

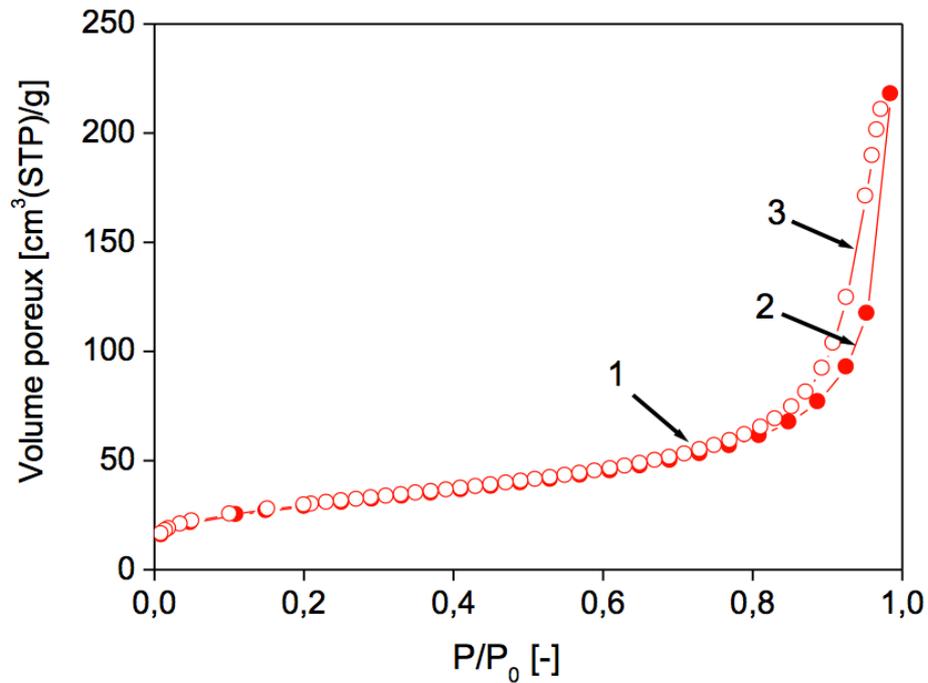


Figure III.4. Isothermes d'adsorption (●) et désorption (○) d'azote à 77.4 K réalisées sur le support de silice avec dégazage préalable de l'échantillon à 400°C sous vide secondaire (10^{-2} Pa) pendant 4 h. Les chiffres indiqués correspondent aux différents phénomènes détaillés Figure III.5.

La légère hystérésis entre les courbes d'adsorption/désorption (*Figure III.4*), fréquente dans les systèmes mésoporeux, peut être interprétée par la présence de pores avec des ouvertures extérieures légèrement inférieure à leur diamètre interne (étape 3), causant la rétention d'azote par capillarité ou « pore necking » lors de la désorption [183].

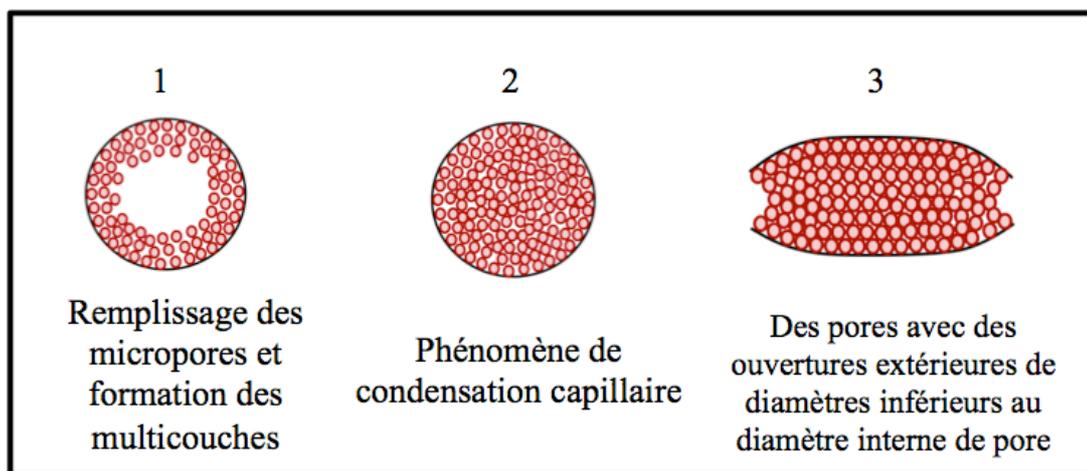


Figure III.5. Description du remplissage des pores par l'azote correspondants aux observations de la *Figure III.4*

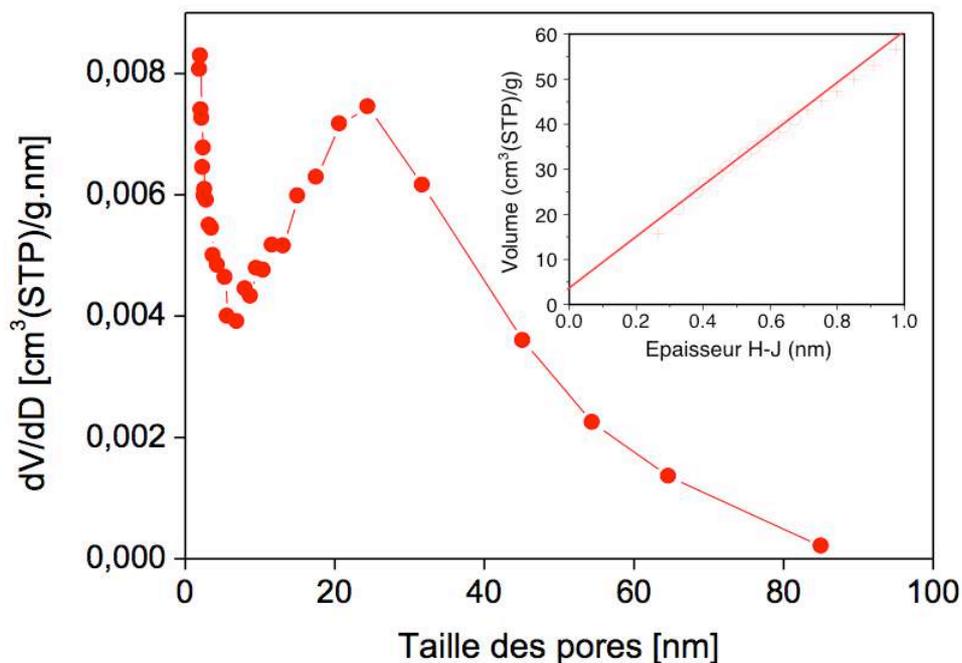


Figure III.6. Distribution des tailles de pores du support de silice estimée par la méthode BJH sur la courbe de désorption d'azote à 77,4 K représentée dans la *Figure III.4* et mesure du volume microporeux par la méthode « t-plot ».

La distribution des tailles de pore de la silice calculée par la méthode BJH (*Figure III.6*) indique la présence d'une distribution large centrée autour de 24 nm. D'après la *Figure III.6*, il semble que la silice présente une deuxième distribution centrée vers des petits mésopores (environ 2 nm). Ce type de profil a été répertorié dans plusieurs travaux consacrés à l'adsorption et est généralement attribué à une limitation de la méthode BJH appliquée à la courbe de désorption (voir par exemple Rouquerol [183]). Cette deuxième distribution est donc apparente (artefact expérimental) et ne présente pas de signification physique.

La surface spécifique BET de la silice creuse de 102 m²/g est dans l'ordre de grandeur habituel des silices de précipitation. Cette surface spécifique est supérieure à celle des billes de verre (diamètre =1 mm) utilisées dans le travail d'Azouani [173] (55 m²/g) comme support des nanoparticules de TiO₂ et s'avère donc comme un support pertinent pour augmenter la teneur en TiO₂ dans le photocatalyseur. Par ailleurs, étant donnée la taille des pores, il semble raisonnable que le précurseur du TiO₂ puisse pénétrer dans les pores de la silice lors de la synthèse sol-gel avec une faible résistance diffusionnelle.

III.1.2. Dépôt des nanoparticules de TiO₂ par la méthode sol-gel

Le dépôt de TiO₂ a été réalisé sur les billes de silice creuse à partir du procédé sol-gel décrit dans le chapitre II.

Après la réalisation des dépôts du TiO₂ sur la silice (entre 1 à 3 couches selon l'échantillon), la teneur en TiO₂, la surface spécifique des composites TiO₂/SiO₂, ainsi que la cristallinité de la phase TiO₂ ont été étudiés en détail après traitement thermique à différentes températures dans l'intervalle 450-800°C. Nous verrons dans ce chapitre que la température de

calcination joue un rôle majeur sur la cristallinité des échantillons et leur transition d'une phase amorphe vers une phase cristalline. Ceci a des conséquences importantes sur les propriétés photocatalytiques des papiers préparés par la suite.

III.1.2.1. Obtention de la phase anatase par traitement thermique

Avant de procéder à toute caractérisation texturale des charges composites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ et d'en évaluer les propriétés photocatalytiques, nous avons caractérisé quelques échantillons après dépôt sol-gel de TiO_2 pour en déterminer la cristallinité. Dans tous les cas, les diffractogrammes de rayons X et les spectres Raman indiquent la présence d'une phase amorphe. Il apparaît donc nécessaire de traiter thermiquement la poudre brute afin d'obtenir des nanoparticules de TiO_2 cristallisées. Parmi les trois phases stables du TiO_2 (rutile, anatase et brookite), la phase anatase sera préférentiellement recherchée compte tenu de son activité photocatalytique. Le choix de la température de traitement thermique doit respecter les deux critères suivants : (1) permettre de générer la phase anatase et (2) limiter le grossissement des nanocristaux (vieillessement des échantillons). Nous avons traité les échantillons après dépôt dans l'intervalle de températures 450-800°C. La **Figure III.7** montre les diffractogrammes de rayons X de Cata-1C-2,6-450 et Cata-2C-2,6-450 après traitement thermique à 450°C pendant 4 h.

Le diffractogramme de rayons X du photocatalyseur Cata-1C-2,6-450 ne montre aucun pic caractéristique de la phase anatase, contrairement à celui du Cata-2C-2,6-450 qui présente en particulier le pic caractéristique centré à 25°. Cependant, la faible résolution des pics suggère une cristallisation incomplète du TiO_2 . La différence entre ces deux diffractogrammes est liée à la quantité de TiO_2 présente dans les photocatalyseurs. En effet, le photocatalyseur Cata-2C-2,6-450 a été élaboré avec deux dépôts de TiO_2 au lieu d'un seul dans le cas de Cata-1C-2,6-450.

Dans le cas du catalyseur Cata-1C-2,6-450 l'absence des pics caractéristiques de l'anatase en DRX peut aussi s'expliquer par la faible quantité de TiO_2 présente, et qui est inférieure au seuil de détection de l'appareil (environ 5% en masse).

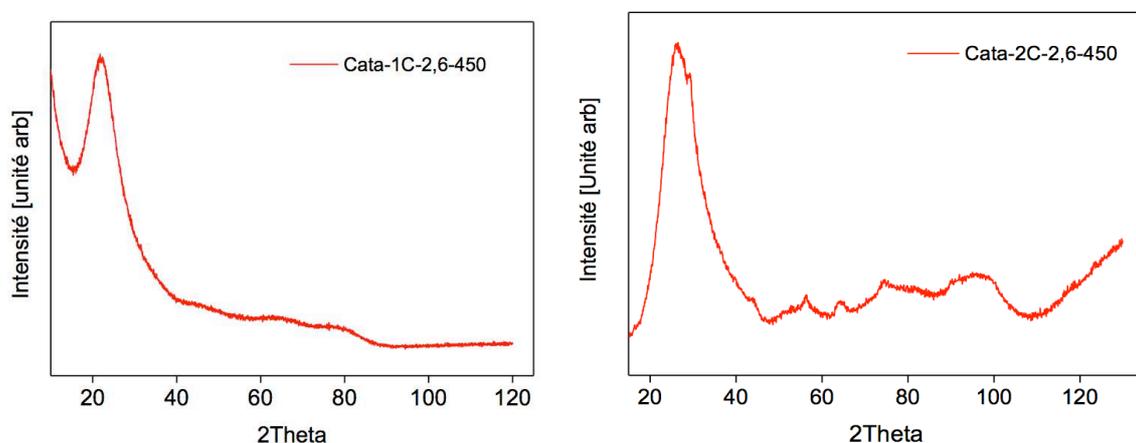


Figure III.7. Diffractogrammes de rayons X des échantillons Cata-1C-2,6-450 et Cata-2C-2,6-450 après traitement thermique à 450°C pendant 4 h.

La forme anatase du catalyseur Cata-2C-2,6-450 est confirmée par le spectre Raman, présentée **Figure III.8**. Celui-ci montre en effet les bandes caractéristiques de la phase anatase (144, 399, 514 et 639 cm^{-1}).

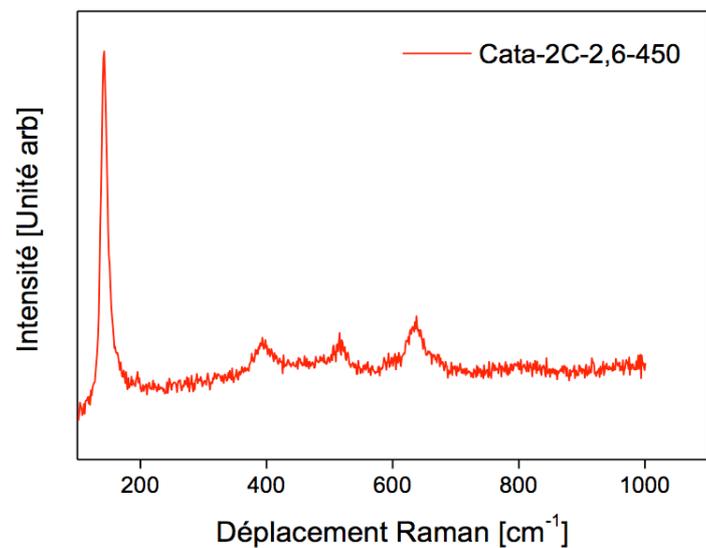


Figure III.8. Spectre Raman des échantillons Cata-2C-2,6-450 après traitement thermique à 450°C pendant 4 h.

Afin d'améliorer la cristallinité de la phase TiO_2 , nous avons réalisé des calcinations à des températures plus élevées de l'échantillon de photocatalyseur contenant trois couches de TiO_2 . Les **Figures III.9 et III.10** représentent, respectivement, l'évolution des diffractogrammes de rayons X et des spectres Raman de cet échantillon, après traitement thermique à différentes températures (rampe 2°C/min) :

- (a) à 450°C pendant 4 h : photocatalyseur **Cata-3C-2,6-450**
- (b) à 200°C pendant 48 h puis à 550°C pendant 6 h : photocatalyseur **Cata-3C-2,6-550**
- (c) à 800°C pendant 2 h : photocatalyseur **Cata-3C-2,6-800**

D'après la **Figure III.9**, on peut remarquer clairement que les pics de la phase TiO_2 (anatase) sont nettement plus intenses après traitement thermique à 800°C pendant 2 h. En effet, dans ces conditions de traitement, le pic caractéristique de la phase anatase apparaissant à environ 25°, et les pics apparaissant dans l'intervalle 40-80°, sont mieux définis. Ceci indique un plus haut degré de cristallinité de la phase anatase après traitement à 800°C. Notons aussi qu'aucun pic caractéristique de la phase rutile n'est visualisé.

Le spectre Raman de l'échantillon traité à 800°C (**Figure III.10**) confirme la forme anatase de TiO_2 mais montre la présence de la forme rutile, probablement en faible quantité. En effet, une faible bande vers 450 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement vers 610 cm^{-1} sont observés et peuvent être reliés à la phase rutile [184].

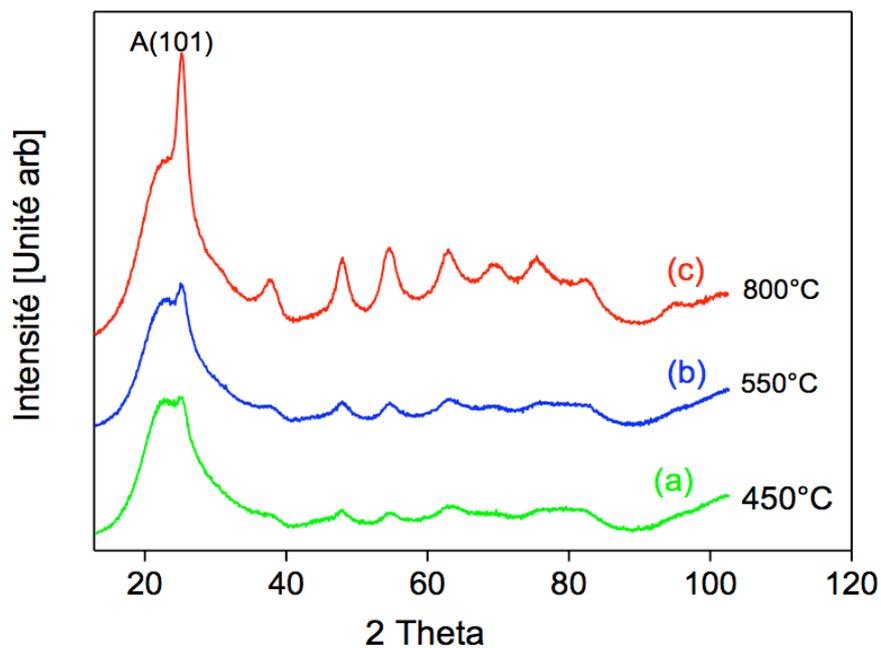


Figure III.9. Diffractogrammes de rayons X de l'échantillon élaboré avec trois dépôts de TiO₂ sur la même silice traité thermiquement à : (a) 450°C pendant 4 h (**Cata-3C-2,6-450**), (b) 200°C pendant 48 h puis à 550°C pendant 6 h (**Cata-3C-2,6-550**) et (c) 800°C pendant 2 h (**Cata-3C-2,6-800**)

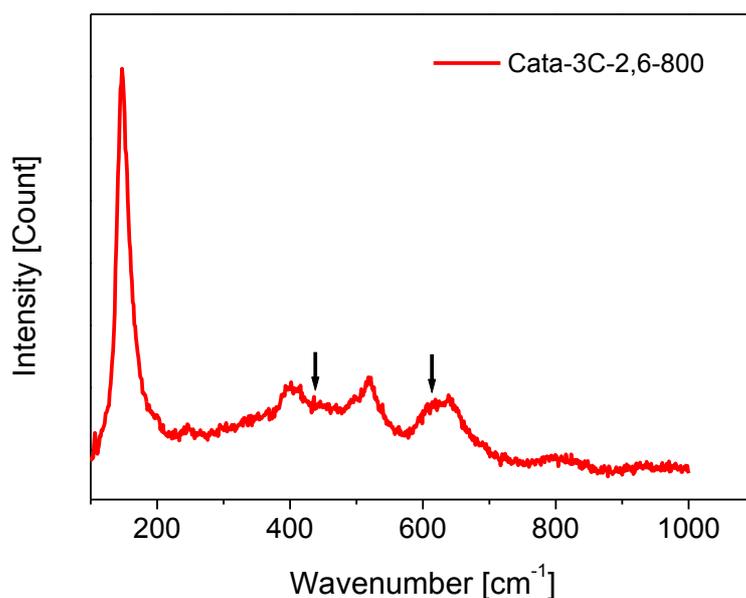


Figure III.10. Spectre Raman de l'échantillon élaboré avec trois dépôts de TiO₂ sur silice traité thermiquement à 800°C pendant 2 h (**Cata-3C-2,6-800**). Les flèches indiquent les bandes de la phase rutile de TiO₂

III.1.2.2. Analyse chimique élémentaire (ICP)

La bibliographie montre que l'activité photocatalytique ou la vitesse de dégradation des COV est liée à la masse de catalyseur utilisée [42]. Cependant, au-delà d'une certaine masse de

catalyseur (m_{\max}), la vitesse de la réaction devient indépendante de celle-ci. Cette évolution est liée à plusieurs paramètres tels que la structure du photoréacteur et les conditions de mise en œuvre du photocatalyseur. En effet, pour une masse de TiO_2 fixée dans un réacteur, il est nécessaire de connaître la surface exacte irradiée par les UV, celle-ci correspondant à m_{\max} . Dans ce but, nous avons évalué la masse de TiO_2 déposée sur les particules de silice creuse par analyse chimique élémentaire (ICP).

La **Figure III.11** représente la variation du pourcentage massique de TiO_2 déposée sur la silice creuse par méthode sol-gel en fonction du nombre de dépôts. L'augmentation du nombre de dépôts sur la même silice entraîne une augmentation linéaire de la teneur en TiO_2 dans la charge $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$. En effet, la fraction massique de TiO_2 déposé sur la silice est de 4,6% (par rapport à la masse totale) pour le premier dépôt, de 9,5% pour le deuxième et de 13,2% pour le troisième. Etant donné l'application photocatalytique visée, on procédera par la suite, sauf indication contraire, à la réalisation de trois dépôts.

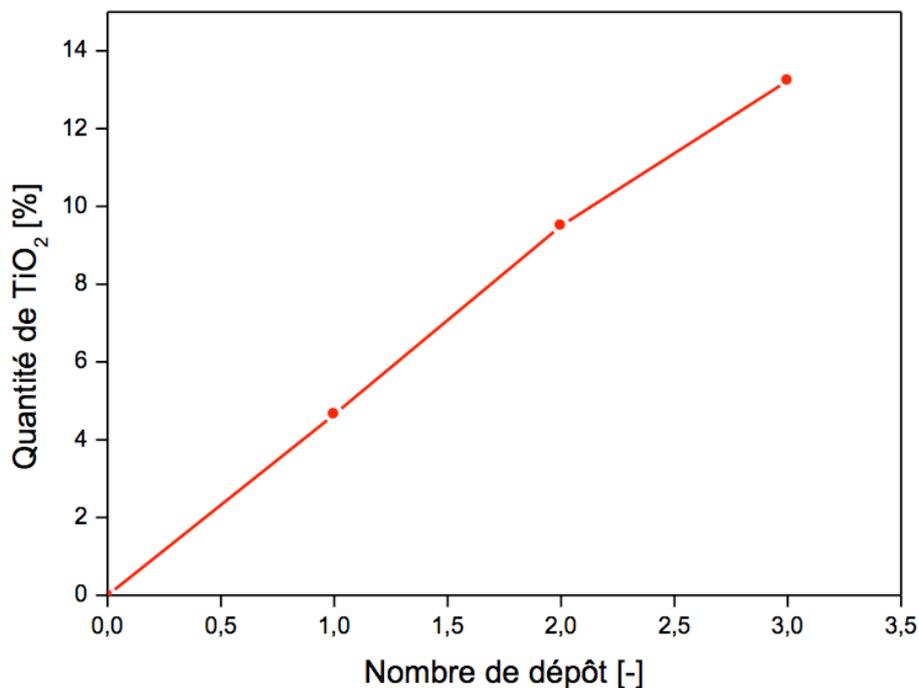


Figure III.11. Evolution de la quantité de TiO_2 en pourcentage déposée sur la silice par la méthode sol-gel en fonction du nombre de dépôts.

III.1.2.3. Analyse texturale

Les surfaces spécifiques mesurées après dépôt de TiO_2 et traitement thermique sont présentées dans le **Tableau III.3**. On remarque une variation inversement proportionnelle entre la surface spécifique et la température de calcination de l'échantillon pour un même nombre de dépôts.

Tableau III.3. Surface spécifique BET des différents photocatalyseurs

Code échantillon	S_g ($m^2 \cdot g^{-1}$)
(TiO ₂ /SiO ₂) amorphe	152
Cata-3C-2,6-450	134
Cata-3C-2,6-800	120

La surface spécifique des échantillons Cata-3C-2,6-450 et Cata-3C-2,6-800 montre une réduction d'environ 20% de la surface spécifique après traitement thermique à 800°C. Celle-ci reste cependant toujours supérieure à celle de la silice seule ($102 m^2 \cdot g^{-1}$) grâce à la présence des particules de TiO₂ (taille théorique de 2,6 nm d rayon). Etant donné le lien entre surface spécifique et diamètre des particules, la réduction de surface spécifique des échantillons après traitement thermique peut être due à une légère augmentation de la taille des particules. Les surfaces spécifiques mesurées restent toutefois comparables aux valeurs obtenues sur des particules de TiO₂ déposées sur des billes de silice et calcinées à 400-500°C [174] et supérieures à la surface spécifique du TiO₂ commercial P25 de Degussa (environ $50 m^2/g$).

Par ailleurs, en faisant l'hypothèse que la surface spécifique de la charge composite TiO₂/SiO₂ est donnée par la relation suivante :

$$S_g(TiO_2/SiO_2) = x_{TiO_2} S_g(TiO_2) + (1 - x_{TiO_2}) S_g(SiO_2) \quad (III.1)$$

il est possible de déterminer la fraction massique en TiO₂.

$$x_{TiO_2} = \frac{S_g(TiO_2/SiO_2) - S_g(SiO_2)}{S_g(TiO_2) - S_g(SiO_2)} \quad (III.2)$$

Dans l'expression précédente, la surface spécifique du TiO₂ est prise égale à $300 m^2/g$ et celle du SiO₂ à partir de la relation suivante, valable pour des particules sphériques :

$$S_g(SiO_2) = \frac{6}{\rho_{SiO_2} d_{SiO_2}} \quad (III.3)$$

L'application de l'Eq. III.2 aux échantillons Cata-3C-2,6-450 et Cata-3C-2,6-800 suggère des fractions massiques de TiO₂ déposé d'environ 10 à 11% après trois dépôts. Ceci reste en cohérence avec la teneur mesurée par prise de poids directe après le troisième dépôt (environ 13%).

III.1.2.4. Morphologie et nature de la phase TiO₂ supportée

Les **Figures III.12 et III.13** montrent des clichés MET des échantillons de photocatalyseurs Cata-3C-2,6-450 et Cata-3C-2,6-800. On peut clairement visualiser la cristallisation partielle des particules de TiO₂ à faible température (450°C). Des conclusions identiques peuvent être tirées à partir de l'analyse des spectres de diffraction d'électrons (voir la **Figure III.14**). Par ailleurs, les microanalyses EDX réalisées sur l'échantillon Cata-3C-2,6-800 traité à 800°C pendant 2 h

montrent la présence de TiO_2 et de silice. De plus à partir de l'EDX, on remarque l'absence de Ca qui s'explique par le fait, que la totalité du carbonate de calcium utilisé comme empreinte interne pour la silice est complètement dissous.

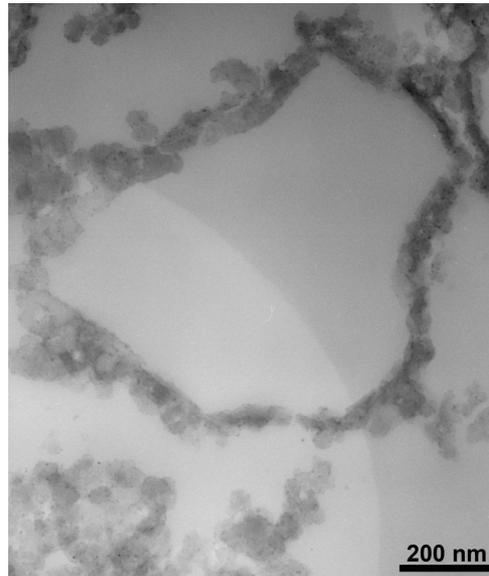


Figure III.12. Cliché MET de l'échantillon Cata-3C-2,6-800 après traitement thermique à 800°C pendant 2 h.

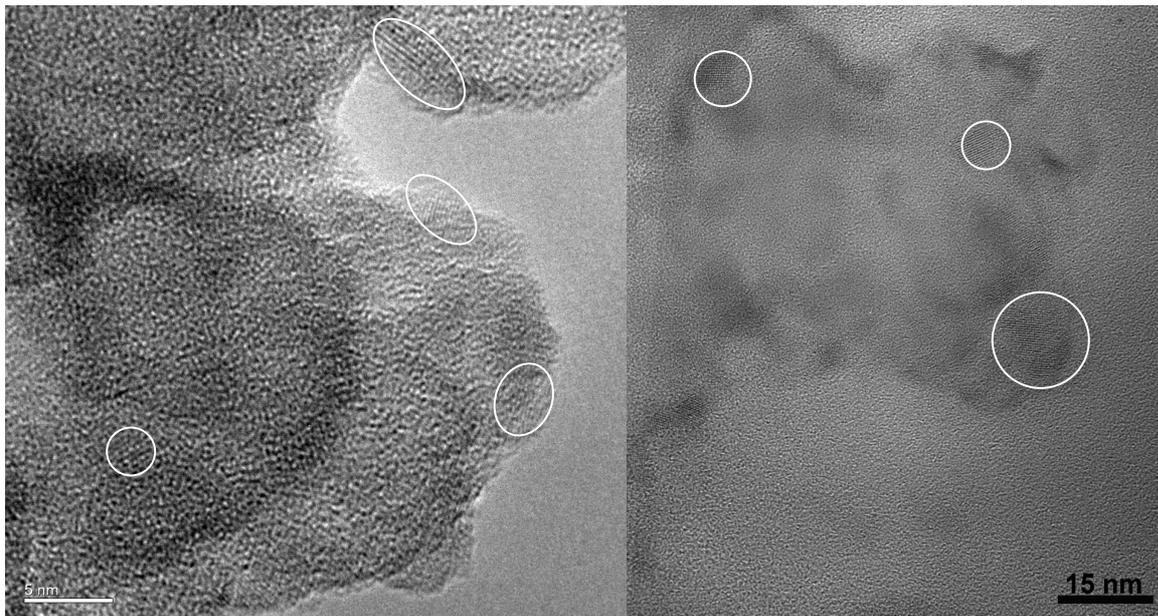


Figure III.13. Clichés MET de l'échantillon Cata-3C-2,6-450 après traitement thermique à 450°C pendant 4 h (à gauche) et Cata-3C-2,6-800 traité à 800°C pendant 2 h (à droite).

III.1.2.5. Discussion : Influence du support sur la cristallisation de la phase anatase

L'ensemble des résultats collectés dans la section III.1.2. confirme la cristallisation de la phase anatase à une température plus élevée que celles citées dans la bibliographie (entre $400\text{-}500^\circ\text{C}$). La faible cristallisation du TiO_2 sous sa forme anatase dans cet intervalle de température

est attribuée à la faible taille des particules de TiO_2 synthétisées dans nos travaux. Dans nos conditions, des titanosilicates, dont la formation est toujours probable à l'interface silice-titane, peuvent être présents dans une proportion importante compte tenu de la faible taille des particules et ainsi bloquer la mobilité des ions Ti(IV) et donc empêcher la transition vers la phase anatase. D'autre part, l'augmentation de la température de cristallisation pourrait être expliquée par la présence de cations dans la structure du titane (formation de titanates), notamment dans la zone proche de l'interface silice-titane.

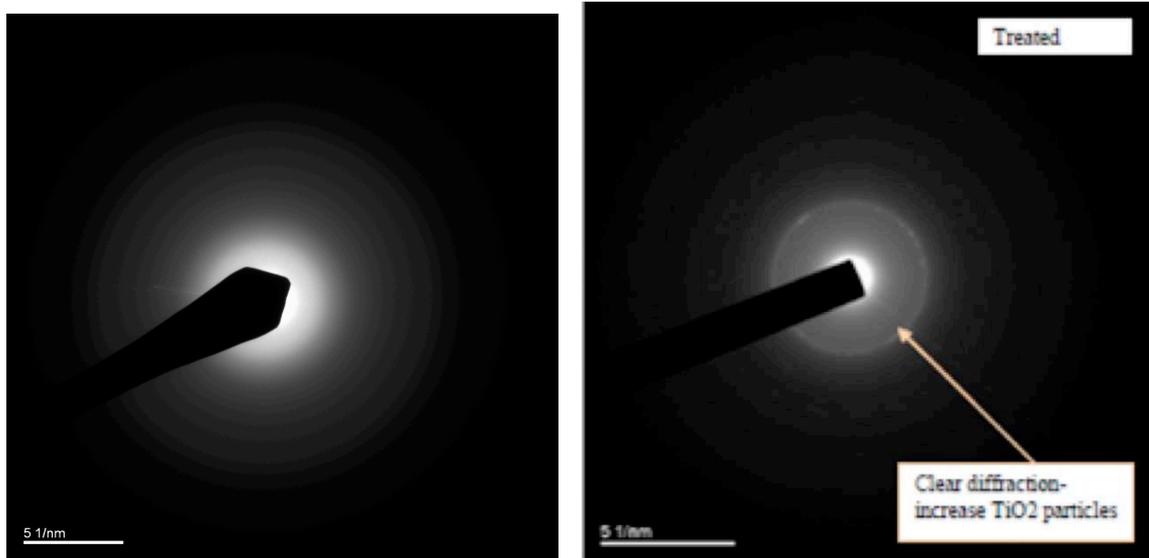


Figure III.14. Diagramme de diffraction d'électrons de l'échantillon Cata-3C-2,6-450 après traitement thermique à 450°C pendant 4 h (à gauche) et Cata-3C-2,6-800 traité 800°C pendant 2 h (à droite).

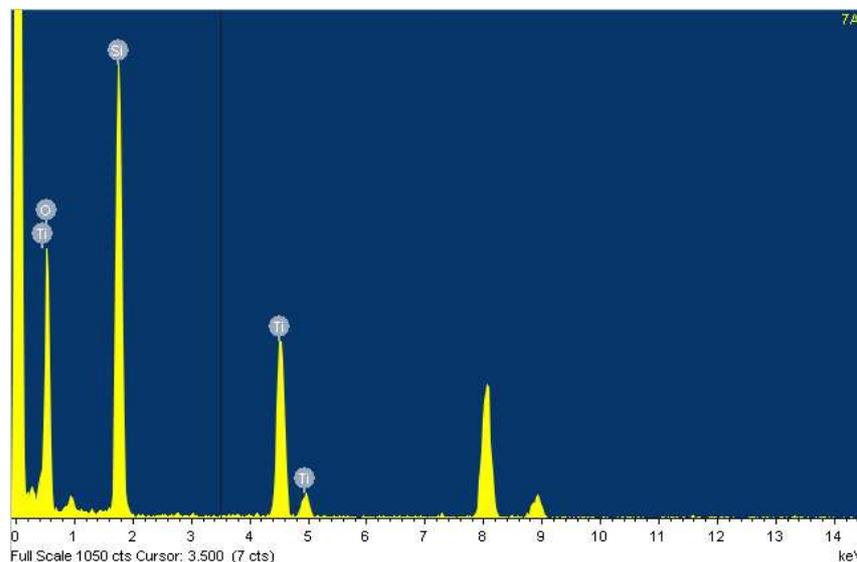


Figure III.15. Analyse EDX de l'échantillon Cata-3C-2,6-800 après traitement thermique à 450°C pendant 4 h.

De plus, le verre ordinaire contient des cations Ca^+ , Na^+ et Mg^+ qui peuvent migrer de support vers le TiO_2 , lors de la cristallisation de ce dernier provoquant ainsi le blocage de processus de cristallisation comme présenté dans les travaux de Guillard et al. [185] lors de

l'étude de la formation de couches de TiO₂ sur la surface de billes de silice. Dans notre cas, étant donné l'absence de signal attribué au Ca ou à d'autres espèces alcalines dans les spectres EDX réalisés sur les échantillons (voir la [Figure III.15](#)), cette deuxième hypothèse semble écartée.

III.2. Caractérisation de la charge du papier

III.2.1. Papiers photocatalytiques élaborés

Les papiers photocatalytiques élaborés au cours de ce travail de thèse ainsi que le papier Ahlstrom sont regroupés dans le [Tableau III.4](#). De la même façon que précédemment, une nomenclature spécifique a été utilisée afin de faciliter la lecture des Tableaux et des courbes de photocatalyse qui seront présentés dans le Chapitre IV.

Tableau III.4. Nomenclature des papiers photocatalytiques préparés.

Désignation	Grammage [g.m ²]	% charge [TiO ₂ /SiO ₂] ajoutée en suspension	Photocatalyseurs utilisés	Remarque
P1-Cata-3C-2,6-800-60	60	12,5	Cata-3C-2,6-800	raffiné à 28°SR, %CPAM = 0,1
P2- Cata-3C-2,6-800C-80	80	40	Cata-3C-2,6-800	raffiné à 35°SR, %CPAM = 0,1
P3- Cata-3C-2,6-800-80	80	40	Cata-3C-2,6-800	raffiné à 35°SR, %CPAM = 0,05
P4- Cata-3C-2,6-800-80	80	40	Cata-3C-2,6-800	raffiné à 35°SR, %CPAM = 0
P5- Cata-3C-2,6-800-100	100	10	Cata-3C-2,6-800	raffiné à 28°SR, %CPAM = 0,1
P6- Cata-3C-2,6-800-100		40	Cata-3C-2,6-800	raffiné à 35°SR, %CPAM = 0,1
P7- Cata-3C-2,6-800-120	120	40	Cata-3C-2,6-800	-
P8- Cata-3C-2,6-800-160	160	20	Cata-3C-2,6-800	-
P9- Cata-3C-2,6-800-160		40	Cata-3C-2,6-800	-
P10- Cata-3C-2,6-800-200	200	20	Cata-3C-2,6-800	-
P11- Cata-3C-2,6-800-200		40	Cata-3C-2,6-800	-
P12- Cata-1C-2,6-800-200		40	Cata-1C-2,6-800	-
P13- Cata-2C-2,6-800-200		40	Cata-2C-2,6-800	-
P14- Cata-2C-1,6-800-200		40	Cata-2C-1,6-800	-
P15- Cata-1C-2,6-450-200		40	Cata-1C-2,6-450	-
P16- Cata-2C-2,6-450-200		40	Cata-2C-2,6-450	-
P17- Cata-2C-1,6-450-200		40	Cata-2C-1,6-450	-
P18- Cata-3C-2,6-450-200		40	Cata-3C-2,6-450	-
Ahlstrom BR048-75		35	-	TiO ₂ Millenium PC500

III.2.2. Distribution de taille des particules de TiO₂/SiO₂ en suspension

Lors de la fabrication des formettes, la mise en suspension dans l'eau de la charge composite est une étape importante. Suite à la calcination de la poudre TiO₂ pour aboutir à la phase anatase, des agrégats se forment et sont difficiles à disperser. Une dispersion sous ultrasons a donc été nécessaire à une puissance de 60% de 250 W, pendant 10 min.

La distribution granulométrique de la charge composite après dispersion est tracée sur la Figure III.16. La charge composite suit une distribution bi-modale avec un premier mode à 0,2 μm et un deuxième à 3 μm.

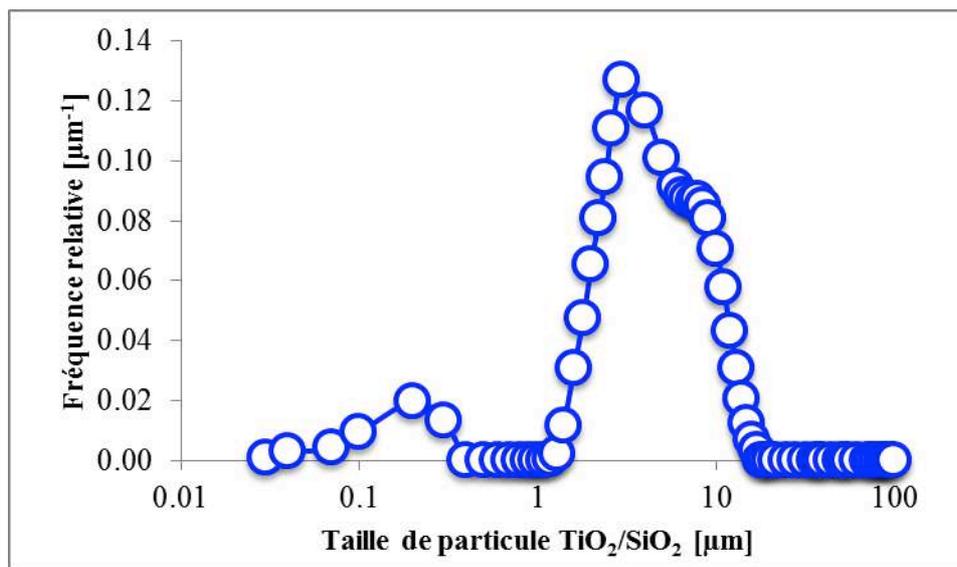


Figure III.16. Distribution de la taille des agrégats TiO₂/SiO₂ avant incorporation dans le papier.

III.2.3. Détermination de la rétention de charge dans le papier

Comme expliqué dans la section II.4.9., il est possible de calculer le taux de rétention d'une charge dans un papier après filtration sur toile. La rétention de charge obtenue pour des formettes de 80 g/m² de grammage varie entre 8 et 82 % suivant la quantité de CPAM utilisée (Figure III.17). En effet, la rétention augmente avec la concentration de CPAM utilisée. La meilleure rétention a été obtenue pour une concentration égale à 0,1%, qui est d'ailleurs classiquement utilisée dans la bibliographie [63].

Le taux de rétention de la charge dans le papier photocatalytique varie également en fonction du grammage de ce dernier. En effet, pour une même concentration en CPAM, le taux de rétention de la charge augmente légèrement avec le grammage (voir la Figure III.18). Malgré leur petite taille, les particules sont bien retenues. Ceci peut être expliqué par le degré de Schopper-Riegler élevé du papier, de l'ordre de 35°SR : les fibres longues subissent un cisaillement (et donc raccourcies) et forment un lit très compact retenant la charge.

Connaissant la masse retenue, il est alors possible d'évaluer la masse de TiO_2 incorporée dans chaque formette.

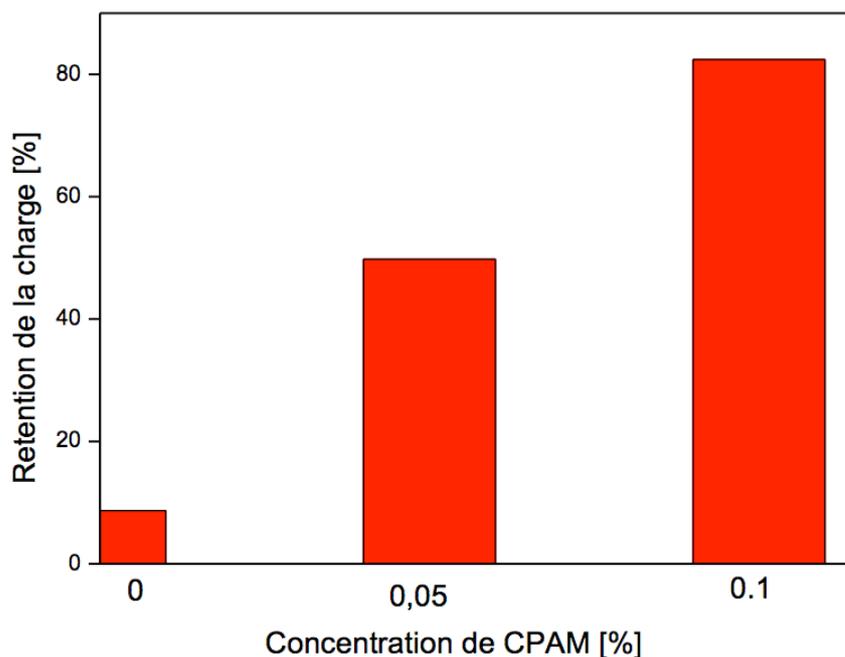


Figure III.17. Variation du taux de rétention de la charge dans le papier photocatalytique en fonction de la concentration de CPAM utilisée

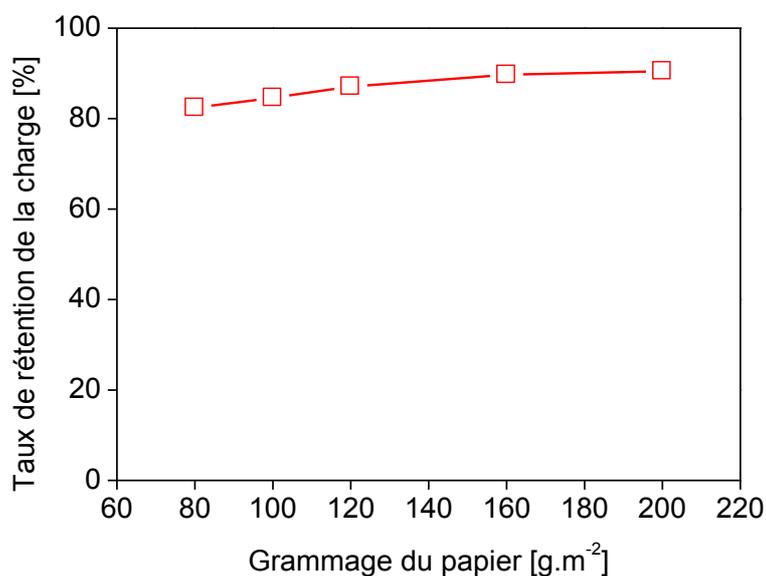


Figure III.18. Variation du taux de rétention de la charge dans le papier en fonction du grammage

III.2.4. Morphologie du papier

La morphologie des formettes avec différents grammages après incorporation de la charge $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ a été étudiée par MEB. La [Figure III.19](#) montre deux clichés MEB d'un papier de 80 g/m^2 côté feutre ([Figure III.19a](#)) et côté toile ([Figure III.19b](#)). Les deux faces du papier ont la

même structure et la même porosité, ce qui reflète une bonne symétrie entre les deux faces. Par ailleurs, on peut observer une bonne dispersion de la charge sur l'ensemble des fibres avec néanmoins la formation d'agrégats de l'ordre de 20 μm . Ce phénomène d'agrégation dans la masse du papier est bien connue dans la fabrication du papier photocatalytique. C'est d'ailleurs l'inconvénient que représente ce type de papier [132]. D'après la **Figure III.19c** (grossissement de l'image côté feutre), le raffinage à 35°SR semble provoquer une fibrillation importante (la fibrillation correspond à de petites parties de parois qui se détachent à partir de la structure de la fibre) des fibres se traduisant par une forte liaison interfibre et conduisant à une bonne rétention de la charge $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ dans le papier photocatalytique.

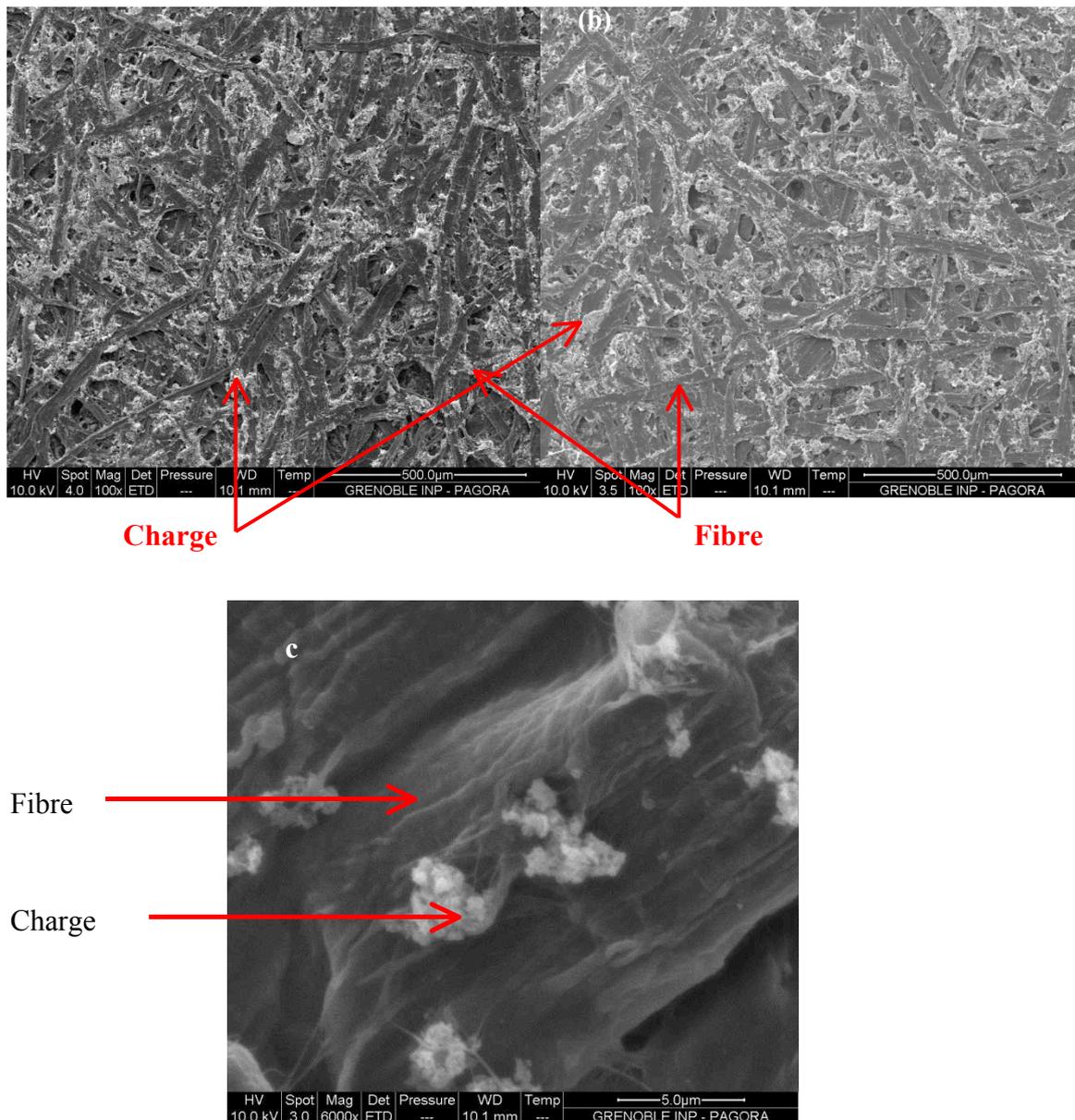


Figure III.19. Clichés MEB de la surface du papier à grammage 80 g/m^2 : (a) face feutre, (b) face toile et (c) face feutre grossissement x 6000.

La **Figure III.20** présente des clichés MEB d'un papier de grammage de 200 g/m² (côté feutre). La **Figure III.20a** montre une surface du papier très lisse avec une charge très dense et compacte. Par rapport au papier de grammage 80 g/m², on observe moins de porosité en surface. Cependant, d'après la **Figure III.20.b**, on observe également la formation d'agrégats de photocatalyseur de taille moyenne égale à 90 µm, sous forme de sphère constituée d'assemblage de fines particules de TiO₂/SiO₂. Ceci peut être expliqué par la forte masse de la charge rajoutée à la suspension des fibres lors de la fabrication du papier.

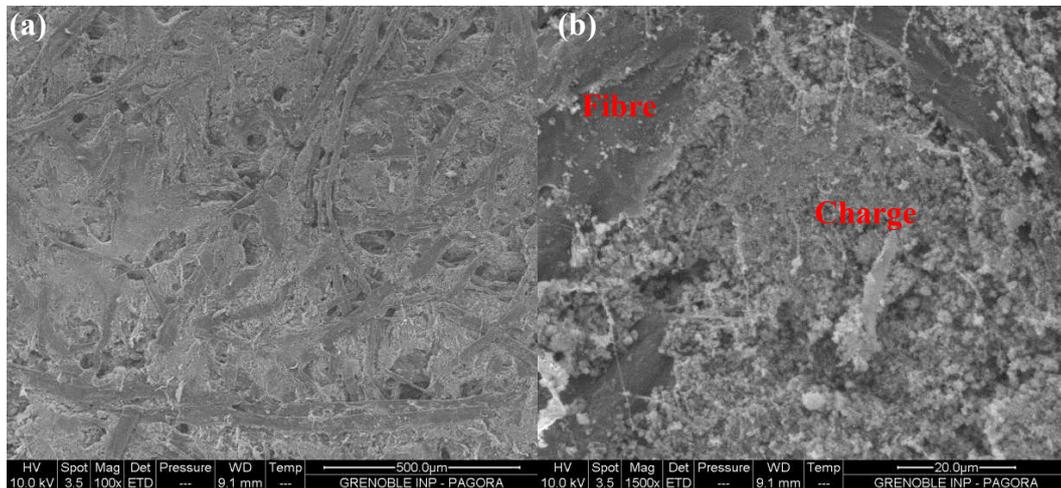


Figure III.20. Clichés MEB de la surface du papier à grammage 200 g/m² du côté feutre : (a) x100, (b) : x1500

Les constituants de la formette à 200 g/m² ont été analysés par EDX. La **Figure III.21** montre les cartographies obtenues pour les atomes de C, O, Si et Ti logiquement présents dans le média fibreux. De la **Figure III.21**, il est possible de constater que le carbone est localisé de façon cohérente sur les fibres constituant le média. Les atomes de titane et de silicium apparaissent essentiellement sur les fibres, ce qui indique la bonne incorporation du catalyseur TiO₂/SiO₂. L'oxygène est un des constituants du catalyseur et des fibres du média. La présence du calcium est certainement due à l'eau du réseau (dureté de l'ordre de 15 à 20°F) utilisée lors de la formation de la formette.

Afin de visualiser la pénétration de la charge catalytique dans les fibres, des clichés MEB additionnels ont été obtenus dans l'épaisseur des formettes. La **Figure III. 22** présente les clichés obtenus pour deux formettes ayant respectivement un grammage de 80 et 200 g/m² du même degré de raffinement (°SR). On peut observer que les deux papiers sont constitués par quelques couches de fibres intercalées par des couches de charge TiO₂/SiO₂ non continues. Ces clichés illustrent également l'effet du grammage sur l'épaisseur du papier et sa densification : plus le grammage de papier est élevé, plus le papier est épais et dense.

Les propriétés caractéristiques des papiers élaborés ont été étudiées et sont résumées dans le **Tableau III.3**. La perméabilité à l'air des papiers diminue avec le grammage et la teneur massique de charge du papier. En effet, pour un grammage de 100g/m², quand la teneur de la charge passe de 10% à 40%, la perméabilité diminue de 1873 à 814 ml.min⁻¹. De plus, pour une

teneur massique de charge de 40% dans le papier, le fait de doubler le grammage de 100 à 200 g/m², conduit à baisser la perméabilité de 814 à 330 ml.min⁻¹ (en moyenne). Visant des applications en photocatalyse pour le traitement des effluents gazeux, il semble important de travailler avec des papiers ouverts. Deux raisons peuvent être avancées : (1) faciliter le passage de l'effluent gazeux et donc faciliter le contact entre le polluant et le photocatalyseur, et (2) laisser pénétrer les rayons UV. Le choix du meilleur papier photocatalytique élaboré a été validé par des tests en réacteur faisant l'objet du chapitre suivant.

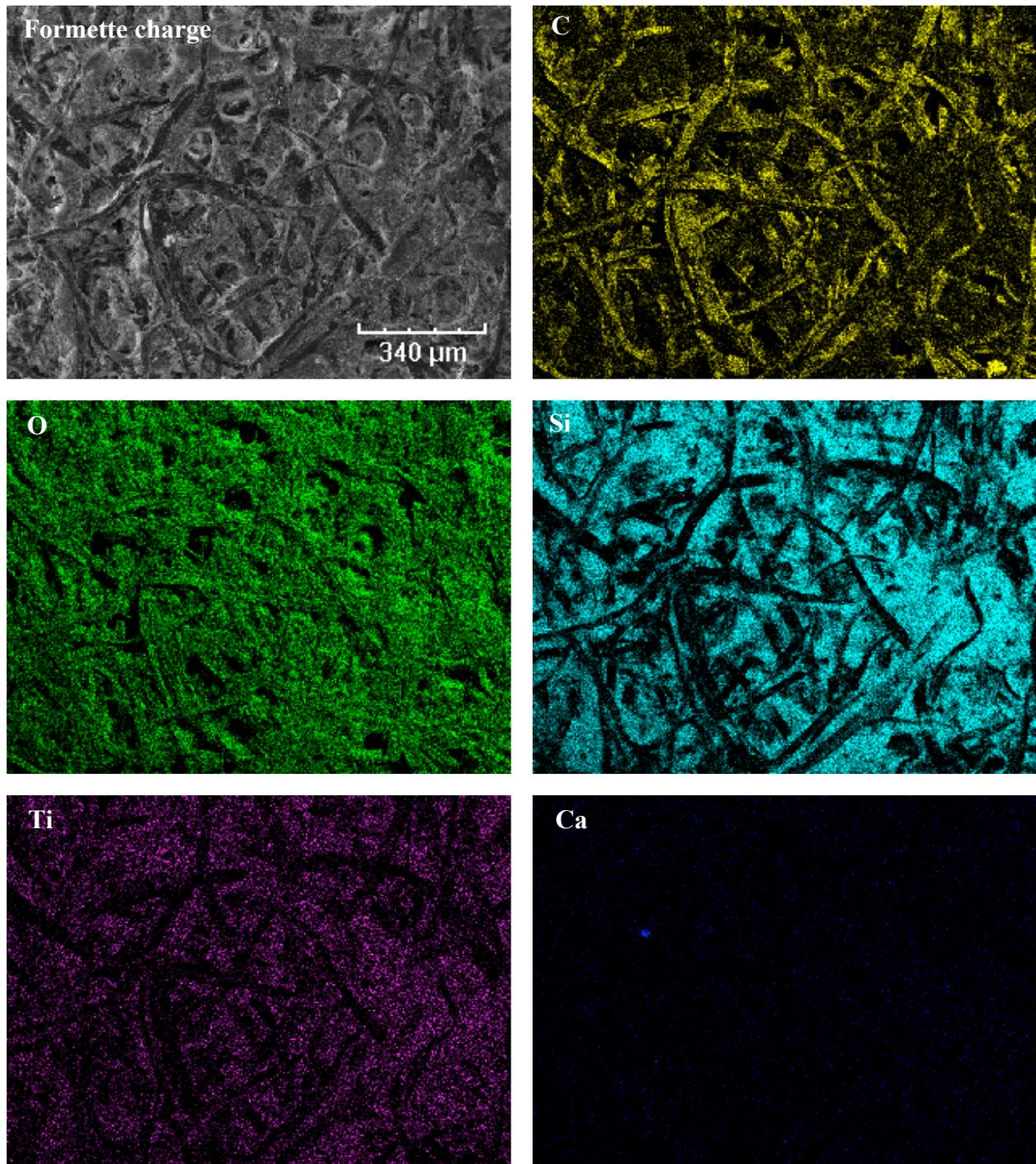


Figure III.21. Cartographie des éléments dans la formette à grammage 200 g/m² obtenue par microanalyse EDX.

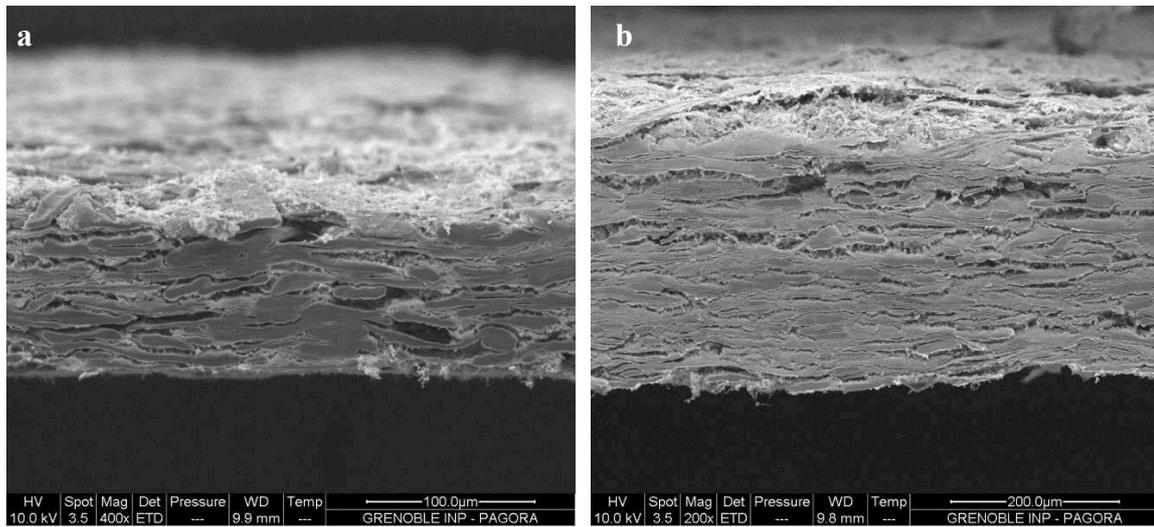


Figure III.22. Clichés MEB de l'épaisseur des papiers : (a) 80g/m² et (b) 200g/m².

Tableau II.3. Propriétés de structure des papiers préparés

Papier	Grammage [g.m ⁻²]	% charge	Grammage TiO ₂ [g.m ⁻²]	% TiO ₂	Epaisseur [μm]	Perméabilité [ml.min ⁻¹]
P1- Cata-3C-2,6-800-60	60	12, 5	0,9	1, 57	139 ± 4	1384 ± 1
P2- Cata-3C-2,6-800-80	80	40	3,5	4,7	183 ± 7	1146 ± 2
P3- Cata-3C-2,6-800-80			2,6	3,3	162 ± 8	1932 ± 1
P4- Cata-3C-2,6-800-80			0,45	1,1	154 ± 6	2065 ± 5
P5- Cata-3C-2,6-800-100	100	10	1,3	1,3	189 ± 5	1873 ± 2
P6- Cata-3C-2,6-800-100		40	4,5	4,45	209 ± 7	814 ± 4
P7- Cata-3C-2,6-800-120	120	40	5,5	4,6	241 ± 7	721 ± 2
P8- Cata-3C-2,6-800-160	160	20	3,8	2,4	330 ± 5	680 ± 2
P9- Cata-3C-2,6-800-160		40	7,6	4,74	319 ± 3	641 ± 3
P10- Cata-3C-2,6-800-200	200	20	5,2	2,6	405 ± 5	378 ± 4
P11- Cata-3C-2,6-800-200		40	9,6	4,8	421 ± 6	330 ± 2
P12- Cata-1C-2,6-800-200		40	3,3	1,7	466 ± 8	340 ± 3
P13- Cata-2C-2,6-800-200		40	6,9	3,44	477 ± 9	333 ± 6
P14- Cata-2C-1,6-800-200		-	-	-	520 ± 5	337 ± 4
P15- Cata-1C-2,6-450-200		40	3,3	1,7	535 ± 2	322 ± 7
P16- Cata-2C-2,6-450-200		40	6,9	3,44	438 ± 6	320 ± 5
P17- Cata-2C-1,6-450-200		-	-	-	414 ± 8	319 ± 1
P18- Cata-3C-2,6-450-200		40	9,6	4,8	456 ± 3	326 ± 3

Les moyennes des mesures de l'épaisseur et de la perméabilité présentée dans le Tableau II.3, sont obtenues à partir de 10 mesures effectuées dans différentes zones des formettes de charge fabriquées. D'après ces valeurs, on constate que les mesures de l'épaisseur et de la perméabilité sont homogènes dans la limite de 5% dans la majorité des cas.

III.3. Conclusions

Des particules de silice amorphe de structure creuse et poreuse ont été synthétisées, elles possèdent une surface spécifique de l'ordre de $102 \text{ m}^2/\text{g}$. La silice a été ensuite utilisée comme support pour déposer des nanoparticules de TiO_2 amorphes synthétisées par voie sol-gel. Plusieurs photocatalyseurs de teneurs variées en TiO_2 ont été élaborés et caractérisés par plusieurs techniques. La phase anatase de TiO_2 a été obtenue après calcination à 800°C , à cette température, la spectroscopie RAMAN a permis de détecter des traces de phase rutile en faible quantité que le spectre DRX n'a pas montré.

Plusieurs papiers photocatalytiques de différents grammages et teneurs de charge ont été élaborés avec les différents photocatalyseurs synthétisés, ces papiers ont été ensuite caractérisés. L'augmentation de grammage de papier ainsi que la teneur de la charge conduit à des papiers de faible perméabilité.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude de l'activité photocatalytique du papier sur un effluent ciblé, l'éthanol.

Chapitre IV. Etude de l'activité photocatalytique des papiers

Chapitre IV. Etude de l'activité photocatalytique des papiers	110
IV.1. Présentation des résultats.....	114
IV.2. Influence des paramètres liés au système	117
IV.2.1 Influence de la concentration initiale d'éthanol.....	117
IV.2.2 Influence de l'intensité lumineuse	118
IV.2.3 Influence de la vitesse de passage	119
IV.2.4 Influence du sens de l'écoulement – irradiation	120
IV.3. Influence des paramètres liés à l'élaboration du support.....	121
IV.3.1 Influence de la température de cristallisation du TiO ₂	121
IV.3.2 Influence de la quantité de TiO ₂ dans la charge TiO ₂ /SiO ₂	122
IV.3.3 Influence de la face du support.....	124
IV.3.4 Test d'homogénéité du support photocatalytique élaboré.....	126
IV.3.5 Influence de grammage du support	126
IV.3.6 Désactivation du support photocatalytique.....	127
IV.3.7 Test de vieillissement accéléré	128
IV.4. Comparaison ente le support élaboré et le papier Ahlstrom BR048-75	129
IV.5. Conclusions du chapitre	130

Ce chapitre présente tout d'abord les différents paramètres jouant sur l'activité photocatalytique des supports SiO₂/TiO₂ synthétisés d'une part au cours de leur élaboration et d'autre part de leur utilisation dans le réacteur. Le polluant cible est l'éthanol. L'activité photocatalytique sera présentée en termes de taux de conversion. Ensuite, les papiers élaborés seront comparés avec le papier produit et commercialisé par la société Ahlstrom. Enfin, ce chapitre fait office de transition vers le chapitre V consacré à la modélisation de la dégradation de l'éthanol dans le réacteur.

Dans le but d'alléger les tableaux et les courbes de photodégradation de l'éthanol qui seront présentées dans ce chapitre, les valeurs de concentration en éthanol seront données par des valeurs approchées. Les valeurs réelles sous forme de Tableaux dans l'Annexe 2

IV.1. Présentation des résultats

Dans le but de déterminer les performances photocatalytiques des supports élaborés, la dégradation photocatalytique de l'éthanol a été étudiée dans un réacteur fonctionnant en continu. L'évolution de la concentration du polluant en sortie du réacteur est analysée alors que la concentration à l'entrée reste constante. En début de chaque expérience, le photocatalyseur est préalablement saturé en éthanol avant d'être irradié sous UV. Cette étape correspond à la phase d'adsorption et de saturation des sites actifs de dioxyde de titane notamment. La **Figure IV.1** représente le déroulement d'un test photocatalytique standard avec l'évolution de la concentration d'éthanol à la sortie du réacteur en fonction du temps. La première étape (A) correspond à la phase d'adsorption et de saturation du support de manière à obtenir une concentration en sortie égale à celle en entrée. La lampe UV est ensuite allumée et l'étape de la dégradation photocatalytique commence, la concentration d'éthanol à la sortie du réacteur diminue alors avec le temps (B) jusqu'à sa stabilisation (C) correspondant à l'établissement d'un régime permanent. La concentration finale d'éthanol stabilisée permet ainsi de mesurer le taux de conversion de l'éthanol :

$$X = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (\text{IV.1})$$

où C₀ est la concentration d'éthanol à l'entrée du réacteur (mg.m⁻³) et C est la concentration à la sortie. Cette dernière concentration correspond à la moyenne des concentrations mesurées lors du régime permanent (période C).

Un test témoin a été réalisé sur un papier sans charge photocatalytique afin de démontrer qu'aucun effet de photolyse n'est présent. D'après la **Figure IV.2**, on peut observer clairement, que la concentration en éthanol ne varie pas en fonction du temps même en présence de l'irradiation UV. Ceci permet de conclure que la disparition de l'éthanol est bien due à la photocatalyse intrinsèque du papier liée à la présence de TiO₂.

Par ailleurs, il est à noter que pour chaque test de photodégradation de l'éthanol, un sous-produit est rapidement formé d'après les chromatogrammes GC-FID. Ce produit est identifié comme étant de l'éthanal (acétaldéhyde). La **Figure IV.3** représente un exemple de chromatogramme obtenu pour l'éthanol avec un temps de rétention de 2,96 min et le sous produit de dégradation (éthanal) avec un temps de rétention de 2,22 min.

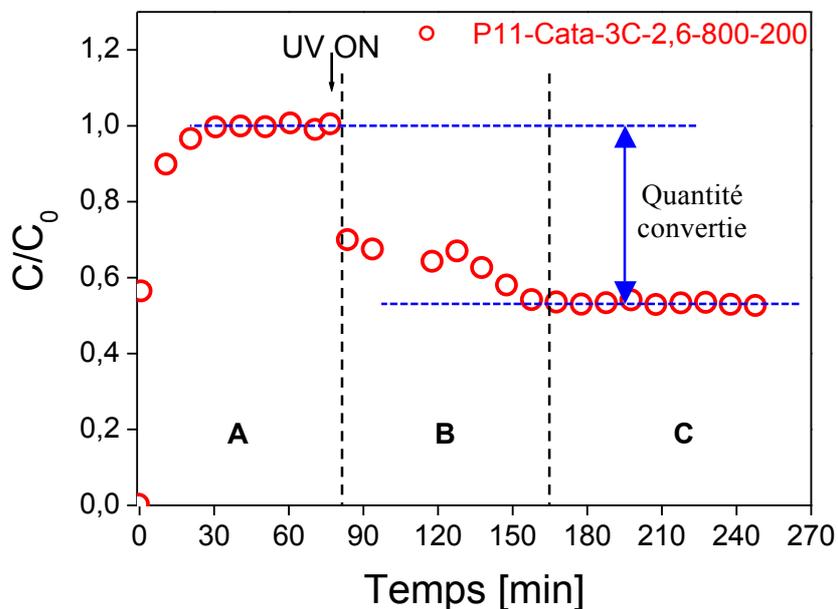


Figure IV.1. Evolution de C/C_0 en éthanol au cours des étapes d'adsorption (A), transitoire (B) et de stabilisation (C) dans un test d'activité photocatalytique standard d'éthanol ($C_0=50 \text{ mg.m}^{-3}$, débit = $500 \text{ ml(STP).min}^{-1}$) sur le papier P11-Cata-3C-2,6-800-200.

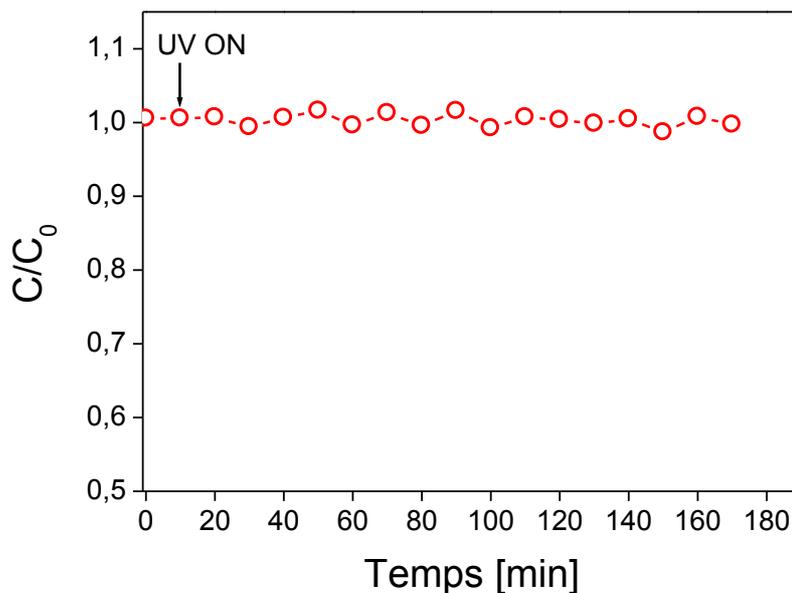


Figure IV.2. Evolution de C/C_0 en éthanol au cours de l'étape de dégradation photocatalytique pour $C_0=50 \text{ mg.m}^{-3}$ sur papier témoin (sans TiO₂/SiO₂).

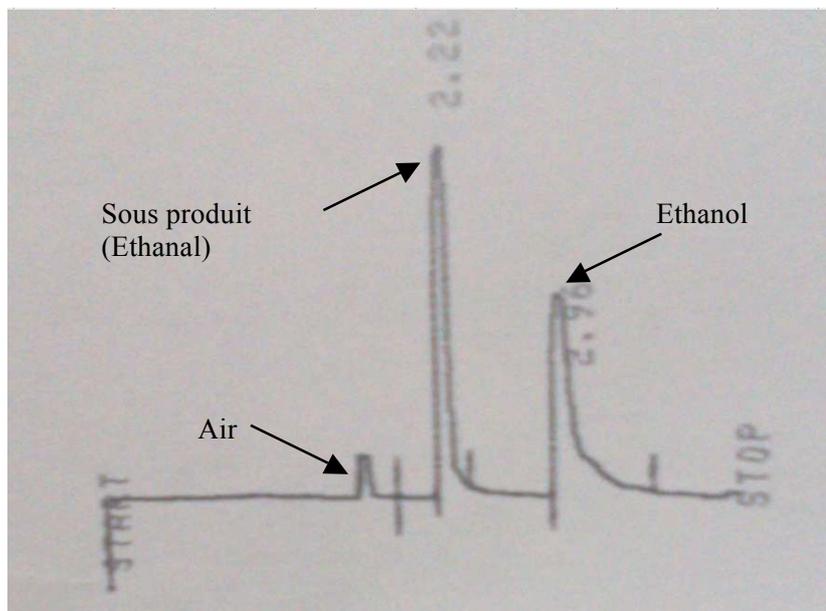


Figure IV.3. Exemple de chromatogramme obtenu pour l'éthanol et le sous produit de dégradation.

L'évolution en fonction du temps de la quantité d'éthanal (exprimée en aire chromatographique) est tracée sur la *Figure IV.4*. La concentration en sous produit est nulle jusqu'au moment où la lampe UV est mise en marche (temps = 160 min). Il apparaît alors un pic correspondant au début de la réaction photocatalytique. Enfin, la concentration de l'éthanal se stabilise lorsque le régime permanent est atteint.

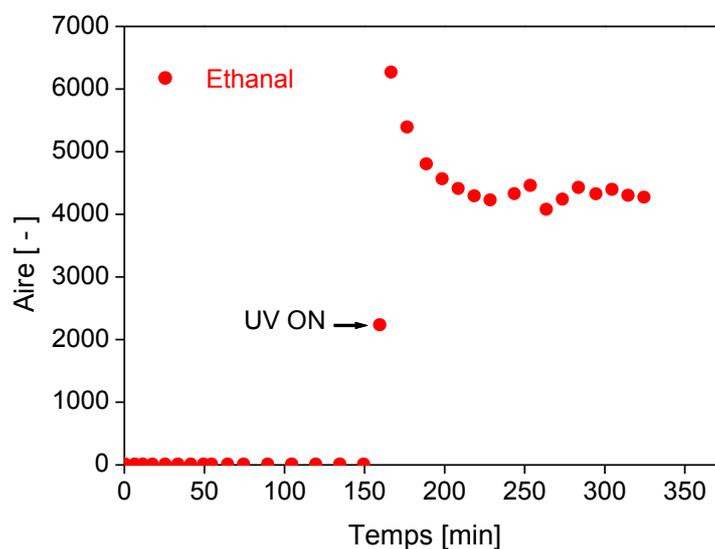
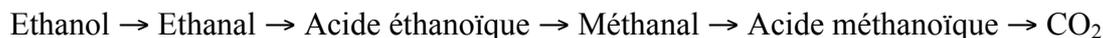


Figure IV.4. Evolution de l'aire du pic de l'éthanal en fonction du temps issu de la manipulation photocatalytique présentée dans la *Figure IV.1*.

Plusieurs auteurs ont étudié la photodégradation de l'éthanol en phase gaz [37,68,186], soulignant la formation de l'acétaldéhyde comme produit intermédiaire. Nimlos et al. [186], proposent les étapes suivantes lors de la photodégradation de l'éthanol en phase gaz :



Ces auteurs [187] ont également identifié des petites quantités de formiate de méthyle, formiate d'éthyle et acétate de méthyle. La formation d'esters a été également observée par d'autres auteurs [65,198-190] lors de la photodégradation des alcools ou des aldéhydes. Par la suite, seule la concentration en éthanol sera suivie et le taux de conversion mesuré en vue d'établir les performances photocatalytiques des supports élaborés.

IV.2. Influence des paramètres liés au système

IV.2.1 Influence de la concentration initiale d'éthanol

La Figure IV.5 regroupe l'évolution de la concentration de l'éthanol à la sortie du réacteur rapportée à la concentration à l'entrée lors de l'étape de dégradation photocatalytique sur le média papier P11-Cata-3C-800-200 pour différentes concentrations en éthanol (50, 68, 136, 150 et 200 mg.m⁻³) à débit constant égal à 500 ml.min⁻¹. D'après l'allure des courbes de la Figure IV.5, il est possible de les découper en deux parties bien distinctes :

- Le régime transitoire (généralement entre 0 et 60 min) où la concentration de l'éthanol à la sortie du réacteur décroît et,
- Le régime permanent où le rapport C/C_0 devient constant.

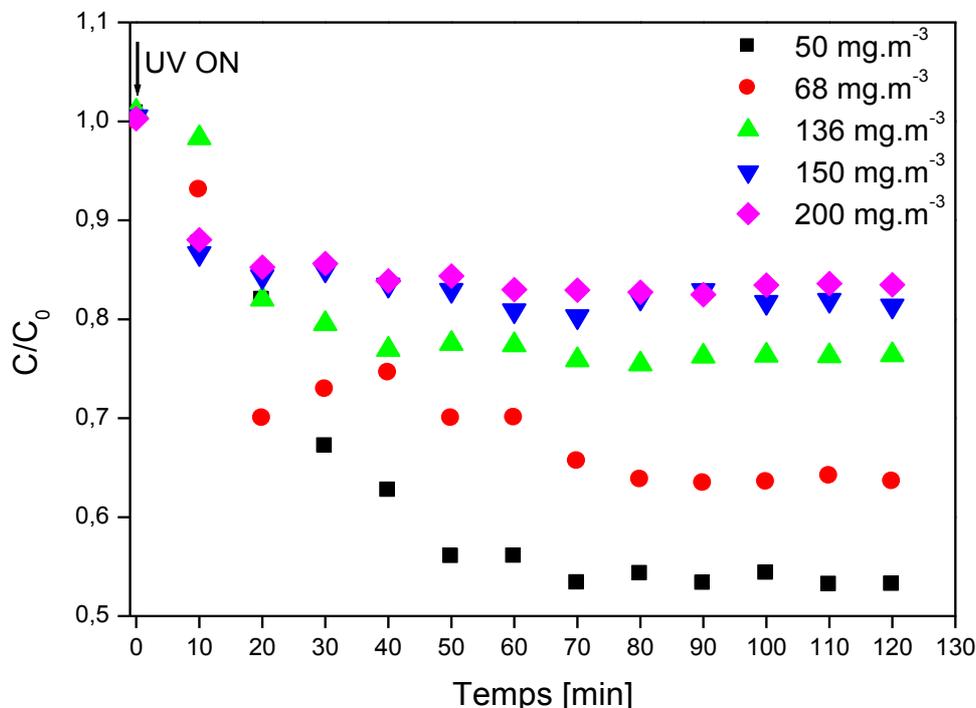


Figure IV.5. Influence de C_0 sur la photodégradation de l'éthanol sur papier P11-Cata-3C-2,6-800-200.

Sur la **Figure IV.5**, on peut observer clairement que lorsque la concentration d'éthanol dans le flux gazeux à l'entrée du réacteur augmente, la valeur du rapport C/C_0 à la sortie du réacteur en régime permanent augmente, la conversion mesurée étant logiquement diminuée. En effet, le rapport C/C_0 passe de 0,54 à 0,83 lorsque la concentration initiale en éthanol passe de 50 à 200 mg.m^{-3} . Les valeurs de conversion sont regroupées dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1. Taux de conversion de l'éthanol sur Papier P11-Cata-3C-2,6-800-200 en fonction de la concentration initiale d'éthanol

C_0 [mg.m^{-3}]	50	68	136	150	200
Taux de conversion X [%]	46	37	24	28	17

IV.2.2 Influence de l'intensité lumineuse

Le réacteur photocatalytique a été placé à plusieurs distances de la lampe à vapeur de mercure haute pression (Philips HPK 125W) afin de faire varier l'intensité lumineuse reçue par le papier photocatalytique (média) placé dans le réacteur. Les photons, irradiant le papier, traversent donc deux couches de pyrex et une distance lampe/réacteur bien définie. Le **Tableau IV.2** représente l'intensité lumineuse, mesurée sous irradiation à 365 nm, reçue par le photocatalyseur suivant la distance entre le réacteur et la lampe UV.

Tableau IV.2. Variation de l'intensité lumineuse reçue par le papier en fonction de la distance de réacteur de la lampe HPK 125.

Distance entre le support photocatalytique et la lampe UV [cm]	Intensité lumineuse sur la surface du papier [mW.cm^{-2}]	Code de l'intensité [-]
2	14,428	I_1
3	12,578	I_2
5	10,444	I_3
6	6,452	I_4
8	2,537	I_5

L'influence de l'intensité lumineuse sur le taux de conversion a été également étudiée en utilisant le papier P11-Cata-3C-2,6-800-200 comme référence. La **Figure IV.6** représente la variation du taux de conversion d'éthanol en fonction de l'intensité lumineuse pour des concentrations initiales d'éthanol de 30 et 50 mg.m^{-3} et pour un débit de 500 ml.min^{-1} . D'après cette figure, on constate une augmentation presque linéaire du taux de conversion avec l'intensité lumineuse indépendamment de la concentration initiale de 7 à 56% et de 3 à 46% pour une concentration initiale égale à 30 mg.m^{-3} et 50 mg.m^{-3} respectivement. Afin d'augmenter le taux de conversion, il semble donc nécessaire d'augmenter l'intensité lumineuse sur le papier. Aux faibles intensités lumineuses (2 à 4 mW.cm^{-2}), ordre de grandeur classiquement rencontré dans la littérature (**Tableau I.2**), l'activité photocatalytique est presque négligeable probablement à cause

d'une faible pénétration des rayons UV dans l'épaisseur du papier. Afin que notre papier montre une activité photocatalytique, il est donc nécessaire d'augmenter l'intensité UV jusqu'à la valeur I_1 de $14,428 \text{ mW.cm}^{-2}$.

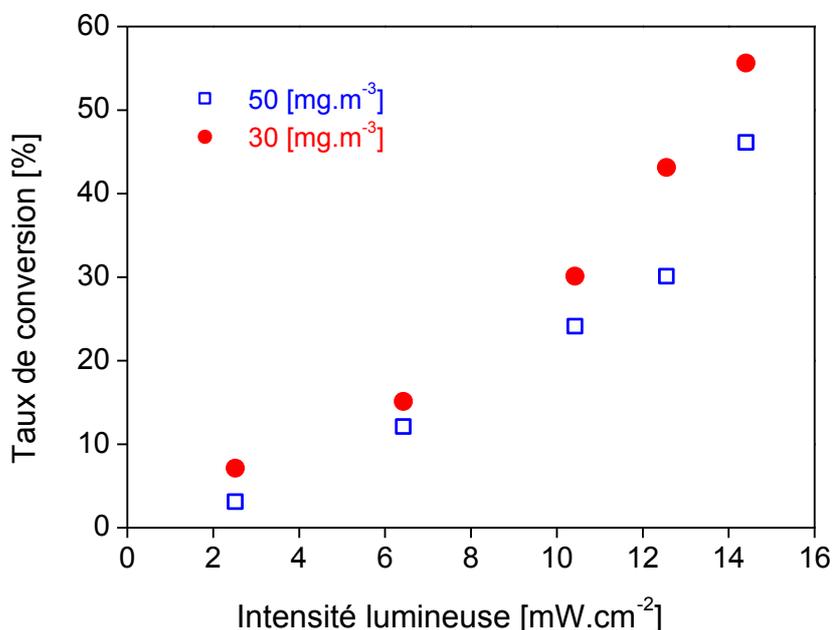


Figure IV.6. Evolution du taux de conversion de l'éthanol en fonction de l'intensité lumineuse pour deux valeurs différentes de concentration initiales d'éthanol.

IV.2.3 Influence de la vitesse de passage

La vitesse de passage de l'éthanol à travers le support photocatalytique a été étudiée afin de déterminer son influence sur le taux de conversion. Les résultats sont présentés dans le **Tableau IV.3**. D'après ces résultats, le temps de passage de l'éthanol au sein du réacteur a une influence remarquable et considérable sur le taux de conversion de l'effluent. En effet, pour une vitesse superficielle faible de $0,22 \text{ cm.s}^{-1}$, ce qui entraîne un temps de contact entre les molécules et le catalyseur long égale à $0,2 \text{ s}$, la conversion de l'éthanol est complète. Cependant, lorsque la vitesse superficielle augmente et par conséquent le temps de résidence diminue, le taux de conversion diminue.

Tableau IV.3. Taux de conversion d'éthanol pour différentes vitesses de passage sur le papier P11-Cata-3C-2,6-800-200 pour $C_0=68 \text{ mg.m}^{-3}$.

Débit [ml(STP).min^{-1}]	50	100	150	250	500	700
Vitesse de passage [cm.s^{-1}]	0,22	0,43	0,66	1,1	2,2	3,06
Taux de conversion [%]	100	60	44,70	40	30	22,30

IV.2.4 Influence du sens de l'écoulement – irradiation

Le réacteur utilisé dans cette étude a été conçu pour fonctionner en deux configurations différentes pour l'écoulement du flux gazeux par rapport à la direction de l'irradiation lumineuse. Cette dernière irradie uniquement la face du papier en vis-à-vis du hublot. Cependant, pour le flux gazeux, le sens d'écoulement peut être du cône vers le hublot (contre-courant par rapport au flux de photons) ou du hublot vers le cône (co-courant avec le flux de photons). Ces deux configurations sont schématisées sur la [Figure IV.7](#).

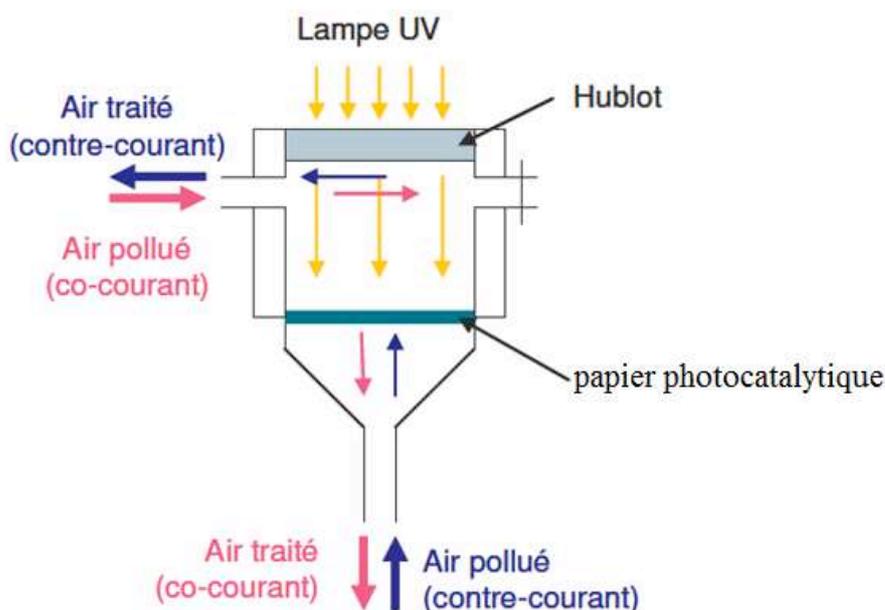


Figure IV.7. Représentation schématique des sens d'écoulement – irradiation [68]

Des taux de conversion similaires ([Tableau IV.4](#) et la [Figure IV.8](#)) sont obtenus quelle que soit la configuration employée. Aux incertitudes près, il est difficile de conclure sur une meilleure efficacité lorsque le flux de polluant rencontre tout d'abord la surface irradiée du papier. Ces résultats sont en accord avec le fait que, lorsque la lampe est allumée, la même quantité de catalyseur est activée et que les étapes d'adsorption et de réaction des composés à traiter avec le TiO_2 sont les mêmes quelle que soit la configuration du réacteur employée.

Tableau IV.4. Taux de conversion pour les deux types d'écoulement pour la dégradation de l'éthanol sur le papier P11-Cata-3C-2,6-800-200 avec un débit égal à $500 \text{ mL(STP).min}^{-1}$.

C_0 [mg.m^{-3}]	Taux de conversion [%]	
	Co-Courant	Contre-Courant
50	46,2	41,3
68	33,2	30,3

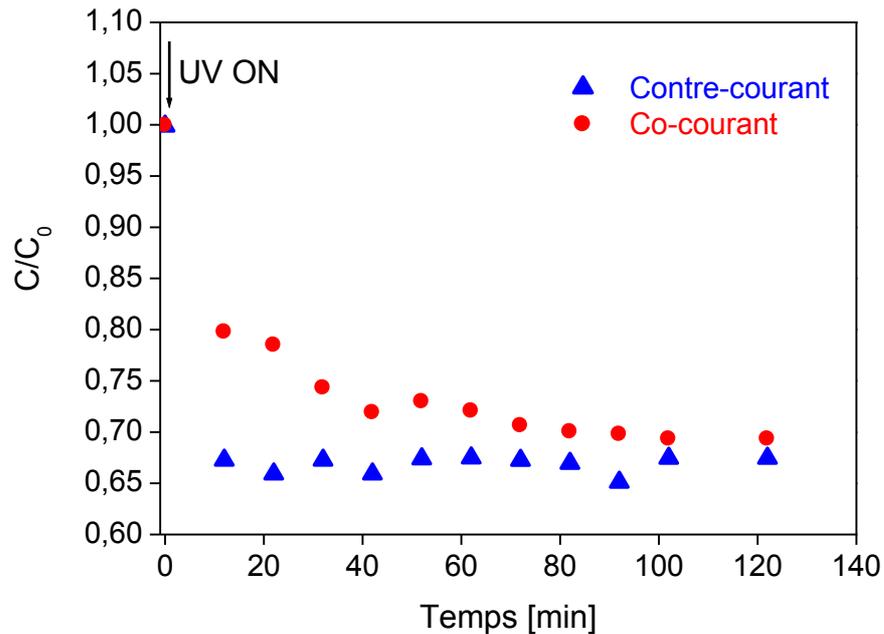


Figure IV.8. Evolution de la concentration d'éthanol lors de la dégradation photocatalytique pour $C_0=68 \text{ mg.m}^{-3}$ sur le même papier P11-Cata-3C-2,6-800-200 avec deux types de sens de circulation du gaz.

IV.3. Influence des paramètres liés à l'élaboration du support

Les différents supports élaborés ont été testés dans les conditions suivantes :

- une intensité I_1 de $14,428 \text{ mW.cm}^{-2}$,
- un écoulement à contre-courant
- un débit volumique de l'éthanol égale à 500 ml(STP)/min ,
- une concentration de 50 mg.m^{-3} d'éthanol.

IV.3.1 Influence de la température de cristallisation du TiO_2

Les supports photocatalytiques P11-Cata-3C-2,6-800-200 et P18-Cata-3C-2,6-450-200 ont été élaborés avec les photocatalyseurs Cata-3C-2,6-800 et Cata-3C-2,6-450 calcinés à 800°C et 450°C , respectivement. Les deux supports contiennent la même quantité de TiO_2 en masse (la charge composite ajouté dans les deux supports correspond à 4,8% de la masse totale) ou en terme de grammage $9,6 \text{ g.m}^{-2}$ en TiO_2 . L'activité photocatalytique de ces supports a été testée et est mise en évidence sur la **Figure IV.9**. D'après cette figure, le support P11-Cata-3C-2,6-800-200 montre une meilleure activité que le support P18-Cata-3C-2,6-450-200. Ceci s'explique par la différence de cristallinité de la phase TiO_2 dans les deux catalyseurs. Quelle que soit la concentration initiale d'éthanol (50 , 68 et 136 mg.m^{-3}), l'activité photocatalytique s'améliore avec le degré de cristallinité du TiO_2 (Voir Tableau IV.4). Des tendances analogues ont été obtenues lors de la dégradation de l'éthanol en utilisant les autres supports élaborés avec les catalyseurs Cata-1C-2,6-450, Cata-2C-2,6-450 et Cata-2C-1,6-450, calcinés les trois à 450°C , et

Cata-1C-2,6-800 7, Cata-2C-2,6-800 et Cata-2C-1,6-800, ces derniers calcinés à 800°C. Les résultats expérimentaux sont présentés dans les **Tableaux IV.5-IV.8** et sur les **Figures IV.10-IV.11**. Le débit d'éthanol a été fixé dans tous les cas à 500 ml(STP).min⁻¹.

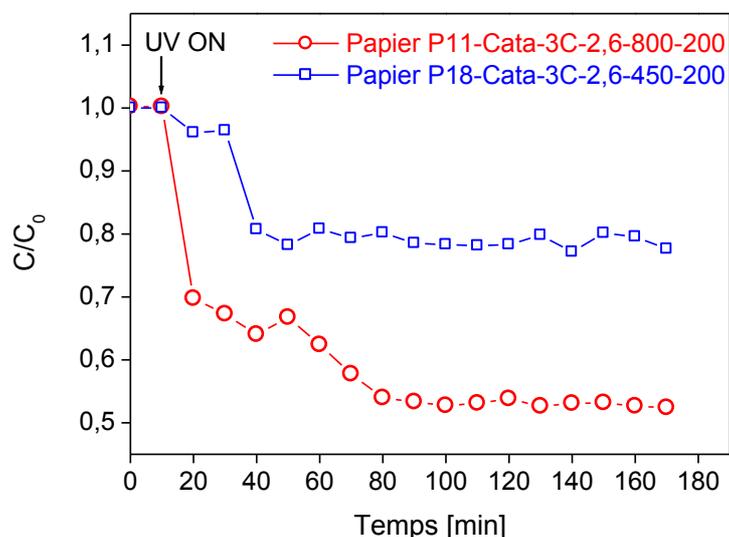


Figure IV.9. Evolution C/C_0 en éthanol au cours de la dégradation photocatalytique pour $C_0=50 \text{ mg.m}^{-3}$ sur les papiers P11-Cata-3C-2,6-800-200 et P18-Cata-3C-2,6-450-200.

IV.3.2 Influence de la quantité de TiO_2 dans la charge $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Les Tableaux suivant donnent les taux de conversion mesurés sur les supports P11 à P18.

Tableau IV.5. Taux de Conversion pour différentes valeurs de concentrations initiales en éthanol sur deux supports avec une teneur en TiO_2 de 4,8% en masse et une taille moyenne de particules de TiO_2 de 2,6 nm calciné à 450 et 800°C

Concentration en éthanol [mg.m^{-3}]	P18-Cata-3C-2,6-450-200 (450°C)	P11-Cata-3C-2,6-800-200 (800°C)
50	30,2	44
	29,5	47,8
	31,7	48
68	27,3	36,9
	22,5	35,2
	29,1	32,1
136	13,50	24
	10,2	25,6

Tableau IV.6. Taux de conversion pour différentes concentrations initiales d'éthanol sur deux supports avec une teneur en TiO₂ de 3,44% en masse et une taille moyenne de particules de TiO₂ de 2,6 nm calciné à 450 et 800°C

Concentration en éthanol [mg.m ⁻³]	P16-Cata-2C-2,6-450-200 (450°C)	P13-Cata-2C-2,6-800-200 (800°C)
50	23,6	39,3
	21,4	37,1
68	17,5	33,6
	16,5	32,8
	12,3	30,5
136	8,4	20,4

Tableau IV.7. Taux de conversion pour différentes concentrations initiales d'éthanol sur deux supports avec une teneur en TiO₂ de 1,7% et une taille moyenne de particules de TiO₂ de 2,6 nm calciné à 450 et 800°C

Concentration en éthanol [mg.m ⁻³]	P15-Cata-1C-2,6-450-200 (450°C)	P12-Cata-1C-2,6-800-200 (800°C)
50	19	26,8
68	10,7	23,3
136	5,2	12,4

Tableau IV.8. Taux de conversion pour différentes concentrations initiales d'éthanol sur deux supports élaborés avec une taille moyenne de TiO₂ de 1,6 nm, calciné à 450 et 800°C

Concentration en éthanol [mg.m ⁻³]	P17-Cata-2C-1,6-450-200 (450°C)	P14-Cata-2C-1,6-800-200 (800°C)
50	4,0	12,2
	5,8	11,8
68	3,6	9,2
136	2	6,3

Comme présenté dans le paragraphe III.1.2.2, la variation du nombre de dépôts de TiO₂ sur la silice conduit à différentes teneurs en TiO₂ dans les supports. Ainsi par exemple, les supports P12-Cata-1C-2,6-800-200, P13-Cata-2C-2,6-800-200 et P11-Cata-3C-2,6-800-200 ont le même grammage et la même teneur de composite TiO₂/SiO₂ dans la charge, environ 40%, mais pas la même quantité de TiO₂ vu que la teneur de celui-ci varie dans les catalyseurs Cata-1C-2,6-800, Cata-2C-800 et Cata-3C-800. En effet, les teneurs en TiO₂ dans ces supports sont, après une correction apportée par le calcul de la rétention de charge dans les supports, respectivement de 1,7%, 3,4% et 4,8% par rapport à la masse totale de support. L'activité photocatalytique de ces supports est représentée dans la **Figure IV.10**. D'après cette figure, le support P11-Cata-3C-2,6-800-200 présente la meilleure activité photocatalytique par rapport à celle des supports P12-Cata-1C-2,6-800-200, P13-Cata-2C-2,6-800-200. L'activité photocatalytique augmente donc avec le nombre de dépôts de TiO₂ sur la silice.

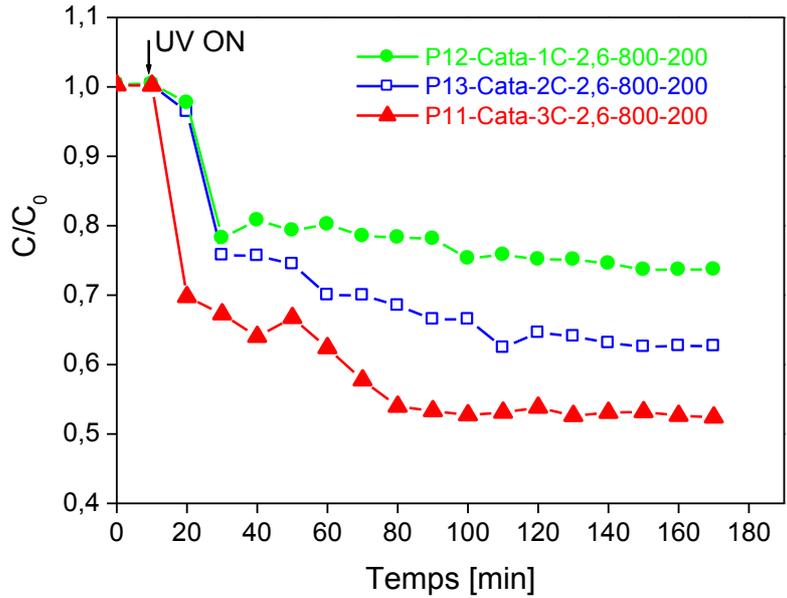


Figure IV.10. Evolution de C/C_0 en d'éthanol lors de la dégradation photocatalytique pour $C_0=50 \text{ mg.m}^{-3}$ sur les supports P11-Cata-3C-2,6-800-200, P12-Cata-1C-2,6-800-200 et P13-Cata-2C-2,6-800-200.

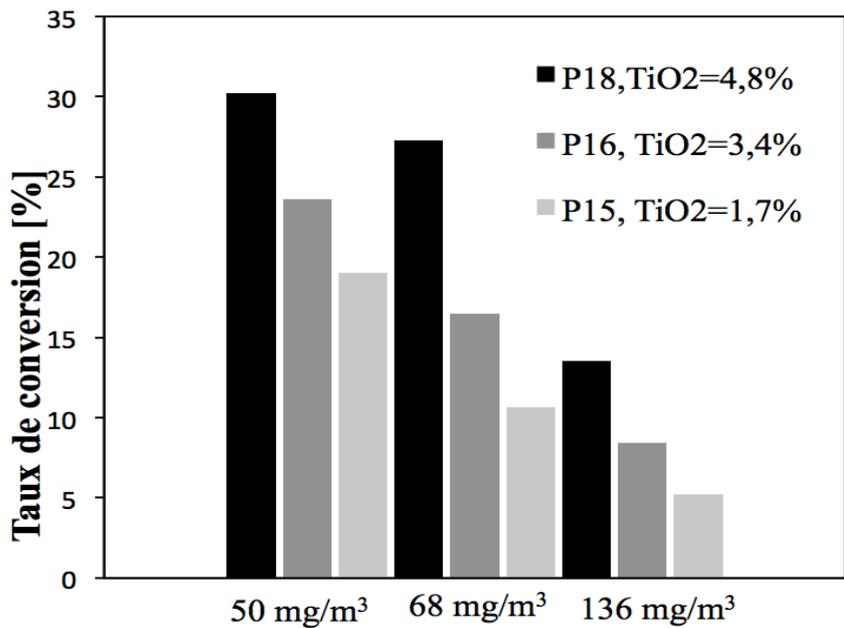


Figure IV.11. Evolution de taux de conversion en fonction de la teneur en TiO_2 dans le support pour de température de calcination égale à 450°C .

IV.3.3 Influence de la face du support

Les deux faces du support, appelées face toile et face feutre suivant le protocole de fabrication du papier, ont été testées dans le but de vérifier la bonne dispersion de la charge dans l'épaisseur et de déterminer si une des faces est plus active que l'autre. La Figure IV.13 montre l'évolution de la concentration d'éthanol à la sortie de réacteur rapportée à la concentration à

l'entrée lors de l'étape de dégradation photocatalytique sur le support P11-Cata-3C-2,6-800-200 pour les faces toile et feutre. D'après les résultats obtenus, quelle que soit la face utilisée, le taux de conversion en éthanol ne montre pas de différence significative (46,2% pour la face feutre vs. 44,0% pour la face toile). Ceci peut être expliqué par la bonne homogénéité de la charge $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ dans l'épaisseur de support. Ce résultat est confirmé par l'image MEB présentée dans la [Figure III.17](#).

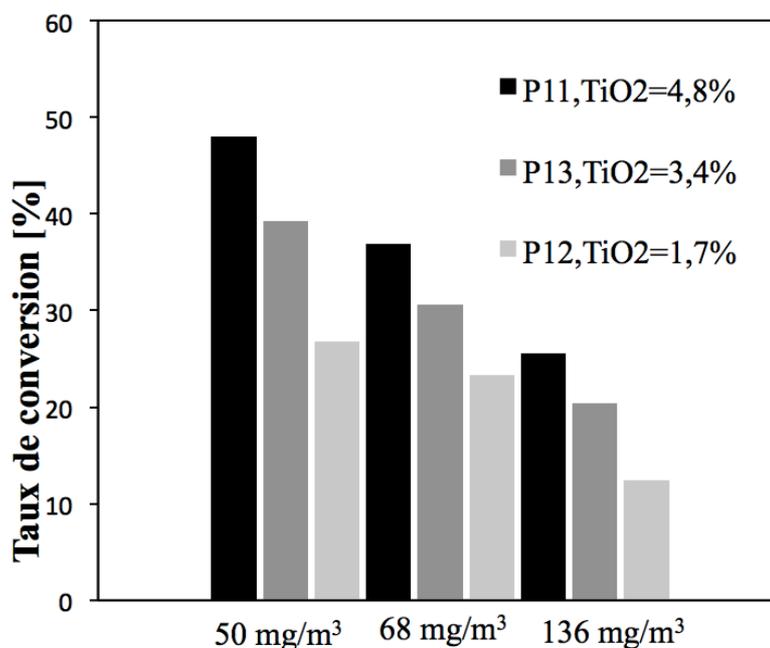


Figure IV.12. Evolution du taux de conversion en fonction de la teneur en TiO_2 dans le support pour une température de calcination égale à 800°C .

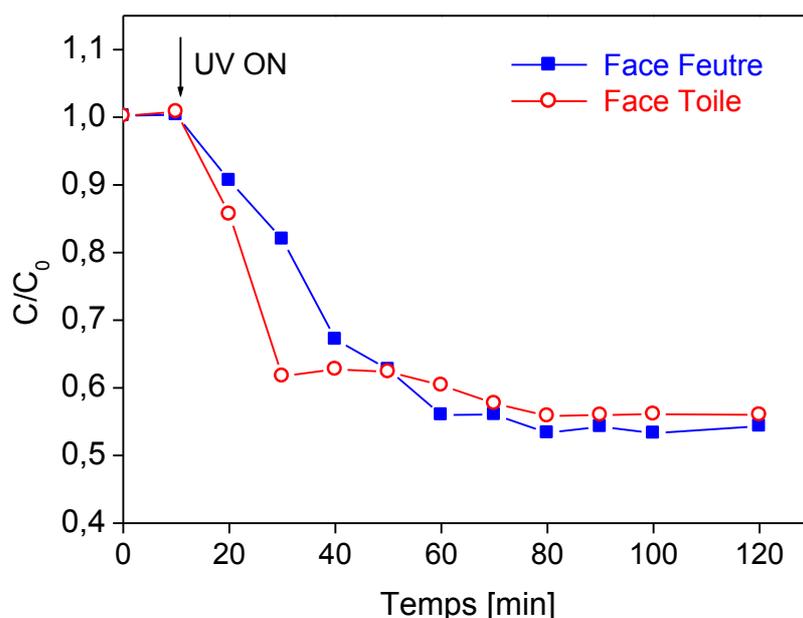


Figure IV.13. Evolution de la concentration d'éthanol lors de la dégradation photocatalytique pour $C_0=50 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ sur le support P11-Cata-3C-2,6-800-200 pour les faces feutre et toile.

IV.3.4 Test d'homogénéité du support photocatalytique élaboré

Trois échantillons ont été découpés dans le même support pour en étudier l'homogénéité. Les résultats en termes d'activité photocatalytique sont présentés dans la **Figure IV.14** avec les taux de conversion respectifs. Les échantillons Ech.01 et Ech.02 dégradent l'éthanol de la même façon montrant une activité photocatalytique comparable. Cependant, l'échantillon Ech.03 montre un plus faible taux de conversion. Cette différence d'activité peut être attribuée à la différence de masses de la charge $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ présente dans les échantillons découpés. En effet, lors de la formation de la formette, il n'est pas possible de disperser uniformément la charge sur toute sa surface. De plus l'ajout d'agent de rétention de (CPAM) provoque une floculation des particules de la charge, ce qui génère de grands agrégats non homogènes en quantité et en taille et qui seront, par la suite, situés dans différentes zones du support. Le support photocatalytique n'est donc pas rigoureusement homogène. C'est un des points faibles qu'il faudra certainement améliorer pour pouvoir envisager une utilisation à plus grande échelle du photocatalyseur élaboré.

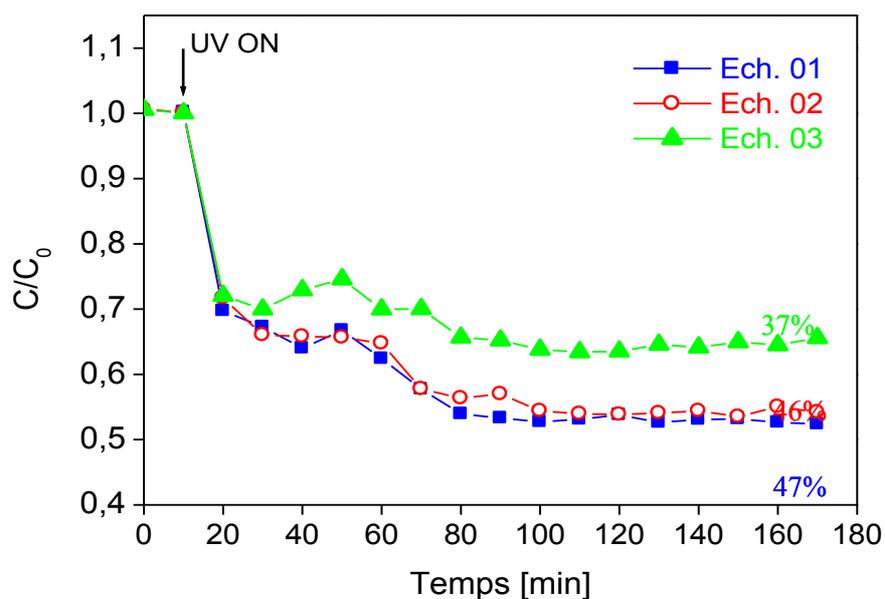


Figure IV.14. Evolution de la concentration d'éthanol lors de la dégradation photocatalytique pour $C_0=50 \text{ mg.m}^{-3}$ sur trois échantillons découpés du support P11-Cata-3C-800-200.

Par la suite, les échantillons utilisés sont soigneusement choisis sur la formette charge en évitant tous agglomérats afin d'avoir des échantillons représentatifs des papiers et reproductible. Les taux de conversion moyens sont calculés sur les résultats les plus proches.

IV.3.5 Influence de grammage du support

Classiquement le grammage utilisé dans la littérature est compris entre 60 et 100 g.m^{-2} . Dans notre cas, nous avons présenté, les tests photocatalytiques réalisés sur des supports papier dont le

grammage est égal à 200 g.m⁻². Par ailleurs, les fibres très raffinées, degré Schopper-Riegler (°SR) très élevé conduisent à des papiers dont le degré de vide (porosité) est très faible. D'après Fukahori et al. [138], le degré de vide obtenu dans des papiers à des faibles valeurs de raffinage améliore l'activité photocatalytique. Suite à ce travail, nous avons décidé de tester l'influence du grammage du papier et du degré Schopper-Riegler sur l'activité photocatalytique. Dans ce but, les supports P1-Cata-3C-2,6-800-60 et P5-Cata-3C-800-100 de grammage de 60 et 100 g.m⁻² et de teneur en TiO₂ égale à 1,6 et 1,3% en masse, respectivement, ont été fabriqués. Ces grammages et teneurs en TiO₂ sont équivalents à ceux des travaux publiés par Matsubara et al. [62] et Ko et al. [139]. Les caractéristiques de ces supports sont présentés dans le **Tableau IV.9** ainsi que les taux de conversion d'éthanol obtenus.

Tableau IV.9. Caractérisation des différents supports photocatalytiques fabriqués à des faibles grammages, ainsi que le taux de conversion d'éthanol obtenu pour C₀=50 mg.m⁻³ et q=500 ml(STP).min⁻¹

Référence papier	Grammage [g.m ⁻²]	Degré de raffinage [°SR]	% de charge (TiO ₂ /SiO ₂)	% TiO ₂	Perméabilité [ml.min ⁻¹]	Taux de conversion [%]
P1-Cata-3C-2,6-800-60	60	28	12,5	1,6	1384 ± 1	22
P5-Cata-3C-2,6-800-100	100	28	10	1,3	1837 ± 2	21
P11-Cata-3C-2,6-800-200	200	37	40	4,8	330 ± 2	44

D'après le **Tableau IV.9**, il semble clair que le taux de conversion de l'éthanol ne dépend pas de la perméabilité du photocatalyseur, mais plutôt de sa teneur en TiO₂. Les taux de conversion pour les supports de grammage et de teneur de charge similaire à ceux de la littérature restent très faibles par rapport à celui obtenu pour le support P11-Cata-3C-2,6-800-200. Ceci, peut-être interprété par la forte teneur en TiO₂ dans celui-ci (4,8%).

IV.3.6 Désactivation du support photocatalytique

Afin d'évaluer la possible désactivation, au cours de la photocatalyse des supports élaborés, deux tests photocatalytiques consécutifs ont été réalisés en utilisant l'échantillon P11-Cata-3C-2,6-800-200 (voir la **Figure IV.15**). Lors de la première expérience, le taux de conversion pendant le régime stationnaire était de l'ordre de 46,9%. A la fin de cette période la lampe UV est éteinte, le rapport C/C₀ augmente pour atteindre à nouveau la saturation. Une fois le rapport stable et égal à un, la lampe UV est mise à nouveau en fonctionnement. Au cours de cette deuxième étape de dégradation, le taux de conversion est de 35,0%. L'écart entre les taux de conversion suggère une désactivation partielle du support entre deux cycles photocatalytiques. Cette désactivation peut être attribuée à l'adsorption d'un photoproduit (l'éthanal probablement),

occupant ainsi une partie des sites actifs du TiO₂. Cette hypothèse a été avancée par plusieurs auteurs en étudiant différents polluants [40, 64].

Par ailleurs, on a remarqué qu'un échantillon de support testé et laissé à l'air ambiant pendant deux jours préserve son activité photocatalytique lors d'une nouvelle utilisation dans des conditions expérimentales analogues. Cette observation s'explique par la désorption du sous-produit en contact direct avec l'atmosphère libérant ainsi les sites actifs. Cette interprétation est en cohérence avec les travaux de Nguyen [64], où la réversibilité de la désactivation du papier Ahlstrom a été vérifiée sous purge d'air et irradiation UV après les tests photocatalytiques.

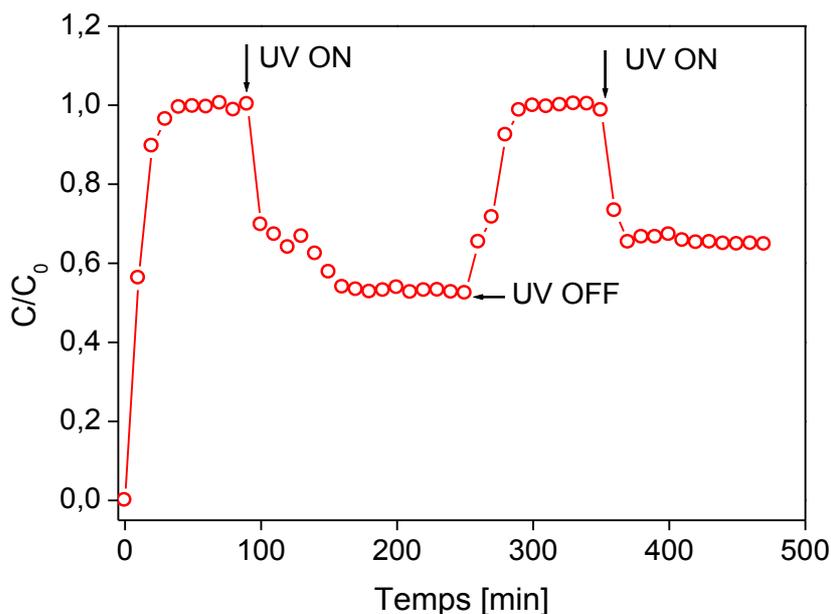


Figure IV.15. Evolution de C/C_0 en éthanol lors des étapes d'adsorption et de dégradation photocatalytique pour $C_0=50 \text{ mg.m}^{-3}$ sur support P11-Cata-3C-2,6-800-200 pour tester l'inactivité de catalyseur

IV.3.7 Test de vieillissement accéléré

Des tests de vieillissement accéléré des supports ont été réalisés par exposition à la lumière UV ($\lambda = 360 \text{ nm}$) sur l'appareil Xenotest 150 Système Cassalla pour différentes durée d'exposition. Dans ces tests, le temps d'exposition à forte irradiation UV apporte une indication quantitative de la vie des supports soumis à la radiation environnante.

Le **Tableau IV.10** montre les activités photocatalytiques obtenues, ainsi que les résultats des tests de blancheur R457, sur le support P11-Cata-3C-2,6-800-200 traité pendant 18, 24 et 48 h à la lumière UV. Le support photocatalytique ne perd pas sa couleur blanche malgré les longues durées d'exposition aux rayons UV de 18 et 24 h. Cependant, une exposition à 48 h provoque une légère coloration jaune se traduisant par une baisse du degré de blancheur R457.

Le TiO₂ contenu dans le support est sensible à la lumière et absorbe les radiations ultraviolettes, il entraîne la création de radicaux dans la chaîne polymère (la cellulose) et donc la

dégradation du matériau par rupture des liaisons covalentes. Une oxydation partielle de la cellulose par le TiO₂ sous irradiation UV est donc observée. Une fragilisation du support a été visualisée après 48 h d'exposition. Ces observations sont liées à une diminution remarquable de l'activité photocatalytique du support pouvant être attribuée à l'empoisonnement du TiO₂ par une molécule de la transformation de lignine par processus chimique, sur les sites actifs. Cette désactivation reste probablement réversible comme démontré dans le paragraphe IV.11. Le support perd néanmoins ses propriétés mécaniques.

Tableau IV.10. Evolution du taux de conversion et du degré de blancheur du support photocatalytique P11-Cata-3C-2,6-800-200 avec le temps d'exposition à la radiation UV ($C_0=50 \text{ mg.m}^{-3}$, $q=500 \text{ ml(STP)/min}$)

Temps d'exposition [h]	Taux de conversion [%]	Degré de Blancheur R457
0	49	87,96
18	32	85,26
24	30	83,40
48	21	79,78

IV.4. Comparaison ente le support élaboré et le papier Ahlstrom BR048-75

Il est important de déterminer l'efficacité de support photocatalytique élaboré par rapport à d'autres papiers soit du même type (dans la masse) soit de type couché. Dans ce but, nous nous sommes procuré du papier commercial Ahlstrom BR048-75. La **Figure IV.16** compare l'activité de ce support à celle du support P11-Cata-3C-2,6-800-200 dans les mêmes conditions expérimentales (intensité lumineuse, débit, concentration). La dégradation de l'éthanol est nettement supérieure dans le cas du papier Ahlstrom, montrant un taux de conversion d'environ 75% par rapport au 47% avec le support élaboré dans nos travaux. Cette différence d'activité peut être attribuée à plusieurs aspects. D'une part, le grammage en TiO₂ dans le papier Ahlstrom est de 18 g.m^{-2} , tandis que celui du support P11-Cata-3C-2,6-800-200 est de $9,6 \text{ g.m}^{-2}$. D'autre part, même si la charge en TiO₂ pour les deux papiers est comparable, elle se trouve localisée préférentiellement en surface sur le papier Ahlstrom, alors qu'elle est distribuée dans toute la masse pour le support P11-Cata-3C-2,6-800-200. Ce deuxième aspect est probablement à l'origine d'une plus faible interaction entre la lumière UV et le TiO₂ dans le support élaboré. Cet aspect sera abordé spécifiquement dans le chapitre suivant.

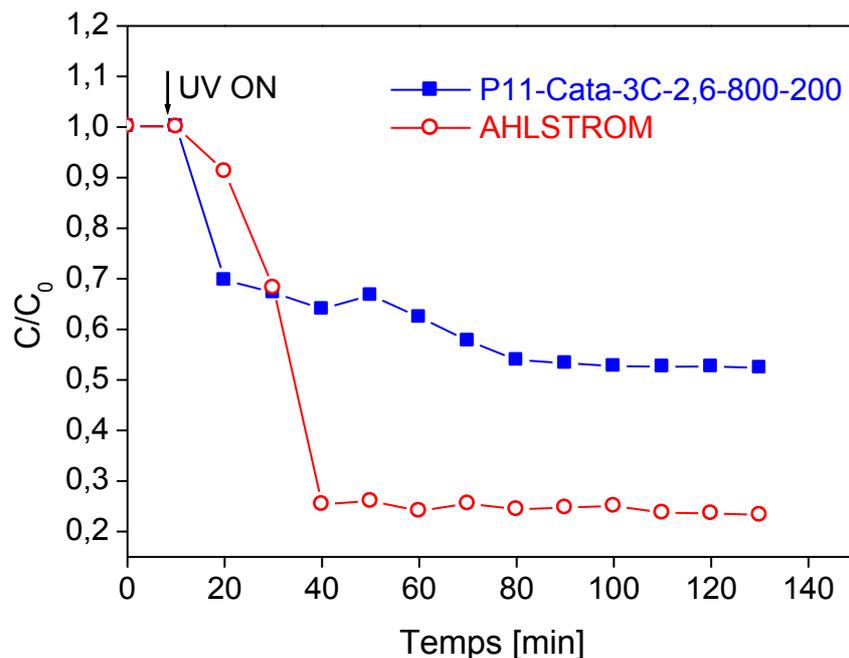


Figure IV.16. Evolution de la concentration d'éthanol lors de la dégradation photocatalytique pour $C_0=50 \text{ mg.m}^{-3}$ et débit de $500 \text{ ml(STP).min}^{-1}$ sur les supports P11-Cata-3C-2,6-800-200 et Ahlstrom BR 1048-075.

IV.5. Conclusions du chapitre

Nous avons présenté dans ce chapitre les performances photocatalytiques des différents supports préparés et conçus dans ce travail. L'utilisation de la silice creuse comme support du TiO_2 permet d'atteindre de très bons taux de rétention de la charge dans le papier, mais les faibles teneurs en TiO_2 du composite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ forcent à l'utilisation de fortes charges dans le papier. Ceci se traduit par le blocage du passage de flux lumineux dans toute l'épaisseur de papier, ce qui pénalise l'activité du photocatalyseur. L'utilisation d'un faible grammage et d'une faible teneur de charge dans le papier permet de corriger ce problème mais affecte négativement la quantité de TiO_2 retenue. Les papiers préparés montrent toutefois une activité stable quoique plus faible que celle de papier commercial Ahlstrom.

Chapitre V. Modélisation de la cinétique du réacteur de photocatalytique

Chapitre V. Modélisation de la cinétique du réacteur de photocatalytique	132
V.1. Influence de la dispersion de la masse de TiO ₂ dans l'épaisseur sur l'activité photocatalytique	136
V.2. Mesure de l'intensité lumineuse traversant le papier	138
V.3. Modélisation du papier photocatalytique	143
V.3.1. Analyse du réacteur photocatalytique vide.....	143
V.3.2. Détermination de la porosité des papiers.....	144
V.3.3. Régime d'écoulement dans le papier photocatalytique	145
V.4. Modélisation du papier photocatalytique en régime permanent.....	146
V.4.1. Réacteur photocatalytique assimilé à un réacteur parfaitement agité (RPAC).....	147
V.4.2. Réacteur photocatalytique assimilé à un réacteur piston (FP)	148
V.4.3. Réacteur photocatalytique assimilé à un réacteur piston + dispersion axiale	149
V.4.4. Identification des paramètres cinétiques.....	152
V.5. Présentation des résultats de modélisation	153
V.5.1 Réacteurs idéaux RPAC et RP	153
V.5.1.1. Réacteur piston (RP).....	153
V.5.1.2. Réacteur parfaitement agité (RPAC)	153
V.5.2. Réacteurs RP avec dispersion axiale	155
V.5.2.1. Profil de concentration dans le réacteur	156
V.5.2.2. Influence du flux diffusif.....	159
V.5.2.3. Evolution de la vitesse de réaction dans l'épaisseur des papiers	160
V.5.2.4. Influence de la vitesse de passage.....	160
V.5.2.5. Influence de l'épaisseur du papier	161
V.5.2.6. Influence du sens écoulement-irradiation	162
V.6. Conclusions	163

Dans le chapitre IV, les papiers photocatalytiques élaborés ont été testés afin d'en évaluer les performances dans la dégradation de l'éthanol. Nous avons conclu que leur activité, bien que remarquable, restait plus faible par rapport à celle du papier Ahlstrom. Nous avons évoqué comme hypothèses pour justifier ces différences d'activité la présence d'une plus faible pénétration de la radiation dans l'épaisseur des papiers, ainsi qu'un plus faible grammage en TiO_2 des premiers.

Afin de mieux comprendre la performance de notre papier, nous montrons dans ce chapitre une étude de modélisation complète. On présentera tout d'abord l'influence de la dispersion de la masse de TiO_2 dans l'épaisseur sur l'activité photocatalytique. Ensuite, nous présentons un modèle de pénétration de la lumière dans les papiers, puis, une analyse du système réactionnel (réacteur + papier) sera présenté, qui sera suivie de la modélisation de la cinétique et de l'hydrodynamique des papiers.

V.1. Influence de la dispersion de la masse de TiO_2 dans l'épaisseur sur l'activité photocatalytique

Une masse de TiO_2 (m_{TiO_2}) a été utilisée pour élaborer le papier P2-Cata-3C-2,6-800-80 de grammage de 80 g.m^{-2} (40% charge et 60% fibre). La même masse de TiO_2 a été incorporée pour fabriquer le papier P8-Cata-3C-2,6-800-160 de grammage de 160 g.m^{-2} (20% charge et 80% fibre). Les deux papiers contiennent donc la même teneur en TiO_2 (même grammage en TiO_2), mais cette masse est dispersée différemment dans l'épaisseur. Un troisième papier P9-Cata-3C-2,6-800-160 de grammage de 160 g.m^{-2} (40% charge et 60% fibre) contenant deux fois plus de TiO_2 ($2m_{\text{TiO}_2}$) a été également fabriqué. La [Figure V.1](#), représente un schéma descriptif de ce protocole expérimentale de fabrication de papiers papier. Un premier test photocatalytique de ces différents papiers élaborés a été fait pour dégrader l'éthanol de concentration 50 mg.m^{-3} , avec un débit de $500 \text{ ml(STP).min}^{-1}$. Les résultats de cette activité sont regroupés dans le [Tableau V.1](#) avec leurs caractéristiques:

Tableau V.1. Propriétés des trois papiers : P2-Cata-3C-2,6-800-80, P8-Cata-3C-2,6-800-160 et P9-Cata-3C-2,6-800-160 avec leurs taux de conversion

Papiers	Grammage [g.m^{-2}]	Grammage en TiO_2 [g.m^{-2}]	Masse de TiO_2 [mg]	% TiO_2	Epaisseur ϵ_{papier} [μm]	Taux de Conversion moyen X [%]
P2-Cata-3C-2,6-800-80	80	3,5	110	4,4	183	33
P8-Cata-3C-2,6-800-160	160	3,8	119,3	2,4	319	21
P9-Cata-3C-2,6-160	160	7,6	238,6	4,7	331	27

D'après le **Tableau V.1**, on remarque qu'il y a une légère différence de grammage et de masse en TiO_2 des papiers P2 et P9 bien que lors de la fabrication la même masse en TiO_2 ait été incorporée. Ceci est lié au taux de rétention de la charge dans les deux papiers. En ce qui concerne les deux papiers P8 et P9, il y a également une différence entre leurs épaisseurs, cet écart est attribué à la différence des rapports fibre/charge, ces deux composants n'ayant pas la même masse volumique, l'épaisseur des deux papiers est différente.

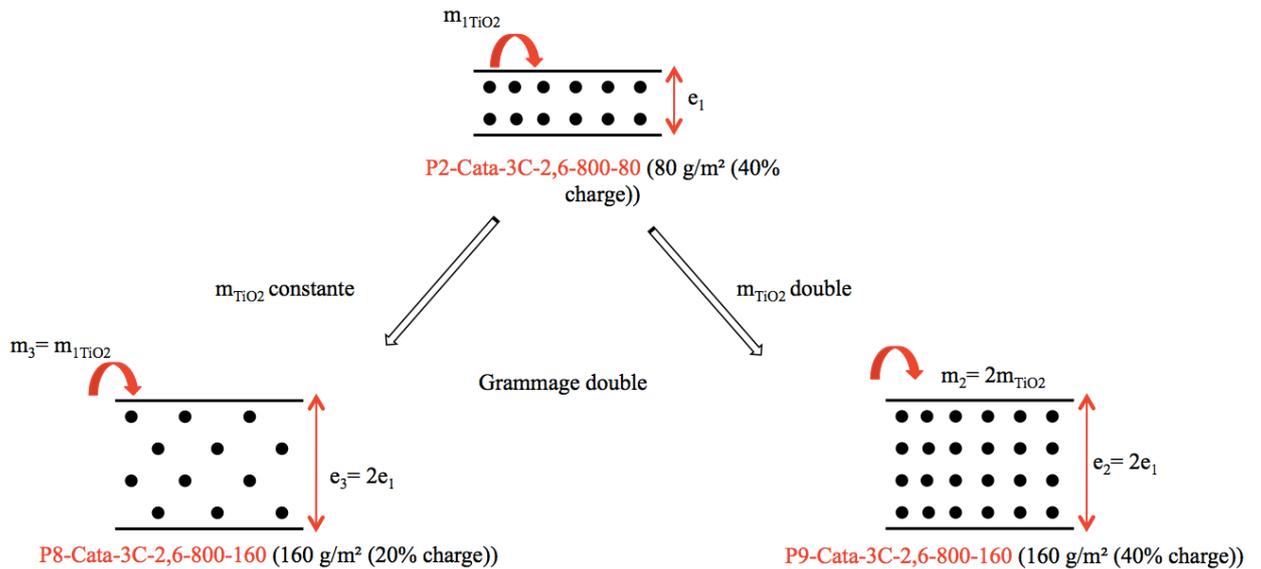


Figure V.1. Mode de préparation de dispersion de la masse de TiO_2 dans l'épaisseur de papier

En ce qui concerne les taux de conversion, d'après le **Tableau V.1**, le papier P2-Cata-3C-2,6-800-80 a donné la meilleure activité photocatalytique, son activité est proche à celle de P9-Cata-3C-2,6-800-160 malgré que ce dernier contient plus de TiO_2 (le double). Ceci, veut dire que la masse de TiO_2 dans le papier P9-Cata-3C-2,6-800-80 n'est pas totalement utilisée. Si on compare l'activité des deux papiers P2-Cata-3C-2,6-800-80 et P8-Cata-3C-2,6-800-160, qui contiennent la même masse de TiO_2 , c'est également le premier papier (P2-Cata-3C-2,6-800-80) qui a donné le meilleur taux de conversion. Ceci est dû au fait que la masse de TiO_2 (110 mg) est dispersée dans une épaisseur égale à 183 μm pour le papier P2-Cata-3C-2,6-800-80, et dans 319 μm pour le P8-Cata-3C-2,6-800-160.

Donc d'après ces résultats, pour avoir une meilleure activité photocatalytique, il faut que le TiO_2 soit concentré dans une certaine épaisseur.

La même procédure a été adaptée pour élaborer trois autres papiers de grammage plus élevé, les résultats de l'activité photocatalytique, présentés dans le **Tableau V.2**, suivent le même raisonnement que ceux présentés dans le **Tableau V.1**. Le **Tableau V.2** regroupe les propriétés de ces papiers élaborés avec leur taux de conversion.

D'après ces résultats, il est possible de dire, que les forts grammages de papier ou encore la forte masse de TiO_2 ne donne pas forcément une meilleure activité photocatalytique.

Tableau V.2. Propriétés des trois papiers : P6-C10-100, P10-C10-200 et P11-C10-200 avec leurs taux de conversion

Papiers	Grammage [g.m ⁻²]	Grammage en TiO ₂ [g.m ⁻²]	Masse de TiO ₂ [mg]	% TiO ₂	Epaisseur ϵ_{papier} [μm]	Taux de Conversion moyen X [%]
P6-Cata-3C-2,6-800-100	100	4,5	141,3	4,45	209	29
P10-Cata-3C-2,6-800-200	200	5,2	163,3	2,6	405	24
P11-Cata-3C-2,6-800-200	200	9,6	301,4	4,8	421	27

V.2. Mesure de l'intensité lumineuse traversant le papier

Afin de caractériser la facilité de pénétration de la radiation UV à travers nos supports, nous avons mesuré à l'aide d'un radiomètre, l'intensité lumineuse traversant les papiers utilisant une intensité lumineuse à la surface du papier, I_0 , égale à 12,578 mW.cm⁻². Ces mesures ont été réalisées en plaçant le capteur du radiomètre au dessous de chaque papier, chacun étant placé dans le réacteur photocatalytique. Les résultats obtenus sont résumés dans le **Tableau V.3**. On constate les très faibles intensités reçues par le capteur, celles-ci étant même pratiquement nulles dans le cas de papier à fort grammage et forte teneur de charge de TiO₂.

Tableau V.3. Mesure de l'intensité lumineuse traversant les papiers P2-Cata-3C-2,6-800-80, P8-Cata-3C-2,6-800-160, P9-Cata-3C-2,6-800-160, P6-Cata-3C-2,6-800-100, P10-Cata-3C-2,6-800-200 et P11-Cata-3C-2,6-800-200

Papiers	Grammage [g.m ⁻²]	Composition	I_t [mW.cm ⁻²]
P2-Cata-3C-2,6-800-80	80	60% fibre + 40% charge (TiO ₂ /SiO ₂)	0,091
P8-Cata-3C-2,6-800-160	160	80% fibre + 20% charge (TiO ₂ /SiO ₂)	0,004
P9-Cata-3C-2,6-800-160	160	60% fibre + 40% charge (TiO ₂ /SiO ₂)	0
P6-Cata-3C-2,6-800-100	100	60% fibre + 40% charge (TiO ₂ /SiO ₂)	0,022
P10-Cata-3C-2,6-800-200	200	80% fibre + 20% charge (TiO ₂ /SiO ₂)	0
P11-Cata-3C-2,6-800-200	200	60% fibre + 40% charge (TiO ₂ /SiO ₂)	0

Compte tenu de ces résultats, nous avons décidé de modéliser le niveau maximal de pénétration des rayons UV à travers les papiers. Dans ce but, le modèle de Kubelka-Munk a été choisi tout en considérant le papier comme un milieu diffusant. Ce modèle permet de lier le coefficient d'absorption de la lumière K (fraction du flux lumineux absorbé) avec le coefficient

de diffusion S (fraction de flux lumineux diffusée) [191]. On considère une épaisseur de papier L avec un facteur de transmission T :

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (\text{V.1})$$

où I_t est l'intensité lumineuse au fond du papier.

Le modèle est développé prenant comme hypothèses la présence de deux flux lumineux en sens opposés dans un milieu homogène : (1) le flux lumineux descendant, I , et (2) le flux lumineux ascendant réfléchi par le plan intermédiaire des papiers, J . Si l'on prend un modèle de pénétration de la lumière uniaxiale dans la direction x (direction de l'épaisseur), ces flux sont fonction exclusivement de la position x . La **Figure V.2** montre un schéma des différents flux.

Pour un élément d'épaisseur dx , le bilan radiatif des flux traversant une couche infinitésimale dans la position x permet de générer un système de deux équations différentielles linéaires à coefficients constants. La traversée de la couche infinitésimale s'accompagne d'une variation du flux $J(x)$ par des quantités $KJ(x)$ et $SJ(x)$ liées, respectivement, à l'absorption et à la diffusion, et par la quantité $SI(x)$ correspondante à la fraction du flux $I(x)$ diffusée lors du passage de la couche d'épaisseur dx . Le même raisonnement s'applique pour le flux $I(x)$ en faisant attention à l'orientation de l'axe x . Le système d'équations différentielles obtenu est ainsi le suivant [192]

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dI(x)}{dx} = (K + S)I(x) - SJ(x) \\ \frac{dJ(x)}{dx} = -(K + S)J(x) - SI(x) \end{array} \right. \quad (\text{V.2})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dI(x)}{dx} = (K + S)I(x) - SJ(x) \\ \frac{dJ(x)}{dx} = -(K + S)J(x) - SI(x) \end{array} \right. \quad (\text{V.3})$$

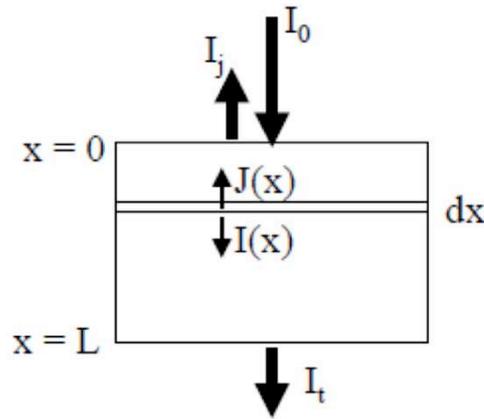


Figure V.2 Flux considérés dans le modèle de Kubelka–Munk [193].

La résolution des Eqs. V.2 et V.3 permet d'obtenir l'expression suivante pour le facteur de transmission, T [193] :

$$T = \frac{b}{a \sinh(bSL) + b \cosh(bSL)} \quad (\text{V.4})$$

avec $a = \frac{S+K}{S}$ et $b = \sqrt{a^2 - 1}$

D'après l'Eq. V.4, la pénétration de la radiation UV à travers chaque papier peut être caractérisée par les paramètres K et S à partir des valeurs d'intensités lumineuses obtenues à travers le papier, I_t . Dans le but de déterminer ces paramètres, nous avons utilisé la méthode des moindres carrés. Deux valeurs d'intensité lumineuse initiales I_0 ont été utilisées ($I_0 = 12,578$ et $I_0 = 14,428 \text{ mW.cm}^{-2}$). Les résultats de ces calculs sont représentés dans la **Figure V.3**. Le **Tableau V.4** compile à son tour les paramètres K et S estimés, qui dépendent de la quantité de TiO_2 dans le papier. D'après les valeurs de K, inférieures à celles de S, le papier photocatalytique, est un milieu plus diffusif qu'absorbant.

Tableau V.4. Valeur de K et S des papiers P2-Cata-3C-2,6-800-80, P8-Cata-3C-2,6-800-160, P9-Cata-3C-2,6-800-160, P6-Cata-3C-2,6-800-100, P10-Cata-3C-2,6-800-200 et P11-Cata-3C-2,6-800-80.

Papiers	$I_t \text{ [mW.cm}^{-2}\text{]}$	$K \times 10^4 \text{ [}\mu\text{m}^{-1}\text{]}$	$S \times 10^3 \text{ [}\mu\text{m}^{-1}\text{]}$
P2-Cata-3C-2,6-800-80	0,091	33,14	74,59
P8-Cata-3C-2,6-800-160	0,004	26,22	68,16
P9-Cata-3C-2,6-800-160	0	34,48	75,84
P6-Cata-3C-2,6-800-100	0,022	33,46	74,88
P10-Cata-3C-2,6-800-200	0	26,93	68,81
P11-Cata-3C-2,6-800-200	0	34,69	76,03

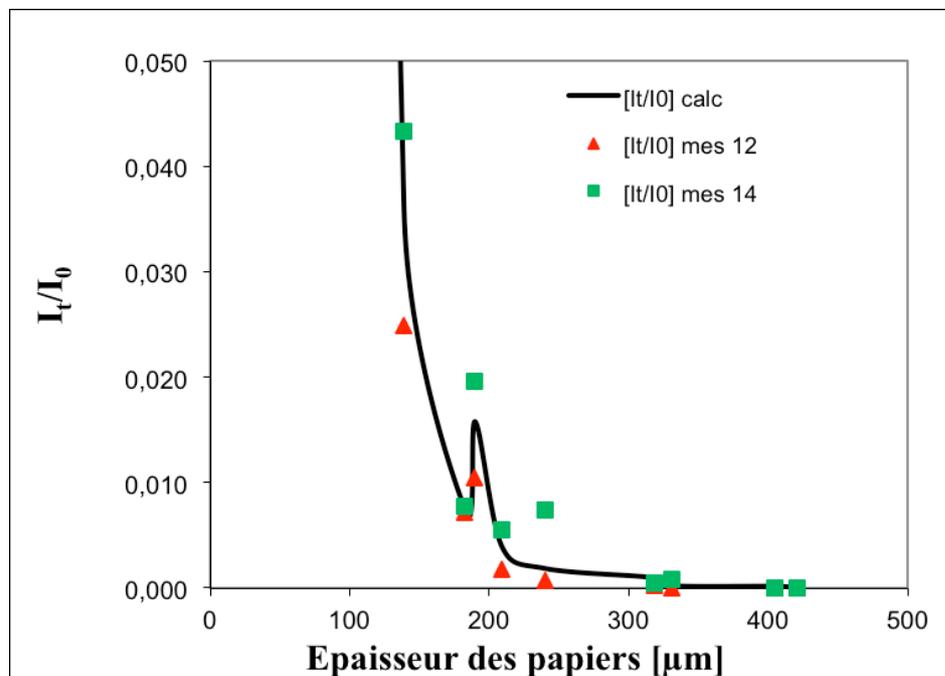


Figure V.3. Variation de I_t/I_L calculé et mesurés en fonction des épaisseurs des papiers

Après l'obtention des paramètres S et K, il suffit de tracer I_t/I_0 par rapport à l'épaisseur de chaque papier pour en connaître le profil de pénétration de la lumière. Par exemple, pour une intensité initiale égale à $12,578 \text{ mW.cm}^{-2}$ et pour le papier P2-Cata-3C-2,6-800-80, l'intensité de la lumière UV chute de 50% dans les premiers $12\mu\text{m}$ de l'épaisseur, de 75% après $30\mu\text{m}$ et de 95% après $100\mu\text{m}$ (voir la **Figure V.4**). Ces simulations confirment que la zone photoactive des papiers est réservée à une faible épaisseur, inférieure dans tous les cas à $30\mu\text{m}$.

On a également évalué l'effet de la charge en TiO_2 des papiers sur la capacité de pénétration de la lumière UV. A titre d'exemple, la **Figure V.4** compare aussi les profils d'intensité simulés pour les papiers P2-Cata-3C-2,6-800-80 et P9-Cata-3C-2,6-800-160 de grammage respectivement 80 et 160 g.m^{-2} (voir aussi le **Tableau V.3**). On constate que les profils d'intensité pratiquement identiques pour les deux papiers et qu'au-delà de $160\mu\text{m}$ l'intensité est pratiquement nulle. Le plus fort grammage du papier ne comporte donc pas forcément de meilleure activité photocatalytique.

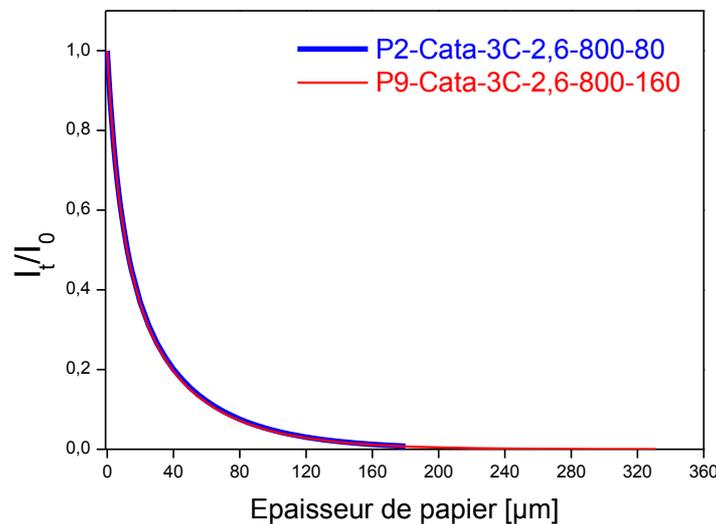


Figure V.4. Variation de l'intensité de la radiation lumineuse en fonction de l'épaisseur pour les papiers P2-Cata-3C-2,6-800-80 (en bleu) et P9-Cata-3C-2,6-800-160 (en rouge).

La capacité de pénétration de la radiation UV à travers des papiers peut être améliorée en utilisant des papiers plus ouverts, ce qui peut être atteint en baissant la concentration de CPAM lors de la synthèse dans le but de réduire la formation d'agrégats. Toutefois, cette meilleure ouverture à la lumière se fait au détriment de la rétention des charges en TiO_2 (voir la **Figure III.15**). Le **Tableau V.5** compare l'activité photocatalytique dans des conditions identiques des papiers P2-Cata-3C-2,6-800-80, P3-Cata-3C-2,6-800-80 et P4-Cata-3C-2,6-800-80 préparés avec des quantités différentes de CPAM (voir les descriptions respectives dans le **Tableau II.5**). Les résultats d'activité photocatalytique sont présentés dans le **Tableau V.5** ainsi que l'intensité lumineuse traversant. L'intensité lumineuse traversant les papiers reste faible malgré la réduction de la concentration de CPAM.

La réduction de la concentration de CPAM est aussi à l'origine d'une réduction de la charge de TiO₂ dans le papier, ce qui conduit à de plus faibles conversions. La réalisation d'un perçage manuel par aiguilles sur un échantillon du papier P2-Cata-3C-2,6-800-80 montre une légère amélioration de l'intensité transmise (0,304 mW.cm⁻²). La **Figure V.5** représente l'évolution de la concentration d'éthanol en fonction de temps sur ce dernier papier en présence et en absence de trous. On remarque une amélioration de l'activité photocatalytique en présence de trous, celle-ci restant toutefois inférieure à celle donnée du papier Ahlstrom, qui est de 75% (voir la **Figure IV.14**). A l'égard de ces observations, on peut conclure que la plus forte activité du papier Ahlstrom couché troué est essentiellement due à une meilleure irradiation du TiO₂ dans le papier.

Tableau V.5. Taux de conversion d'éthanol en fonction de la charge en TiO₂ pour trois papiers photocatalytiques. Conditions expérimentales : C₀=50 mg.m⁻³, flux = 500 mL(STP)/min t I₀ = 14,428 mW.cm⁻².

Référence Papier	P2-Cata-3C-2,6-800-80	P3-Cata-3C-2,6-800-80	P4-Cata-3C-2,6-800-80
% CPAM	0,1	0,05	0
% TiO ₂	4,4	2,7	0,5
Epaisseur [μm]	183	162	154
I _t [mW.cm ⁻²]	0,112	0,267	0,567
Taux de conversion [%]	40,7	14,6	4,3

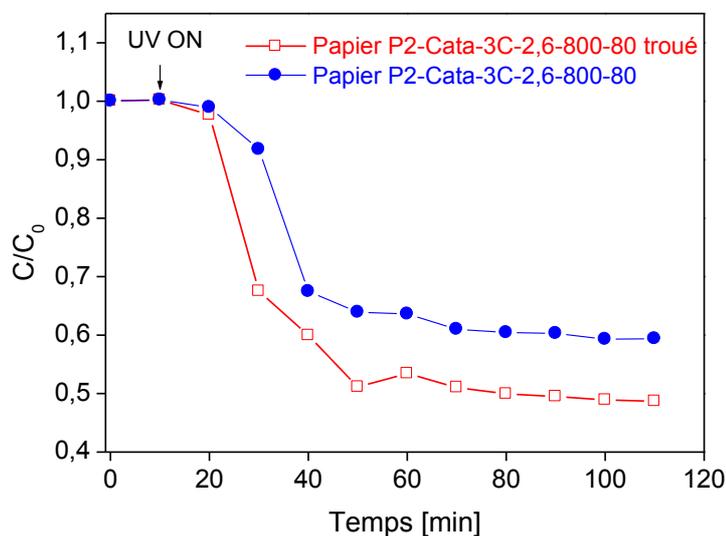


Figure V.5. Evolution de la concentration d'éthanol sur les papiers P2-Cata-3C-2,6-800-80 et P2-Cata-3C-2,6-800-80 troué. Conditions expérimentales comme dans le **Tableau V.2**.

V.3. Modélisation du papier photocatalytique

V.3.1. Analyse du réacteur photocatalytique vide

Nous considérons notre réacteur divisé en trois parties : (1) le papier, (2) la zone au dessus du papier et (3) le tuyau de sortie vers le GCFID. La **Figure V.6** montre un schéma du réacteur. L'air chargé en polluant (éthanol), entre dans le bas du réacteur photocatalytique avec une concentration $C_{entrée}$ venant de la cuve de la préparation. Le gaz atteint le papier avec la concentration C_0 et avec un débit Q , ce qui correspond à une vitesse superficielle moyenne de $U = Q/S_{papier} = 4Q / \pi D_{papier}^2$. Au sein du papier, la vitesse du gaz est modifiée à la valeur U_m par la porosité, la tortuosité et la taille des pores. Le média photocatalytique reçoit l'irradiation dans le sens contraire de l'air (régime contre-courant). Une fois que le gaz pollué traverse le papier, il traverse la zone intermédiaire entre le papier et la conduite de sortie avec une vitesse moyenne U_1 . Finalement, le gaz passe dans la conduite de sortie avec une vitesse U_2 .

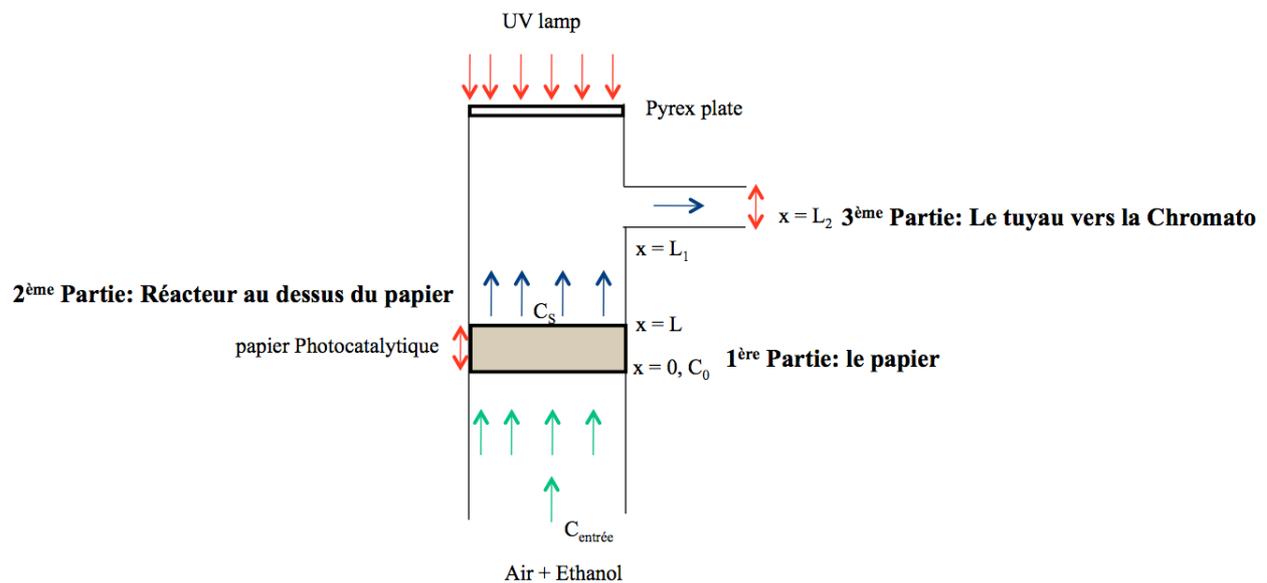


Figure V.6. Schéma expérimental du système réactionnel

Dans un travail précédent, Gauthier [64] a modélisé le réacteur à vide en se basant sur la démarche proposée par Danckwerts [194]. Celle-ci consiste à modéliser le réacteur par l'injection-échelon d'un traceur (l'éthanol dans ce cas) et à déterminer la distribution des temps de séjours $E(t_s)$. Il a tracé la réponse F de Danckwerts donnée par l'Eq. V.5 qui correspond au rapport C/C_0 en fonction de temps [194] :

$$F = \frac{C}{C_0} = \int_0^t E(t_s) dt_s \quad (V.5)$$

où t_s est le temps de séjour et $E(t_s)$ la distribution des temps.

D'après cette étude, le réacteur peut être modélisé comme une succession de deux réacteurs en série : un réacteur piston (RP) et un réacteur parfaitement agité (RAC) avec les temps de

résidence caractéristiques de $\tau_{RP} = 0,3$ min et $\tau_{RAC} = 0,24$ min, respectivement, ce qui correspond aux volumes de $V_{RP} = 150$ mL et $V_{RAC} = 120$ mL.

Nous avons mené une étude complémentaire utilisant le logiciel commercial FLUENT. Les résultats sont compilés dans l'Annexe 3. On peut observer un écoulement de type laminaire dans les différentes parties du réacteur à cause des faibles débits utilisés. Cet écoulement conduit à la présence de gradients de concentration dans le réacteur jouant nécessairement un rôle important dans le transfert de matière en régime transitoire.

V.3.2. Détermination de la porosité des papiers

Afin de déterminer le type d'écoulement de l'éthanol à travers le papier, il est nécessaire de mesurer les paramètres qui caractérisent sa structure poreuse, c'est-à-dire la porosité, ε , la tortuosité, τ , et la taille moyenne de pore, d_p . La porosité est le paramètre principal décrivant un milieu poreux, elle peut être définie comme suit :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_t} \rightarrow \varepsilon = 1 - \frac{\rho_{solide,app}}{\rho_{solide}} \quad (V.6)$$

où $\rho_{solide,app}$ et ρ_{solide} indiquent la masse volumique apparente et réelle du solide constituant le papier.

La masse de solide dans le papier est donnée par :

$$m_{solide} = G_{papier} A_{papier} = (G_{fibres} + G_{charge}) A_{papier} \quad (V.7)$$

où G_{charge} et G_{fibre} indiquent le grammage de la charge composite dans le papier et des fibres respectivement. Le grammage de la charge peut être estimé à son tour par l'expression V.8, en sommant les différentes épaisseurs équivalentes de matière telles que :

$$\frac{G_{charge}}{\rho_{charge}} = \frac{G_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}} + \frac{G_{TiO_2}}{\rho_{TiO_2}} \quad (V.8)$$

où G_{SiO_2} et G_{TiO_2} sont le grammage de la silice et de l'oxyde de titane, respectivement, et ρ_{SiO_2} et ρ_{TiO_2} indiquent la masse volumique de la silice et de l'oxyde de titane, respectivement.

A partir des Eqs. V.7 et V.8, la masse volumique apparente et réelle du solide constituant le papier peuvent être calculées comme suit :

$$\frac{1}{\rho_{solide}} = \frac{1}{(G_{fibre} + G_{charge})} \left(\frac{G_{fibre}}{\rho_{fibre}} + \frac{G_{charge}}{\rho_{charge}} \right) \quad (V.9)$$

$$\rho_{solide,app} = \frac{m_{solide}}{V} = \frac{(G_{fibres} + G_{charge}) A_{papier}}{L_{papier} A_{papier}} = \frac{G_{fibres} + G_{charge}}{L_{papier}} \quad (V.10)$$

où L_{papier} est l'épaisseur du papier.

Combinant les Eqs. V.6, V.9 et V.10, l'on peut remonter à la porosité de chaque papier élaboré. Les résultats sont présentés dans le **Tableau V.6**.

V.3.3. Régime d'écoulement dans le papier photocatalytique

Afin de déterminer le type de l'écoulement à travers un milieu poreux, le nombre de Reynolds de pore est utilisé. Le nombre de Reynolds dépend de la vitesse moyenne de fluide dans le pore, \overline{U}_p , et de diamètre moyen de pore, \overline{d}_p . Il est donné par l'équation suivante :

$$\text{Re}_p = \frac{\overline{U}_p \overline{d}_p}{\nu} \quad (\text{V.11})$$

où ν est la viscosité cinématique du flux gazeux.

La vitesse moyenne dans les pores est donnée par la vitesse débitante U corrigée par le terme τ/ε . Lorsque le nombre de Reynolds dans les pores est grand ($\text{Re}_p > 300$), l'écoulement est dominé par les forces inertielles, son comportement est donc non linéaire et turbulent. En revanche, si le nombre de Reynolds dans les pores est petit ($\text{Re}_p < 1$), l'écoulement est dominé par les forces visqueuses, son comportement est linéaire, c'est ce qu'on appelle le régime de Darcy [195]. Dans ce dernier cas, il existe une relation linéaire entre la vitesse moyenne débitante, U , et le gradient de pression appliqué de part et d'autre du matériau poreux d'épaisseur L . La loi s'applique dans le cas d'un milieu poreux homogène et isotrope traversé par un fluide de faibles vitesses. La vitesse moyenne de l'écoulement est :

$$U = \frac{B_0}{\mu} \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{V.12})$$

où μ est la viscosité du fluide, $\Delta P/L$ est le gradient de pression appliqué au milieu poreux de longueur L et B_0 est la perméabilité de milieu poreux.

Le modèle de Kozeny-Carman permet à son tour de relier les paramètres caractérisant la structure poreuse du papier à la perméabilité B_0 prenant comme hypothèse que l'espace poreux est sous forme d'un réseau de canaux parallèle. Ce modèle est représenté par l'expression suivante :

$$B_0 = \frac{\varepsilon^3}{k_k S_0^2 (1-\varepsilon)^2} = \frac{\varepsilon^3}{k_k S_v^2} \quad (\text{V.13})$$

où ε est la porosité, k_k est la constante de Kozeny (égale à 5,5), S_0 est la surface spécifique volumique et S_v est la surface interne des pores par unité de volume du milieu poreux.

Combinant les Eqs.V.12 et V.13, il est possible de tirer une expression pour S_0

$$S_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon^3}{U \mu k_k (1-\varepsilon)^2} \frac{\Delta P}{L}} \quad (\text{V.14})$$

L'Eq. V.14 permet de calculer un nombre de Reynolds de pore modifié Re_p' :

$$\text{Re}'_p = \frac{\rho U}{(1-\varepsilon)S_0 \mu} = \frac{\rho U \bar{d}_p}{4 \varepsilon \mu} \quad (\text{V.15})$$

Le nombre de Reynolds de pore modifié peut être estimé si l'on connaît la perméabilité de papiers. Celle-ci a été mesurée en utilisant l'appareil BENTSEN (voir le chapitre II.4.8). En mesurant le débit d'air traversant le papier. Le **Tableau V.6** regroupe les valeurs de perméabilité, la porosité, et de nombre de Reynolds de pore modifié pour les différents papiers élaborés. D'après le **Tableau V.6**, dans tous les cas, les nombres de Reynolds sont faibles, ce qui suggère un écoulement de type laminaire dans la porosité. De plus, on constate, que le papier P2-Cata-3C-2,6-800-80 a une porosité très élevée, elle est égale à 75%, correspondant à une perméabilité à l'air B_0 égale à $5 \times 10^{-12} \text{ m}^2$. Cette valeur élevée conduit à une meilleure pénétration de lumière UV qui se traduit par une meilleure irradiation de photocatalyseur dans le papier. L'activité photocatalytique pour ce papier confirme ce résultat (voir le paragraphe V.1). Du **Tableau V.6**, il est clair que les valeurs de la porosité des papiers sont proches, elles appartiennent à l'intervalle de 58 à 75%.

Tableau V.6. Propriétés texturales et hydrodynamiques des papiers photocatalytiques élaborés.

Référence papier	Perméabilité à l'air $B_0(x10^{12}) [\text{m}^2]$	Porosité ε [%]	$\text{Re}'_p \times 10^3 [-]$	$\bar{d}_p [\mu\text{m}]$
P1-Cata-3C-2,6-800-60	3, 3	67	1	2,1
P2-Cata-3C-2,6-800-80	5,0	75	1,2	2,4
P5-Cata-3C-2,6-800-100	3,4	58	4,1	3,7
P6-Cata-3C-2,6-800-100	3,5	72	0,6	2
P7-Cata-3C-2,6-800-120	3,5	70	0,6	2,1
P8-Cata-3C-2,6-800-160	4,4	65	0,7	2,4
P9-Cata-3C-2,6-800-160	4,3	70	0,5	2,3
P10-Cata-3C-2,6-800-200	3,2	63	0,3	2
P11-Cata-3C-2,6-800-200	2,8	70,4	2,4	1,9

V.4. Modélisation du papier photocatalytique en régime permanent

La cinétique photocatalytique peut être étudiée soit (1) réacteur ouvert : parfaitement agité (RPAC), et réacteur piston (RP) soit (2) réacteur fermé. Quelque soit le réacteur mis en œuvre, on considère le plus souvent que la réaction chimique de surface est l'étape limitant de la photocatalyse. Toutefois, dans certains cas, il est convenable de prendre en compte les possibles contributions du transfert externe de matière ou le transfert interne.

Nous présentons dans les paragraphes suivants les détails de la modélisation des papiers utilisant les différentes approches descriptives. Les hypothèses prises en compte sont :

1. Cinétique de L-H (présenté par l'Eq. I.7) et ses hypothèses (section I.2.3)
2. la chaleur générée pendant le processus d'adsorption de l'éthanol est négligeable,

3. l'effet de l'adsorption de l'éthanol sur la silice creuse ou sur les fibres cellulosiques est négligeable devant celui sur le TiO₂,
4. le coefficient de diffusion effectif de l'éthanol dans le papier est constant,
5. la masse de TiO₂ dans chaque point dans le papier est constante,
6. la concentration à la sortie du papier est constante (condition de convection parfaite) et égale à celle mesurée par la chromatographie au régime permanent.

Ces modèles sont complétés par l'Eq. V.4 décrivant l'évolution de l'intensité de la radiation UV à travers le papier déduite à partir du modèle Kubelka-Munk.

V.4.1. Réacteur photocatalytique assimilé à un réacteur parfaitement agité (RPAC)

Suivant les études précédentes réalisées par Gauthier et al. [64] le réacteur photocatalytique peut être modélisé par un RPAC. Le bilan de matière en régime permanent conduit à :

$$r_A = \frac{Q(C_0 - C_S)}{m_{TiO_2}} \quad (V.16)$$

où C_0 et C_S indiquent les concentrations d'éthanol à l'entrée et à la sortie du réacteur en [mg.m⁻³], Q est le débit volumique de gaz [m³.s⁻¹] et m_{TiO_2} la charge de TiO₂ dans le papier [g]. Dans ces conditions la loi cinétique r_A s'exprime en [mg.s⁻¹.g⁻¹TiO₂]

En faisant l'hypothèse d'une loi cinétique de type Langmuir-Hinshelwood (L-H) et en linéarisant l'Eq. V.16, on obtient :

$$\frac{1}{C_0 - C_S} = \frac{Q}{k(I)K_{ads} m_{TiO_2}} \frac{1}{C_S} + \frac{Q}{k(I)m_{TiO_2}} \quad (V.17)$$

avec $k(I)$ la constante cinétique dépendante de l'intensité lumineuse. Elle est exprimée par l'expression :

$$k(I) = k_0 I^\alpha \quad (V.18)$$

Dans le cas d'un RPAC, la concentration d'éthanol est homogène dans tout le réacteur. Par ailleurs, il est nécessaire de considérer une valeur moyenne de la constante de vitesse $\bar{k}(I)$ dans le papier, qui est une fonction de l'intensité de la lumière et de l'épaisseur du papier. La constante $\bar{k}(I)$ peut être calculée à partir de l'intégrale suivante :

$$\bar{k}(I) = \int_0^L \frac{k(I)}{L} dx \quad (V.19)$$

Afin d'homogénéiser les unités, nous avons décidé de poser :

$$k(I) = k_0' \left(\frac{I}{I_L} \right)^\alpha = k_0' (T)^\alpha \quad (V.20)$$

avec k_0' la constante cinétique exprimée en $[\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{TiO}_2}]$.

Dans ces conditions, la valeur de $\bar{k}(I)$ est donnée alors par :

$$\bar{k}(I) = \int_0^L \frac{k_0'}{L} \left(\frac{I}{I_L} \right)^\alpha dx \quad (\text{V.21})$$

En tenant compte du modèle Kubleka-Munk, on obtient finalement :

$$\bar{k}(I) = \frac{k_0' b^\alpha}{L} \int_0^L \frac{dx}{\{a \sinh[bS(L-x)] + b \cosh[bS(L-x)]\}^\alpha} \quad (\text{V.22})$$

Pour $\alpha=1$, l'intégrale de l'Eq. V.22 peut être résolue analytiquement donnant l'expression

$$\bar{k}(I) = \frac{k_0'}{LS} \left[\text{Ln} \left(\frac{e^{bSL} - d}{e^{bSL} + d} \right) - \text{Ln} \left(\frac{1-d}{1+d} \right) \right] \quad (\text{V.23})$$

avec $d = \sqrt{\frac{a-b}{a+b}}$

k_0' peut être alors calculé comme suit :

$$k_0' = \frac{\bar{k}(I)LS}{\left[\text{Ln} \left(\frac{e^{bSL} - d}{e^{bSL} + d} \right) - \text{Ln} \left(\frac{1-d}{1+d} \right) \right]} \quad (\text{V.24})$$

V.4.2. Réacteur photocatalytique assimilé à un réacteur piston (FP)

Un réacteur dit « piston » peut-être défini comme réacteur continu où les éléments de fluide s'écoulent les un après les autres sans se mélanger. Ce modèle a été étudié par Ollis et al. [196]. Ce modèle considère la situation extrême d'une convection idéalement parfaite au sein des pores du papier, ce qui entraîne l'absence de variation radiale des variables dans chaque élément de fluide. La particularité de ce réacteur est que toutes les molécules de fluide entrantes ont le même temps de séjour. Dans ce cas, la cinétique du papier peut être modélisée par l'expression suivante combinée avec la cinétique L-H pour la vitesse de réaction [196]

$$U_m \frac{dC(x)}{dx} = -r_A = -\frac{k(I)K_{ads} C(x)}{1 + K_{ads} C(x)} C_{\text{TiO}_2} = -\frac{k_0' \left[\frac{I(x)}{I_L} \right]^\alpha K_{ads} C(x)}{1 + K_{ads} C(x)} C_{\text{TiO}_2} \quad (\text{V.25})$$

$$\text{CL : } x=0 \rightarrow U_m C(0) = U C_{\text{entrée}} \rightarrow C \approx C_0 \text{ admettant } U_m \approx U$$

où C_{TiO_2} représente la masse volumique de TiO_2 dans le papier. Elle est calculée comme suit :

$$C_{TiO_2} = \frac{m_{TiO_2}}{V_{papier}} = \frac{m_{TiO_2}}{S_{papier} L_{papier}} \quad (V.26)$$

Exprimant la constante de vitesse $k(I)$ en fonction de l'intensité lumineuse en utilisant le modèle de Kubelka-Munk, l'Eq. V.25 peut être résolue analytiquement pour $\alpha=1$ de forme similaire à celle présentée dans le chapitre précédent. La solution obtenue est la suivante

$$\ln\left(\frac{C_S}{C_{entrée}}\right) = K_{ads} (C_{entrée} - C_S) - \frac{K_{ads} k_0' C_{TiO_2}}{SU_m} \left[\ln\left(\frac{e^{bSL} - d}{e^{bSL} + d}\right) - \ln\left(\frac{1-d}{1+d}\right) \right] \quad (V.27)$$

avec $d = \sqrt{\frac{a-b}{a+b}}$

Si l'Eq. V.27 se vérifie, le tracé du $\ln(C_S/C_{entrée})$ en fonction de $(C_{entrée} - C_S)$ doit être suivre une droite de pente égale à K_{ads} et d'ordonnée à l'origine (y) égale à

$$y = -\frac{K_{ads} k_0' C_{TiO_2}}{SU_m} \left[\ln\left(\frac{e^{bSL} - d}{e^{bSL} + d}\right) - \ln\left(\frac{1-d}{1+d}\right) \right] \quad (V.28)$$

En cas contraire ($\alpha \neq 1$), l'Eq. V.21 doit être résolue numériquement.

V.4.3. Réacteur photocatalytique assimilé à un réacteur piston + dispersion axiale

Ce modèle consiste à prendre en compte dans le modèle piston un terme de diffusion axiale. Dans ces conditions le bilan s'écrit pour $\alpha = 1$:

$$U_m \frac{dC(x)}{dx} - D_m \frac{d^2C(x)}{dx^2} = -r_A = -\frac{k(I)K_{ads} C(x)}{(1+K_{ads} C(x))} C_{TiO_2} = -\frac{k_0' I^\alpha(x) K_{ads} C(x)}{I_L^\alpha (1+K_{ads} C(x))} C_{TiO_2} \quad (V.29)$$

Les conditions aux limites choisies sont celles classiques de Danckwerts. Elles correspondent à un réacteur fermé à la dispersion. A l'entrée et à la sortie du réacteur le fluide n'est transporté que par convection pure. Ces conditions se traduisent par une continuité du flux de matière se marque à la traversée d'une frontière par la conservation de la quantité [41] :

$$\left| U_m C(x) - D_m \frac{dC(x)}{dx} \right|$$

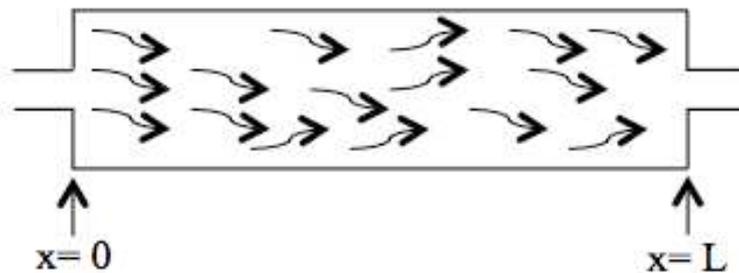


Figure V.7. Condition aux limites du modèle à dispersion axiale [41]

En $x=0$, on a :

$$CL1 : \rightarrow U_m C(0) - D_m \left. \frac{dC(x)}{dx} \right|_0 = U C_{entrée} \quad (V.30)$$

A la frontière $x=L$, $C(x=L) = C_s$ on la concentration mesurée en sortie et en supposant U_m très peu différent du U_1 , on a :

$$U_m C(x=L) - D_m \left. \frac{dC(x)}{dx} \right|_{x=L} = U_1 C_s \quad (V.31)$$

et donc

$$CL2 : \rightarrow \left. \frac{dC(x)}{dx} \right|_{x=L} = 0 \quad (V.32)$$

Dans l'Eq. V.29, le coefficient de diffusion effective de l'éthanol, D_m , est estimé en utilisant l'expression suivante proposée par Bailey and Ollis [197]

$$D_m \approx D \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (V.33)$$

où D est coefficient de diffusion de l'éthanol dans l'air ($1.1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25°C [198]), ε et τ sont, respectivement, la porosité et la tortuosité des pores du papier.

Cette expression s'applique dans le cas d'un milieu présentant des macropores ($d_p > 50 \text{ nm}$).

La porosité des papiers préparés est répertoriée dans la **Tableau V.6**. Dans le cas de la tortuosité, on a utilisé la valeur classique 1,5.

Il est possible d'effectuer un changement de variable pour l'équation V.2

En introduisant l'équation V.34 dans l'équation de bilan V.29, on obtient alors :

$$\eta = \frac{x}{L} \quad (V.34)$$

$$\frac{U_m}{L} \frac{dC(\eta)}{d\eta} - \frac{D_m}{L^2} \frac{d^2C(\eta)}{d\eta^2} = \frac{k_0' I^\alpha(\eta) K_{ads}}{I_L^\alpha (1 + K_{ads} C(\eta))} C_{TiO_2} \quad (V.35)$$

On définit le paramètre Pe_m qui est le nombre de Peclet axial dans le papier, il est donné par :

$$Pe_m = \frac{U_m L}{D_m} \quad (V.36)$$

En introduisant l'équation V.36 dans V.35 :

$$\frac{dC(\eta)}{d\eta} - \frac{1}{Pe_m} \frac{d^2C(\eta)}{d\eta^2} = - \frac{k_0' I^\alpha(\eta) K_{ads} C(\eta)}{I_L^\alpha (1 + K_{ads} C(\eta))} \frac{L}{U_m} C_{TiO_2} \quad (V.37)$$

En ce qui concerne les conditions aux limites de type Danckwerts, elles deviennent :

$$\eta=0 : U_m \left. C(\eta=0) - D_m \frac{dC(\eta)}{d\eta} \right|_{\eta=0} = U C_{entrée} \quad (V.38)$$

$$\text{ou } C(\eta=0) - \frac{1}{Pe_m} \frac{dC(\eta)}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = \frac{U}{U_m|_{\eta=0}} C_{\text{entrée}} \quad (\text{V.39})$$

$$\text{Admettant } U_m|_{\eta=0} \approx U \quad (\text{V.40})$$

L'équation V.39 devient alors :

$$C(\eta=0) - \frac{1}{Pe_m} D_m \frac{dC}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = C_{\text{entrée}} \quad (\text{V.41})$$

D'après l'équation V.41, il est possible de distinguer deux cas :

1. Le premier cas lorsque le nombre de Peclet est très grand et dans ce cas le terme $1/Pe_m$ est négligeable devant 1, l'équation V.40 devient alors : $C(\eta=0) \approx C_{\text{entrée}}$
2. Le deuxième cas est quand le nombre est petit, ceci dit que le terme $1/Pe_m$ n'est pas négligeable devant 1, l'équation V.40 est alors applicable.

Au cours de nos travaux de recherche, le nombre de Peclet est toujours faible voir l'annexe 5.

Donc les conditions aux limites sont les suivantes

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CL1 : } \eta=0 \rightarrow C(0) - \frac{1}{Pe_m} \frac{dC(\eta)}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = C_{\text{entrée}} \text{ admettant } U_m \approx U \\ \text{CL2 : } \eta=1 \rightarrow \frac{dC(\eta)}{d\eta} \Big|_{\eta=1} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{V.42})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{CL1 : } \eta=0 \rightarrow C(0) - \frac{1}{Pe_m} \frac{dC(\eta)}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = C_{\text{entrée}} \text{ admettant } U_m \approx U \\ \text{CL2 : } \eta=1 \rightarrow \frac{dC(\eta)}{d\eta} \Big|_{\eta=1} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{V.43})$$

L'Equation différentielle V.37 a été résolue numériquement par la méthode des différences finies. Cette méthode est réalisée en plusieurs étapes :

- a. Le domaine est maillé utilisant une discrétisation linéaire de l'épaisseur en utilisant $n+1$ nœuds avec la distance entre nœuds de $\Delta\eta=1/N$ (voir la **Figure V.8**).
- b. L'Eq. V.36 est discrétisée de telle façon que dans chaque nœud i de l'intervalle $[1 ; n-1]$, on donne une approximation algébrique de l'équation différentielle. On discrétise également les conditions aux limites en $i=1$ et en $i=n$. On obtient ainsi un système de N équations algébriques avec N inconnues correspondant aux concentrations dans les nœuds. Les détails sur la discrétisation et les expressions dérivées sont indiqués dans l'Annexe 6.
- c. On fait la résolution de système d'équations algébriques obtenu

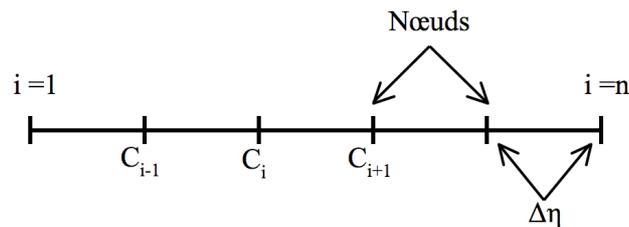


Figure V.8. Discrétisation de l'épaisseur des papiers.

V.4.4. Identification des paramètres cinétiques

Les différents modèles décrits dans les paragraphes précédents ont été identifiés aux données expérimentales issues des résultats de photocatalyses présentées au chapitre IV et à la section V.1. Les paramètres cinétiques de l'équation de L-H (Eq. I.7), c'est-à-dire k'_0 et K_{ads} . Le paramètre k'_0 s'affranchit de l'effet de l'intensité radiative et de la diffusion de la lumière. Le paramètre α a été optimisé dans des calculs successifs dans l'intervalle 0,95 - 1,0.

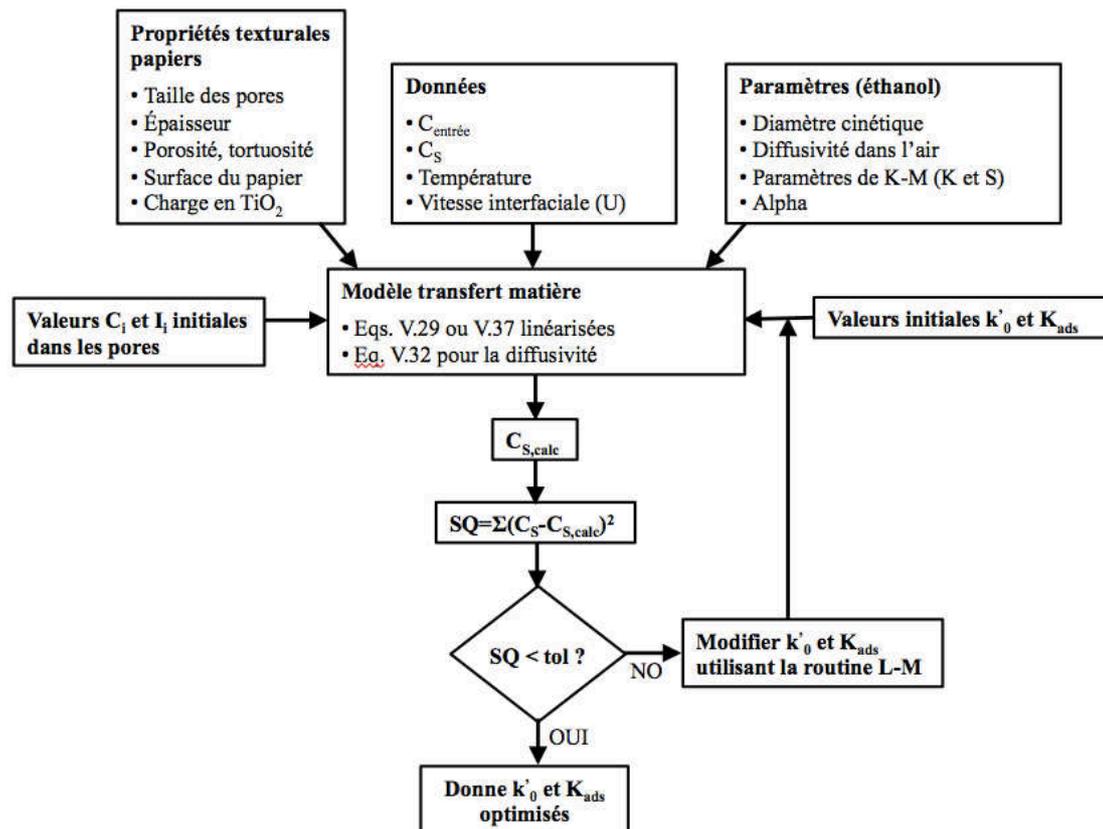


Figure V.9. Algorithme du calcul pour obtenir les valeurs de k'_0 et K_{ads} du TiO_2 dans les papiers photocatalytiques à partir des données expérimentales.

La Figure V.9 schématise l'algorithme de calcul utilisé pour identifier les paramètres cinétiques. Le critère de calcul consiste à minimiser la somme des moindres carrés des concentrations d'éthanol à la sortie des différents papiers élaborés par comparaison directe entre les valeurs mesurés et calculés pour les différents modèles. L'expression à minimiser est donc la suivante :

$$\sum_{k=1}^M (C_{S,exp} - C_{S,calc})^2 \rightarrow \text{Minime} \quad (\text{V.45})$$

V.5. Présentation des résultats de modélisation

V.5.1 Réacteurs idéaux RPAC et RP

V.5.1.1. Réacteur piston (RP)

La **Figure V.10**, représente la variation de $\ln(C_s/C_{\text{entrée}})$ en fonction de $(C_{\text{entrée}} - C_s)$, elle représente le tracé de l'équation V.27 :

$$\ln\left(\frac{C_s}{C_{\text{entrée}}}\right) = K_{\text{ads}}(C_{\text{entrée}} - C_s) - \frac{K_{\text{ads}} k_0' C_{\text{TiO}_2}}{SU_m} \left[\ln\left(\frac{e^{bSL} - d}{e^{bSL} + d}\right) - \ln\left(\frac{1-d}{1+d}\right) \right] \quad (\text{V.27})$$

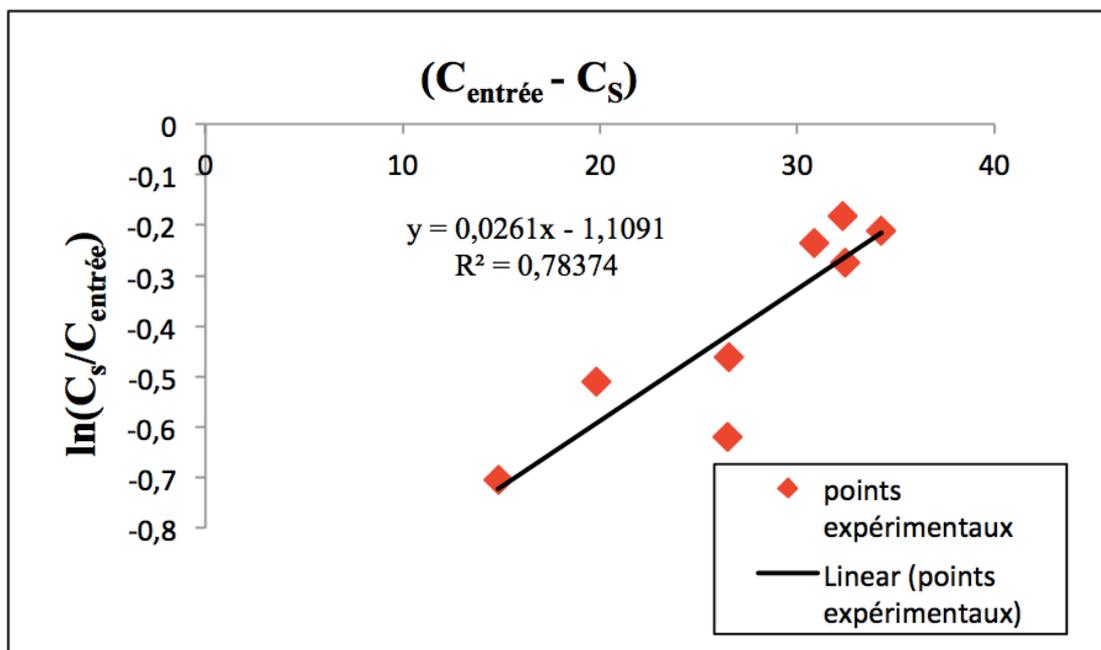


Figure V.10. Variation de $\ln(C_s/C_0)$ en fonction de $(C_0 - C_s)$ réalisé sur papier P11-Cata-3C-2,6-800-200

La **Figure V.10**, montre une corrélation faible. Ceci conduit à conclure que le modèle d'un réacteur piston idéal ne décrit donc pas de façon satisfaisante la cinétique de nos papiers.

V.5.1.2. Réacteur parfaitement agité (RPAC)

Sur la **Figure V.11** est tracée l'équation V.17 dans le cas du papier P11-Cata-3C-2,6-800-200. Une meilleure corrélation est obtenue pour ce modèle. La **Figure V.12** représente le diagramme de parité r_A calculé (selon l'équation de L - H) et r_A expérimentale (obtenue pour un réacteur parfaitement agité exprimé par l'Eq. V.16 pour l'ensemble des expériences réalisées.

A la fin, le **Tableau V.7** rassemble les valeurs de k_0' et K_{ads} obtenu dans ce cas pour $\alpha = 1$. En effet, pour $\alpha \neq 1$ ne permet pas d'atteindre de solution stable et convergente.

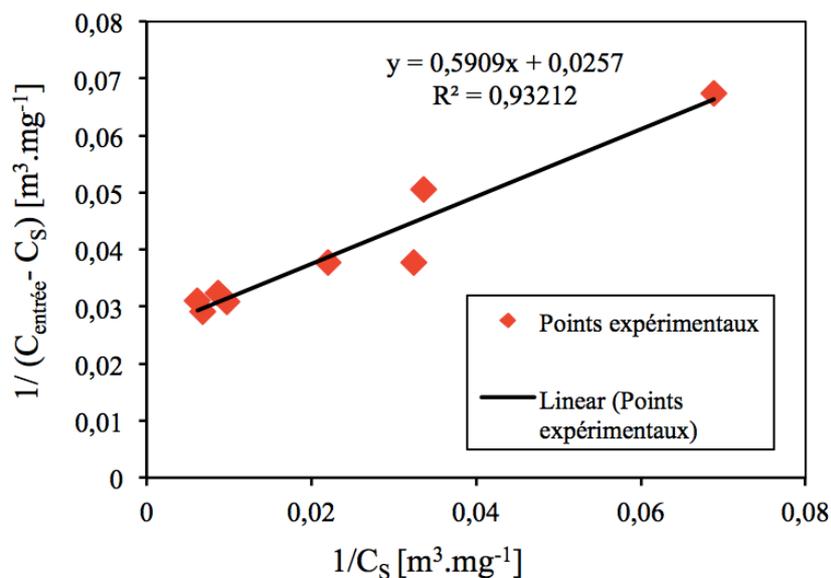


Figure V.11. Variation de $1/(C_{\text{entrée}} - C_s)$ en fonction de $1/C_s$ réalisé sur papier P11-Cata-3C-2,6-800-200.

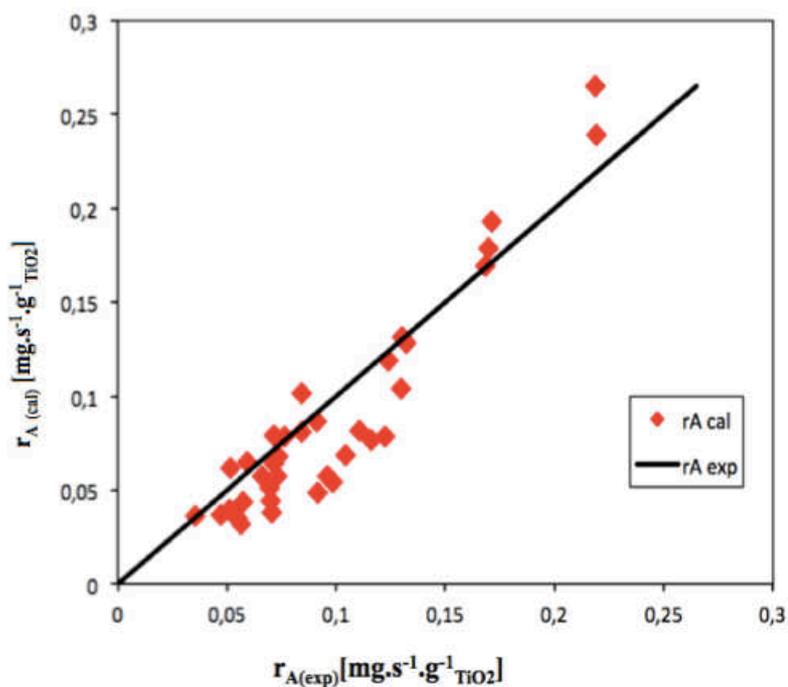


Figure V.12. Courbe de parité des cinétiques de dégradation de l'éthanol sur différents papiers.

Tableau V.7 Les paramètres cinétiques obtenus pour un modèle de réacteur RPAC pour $\alpha=1$ obtenus à partir des manipulations sur différents papiers photocatalytiques réalisés.

Paramètre identifié	RPAC
K_{ads} [$\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$]	0,048
k_0 [$\text{mg} \cdot \text{g}_{\text{TiO}_2}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	1,587

V.5.2. Réacteurs RP avec dispersion axiale

Les résultats présentés dans la section précédente montrent une capacité limitée des modèles piston et RPAC à reproduire les tendances expérimentales observées. Afin d'améliorer la description des papiers photocatalytiques, nous présentons dans ce paragraphe les résultats obtenus pour le modèle piston incorporant une dispersion axiale. La **Figure V.13** montre les résultats obtenus pour cette modélisation, tandis que le **Tableau V.8** compile les valeurs des paramètres identifiés. Nous observons dans ce cas une très bonne correspondance entre le modèle et les données expérimentales. Le modèle de convection-diffusion caractérisé par l'Eq. V.29 représente donc de façon convenable notre système expérimental.

Tableau V.8. Paramètres k_0' , K_{ads} et α obtenus pour la photodégradation de l'éthanol utilisant le modèle de convection-diffusion.

Paramètre	Nos travaux de recherche	Gauthier [64]	Sauer et Ollis [37]	Nos travaux cas RPAC
α [-]	0,999	-	-	1
k_0' [mg.g _{TiO2} ⁻¹ .s ⁻¹]	1,731	-	-	1,578
$k(L)$ * [mg.g ⁻¹ .s ⁻¹]	-	0,029	0,012	0,091
K_{ads} [m ³ .mg ⁻¹]	0,0144	0,099	0,048	0,048

* $I_L = 2,7 \text{ mW.cm}^{-2}$

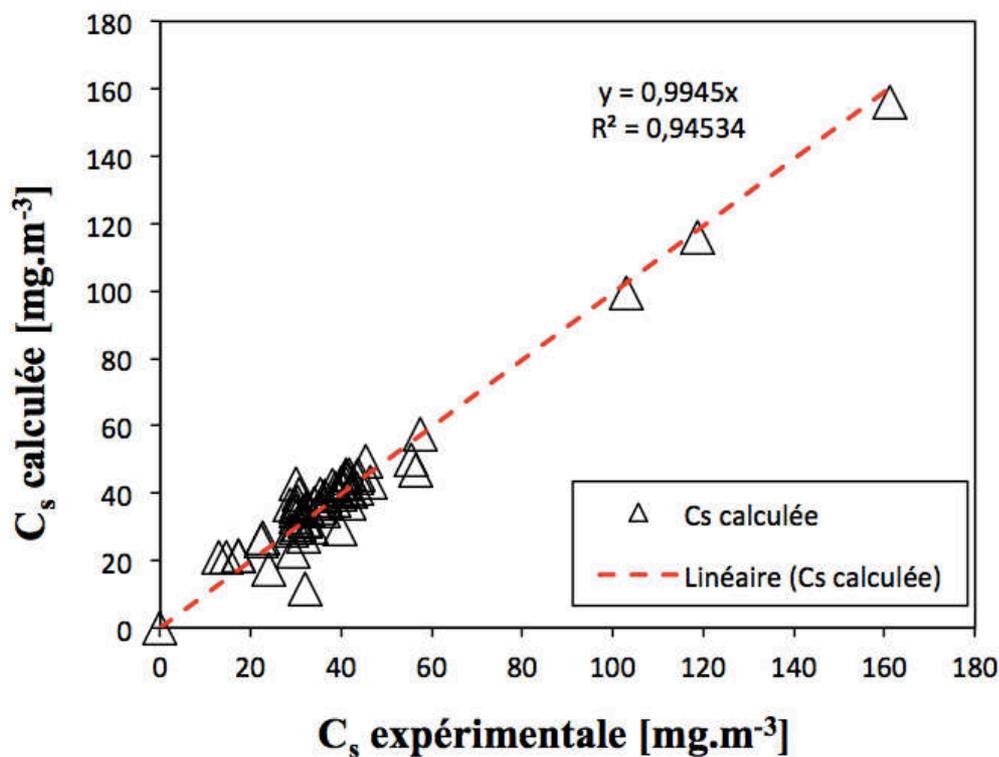


Figure V.13. Diagramme de parité pour la concentration d'éthanol en sortie dans le cas du modèle : réacteur piston + dispersion axiale

Les paramètres cinétiques obtenus à partir de la modélisation ne peuvent pas être comparés facilement avec les résultats publiés dans d'autres travaux de recherche à cause d'une manque d'homogénéité dans les conditions expérimentales, notamment en ce qui concerne le type de polluant utilisé, la gamme de concentration, le type de photocatalyseur employé, la température, le taux d'humidité et la puissance de lampe. Par ailleurs, notons qu'une majorité des travaux publiés utilisent des unités différentes et certaines même fausses pour les paramètres cinétiques (par exemple $[\mu\text{m.l}^{-1}]$ pour la constante d'adsorption K_{ads}). De plus, dans notre cas on a optimisé le paramètre k_0 au lieu de $k(I)$ car ce dernier est une fonction de la position dans le papier.

Malgré ces limitations, on peut toutefois évaluer l'ordre de grandeur des paramètres identifiés dans notre travail par rapport aux travaux de Gauthier et al [64] et Sauer et Ollis [37] pour la dégradation de l'éthanol. D'après le **Tableau V.7**, la valeur optimale du paramètre α est proche à 1 et non 0,5 du fait que les intensités lumineuses utilisées sont très élevées (14 mW.cm^{-2}). L'intensité lumineuse chute de 90% dans les premiers $80\mu\text{m}$ dans le cas du papier P2-Cata-3C-2,6-800-80, devenant inférieure à 1mW.cm^{-2} ce qui explique une valeur de α proche de 1.

V.5.2.1. Profil de concentration dans le réacteur

La **Figure V.14** présente le profil de la concentration en éthanol en fonction de l'épaisseur du papier P11-Cata-3C-2,6-800-200 pour cinq concentrations initiales d'éthanol et avec le même temps de passage (même débit). La variation est faible en apparence dans le papier quelque soit la concentration initiale. De plus, on observe que la concentration initiale d'éthanol chute à l'entrée du papier. Ceci peut être expliqué par le choix de la condition aux limites à l'entrée du papier.

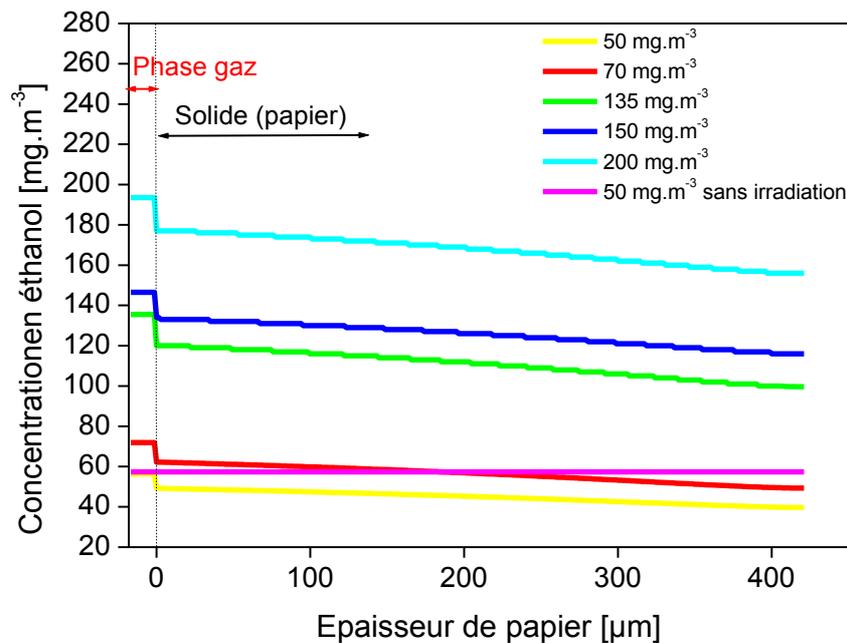


Figure V.14. Variation de la concentration en fonction de l'épaisseur pour différentes concentrations sur le papier P11-Cata-3C-2,6-200-800.

Il est également possible de calculer le taux de disparition de l'éthanol à partir de l'expression

$$X(\eta) = \frac{C(\eta) - C(0)}{C(0)} \quad (\text{V.43})$$

où $C(\eta)$ est la concentration d'éthanol dans la position adimensionnelle η du papier et $C(0)$ est la concentration d'éthanol dans la position $x=0$ (entrée du papier). La **Figure V.15** représente la variation du taux de disparition X de l'éthanol en fonction de l'épaisseur de papier pour un débit de $500\text{ml(STP).min}^{-1}$. D'après cette figure, le taux de disparition de l'éthanol décroît tout au long de l'épaisseur du papier, décroissance d'autant plus élevée que la concentration initiale d'éthanol est faible (voir la section IV.2.1).

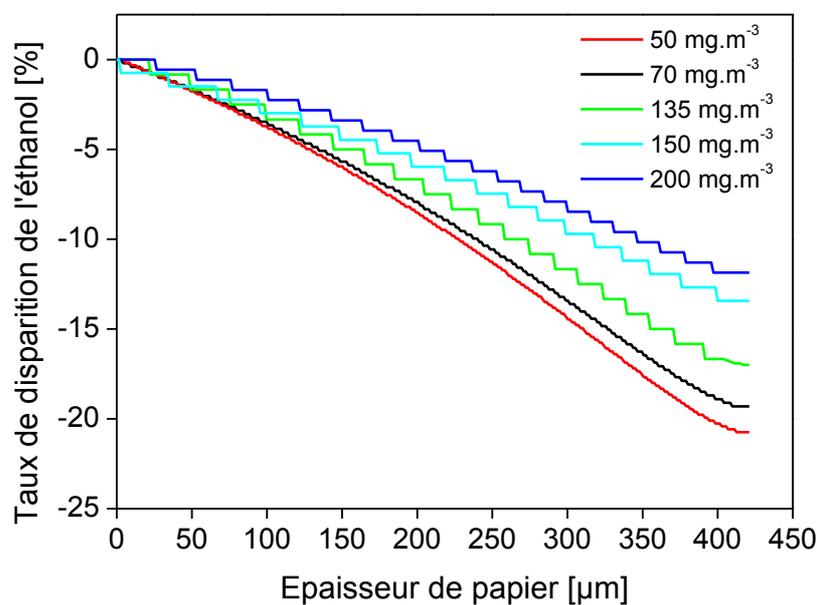


Figure V.15. Variation de taux de disparition de l'éthanol en fonction de l'épaisseur de papier pour différentes concentrations sur le papier P11-Cata-3C-2,6-800-200.

La **Figure V.16** trace l'évolution de l'intensité lumineuse dans le papier P11-Cata-3C-2,6-800-200. La **Figure V.17** montre un schéma généralisé les variations de la concentration de l'éthanol et de l'intensité lumineuse dans le papier.

Combinant les **Figures V.14 et V.16**, on peut construire une courbe indiquant l'évolution de la concentration d'éthanol avec l'intensité lumineuse dans le papier. Un exemple de courbe obtenue pour le papier P11-Cata-3C-2,6-800-200 est représenté dans la **Figure V.18**, d'après cette figure, on constate que la concentration en éthanol diminue lorsque l'intensité lumineuse est forte. Il est possible de partager la courbe tracée sur la **Figure V.18**, en trois zones principales :

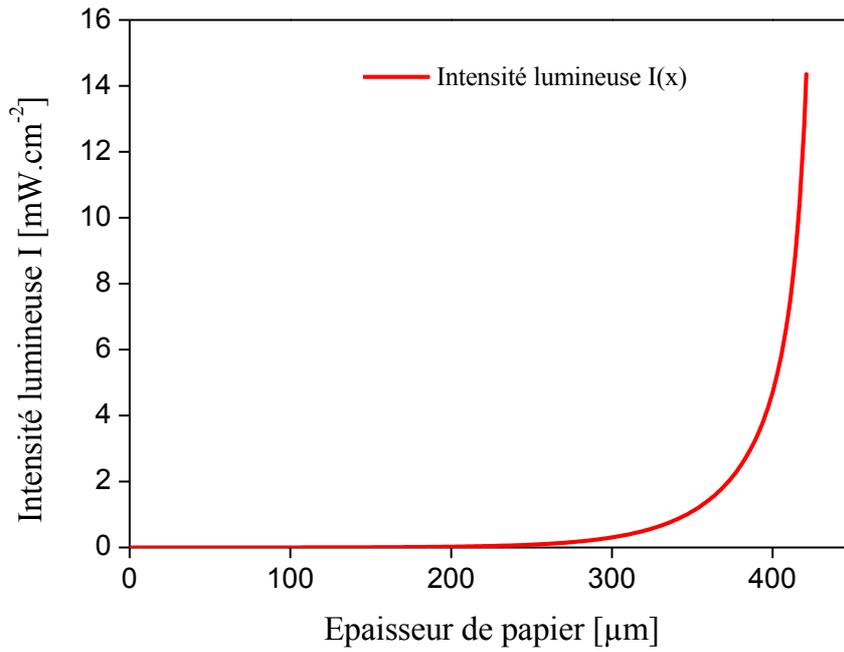


Figure V.16. Variation de la l'intensité lumineuse au sein du papier P11-Cata-3C-2,6-800-200, pour une intensité lumineuse initiale $I_L = 14,428 \text{ mW.cm}^{-2}$.

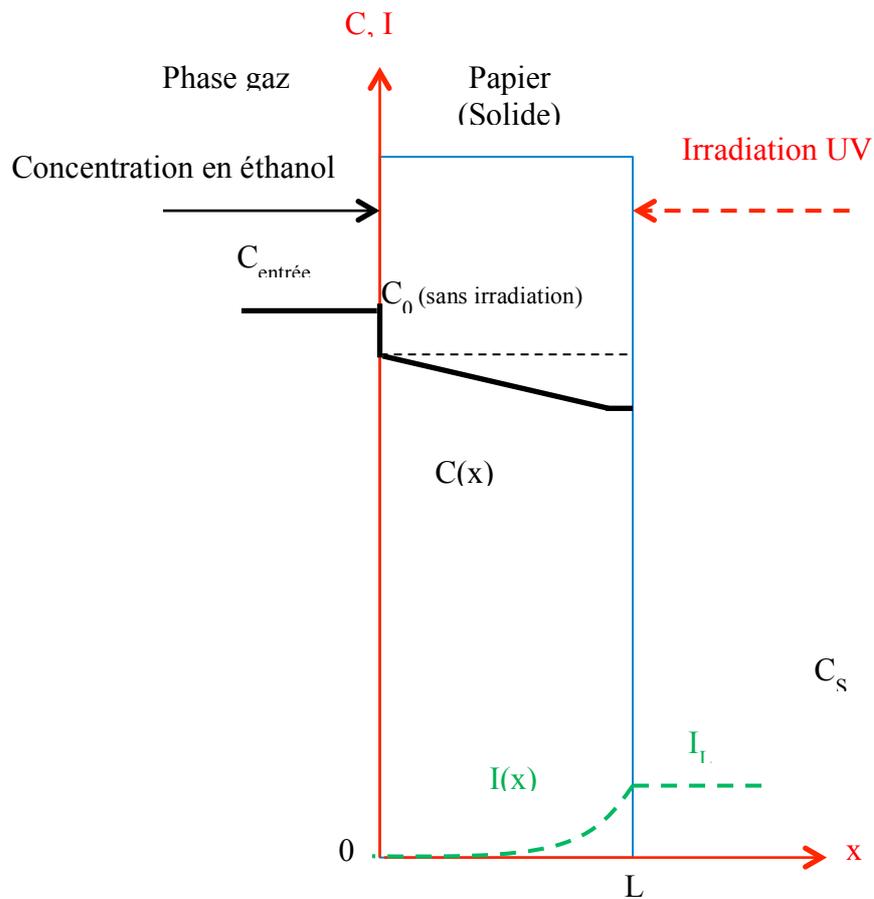


Figure V.17. Modèle de variation de la concentration et de la lumière pour la réaction photocatalytique dans le papier.

Zone A : à 0 mW.cm^{-2} , la concentration d'éthanol diminue par rapport à celle de l'entrée, $C(0) < C_{\text{entrée}}$ certainement dû à la diffusion à l'entrée du papier.

Zone B : entre 0 à 3 mW.cm^{-2} ou zone de faible intensité lumineuse, la concentration d'éthanol diminue progressivement.

Zone C : de 3 à 14 mW.cm^{-2} , cette zone correspond à la zone la plus active du papier, car la pénétration de la lumière UV est plus importante ; de plus, la fluctuation de concentration est minimale à cause de la condition limite type Danckwerts.

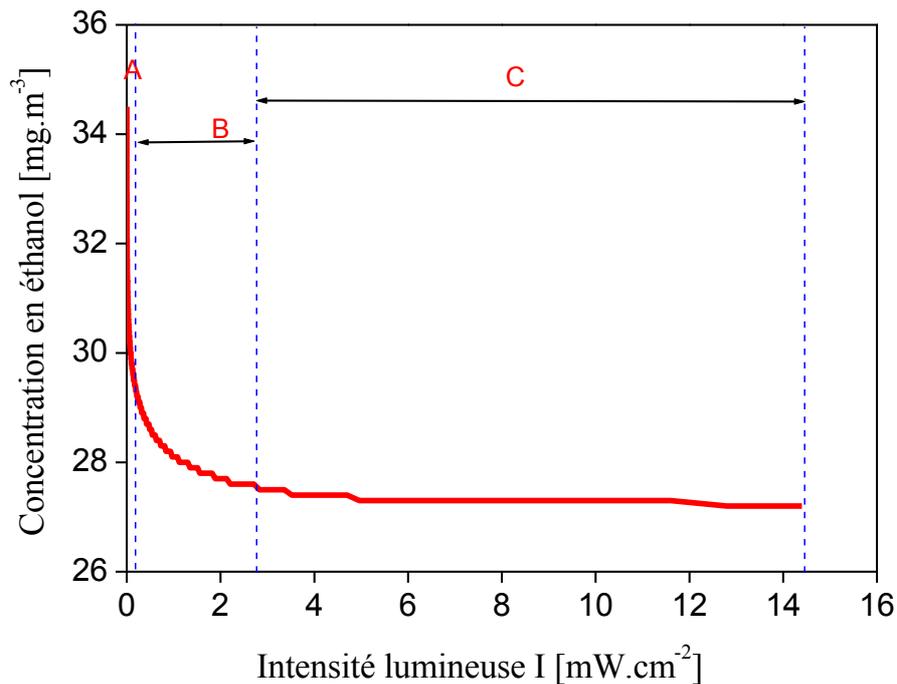


Figure V.18. Variation de la concentration d'éthanol en fonction de l'intensité lumineuse dans le papier P11-Cata-3C-2,6-800-200.

V.5.2.2. Influence du flux diffusif

L'effet de la diffusion effective sur la photodégradation de l'éthanol est représenté dans la [Figure V.19](#) pour le papier P11-Cata-3C-2,6-800-200, où l'on peut aussi observer la variation du flux diffusif avec la concentration d'éthanol. On constate la présence de trois zones caractéristiques séparées par un maximum : (1) Zone A, où le flux diffusif augmente rapidement jusqu'à $240 \mu\text{m}$, cette augmentation étant liée au gradient de concentration positif (non linéaire dans cette zone) ; (2) Zone B, où le flux diffusif montre un pic maximal ; et (3) Zone C, où le flux diffusif diminue fortement à cause de la stabilisation de la concentration.

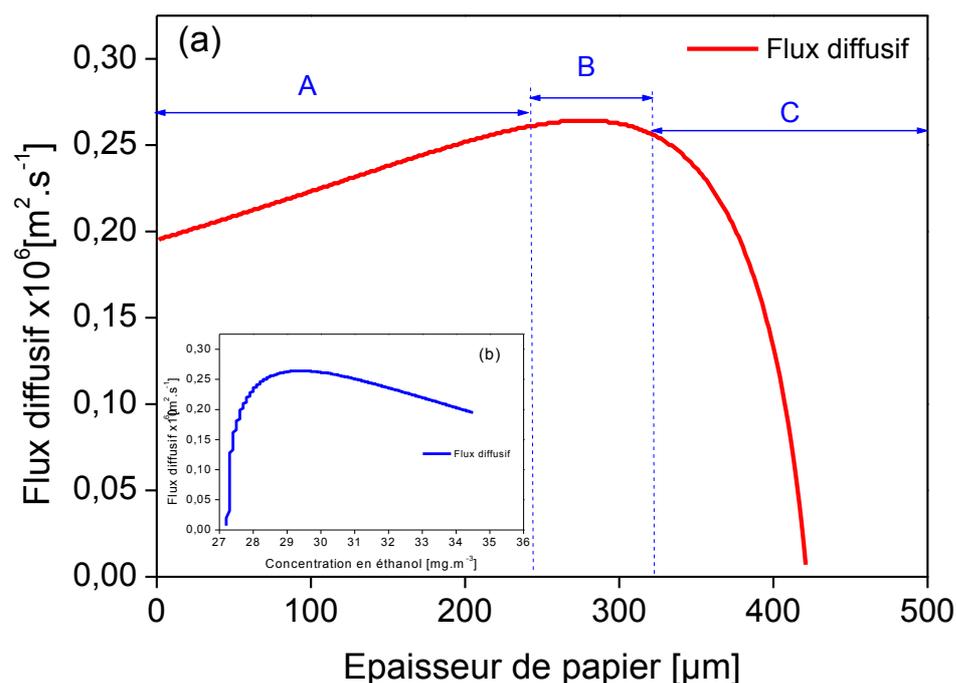


Figure V.19. Variation de flux diffusif en fonction de l'épaisseur de papier. (b). Variation de flux diffusif en fonction de la concentration en éthanol dans l'épaisseur de papier

V.5.2.3. Evolution de la vitesse de réaction dans l'épaisseur des papiers

La **Figure V.20** montre l'évolution de la vitesse de réaction dans le papier P11-Cata-3C-2,6-800-200 soumis à plusieurs concentrations d'éthanol à l'entrée. Cette courbe peut être divisée en deux zones. Dans la première zone (A), la vitesse diminue progressivement la sortie du papier vers la partie interne. Cette variation est moins importante pour les fortes concentrations initiales d'éthanol à l'entrée. Ceci est en accord avec la littérature [35,36]. Dans la deuxième zone (B), la vitesse est pratiquement nulle, ce qui peut être lié à la faible irradiation dans cette zone.

V.5.2.4. Influence de la vitesse de passage

Comme on a vu dans le paragraphe IV.2.3, la vitesse de passage de l'éthanol à travers le papier a une influence sur le taux de dégradation, plus la vitesse de passage est faible (donc temps de passage plus long), plus le taux de dégradation est grand. Cependant, d'après la **Figure V.21**, la vitesse de la réaction est presque constante. Cette absence de variation de la vitesse de dégradation montre que l'étape limitante ne correspond pas aux étapes de transfert de matière soit externe ou interne mais à l'étape de réaction chimique.

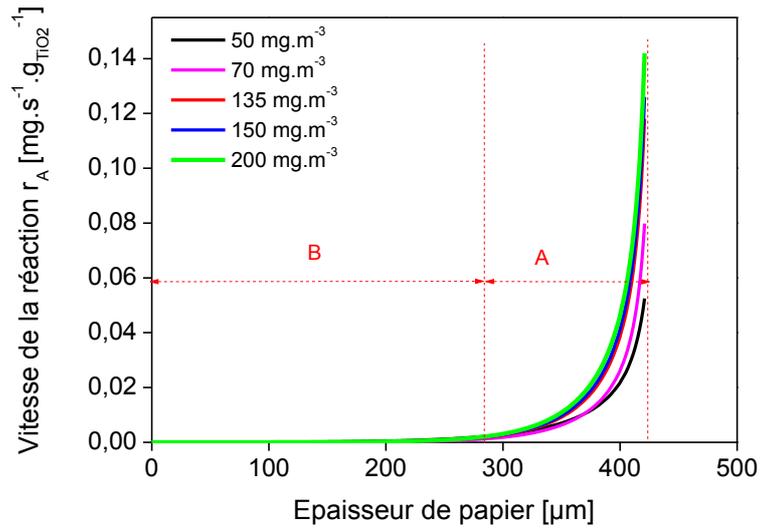


Figure V.20. Variation de la vitesse de la réaction en fonction de l'épaisseur de papier pour différentes valeurs de concentration initiale

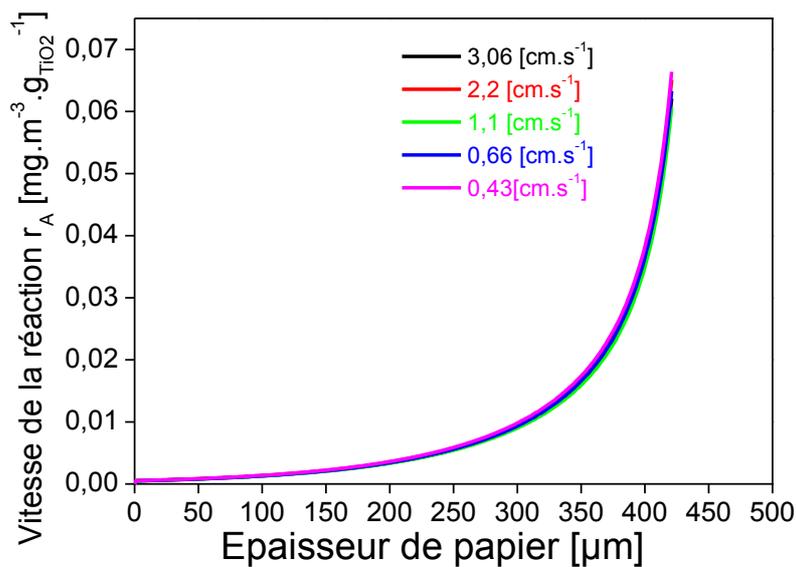


Figure V.21. Variation de la vitesse de la réaction en fonction de l'épaisseur du papier pour différentes valeurs de vitesse de passage

V.5.2.5. Influence de l'épaisseur du papier

Afin d'évaluer l'effet du grammage sur les profils de concentration dans le papier, nous avons procédé à la comparaison de l'activité photocatalytique de deux papiers dont le grammage est doublé en représentant le profil de vitesse de réaction et le profil de concentration (pour une concentration initiale d'éthanol de $50 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ et d'un débit de $500 \text{ ml(STP)}\cdot\text{min}^{-1}$). La **Figure V.22** représente la variation de la vitesse de réaction et de la concentration d'éthanol en fonction de l'épaisseur sur les papiers P2-Cata-3C-2,6-800-80 et P9-Cata-3C-2,6-800-160. D'après les courbes respectives, on constate une activité comparable pour les deux papiers soit en terme de

profil de concentration soit en terme de vitesse, bien que le papier P9-Cata-3C-2,6-800-160 contienne le double de charge en TiO_2 et soit deux fois plus épais que le papier P2-Cata-3C-2,6-800-80. Ces résultats confirment l'idée avancée dans le paragraphe V.1 qu'environ la moitié de l'épaisseur du papier P9-Cata-3C-2,6-800-160 est inactif du fait de la faible intensité d'irradiation.

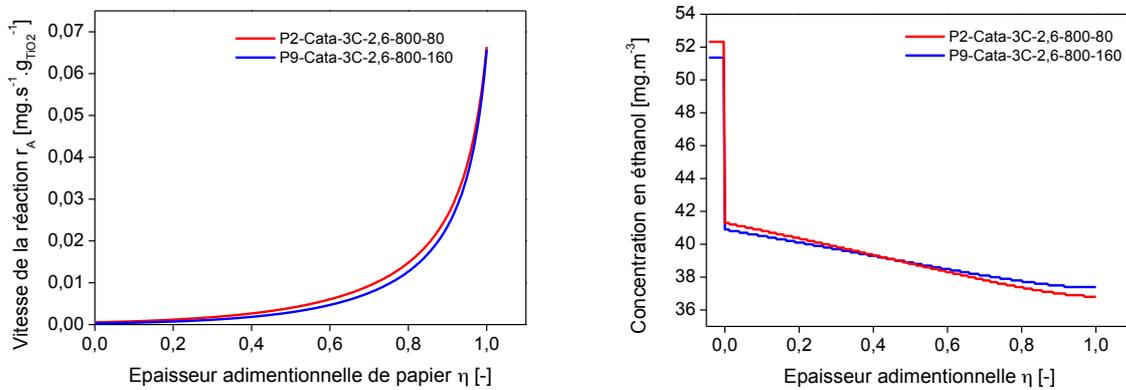


Figure V.22. Variation de la vitesse de la réaction (à gauche) et de la concentration d'éthanol (à droite) à travers l'épaisseur des papiers P2-Cata-3C-2,6-800-80 et P9-Cata-3C-2,6-800-160.

V.5.2.6. Influence du sens écoulement-irradiation

Nous avons observé et répertorié dans le paragraphe IV.7 l'absence d'effet marquant de la configuration du réacteur photocatalytique par rapport au sens d'écoulement co-courant et contre courant. Afin de rationaliser cette observation, nous avons utilisé les paramètres cinétiques obtenus lors de la modélisation du cas de l'écoulement contre-courant, pour calculer les $C_{s(\text{cal})}$ dans le cas d'un écoulement à co-courant. Les résultats comparatifs sur plusieurs papiers élaborés sont présentés dans la *Figure V.23*. D'après ces résultats, on remarque une absence de différence notable dans le profil de dégradation de l'éthanol. Par conséquent, quel que soit le sens d'écoulement de l'effluent gazeux par rapport au flux photonique, la concentration à la sortie des papier reste comparable avec des taux de conversion très proches. Par ailleurs, il est difficile de tirer une conclusion sur le fait que le flux gazeux contaminé croise tout d'abord la surface irradiée du papier. Ce résultat est raisonnable, du fait que lorsque la lampe UV est mise en marche, le TiO_2 dans le papier est activé et les étapes d'adsorption et de la réaction photochimique pour dégrader sont les mêmes quel que soit le sens d'écoulement utilisé [64].

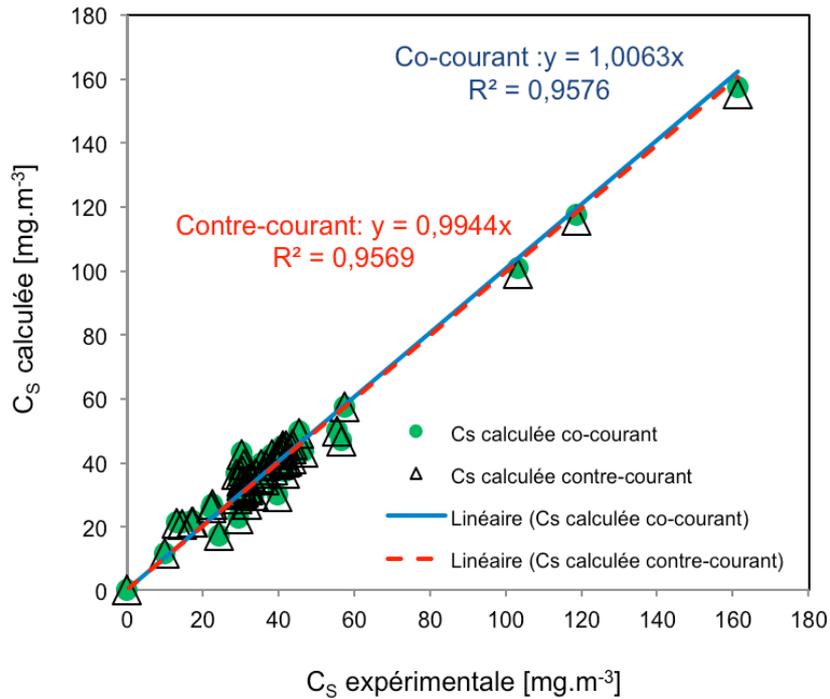


Figure V.23. Variation de la concentration en l'éthanol à la sortie de réacteur calculé en fonction de la concentration en l'éthanol à la sortie de réacteur expérimentale sur différents papiers élaborés pour écoulement en cotre courant (noir) et co-courant (vert).

V.6. Conclusions

Le grammage type 200 g.m^{-2} des papiers n'apparaît pas être bénéfique pour atteindre une meilleure activité photocatalytique. Ceci est dû à la mauvaise pénétration de la lumière dans le papier pour irradier et activer la totalité de TiO_2 comme le modèle de Kubelka-Munk l'a montré.

La cinétique de dégradation dans les différents papiers élaborés peut être décrite de forme convenable sur la base d'un modèle de convection-diffusion en utilisant une cinétique de réaction de type Langmuir-Hinshelwood. Les principaux résultats déduits de ce modèle conduisent à plusieurs conclusions :

1. La vitesse de la réaction de dégradation est modélisable par une loi de L-H monomoléculaire,
2. L'hypothèse que l'étape limitante est la réaction chimique est applicable,
3. L'ordre de la vitesse de la lumière est égal à 1 malgré les fortes intensités lumineuses utilisées. Ceci est dû qu'au fait que 90% de l'intensité lumineuse initiale chute aux quelques premiers micromètre de l'épaisseur de papier,
4. La variation de concentration de l'éthanol dans le papier est faible après une forte chute dans l'entrée,
5. La zone de papier la plus irradiée est la zone la plus active, proche de la sortie de réacteur,
6. Les configurations co- et contre-courant de l'écoulement de l'éthanol par rapport au flux photonique conduisent à des taux de conversion comparables.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Dans le cadre du traitement des COV dans l'air, le double objectif de ce travail a été :

- d'une part de synthétiser un papier aux propriétés photocatalytiques à base de TiO_2 supporté sur silice et incorporé dans une suspension fibreuse,
- d'autre part d'évaluer les performances photocatalytiques de ces papiers à partir d'un polluant modèle (éthanol).

Dans un premier temps, l'étude a été consacrée à la synthèse du photocatalyseur qui constitue la charge à ajouter à la suspension fibreuse pour fabriquer le papier.

Le catalyseur est composé de nanoparticules de TiO_2 supportées sur des billes creuses de silice amorphe. La synthèse de cette dernière a été obtenue par précipitation d'une solution de silicate de sodium sur des particules de CaCO_3 de taille moyenne (environ 700 nm). Ces particules de CaCO_3 ont ensuite été dissoutes par attaque à l'acide chlorhydrique. Le processus de nucléation primaire a été maîtrisé et les conditions expérimentales ont été optimisées par rapport à la concentration de silicate, le pH de la suspension et la température. La reproductibilité de la structure creuse de la silice a aussi été vérifiée. La microscopie MET a permis de constater la nature creuse de la silice par l'effet de moulage des particules de CaCO_3 .

La silice a été ensuite utilisée comme support pour le dépôt de nanoparticules de TiO_2 par la méthode sol-gel dans un micro-mélangeur. Le rayon des nanoparticules de TiO_2 est de l'ordre de 1,6 à 2,6 nm, le nombre de couches de TiO_2 sur les billes de silice varie de 1 à 3. La quantité de TiO_2 déposée est de 4,6, 9,5, et 13,2 % massique, respectivement, pour une, deux et trois couches. Après synthèse des photocatalyseurs, une étude de la cristallisation a été menée afin d'aboutir à la phase anatase. La DRX et la spectroscopie Raman ont révélé que la cristallisation totale ne peut être obtenue qu'à la température de 800°C. De plus, la dernière technique a permis de détecter des traces de phase rutile invisibles sur la DRX.

Plusieurs papiers photocatalytiques de différentes caractéristiques ont été élaborés, notamment différents grammages, différents teneurs en charge ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) ou en TiO_2 ont été obtenus. Le taux de rétention de la charge catalytique dans le papier le plus élevé a été obtenu pour une concentration en CPAM égale à 0,1% massique ainsi que pour des grammages élevés.

Dans un second temps, l'application des papiers à la photocatalyse de COV a été réalisée dans un réacteur de laboratoire conçu pour travailler en flux traversant.

L'influence des paramètres liés à l'élaboration des papiers sur le taux de conversion de l'éthanol a été étudiée. Les meilleurs taux de conversion ont été mesurés pour une taille de particule de TiO_2 de 2,6 nm, une teneur en TiO_2 égale à 13,2% et une calcination de la charge à 800°C pendant 2h sur des papiers de grammage de 200 g/m². Ces études ont été réalisées pour une concentration d'éthanol égale à 50mg.m⁻³, un taux d'humidité inférieur à 5% et un débit d'air de 500 ml(STP)/min. Toutefois, les deux faces d'un même échantillon montrent des taux de

conversion comparables.

L'influence des paramètres intrinsèques au système réactionnel sur le taux de conversion a été également étudiée. La meilleure dégradation de l'éthanol a été observée lorsque l'intensité lumineuse est très forte (14 mW.cm^{-2}). L'étude des configurations contre-courant et co-courant entre le faisceau lumineux et le flux chargé en éthanol n'a montré aucune différence significative.

Bien qu'une désactivation du photocatalyseur ait été constatée après une première utilisation du papier, aucune coloration notable n'a été observée. La désactivation est attribuée à l'adsorption de l'acétaldéhyde sur les sites actifs. Le vieillissement accéléré du papier a été également étudié en exposant les échantillons de papiers sous une lampe UV (Xenotest) avant les tests photocatalytiques. L'étude a montré que l'activité du papier est plus faible pour les échantillons exposés aux UV pendant 48h. Ces papiers présentent une légère coloration jaune d'après le test normalisé de blancheur R457 ainsi qu'une fragilité remarquable. Ces deux observations indiquent une dégradation de la cellulose sous l'effet des rayons UV.

Les papiers photocatalytiques élaborés au cours de ces travaux et dans lesquels la charge catalytique est incorporée dans la masse ont montré une photoactivité inférieure à celle fournie par le papier commercial couché AHLSTROM. Ceci est dû au fait que dans ce dernier cas le TiO_2 est déposé en surface du papier couché, ce qui permet une meilleure irradiation du catalyseur. Dans notre cas, l'application du modèle de Kubelka-Munk pour simuler la pénétration de la radiation UV dans les papiers a montré une diminution exponentielle de l'intensité dans l'épaisseur des papiers. A titre d'exemple, dans le cas d'un papier de grammage de 200 g/m^2 , l'intensité lumineuse chute de 90% dans les premiers $80 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur. Ceci entraîne un manque d'irradiation dans l'épaisseur restante du papier et par conséquent une non-activation du TiO_2 déposé dans cette zone. Ce manque d'irradiation efficace dans la totalité du papier explique les plus faibles activités montrées par nos papiers par rapport au papier commercial AHLSTROM.

La dégradation de l'éthanol suit une loi cinétique de type Langmuir-Hinshelwood. Cette cinétique a été combinée avec trois types de modèles de réacteur afin de modéliser les tendances expérimentales observées dans nos papiers. Les trois modèles considérées sont (1) réacteur piston (RP), (2) réacteur parfaitement agité continu (RPAC) et (3) réacteur piston avec une dispersion axiale. Les différents modèles ainsi obtenus ont été confrontés aux données expérimentales. Le troisième modèle permet de reproduire de façon plus satisfaisante les tendances expérimentales. Il semble de plus être cohérent avec l'écoulement fortement laminaire révélé par une étude hydrodynamique effectuée avec le logiciel FLUENT. Ce dernier modèle a donc été retenu pour la modélisation de nos papiers photocatalytiques. A partir de ce dernier modèle, les paramètres de la cinétique K_{ads} et k_0' ont été déterminés et à partir de ceux-ci l'expression de l'équation cinétique régissant la dégradation d'éthanol.

A partir des résultats obtenus sur nos papiers et de la compréhension des mécanismes de dégradation grâce à la modélisation, nous sommes en mesure de proposer des actions pour améliorer l'activité photocatalytique de nos papiers.

D'une part, la pénétration de la lumière à l'intérieur des papiers photocatalytiques étant la cause de leur faible activité, l'incorporation de fibres optiques dans les papiers en vue d'augmenter localement l'intensité radiative pourrait être envisagée.

D'autre part, une autre possibilité est de réduire la longueur du réacteur au dessus de papier pour que l'intensité de lumière UV soit plus forte à la surface de papier, cette option n'entraîne cependant aucune modification des caractéristiques du papier.

La mise en évidence de la minéralisation de l'éthanol est un point qui n'a pas pu être abordé dans ce travail. Elle reste cependant fondamentale pour une application à l'échelle des imprimeurs. Une amélioration des papiers et du réacteur concernerait leurs optimisations pour la minéralisation totale de l'éthanol et des autres COVs considérés. Ce dernier aspect est une perspective importante qui devra être abordée dans les travaux à venir.

Références

- [1] R. Atkinson, Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmospheric Environ.* 34 (2000) 2063-2101.
- [2] Directive 1999/13/CE du Conseil de l'Europe (11 mars 1999) limitant les émissions de composés organiques volatiles liés à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations.
- [3] Réglementation No. 1882/2003 du Parlement Européen et du Conseil (29 septembre 2003)
- [4] Directive 2004/42/CE du Parlement Européen et du Conseil (21 avril 2004)
- [5] N. Soltys, Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils, *Techniques de l'Ingénieur*, J3 928.
- [6] D.M. Blake, Bibliography of work on heterogenous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, Technical Report, National Renewable Energy Laboratory (NREL), US Department of Energy (DOE), Contract number DE-AC36-99-GO10337, Octobre 2011.
- [7] P. Le Cloirec, Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement, Tec&Doc Lavoisier, Paris, 1998, p. 734.
- [8] Directive 2000/69/CE du Parlement Européen et du Conseil (16 novembre 2000) concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant.
- [9] D. Heavner, W. Morgan, M. Ogden, Determination of volatile organic compounds and respirable suspended particulate matter in New Jersey and Pennsylvania homes and workplaces, *Environ. Int.* 22 (1996) 159-183.
- [10] A. Baez, H. Padilla, R. Garcia, M. Torres, I. Rosas, R. Belmont, Carbonyl levels in indoor and outdoor air in Mexico City and Xalapa, Mexico, *Sci. Total Environ.* 302 (2003) 211-226.
- [11] J-P. Chang, J-P. Fontelle, L. Serveau, Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France : Séries sectorielles et analyses attendues (format Secten), CITEPA (ref. 880), Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement, Avril 2011.
- [12] Industrie papetière, document traduit de la Commission européenne, Décembre 2001.
- [13] M. Lecler, I. Subra, T. Nicot, G. Hecht, Analyses qualitatives et quantitatives des émissions de Composés Organiques Volatils émises lors du procédé d'impression offset feuilles, Note scientifique et technique 283, septembre 2005.
- [14] M.A. Kolade, A. Kogelbauer, E. Alpay, Adsorptive reactor technology for VOC abatement, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2011) 1167-1177.
- [15] S. Mudliar, B. Giri, K. Padoley, D. Satpute, R. Dixit, P. Bhatt, R. Pandey, R. Pandey, A. Juwarkar, A. Vaidya, Bioreactors for treatment of VOCs and odours – A review, *J. Environ. Manag.* 91 (2010) 1039-1054.
- [16] A.M. Vandenbroucke, R. Morent, N. de Geyter, C. Leys, Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement, *J. Hazardous Mater.* 195 (2011) 30-54.

- [17] H.L. Chen, H.M. Lee, S.H. Chen, M.B. Chang, S.J. Yu, S.N. Li, Removal of volatile organic compounds by single-stage and two-stage plasma catalysis systems : a review of the performance enhancement mechanisms, current status, and suitable applications, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2216-2227.
- [18] J.J. Spivey, Complete catalytic oxidation of volatile organics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2165-2180.
- [19] L.F. Liotta, Catalytic oxidation of volatile organic compounds on supported noble metals, *Applied Catal. B-Environ.* 100 (2010) 403-412.
- [20] W.B. Li, J.X. Wang, H. Gong, Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts, *Catal. Today* 148 (2009) 81-87.
- [21] B.M. Reddy, A. Khan, Recent advances on TiO₂-ZrO₂ mixed oxides as catalyst supports, *Catal. Rev.* 47 (2005) 257-296.
- [22] W.J. Peng, S. Wang, Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts, *Applied Catal. B-Environ.* 72 (2007) 282.
- [23] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone: Sci. Eng.* 9 (1987) 335-352.
- [24] W.H. Glaze, An overview of advanced oxidation processes: Current status and kinetic models, *Chem. Oxid.* 2 (1994) 44-57.
- [25] D. Weichrebe, Chemisch oxidative Behandlung von Deponiesickerwasser (Chemical oxidation treatment of deposit leachate), *Chem. Ing. Tech.* 64 (1992) 438-440.
- [26] B. Ensing, E.J. Baerends, Reaction path sampling of the reaction between Iron(II) and hydrogen peroxide in aqueous solution, *J. Phys. Chem A* 106 (2002) 7902-7910.
- [27] J.F. Hunsberger (Ed. R.C. Weast), Standard Reduction Potentials, Handbook of Chemistry and Physics, 58th edition D141-144, CRC Press, Ohio, 1977.
- [28] G. Scacchi, M. Bouchy, J-F. Foucault, O. Zahraa, Cinétique et Catalyse, Eds. Tec&Doc., Lavoisier, Paris, 1996, p. 590.
- [29] K. Rajeshwar, Photoelectrochemistry and the environment, *J. Applied Electrochem.* 25 (1995) 1067-1082.
- [30] J-M. Herrmann, Heterogenous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today* 53 (1999) 115-129.
- [31] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
- [32] S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Caceres, C. Guillard, J-M. Herrmann, A.R. Fernandez-Alba, Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale, *Applied Catal. B : Environ.* 42 (2003) 349-357.
- [33] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 32, (2004), 33-177

- [34] A. Hodgson, D. Sullivan, W. Fisk, Evaluation of ultraviolet photocatalytic oxidation (UVPCO) for indoor air applications : conversion of volatile organic compounds at low part-per-billion concentrations, Technical report, Lawrence Berkeley National Laboratory, CA. Report No. LBNL-58936, 2005.
- [35] K. Aikaterini, Boulamanti, C.A. Korologos, C.J. Philippopoulos, The rate of photocatalytic oxidation of aromatic volatile organic compounds in the gas-phase, *Atmospheric Environment*, Vol. 42, (2008), 7844-7850
- [36] S. Kim, S. Hong, Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst, *Applied Catal. B: Environ.* 35 (2002) 305-315.
- [37] M.L. Sauer, D.F. Ollis, Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air, *J. Catal.* 158 (1996) 570-582.
- [38] C. Raillard, V. Hequet, P. Le Cloirec, J. Legrand, Kinetic study of ketones photocatalytic oxidation in gas phase using TiO₂-containing paper: effect of water vapor, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 425-431.
- [39] J. Peral, D.F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation, *J. Catal.* 136 (1992) 554-565.
- [40] R.M. Alberici, W.F. JARDIM, Photocatalytic destruction of VOCs in the gas- phase using titanium dioxide, *Applied Catal. B: Environ.* 14 (1997) 55-68.
- [41] J. Villiermaux, Génie de la réaction chimique : Conception et fonctionnement des réacteurs, Tec&Doc Lavoisier, 1993, p. 448.
- [42] J-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, *Catal. Today* 24 (1995) 157-164.
- [43] T. Obee, R. Brown, TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1223-1231
- [44] S. Hager, R. Bauer, Heterogeneous photocatalytic oxidation of organics for air purification by near UV irradiated titanium dioxide, *Chemosphere* 38 (1999) 1549-1559.
- [45] X.Z. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson, Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 647-653.
- [46] J. Zhao, X. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Building & Environment* 38 (2003) 645-654.
- [47] M.E. Zorn, D.T. Tompkins, W.A. Zeltner, M.A. Anderson, Photocatalytic oxidation of acetone vapor on TiO₂/ZrO₂ thin films, *Applied Catal. B: Environ.* 23 (1999) 1-8.
- [48] K.P. Yu, G.W.M. Lee, W.M. Huang, C. Wu, S. Yang, The correlation between photocatalytic oxidation performance and chemical/physical properties of indoor volatile organic compounds, *Atmosph. Environ.* 40 (2006) 375-385.

- [49] H. Einaga, S. Futamura, T. Ibusuki, Heterogenous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst, *Applied Catal. B: Environ.* 38 (2002) 215-225.
- [50] V. Augugliaro, S. Colucci, V. Loddo, L. Marchese, G. Martra, L. Palmisano, M. Schivello, Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation, *Applied Catal. B: Environ.* 20 (1999) 15-27.
- [51] C. Raillard, V. Hequet, P. Le Cloirec, J. Legrand, TiO₂ coating types influencing the role of water vapor on the photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone in the gas phase, *Applied Catalysis B : Environment*, 59, (2005), 213-220.
- [52] J. Peral, D.F. Ollis, TiO₂ photocatalyst deactivation by gas-phase oxidation of heteroatom organics, *J. Molec. Catal. A: Chem.* 115 (1997) 347-354.
- [53] A.M. Braun, M-T. Maureten E. Oliveros, *Technologie photocatalytique*, Editions techniques et scientifiques françaises, Paris, 1986.
- [54] T. van Gerven, G. Mul, J.A. Moulijn, A. Stankiewicz, A review of intensification of photocatalytic processes, *Chem. Eng. Process. : Process Intensif.* 46 (2007) 781-789.
- [55] C. Raillard, *Oxydation photocatalytique de composés organiques volatils*, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2004
- [56] L. Cao, Z. Gao, S. Suib, T. Obee, S. Hay, J. Freihault, Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO₂ catalysts: studies of deactivation and regeneration, *J. Catal.* 196 (2000) 253-261.
- [57] Z. Pengyi, L. Fuyan, Y. Gang, C. Qing, Z. Wanpeng, A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 156 (2003) 189-194.
- [58] J. Jeong, K. Sekiguchi, K. Sakamoto, Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength uv irradiation with TiO₂ catalyst: comparison of three UV sources, *Chemosphere* 57 (2004) 663-671.
- [59] N. Keller, E. Barraud, F. Bosc, D. Edwards, V. Keller, On the modification of photocatalysts for improving visible light and UV degradation of gas- phase toluene over TiO₂, *Applied Catal. B: Environ.* 70 (2007) 423-430.
- [60] M.E. Zorn, D.T. Tompkins, W.A. Zeltner, M.A. Anderson, Catalytic and photocatalytic oxidation of ethylene on titania-based thin films, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 5206-5210.
- [61] J. Coronado, M.E. Zorn, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, Photocatalytic oxidation of ketones in the gas phase over TiO₂ thin films: a kinetic study on the influence of water vapor, *Applied Catal. B: Environ.* 43 (2003) 329- 344.
- [62] H. Matsubara, M. Takada, S.H. Koyama, K. Hashimoto, A. Fujishima, Photoactive TiO₂ containing paper preparation and its photocatalytic activity under weak UV high illumination, *Chem. Lett.* (1995) 767-768.
- [63] K. Seonghyuk, J. Pekarovica, P.D. Fleminga, A-G. Pnina, High performance nano-titania photocatalytic paper composite. Part I: Experimental design study for TiO₂ composite sheet

using a natural zeolite microparticle system and its photocatalytic property, *Mater. Sci. Eng. B* 166 (2010) 127-131.

[64] D.A.C. Nguyen, Conception et réalisation d'un pilote pour le traitement photocatalytique d'effluent gazeux pollués en composés organiques volatils : Application à l'élimination du méthanol dans l'air, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2001.

[65] E. Piera, J.A. Ayllon, X. Domenech, J. Peral, TiO₂ deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol, *Catal. Today* 76 (2002) 259-270.

[66] G. Marci, M. Addamo, V. Augugliaro, S. Coluccia, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, G. Martra, L. Palmisano, M. Schivello, Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: Comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 160 (2003) 105-114.

[67] Y. Rusheng, G. Rongbo, L. Ping, Z. Jingtang, Photocatalytic treatment of wastewater from paper mill by TiO₂ loaded on activated carbon fibers, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 293 (2007) 80-86.

[68] E. Gauthier, Etude du couplage adsorption-photocatalyse au sein d'une même opération unitaire pour la dégradation de composés volatils olfactifs, Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 2007.

[69] A. Aguedach, S. Brosillon, J. Morvan, E-K. Lhadi, Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide, *Applied Catal. B: Environ.* 57 (2005) 55-62.

[70] A. Vorontsov, V. Dubovitskaya, Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO₂, *J. Catal.* 221 (2004) 102-109.

[71] J-L. Shie, C. Lee, C. Chiou, C. Chang, Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst, *J. Hazardous Mater.* 155 (2008) 164-172.

[72] K.H. Wang, Y.H. Hsieh, C.H. Lin, C.Y. Chang, The study of the photocatalytic degradation kinetics for dichloroethylene in vapor phase, *Chemosphere* 39 (1999) 1371-1384.

[73] T.A. Egerton, C.J. King, The influence of light intensity on photoactivity on TiO₂ pigmented systems, *J. Oil & Colour Chemists Association* 62 (1979) 386-391.

[74] T. Obbe, Photooxidation of Sub-Parts-per Million Toluene and Formaldehyde Levels on Titania Using a Glass-Plate Reactor, *Environ. Sci. Technol.* Vol. 30, (1996), 3578-3584

[75] L. Zhong, F. Haghghat, P. Blondeau, J. Kozinski, Modelling and physical interpretation of photocatalytic oxidation efficiency in indoor air applications, *Build. And Environ.*, Vol. 45, (2010), 2689-2697

[76] A. Queffeulou, L. Geron, E. Schaer, Prediction of photocatalytic air purifier performances with a CFD approach using experimentally determined kinetic parameters, *Chem. Eng. Sci.* Vol. 65, (2010), 5067-5074

- [77] S. Brosillon, L. Lhomme, C. Vallet, A. Bouzaza, D. Wolbert, Gas phase photocatalysis and liquid phase photocatalysis : interdependence and influence of substrate concentration and photon flow on degradation reaction kinetics, *App. Cata. B: Environ.*, Vol. 78, (2008), 232-241
- [78] C.G. Silva, J.L. Faria, Modeling and physical interpretation of photocatalytic oxidation efficiency in indoor air applications, *Building and Environment*, Vol. 45, (2010), 2689-2697
- [79] H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481-3487.
- [80] [http://www.chemtube3d.com/solidstate/_anatase\(final\).htm](http://www.chemtube3d.com/solidstate/_anatase(final).htm)
- [81] P.V. Kamat, D. Meisel, Nanoparticles in advanced oxidation processes, *Current Opinion in Colloid & Interface Sci.* 7 (2002) 282-287.
- [82] L. Zang, W. Macyk, C. Lange, W.F. Maier, C. Antonius, D. Meissner, H. Kisch, Visible-light detoxification and charge generation by transition metal chloride modified titania, *Chem. Eur. J.* 6 (2000) 379-384.
- [83] F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Ayril, Mesoporous TiO₂-based photocatalysts for UV and visible light gas-phase toluene degradation, *Thin Solid Films* 495 (2006) 272-279.
- [84] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science* 293 (2001) 269-271.
- [85] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x powders, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5483-5486.
- [86] Y. Irokawa, T. Morikawa, K. Aoki, S. Kosaka, T. Ohwaki, Y. Taga, Photo-degradation of toluene over TiO_{2-x}N_x under visible light irradiation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 1116-1121.
- [87] S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler, Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂, *Science* 297 (2002) 2243-2245.
- [88] L. Li, J. Gu, Y. Zhang, Visible-light photodegradation of Rhodamine B on carbon doped titanium oxide thin film prepared by atmospheric MOCVD, *Adv. Mater. Res.* 26-28 (2007) 633-636.
- [89] V. Brezova, A. Blazkova, L. Karpinsky, J. Groskova, B. Havlinova, V. Jorik, M. Ceppan, Phenol decomposition using Mn²⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 109 (1997) 177-183.
- [90] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases, *J. Catal.* 203 (2001) 82-86.
- [91] R. Su, R. Bechstein, L. Sørensen, R.T. Vang, M. Sillassen, B. Esbjornsson, A. Palmqvist, F. Besenbacher, How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 24287-24292.
- [92] S. Larson, J. Widegren, J. Falconer, Transient studies of 2-propanol photocatalytic oxidation on titania, *J. Catal.* 157 (1995) 611-625.

- [93] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4305-4310.
- [94] N. Xu, Z. Shi, Y. Fan, J. Dong, J. Shi, M.Z-C. Hu, Effects of particle size of TiO₂ on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 373-379.
- [95] C-C. Wang, J.Y. Zhang, J.Y. Ying, Photocatalytic decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania, *Nanostruct. Mater* 9 (1997) 583-586.
- [96] A.J. Maira, K.L. Yeung, C.Y. Lee, P.L. Yue, C.K. Chan, Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts, *J. Catal.* 192 (2000) 185-196.
- [97] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J. Lamson, R. Zhao, Photocatalytic purification of volatile organic compounds indoor air : A literature review, *Atmospheric Environ.* 43 (2009) 2229-2246.
- [98] L. Zeatoun, D. Feke, Characterization of TiO₂ smoke prepared using gas-phase hydrolysis of TiCl₄, *Particle & Particle Systems Characterization* 22 (2006) 276–281.
- [99] H. Cheng, J. Ma, Z. Zhao, L. Qi, Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles, *Chem. Mater.* 7 (1995) 663-671.
- [100] A. Soloviev, Procédé Sol-Gel : étude par diffusion de la lumière de la cinétique de croissance des particules pendant l'hydrolyse-condensation de l'isopropoxyde de titane (IV), Thèse de doctorat, Université Paris XIII, 2000.
- [101] C.J. Brinker G.W. Scherer, Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, NY, 1990.
- [102] J. Livage, M. Henry C. Sanchez C. Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, In : Progress in Solid State Chemistry, Pergamon Press 18 (1988) 259-341.
- [103] K. Ray, A.A.C.M. Beenackers, Development of a new photocatalytic reactor for water purification, *Catal. Today* 40 (1998) 73-83.
- [104] R.L. Pozzo, M.A. Baltanfis, A.E. Cassano, Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art, *Catal. Today* 39 (1997) 219-231.
- [105] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy, Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, *Dyes and Pigments* 49 (2001) 117-125.
- [106] W. Choi, J. Y. Ko, H. Park, J. S. Chung, Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone, *Applied Catal. B: Environ.* 31 (2001) 209-220.
- [107] S. Horikoshi, N. Watanabe, H. Onishi, H. Hidaka and N. Serpone, Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO₂ immobilized fiberglass cloth, *Applied Catal. B: Environ.* 37, (2002) 117-129.
- [108] J. Feitz, B.H. Boyden, T.D. Waite, Evaluation of two solar pilot scale fixed-bed photocatalytic reactors, *Water Research* 34 (2000) 3927-3932.

- [109] A. Danion, J. Disdier, C. Guillard, F. Abdelmalek, N. Jaffrezic-Renault, Characterization and study of a single TiO₂-coated optical fiber reactor, *Applied Catal. B: Environ.* 52 (2004) 213-223.
- [110] P. Pucher, M. Benmami, R. Azouani, G. Krammer, K. Chhor, J-F. Bocquet, A.V. Kanaev, Nano-TiO₂ sols immobilized on porous silica as new efficient photocatalyst, *Applied Catalysis A: General* 332 (2007) 297-303
- [111] A. Fernandez, G. Lassaletta, V.M. Jimenez, A. Justo, A.R. Gonzalez-Elipe, J-M. Vorontsov, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Applied Catal. B: Environ.* 7 (1995) 49-63.
- [112] C. Guillard, B. Beaugiraud, C. Dutriez, J-M. Herrmann, H. Jaffrezic, N. Jaffrezic-Renault, M. Lacroix, Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂-films prepared by sol-gel methods, *Applied Catal. B: Environ.* 39 (2002) 331-342.
- [113] N. Doucet, Procédé d'élimination photocatalytique de COVs, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005.
- [114] D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, Light-induced generation of hydrogen at Cds-Monograin membranes, *Chem. Phys. Lett.* 96 (1983) 34-37.
- [115] V. Kandavelu, M.R. Dhannanjeyan, R. Renganathan, S.K. Badamali, P. Selvam, Photocatalysed reaction of meso-tetraphenylporphyrin on mesoporous TiMCM-41 molecular sieves, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 157 (2000) 189-192.
- [116] R. Huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports media : application à la conception d'un photoréacteur pilote, Thèse de Doctorat, Université Paris XIII, 2009.
- [117] M. Masayuki, K. Itoh, K. Okamura, H. Yamazaki, T. Yoshida, Gas-phase photocatalytic degradation of PCE in the underground water and soil, *Proc. Electrochem. Soc.* 99-39 (Environment Aspects of Electrochemical Technology) (2000) 85-95.
- [118] R.J. Candal, W.A. Zeltner, M.A. Anderson, Titanium-supported titania photoelectrodes made by sol-gel processes, *J. Environ. Eng.* 125 (1999) 906-912.
- [119] D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J.K. Lee, D. Park, Photocatalytic TiO₂ Deposition by chemical vapor deposition, *J. Hazardous Mater.* 73 (2000) 199-206.
- [120] T. Temtchenko, R. Marchetti, A. Locaspi, Self-cleaning perfluoropolyther based coatings, *Surf. Coat. Int.*, 81 (1998) 448-450.
- [121] B. Herbig, P. Lobmann, TiO₂ photocatalysts deposited on fiber substrates by liquid phase deposition, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 359-365.
- [122] Z. Ding, X. Hu, P. L. Yue, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition, *Catal. Today* 68 (2001) 173-182.
- [123] F. Toshiaki, O. Hotta, Method and device for purifying air in clean room in semiconductor industries, Japan Patent 19990602, 1999.

- [124] Linkous, A. Clovis, Photocatalytic surfacing agents with varying oxides for inhibiting algae growth, US Patent 5880067, 1999.
- [125] M.J. Uddin, F. Cesano, F. Bonino, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, A. Zecchina, Photoactive TiO₂ films on cellulose fibres: synthesis and characterization, *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry* 189 (2007) 286-294.
- [126] J-M. Herrmann, H. Tahiri. C. Guillard, P. Pichat, Photocatalytic degradation of aqueous hydroxybutanedioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water, *Catal. Today* 54 (1999) 131-141.
- [127] A. Dumitriu, R. Bally, C. Bally, C. Ballif, P. Hones, P.E, Shmid, R. Sanjinés, F. Lévy, V.I. Pârvulescu, Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering, *Applied Catal. B: Environ.* 25 (2000) 83-92.
- [128] J.A. Byrne. B.R. Eiggins. N.M.D. Brown, B. McKinney, M. Rouse, Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water, *Applied Catal. B: Environ.* 17 (1998) 25-36.
- [129] Y.Q. Zheng, S. Erwei, S.X. Cui, W.J. Li, X.F. Hu, Hydrothermal preparation and characterization of brookite-type TiO₂ nanocrystallites, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) 1445-1448.
- [130] Z.B. Wu, Z.L. Gu, W.R. Zhao, H.Q. Wang, Photocatalytic oxidation of gaseous benzene over nanosized TiO₂ prepared by solvothermal method, *Chinese Sci. Bull.* 52 (2007) 3061-3067.
- [131] G.A. Smook, Manuel du technicien et de la technicienne en pâtes et papier, Edition Cégep de trois-rivières, 2^{ème} édition, 1992.
- [132] R. Pelton, X. Geng, M. Brook, Photocatalytic paper from colloidal TiO₂ – fact or fantasy, *Adv. Colloid Interface Sci.* 127 (2006) 43-53.
- [133] P. Escaffre, P. Girard, J. Dussaud, L. Bouvier, Photocatalytic composition having binding agent containing colloidal silica, WO99-FR patent 748 9951345, 1999.
- [134] P. Escaffre, P. Girard, J. Dussaud, L. Bouvier, Photocatalytic composition, US patent 6 906 001 B1, 2005.
- [135] N. Kimura, S. Abe, T. Yoshimoto, S. Fukayama, Photocatalyst-carrying structure and photocatalyst coating material, US patent 6 228 480 B1, 2001.
- [136] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, J-M. Herrmann, Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications, *Applied Catal. B: Environ.* 46 (2003) 319-332.
- [137] Y. Iguchi, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, Preparation and characteristics of high performance paper containing titanium dioxide photocatalyst supported on inorganic fiber matrix, *Chemosphere* 53 (2003) 1193-1199.
- [138] S. Fukahori, Y. Iguchi, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, H. Wariishi, Effect of void structure of photocatalyst paper on VOC decomposition, *Chemosphere* 66 (2007) 2136-2141.
- [139] S. Ko, P.D. Fleming, M. Joyce, P. Ari-Gur, High performance nano-titania photocatalytic paper composite. Part I: Experimental design study for TiO₂ composite sheet using a natural zeolite microparticle system and its photocatalytic property, *Mater. Sci. Eng. B* 166 (2010) 127-131.

- [140] S. Ko, P.D. Fleming, M. Joyce, P. Ari-Gur, High performance nano-titania photocatalytic paper composite. Part II: Preparation and characterization of natural zeolite-based nano-titania composite sheets and study of their photocatalytic activity, *Mater. Sci. Eng. B* 164 (2009) 135-139.
- [141] S. Nishibori, Photocatalytic pulp composition, foam, moulded pulp, as well as processes and apparatus for their preparation, EP patent 1 079 021 A1, 2001.
- [142] P-F. Biard, A. Bouzaza, D. Wolbert, Photocatalytic degradation of two volatile fatty acids in monocomponent and multicomponent systems : comparaison between batch and annular photoreactors, *Applied Catal. B : Environ* 74 (2007) 187-196.
- [143] U.R. Pillai, E. Sahle-Demessie, Selective oxidation of alcohols in gas phase using light-activated titanium dioxide, *J. Catal.* 211 (2002) 434-444.
- [144] L. Dibble, G. Raupp, Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated air streams, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 492-495.
- [145] M. Hossain, G. Raupp, Radiation field modeling in photocatalytic monolith reactor, *Chem. Eng. Sci.* Vol 53, (1998) 3771-3780.
- [146] W.A. Jacoby, D.M. Blake, Photocatalytic reactor with flexible supports, US patent 5 449 443, 1995.
- [147] D.G. Ritchie, Photocatalytic fluid purification apparatus having helical nontransparent substrate, US patent 5 069 885, 1991.
- [148] J.N. Paquien, Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspension PDN S/ silice, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2003.
- [149] E.F. Vansant, P. van der Voort, K.C. Vrancken, Characterization and chemical modification of the silica surface, Amsterdam : Elsevier, 1996, p. 556.
- [150] A. Pouchelon, P. Vondracek, Semiempirical relationships between properties and loading in filled elastomers, *Rubber Chem. Technol.* 62 (1986) 788-799.
- [151] J. Schlomach, M. Kind, Investigations on the semi-batch precipitation of silica, *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2006) 316-326.
- [152] G. Lagaly, M. Reese, S. Abend, Smectites as colloidal stabilizers of emulsions : I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants, *Appl. Clay Sci.* 14 (1999) 83-103.
- [153] L.M. Gan, K. Zhang, C.H. Chew, Preparation of silica nanoparticles from sodium orthosilicate in inverse microemulsions, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 110 (1996) 199-206.
- [154] J. Esquena, R. Ponds, N. Azemar, J. Caelles, C. Solans, Preparation of monodisperse silica particles in emulsion media, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 123-124 (1997) 575-586.
- [155] F.J. Arriagada, K. Osseo-Asare, Controlled hydrolysis of tetraethoxysilane in a nonionic water-in-oil microemulsion : a statistical model of silica nucleation, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 154 (1999) 311-326.

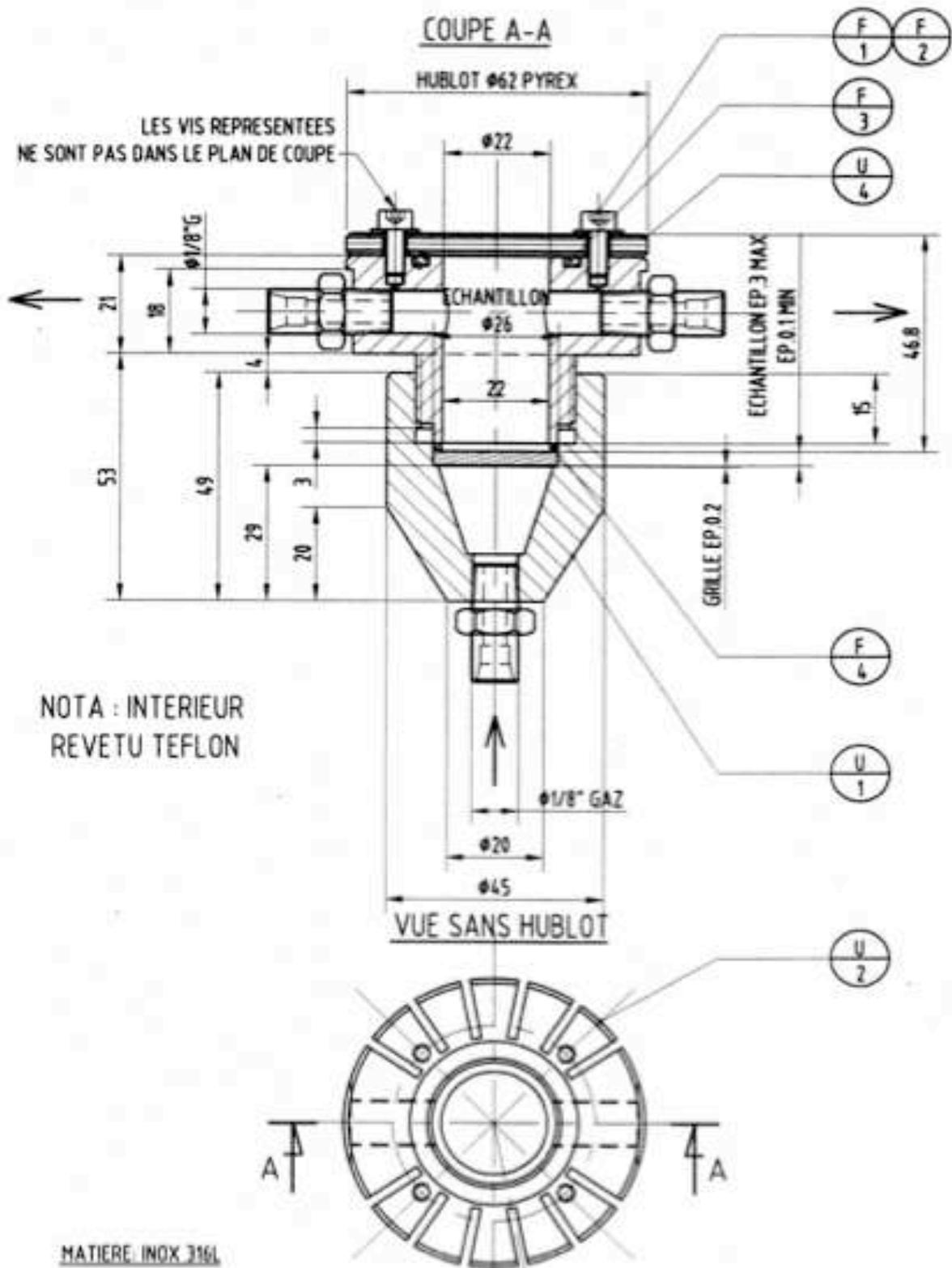
- [156] Y. Lin, S. Wu, C. Tseng, Y. Hung, C. Chang, C. Mou, Synthesis of hollow silica nanospheres with a microemulsion as the template, *Chem. Commun.* (2009) 3542-3544.
- [157] F. Caruso, R.A. Caruso, H. Mohwald, Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating, *Science* 282 (1998) 1111-1114.
- [158] M. Chen, L. Wu, S. Zhou, B. You, A method for the fabrication of monodisperse hollow silica spheres, *Adv. Mater.* 18 (2006) 801-806.
- [159] T. Witoon, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, Effect of acidity on the formation of silica-chitosan hybrid materials and thermal conductive property, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 51 (2009) 146-152.
- [160] T. Witoon, S. Tepsarn, P. Kittipokin, B. Embley, M. Chareonpanich, Effect of pH and chitosan concentration on precipitation and morphology of hierarchical porous silica, *J. Non-Cryst. Solids* 51 (2009) 146-152.
- [161] T. Nomura, Y. Morimoto, M. Ishikawa, H. Tokumoto, Y. Konishi, Synthesis of hollow silica microparticles from bacterial templates, *Adv. Powder Technol.* 21 (2010) 218-222.
- [162] W. Fan, L. Gao, Synthesis of silica hollow spheres assisted by ultrasound, *J. Colloid Interface Sci.* 297 (2006) 157-160.
- [163] R.K. Iler, Product comprising a skin of dense, hydrate amorphous silica bound upon a core of another solid material and process of making same, US patent 2 885 366, 1959.
- [164] J-P. Jolivet, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis: From Solution to Solid State*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000
- [165] J-F. Chen, H-M. Ding, J-X. Wang, L. Shao, Preparation and characterization of porous hollow silica nanoparticles for drug delivery application, *Biomaterials* 25 (2004) 723-727
- [166] Z-Z. Li, L-X. Wen, L. Shao, J-F. Chen, Fabrication of porous hollow silica nanoparticles and their applications in drug release control, *J. Controlled Release* 98 (2004) 245-254.
- [167] C. Liu, A. Wang, H. Yin, Y. Shen, T. Jiang, Preparation of nanosized hollow silica spheres from Na_2SiO_3 using Fe_3O_4 nanoparticles as templates, *Particuology* (sous presse).
- [168] X. Gao, I.E. Wachs, Titania-silica catalysts: molecular structural characteristics and physic-chemical properties, *Catal. Today* 51 (1999) 233-254.
- [169] F. Amiche, Method for preparing Hollow silica particles, US patent 6 132 773, 2000.
- [170] F. Amiche, Method for preparing hollow silica particles, US patent 6 221 326, 2001.
- [171] J. Allix, Charges minérales et propriétés optiques, Rapport de Master M2, Pagora-Grenoble INP-CTP, Février-Juin 2006.
- [172] M. Rivallin, Evolution de sols nanométriques d'oxydes de titane durant l'induction d'une précipitation de type sol-gel en réacteur à mélangeur rapide : mesures Granulométriques in-situ et modélisation, Thèse de Doctorat, Ecole de Mines de Paris, 2003.
- [173] R. Azouani, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, Thèse de Doctorat, Université Paris XIII, 2009. Matsubara

- [174] M. Benmami, Elaboration d'oxyde de titane nanométrique par voie sol-gel : mise en forme et application en photocatalyse, Institut Galilée, Université Paris XIII, 2006.
- [175] Norme ISO 5269-2, Pulps – Preparation of laboratory sheets for physical testing – Part 2 : Rapid-Köthen method, 01/11/2004.
- [176] Norme ISO 638, Pulps, board and pulps – Determination of dry matter content – Oven-drying method, 2008.
- [177] Norme ISO 5264/1, Pulps – Laboratory beating – Part 1 : Valley beater method, 15/07/1979.
- [178] Norme ISO 5267/1, Pulps – Determination of drainability – Schopper-Riegler method, 01/03/1999.
- [179] Norme ISO 536, paper and board – Determination of grammage, 1995.
- [180] Norme ISO 534, Détermination de l'épaisseur, de la masse volumique et du volume spécifique, 2005.
- [181] Norme NF Q03-076
- [182] Norme TAPPI T 211 om-07, Ash in wood, pulp, paper and paperboard : combustion at 525°C, reaffirmed 2007.
- [183] F. Rouquerol, J. rouquerol, K. Sing, Adsorption by oweder et porous Solids: Principles, Methodology and application, Edi. Academic Press, 1999
- [184] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000), 912–916
- [185] Guillard C., Beaugiraud B., Dutriez C., Herrmann J-M., Jaffrezic H., Jaffrezic-Renault N., Lacroix M., Pysicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂-films prepared by sol-gel methods. *Applied Catalysis B: Environmental* 39, (2002), 331-342
- [186] M.R. Nimlos, J. Wolfrum, M.L. Brewer, J.A. Fennell, G. Bintner, Gas-phase heterogeneous photocatalytic oxidation of ethanol: Pathways and kinetic modeling, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 3102-3110.
- [187] I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 98 (1996) 79-86.
- [188] E. Obuchi, T. Sakamoto, K. Nakano, F. Shiraishi, Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO₂/SiO₂ catalyst, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 1525-1530.
- [189] M.C. Blount, J.A. Buchholz, J.L. Falconer, Photocatalytic decomposition of aliphatic alcohols, acids and esters, *J. Catal.* 197 (2001) 303-314.
- [190] Y.F. Li, Z.P. Liu, Particle Size, Shape and Activity for Photocatalysis on Titania Anatase Nanoparticles in Aqueous Surroundings, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 15743-15752.
- [191] L. Claustres, Modélisation de la fonction de distribution de la réflectance bidirectionnelle par ondelettes pour le rendu physiquement réaliste, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2003.

- [192] P. Emmel, Nouvelle formulation du modèle de Kubelka et Munk avec application aux encres fluorescentes, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) Lausanne, Suisse, 1998.
- [193] M. Kaviany, Flow in Porous Media, The Handbook of fluid dynamics, Springer, Vol. 21, pp. 1-65, 1998.
- [194] P-V. Danckwerts, Continuous flow systems: Distribution of residence times, *Chem. Eng. Sci.* 2 (1953) 1-13.
- [195] H.DARCY, : Les fontaines publiques de la ville de Dijon. - Dalmont, Paris 1856
- [196] D.F. Ollis, Photocatalytic powder layer reactor: A uniformly mixed gas phase occurring in a catalytic fixed-bed flow reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 6409-6412.
- [197] J.E. Bailey, D.F. Ollis, Biochemical engineering fundamentals, McGraw-Hill, 1986, p. 984.
- [198] David. R. LIDE, CRC Hand book of chemistry and physics, Edition Chapman and Hall/CRC, 2001

Annexes

A.1. Annexe 1 : Plan de photoréacteur



A.2. Annexe 2 : Récapitulatif des expériences photocatalytiques réalisées

Dans le but d'alléger les tableaux et les courbes de photodégradation de l'éthanol qui seront présentés dans le chapitre de résultats photocatalytiques, les valeurs de concentration en éthanol seront données par des valeurs approchées. Les **Tableaux A2.I-III** présentent un récapitulatif des expériences effectuées avec les conditions expérimentales. Le taux d'humidité est inférieur à 5%.

Tableau A2.I. Valeurs codées et réelles pour les manipulations avec l'éthanol à différentes concentrations sur Papier P11-Cata-3C-2,6-800-200.

Désignation	Débit d'éthanol utilisé [ml(STP).min ⁻¹]	Vitesse de passage à travers le papier [cm.s ⁻¹]	Concentrations réelles C ₀ [mg.m ⁻³]	Concentrations approchées C ₀ [mg.m ⁻³]
P11-Cata-3C-2,6-800-200	500	2,2	29,36	30
			54,54	50
			70,45	70
			135,51	140
			105,65	100
			146,51	150
			193,50	200

Tableau A2.II. Valeurs codées et réelles pour les manipulations avec l'éthanol pour différentes vitesses de passages sur Papier P11-Cata-3C-2,6-800-200

Débit d'éthanol utilisé [ml.min ⁻¹]	Vitesse de passage à travers le papier [cm.s ⁻¹]	Concentrations approchées C ₀ [mg.m ⁻³]	Concentrations réelles C ₀ [mg.m ⁻³]
50	0,29	50	50,17
100	0,48	50	54,84
150	0,65	50	53,23
250	1,1	50	56,29
296	1,3	50	55,00
500	2,2	50	51,36
750	3,3	50	55,73

Tableau A2.III. Valeurs codées et réelles pour les manipulations avec l'éthanol de débit 500 ml.min⁻¹ sur différents papiers.

Désignation	Concentrations codées C ₀ [mg.m ⁻³]	Concentrations réelles C ₀ [mg.m ⁻³]
P1-Cata-3C-2,6-800-60	30	30,83
		52,35
		51,45 46,57
P2-Cata-3C-2,6-800-80	30	30,01 29,09

	50	51,36 56,74 57,71 51,75 50,62 47,58 54,78 56,79 51,36
P3-Cata-3C-2,6-800-80	50	54,17
P4-Cata-3C-2,6-800-80	50	54,24
P5-Cata-3C-2,6-800-100	30	29,90
	50	51,51 52,87
P6-Cata-3C-2,6-800-100	50	52,31 55,96 50,77 54,23 53,59
P7-Cata-3C-2,6-800-120	50	53,22 52,20 51,94 53,18
P8-Cata-3C-2,6-800-160	50	52,38 52,20 51,92 50,45
P9-Cata-3C-2,6-800-160	30	29,89
	50	51,14 53,23
P10-Cata-3C-2,6-800-200	50	54,25 57,67 52,24
P11-Cata-3C-2,6-800-200	50	54,38 51,74 54,37 51,37 54,54 57,36
	70	75,40 75,57 72,39
	140	139,56 141,27
P12-Cata-1C-2,6-800-200	50	52,90 56,09
	70	65,57
	140	140,78
P13-Cata-2C-2,6-800-200	50	52,90 56,09
	70	62,75 63,6

		65,40
	140	140,78
P14-Cata-2C-1,6-800-200	50	52,90 56,09
	70	65,57 66,89 67,34
	140	140,78
P15-Cata-1C-2,6-450-200	50	52,54
	70	65,57
	140	140,78
P16-Cata-2C-2,6-450-200	50	50,49 47,61
	70	68,92 68,31 65,58
	140	129,31
P17-Cata-2,6-1,6-450-200	50	49,43 47,21
	70	65,76
	140	139,63
P18-Cata-3C-2,6-450-200	50	54,67 52,12 49,02
	70	65,91 69,70 64,32
	140	132,05 137,57
Ahlstrom BR048-75	50	54,38
	140	137,57 125,07

D'après ces Tableaux il est évident qu'il existe des écarts entre les valeurs désirées et les valeurs de concentrations obtenues. Les concentrations obtenues sont soit inférieures soit supérieures à celles désirées. Gauthier [64] suppose qu'ils sont dus à la limite de génération de la phase gazeuse. En effet, pendant la préparation de l'effluent concentré, une partie du volume d'éthanol injecté par la micro seringue à l'intérieur de la cuve peut rester sous sa forme liquide, ceci en dépit des précautions d'injection d'un volume inférieur à celui entraînant les conditions de vapeur saturante au sein de la cuve. Il a également ajouté que l'intérieur de la cuve en acier inoxydable possède des aspérités qui peuvent jouer le rôle de point de condensation. La concentration obtenue dans la phase gaz est alors inférieure à celle obtenue. Ces résidus d'éthanol liquide peuvent rester en fond de cuve malgré la séance de ventilation de la cuve et se volatiliser pour une manipulation postérieure si la température a augmenté. Ainsi la concentration en composé dans la phase gaz est supérieure à celle attendue.

A.3. Ecoulement de l'éthanol dans le réacteur présenté par Fluent

Ce travail de recherche a été fait par Martine,

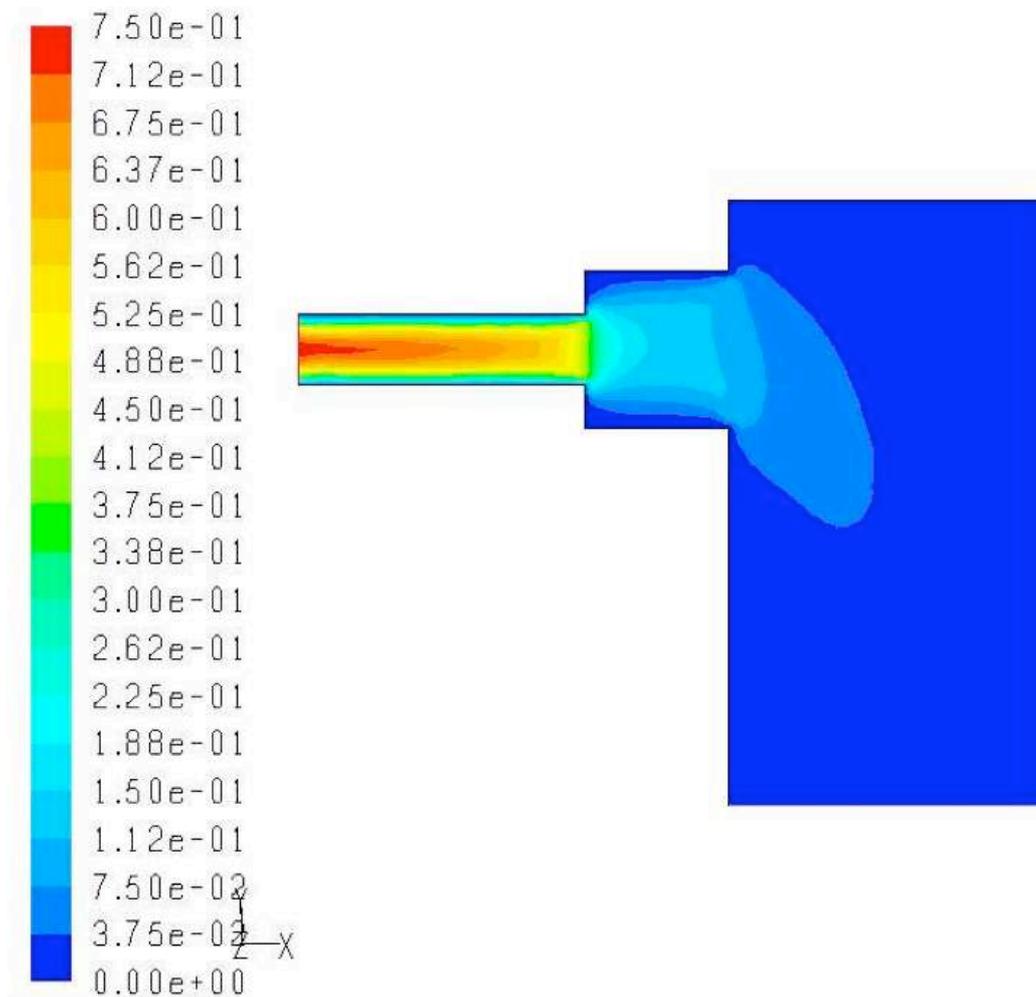
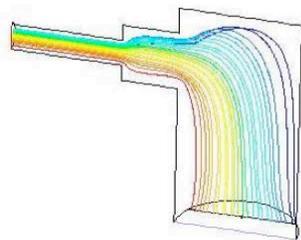
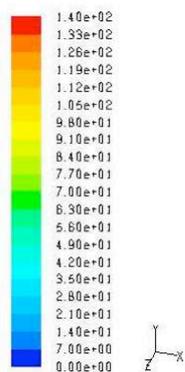
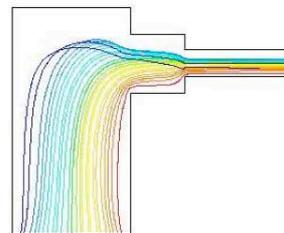
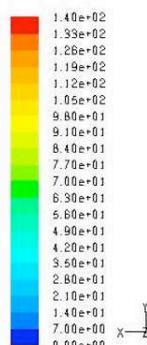


Figure 2. Profil des vitesses dans le réacteur photocatalytique

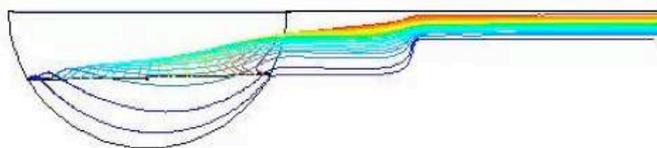
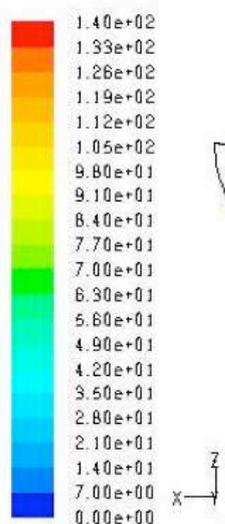
Lignes de courants :



(a) Vue d'en face



(b) Vue arrière



(c) Vue de dessus

Figure 3. Profil des vitesses dans le réacteur photocatalytique

A.4. Discrétisation de l'équation de convection-diffusion

Discrétisation de l'épaisseur du papier ($\Delta\eta=1/(n-1)$)

$$\frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta\eta} - \frac{1}{Pe_m} \frac{C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}}{(\Delta\eta)^2} = -C_{TiO_2} k_0' \left(\frac{I_i}{I_L} \right)^\alpha \frac{K_{ads} C_i}{1 + K_{ads} C_i} \quad i=1:n \quad (1)$$

$$(C_i - C_{i-1})\Delta\eta - \frac{1}{Pe_m} (C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}) = -C_{TiO_2} k_0' \left(\frac{I_i}{I_L} \right)^\alpha \frac{K_{ads} C_i}{1 + K_{ads} C_i} (\Delta\eta)^2 \quad i=1:n \quad (2)$$

$$(C_i - C_{i-1})\Delta\eta - \frac{1}{Pe_m} (C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}) = -S\Delta W k_0' \left(\frac{I_i}{I_L} \right)^\alpha \frac{K_{ads} C_i}{1 + K_{ads} C_i} \Delta\eta \quad i=1:n \quad (3)$$

Conditions limites :

Entrée (i=1):

$$C_1 - \frac{1}{Pe} \frac{C_2 - C_0}{2\Delta\eta} = C_{in} \rightarrow \frac{1}{Pe} \frac{C_2 - C_0}{2\Delta\eta} = C_{in} - C_1 \rightarrow C_0 = 2Pe\Delta\eta(C_{in} - C_1) + C_2 \quad (4)$$

$$\frac{C_1 - C_0}{\Delta\eta} - \frac{1}{Pe_m} \frac{C_2 - 2C_1 + C_0}{(\Delta\eta)^2} = -C_{TiO_2} k_0' \left(\frac{I_1}{I_L} \right)^\alpha \frac{K_{ads} C_1}{1 + K_{ads} C_1} \quad (5)$$

$$(C_1 - C_0)\Delta\eta - \frac{1}{Pe_m} (C_2 - 2C_1 + C_0) = -S\Delta W k_0' \left(\frac{I_1}{I_L} \right)^\alpha \frac{K_{ads} C_1}{1 + K_{ads} C_1} \Delta\eta \quad (6)$$

$$\left(\Delta\eta + \frac{2}{Pe_m} + S\Delta W k_0' \left(\frac{I_1}{I_L} \right)^\alpha \frac{K_{ads} C_1}{1 + K_{ads} C_1} \Delta\eta \right) C_1 - \frac{1}{Pe_m} C_2 - \left(\Delta\eta + \frac{1}{Pe_m} \right) C_0 = 0 \quad (7)$$

Substitution de l'éq. 412 dans l'éq. 15

$$\left[\Delta\eta + \frac{2}{Pe_m} + S\Delta W k_0' \left(\frac{I_1}{I_L} \right)^\alpha \frac{K_{ads} C_1}{1 + K_{ads} C_1} \Delta\eta + \left(\Delta\eta + \frac{1}{Pe_m} \right) 2Pe\Delta\eta \right] C_1 - \left(\frac{2}{Pe_m} + \Delta\eta \right) C_2 = \left(\Delta\eta + \frac{1}{Pe_m} \right) 2Pe\Delta\eta C_{in} \quad (8)$$

Sortie (i=n):

$$\frac{C_{n+1} - C_{n-1}}{2\Delta\eta} = 0 \rightarrow C_{n+1} = C_{n-1} \quad (9)$$

$$\frac{C_n - C_{n-1}}{\Delta\eta} - \frac{1}{Pe_m} \frac{C_{n+1} - 2C_n + C_{n-1}}{(\Delta\eta)^2} = -C_{TiO_2} k_0' \left(\frac{I_n}{I_L} \right)^\alpha \frac{K_{ads} C_n}{1 + K_{ads} C_n} \quad (10)$$

$$(C_n - C_{n-1})\Delta\eta - \frac{1}{Pe_m} (C_{n+1} - 2C_n + C_{n-1}) = -S\Delta W k_0' \left(\frac{I_n}{I_L} \right)^\alpha \frac{K_{ads} C_n}{1 + K_{ads} C_n} \Delta\eta \quad (11)$$

$$(C_n - C_{n-1})\Delta\eta + \frac{2}{Pe_m} (C_n - C_{n-1}) = -S\Delta W k_0' \left(\frac{I_n}{I_L} \right)^\alpha \frac{K_{ads} C_n}{1 + K_{ads} C_n} \Delta\eta \quad (12)$$

$$\left(\Delta\eta + \frac{2}{Pe_m} \right) C_{n-1} + \left(\Delta\eta + \frac{2}{Pe_m} + S\Delta W k_0' \left(\frac{I_n}{I_L} \right)^\alpha \frac{K_{ads} C_n}{1 + K_{ads} C_n} \Delta\eta \right) C_n = 0 \quad (13)$$

Résolution système d'équations linéaire :

$$AC = B, \quad A[n,n] \text{ et } B[n] \quad (14)$$

$$C = \left(C_1 \quad C_2 \quad \dots \quad C_n \right)^T \quad (15)$$

où

$$A(1,1) = \Delta\eta + \frac{2}{Pe_m} + S\Delta W k_0 \left(\frac{I_1}{I_L}\right)^\alpha \frac{K_{ads} C_1}{1 + K_{ads} C_1} \Delta\eta + \left(\Delta\eta + \frac{1}{Pe_m}\right) 2Pe\Delta\eta \quad (16)$$

$$A(i,i) = \Delta\eta + \frac{2}{Pe_m} + S\Delta W k_0 \left(\frac{I_1}{I_L}\right)^\alpha \frac{K_{ads} C_1}{1 + K_{ads} C_1} \Delta\eta + \left(\Delta\eta + \frac{1}{Pe_m}\right) 2Pe\Delta\eta \quad i=2:n-1 \quad (17)$$

$$A(n,n) = \Delta\eta + \frac{2}{Pe_m} + S\Delta W k_0 \left(\frac{I_n}{I_L}\right)^\alpha \frac{K_{ads} C_n}{1 + K_{ads} C_n} \Delta\eta \quad (18)$$

$$A(1,2) = -\left(\frac{2}{Pe_m} + \Delta\eta\right) \quad (19)$$

$$A(i,i+1) = -\frac{1}{Pe_m} \quad i=2:n-1 \quad (20)$$

$$A(i,i-1) = -\left(\frac{1}{Pe_m} + \Delta\eta\right) \quad i=2:n-1 \quad (21)$$

$$A(n,n-1) = -\left(\frac{2}{Pe_m} + \Delta\eta\right) \quad (22)$$

$$B(1) = \left(\Delta\eta + \frac{1}{Pe_m}\right) 2Pe\Delta\eta C_{in} \quad (23)$$

$$B(i) = 0 \quad i=2:n$$

A.5. Valeurs des débits et des vitesses interfaciales utilisées dans le modèle de réacteur Piston avec dispersion axiale

Epaisseur L (m)	Q (m ³ /s)	Vitesse U _m (m/s)	Pe _m	1/Pe _m	C _{entrée} (mg/m ³)	C ₀ (mg/m ³)
1,39E-04	8,33E-06	2,19E-02	6,20E-01	1,61E+00	5,23E+01	4,45E+01
1,39E-04	8,33E-06	2,19E-02	6,20E-01	1,61E+00	3,08E+01	2,75E+01
1,39E-04	4,93E-06	1,30E-02	3,67E-01	2,72E+00	5,84E+01	4,68E+01
1,39E-04	4,93E-06	1,30E-02	3,67E-01	2,72E+00	5,28E+01	4,45E+01
1,83E-04	8,33E-06	2,19E-02	7,29E-01	1,37E+00	5,14E+01	4,09E+01
1,83E-04	8,33E-06	2,19E-02	7,29E-01	1,37E+00	5,71E+01	4,62E+01
1,83E-04	8,33E-06	2,19E-02	7,29E-01	1,37E+00	2,91E+01	2,31E+01
1,83E-04	8,33E-06	2,19E-02	7,29E-01	1,37E+00	3,00E+01	2,37E+01
1,83E-04	4,93E-06	1,30E-02	4,32E-01	2,32E+00	5,81E+01	3,70E+01
1,83E-04	4,17E-06	1,10E-02	3,65E-01	2,74E+00	5,73E+01	3,52E+01
1,83E-04	8,33E-06	2,19E-02	7,29E-01	1,37E+00	5,16E+01	4,04E+01
1,83E-04	8,33E-06	2,19E-02	7,29E-01	1,37E+00	5,06E+01	3,99E+01
1,83E-04	8,33E-06	2,19E-02	7,29E-01	1,37E+00	5,56E+01	4,50E+01
1,83E-04	8,33E-07	2,19E-03	7,29E-02	1,37E+01	5,02E+01	1,28E+01
1,83E-04	1,67E-06	4,38E-03	1,46E-01	6,85E+00	5,48E+01	1,95E+01
1,83E-04	2,50E-06	6,58E-03	2,19E-01	4,57E+00	5,32E+01	2,51E+01
1,83E-04	4,17E-06	1,10E-02	3,65E-01	2,74E+00	5,73E+01	3,57E+01
1,83E-04	1,17E-05	3,07E-02	1,02E+00	9,79E-01	5,57E+01	4,82E+01
1,90E-04	8,33E-06	2,19E-02	9,79E-01	1,02E+00	5,15E+01	4,62E+01
1,90E-04	8,33E-06	2,19E-02	9,79E-01	1,02E+00	2,99E+01	2,68E+01
1,90E-04	4,93E-06	1,30E-02	5,80E-01	1,72E+00	5,69E+01	4,55E+01
2,09E-04	8,33E-06	2,19E-02	8,68E-01	1,15E+00	5,23E+01	4,13E+01
2,09E-04	8,33E-06	2,19E-02	8,68E-01	1,15E+00	5,70E+01	4,57E+01
2,09E-04	8,33E-06	2,19E-02	8,68E-01	1,15E+00	6,87E+01	5,55E+01
2,09E-04	4,93E-06	1,30E-02	5,14E-01	1,95E+00	5,82E+01	3,91E+01
2,09E-04	4,93E-06	1,30E-02	5,14E-01	1,95E+00	5,08E+01	3,29E+01
2,09E-04	8,33E-06	2,19E-02	8,68E-01	1,15E+00	5,36E+01	4,25E+01
2,40E-04	8,33E-06	2,19E-02	1,02E+00	9,76E-01	5,22E+01	4,10E+01
2,40E-04	8,33E-06	2,19E-02	1,02E+00	9,76E-01	6,63E+01	5,33E+01
2,40E-04	8,33E-06	2,19E-02	1,02E+00	9,76E-01	5,72E+01	4,67E+01
2,40E-04	4,93E-06	1,30E-02	6,07E-01	1,65E+00	5,27E+01	3,47E+01
2,40E-04	8,33E-06	2,19E-02	1,02E+00	9,76E-01	5,32E+01	4,24E+01
3,19E-04	8,33E-06	2,19E-02	1,47E+00	6,82E-01	5,19E+01	4,48E+01
3,19E-04	8,33E-06	2,19E-02	1,47E+00	6,82E-01	5,74E+01	5,04E+01
3,19E-04	4,93E-06	1,30E-02	8,69E-01	1,15E+00	5,20E+01	3,96E+01
3,19E-04	8,33E-06	2,19E-02	1,47E+00	6,82E-01	5,05E+01	4,41E+01
3,31E-04	8,33E-06	2,19E-02	1,41E+00	7,07E-01	5,23E+01	4,31E+01
3,31E-04	8,33E-06	2,19E-02	1,41E+00	7,07E-01	5,70E+01	4,77E+01
3,31E-04	8,33E-06	2,19E-02	1,41E+00	7,07E-01	2,99E+01	2,51E+01
3,31E-04	4,93E-06	1,30E-02	8,37E-01	1,19E+00	5,20E+01	3,45E+01

3,31E-04	4,93E-06	1,30E-02	8,37E-01	1,19E+00	5,16E+01	3,60E+01
4,05E-04	8,33E-06	2,19E-02	1,92E+00	5,20E-01	5,17E+01	4,56E+01
4,05E-04	8,33E-06	2,19E-02	1,92E+00	5,20E-01	5,73E+01	5,16E+01
4,05E-04	4,93E-06	1,30E-02	1,14E+00	8,79E-01	5,43E+01	4,30E+01
4,21E-04	8,33E-06	2,19E-02	1,80E+00	5,56E-01	5,17E+01	4,41E+01
4,21E-04	8,33E-06	2,19E-02	1,80E+00	5,56E-01	5,74E+01	4,96E+01
4,21E-04	4,93E-06	1,30E-02	1,06E+00	9,40E-01	5,44E+01	3,95E+01
4,68E-04	8,33E-06	2,19E-02	2,00E+00	5,00E-01	5,63E+01	4,92E+01
4,68E-04	4,93E-06	1,30E-02	1,18E+00	8,45E-01	5,73E+01	4,36E+01
4,68E-04	8,33E-06	2,19E-02	2,00E+00	5,00E-01	2,94E+01	2,57E+01
4,68E-04	8,33E-06	2,19E-02	2,00E+00	5,00E-01	7,19E+01	6,22E+01
4,68E-04	8,33E-06	2,19E-02	2,00E+00	5,00E-01	1,36E+02	1,20E+02
4,68E-04	8,33E-06	2,19E-02	2,00E+00	5,00E-01	1,47E+02	1,34E+02
4,68E-04	8,33E-06	2,19E-02	2,00E+00	5,00E-01	1,94E+02	1,77E+02
4,68E-04	4,93E-06	1,30E-02	1,18E+00	8,45E-01	5,73E+01	4,85E+01