

UNIVERSITE HASSIBA BEN BOUALI CHLEF
Faculté de technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire Eau - Environnement

T H E S E

Présentée à l'Université Hassiba Benbouali Chlef pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Filière : Génie des procédés

**ETUDE D'UN SYSTEME AUTONOME POUR LE TRAITEMENT DES
EAUX USEES PAR LES TECHNIQUES MEMBRANAIRES.
MEMBRANES A EFFET PHOTOCATALYTIQUE A BASE DE TiO₂.**

Par

Lahcène DJAFER

Soutenue le 17 Novembre 2011 devant le jury composé de :

M. Djilali ACHOUR, <i>Professeur</i> , Université de Chlef,	Président
M. Abdallah OUAGUED, <i>Professeur</i> , Université de Chlef,	Directeur de Thèse
M. André AYRAL, <i>Professeur</i> , Université Montpellier II,	Co-Directeur de Thèse
M. Mostafa KAMECHE, <i>Professeur</i> , USTO, Oran,	Examineur
M. Zoubir DERRICHE, <i>Professeur</i> , USTO, Oran,	Examineur
M. Mustapha DOUANI, <i>M.C</i> , Université de Chlef,	Examineur
M. Hacène KERDJOUDJ, <i>Professeur</i> , USTHB,	Invité

Avant-propos

Ce travail a été réalisé à l'Institut Européen des Membranes (IEM)- Montpellier au sein de l'équipe « Membranes céramiques et hybrides par voie Sol - Gel et Plasma ». Je remercie tout d'abord son directeur, le Professeur Gerald POURCELLY, de m'y avoir accueilli.

Je tiens à exprimer ma grande gratitude au Professeur Louis COT, pour l'opportunité qu'il m'a offerte pour cette étude, et pour son intérêt aux activités de formation et de recherche dans les pays en développement et des pays en transition d'une manière générale.

Mes plus vifs remerciements s'adressent au Professeur Abdallah OUAGUED, mon directeur de thèse en Algérie, pour l'occasion qu'il m'a offerte en me proposant cette étude, pour avoir dirigé très judicieusement cette étude et pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail.

Je souhaite exprimer au Professeur André AYRAL (mon directeur de thèse en France) mes profonds remerciements pour sa constante disponibilité, malgré ses nombreux engagements. Sa rigueur scientifique, ses compétences, ont grandement imprégné cette thèse. Je garderai, toujours, un très bon souvenir de mon séjour parmi l'équipe du Pr. A. AYRAL.

Je tiens à remercier vivement le Professeur Djilali ACHOUR d'avoir accepté de présider ce jury, ainsi que les Professeurs Zoubir DERRICHE et Mostafa KAMECHE pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce jury.

Je remercie également le Docteur Mustapha DOUANI pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour sa participation à ce jury.

Que le Professeur Hacène KERDJOUJ soit remercié pour m'avoir fait l'honneur de sa présence au jury de cette thèse en qualité d'Invité.

Un vif remerciement au Dr Anne JULBE pour sa disponibilité, ses conseils et son éternelle sympathie.

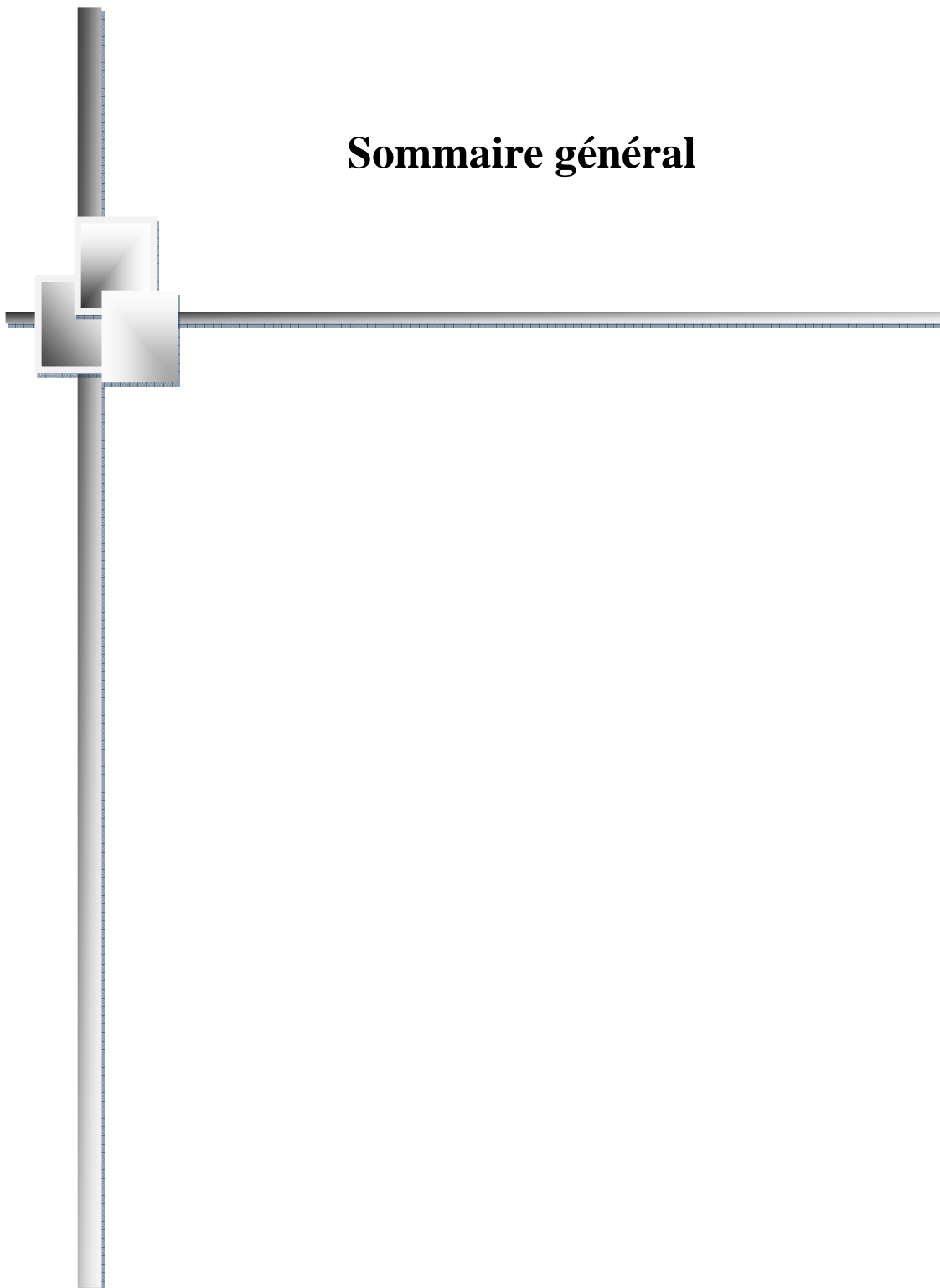
De nombreuses personnes ont participé à cette étude et permis son aboutissement. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude. Je pense à Sylvie, F. BOSCH, Vincent, Martin, Didier, Nathalie, El Mansouri, Eddy, Nathalie, Christophe, Patrice et son équipe.

Je salue aussi Yohan, Igor, Hafedh, Julius, Sadika, Cathy, Emilie, Anthony, Guilhem, Cheraitia, Guechi, Naimi.

Enfin, pour leurs encouragements et leurs soutiens sans faille, je serai éternellement reconnaissant à mes amis : Larbi, Bensaber, Djamel, Mohamed, Abdelkader, Khélifa, Mustapha, Djilali et tous mes collègues enseignants de l'université de Chlef.

Enfin, et en définitive, je témoigne, ici, ma profonde et continuelle gratitude à ma femme et à mes enfants, qui par leur patience et leur compréhension m'ont donné la force nécessaire et indispensable pour mener et terminer ce travail !

Sommaire général



Sommaire général

	Page
Liste des figures	6
Liste des tableaux	11
Production scientifique	14
Introduction générale	18
Chapitre I : Principe et généralités sur la photocatalyse	23
Chapitre II: Les procédés membranaires	52
Chapitre III: Couplage séparation membranaire-photocatalyse	72
Chapitre IV: Préparation des membranes à partir d'un sol commercial de TiO ₂ anastase	88
Chapitre V: Caractérisation physico chimique des couches et poudres équivalentes	116
Chapitre VI : Propriétés séparatives des membranes développées	135
Chapitre VII : Propriétés photocatalytiques et couplées des matériaux développés	146
Conclusion Générale.	164



Liste des figures

Liste des figures

	Page
<i>Chapitre I</i>	
Figure I.1 : Description schématique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO ₂	31
Figure I.2 : Position de la bande interdite de nombreux semi-conducteurs, à pH=0	33
Figure I.3: Structures cristallines du TiO ₂ .	34
Figure I.4: Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO ₂	34
Figure I.5 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO ₂	35
Figure I.6: Effet des dopants sur la photoactivité du TiO ₂	35
Figure I.7: Déplacement du gap par dopage à l'azote	36
Figure I.8 : Influence du pH sur la taille moyenne des particules de la poudre TiO ₂ - P25	37
Figure I.9: Influence du flux lumineux sur la cinétique de photodégradation	40
Figure I.10 : Répartition de l'eau à la surface de la terre	44
Figure I.11 : Domaine d'applications de la photocatalyse et des méthodes conventionnelles de purification de l'air	45
Figure I.12 : Illustration d'applications concrètes des propriétés de TiO ₂	46
<i>Chapitre II</i>	
Figure II.1: Schéma de principe du fonctionnement d'une membrane sélective	55
Figure II.2: Classification des procédés membranaires	57
Figure II.3: Description des différents types de membrane	60
Figure II.4 : Caractérisation de la sélectivité d'une membrane (seuil de coupure)	62
Figure II.5 : Exemple d'un module plan	64
Figure II.6 : Module spiralé	64
Figure II.7 : Module tubulaire, pour les membranes Carbosep®	65
Figure II.8 : Modules à fibres creuses	65
Figure II.9: Phénomène de polarisation de concentration à l'interface membrane/solution	67

Chapitre III

	Page
Figure III.1 : Fonction « extracteur » de la membrane dans un RCM.	76
Figure III.2 : Fonction « distributeur » de la membrane dans un RCM	76
Figure III.3 : Fonction « contacteur » de la membrane dans un RCM	77
Figure III.4 : Réacteur photocatalytique tubulaire	78
Figure III.5: Représentation schématique d'un photoréacteur couplé avec membrane d'UF	79
Figure III.6 : Procédé photocatalytique avec recyclage membranaire du photocatalyseur et de réactifs	79
Figure III.7 : Représentation du réacteur photocatalytique avec le photocatalyseur immobilisé	80
Figure III.8 : Schéma du montage utilisant le couplage séparation/dégradation sur une membrane plane polymérique contenant des particules de TiO ₂	80
Figure III.9: Schéma du concept de réaction photocatalytique dans un système de filtration	81
Figure III.10 : Principe de l'application du couplage directe séparation/dégradation photocatalytique pour le traitement d'un effluent aqueux	82
Figure III.11 : Configurations envisageables pour le couplage direct Séparation–Photodégradation	82
Figure III.12 : Procédés envisagés pour la réduction des COV	84

Chapitre IV

Figure IV.1: Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel	93
Figure IV.2 : Sommaires des étapes du procédé Sol-Gel	93
Figure IV.3 : Elaboration de solution de dépôt (sol B) par procédé Sol-Gel	96
Figure IV.4 : Détail des étapes du dip-coating (dépôt par trempage)	97
Figure IV.5 : Aspect physique du dépôt du film par « Dip-coating »	98
Figure IV.6 : Dispositif expérimental de dépôt	99
Figure IV.7 : Schéma de principe du dépôt de couche membranaire active	100
Figure IV.8 : Influence du traitement thermique sur la densification des couches minces	100
Figure IV.9 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage	101
Figure IV.10 : Courbes d'ATG/ATD de la poudre B	103
Figure IV. 11 : Programme de traitement thermique de la poudre B à 450°C	104
Figure IV.12 : Supports céramiques plan	105

	Page
Figure IV.13 : Supports céramiques tubulaire	105
Figure IV.14 : Structure poreuse des supports : plan et tubulaire	106
Figure IV.15 : Vues au MEB des fibres creuses	107
Figure IV.16 : Dispositif expérimental d'engobage des fibres creuses	107
Figure IV.17 : Vues au MEB de couche du Sol B sur fibre creuse d'alumine	107
Figure IV.18 : Photographie du dispositif expérimental de dépôt par spin-coating	109
Figure IV.19 : Cycles thermiques correspondant aux traitements du support en acier avec couche intermédiaire à base de zircone	110
Figure IV.20 : Les micrographies des couches intermédiaires	110
Figure IV.21 : Photos MEB de l'état de surface du support métallique	112
Figures IV.22 : Micrographie de couche intermédiaire après dilution	112

Chapitre V

Figure V.1 : Vues au microscope électronique à balayage des couches traitées à 450°C	119
Figure V.2 : Vues par MEB de membrane tubulaire traitée à 450°C	119
Figure V.3 : Vues par MEB en surface et en coupe de membrane traitée à 450°C	120
Figure V.4 : Formes caractéristiques des boucles d'hystérésis des isothermes	122
Figure V.5 : Adsorption puis condensation capillaire et désorption	123
Figure V.6 : Détermination des paramètres V_m et C	124
Figure V.7: Isotherme d'adsorption/désorption d'azote de la poudre (B-450)	124
Figure V.8: Diffractogrammes de la poudre B-450	125
Figure V.9: Diffractogrammes de la poudre TiO ₂ -P25	126
Figure V.10: Analyse par EDX de la poudre B-450°C	127
Figure V.11: Analyse par EDX de la poudre P25-450°C	127
Figure V.12 : L'évolution des diffractogrammes DRX de la poudre B-T°C	129
Figure V.13: Dégradation photocatalytique du MB en fonction du traitement thermique	130
Figure V.14 : Effet du traitement thermique sur l'activité photodégradation du phénol	130

Chapitre VI

Figure VI.1 : Schéma du montage de perméation à l'eau	137
Figure VI.2 : Perméation à l'eau d'une membrane tubulaire	137
Figure VI.3 : Données de rétention du mélange de macromolécules de type Dextran	139
Figure VI.4 : Seuil de coupure de la membrane tubulaire ($\Delta P=2\text{bar}$)	140
Figure VI.5 : Variation du flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire	141

Chapitre VII

	Page
Figure VII.1 : Structure chimique, (a) : du bleu de méthylène, (b) : du phénol.	148
Figure VII.2 : Photodégradation du bleu de méthylène par la poudre B-450	149
Figure VII.3 : Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène	150
Figure VII.4: Cinétique de dégradation photocatalytique du phénol.	151
Figure VII.5 : Diffusion membranaire. Mesures de la photodégradation en condition statique	152
Figure VII.6 : Photodégradation UV dans une cellule de diffusion	153
Figure VII.7 : Calcul la quantité de molécule organique détruite par unité de temps	154
Figure VII.8 : Tester d'efficacité photocatalytique de la membrane de dioxyde de titane	155
Figure VII.9 : Configurations de la cellule pour teste des performances séparatives	156
Figure VII.10 : Performances séparatives et photocatalytiques en condition dynamique	157
Figure VII.11 : Module spécialement conçu pour le couplage photocatalyse-ultrafiltration	158
Figure VII.12 : Pilote de (filtration+ photocatalyse) en vertical	159
Figure VII.13 : Pilote de (filtration+ photocatalyse) en horizontal	159



Liste des tableaux

Liste des tableaux

	Page
<i>Chapitre I</i>	
Tableau I.1 : Principaux processus photochimiques spécifiques de l'atmosphère	27
Tableau I.2: Caractéristiques des différentes structures de TiO ₂	33
Tableau I.3: Caractéristiques des phases anatase et rutile	34
<i>Chapitre II</i>	
Tableau 2.1: Expressions des principales grandeurs des procédés membranaires	61
<i>Chapitre IV</i>	
Tableau IV.1 : Caractéristiques du sol commercial basique de TiO ₂ (S5-300B)	95
Tableau IV.2: Les supports métallique Poral 3	108
Tableau IV.3 : Les supports métallique « Mott 316LSS SHEET »	111
<i>Chapitre V</i>	
Tableau V.1 : Structure poreuse de la poudre B traitée à 450°C	125
Tableau V.2 : Rapport Ti/O de la poudre B synthétisée et P25	128
Tableau V.3 : Structure poreuse de la poudre B traitée à des différentes températures	129
<i>Chapitre VI</i>	
Tableau VI.1 : Perméabilités expérimentales et calculées des membranes	142
<i>Chapitre VII</i>	
Tableau VII.1: Caractéristiques du bleu de méthylène et du phénol	148
Tableau VII.2 : Concentrations en phénol dans le perméat	160



Production scientifique

Production Scientifique

Une partie des résultats obtenus a été publiée dans des revues à comité de lecture et a fait l'objet de communications orales dans des congrès et symposiums ; ci-dessous, la liste de ces publications et communications :

Publication internationale

- Lahcène DJAFER, André AYRAL et Abdallah OUAGUED, "*Robust synthesis and performance of a titania-based ultrafiltration membrane with photocatalytic properties*", Separation and Purification Technology 75 (2010) 198–203.

Articles dans des revues avec comité de lecture

- Lahcène DJAFER, Kheira ZANOUNE, André AYRAL et Abdallah OUAGUED, "*Préparation et performances séparatives et photocatalytiques de membranes céramiques d'ultrafiltration en dioxyde de titane*", Actes des Journées Annuelles du Groupe Français de la Céramique, 23-25, mars 2010, Saint-Etienne, France, édité par Groupe Français de la Céramique (2010) 5 pages.
- Lahcène DJAFER, André AYRAL et Abdallah OUAGUED, "*Membranes photocatalytiques et systèmes membranaires autonomes à énergie solaire pour le traitement d'eaux usées : 1. Mise au point et caractérisation d'une membrane photoactive d'ultrafiltration à base de dioxyde de titane*". Actes du Symposium Malien des sciences appliquées, 01 au 06 août 2010, Bamako, Mali, édité par Société Africaine des Membranes (2010) 4 pages.
- Lahcène DJAFER, André AYRAL et Abdallah OUAGUED, "*Multifunctional membrane coupling separation and photocatalysis for wastewater treatment*". Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 101 – 2011, ISSN 1775-335X - ISBN 2-910239-75-6, Ed. SFGP, Paris, France

Communications à des congrès, symposium

- Lahcène DJAFER, André AYRAL et Abdallah OUAGUED, "*Robustsynthesis and performance of a titania-based ultrafiltration membrane with photocatalytic properties*", EUROMEMBRANE 2009, 6-10 septembre 2009, Montpellier, France.
- Lahcène DJAFER, Kheira ZANOUNE, André AYRAL et Abdallah OUAGUED, "*Préparation et performances séparatives et photocatalytiques de membranes céramiques d'ultrafiltration en dioxyde de titane*", Actes des Journées Annuelles du Groupe Français de la Céramique, 23-25, mars 2010, Saint-Etienne, France.
- Lahcène DJAFER, André AYRAL et Abdallah OUAGUED, "*Membranes photocatalytiques et systèmes membranaires autonomes à énergie solaire pour le traitement d'eaux usées : 1. Mise au point et caractérisation d'une membrane photoactive d'ultrafiltration à base de dioxyde de titane*". Actes du Symposium Malien des Sciences Appliquées, 01 au 06 août 2010, Bamako, Mali.
- Lahcène DJAFER, André AYRAL et Abdallah OUAGUED, "*Multifunctional membrane coupling separation and photocatalysis for wastewater treatment*". Congrès en Génie des Procédés, SFGP, 29/11- 01/12/2011, Lille, France.

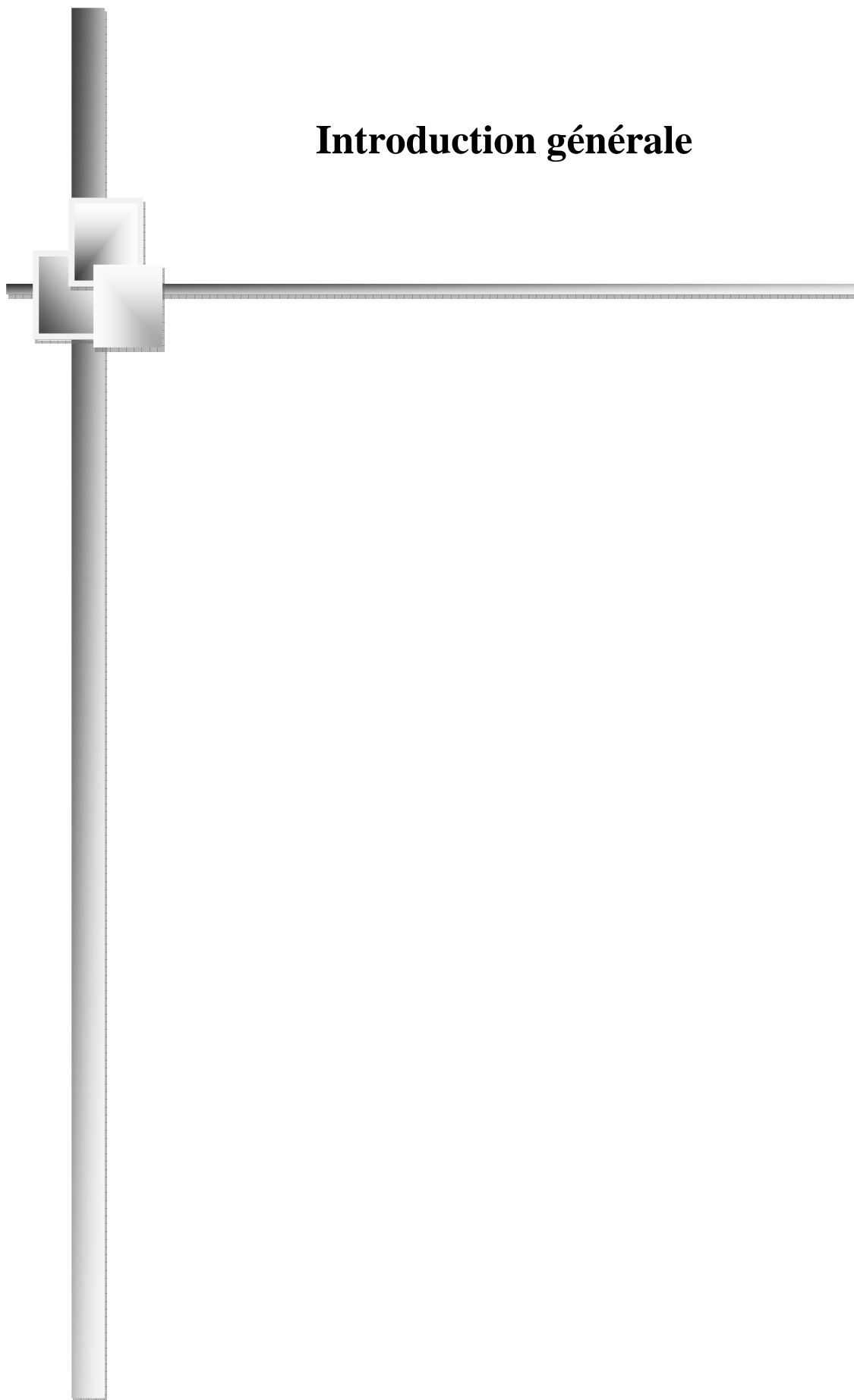
Participation à des congrès et colloques

- Colloque organisé par le groupe Sciences et technologie des poudres et matériaux frittés **STPMF**, 27-29 mai 2009, Inra, SupAgro, Montpellier, France,
- Atelier de formation sur les techniques modernes de traitement de l'eau, 29 au 31 juillet 2010, Bamako, Mali,
- Journée scientifique Grand Sud Ouest 2010 de la Société Chimique de France, 26 novembre 2010, Montpellier, France,
- Energies Renouvelables pour le Traitement de l'eau – Opportunités et défis, Chaire UNESCO SIMEV, 12-14 Mai 2009, Montpellier, France.

Participation en qualité de formateur

- Formation organisé par la **Chaire UNESCO SIMEV** et l'**UDES** "*Traitement et Epuration des Eaux: Quel rôle pour les Energies Renouvelables*", du 13 au 17 Février 2011, U.D.E.S Bou-Ismaïl /Tipaza – Algérie.

Introduction générale



Introduction générale

Les technologies membranaires prennent une place croissante dans les procédés de traitement de l'eau, tant pour la production d'eau potable que pour le retraitement des eaux usées. D'un autre côté, les méthodes avancées d'oxydation telles que l'oxydation photocatalytique, sont actuellement très étudiées pour la dépollution de l'eau.

Le couplage direct de la séparation et de la dégradation photocatalytique grâce à l'utilisation de membranes photocatalytiques est une voie très attractive (F. Bosc et al. 2005, Naszalyi et al. 2008). Elle peut par exemple permettre de résoudre le problème du colmatage des membranes par des macromolécules organiques adsorbées sur la surface filtrante. Un second exemple concerne la possibilité de photodégrader des petites molécules organiques telles que le phénol, dont la rétention est très difficile par filtration membranaire. Il s'agit, dans ce dernier cas, de pouvoir minéraliser ce type de composés lors de leur transfert à travers la membrane photoactive qui agit alors comme un contacteur solide-liquide de grande efficacité.

Parmi les semi-conducteurs utilisés, dans ce but, le dioxyde de titane (TiO_2) est le solide semi-conducteur de référence en matière d'efficacité photocatalytique sous rayonnement UV. Il est, à ce titre, utilisé dans de nombreuses applications technologiques (Fujishima et al. 2001). Il présente une très bonne stabilité chimique ce qui est intéressant pour des applications en tant que membrane céramique. Les deux principales formes cristallines du dioxyde de titane, l'anatase et le rutil, sont photoactives. Le gap de l'anatase est de 3,23 eV (soit 384 nm) alors que celui du rutil vaut 3,02 eV (411nm) (Rajeshwar, 1995). La forme anatase est connue pour être la plus active en photocatalyse. Il faut noter que l'activité photocatalytique est aussi fortement liée à la nature des molécules organiques à photodégrader.

Par ailleurs, le dopage de TiO₂ par exemple par de l'azote ou la dispersion de nanoparticules semi-conductrices de plus faible gap, permettent d'élargir l'efficacité photocatalytique dans le domaine du visible et par voie de conséquence, sous rayonnement solaire.

Au cours de notre travail, nous avons développé une méthode simple et robuste permettant de préparer une membrane d'ultrafiltration photocatalytique à partir d'un hydrosol commercial de dioxyde de titane et de supports inorganiques poreux commerciaux. Les performances de cette membrane ont été mesurées en termes de séparation et de photocatalyse. L'efficacité photocatalytique a été évaluée pour la photodégradation du bleu de méthylène, colorant organique de référence, et du phénol, choisi comme exemple de polluant organique de l'eau. Des mesures de photodégradation réalisées en condition statique (simple diffusion) ont permis d'évaluer la quantité (δ) de molécule organique détruite par unité de temps et de surface de membrane.

Les premiers essais réalisés en condition dynamique (perméation de solution sous l'effet d'un gradient de pression transmembranaire) ont permis de vérifier la pertinence des valeurs de (δ) et leur intérêt pour le dimensionnement de dispositifs. Un module de filtration spécifique permettant le couplage filtration-photocatalyse a été conçu et des expériences ont été menées avec une solution aqueuse de phénol tant sous irradiation UV artificielle que sous rayonnement solaire.

Le manuscrit est divisé deux parties. La première partie, comprenant les chapitres I, II et III, consiste en une étude bibliographique et une revue des principes généraux sur les procédés membranaires en général, avec une attention particulière pour les procédés couplant la séparation à la réaction. La deuxième partie, formée des chapitres IV, V, VI et VII, est consacrée au volet expérimental avec la description des différentes méthodes d'élaboration des membranes et à l'analyse de leurs performances.

Le chapitre I porte sur la photocatalyse hétérogène, son principe et ses applications. Le deuxième chapitre est consacré aux membranes, leurs propriétés poreuses et aux applications membranaires. Le dernier chapitre de cette partie traite le couplage séparation membranaire-photocatalyse, les aspects généraux sur les membranes céramiques poreuses et réacteurs catalytiques.

La partie expérimentale débute avec le chapitre IV dans lequel sont décrits les éléments relatifs à la synthèse des membranes à base de TiO_2 , par le procédé sol-gel sur des différents supports poreux, et à la présentation des modes opératoires de préparation des poudres équivalentes.

La caractérisation physicochimique de ces poudres est présentée dans le chapitre V. Dans ce même chapitre, on décrit l'évolution structurale des poudres équivalentes en fonction du traitement thermique.

Le chapitre VI est consacré à la description des propriétés séparatives des membranes développées. Les performances de ces membranes, du point de vue de leurs capacités de séparation, sont évaluées par des mesures de perméabilité à l'eau pure et par la détermination de leur seuil de coupure.

Enfin, au cours du dernier chapitre, nous décrivons le module de filtration spécifique utilisé pour le couplage filtration-photocatalyse et qui a été conçu à cet effet. Nous décrivons également les expériences menées sur ce pilote avec une solution de phénol tant sous irradiation UV artificielle que sous rayonnement solaire.

Une conclusion générale résume les principaux résultats de ce travail et esquisse les perspectives envisagées.



Chapitre I

Principe et généralités sur la photocatalyse hétérogène

Sommaire du chapitre I

Principe et généralités sur la photocatalyse hétérogène

Chapitre I : Principe et généralités sur la photocatalyse hétérogène

	Page
Introduction	25
I.1. Rappels sur la photochimie	26
I.2. Les Procédés d'Oxydation Avancés (POA)	28
I.3. Les lois d'absorption de la lumière	29
I.4. La photocatalyse hétérogène	31
I.4.1. Terminologie	31
I.4.2. Modes d'actions du TiO ₂ (Mécanisme)	31
I.5. Le dioxyde de titane	33
I.5.1. Généralités sur les oxydes semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques	33
I.5.2. Formes cristallines de TiO ₂	33
I.5.3. Utilisation photocatalytique du TiO ₂ dans le visible	34
I.5.4. Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO ₂	35
I.5.5. Augmentation de l'efficacité dans le domaine du visible	35
I.6. Facteurs influençant l'activité photocatalytique hétérogène	36
I.6.1. Influence de l'oxygène dissous	36
I.6.2. Effet de la surface spécifique	36
I.6.3. Influence du pH	37
I.6.4. Influence de la concentration initiale du polluant	38
I.6.5. Influence du flux lumineux	39
I.6.6. Influence de la température	40
I.6.7. Influence du rendement quantique	41
I.6.8. Influence de la méthode de préparation et de la cristallinité du catalyseur	42
I.7. Applications	43
I.7.1. Avantages de la photocatalyse	43
I.7.2. Application de la photocatalyse au traitement de l'eau	44
I.7.3. Autres applications de la photoactivité	45
I.8. Catalyseur en suspension - catalyseur supporté	46
Conclusion	47
Bibliographie du chapitre I	48

Chapitre I: Principe et généralités sur la photocatalyse hétérogène

Introduction

Le domaine de la photocatalyse des surfaces de dioxyde de titane s'est étendu considérablement depuis que Fujishima et Honda^[1] ont mis en évidence la dissociation photo induite de l'eau utilisant une photoélectrode de TiO₂ rutile. Cette découverte a stimulé de nombreux travaux visant à élucider les mécanismes de photoactivation des semi-conducteurs tels que la photo-oxydation et la photoréduction des molécules adsorbées. Même si ces mécanismes n'ont pas livré encore tous leurs secrets, un grand nombre d'applications a vu le jour. Les produits commerciaux les plus courants concernent les matériaux de construction recouverts par des couches minces de TiO₂ telles que les tuiles en céramique, les verres autonettoyants, les plastiques antitaches et les purificateurs photocatalytiques d'air (FUJ, 1999)^[2].

La photocatalyse est aujourd'hui une technique qui trouve des applications dans la dépollution de notre environnement; elle est présentée comme une technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution.

De nombreuses études fondamentales ou appliquées sont consacrées à l'utilisation d'oxydes semi-conducteurs photoactifs pour la dégradation photocatalytique par oxydation ou réduction de composés chimiques. C'est en particulier le cas avec la photo-oxydation de composés organiques présents dans l'air ou contenus dans des solutions aqueuses. L'oxyde de titane, TiO₂, s'avère, à ce jour, l'oxyde le plus performant pour les applications photocatalytiques

Dans ce chapitre, après un rappel de notions générales sur la photochimie, nous décrivons les principes de base de la photocatalyse hétérogène. Les paramètres physico-chimiques influençant l'efficacité photocatalytique du dioxyde de titane lors de la dégradation des polluants en milieux aqueux sont, également, détaillés. Nous décrivons par la suite les mécanismes de l'hydrophilie photoinduite. Pour clore ce chapitre, nous dressons un état de l'art des techniques de caractérisation des performances de revêtements autonettoyants.

I.1. Rappels sur la photochimie^[3,4]

La photochimie concerne l'intervention de la lumière de l'ultraviolet (UV) à l'infrarouge (IR) dans une réaction chimique. L'atmosphère peut être considérée comme un immense réacteur photochimique entourant notre planète.

L'excitation de certaines espèces chimiques par le rayonnement solaire constitue le processus d'activation de l'ensemble de la chimie atmosphérique. Les réactions photochimiques contribuent à la transformation des composés chimiques présents dans les milieux naturels, ils sont à la base de méthodes de dépollution de l'air ou des eaux.

Les méthodes qui permettent de dégrader les polluants organiques, font appel à :

- La photolyse directe,
- L'excitation du dioxygène,
- La photolyse de l'eau,
- La photolyse du peroxyde d'hydrogène ou de l'ozone

Rayonnement solaire

Le rayonnement émis par le soleil est proche de celui d'un corps noir à 5700K, cette température est celle de la couche externe du soleil. Le spectre d'émission s'étend de l'UV à l'IR avec un maximum dans le domaine du visible vers 500nm. Ce rayonnement est intense, la puissance totale reçue hors de l'atmosphère est de 1300 Wm^{-2} , elle est de 17 W.m^{-2} entre 225 et 300 nm, domaine spectral de photodissociation de l'ozone, soit l'ozone serait totalement photodissocié en quelques minutes au sommet de la stratosphère.

Lorsqu'il traverse les couches de l'atmosphère, le rayonnement solaire est filtré d'une part dans l'UV par les absorptions d' O_2 et O_3 , qui éliminent la région spectrale de longueurs d'onde plus courtes que 300nm et d'autre part, dans certaines régions de l'IR, par les absorptions des constituants de l'atmosphère, H_2O et CO_2 notamment. Ce sont ces absorptions dans l'IR qui contribuent à l'effet de serre, grâce auquel nous jouissons d'une température clémente au niveau du sol.

Principales espèces actives photochimiquement dans l'atmosphère

L'énergie des photons absorbée par les espèces telles que l' O_2 , O_3 , N_2O , HCHO, etc., dans l'UV se situe toujours entre 80 et 150 kcal/mol ; ce qui est plus élevé que la plupart des énergies de liaisons. Une rupture de liaison suit l'absorption d'un photon.

Définition de la vitesse de photodissociation

La vitesse de photodissociation d'une espèce (x) est donnée par l'expression I.1 :

$$-d[x]/dt = J_x[x] \quad (\text{I.1})$$

$$[x]_t = [x]_0 \exp(-J_x t) \quad (\text{I.2})$$

où J_x (constante de vitesse) est l'inverse du temps de vie moyen de l'espèce (x).

Sur le tableau (I.1), nous présentons des exemples de réactions de photodissociation atmosphérique et les ordres de grandeur des vitesses de photolyse (J_i (s^{-1})) correspondantes.

Tableau I.1 : Principaux processus photochimiques spécifiques de l'atmosphère
(Troposphère & Stratosphère)

Réactions	Vitesses (J_i (s^{-1}))
$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O$	$5. 10^{-4}$
$NO_2 + hv \rightarrow NO + O$	$8. 10^{-3}$
$NO_3 + hv \rightarrow NO + O_2$	$7. 10^{-2}$
$HCHO + hv \rightarrow H_2 + CO$	$3. 10^{-5}$
$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^\bullet$	$7. 10^{-6}$
$HNO_2 + hv \rightarrow NO + OH^\bullet$	$2. 10^{-3}$
$HNO_3 + hv \rightarrow NO_2 + OH^\bullet$	$5. 10^{-6}$

Réactions photochimiques spécifiques de la troposphère (Troposphère : Couche la plus basse, située entre 0-15 km, où la température décroît de 15°C (au sol) à -60°C (à 12-15 km) et caractérisée par un brassage important de masses d'air par convection thermique)

En phase homogène, le radical OH^\bullet est très réactif et réagit avec presque tous les constituants de l'atmosphère, notamment avec les hydrocarbures (H.C) :



La formation des radicaux peroxyde (RO_2^\bullet) constitue la première étape de l'oxydation des H.C, celle-ci conduit à la formation d'aldéhydes, d'alcools, d'acides, d'hydroperoxydes ; lesquels sont eux même oxydés pour conduire à CO_2 .

Réactions photochimiques spécifiques de la stratosphère (Stratosphère : située de 15 à 50 km d'altitude, avec un maximum de concentration d'ozone, la température y remonte de -60 à 0°C (le réchauffement est dû à l'absorption par l'ozone du rayonnement solaire entre 200 et 300 nm). Elle se caractérise par une très grande stabilité des masses d'air, et par plusieurs types de réactions en chaîne, appelées cycles catalytiques, qui éliminent l'ozone :



où (X/XO[•]), représente les couples: (OH[•]/HO₂[•]), (NO/NO₂), (Cl[•]/ClO[•]), (Br[•]/BrO[•]).

Ce cycle est dit catalytique car il contribue à augmenter la vitesse de la réaction entre O et O₃. C'est à cause de cycles de ce type, que l'on craint que la forte augmentation des concentrations de chlore dans l'atmosphère, due à une production croissante des CFC (Chlorofluorocarbonate), ne menace la couche d'ozone. Ceci montre le rôle de la photochimie dans les processus chimiques liés au « trou d'ozone ».

I.2. Les Procédés d'Oxydation Avancés (POA)^[4]

Ces techniques sont des alternatives très intéressantes pour la dégradation de polluants organiques non biodégradables. Elles sont beaucoup plus efficaces que les techniques habituelles de floculations, précipitation, adsorption sur charbons activés. Le traitement chimique par les POA peut conduire à la minéralisation complète des polluants en CO₂, et dans le cas de composés halogénés à la formation d'ions halogènes.

Les POA sont basés sur la propriété de génération et d'utilisation des radicaux hydroxyles comme oxydants primaires pour la dégradation de polluants organiques. Les POA, tels que les systèmes UV-Peroxyde, Ozone ou processus Photo-Fenton ont largement démontré leur efficacité dans l'oxydation de composés organiques. Trois autres POA : la photolyse, la sonolyse et la photocatalyse ont émergé ces dernières années.

La photolyse : Concerne l'ensemble des transformations chimiques provoquées par l'interaction de rayonnements ionisants avec le milieu qu'ils traversent. Ces rayonnements peuvent être de nature variable (électrons, photons, neutrons, particules chargées lourdes), mais le plus couramment utilisé est le rayonnement gamma émis soit par le ⁶⁰Co (photons de 1,17 et 1,33 MeV), soit par le ¹³⁷Cs (photons d'environ 660 keV)^[5]. Ces photons ionisent le solvant (aqueux ou éthanolique), en produisant très rapidement (en quelques dizaines de nanosecondes) des espèces radicalaires :



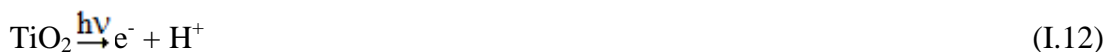
En présence d'air, les atomes d'hydrogène et les électrons sont attirés par l'oxygène pour former des radicaux peroxydes HO_2^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$:



Le soluté dissous dans le solvant ainsi irradié ne subit pas directement l'effet des rayonnements ionisants car sa concentration est choisie suffisamment faible (en général inférieure à 10^{-3} M) afin que cet effet direct soit négligeable. En revanche, le soluté dissous subit l'action des radicaux libres produits par la photolyse du solvant.

La sonolyse : C'est une nouvelle technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation d'ultrasons dans l'eau conduit à la formation de micro bulles de cavitation. A l'intérieur de ces micro bulles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production de radicaux OH^\bullet , HO_2^\bullet , etc. Il a été mis en évidence que des fréquences supérieures à 400 kHz sont plus favorable à la formation de radicaux OH^\bullet .

La photocatalytique : Le concept de la dégradation photocatalytique est simple : un semi-conducteur solide stable est irradié pour stimuler des réactions à l'interface solide/liquide. En principe, le semi-conducteur peut être réutilisé après plusieurs utilisations. L'équation générale de la photocatalyse est la suivante :



Le trou h^+ formé peut réagir avec un groupement hydroxyle adsorbé à la surface du semi-conducteur pour former des radicaux OH^\bullet très oxydant.

I.3. Les lois d'absorption de la lumière

La loi fondamentale de la photochimie, connue sous le nom de loi de Grotthus-Draper, spécifie que seule la radiation absorbée par un système peut initier une réaction photochimique^[6]. Si un flux d'intensité (I_0) pénètre dans un milieu homogène, il sera partiellement réfléchi à chacune des interfaces (I_R) et absorbé par le milieu (I_A). L'intensité du flux lumineux émergent du milieu traversé (I_T) sera en conséquence donnée par :

$$I_T = I_0 - I_A - I_R \quad (\text{I.13})$$

La description phénoménologique de l'absorption de la lumière est donnée par une évaluation quantitative de l'atténuation de l'intensité (I) dans la direction (x) d'un faisceau lumineux parallèle, perpendiculairement incident à la surface plane d'un milieu transparent. La loi de Lambert-Bouguer est traduite par l'expression suivante :

$$L(x) = L_0 e^{-\alpha x} \quad (\text{I.14})$$

$$\ln\left(\frac{L(x)}{L_0}\right) = \ln\left(\frac{L_t}{L_0}\right) = \ln T = -\alpha x \quad (\text{I.15})$$

La constante d'absorption (α , en cm^{-1}) est un paramètre dépendant de la longueur d'onde et est défini pour un solide isotrope. Elle est reliée au coefficient d'absorption (k) par la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda_0} \quad (\text{I.15})$$

où λ_0 est la longueur d'onde de la radiation dans le vide. Le coefficient k représente la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe du milieu, une grandeur caractéristique directement liée à sa polarisabilité électrique et nécessaire au calcul de ses propriétés optiques :

$$\hat{n} = n - ik \quad (\text{I.16})$$

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} \quad (\text{I.17})$$

L'absorption optique d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de Lambert-Beer :

$$\text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T = \epsilon_\lambda \cdot C \cdot l = A \quad (\text{I.18})$$

Cette loi n'est strictement valable que pour des solutions diluées. L'absorbance A (ou densité optique) est la quantité mesurée commune à toutes les techniques photométriques. Elle dépend de la longueur du chemin optique (l , en cm) dans la solution, de la longueur d'onde (λ) et du coefficient de proportionnalité (ϵ).

I.4. La photocatalyse hétérogène

I.4.1. Terminologie

La définition du terme « photocatalyse » a souvent été sujette à débats ^[7]. Il a été démontré que le concept d'une réaction photocatalysée est erroné^[8], puisque ceci implique que pendant la réaction, l'irradiation lumineuse agit en tant que photocatalyseur alors qu'elle est consommée pendant le processus chimique. Bien qu'il n'y ait aucun accord, le terme « photocatalyse » est la dénomination universellement utilisée : la définition n'étant pas qu'une réaction est catalysée par la lumière, mais plutôt que « la photoréaction est accélérée par la présence d'un photocatalyseur ». En général, la photocatalyse est définie comme étant une photoréaction sensibilisée, reposant sur l'absorption d'une radiation lumineuse par le catalyseur, généralement un semi-conducteur.

I.4.2. Modes d'actions du TiO₂ (Mécanisme)^[9,10]

Les réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semi-conducteur absorbe des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite (rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieur à 400 nm). Cette excitation photonique donne lieu à une transition électronique de la bande de valence (BV), vers la bande de conduction (BC). Il en résulte la création de paires électrons/trous (e⁻/h⁺), créant un site d'oxydation (h⁺) et un site de réduction (e⁻), comme le montre la figure (I.1). Ce qui peut s'écrire dans le cas de TiO₂ :

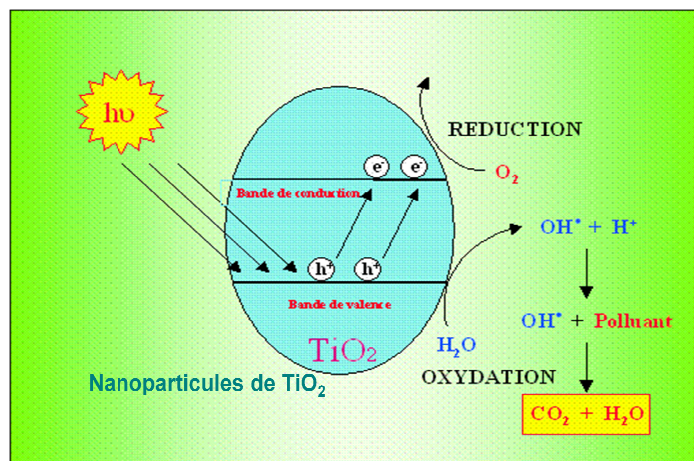
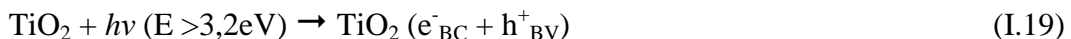
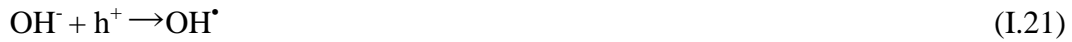


Figure I.1 : Description schématique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO₂ ^[13]

Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés (ads) à la surface du semi-conducteur (équations I.20 à I.22) en formant les radicaux hydroxyles^[11] OH^\bullet et R^\bullet :



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes^[12]. Cette réaction limite la recombinaison des charges :



En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons appropriés, on assiste à la recombinaison trou/électron (réaction très rapide de l'ordre de la picoseconde)^[13] :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans la réaction de dégradation photochimique^[14]. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode^[15] car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%.

Pour qu'une réaction d'oxydoréduction se produise entre un semi-conducteur et un composé organique, il faut que^[16] :

- La bande de valence soit suffisamment positive pour créer des radicaux OH^\bullet ;
- La bande de conduction soit suffisamment négative pour réduire l'oxygène adsorbé.

La figure I.2, montre la position de la bande interdite de nombreux semi-conducteurs. Il est clair que pour TiO_2 et ZnO , l'énergie potentielle des porteurs de charges photo-générés dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques des couples redox. Ceci rend les réactions d'oxydoréduction thermodynamiquement possible.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène. Il est l'oxyde semi-conducteur de référence en matière d'efficacité photocatalytique sous rayonnement UV.

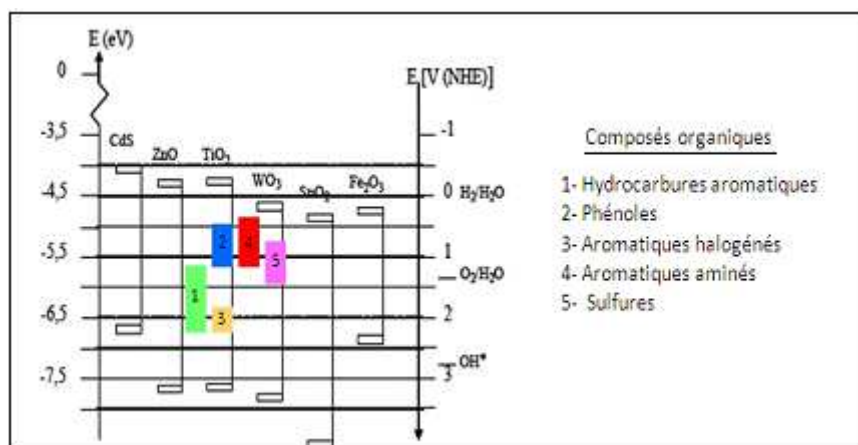


Figure I.2: Position de la bande interdite de nombreux semi-conducteurs, à pH=0, sans illumination^[4].

I.5. Le dioxyde de titane

I.5.1. Généralités sur les oxydes semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques

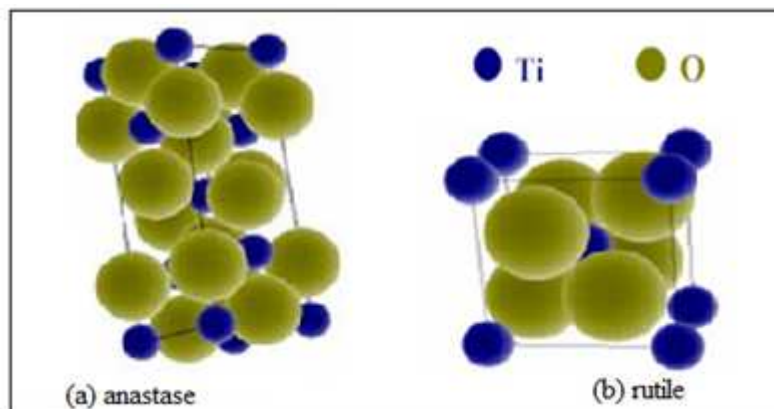
L'oxyde le plus utilisé est TiO_2 , qui existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions. Pour ajouter à cette complexité, le TiO_2 peut accepter les formes non stœchiométriques TiO_{2-x} ou TiO_{2+x} .

I.5.2. Formes cristallines de TiO_2 ^[17]

Les structures du rutile et de l'anatase sont présentées sur la figure (I.3) et les caractéristiques des phases anatase et rutile sont reportées sur les tableaux (I.2) et (I.3).

Tableau I.2: Caractéristiques des différentes structures de TiO_2 .

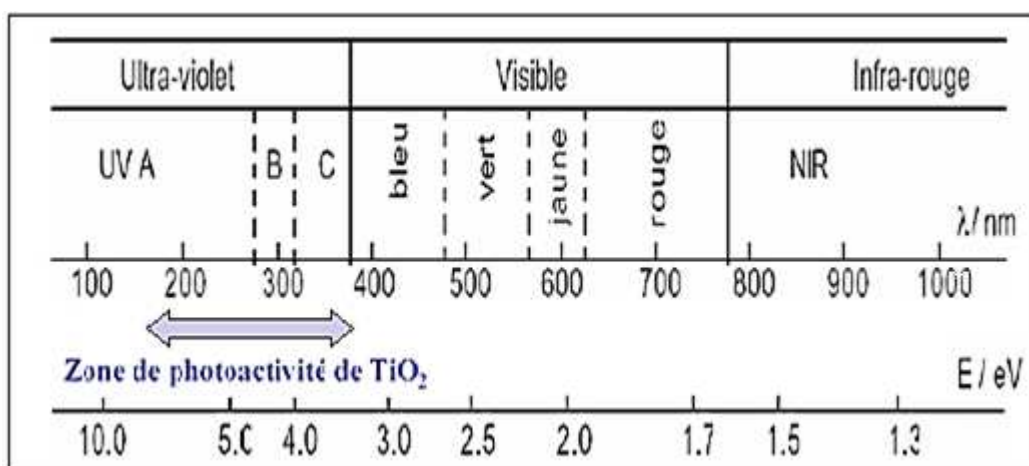
Formule chimique	TiO_2		
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	79,9		
Apparence	Solide blanc		
Phase cristalline	Anatase	Rutile	Brookite
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3,82 à 3,97	4,20 à 5,60	4,12
Liaison Ti-O (Å)	1,917	1,959	1,9
Liaison Ti-Ti (Å)	/	2,96	/
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Paramètres de maille (Å)	a=b=3,784 c = 9,514	a=b=4,549 c = 2,959	a=9,184 b=5,447 c=5,145

Figure I.3: Structures cristallines du TiO₂Tableau I.3 : Caractéristiques des phases anatase et rutile^[11].

Anatase	Rutile
Elaboré à basse température	Elaboré à haute température
Nano-structuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Porteur de charges plus mobiles	Porteur de charges moins mobiles (davantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2$ eV	$E_g = 3,0$ eV
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

I.5.3. Utilisation photocatalytique du TiO₂ dans le visible

La lumière utilisable pour les réactions photocatalytiques avec TiO₂, est limitée à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet (UV) (figure I.4).

Figure I.4: Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO₂.

I.5.4. Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO_2

Des matériaux pouvant fonctionner dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle (figure I.5). En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de TiO_2 anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible^[13].

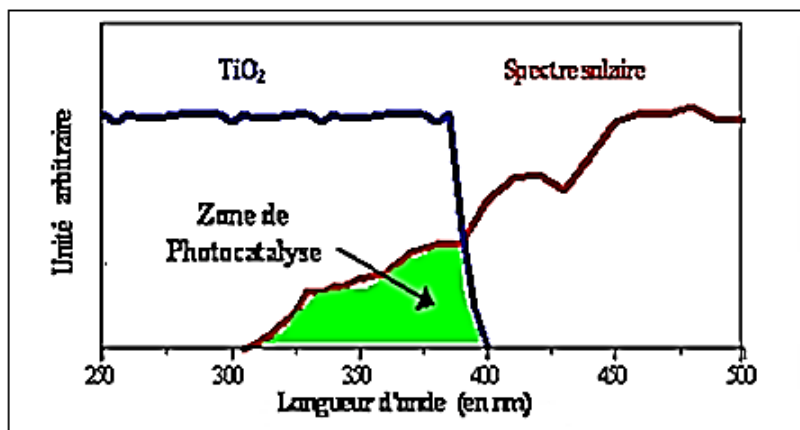


Figure I.5 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO_2 ^[4]

I.5.5. Augmentation de l'efficacité dans le domaine du visible

Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du TiO_2 . Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage est la suivante : $\text{V} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$. Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20% à 30%^[18,19]. Les résultats de Shah et coll.^[20], montrant l'augmentation de l'activité photocatalytique du TiO_2 dopé par des ions de métaux de transition, sont présentés sur les figures (I.6) et (I.7).

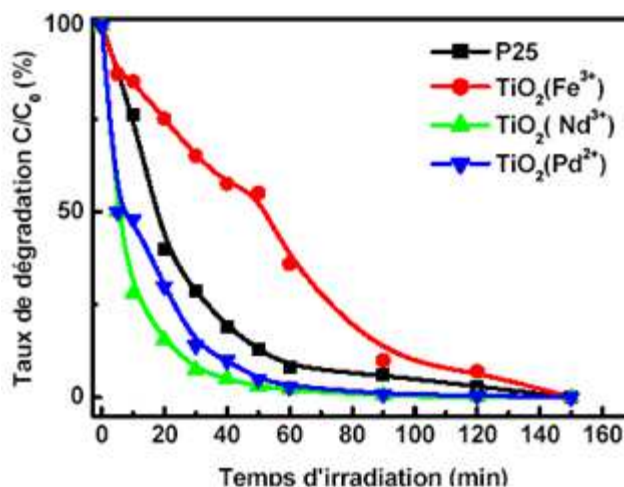


Figure I.6: Effet des dopants sur la photoactivité du TiO_2 ^[20]

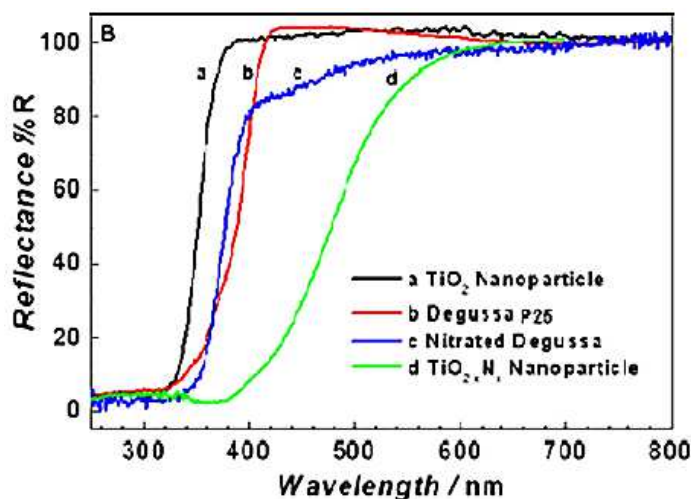
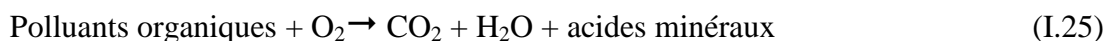


Figure I.7: Déplacement du gap par dopage à l'azote^[21]

I.6. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

I.6.1. Influence de l'oxygène dissous

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont généralement organiques. L'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire^[22]:



L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition d'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le TiO_2 . L'oxygène limite la recombinaison trou/électron et forme des espèces $\text{O}_2^{\cdot -}$ très réactives. La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction, qui est plus rapide quand la pression partielle en oxygène (p_{O_2}) dans l'eau augmente. Dans tous les cas, la différence entre la pression partielle de l'oxygène ($p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$) et celle de l'oxygène pur ($p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$) n'est pas drastique.

I.6.2. Effet de la surface spécifique

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique), sans en changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les e^- et les h^+ avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires e^-/h^+ . Ainsi, une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante^[23].

1.6.3. Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément le TiO_2 sur sa charge de surface et la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Nulle (pH_{PCN}). Il est de 6,5 environ pour le TiO_2 . Avant et après ce pH, la surface de l'oxyde est chargée :



$$K_{\text{TiOH}_2^+} = \frac{[\text{TiOH}][\text{H}^+]}{[\text{TiOH}_2^+]} \quad (\text{I.27})$$



$$K_{\text{TiOH}} = \frac{[\text{TiO}^-][\text{H}^+]}{[\text{TiOH}]} \quad (\text{I.29})$$

Les constantes d'équilibre de ces réactions ont été déterminées par Kormann et al.^[24] et sont : $\text{p}K_{\text{TiOH}_2^+} = 2,4$ et $\text{p}K_{\text{TiOH}} = 8$.

$$\text{TiOH} \geq 80\% \quad 3 < \text{pH} < 10 \quad (\text{I.30})$$

$$\text{TiO}^- \geq 20\% \quad \text{pH} > 10 \quad (\text{I.31})$$

$$\text{TiOH}_2^+ \geq 20\% \quad \text{pH} < 3 \quad (\text{I.32})$$

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. A première vue, pour un polluant qui possède un $\text{p}K_a$ en dehors de la gamme 3-10, une solution très acide semble être préjudiciable et une solution très basique semble être favorable. La variation est très faible ou inexistante pour une solution neutre. L'influence du pH sur la taille des particules de TiO_2 en suspension aqueuse est représentée sur la figure (I.8).

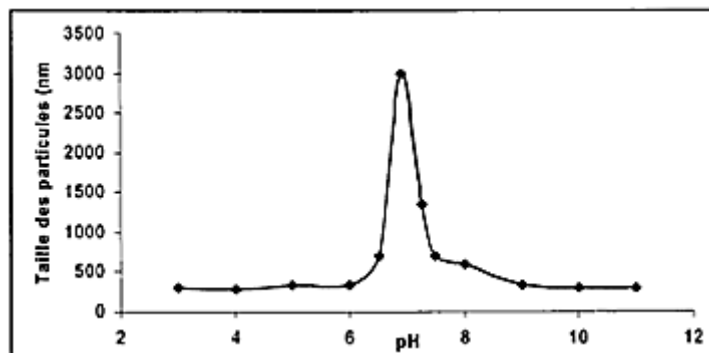


Figure I.8 : Influence du pH sur la taille moyenne des particules de la poudre TiO_2 - P25 en solution aqueuse ($[\text{TiO}_2]=0,2 \text{ g/L}$)^[25]

Lorsque le pH approche du pH_{PCN} , la charge de surface de l'oxyde disparaît. Il y a donc beaucoup moins d'interactions électrostatiques qui favorisent la dispersion du catalyseur en suspension. Cela induit un phénomène d'agrégation et de formation d'agrégats de TiO_2 . Il est donc normal d'obtenir une baisse de la réactivité photocatalytique à $pH=7$ car les agrégats limitent la transmission et l'absorption de la lumière. De plus, de larges agrégats sédimentent plus facilement que de très faibles particules, ce qui nécessite une agitation plus vigoureuse pour maintenir une solution relativement homogène. Par contre, cette variation de la taille des particules peut être un avantage pour la séparation (par sédimentation ou filtration) du photocatalyseur de la solution traitée.

1.6.4. Influence de la concentration initiale du polluant^[13,25,26]

Beaucoup d'auteurs affirment que, pour une faible variation de la concentration, l'expression de la vitesse de photominéralisation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Quatre cas sont alors possibles :

- La réaction a lieu entre deux substances adsorbées ;
- La réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé ;
- La réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution ;
- La réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'expression de l'équation est similaire au modèle de L-H. Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution. Bien que l'isotherme de L-H ait été rapidement utilisée pour la modélisation, il est généralement admis que la constante de vitesse et l'ordre sont « apparents ». Ils servent à décrire la vitesse de dégradation, et peuvent être utilisés pour optimiser un réacteur, mais ils n'ont pas de réalité physique.

Dans le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Dans ces conditions, deux situations extrêmes sont définies pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur :

- a. le substrat et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur,
- b. le réactif et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes sites actifs du catalyseur.

En accord avec le modèle de L-H, la vitesse de réaction (r) est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le substrat. L'expression obtenue est la suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC + K_s C_s} \quad (I.33)$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (I.34)$$

où k_r est la constante de vitesse de la réaction, K est la constante d'adsorption du réactant, C est la concentration au temps t , K_s est la constante d'équilibre d'adsorption du solvant et C_s la concentration en solvant (dans l'eau $C_s = 55,5$ M). Comme $C_s \gg C$ et C_s sont pratiquement constant, la partie recouverte par l'eau est toujours identique. En intégrant les équations précédentes, on obtient :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{K}{1 + K_s C_s} (C_0 - C) = \left(\frac{k_r K}{1 + K_s C_s}\right) t \quad (I.35)$$

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = (k_r K) t \quad (I.36)$$

Quand C_0 est très faible, l'équation peut être réduite en une équation de cinétique de premier ordre :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) = k' t \quad (I.37)$$

Ainsi, si $\ln(C_0/C)$ est tracé en fonction du temps, et si la dégradation suit un mécanisme de L-H, une droite est obtenue. La pente de cette droite permet alors de déterminer la constante de vitesse apparente k' . Pour connaître k_r et K , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentrations C_0 .

La connaissance des vitesses de réaction et la manière avec laquelle cette vitesse est influencée par les différents paramètres sont importantes pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. Les constantes de vitesse de réaction de L-H sont utilisées pour comparer les vitesses de réaction sous différentes conditions expérimentales.

1.6.5. Influence du flux lumineux

Des expériences ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité sur la vitesse de réaction diminue de l'ordre 1 à l'ordre 0,5^[27, 28]. D'autres chercheurs, travaillant à des intensités d'irradiations particulières, n'ont pas obtenu les mêmes résultats, mais probablement à cause des conditions expérimentales. D'autres

auteurs imputent la transition $r=f(I^1)$ à $r= f(I^{0,5})$ à un excès d'espèces photogénérées (e^- , h^+ et OH^\bullet)^[29].

Il y a une utilisation optimale de la puissance lumineuse qui correspond à la région où r est proportionnelle à I (figure I.9).

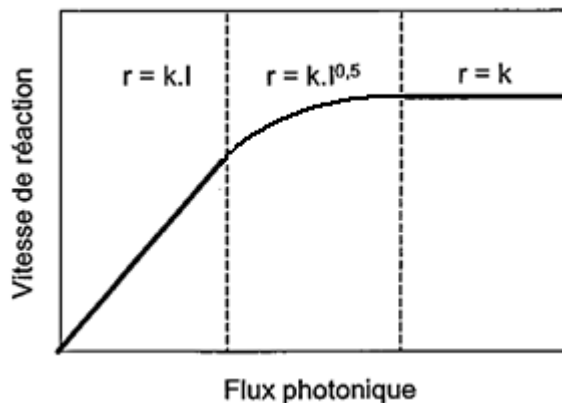


Figure I.9: Influence du flux lumineux I sur la cinétique r de photodégradation^[25]

Pour de grandes intensités irradiantes, la transition de $r = f(I^{0,5})$ à $r = f(I^0)$ est obtenue. A ce moment, la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse^[29,30]. Cet effet peut être dû à différentes causes, telles que le manque d'électrons pour O_2 par exemple, les molécules organiques à proximité de la surface du TiO_2 et/ou un excès de produit occupant les sites actifs du catalyseur. Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans les travaux où le catalyseur supporté, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions opératoires du système^[13].

1.6.6. Influence de la température

La réaction photocatalytique est souvent indépendante de la température^[31] à cause de la bande interdite élevée du TiO_2 anatase (3,2eV). L'activation de TiO_2 est un processus photonique et non thermique.

Herrmann^[28] a montré que la température moyenne de fonctionnement lors d'une réaction photocatalytique est comprise entre 20 et 80°C. Il a noté que dans cet intervalle, l'énergie d'activation "Ea" est faible (correspond à quelque $KJ.mol^{-1}$). Par contre, dans une gamme de température de -40 à 0°C, l'activité diminue et l'énergie d'activation "Ea" augmente. Il en est de même pour des températures supérieures à 80°C.

L'effet de la température sur la vitesse d'une réaction photocatalytique peut être expliqué dans le cadre du modèle Langmuir–Hinshelwood. L'augmentation de la température favorise la désorption du polluant ainsi que des produits intermédiaires augmentant de ce fait la réactivité de la surface.

D'autres conséquences industrielles peuvent être considérées. Si la température est grande, les matériaux utilisés pour les installations doivent être résistants à la chaleur (dilatable), et la concentration en oxygène dans l'eau va diminuer. En conséquence, la température optimale est généralement comprise entre 20 et 80°C. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau environnementale car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique^[26].

I.6.7. Influence du rendement quantique

En photochimie, le concept appelé champ quantique est utilisé pour évaluer les résultats obtenus et comparer différentes conditions expérimentales. Le champ quantique Φ est défini par le rapport entre le nombre de molécules qui ont réagi (Δn) et la quantité de photons absorbés par le système (N_a)^[32] :

$$\Phi = \frac{\Delta n}{N_a} \quad (\text{I.38})$$

Le système hétérogène est constitué de TiO_2 solide, d'oxygène gazeux (bulles ou dissous) et d'une multitude de composés aqueux (anions, protons, produits intermédiaires, ...). En conclusion, la quantité de photons absorbés par le catalyseur est très difficile à déterminer expérimentalement. Pour l'estimer, il faut :

- évaluer l'absorption de la lumière d'un mélange réactif très complexe qui, toutefois, change de composition par suite à des réactions ;
- calculer le flux de photons qui arrive à la surface du catalyseur pour le rendre photoactif ;
- déterminer la part de photons absorbés et dispersés.

Ces travaux sont très difficiles à réaliser. Il faut se rappeler que, en catalyse hétérogène, la vitesse de réaction est principalement influencée par la quantité de catalyseur dans le système.

L'efficacité photonique relative est indépendante des paramètres photocatalytiques fondamentaux (intensité lumineuse, géométrie du réacteur et concentration en TiO_2). Cependant, elle dépend de la concentration initiale du polluant et de la température. Dans tous les cas, en se basant sur la cinétique de dégradation, l'efficacité photonique relative

illustre seulement un aspect de la photodégradation et est utilisée pour comparer différents systèmes photocatalytiques pour le traitement de l'eau^[13].

1.6.8. Influence de la méthode de préparation et de la cristallinité du catalyseur

Des différences de vitesse de photodégradation ont été remarquées pour des polluants organiques en solution aqueuse, en utilisant une suspension de TiO₂ préparée de différentes manières ou par la même méthode mais dans des conditions expérimentales différentes^[23]. Il est possible de comparer la photoactivité de différentes poudres et d'analyser pourquoi des catalyseurs, apparemment identiques, présentent des activités photocatalytiques différentes.

La différence de photoactivité est difficile à expliquer. Il a été montré que la vitesse de recombinaison trou/électron est significativement différente pour l'anatase et le rutile ; la vitesse est beaucoup plus grande pour le rutile^[33,34]. Ce paramètre joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants car il limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions.

Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases, et plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent être considérés :

- la surface hydroxylée du catalyseur est le paramètre le plus important^[35], car les groupements hydroxyles sont essentiels dans le mécanisme de photodégradation. La présence de groupements hydroxyles à la surface du TiO₂ favorise l'adsorption d'O₂ qui est réductible par capture d'électron photoproduit. La faible réactivité photocatalytique des échantillons préparés à hautes températures peut être expliquée par une déshydratation irréversible de la surface du catalyseur, diminuant la production de radicaux OH[•] ;
- la taille des particules est un autre paramètre important^[36]. En effet, des particules fines présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse, qui favorise donc les interactions photons/catalyseur/polluants à dégrader. De petites particules permettent également une meilleure dispersion des photons dans la solution à traiter ;
- la surface spécifique du catalyseur est proportionnelle à la taille des particules^[37]. Elle joue un rôle important dans les interactions catalyseur/polluants. Il a été montré que plus la surface spécifique est grande, plus les polluants peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur pour réagir plus rapidement avec les radicaux

hydroxyles formés à la surface du TiO_2 . Plus le traitement thermique est long, plus la surface spécifique du catalyseur est faible à cause d'une déshydratation de la surface.

Généralement, l'activité des différents catalyseurs est comparée à la vitesse d'oxydation par unité de masse de photocatalyseur. Le TiO_2 P25 (Evonik) est utilisé comme un standard de comparaison en suspension.

I.7.Applications

Le dioxyde de titane est un matériau largement employé dans notre vie de tous les jours. Il a été utilisé dans une grande variété de peintures, de cosmétiques et dans l'alimentaire. Aujourd'hui, la consommation annuelle de TiO_2 dans le monde dépasse les trois millions de tonnes. Dans le milieu des années 80, l'intérêt s'est porté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs. La recherche s'est tournée vers la destruction de polluants par action photocatalytique du TiO_2 dans l'eau.

Dans d'autres cas, la photoactivité du TiO_2 joue un rôle positif : par exemple pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants, pour des produits toxiques, des bactéries, etc... Pour toutes ces raisons il est prévu que, la technologie photocatalytique devienne une activité industrielle importante.

Quand le TiO_2 capture un rayonnement UV, il se forme de l'oxygène activé à partir de l'eau et de l'oxygène de l'air à la surface du catalyseur. Ce procédé est similaire à la photosynthèse, dans laquelle la chlorophylle capture, sous lumière solaire, de l'eau et du dioxyde de carbone pour donner de l'oxygène et du glucose. L'oxygène activé formé est fortement oxydant et décompose les molécules organiques et tue les bactéries. Récemment, l'industrie du bâtiment a utilisé la photocatalyse sur couche mince pour ces propriétés stérilisantes, désodorisantes et anti-salissures.

I.7.1 Avantages de la photocatalyse

La protection de l'environnement requiert en particulier la purification des effluents, notamment, des eaux usées, la purification de l'air pour la santé et/ou le confort (élimination d'odeurs ou de gaz dangereux) et la protection d'objets exposés aux intempéries. La photocatalyse présente de nombreux avantages par rapport aux technologies habituellement utilisées pour le traitement de l'eau et de l'air (précipitation, adsorption sur charbon actif, réduction sélective non catalytique, électro-filtrage, etc.). En effet, elle peut être réalisée à la température ambiante. Elle ne nécessite pas l'ajout

d'agents chimiques oxydants (O_3 , NH_3 , H_2O_2) et permet l'utilisation de l'énergie solaire directe ou de l'éclairage artificiel dans certaines conditions. Elle permet aussi de répondre à certaines exigences dans des conditions économes d'énergie (lampes UV, lumière solaire ou artificielle, présence d'air humide).

I.7.2. Application de la photocatalyse au traitement de l'eau

La figure (I.10) représente les quantités relatives d'eau existant à la surface de la Terre (eaux des océans, des lacs, des rivières, des glaciers, ...). Ce schéma illustre très bien la problématique relative à une utilisation rationnelle de l'eau, de son stockage et de son traitement. Ainsi, il est estimé que^[40] :

- 1,2 milliard de personnes (un quart de la population mondiale) manquent d'eau potable,
- 1,4 milliard de personnes sont démunis de système d'évacuation efficace d'eaux usées,
- Plus de 80 pays (>40% de la population mondiale) souffrent d'un manque d'eau.

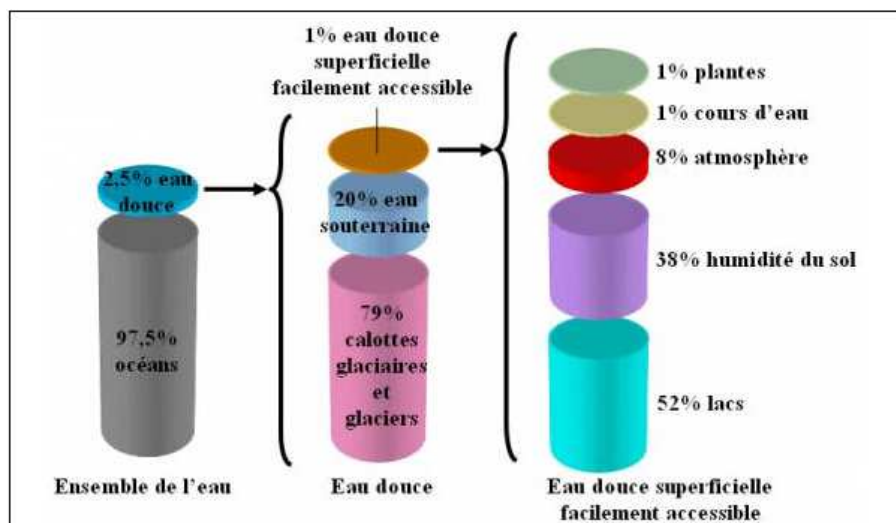


Figure I.10 : Répartition de l'eau à la surface de la terre^[48]

Le traitement de l'eau est séparé en deux parties distinctes pour réduire les problèmes environnementaux croissants :

- le traitement chimique de l'eau potable contaminée, de l'eau souterraine et de surface ;
- le traitement chimique des eaux usées contenant des éléments toxiques ou des composés non biodégradables.

De nouvelles techniques de traitement ont été développées telles que les Procédés d'Oxydation Avancés (POA).

Pour le traitement d'effluents, la photocatalyse est bien adaptée aux domaines des faibles débits et des faibles concentrations en polluants (figure I.11).

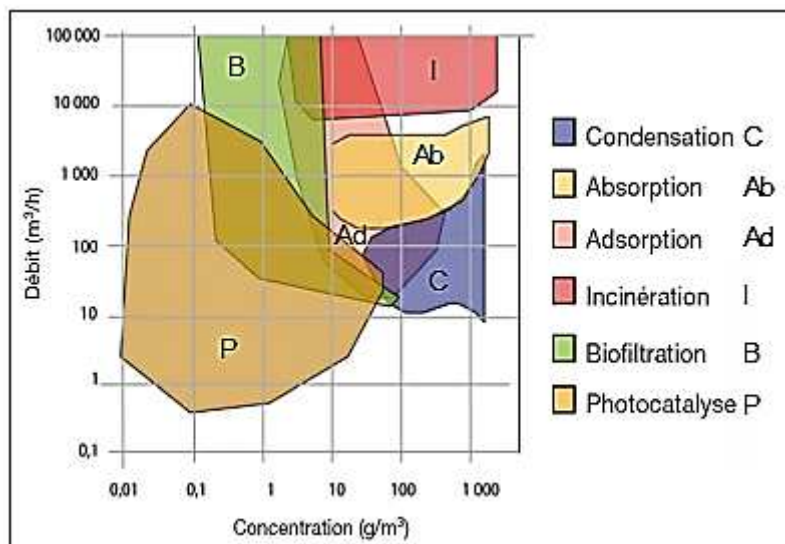


Figure I.11 : Domaines d'applications de la photocatalyse et des méthodes conventionnelles de purification de l'air d'après^[41].

I.7.3. Autres applications de la photoactivité

Il existe de nombreux exemples d'applications environnementales de la photocatalyse qui sont déjà industrialisées ou sont sur le point de l'être. C'est au Japon que l'on trouve une concrétisation de la plupart de ces applications. Quelques exemples sont donnés avec les photos de la figure (I.12). Les champs d'application vont du revêtement d'objet ou d'édifices en plein air (verres, glaces, vitrage, éclairage, bétons,...) par une couche submicronique (donc invisible) de TiO_2 ce qui rend ces objets "auto-nettoyants". Ils concernent aussi de nombreuses applications à l'intérieur des bâtiments, s'appuyant sur l'utilisation d'éclairage artificiel ayant une partie de leur spectre d'émission dans l'UV. Typiquement, une lampe à fluorescence émet un rayonnement UV de $0,4 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une lampe à incandescence une puissance de $0,07 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$, d'après^[42].

Il existe depuis 2003 un dispositif qui permet de traiter des grands volumes, si les gaz polluants sont solubles dans l'eau, ou encore un système mis au point pour capter et détruire les odeurs par photocatalyse, à l'aide d'un papier enrobé de TiO_2 ^[43,44].

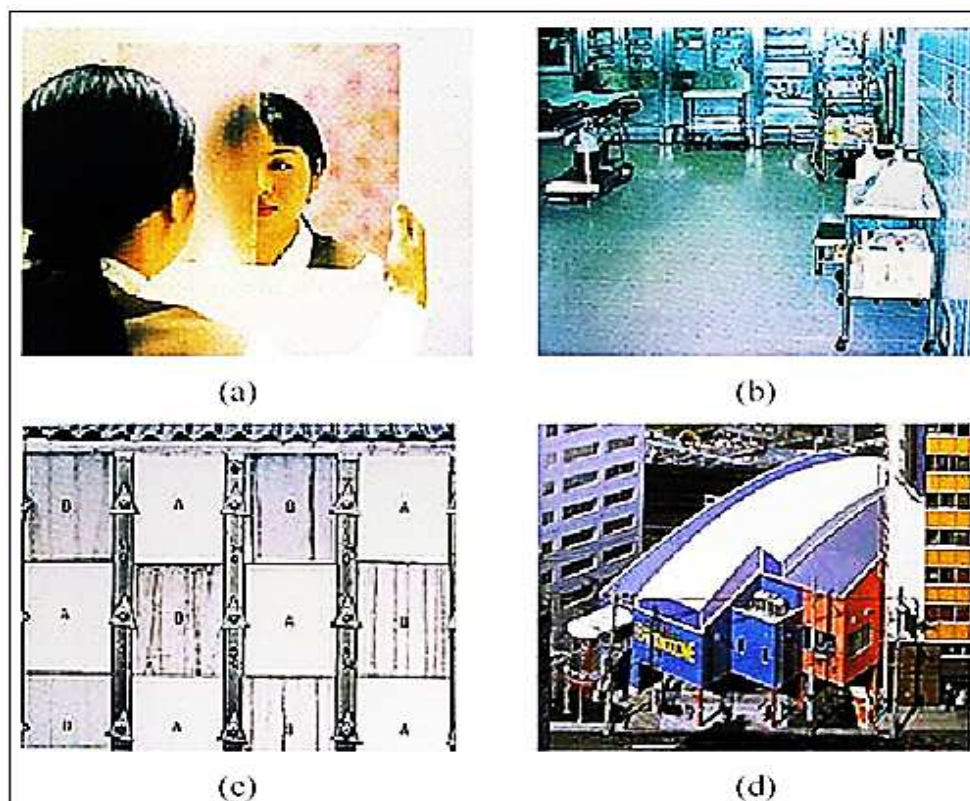


Figure I.12 : Illustration d'applications concrètes des propriétés de TiO_2 ^[42] ; (a) Antibuée, (b) Dalles stérilisantes, (c) Dalles autonettoyantes, (d) Toile autonettoyante.

I.8. Catalyseur en suspension-catalyseur supporté^[26]

Pour une purification de l'eau ou des gaz, le photocatalyseur (TiO_2) peut être utilisé soit en suspension soit supporté^[29]. Dans ce dernier cas, le catalyseur est déposé sur une plaque de verre, des fibres de verre ou d'autres types de supports comme par exemple des tubes d'alumine poreuse. L'utilisation du TiO_2 en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du TiO_2 .

Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié, ou l'utilisation de catalyseur supporté dans l'oxydation photochimique apporte un avantage majeur pour la séparation des particules et l'eau traitée.

Différents réacteurs à photocatalyseur supporté ont été suggérés, et le seul problème majeur est de bien fixer le film du photocatalyseur sur le support approprié afin d'éviter l'arrachement et la mise en suspension de ces particules.

Généralement, l'activité des différents catalyseurs est comparée à la vitesse d'oxydation par unité de masse de photocatalyseur. La poudre de TiO_2 commerciale P25 (Evonik) est généralement utilisée comme un standard de comparaison en suspension.

Conclusion

Après avoir présenté un rappel sur la photochimie et les principes généraux de la photocatalyse, ainsi que, les facteurs influençant la cinétique de photodégradation, nous avons montré l'intérêt de l'utilisation du TiO_2 comme photocatalyseur ainsi que les limitations pour son utilisation en lumière solaire.

L'utilisation de la photocatalyse pour le traitement de l'eau et de l'air est une technique très prometteuse qui fait l'objet de nombreuses recherches. Cette technique semble aussi bien adaptée à l'utilisation à l'intérieur des lieux fermés, comme pour la désodorisation ou la désinfection que pour des applications extérieures. Toutefois, il apparaît qu'elle n'est industriellement rentable qu'à partir du moment où le catalyseur est supporté, en évitant ainsi des étapes supplémentaires pour la récupération du photocatalyseur dans le traitement d'effluents liquides.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] A. FUJISHIMA, K. HONDA, *Nature*, 238, 37, 1972.
- [2] FUJISHIMA A., HASHIMOTO K., WATANABE T., *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC, Tokyo, 1999
- [3] Supplement à l'actualité chimique- La Photochimie, 64-82, 1994
- [4] PICHAT Pierre, URA au CNRS n° 1385, Photocatalyse, Catalyse et Environnement
- [5] BONNEFONT-ROUSSELOT D., Oxydation des lipoprotéines et mécanisme d'action des anti-oxydants : apport de la photolyse gamma, *Annales de Biologie Clinique*, 57(4), 409-416, 1999.
- [6] MOSER J-E, *Processus photochimiques*, 2001.
- [7] MILLS, A.; HUNTE, S. L. *Journal of Photochemistry and Photobiology* 1997, 108, 1.
- [8] SUPPAN. *Chemistry and Light*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994; Vol 5.
- [9] MALATI, M. A. *Environmental Technology* 1995, 1093.
- [10] FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T, *TiO₂ Photocatalysis, fundamentals and applications*., Eds.; BKC, Inc.: Tokyo, 2001, pp 176.
- [11] YAMAZAKI, S.; MATSUNAGA, S.; HORI, K. *Water Research* 2001, 35, 1022.
- [12] TANAKA, K.; CAPULE, M. F. V.; HISANAGA, T. *Chemical Physics Letters*, 1991, 187, 73.
- [13] PISCOPO, A. Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz, 2002
- [14] INEL, Y.; OKTE, A. N. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1996,96, 175.
- [15] ROTHENBERG, G.; MOSER, J.; GRATZEL, M.; SERPONE, N.; SHARMA, D. K. *Journal of American Chemical Society* 1985, 107, 8054.
- [16] BHATKHANDI D. S., PANGARKAR V. G., BEENAKERS A., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* ,Vol 77, pages 102–116, 2002
- [17] R.C. Weast, CRC, *Handbook of chemistry and Physics*, Press 63 (1982).
- [18] ANPO, M. TUNDO, P., ANASTAS, P , In *Green Chemistry*., Eds.; Oxford University Press, 2000.

- [19] ZANG, L.; MACYK, W.; LANGE, C.; MAIER, W. F.; ANTONIUS, C.; MEISSNER, D.; KISCH, H. *Chem. Eur. J.* 2000, 6, 379.
- [20] SHAH, S. I.; HUANG, C. P.; CHEN, J. G.; DOREN, D.; BARTEAU, M. "Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis"; *Nanoscale Science and Engineering*, 2003, Arlington, Virginia
- [21] Prof. J. L. GOLE, <http://www.physics.gatech.edu/people/faculty/jgole.html>
- [22] POULIOS I, KOSITZI M, KOURAS A, Photocatalytic decomposition of triclopyr over aqueous semiconductor suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 115, 175-183 (1998).
- [23] KANEKO, M.; OKURA, I. *PHOTOCATALYSIS - Science and Technology*; Kodansha and Springer: Tokyo and New York, 2002.
- [24] KORMANN C, BAHNEMANN D, HOFFMANN M.R., Photocatalysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, *Environmental Science Technology*, 25, 494-500, (1991).
- [25] MALATO S. *Solar detoxification*, chapitre 4, Edition de l'UNESCO, 2002.
- [26] F. BOSCH, "Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de TiO₂ anatase", Thèse de doctorat Université Montpellier 2, IEM, (2004)
- [27] OLLIS D. F., PELIZZETTI E., SERPONE N, *ENVIRON. Sci. Technol.*, 25 (1991), 87
- [28] HERRMANN J. M., *CATAL. Today*, 24 (1999), 157
- [29] MODESTOV, A. D.; LEV, O. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 1998, 112, 261.
- [30] CHANG, H. T.; WU, N.-M.; ZHU, F. *Water Research* 2000, 34, 407.
- [31] CHEN, D.; LI, F.; RAY, A. K. *Catalysis Today* 2001, 66, 475.
- [32] EMELINE, A. V.; RYABCHUK, V. K.; SERPONE, N. *Journal of Physical Chemistry* 1999, 103, 1316.
- [33] SCHINDLER, K. M.; KUNST, M. *Journal of Physical Chemistry* 1990, 94, 8222.
- [34] HSIEN, Y.-H.; CHANG, C.-F.; CHEN Y.-H.; CHENG, S. *Applied catalysis* 2001, 31, 241
- [35] ZNAIDI, L.; SERAPHIMOVA, R.; BOCQUET, J. F.; COLBEAU-JUSTIN, C.; POMMIER, C. *Materials Research Bulletin* 2001, 36, 811.

- [36] ZHANG, Z.; WANG, C.-C.; ZAKARIA, R.; YING, J. Y. J. *Phys. Chem. B* 1998, 102, 10871
- [37] TAMURA, H.; KATAYAMA, N.; FUTUICHI, R. *Environmental Science and Technology* 1996, 30, 1198.
- [38] BAUER R., WALDNER G., MALATO S., The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments, *Catalysis Today*, 53, 131-144, 1999.
- [39] World Resources Institute 1994-95, New York/Oxford, 1994.
- [40] KOCH E, *Global Trends 93/94*, Fischer Taschenbuchverlag, Frankfurt, 305, 1993.
- [41] TiO₂ Photocatalysis, fundamentals and applications; Fujishima, A.; Hashimoto, K.; Watanabe, T., Eds.; BKC, Inc.: Tokyo, 2001, pp 176
- [42] AO, C. H.; LEE, S. C.; MAK, C. L.; Chan, L. Y. *Applied Catalysis B: Environmental* 2003, 42, 119.
- [43] La lampe à éteindre les mauvaises odeurs. In *Science & Vie*, N°1009, Octobre 2001.
- [44] PICHAT, P.; DISDIER, J.; HOANG-VAN, C.; MAS, D.; GOUTAILLER, G.; GAYSSE, C. *Catalysis Today* 2000, 63, 363.
- [45] HAQUE, M. M; MUNEEER, M. *Journal of Environmental Management* 2003, 69, 169.
- [46] AUGUGLIARO, V et al. *Advances in Environmental Research* 2004, 8, 329.
- [47] AL-RASHEED, R.; CARDIN, D. J. *Applied Catalysis A: General* 2003, 246, 39.
- [48] Site de M. AUBERT. <http://svtrocheteau.wifeo.com/option-sciences-partie-2.php>
(3/06/2011, 21:08).



Chapitre II

Les procédés membranaires

Sommaire du chapitre II

Chapitre II: Les procédés membranaires

	Page
Introduction	54
II.1. Les procédés membranaires	55
II.1.1. Généralités	55
II.1.2. Les procédés baromembranaires	55
II.2. Les membranes	58
II.2.1. Les membranes organiques	59
II.2.2. Les membranes céramiques	59
II.2.3. Les membranes composites	59
II.2.4. Le mode de fabrication	59
II.3. Propriétés des membranes poreuses	61
II.3.1. Notions de base	61
II.3.2. Seuil de Coupure	61
II.3.3. Perméabilité	62
II.4. Technologies membranaires	63
II.4.1. Géométries des modules	63
II.4.2. Modes de fonctionnement	66
II.4.3. Limitations	66
Conclusion	68
Bibliographie du chapitre II	70

Chapitre II: Les procédés membranaires

Introduction

Bien que connue depuis fort longtemps, la technique de séparation membranaire a suivi un développement industriel récent et très rapide. Depuis les années 1970, on retrouve ces techniques dans de nombreux domaines de l'industrie principalement dans le traitement de l'eau, dans les secteurs pharmaceutique et biomédical, dans l'agroalimentaire (industrie laitière, des boissons, des jus et concentrés de fruits et légumes), dans la biotechnologie et dans l'industrie pétrolière. Un des secteurs qui connaît un grand essor est le domaine lié au traitement de l'eau, en particulier la potabilisation (eaux de mer et saumâtres), l'affinage des eaux de procédés en vue de leur recyclage, les traitements des eaux usées et la valorisation des sous-produits.

Les procédés membranaires sont en général appréciés pour leur faible consommation énergétique et leur bonne sélectivité. Les conditions particulièrement douces de fonctionnement, en ce qui a trait aux contraintes de cisaillement, de température et d'absence de changement d'état, font également partie des avantages de ces procédés.

Les procédés de séparation membranaire doivent aujourd'hui être considérés comme des technologies innovantes, performantes et peu consommatrices de produits chimiques et d'énergie. Néanmoins, leur installation et leur mise en œuvre nécessitent une attention et une expertise particulières afin d'obtenir des procédés industriels extrêmement performants, fiables et économiques.

Dans ce qui suit, nous présenterons d'abord les généralités sur les procédés de séparation membranaire. Les différents types de membranes seront par la suite présentés ainsi que leurs caractéristiques et leurs conditions de fonctionnement. Enfin, nous définirons les paramètres du procédé et les limitations.

II.1. Les procédés membranaires

II.1.1. Généralités

Les procédés membranaires sont utilisés pour séparer (concentrer ou filtrer) des molécules ou des espèces ioniques en solution, ou pour séparer des particules ou des microorganismes en suspension dans un liquide.

Le but recherché peut être de concentrer une solution, d'isoler ou de séparer un ou plusieurs constituants. Pour ce faire, des membranes sélectives sont utilisées, c'est-à-dire des barrières minces, qui sous l'effet d'une force motrice laissent passer des substances entre les deux milieux qu'elles séparent (Figure II.1). Cette force motrice peut être un gradient de pression (baromembranaire), un gradient de potentiel électrique (électromembranaire) ou un gradient de potentiel chimique, souvent assimilé à un gradient de concentration.

Cette première partie est consacrée exclusivement aux procédés pour lesquels le transfert de matière à travers la membrane est dû à un gradient de pression, c'est-à-dire la filtration baromembranaire.

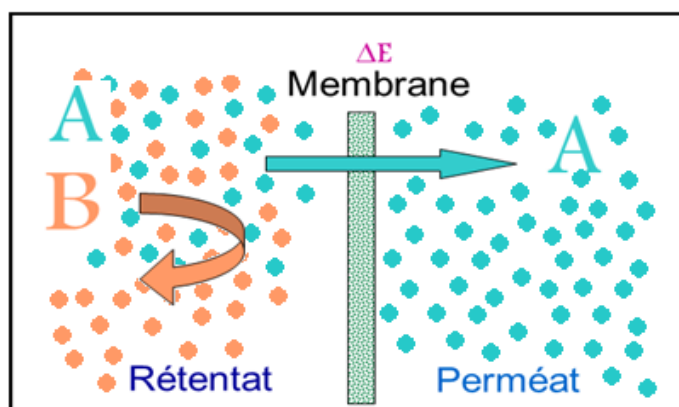


Figure II.1: Schéma de principe du fonctionnement d'une membrane sélective

II.1.2. Les procédés baromembranaires^[1-3]

Les critères de sélection d'un procédé dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celles des membranes (dimension, forme, nature chimique, état physique, charge électrique ...) et des conditions opératoires hydrodynamiques.

Le transfert sélectif des espèces repose soit sur leur capacité à diffuser à travers le matériau membranaire, soit sur leur taille par rapport à celle des pores de la membrane (effet de tamis, ou effet stérique), soit sur une exclusion ionique, ou encore sur une combinaison de ces différents mécanismes.

Les avantages des procédés de séparation baromembranaire par rapport à d'autres procédés de séparation sont :

- la séparation à température modérée, qui dans certains cas, peut s'avérer particulièrement intéressante comme par exemple dans le traitement de composés thermosensibles notamment en agro-alimentaire, pharmaceutique et en biotechnologie ;
- l'absence de changement de phase, qui permet une dépense énergétique moindre comparée à d'autres opérations comme la distillation ou l'évaporation ;
- l'accumulation nulle ou négligeable de constituants dans la membrane, d'où un fonctionnement possible en continu, n'ayant pas besoin de cycle de régénération comme en échange d'ions. Des arrêts ou des séquences de régénération sont cependant nécessaires pour le nettoyage périodique des membranes.

Généralement les procédés baromembranaires sont classés suivant la taille nominale des pores des membranes utilisées. On distingue les quatre procédés suivants par ordre décroissant de taille :

- la microfiltration (MF),
- l'ultrafiltration (UF),
- la nanofiltration (NF),
- l'osmose Inverse (OI).

La taille des pores d'une membrane peut varier de quelques μm dans le cas d'une membrane de MF à quelques \AA dans le cas d'une membrane d'OI. Toutefois, la notion de pore est difficile à définir à une échelle plus petite que le nanomètre.

La figure (II.2), présente une classification des quatre procédés membranaires mentionnés ci-dessus. Les procédés sont classés selon la taille des pores, le seuil de coupure (MWCO) et la perméabilité à l'eau pure habituelle des membranes à 25 °C.

La séparation par MF concerne en général les particules en suspension. Dans la pratique, on rencontre ce type d'opération lorsqu'on procède à la clarification d'un effluent dans le but d'éliminer la matière colloïdale et particulaire avant utilisation ou en post-traitement de ce milieu. Une autre grande application de cette technique est la rétention de micro-organismes tels que les bactéries. L'opération de MF se caractérise par des débits volumiques de perméat élevés et par des pressions d'utilisation faibles.

Domaine d'application	Espèces retenues	Taille des pores (m)	Perméabilité à l'eau pure à 25°C (m (s.Pa))
MICRO-Filtration	Bactéries Particules en suspension	10^{-5}	MWCO (Da) 10^{-8}
ULTRA-Filtration	Virus Pigments	10^{-7}	100 000 10^{-9}
NANO-Filtration	Acides aminés Ions métalliques et pesticides	10^{-9}	2000 10^{-10}
Osmose Inverse	Solutés simples Eau	10^{-10}	200 10^{-11}

Figure II.2: Classification des procédés membranaires ^[1]

L'UF concerne la rétention de macromolécules (protéines, polysaccharides, etc.) et d'autres espèces de tailles analogues comme des virus et des particules colloïdales. Toutes les espèces de plus grande dimension sont retenues également outre la dimension des espèces concernées. La plus importante application dans le domaine agroalimentaire est dans l'industrie laitière. En effet, le traitement du lactosérum permettant la récupération de protéines aux propriétés fonctionnelles très intéressantes et la réduction de la charge polluante dans les rejets, est un exemple d'application des membranes dans ce domaine.

Ce type de membrane est également utilisé pour réaliser des opérations de séparation de petites particules ou de gros colloïdes. La raison est que les pores de ces membranes étant plus petits en moyenne que ceux d'une membrane de microfiltration. On peut éviter dans certains cas un colmatage interne difficile à nettoyer.

Les espèces concernées par la NF sont les molécules et les ions. Plus que toutes les autres membranes, ces membranes présentent un mécanisme de sélectivité mixte basé à la fois sur la charge et sur la taille des molécules. Elles permettent donc des séparations entre ions sur la base de leur charge et entre petites molécules sur la base de leur taille.

La taille des pores étant nanométrique, les pressions nécessaires sont plus élevées qu'en ultrafiltration et les flux sont plus faibles. Les applications de la NF sont développées dans le domaine du traitement de l'eau et en particulier des effluents industriels.

La technique d'OI ne s'apparente en rien aux techniques de filtration décrites ci-dessus. L'espace libre entre les enchevêtrements des matériaux qui composent ces membranes est voisin de quelques Å (2-3 Å), soit de l'ordre de la taille d'une molécule d'eau. À cette échelle, on ne parle plus de membrane poreuse mais plutôt de membrane dense. Les phénomènes de transfert de matière à travers cette membrane sont différents de ceux qui ont lieu dans les cas de la filtration. Comme décrit précédemment, seul le solvant (l'eau le plus souvent) diffuse à travers la membrane et la quasi-totalité des sels et autres constituants de la charge sont retenus. Comme il n'y a pas de pores, les pressions utilisées pour transporter les molécules au travers de la membrane sont élevées pour obtenir des flux de perméat suffisamment grands et pour vaincre la pression osmotique liée à la rétention des espèces. Les principales applications de l'osmose inverse sont la purification d'eau (dessalement) et la concentration de solution (des jus sucrés). Les caractéristiques de ces membranes sont données sous forme de taux de rejets pour des sels inorganiques, comme NaCl, KCl ou encore CaCl_2 ^[1-4].

II.2. Les membranes

Une membrane est une interface physique, de faible épaisseur, qui contrôle le transfert d'espèces chimiques entre les deux milieux qu'elle sépare. Cette interface peut être homogène au niveau moléculaire, uniforme en composition et structure, ou elle peut être chimiquement et physiquement hétérogène, contenant des pores de dimension finie ou contenant des couches superposées. On peut classer les membranes sous trois dénominations, suivant la classification présentée ci-après.

- Les membranes organiques
- Les membranes minérales ou céramiques
- Les membranes composites

II.2.1. Les membranes organiques

La plupart de ce type de membrane est actuellement fabriqué à partir de polymères. Les dérivés cellulosiques et les polyamides (en OI et NF) restent encore très utilisés. D'autres polymères, tels que les polyacrylonitriles (PAN), les polysulfones (PS) et les polyfluorures de vinylidène (PVDF) sont de plus en plus répandus, car la majeure partie (aux alentours des 90%) des membranes d'ultrafiltration (UF) et de microfiltration (MF) (tableau II.2) est actuellement constituée de membranes organiques.

En revanche, elles présentent une faible résistance mécanique aux hautes pressions, une résistance thermique limitée, une durée de vie plus faible que les membranes céramiques. Les membranes organiques de microfiltration à nanofiltration ont une matrice organique poreuse d'épaisseur 100 à 200 μm qui sert de support à la membrane filtrante dont l'épaisseur se situe entre 0,1 et 1 μm .

II.2.2. Les membranes minérales ou céramiques

De commercialisation plus récente que les membranes organiques, les membranes minérales ou céramiques sont composées entièrement de minéraux, principalement d'oxydes céramiques, mais aussi de métal fritté de carbure de silicium, de verre, ... Leur arrivée et leur production ont permis de travailler dans des conditions élargies de température, d'environnement chimique, de pression, ce qui a ouvert de nouvelles voies d'application pour la séparation membranaire.

II.2.3. Les membranes composites

Elles sont caractérisées par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Elles peuvent être organiques (superposition de polymères organiques différents), organo-minérales ou minérales (zircone : ZrO_2) sur support carbone macroporeux ou sur alumine Al_2O_3 , ou oxyde de titane TiO_2 sur alumine ou encore totalement en carbone ou en alumine.

Elles ont de nombreux avantages : très sélectives, très perméables et peuvent être soumises plus facilement à des procédés de nettoyage assez agressifs sans trop en être altérées. Elles ont une excellente résistance chimique, mécanique et surtout thermique. Leur inconvénient réside dans leur coût élevé et leur mode de préparation relativement complexe.

II.2.4. Le mode de fabrication

Pour obtenir une perméabilité sélective élevée, compatible avec un usage industriel, il est nécessaire que la membrane soit la plus mince possible.

- Les membranes asymétriques sont formées d'une couche de surface très fine déposée sur un support poreux plus épais. Les propriétés de séparation et de perméabilité sont assurées par la fine couche extérieure alors que la structure interne assure le support mécanique.

- Les membranes organiques de microfiltration à nanofiltration ont une matrice organique de 100 à 200 μm qui sert de support à la membrane filtrante ou peau dont l'épaisseur se situe entre 0,1 et 1 μm .
- Les membranes composites sont de type organique et anisotrope. Cependant les deux couches sont formées de polymères différents. Elles sont formées d'une matrice de 200 μm au centre, sur laquelle est appliquée une couche anisotrope de 40 μm de polymère poreux qui supporte une fine couche de 0,3 à 3 μm de polymère ajouté conférant à la membrane ses propriétés de rétention et de flux.
- Les membranes échangeuses d'ions peuvent être denses ou poreuses. Les parois des pores sont chargées d'ions positifs ou négatifs. Les membranes chargées positivement favorisent le passage d'anions, celles chargées négativement favorisent le passage des cations. Par conséquent, la séparation avec les membranes chargées est basée principalement sur la répulsion d'ions de même charge, mais aussi par la taille des pores. La séparation est contrôlée par la charge et la concentration des ions. Par exemple, les ions monovalents sont plus difficilement retenus que les ions bivalents et la sélectivité diminue dans la solution à force ionique élevée. On rencontre ce type de membranes principalement en électrodialyse, mais aussi en NF.

Les différents types de membranes, décrites ci-dessus, sont schématiquement présentés sur la figure (II.3).

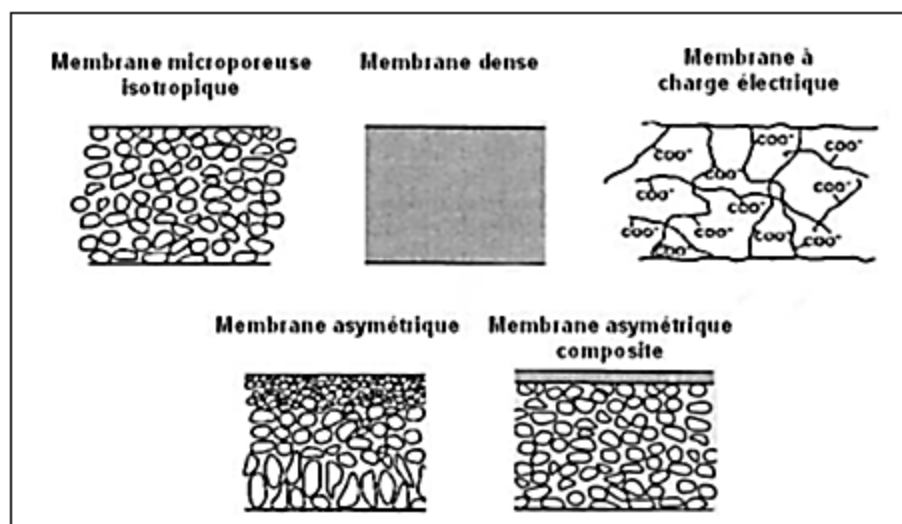


Figure II.3: Description des différents types de membrane ^[5].

II.3. Propriétés des membranes poreuses

Les membranes poreuses sont similaires par leur structure au filtre conventionnel (de diamètre de pore supérieur au micron) mais elles diffèrent par la taille de leurs pores (0,01 à 1 micron). Les particules plus grosses que les pores sont toutes retenues, celles de taille comprise entre les plus gros pores et les plus petits sont partiellement retenues et les particules de plus petites tailles passent en totalité. Généralement, en vue d'une meilleure sélectivité, une membrane poreuse se définit par une distribution du diamètre des pores.

II.3.1. Notions de base

Les principaux paramètres utilisés dans les procédés membranaires barométriques sont récapitulés dans le tableau (2.1)

Tableau 2.1: Expressions des principales grandeurs utilisées dans les procédés membranaires barométriques.

Paramètres	Définition	Unité	Dimension
Pression transmembranaire	$\Delta P = \frac{P_a + P_c}{2} - P_p$	bar	M / (L.T ²)
Pression osmotique transmembranaire	$\Delta \pi = \frac{\pi_a + \pi_c}{2} - \pi_p$	bar	M / (L.T ²)
Pression efficace	$\Delta P_{eff} = \Delta P_M - \Delta \pi_M$	bar	M / (L.T ²)
Perte de charge longitudinale	$\Delta P_{long} = P_a - P_c$	bar	M / (L.T ²)
Flux (volumique) de perméat	$J = \frac{Q_p}{S}$	L / (h.m ²)	L / T
Perméabilité (hydraulique)	$L_p = \frac{J}{\Delta P_{eff}}$	L / (h.m ² .bar)	L ² .T / M
Taux de conversion	$Y = \frac{Q_p}{Q_a}$	%	-
Facteur de concentration volumique	$FCV = \frac{Q_a}{Q_c}$	-	-
Taux de passage	$TP = \frac{c_p}{c_a}$	-	-
Rétention	$R = 1 - TP$	-	-

II.3.2. Le seuil de coupure

Les membranes sont souvent définies suivant la valeur de leur seuil de coupure ou Molecular Weight Cut-Off (MWCO). Il correspond à la masse molaire des solutés retenues à 90% par la membrane dans des conditions opératoires données (figure II.4); il s'exprime en Dalton (Da équivalent à g/mol). Cette classification doit être utilisée prudemment et ne devrait servir qu'à situer grossièrement le pouvoir de séparation d'une membrane, car le seuil de coupure n'est pas une donnée standardisée et l'on ne peut pas classer les membranes selon ce critère.

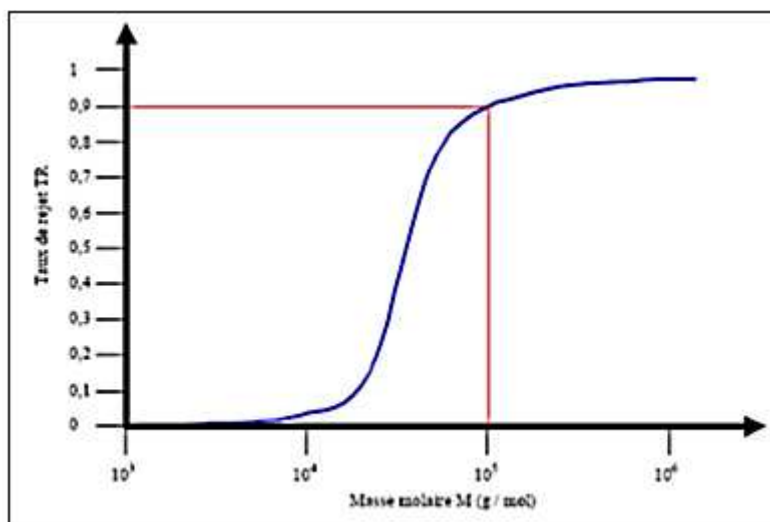


Figure II.4 : Caractérisation de la sélectivité d'une membrane (seuil de coupure)

II.3.3. Perméabilité

La perméabilité d'un milieu poreux caractérise son aptitude à laisser circuler un fluide (liquide ou gaz) au sein de son espace poreux. Elle dépend de la structure interne de l'espace poreux et particulièrement de la connectivité de ses différents éléments. C'est une propriété de transport macroscopique exprimant le rapport entre un gradient de pression imposé à un fluide pour traverser le milieu et le flux résultant. La perméabilité du milieu étudié a les dimensions d'une longueur au carré et s'exprime donc en (m²) en unité S.I., on la notera F. On trouve aussi comme unité de mesure de la perméabilité le Darcy (1 Darcy = 0,987.10⁻¹² m²) ou encore on la trouve exprimée en mol. m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹.

Dans les conditions idéales, c'est-à-dire dans un milieu poreux suffisamment homogène et avec un débit de fluide pas trop fort (gradient linéaire), la loi de Darcy s'écrit :

$$F = \left(\frac{J}{\Delta P} \right) \eta e \quad (\text{II.1})$$

avec : F représente la perméabilité intrinsèque (m^2) ; J est le flux volumique ($m.s^{-1}$) ; η est la viscosité dynamique du fluide ($Pa.s$) ; e est l'épaisseur de la membrane (m) et ΔP est la différence de pression (Pa) entre les deux faces de la membrane.

Cette perméabilité peut être également indépendamment calculée à partir des caractéristiques de la texture poreuse en utilisant une formule semi-empirique reliant la perméabilité (F_{cal}) et la porosité de la membrane (ϵ). Cette relation est connue sous le nom de relation de Kozeny-Carman^[6].

$$F_{cal} = \frac{\epsilon^3}{5 [(1 - \epsilon) S_{sp} \rho_D]^2} \quad (II.2)$$

Dans cette équation, ϵ est la porosité de la couche filtrante (sans unité), S_{sp} est la surface spécifique de la couche poreuse (en $m^2.kg^{-1}$), ρ_D est la masse volumique du squelette ($kg.m^{-3}$). Le coefficient 5 est la valeur du facteur de Kozeny (K_z). Il tient compte de la tortuosité du matériau. Il a été estimé par Carman à 5 pour la majeure partie des matériaux poreux^[7].

II.4. Technologie membranaire

II.4.1. Géométries des modules

Les membranes se présentent sous forme de films plans (feuilles), de tubes ou de fibres creuses. Elles sont mises en œuvre dans des modules regroupant un ou plusieurs éléments de base. Les différents types de modules développés au cours du temps se distinguent en termes de performances par leur coût d'installation, la surface filtrante par module, la consommation énergétique par unité de volume de perméat produit, la susceptibilité au colmatage, la facilité de nettoyage et l'aptitude à travailler dans les conditions du procédé (température, viscosité, pression, débit, pH, abrasion, résistance aux traitements de nettoyage). Les quatre types de modules disponibles de nos jours pour des applications industrielles sont les suivants^[7]:

- **les modules plans** : Il s'agit d'un empilement de plaques séparatrices et de plaques porte-membranes. Ce type de module présente un faible volume mort et une bonne accessibilité aux membranes pour le nettoyage ou le remplacement, leur principal inconvénient est le colmatage et nécessitent généralement une préfiltration (figure II.5).

- **les modules spiralés** : Ils sont formés à partir de deux membranes planes, déformables, de nature organique, enroulées autour d'un tube qui recueille le filtrat. Les espaceurs permettent l'écoulement du fluide et servent aussi de promoteur de turbulence. Les modules spiralés les plus couramment employés ont un diamètre de 0,2 m, une longueur de 1 m et contiennent environ 40 m² de membrane (figure II.6).

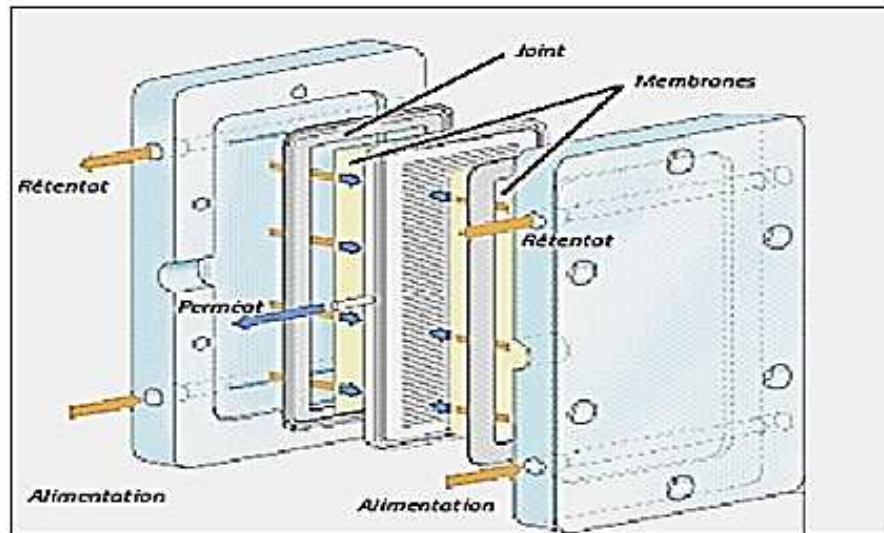


Figure II.5 : Exemple d'un module plan ^[2].

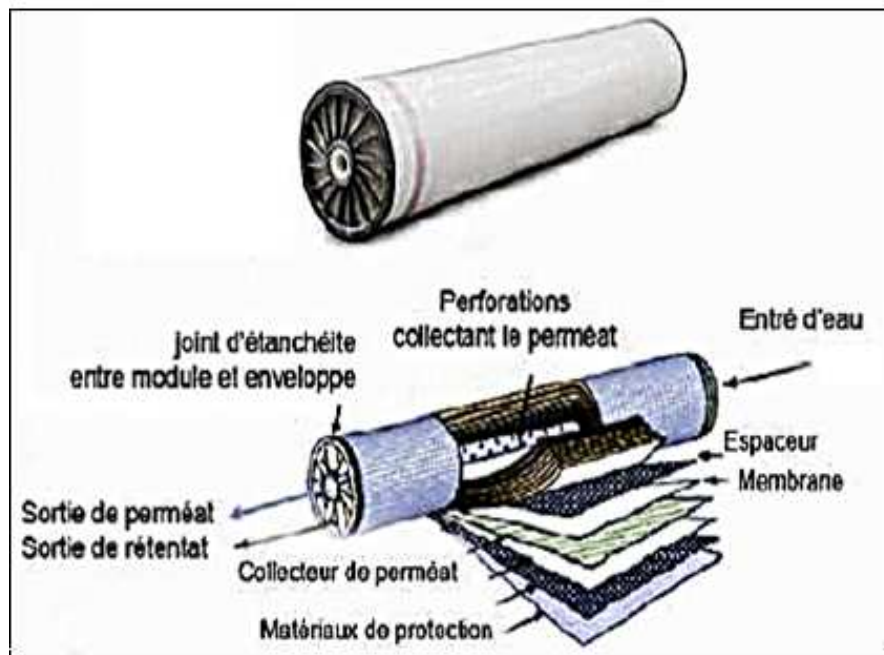


Figure II.6 : Module spiralé ^[2].

- **Les modules tubulaires** : Constitués de faisceaux de tubes mono ou multi-canaux de différents diamètres (quelques mm à quelques cm). L'eau à traiter circule à l'intérieur des tubes et le perméat est recueilli à l'extérieur des tubes. Les tubes constituent des canaux d'écoulement tangentiel (figure II.7).

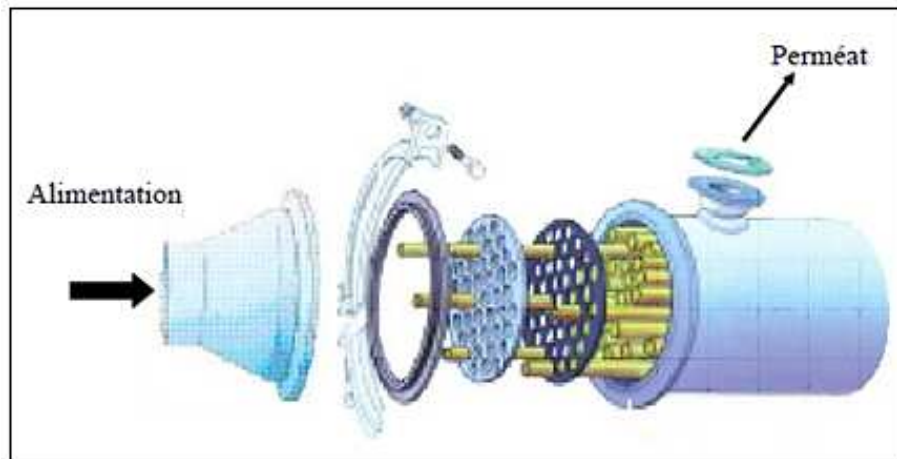


Figure II.7 : Module tubulaire, pour les membranes Carbosep® [2].

- **Les modules à fibres creuses** : Les fibres sont disposées en faisceaux de plusieurs centaines d'unités. Le fluide à filtrer s'écoule à l'intérieur du canal de la fibre (figure II.8-a) ou à l'extérieur (figure II.8-b). Ce type de module est compact et généralement moins coûteux.

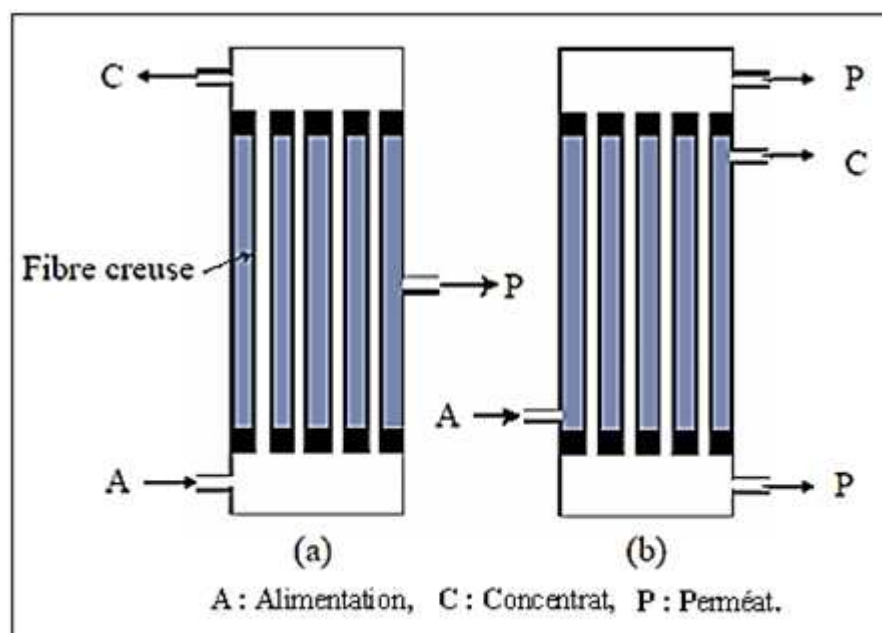


Figure II.8 : Modules à fibres creuses

II.4.2. Mode de fonctionnement

- **Mode discontinu (batch)** : En mode discontinu, le rétentat est renvoyé en totalité dans une cuve. Sa concentration augmente au cours du temps au fur et à mesure que le perméat s'écoule au travers de la membrane de façon constante jusqu'à atteindre la concentration désirée. Dans un montage simplifié, une seule pompe assure la circulation du rétentat. Éventuellement, une pompe de recirculation peut être utilisée afin d'accroître la vitesse à la surface de la membrane et donc de réduire les risques de colmatage.

Du point de vue de la combinaison flux/concentration, le mode discontinu est la solution optimale pour aller d'une concentration à une autre, c'est-à-dire pour une aire membranaire donnée, le moyen le plus rapide pour réaliser cette concentration.

- **Mode continu** : En mode continu, une partie du rétentat est extraite en permanence de la boucle de recirculation. Compte tenu du rapport en général faible (débit de filtrat/débit de circulation), il est indispensable d'installer une pompe de recirculation en plus de la pompe d'alimentation. Un circuit de recyclage partiel ou totale est généralement requis pour atteindre la concentration désirée. La concentration circulante est considérée égale à la concentration au soutirage car on considère que la boucle de recirculation est idéalement mélangée grâce à la vitesse de circulation élevée de la pompe.

II.4.3. Limitations

Les différentes configurations des systèmes membranaires ont été développées pour lutter contre les phénomènes limitant qui réduisent les flux membranaires et changent les valeurs de rétentions attendues. En effet, les divers mécanismes de polarisation, de concentration et de colmatage présentés ci-dessous, influent directement sur les performances des procédés membranaires.

- **La polarisation de concentration** : Tous les procédés membranaires s'accompagnent d'une rétention. Cette dernière induit un phénomène de polarisation de concentration^[8-9] au niveau de l'interface membranaire liée à l'augmentation de la concentration de l'espèce retenue près de l'interface. Par ailleurs, quel que soit le régime d'écoulement du fluide au sein du système de filtration, il existe à l'interface membrane-solution une zone d'écoulement où le régime est laminaire. L'espèce

retenue par la membrane tend donc à s'accumuler à la surface (C_m) et son retour au sein de la solution se fait par diffusion à travers la couche limite (δ_L) dont l'épaisseur, de quelques microns, dépend des conditions hydrodynamiques environnantes. Ce flux diffusionnel vers la solution d'alimentation (C_0), s'oppose donc au flux convectif dirigé vers la membrane. Ce phénomène est illustré à la figure (II.9). Cette polarisation de concentration entraîne une diminution du flux de perméat et perturbe la rétention de l'espèce.

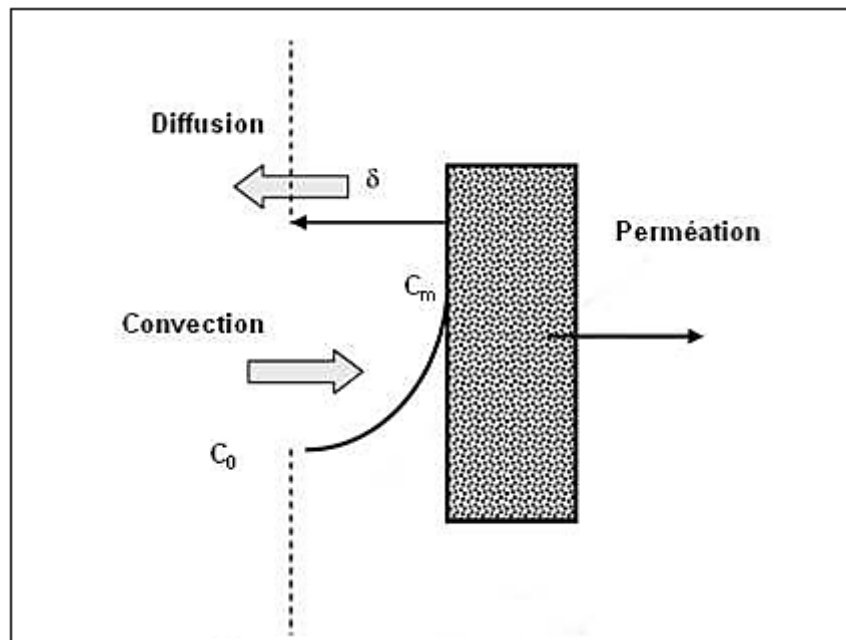


Figure II.9: Phénomène de polarisation de concentration à l'interface membrane/solution^[7].

- **Le colmatage** : est défini comme l'accumulation de matière aussi bien qu'à la surface de la membrane (en particulier à l'entrée des pores) ou qu'à l'intérieur des pores de la membrane. Le colmatage sera réversible si l'opération de lavage permet de rétablir la perméabilité de la membrane à son niveau initial. Les principaux mécanismes de colmatage sont :
 - Colmatage par adsorption : Phénomène physico-chimique dû à des interactions entre certains constituants du fluide et la surface ou l'intérieur des pores de la membrane.
 - Colmatage par dépôt de matière par convection : La présence de particules dans les fluides peut conduire au simple dépôt de ces particules à la surface de la membrane. Un tel dépôt croît en continu au cours du temps.

- Colmatage par développement d'un biofilm : L'accumulation de matière crée une condition favorable à l'ancrage de micro-organismes sur les membranes ou dans les modules, ce qui peut donner lieu au développement d'un biofilm.

En nanofiltration et en osmose inverse, une pré-filtration est généralement pratiquée. Celle-ci a pour effet de réduire la possibilité de colmatage particulaire ou colloïdal. La densité des membranes fait en sorte qu'il y ait peu de colmatage à l'intérieur des pores.

- **La dégradation physico-chimique des membranes**

- Le compactage : Ce phénomène est dû à l'application continue de pressions trop fortes provoquant une diminution du volume des interstices de la membrane et donc une baisse de la perméabilité. Cependant, le développement récent de certaines structures poreuses autres que l'acétate de cellulose, le polysulfone dans les membranes composites par exemple, a permis d'obtenir une meilleure résistance à l'effet de pression.
- L'hydrolyse : Les membranes peuvent être également affectées par une hydrolyse acide ou basique selon le pH. Cela concerne principalement les membranes en acétate de cellulose qui subissent une déacétylation de la couche active lorsqu'on se situe hors de la gamme de pH préconisée. De plus, certaines membranes ont une tolérance très limitée vis-à-vis des agents oxydants (le chlore libre en particulier) dont la présence peut entraîner selon la dose une dégradation quasi spontanée.

Conclusion

Les efforts poursuivis pour élaborer une membrane optimisée vis-à-vis des différentes fonctions demandées ont conduit à la sélection de différents matériaux, structures et géométries. Les membranes de filtration peuvent donc être classées selon des critères tels que leur structure, le matériau, leur procédé d'élaboration, leur géométrie ou leurs performances.

Les membranes organiques et minérales sont aujourd'hui présentes dans de très nombreux domaines d'application. Leur utilisation devrait encore croître dans les années à venir, grâce à une meilleure connaissance, chez les industriels, de l'existence de cette technologie, mais aussi à cause de normes d'utilisation ou de rejet de plus en plus drastiques, conduisant ceux-ci vers l'objectif de « zéro rejet » et la valorisation du retraitement.

L'évolution moyenne du marché des membranes est estimée à 7-10 % par an. Elle est facilitée par la diminution des prix des modules à membranes organiques d'un facteur 2 à 5 sur les derniers 25 ans et des membranes organiques d'osmose inverse d'un facteur 10 sur la même période.

Les avancées techniques ont permis de réduire les consommations d'énergie de 25% en dix ans (turbine Pelton, échangeur de pression, agencement de modules)^[10].

Bibliographie du chapitre II

- [1] BOUCHARD, C. ; KOUADIO, P. ; ELLIS, D. ; RAHNI, M. ; LEBRUN R. ; Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable, Vecteur Environnement, 33, 2000, 3-28.
- [2] AIMAR, P. ; Filtration membranaire (OI, NF, UF) : Mise en œuvre et performances, Technologies de l'eau, Techniques de l'ingénieur R, 2006, W 4 110.
- [3] APTEL, P. ; Filtration membranaire (OI, NF, UF) : Applications en traitement des eaux, Technologies de l'eau, Techniques de l'ingénieur, 2006 ,W 4 120.
- [4] APTEL,P. ; MOULIN, P. ; QUEMENEUR, F. Micro et Ultrafiltration : Conduite des essais pilotes : traitements des eaux et effluents, Les Cahiers du CFM ,2, 2002.
- [5] PADUANO, L. ; SARTORIO, R. ; D'ERRICO, G. ; VITAGLIANO, V. J. Chem. Soc., FaradayTrans. 1998, 94, 2571_2576.
- [6] BENSE, V. F.; VAN DEN BERG, E. H.; VAN BALEN, R. T. Hydrogeology Journal 2003, 11,319-332
- [7] NIGHTINGALE, E.R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions, Journal of Physical Chemistry, 9, 1959, 1381-1387.
- [8] VIATCHESLAV FREGER, ADI BEN-DAVID, Use of Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy for Analysis of Partitioning of Solutes between Thin Films and Solution, Anal. Chem. 2005, 77, 6019-6025.
- [9] V. FREGER, Swelling and morphology of the skin layer of polyamide composite membranes: an atomic force microscopy study, Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 3710.
- [10] Données exposées au séminaire sur la filtration organisé par l'institut de la filtration et des techniques de séparation, Toulouse 2009.



Chapitre III

Couplage séparation membranaire-photocatalyse

Sommaire du Chapitre III

Chapitre III: Couplage séparation membranaire-photocatalyse

	Page
Introduction	74
III.1. Membranes céramiques poreuses et réacteurs catalytiques	74
III.1.1. Généralités	74
III.1.2. Les différents modes de fonctionnement	74
III.2. Etat de l'art sur le couplage entre séparation et photocatalyse	77
III.2.1. Filtration pour le recyclage de la suspension de catalyseur	78
III.2.2. Filtration pour le recyclage des produits de réactions et du catalyseur	79
III.2.3. Photocatalyseur immobilisé et recyclage des réactifs	80
III.2.4. Couplage direct de la photocatalyse et de la séparation	80
III.3. Cas des membranes céramiques poreuses à propriétés photocatalytiques	81
III.3.1. Optimisation de la configuration des dispositifs de couplage direct	82
III.3.2. Application de procédés couplés à la destruction de COV	83
Conclusion	84
Bibliographie du chapitre III	85

Chapitre III : Couplage séparation membranaire-photocatalyse

Introduction

Les technologies membranaires classiques, principalement appliquées à la séparation pour la production de fluide ou pour la détection, ont connu un développement spectaculaire depuis les années 80. Aujourd'hui, le « challenge » ne se limite plus au simple fait de séparer, concentrer ou détecter, mais s'étend au développement de nouvelles fonctionnalités membranaires telles que la réaction chimique (catalyse, extraction, distribution), la capture de composés (adsorption), ou le transport d'ions dans des dispositifs électrochimiques comme les pompes à oxygène, les piles à combustibles ou les électrolyseurs^[1 - 2].

Le fait de combiner deux opérations telles que la séparation (nanofiltration, séparation de gaz...) et la réaction (catalyse, photocatalyse ou adsorption) au sein d'un même dispositif, peut être considéré comme une approche intéressante sur le plan économique et aussi environnemental. En effet, du fait de leurs forts potentiels en tant que contacteurs solide-fluide, les membranes céramiques deviennent, des systèmes compétitifs dans le traitement d'effluents aqueux. C'est ainsi que, depuis maintenant les années 90, des travaux ont été menés partout dans le monde afin de développer des systèmes membranaires innovants au sein de dispositifs tels que les réacteurs catalytiques^[2] ou photocatalytiques^[4].

III.1. Membranes céramiques poreuses et réacteurs catalytiques

III.1.1 Généralités

Les Réacteurs Catalytiques Membranaires (RCM) peuvent être définis comme des réacteurs tirant un avantage spécifique du couplage entre un catalyseur et une membrane, lorsqu'ils sont exploités dans le même dispositif. Dans une telle configuration, la membrane participant à la réaction chimique, permet d'accroître à la fois le rendement de réaction et la sélectivité.

L'intérêt d'utiliser des membranes céramiques dans ce type de réacteur, réside dans leur résistance chimique, mécanique et thermique. Les membranes céramiques sont bien adaptées aux réacteurs catalytiques dans lesquels les conditions de fonctionnement sont extrêmement sévères. De plus, une grande diversité de compositions chimiques, structure et morphologies sont possibles^[5]. Elles peuvent être poreuses ou denses, inertes ou catalytiquement actives. Leur composition peut être homogène ou composite, avec une structure poreuse asymétrique ou non. Enfin, ces membranes sont disponibles sur différents supports poreux: disques, capillaire, fibres, monolithes...etc.

Parmi les principaux facteurs qui entravent encore le développement technologique des membranes céramiques disponibles actuellement, on peut citer leur coût, performance, stabilité..., qui ont encore besoin d'optimisation. Néanmoins, il est aujourd'hui accepté que de tels dispositifs puissent présenter des avantages manifestes par rapport aux réacteurs conventionnels. Ces avantages peuvent être résumés comme suit^[6]:

- L'amélioration du rendement des réactions thermodynamiquement limitées et l'obtention d'une sélectivité accrue,
- Le réacteur et la membrane peuvent être divisés en deux compartiments distincts. Pour certaines réactions (i.e. oxydation ou déshydrogénation) cet aspect s'avère très important,
- L'utilisation d'une membrane, peut permettre de contrôler la mise en contact de deux réactifs,
- La stœchiométrie de la réaction peut être plus facilement maintenue,
- La combinaison des deux procédés (réacteur catalytique et, en aval, des unités de séparation) en une seule unité peut réduire considérablement les coûts.

III.1.2. Différents modes de fonctionnement

Au même titre que les réacteurs catalytiques conventionnels classés en différents types, tels que lits fluidisés ou lits fixes, les RCM peuvent être regroupés suivant plusieurs catégories. Un premier classement a été proposé en 1996 par Sanchez et al.^[7] et est basé sur la façon dont est associé le catalyseur avec la membrane au sein du réacteur : membrane inerte pour le transfert avec catalyseur classique ou membrane catalytiquement active assurant à la fois la séparation et la transformation chimique. Un second classement, plus couramment utilisé, se base sur le rôle physique de la membrane au sein du réacteur^[8] suivant trois fonctions principales : extracteur, distributeur, ou contacteur.

a) Mode extracteur

En mode « extracteur », la membrane est utilisée afin d'extraire sélectivement un produit formé dans la zone réactionnelle (figure III.1). Ce dispositif décrit pour la première fois dans les années 60 par Gryaznov^[9] et par d'autres chercheurs^[10-11], est certainement le plus étudié à ce jour. L'extraction d'un produit de la réaction permet de déplacer l'équilibre thermodynamique et d'obtenir ainsi des rendements et productivités supérieurs à ceux obtenus dans un lit fixe traditionnel. De manière générale, les membranes denses ou ultra microporeuses sont les plus utilisées pour ce type de fonctionnement. Un exemple de réaction étudiée très connu, est la déshydrogénation d'alcane, le plus souvent avec l'aide d'une membrane à base de palladium, spécifiquement perméable à l'hydrogène^[12].

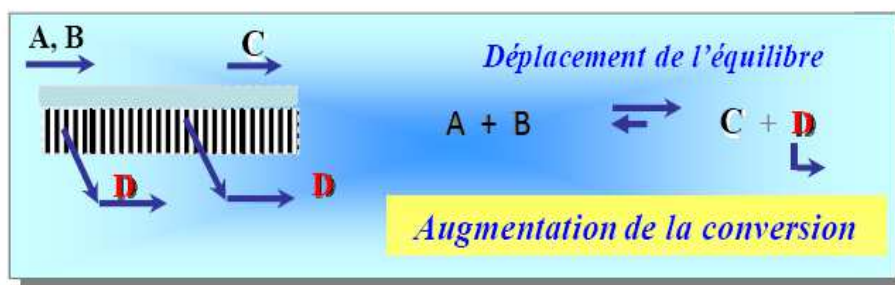


Figure III.1 : Fonction « extracteur » de la membrane dans un RCM, selon^[4].

b) Mode distributeur

En mode distributeur, la membrane sert à distribuer de manière homogène un réactif le long de la zone catalytique (figure III.2), avec une répartition spatiale et temporelle mieux contrôlée que dans un réacteur traditionnel. L'objectif est d'éviter les réactions secondaires liées à l'excès du réactif (B), en contrôlant sa concentration en tout point du lit catalytique, grâce au rôle distributeur de la membrane. Cette stratégie permet donc d'améliorer dans certains cas la sélectivité de la réaction, mais aussi de travailler dans des conditions interdites en réacteur conventionnel pour des raisons d'explosibilité.

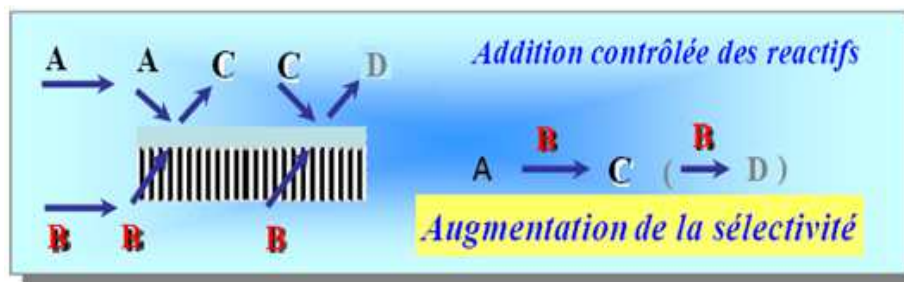


Figure III.2: Fonction « distributeur » de la membrane dans un RCM, selon^[4].

c) Mode contacteur

En mode contacteur, la membrane est utilisée pour faciliter le contact entre les réactifs et le catalyseur (figure III.3). Elle agit ainsi en tant que barrière de diffusion et n'a nullement besoin d'être permselective mais seulement catalytiquement active. C'est la raison pour laquelle les matériaux micro et mésoporeux qui présentent une large gamme de texture poreuse et de composition, sont largement étudiés dans ce mode de fonctionnement. La taille des pores et la porosité de ces membranes doivent être suffisamment faibles pour empêcher le mélange des deux phases. On peut alors obtenir un transfert de masse élevé dans un dispositif restreint en volume.

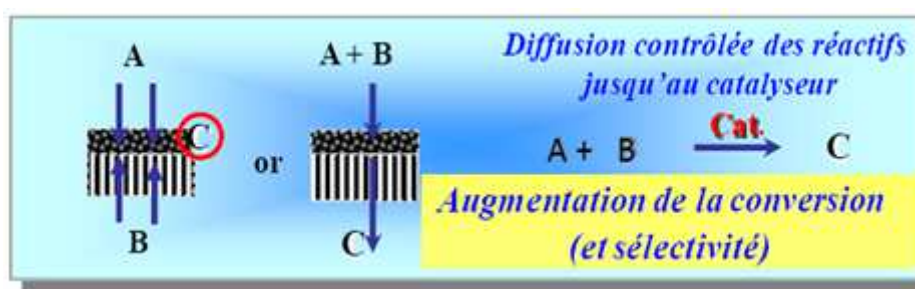


Figure III.3: Fonction « **contacteur** » de la membrane dans un RCM, selon^[4].

Un contacteur peut être employé suivant deux configurations : en mode interfacial ou en mode traversant. En mode interfacial, les réactifs sont introduits séparément, de part et d'autre de la membrane, et se rejoignent dans la zone active. Cette configuration a été utilisée dans le cas de réactifs non-miscibles (gaz/liquide)^[13], par exemple pour l'hydrogénation d'alcènes en milieu triphasique (gaz / liquide / catalyseur solide)^[14]. Dans le second mode dit «traversé», les réactifs sont introduits de manière forcée à travers la membrane vers la région catalytiquement active. Ce mode a été notamment étudié pour la combustion de composés organiques volatils (COV)^[15].

III.2. Etat de l'art sur le couplage entre séparation et photocatalyse

A l'heure actuelle, la plupart des procédés photocatalytiques en phase liquide fonctionnent avec du TiO_2 , en suspension ou immobilisé dans différents supports (lame de Pyrex, aérogels d'alumine ou de silice, polymères...)^[16-18]. L'utilisation de l'oxyde de zinc, ZnO , vient loin derrière en termes de travaux publiés. Le problème majeur rencontré lorsque le photocatalyseur solide est immobilisé sur un support est le détachement de microparticules du support dans le cas de flux importants d'effluents liquides^[17,19].

L'approche conventionnelle utilise une configuration du photoréacteur dans laquelle les molécules non dégradées ou les produits de sous réaction se retrouvent en sortie.

Une évolution proposée par Zhang en 2003^[19] consiste en un réacteur photocatalytique tubulaire avec l'apport de la source lumineuse à l'intérieur du tube, mais sans l'idée de couplage^[17]. Le schéma de ce montage est présenté sur la figure (III.4).

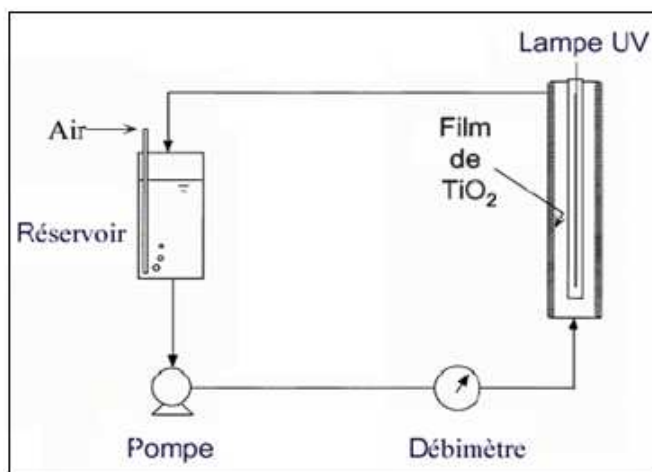


Figure III.4 : Réacteur photocatalytique tubulaire (d'après ^[17])

Le couplage photocatalyse et membrane serait un processus vraiment innovant pour la dépollution de l'eau. En effet les technologies à membranes pour la séparation, grâce à leurs propriétés de sélectivité ont déjà montré qu'elles étaient compétitives sur le plan des coûts énergétiques, de leur facilité d'utilisation, de la réduction de l'impact sur l'environnement et de leur positionnement dans les procédés intégrés pour le retrait de certains composés indésirables¹¹. Actuellement il existe quatre types de photoréacteurs combinant photocatalyse et membrane, ils sont présentés dans les paragraphes suivants.

III.2.1. Filtration pour le recyclage de la suspension de catalyseur

Un microfiltre est utilisé pour recycler les particules photocatalytiques de la taille micronique. La réaction photocatalysée se déroule dans le photoréacteur qui est séparé du microfiltre. La membrane laisse passer tous les réactifs solubles et les produits sans aucune sélectivité, mais retient les particules de TiO₂^[12, 18]. La représentation d'un tel dispositif est donnée sur la figure (III.5).

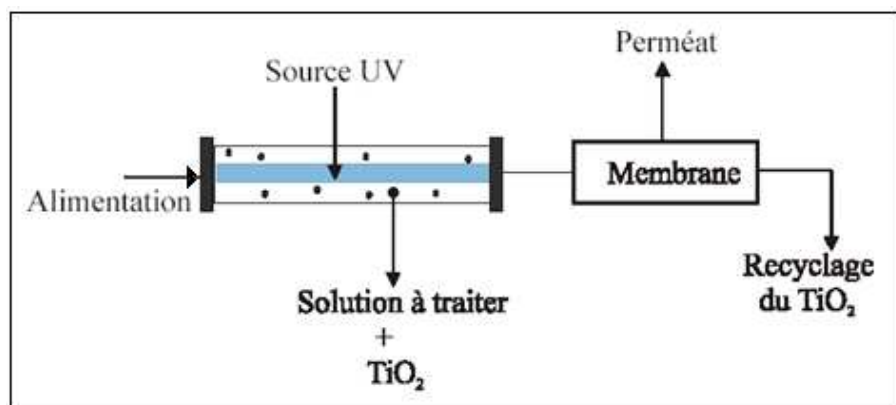


Figure III.5: Représentation schématique d'un photoréacteur couplé avec membrane d'UF^[12].

Ce type de montage a été étudié uniquement en laboratoire pour la dégradation du bleu de méthylène. Il utilise d'un côté les propriétés photocatalytiques de TiO_2 divisé et dans une autre étape la rétention des particules de TiO_2 par une membrane de microfiltration.

III.2.2. Filtration pour le recyclage des produits de réactions et du catalyseur^[20]

Les particules de catalyseur et les réactifs organiques sont recyclés via un système d'ultrafiltration ou d'osmose inverse. La membrane contribue au procédé de recyclage. La destruction des réactifs par photocatalyse doit permettre de diminuer ou d'éliminer le colmatage de la membrane. La représentation schématique du procédé est présentée sur la figure (III.6). Ce type de montage est utilisable par exemple pour diminuer le colmatage des membranes dans le traitement d'effluents contenant de l'acide humique.

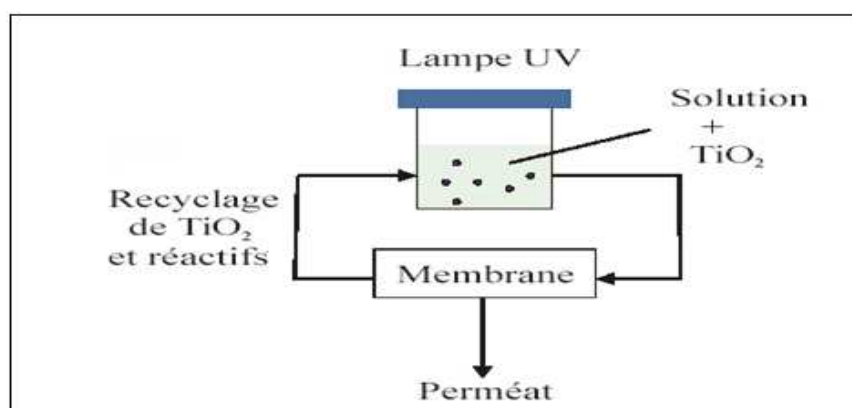


Figure III.6 : Procédé photocatalytique avec recyclage membranaire du photocatalyseur et de réactifs^[20].

Dans ce procédé, les fonctions de dégradation et de séparation qui s'effectuent dans des éléments du montage sont distinctes, avec un catalyseur en suspension dans le milieu à traiter.

III.2.3. Photocatalyseur immobilisé et recyclage des réactifs^[20]

Le photocatalyseur étant immobilisé sur un support, il n'est plus nécessaire de le recycler^[20]. L'étage d'ultra filtration/osmose inverse a pour seul rôle de recycler les réactifs organiques n'ayant pas été dégradés. Cette configuration est schématisée dans la figure (III.7).

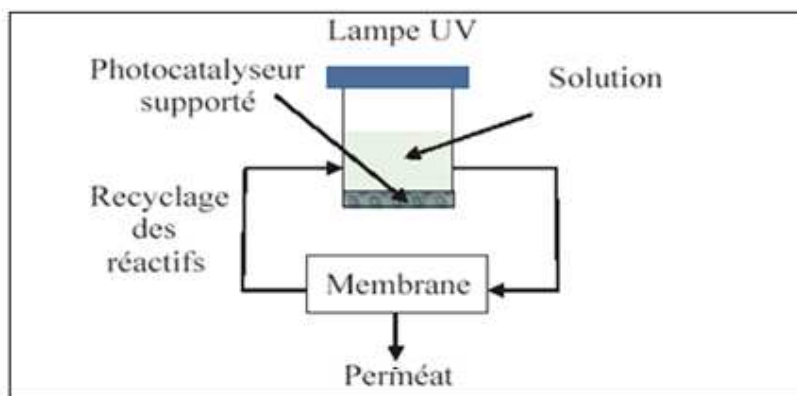


Figure III.7 : Représentation du réacteur photocatalytique avec le photocatalyseur immobilisé^[20].

III.2.4. Couplage direct de la photocatalyse et de la séparation^[21]

On parlera par la suite de couplage direct lorsque la membrane séparative présentera des propriétés photocatalytiques. Dans une étude^[16], le photocatalyseur est immobilisé à la surface de la membrane dans le but de diminuer le colmatage par la destruction ou la diminution du film microbien. Les différentes membranes utilisées pour l'immobilisation du TiO_2 sont des membranes polymères comme le polysulfone, le polyamide^[16,17] ou dans des fibres de verres^[22]. Le réacteur présenté utilise une membrane plane (figure III.8).

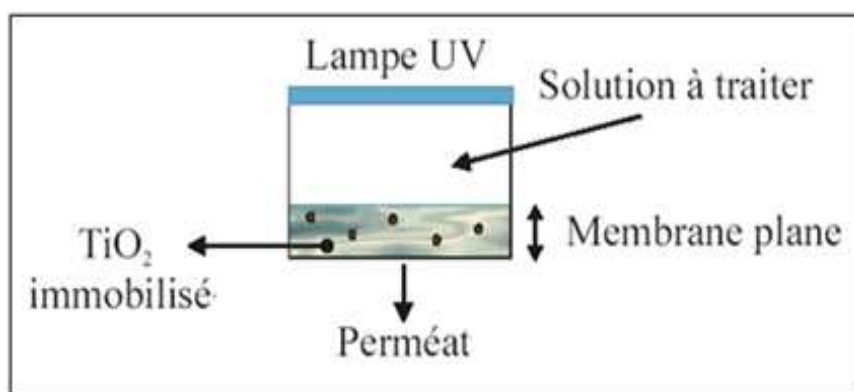


Figure III.8: Schéma du montage utilisant le couplage séparation/dégradation sur une membrane plane polymérique contenant des particules de TiO_2 .^[16]

Tsuru et al.^[21] ont publié une étude portant sur l'utilisation d'une membrane de microfiltration de TiO_2 pour la dégradation photocatalytique de méthanol à l'état gazeux. Sur la figure (III.9) est représenté le concept de réaction photocatalytique envisagé par les auteurs dans un tel système membranaire couplé.

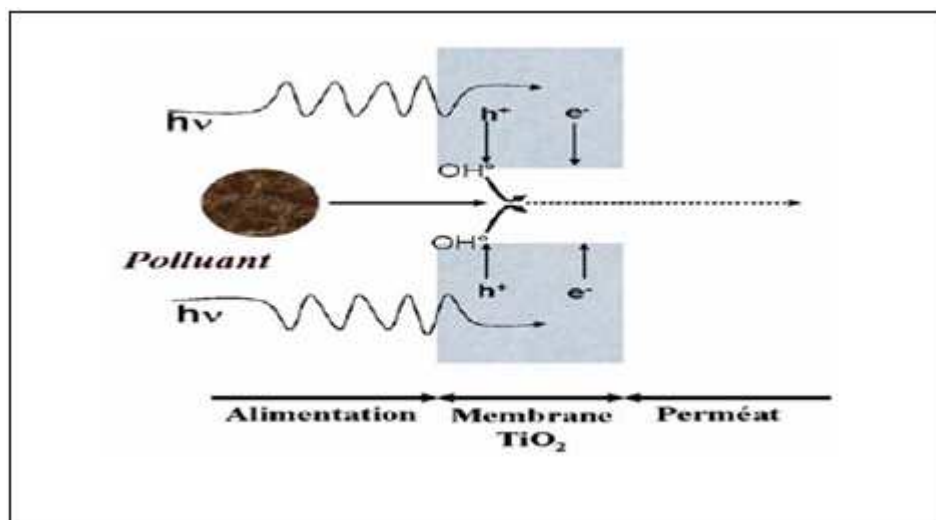


Figure III.9: Schéma du concept de réaction photocatalytique dans un système de filtration^[21].

III.3. Cas des membranes céramiques poreuses à propriétés photocatalytiques

Certains oxydes semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO ou CaIn_2O_4 sont connus pour leurs propriétés photocatalytiques sous irradiation UV. Le développement de membranes poreuses à base de TiO_2 est ainsi particulièrement attractif pour des applications dans des réacteurs photocatalytiques, à des fins d'anticolmatage ou de dégradation de composés organiques^[23].

Une configuration possible de ces réacteurs, est basée sur l'utilisation d'un support membranaire photoactif dont l'une des faces est soumise à l'irradiation UV (Figure III.10). Une telle stratégie peut être par exemple appliquée au traitement des eaux usées avec des membranes d'ultrafiltration assurant la rétention de macromolécules. Les composés organiques non retenus par la couche séparative sont ensuite photo-oxydés en sortie du support.

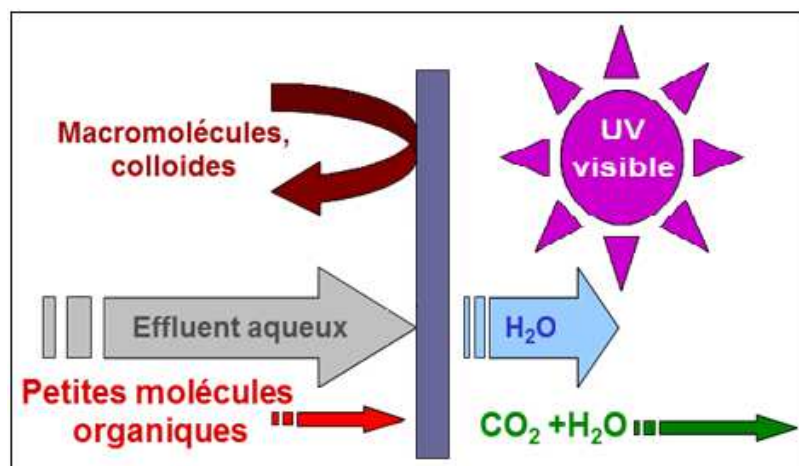


Figure III.10 : Principe de l'application du couplage directe éparation/dégradation photocatalytique pour le traitement d'un effluent aqueux^[23].

III.3.1. Optimisation de la configuration des dispositifs de couplage direct^[24].

Deux types de configuration peuvent être envisagés pour permettre le couplage direct séparation – photodégradation (figure III.11). Dans le cas de la figure (III.11-a), la membrane photoactive est déposée sur un support non photoactif. Ce type de montage peut être utilisé dans le cas de réacteurs photocatalytiques pour l'anticolmatage. Dans le deuxième cas (figure III.11-b), c'est le support poreux qui est photoactif. Cette configuration peut être retenue pour le traitement photocatalytique d'espèces non retenues par la membrane.

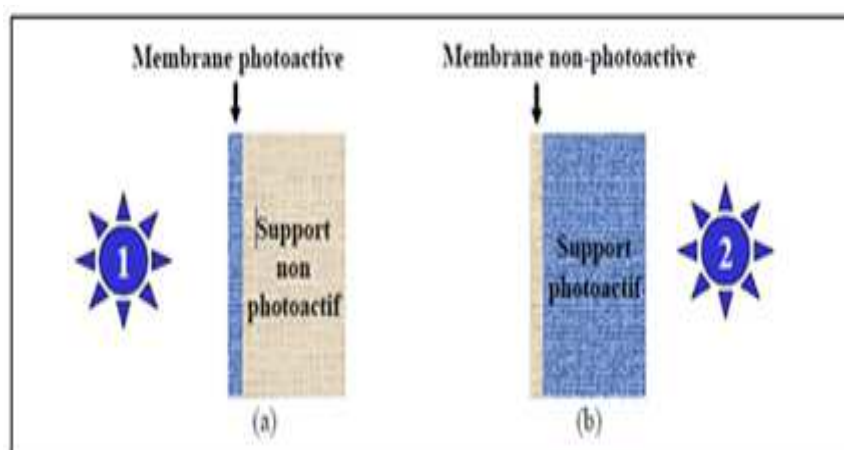


Figure III. 11 : Configurations envisageables pour le couplage direct Séparation – Photodégradation^[22].

III.3.2. Application de procédés couplés à la destruction de COV

Un composé organique volatil (COV) est défini comme tout composé organique contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogène, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques, ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité équivalente dans les conditions d'utilisation particulières.

Les composés organiques volatils favorisent le développement d'ozone troposphérique, responsable du *smog* d'été et peuvent nuire à la santé et à l'environnement. Leurs origines principales sont l'utilisation de solvants, l'industrie du pétrole, l'industrie de la chimie organique, les petits foyers de combustion, l'industrie alimentaire, la sidérurgie, la manutention et le traitement des déchets et enfin l'agriculture.

Les émissions de COV sont maintenant réglementées par la directive européenne 1999/13/CE. Plusieurs options se présentent pour la réduction des émissions de COV :

- 1) Le remplacement des COV par d'autres substances, substitution des produits à forte teneur, utilisation de COV moins nocifs,
- 2) La modification des pratiques de gestion,
- 3) La modification des procédés,
- 4) Le recyclage et la récupération des COV,
- 5) La destruction des COV.

Les procédés destructifs reposent sur l'oxydation, qu'elle soit biologique, thermique ou catalytique. Il est à noter qu'en France, 80% des COV traités sont détruits par incinération thermique, technique bien maîtrisée mais dont la rentabilité dépend beaucoup des possibilités de récupération de la chaleur produite^[24].

Sur l'organigramme de la figure (III.12), sont représentés les différents procédés mis en œuvre pour la réduction des COV dans l'air ou dans l'eau. Comme on peut le voir, la photocatalyse et la récupération membranaire constituent deux procédés envisagés pour respectivement détruire et récupérer les COV.

La destruction des COV est donc une problématique particulièrement intéressante pour l'application au couplage directe séparation membranaire-photocatalyse.

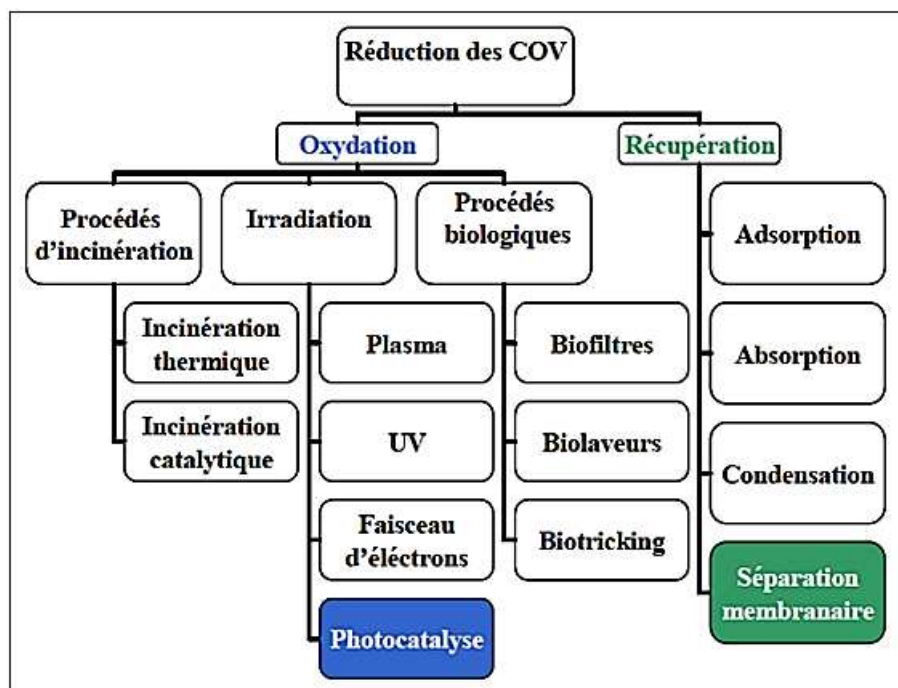


Figure III.12 : Procédés envisagés pour la réduction des COV ^[25].

Conclusion

Après avoir rappelé quelques généralités sur les réacteurs catalytiques à membranes, nous avons présenté l'état de l'art sur les réacteurs photocatalytiques. Le positionnement relatif de la membrane et du catalyseur au sein du réacteur est un facteur très important pouvant influencer fortement les rendements de la réaction considérée.

Jusqu'à présent, la majeure partie des réacteurs photocatalytiques fonctionnent principalement, avec des suspensions de TiO_2 , et encore peu de montages fonctionnent avec des photocatalyseurs supportés.

De par leurs propriétés intrinsèques, les possibilités de contrôle de leur texture poreuse, et la grande variété de mises en forme et configurations possibles, les membranes céramiques peuvent être utilisées pour des fonctions additionnelles à la séparation, en particulier pour les applications couplant séparation et catalyse.

Un très petit nombre d'équipes de recherches essaye actuellement de développer les systèmes de couplage direct séparation–photodégradation.

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons au développement d'un tel système de couplage direct.

Bibliographie du chapitre III

- [1] I. G. WENTEN, “Recent development in membrane science and its industrial applications”, *Membrane Sci. & Tech*, **24**, (2002), p. 1010.
- [2] C. YACOU, “Développement de membranes céramiques multifonctionnelles à porosité hiérarchique pour le traitement et la séparation de gaz”, Thèse de doctorat Université Montpellier 2, IEM, (2009).
- [3] G. J. HUTCHINGS, J. MATER “Heterogeneous catalysts-discovery and design” *Chem.*, **19**, (2009), p. 1222.
- [4] D. ASTRUC (Eds), WILEY - VCH, WEINHEIM “Nanoparticles and catalysis”, Germany, (2008).
- [5] BURGGRAAF, A. J.; COT, L. *Fundamentals of Inorganic Membrane Sciences and Technology*; Eds.; Elsevier, 1996.
- [6] J.A. MOULIJN, A.E. VAN DIEPEN, F. KAPTEIJN, “Catalyst deactivation it is predictable? What to do?”, *Applied Catalysis A: General*, **212**, (2001), p. 3.
- [7] K. PELZER, O. VIDONI, K. PHILIPPOT, B. CHAUDRET, V. COLLIÈRE, “Organometallic synthesis of size controlled polycrystalline ruthenium nanoparticles in the presence of alcohols”, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, (2003), p. 118.
- [8] W. ZOU, R.D. GONZALEZ, T. LOPEZ, R. GOMEZ , “The effect of precursor structure on the preparation of Pt/SiO₂, catalysts by the sol-gel method”, *Materials Letters*, **24**, (1995), p.35.
- [9] F.BONET, K. TEKAIA-ELHSISSEN, K. SARATHY, BULL, ”Study of interaction of ethylene glycol/PVP phase on noble metal powders prepared by polyol process”, *Mater. Sci.*, **23**, (2000), p. 165.
- [10] P.Y. SILVERT, R. HERRERA-URBINAB, K. TEKAIA-ELHSISSEN, “Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process”, *J. Mater Chem.*, **7**, (1997), p. 293.
- [11] J. CHEN, T. HERRICKS, Y. XIA, ANGEW, “Polyol Synthesis of Platinum Nanostructures: Control of Morphology through the Manipulation of Reduction Kinetics”. *Angewandte Chem.* vol. 44, (avril 2005), p. 2589-2592.
- [12] S. KOMARNENI, D. LI, B. NEWALKAR, H. KATSUKI, A.S. BHALLA, “Microwaves polyol process for Pt and Ag nanoparticles”, *Langmuir*, **18**, (2002), p. 5959.

- [13] Y. ZHANG, M. GRASS, S. HABAS, F. TAO, P. YANG, G. SOMORJAI, “One-step Polyol Synthesis and Langmuir-Blodgett Monolayer Formation of Size-tunable Monodisperse Rhodium Nanocrystals with Catalytically Active (111) Surface Structures”, *J. Phys. Chem. C*, **111**, (2007), p. 12243.
- [14] J. S. BECK et al “A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates”, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, (1992), p. 10834.
- [15] C.T KRESGE, M.E. LEONOWICZ, W.J. ROTH, J.C. VARTULI, J.S BECK “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid crystal template mechanism”, *Nature*, **359**, (1992), p. 710.
- [16] MOLINARI, R.; PALMISANO, L.; DRIOLI, E.; SCHIAVELLO, M. *Journal of Membrane Science*, 2002, 206, 399-415.
- [17] OLLIS, D. F. *ANN. N.Y. Acad. Sci.* 2003, 984, 65-84.
- [18] CHENG, S.; TSAI, S.-J.; LEE, Y.-F. *Catalysis Today* 1995, 26, 87-96.
- [19] ZHANG, L.; KANKI, T.; SANO, N.; TOYODA, A. *Separation and Purification Technology* 2003, 31, 105-110.
- [20] MOLINARI, R.; MUNGARI, M.; DRIOLI, E.; DI PAOLA, A.; LODDO, V.; PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M. *Catalysis Today* 2000, 55, 71-78.
- [21] TSURU, T.; KAN-NO, T.; YOSHIOKA, T.; ASAEDA, M. *Catalysis Today* 2003, 82, 41-48.
- [22] VILLACRES, R.; IKEDA, S.; TORIMOTO, T.; OHTANI, B. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2003, 160, 121-126.
- [23] F. BOSC, “Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photo catalytiques mésostructurées à base de TiO₂ anatase”, Thèse de doctorat Université Montpellier 2, IEM, (2004)
- [24] <http://www.energie-plus.com/> In *Energie Plus*, **1998**; Vol. 204.
- [25] MOUSEL, M. “Réduction des émissions de COV et les exigences en matière d'établissements classés,” Administration de l'Environnement, Luxembourg, **2003**.



Chapitre IV

**Préparation des membranes à partir
d'un sol commercial de TiO₂ anastase**

Sommaire du Chapitre IV

Chapitre IV: Préparation des membranes à partir d'un sol commercial de TiO₂ anatase

	Page
Introduction	90
IV.1. Principes physico-chimiques du procédé sol-gel	91
IV.1.1. Les précurseurs	91
IV.1.2. Mécanismes réactionnels	91
IV.2. Élaboration des couches de TiO ₂	94
IV.2.1. Optimisation du protocole expérimental	94
IV.2.1.1. Présentation du sol de TiO ₂ commercial utilisé	95
IV.2.1.2. Elaboration du sol de dépôt	95
IV.2.2. Dépôt de couches minces	96
IV.2.3. Conditions de dépôt	99
IV.2.4. Protocole expérimental	99
IV.2.4.1. Dispositif expérimental	99
IV.2.4.2. Méthode de dépôt	100
IV.2.4.3. Densification des couches minces	100
IV.2.5. Analyses thermiques	102
IV.2.6. Programme de traitement thermique	104
IV.3. Supports membranaires	104
IV.3.1. Disques en alumine poreuse	105
IV.3.2. Tube en alumine poreuse	105
IV.3.3. Fibres creuses en alumine	106
IV.3.4. Disque en acier poreux	109
IV.4. Élaboration de la barbotine pour couche intermédiaire	109
IV.4.1. Caractérisation des couches intermédiaires par MEB	110
IV.4.2. dépôt de la couche active	111
Conclusion	113
Bibliographie du chapitre IV	114

Chapitre IV : Préparation des membranes à partir d'un sol commercial de TiO₂ anatase

Introduction

Ce chapitre décrit tout d'abord la méthodologie générale que nous avons mise au point afin de synthétiser puis de caractériser les couches membranaires séparatives de type d'ultrafiltration, photocatalytiquement actives, en utilisant des précurseurs commerciaux (sol colloïdal d'oxyde de titane), et des supports céramiques poreux, sous forme de disques, tubes, mousses ou fibres creuses.

La synthèse du sol de TiO₂ a été adaptée à partir des travaux de F. BOSCH^[1], avec des hydrosols commerciaux acides et basiques qui ont permis de sélectionner l'hydrosol basique de TiO₂ (S5-300B), fourni par Crystal.

Les analyses thermiques (ATG), sur les poudres issues des solutions de dépôt, permettent d'optimiser le programme de traitement thermique de déliantage puis de consolidation mécanique.

Les procédés sol-gel, connus depuis fort longtemps (milieu du 19^{ème} siècle)^[2] offrent de nombreux atouts pour produire des matériaux de grande homogénéité et pureté à compositions variables. Cette technique qui est issue de la chimie des solutions est désormais utilisée pour synthétiser des films minces et est appelée CSD « Chemical Solution Deposition ». Les procédés de dépôt par voie humide sont constitués par les techniques sol-gel de trempage- retrait (dip-coating) ou l'induction centrifuge (spin-coating).

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité de matériaux et de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique^[3-4], ou les biomatériaux^[5]. Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce, afin de pouvoir obtenir des matériaux très purs et stœchiométriques^[6].

Il faut remarquer que le principe de base du procédé sol-gel ne se résume pas uniquement à son abréviation « solution-gélification » : deux voies peuvent être distinguées : la voie polymérique où une solution contenant des précurseurs se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante, ou la voie colloïdale ou par déstabilisation contrôlée, une dispersion colloïdale prend en gel par agrégation progressive des particules colloïdales dispersées dans la phase liquide.

Ce chapitre est dans un premier temps consacré à la présentation des réactions physicochimiques menant à la formation du gel et du matériau désiré. Nous présentons ensuite les techniques d'élaboration de couches minces par le procédé sol-gel utilisé dans ce travail.

IV.1. Principes physico-chimiques du procédé sol-gel dans le cas de la voie polymérique.

La technique de revêtement sol-gel utilise une solution contenant une solution de départ constituée d'un précurseur qui impose la nature du matériau souhaité, d'un solvant (en général un alcool), parfois d'un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Les propriétés du gel dépendent fortement du soin porté à la formulation du sol. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur.

IV.1.1. Les précurseurs

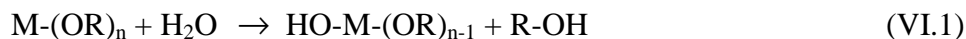
Les précurseurs réactifs utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques (alcooates, acétates...) ou des sels métalliques (chlorures, nitrates..). Les premiers sont les plus employés du fait de leur activité modérée et de leur grande modularité. La formule générale des alcoxydes métalliques est $M(OR)_n$ où M désigne un métal ou métalloïde de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Ils peuvent être d'une très grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques. La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alcoxydes ont été largement étudiés^[7;8], c'est pourquoi il ne sera rappelé que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alcoxydes en solution.

IV.1.2. Mécanismes réactionnels^[7]

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite d'appréhender le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé sol-gel repose sur deux réactions principales à savoir : l'hydrolyse et la condensation.

L'hydrolyse

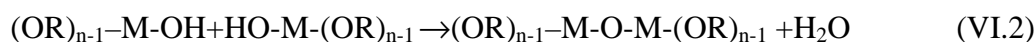
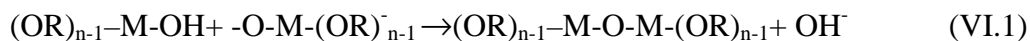
Pour que les alcoxydes puissent se condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit amorcer le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxyles –OH selon la réaction :



L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OR par un ligand –OH. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et de libération d'une molécule d'alcool. Au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation.

La condensation

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M :



Tout comme l'hydrolyse, la condensation modifie la sphère de coordination du métal, sans augmenter sa coordinance. Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique macroscopique est appelée la transition sol-gel.

La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie, la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel» continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons sont utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (module de Coulomb)^[9].

L'évolution de la viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure (IV.1), en fonction du temps: à la formation

complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées^[10]. Leur éliminations se fait par évaporation.

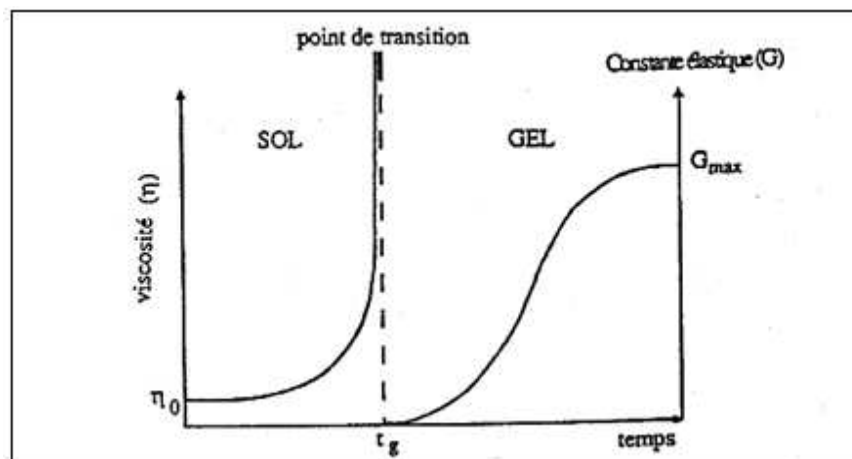


Figure IV.1: Evolution de la viscosité de la solution et de la constante élastique du gel ;

(t_g) correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte^[10]

L'ensemble des étapes de l'élaboration d'un matériau par le procédé sol-gel est résumé sur la figure (IV.2).

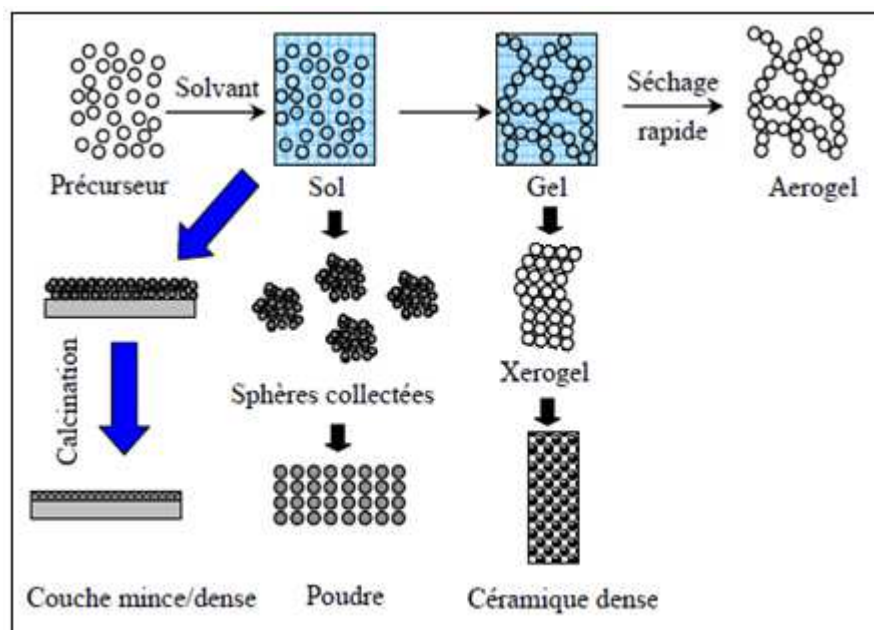


Figure IV.2. : Schéma des étapes suivies pour obtenir différents produits par le procédé sol-gel^[6]

Le procédé sol-gel offre des avantages tels que :

- mise en forme simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer des matériaux sous des formes variées, films minces, matériaux massifs, fibres et poudres ;
- la préparation de films minces peut s'effectuer sur une large gamme de substrats dont la géométrie est variable ;
- des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée ;
- une grande pureté et une très bonne homogénéité du matériau.

IV.2. Élaboration des couches de TiO₂

IV.2.1. Optimisation du protocole expérimental

Les produits utilisés lors de la synthèse du sol de dépôt sont d'origine commerciale et n'ont fait l'objet d'aucune purification ou traitement préalable à leur utilisation. Le sol utilisé est élaboré à température ambiante selon un protocole expérimental optimisé^[1] avec l'utilisation d'un hydrosol commercial basique de TiO₂S5-300B, fourni par la société Millenium Inorganic Chemicals France et d'hydroxyéthyl de cellulose (HEC) comme liant organique (Fluka).

Au cours de ce travail, pour la préparation de solutions de dépôt à base de TiO₂, différentes formulations ont été testées. Nous avons fait varier les paramètres suivants :

- 1) la concentration en liant organique ([HEC]=2 % et 5 % en masse) ;
- 2) la dilution de la solution de dépôt par une solution aqueuse ammoniacale de pH=11,5 (dilution de 5, 10, 25, 50 et 100%) ;
- 3) différentes conditions de dépôt avec un temps de contact variable (30, 45, 60 et 90 secondes) ;
- 4) vitesse de tirage (2 à 5 cm/min).

Nous nous limiterons, cependant à décrire les étapes d'élaboration du sol qui, dans nos conditions expérimentales, se sont révélées idéales pour obtenir des dépôts homogènes et sans défaut.

IV. 2.1.1. Présentation du sol de TiO₂ commercial utilisé

Les caractéristiques du sol de dioxyde de titane commercial que nous avons utilisé sont présentées sur le tableau (VI.1).

Tableau IV.1 : Caractéristiques du sol commercial basique de TiO₂ (S5-300B)

Appellation commerciale	Sol (S5-300B)
TiO ₂ (% massique)	17,5 ± 2,5
pH	11,5 ± 1
SO ₃ (% massique)	0,6
Surface spécifique (m ² /g)	> 250
Phosphore P ₂ O ₅ (% massique)	0,06
Fe (mg/kg)	17
phase cristalline	Anatase
Taille des particules (nm)	30 – 60
Taille des cristallites (nm)	5 – 10

IV.2.1.2. Elaboration du sol de dépôt^[12]

Les différentes étapes d'élaboration du sol de dépôt sont décrites, ci-dessous, et le schéma sur la figure (IV.3), représente les étapes suivies pour élaborer la solution de dépôt (sol B) et de poudre équivalente (poudre B).

1. Préparation d'un sol commercial basique de TiO₂ (S5-300B) dilué, à 10% en volume par une solution ammoniacale à pH=11,5.
2. Préparation d'une solution d'hydroxyéthyl de cellulose (HEC) à 5% en masse dissoute dans l'eau. L'hydroxyéthyl de cellulose (HEC) a été utilisé comme liant organique (réf. n° 54290 - Fluka).
3. On mélange 7,5 fois le volume du sol commercial (S5-300B) à 10% pour un volume d'hydroxyéthyl de cellulose à 5% massique. Le mélange obtenu est dilué à 50% avec la solution aqueuse d'ammoniaque de pH=11,5 sous agitation permanente.
4. Après une heure sous agitation, on obtient le sol utilisé pour le dépôt de membrane, appelé Sol B.
5. Après séchage à température ambiante durant 24 heures du sol restant après dépôt, et après broyage, on obtient la poudre équivalente notée par la suite Poudre B.

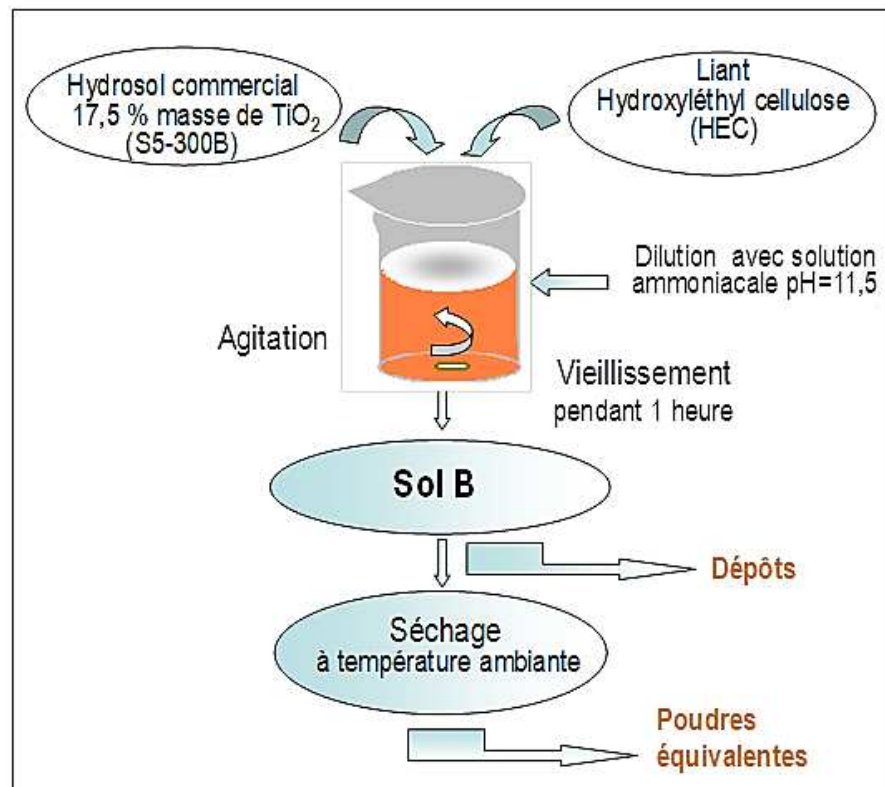


Figure IV.3 : Schéma du mode opératoire d'élaboration de solution de dépôt (sol B) par procédé Sol-Gel.

IV.2.2. Dépôt de couches minces

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel, permet l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre 1 nm et quelques μm . Cette caractéristique géométrique est notamment possible grâce à la souplesse du procédé.

Les différentes méthodes de dépôt de couches minces

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille. Les différentes méthodes utilisées dans cette étude sont :

- L'engobage (slip-casting) pour supports tubulaires : coulage de la solution à l'intérieur du tube ;
- Le trempage – tirage (dip-coating) pour les substrats plans : Cette méthode consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur reproductible. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. À la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme. La figure (IV.4) montre les différentes

étapes du dip-coating. Cette première étape (trempage) a peu d'influence sur le processus. La deuxième étape : le tirage (l'extraction), se fait à vitesse constante. Durant cette étape la solution est drainée et le solvant s'évapore sur la partie émergée. Ces deux phénomènes perdurent lorsque l'échantillon est tiré de la solution.

Il est à noter, que dans notre cas, les substrats plans (disques) sont protégés du côté support par un film adhésif pour éviter le dépôt sur cette face montée du côté compartiment alimentation lors de la séparation membranaire.

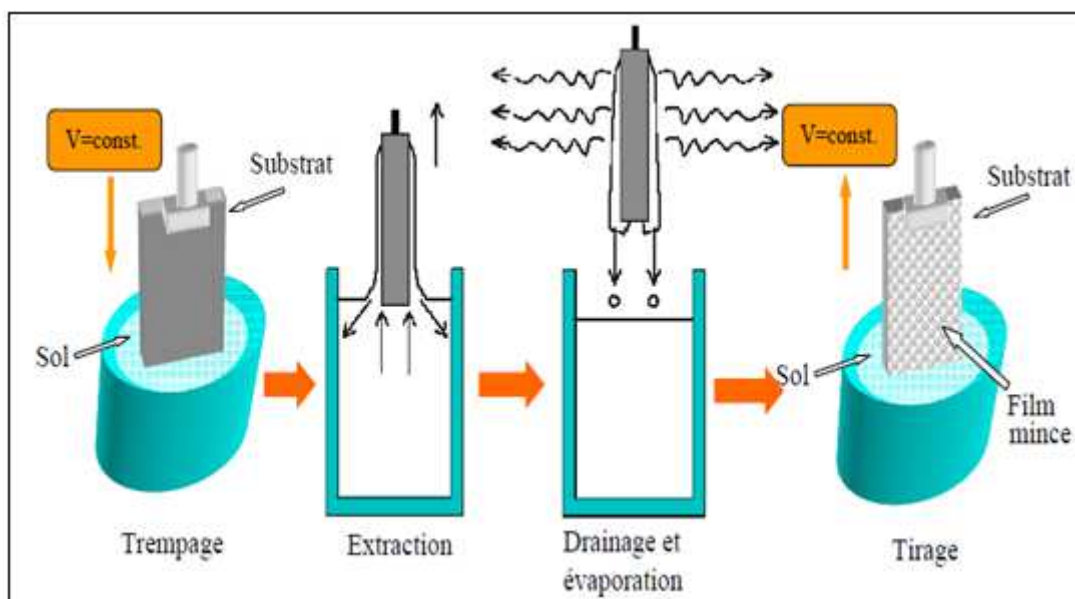
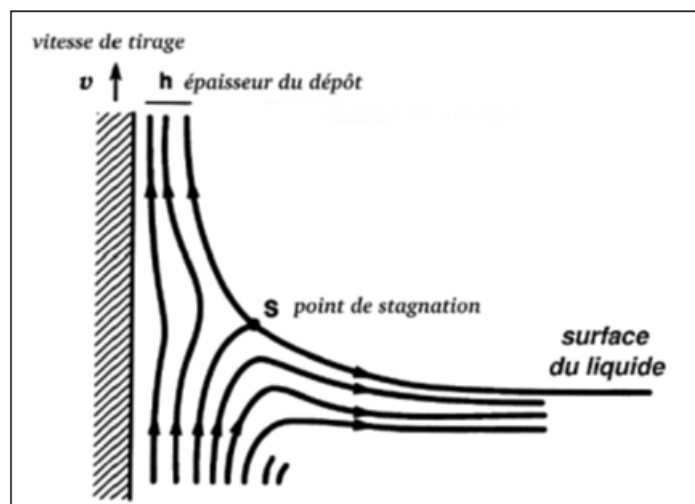


Figure IV.4 : Détail des étapes du dip-coating :

Trempage du substrat dans le sol, formation de la couche pendant le retrait du substrat et gélification du film par évaporation du solvant ^[11]

La figure (IV.5) schématise le mécanisme de dépôt du sol sur le substrat. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient.

Le ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé.

Figure IV.5 : Aspect physique du dépôt du film par « Dip-coating »^[6]

L'épaisseur des couches

Elle résulte de six forces : la viscosité du sol, la pression, la force de tirage, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielles, et le gradient de tension de surface. Il est possible d'ajuster certains paramètres pour obtenir l'épaisseur désirée.

Lorsque la viscosité du liquide, notée η , et la vitesse de tirage du substrat sont assez importantes pour minimiser la courbure du ménisque, l'épaisseur du film déposé, notée h , est donnée par la relation (IV.3) :

$$h = c \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (\text{IV.3})$$

où v_0 est la vitesse de tirage, ρ la densité, g la constante de gravité et c est une constante qui est égale à 0,8 pour les liquides considérés comme newtoniens^[14].

Quand la vitesse de tirage du substrat et la viscosité sont faibles (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), la relation précédente est modifiée (relation de Landau et Levitch) afin de tenir compte de la tension de surface γ_{lv} ; on obtient alors^[15] la relation (IV.4):

$$h = 0,94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} \sqrt{\rho g}} \quad (\text{IV.4})$$

Dans notre cas, la deuxième relation semble donc mieux adaptée. A partir de ces relations, nous pouvons conclure qu'il suffit de modifier par exemple la vitesse de tirage du substrat, pour faire varier l'épaisseur du film déposé. Cet ajustement de la vitesse peut être couplé à une dilution de la solution, pour diminuer la concentration, et ainsi, abaisser la quantité de matière emportée par le liquide. Pour des vitesses de remontée de l'ordre du décimètre par

minute, les solutions décrites dans ce chapitre, permettent l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs sont de quelques dizaines de nanomètres. C'est la méthode que nous avons utilisée, et nous la décrirons de manière plus détaillée dans la suite de ce chapitre. A noter de plus que dans le cas de supports poreux (comme dans notre étude), l'épaisseur dépend également du phénomène de succion capillaire qui devient déterminant pour des temps de contacts longs.

IV.2.3. Conditions de dépôt

Nous avons mené une étude en effectuant des tests expérimentaux permettant d'évaluer les conditions opératoires de dépôt. Une série d'essais présentant différentes combinaisons entre le temps de contact (substrat - solution de dépôt) et la vitesse de tirage (vidange) a été effectuée afin de trouver l'épaisseur optimale donnant des couches homogènes après traitement thermique. Dans les deux types de substrats (plan et tubulaire), les conditions de dépôt ayant donné lieu à des couches homogènes, sans défaut a été de 30 secondes de temps de contact et la vitesse de tirage ou vidange de 2 cm. min⁻¹.

IV.2.4. Protocole expérimental

IV.2.4.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de dépôt (figure IV.6) est constitué par une enceinte hermétique qui permet de contrôler l'humidité lors du séchage, dans laquelle se trouve le système de tirage. Le dispositif est muni d'un tableau de commandes afin de fixer le programme exécutoire des paramètres opératoires tels que le niveau de la descente du substrat, le temps de contact, la vitesse de tirage, la température du milieu et son temps de chauffe.



Figure IV.6 : Dispositif expérimental de dépôt

IV.2.4.2. Méthode de dépôt

Après nettoyage des substrats avec un premier rinçage à l'eau distillée, dans une eau ultra pure (Milli Q) et sous ultrasons durant vingt minutes, un deuxième rinçage à l'éthanol puis un rinçage à l'acétone puis séchage à l'étuve à 60°C durant une heure, sont réalisés.

La méthode de dépôt utilisée pour les supports tubulaires, est celle par engobage (slip-casting), présentée sur la figure (IV.7-a), alors que pour les supports plans (disques), la méthode utilisée de dépôt est celle au trempé (trempage-vidange ou dip-coating) schématisé sur la figure (IV.7-b). Le dépôt de la couche active sur support plan est réalisé sur une seule face (de taille de pores 0,2 µm) et l'autre face du support (de taille de pores 10 µm) est protégée par un film étanche facile à extraire après séchage.

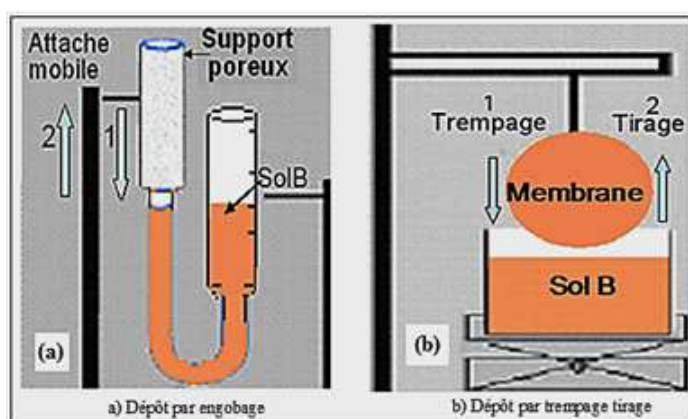


Figure IV.7 : Schéma de principe du dépôt de couche membranaire active
a) sur support tubulaire, (b) sur disque plan

IV.2.4.3. Densification des couches minces

L'étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et la cuisson (figure IV.8). Le séchage s'effectue à 80 °C ; il a pour but d'éliminer la quasi-totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique destiné à la consolider la couche par un frittage contrôlé.

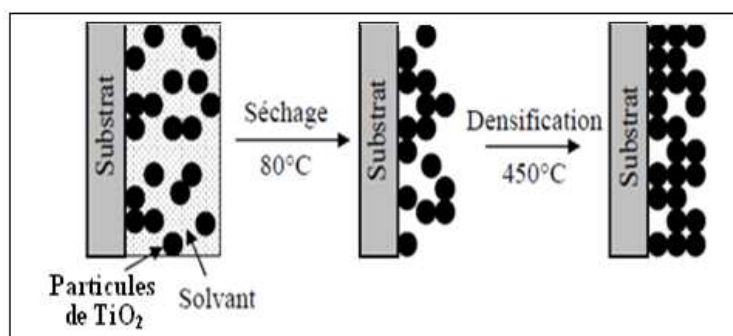


Figure IV.8 : Influence du traitement thermique sur la densification des couches minces.

Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, modifient les propriétés structurales des matériaux utilisés ; c'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleures structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe, les cuissons peuvent être réalisées sur une large gamme de température et sur des durées variables.

Le séchage des couches minces et poudres équivalentes

La membrane (substrat avec couche) est maintenue en position verticale dans l'enceinte fermée du dispositif expérimental pendant 24 heures à température ambiante. La solution restante du dépôt est séchée dans une plaque en téflon, conçue à cet effet, durant une journée sous une hotte à température ambiante. Une autre étape de séchage de membranes et poudres équivalentes a ensuite été réalisée dans une étuve à 80°C pendant une heure.

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation du solvant résiduel par transport à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'une mise en compression de la structure par les forces capillaires (P) induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores^[14], comme l'illustre la figure (IV.9). La pression capillaire est donnée par la relation (IV.5) :

$$P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \quad (\text{IV.5})$$

Où θ est l'angle de mouillage, γ est la tension superficielle du sol et r est le rayon des pores.

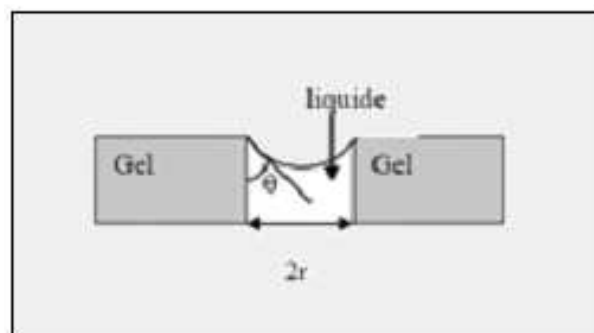


Figure IV.9 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une

dégradation irréversible de la qualité du film déposé avec l'apparition de craquelures. De plus, la taille des pores ayant diminué lors du séchage, certains pores peuvent même se fermer complètement.

La cuisson des couches minces et poudres équivalente

Le traitement thermique ou cuisson, est séparé de la phase de séchage ; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. La cuisson a deux fonctions principales :

- L'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau ^[16]. C'est uniquement après ce traitement que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, le liant organique est toujours présent dans le film déposé. La cuisson permet de l'éliminer. Ce déliantage est généralement réalisé à des températures comprises entre 300 °C et 400 °C.
- La seconde caractéristique est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène de frittage est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La densification s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur. L'autre source de contrainte est la possible différence de coefficients de dilatation thermique entre le matériau déposé sous forme de couche mince et le substrat. Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des craquelures destructives peuvent apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs applications membranaires.

IV.2.5. Analyses thermiques

L'objectif visé par une analyse thermique : thermogravimétrie - thermodifférentielle (ATG-ATD), est d'établir un programme optimal de traitement thermique qui conduit à l'obtention d'une couche supportée ou à une poudre équivalente cristallisée, dépourvue de composés organiques. Pour ce faire nous avons analysé la poudre B par ATG-ATD.

Ces analyses ont été réalisées au moyen d'un analyseur thermogravimétrique de type TA Instruments-SDT 2960 dans une gamme de température de 25 à 700°C sous balayage d'air, avec une vitesse de montée en température de 5°C/min.

Le logiciel TA (Universal Analysis) nous a permis d'enregistrer et de calculer l'évolution de la masse et de sa dérivée en fonction de la température.

L'analyse thermogravimétrique (ATG), nous permet de déterminer les températures auxquelles se produisent les départs de la phase organique (le liant HEC) et l'analyse thermodifférentielle (ATD), pour sa part, donne des informations sur la nature endothermique ou exothermique des transformations.

Cette analyse thermique (ATG/ATD), dont les résultats sont présentés sur la figure (IV.10), met en évidence, d'après la courbe ATG, entre 25 et 250 °C, une perte de masse de 6 % due à la perte d'eau. Entre 250 et 450 °C, on observe une perte de masse importante, qui atteint 13%, et est due à la dégradation du liant. Au-delà de cette température la masse reste constante.

On observe également dans le signal ATD, un pic exothermique intense à 264°C dû la combustion du liant. Il est important de noter qu'à dès 450°C tous les transformations arrivent à leur terme.

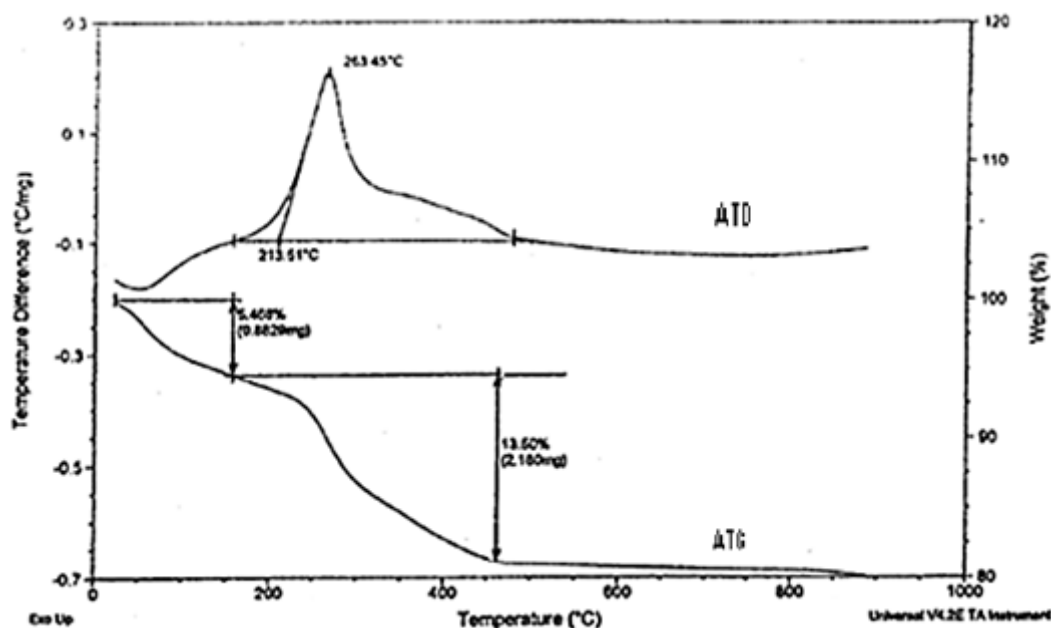


Figure IV.10: Courbes d'ATG/ATD de la poudre B

(a) : courbe ATG; (b) : courbe ATD.

IV.2.6. Programme de traitement thermique

A partir des résultats d'analyse thermique (ATG/ATD), illustrés par la figure (IV.10), un cycle thermique a été élaboré pour le traitement des membranes déposées et de leurs poudres équivalentes (figure IV.11).

Le cycle thermique comprend deux paliers de deux heures chacun. Le premier palier à 250°C de traitement de déliantage afin d'éliminer l'eau résiduelle et le liant, le deuxième palier à 450°C pour une densification limitée et la consolidation du matériau membranaire. La vitesse de montée en température a été fixée à 0,5°C/min, et la vitesse de refroidissement à 20°C/min. Toutes les calcinations ont été réalisées dans un four sous un flux d'air, selon le programme de traitement thermique en figure IV.11.

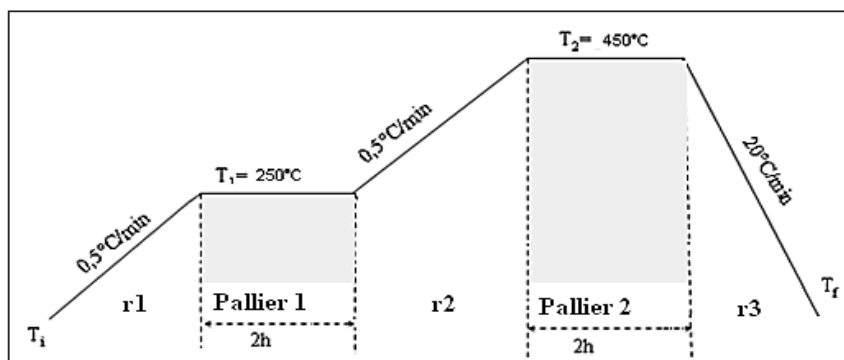


Figure IV. 11 : Programme de traitement thermique de la poudre B à 450°C.

avec :

- T_i : Température initiale ($T_i = 25^\circ\text{C}$),
- r_1 : Première rampe de chauffage ($r_1 = 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$),
- T_1 : Température du premier palier ($T_1 = 250^\circ\text{C}$),
- r_2 : Deuxième rampe de chauffage ($r_2 = 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$),
- T_2 : Température du premier palier ($T_1 = 250^\circ\text{C}$),
- r_3 : Rampe de refroidissement ($r_3 = 20^\circ\text{C}/\text{min}$),
- T_f : Température finale de refroidissement ($T_f = 50^\circ\text{C}$).

IV.3. Supports membranaires

Pour obtenir des couches membranaires actives à base d'anatase, mésostructurées, on a utilisé le sol B préparé selon le protocole présenté au paragraphe (IV.2.3.2.). Ce sol a été déposé sur différents types de substrats poreux.

IV.3.1. Disques en alumine poreuse

Les disques en alumine poreuse qui sont présentés sur la figure (IV.12) ont un diamètre de 47 mm et une épaisseur de 1 ou 2 mm, ont été fournis par Inoceramic.

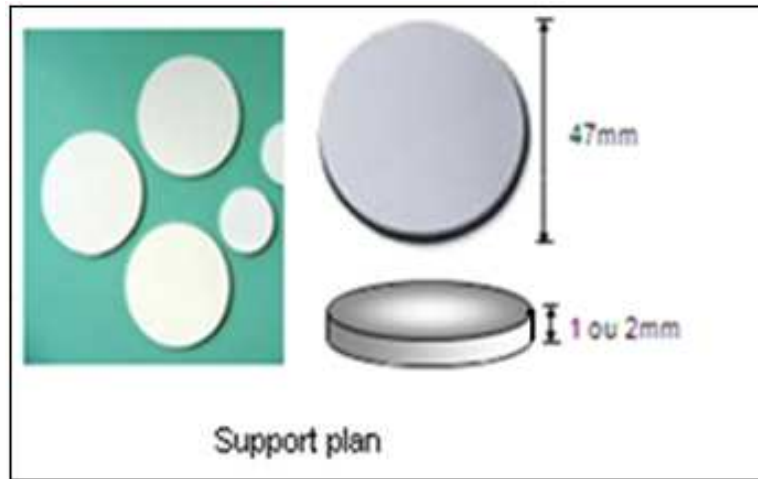


Figure IV.12 : Supports céramiques plans

IV.3.2 - Tubes en alumine poreuse

Les supports tubulaires en alumine poreuse, fournis par Pall Exekia (figure IV.13) ont une longueur de 200 mm, un diamètre interne de 7 mm et un diamètre externe de 10 mm.



Figure IV.13 : Supports céramiques tubulaire

Structure poreuse des supports

Dans les deux types de supports, (plan et tubulaire) la structure poreuse est asymétrique avec un support dont la taille moyenne des pores est de 10 μm et deux couches successives dont la taille moyenne des pores est respectivement de 0,8 et 0,2 μm (figure IV.14).

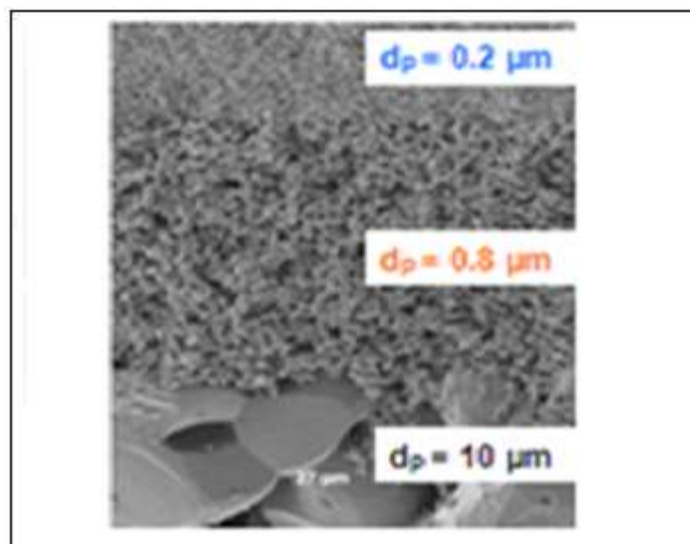


Figure IV.14 : Structure poreuse des supports : plan et tubulaire

IV.3.3. Fibres creuses en alumine

Dans le but de diminuer les tailles des réacteurs photocatalytiques à membranes, on peut envisager de déposer les couches mésostructurées d'anatase à l'intérieur de fibres creuses. Nous avons utilisé des fibres creuses commerciales imprégnées du sol B. Ces fibres creuses sont en alumine α . Elles ont un diamètre externe de l'ordre de 550 μm et un diamètre interne de l'ordre de 250 μm . Leur porosité est de 55% et elles possèdent un diamètre de pore moyen de 0,3 μm (caractéristiques obtenues par porosimétrie à mercure)^[1]. Leur morphologie présentée sur les clichés de la figure (IV.15), réalisés par microscopie électronique à balayage, montrent que ces fibres sont obtenues par la technique d'inversion de phase caractérisée par la présence de très gros macropores allongés et radiaux.

On a cherché dans ce cas à promouvoir l'infiltration du sol pour combler la macroporosité du support et obtenir ainsi une barrière mésoporeuse continue. Pour cela, la fibre creuse a été plongée (figure IV.16) pendant 30 secondes dans le sol B, tirée avec une vitesse de 2cm.min⁻¹ puis maintenue à température ambiante et traitée thermiquement suivant le même protocole utilisé pour les membranes tubulaires.

A l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), nous avons vérifié que les fibres creuses étaient effectivement imprégnées (figure IV.17). Comme on peut le voir, les plus gros pores internes à la fibre ne se sont pas comblés mais le remplissage de la porosité des zones superficielles est correct. De plus, il y a un enrobage des grains d'alumine en surface permettant d'assurer une activité photocatalytique des fibres creuses ainsi obtenues.

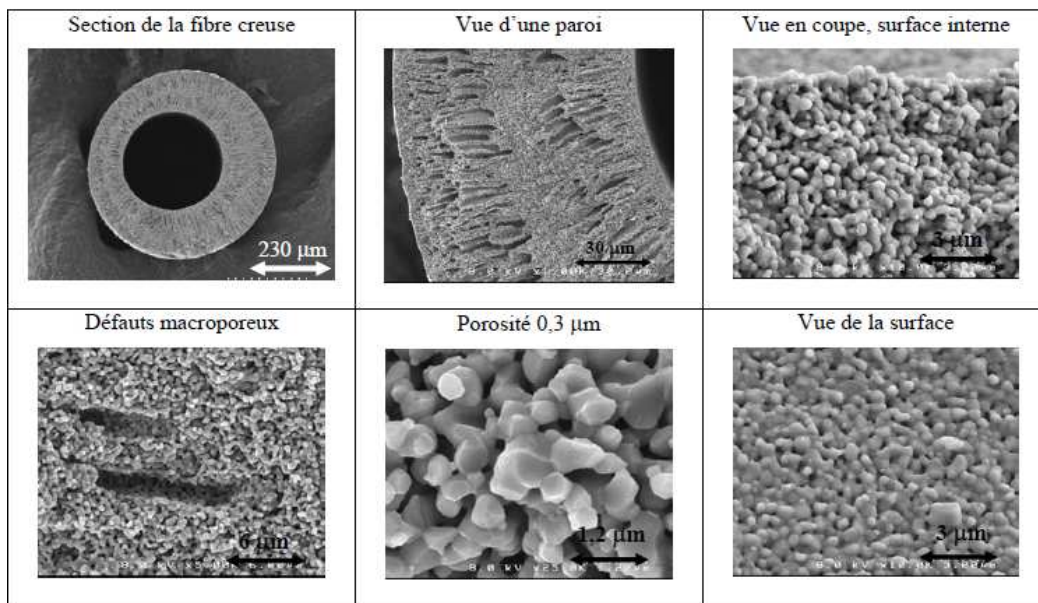


Figure IV.15: Vues au MEB des fibres creuses.

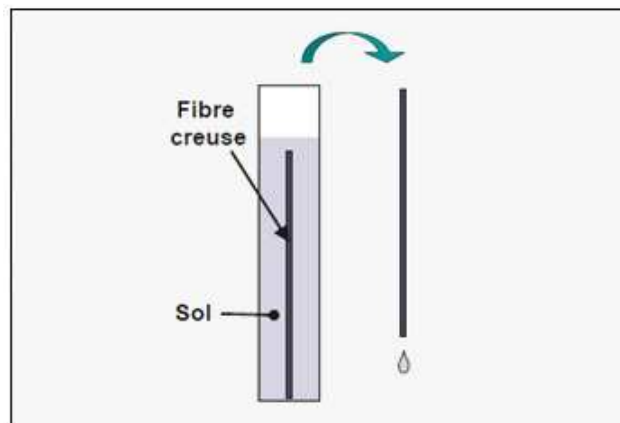


Figure IV.16: Dispositif expérimental d'engobage des fibres creuses.

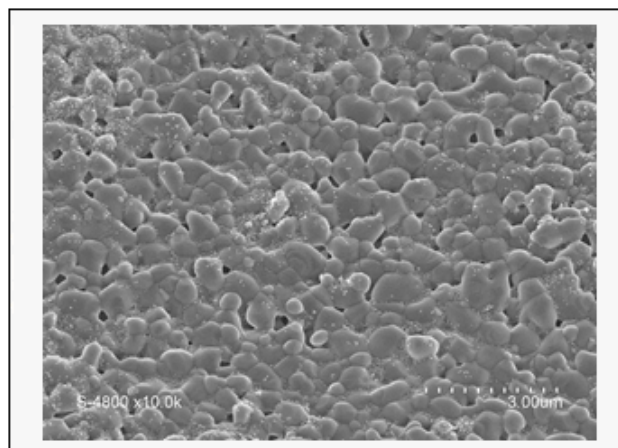


Figure IV.17 : Vues au MEB de couche du Sol B sur fibre creuse d'alumine.

IV.3.4. Disque poreux en acier

Dans le but de tester les performances séparatives des membranes synthétisées, à savoir, la mesure du flux d'eau pure en fonction de la pression transmembranaire (pressions de 1 à 6 bar), des dépôts du sol B ont été réalisés sur des supports poreux en acier sous forme de disque, dont les caractéristiques sont données au tableau (IV.2), et ce, selon le même protocole que les supports plans en alumine.

Tableau IV.2: Caractéristiques des supports métalliques, type Poral 3.

Type de support	Porale 3
Fournisseur	FEDERAL MOGUL
Diamètre moyen en volume des pores (μm)	6,6
Résistance thermique ($^{\circ}\text{C}$)	400
Diamètre de disque (mm)	42
Epaisseur de disque (mm)	1 et 2

Après dépôt, on a constaté une infiltration totale de la solution dans le support, ce qui rend indispensable la réalisation d'une couche intermédiaire entre le support métallique et la couche active à base de TiO₂.

IV.4. Élaboration de la barbotine pour la couche intermédiaire

La préparation de la solution de dépôt d'une couche intermédiaire à base d'oxyde de zirconium nécessite les étapes suivantes :

1. Préparation de la solution d'alcool polyvinylique (APV)

L'alcool polyvinylique (APV) utilisé est le Rhodoviol 25/140. APV donne, à 4% en masse dans l'eau et à 25°C, une solution de viscosité 24-30 mPa.s. On prépare une solution aqueuse concentrée d'alcool polyvinylique selon le mode opératoire:

- chauffage de 25ml d'eau dé-ionisée à 50°C au bain marie,
- ajout progressif de 3,25g de Rhodoviol 25/140 sous agitation mécanique,
- maintien du chauffage et de l'agitation jusqu'à l'obtention d'une solution limpide et visqueuse.

2. Préparation de la barbotine

- on verse dans un bécher 31,15 mL d'eau ultra pure ;
- on ajoute 0,2 μL de solution ammoniacale (0,573N) ;
- on disperse ensuite 8,15g d'oxyde de zirconium (Toshoh TZ-3Y) ;

- on laisse la solution sous agitation pendant 45 minutes ;
- on réalise un mélange par l'ajout de cette solution à 10,79g de la solution d'alcool polyvinylique, sous vive agitation pendant 30 minutes pour l'homogénéisation de la solution.
- on dilue la barbotine avec de l'eau ultra pure à 25 % et 50 %.

3. Dépôt de la couche intermédiaire

Après des essais préliminaires de dépôt de couches intermédiaires sur des échantillons de dimensions 7x7mm environ (dimensions selon le porte échantillon du MEB) préparés à partir des supports en disques métalliques de type Poral 3, oxydés à 750°C, un protocole expérimental a été mis au point avec des conditions les conditions de dépôt ayant donné lieu à des couches intermédiaires homogènes. On dépose, selon le protocole expérimental décrit ci-dessous, la barbotine par la méthode de centrifugation ou "spin-coating" (le dispositif expérimental utilisé est présenté sur la figure IV.18)

- dépôt en excès de la barbotine sur l'échantillon du support métallique avec surface oxydée,
- mise en contact durant 10 minutes à température ambiante (T=21°C),
- mise en rotation au "SPIN 150" du tout (support + barbotine) à:
 - une vitesse de rotation de 3000 tr/mn ;
 - une accélération de 900 tpm sec⁻¹ ;
 - un temps de contact de 60 secondes.



Figure IV.18 : Photographie du dispositif expérimental de dépôt par spin-coating

4. Séchage et traitement thermique

- Séchage de la couche déposée à température ambiante sous hotte durant 24 heures.
- La température de frittage de la couche intermédiaire à 750°C selon le cycle thermique en figure (IV.19).

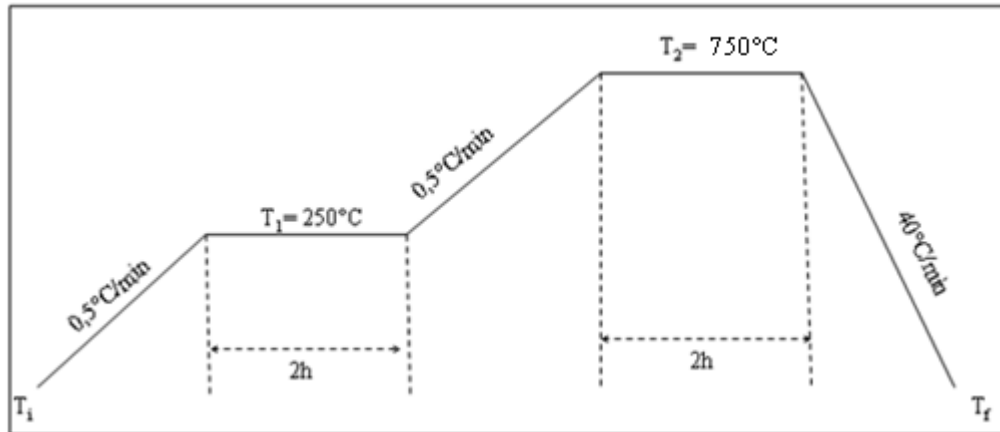


Figure IV. 19: Cycles thermiques correspondant aux traitements du support en acier avec la couche intermédiaire à base de zircone

IV.4.1- Caractérisation des couches intermédiaires par MEB

Les micrographies de la couche intermédiaire obtenue à partir de la dilution à 25 et 50% de la barbotine par l'eau ultra pure sont données par les photos en figures IV.20 (a) et (b).

La figure (IV.20.a), montre une surface plane avec des craquelures qui apparaissent. Ces fissures sont bien observées à des agrandissements plus élevés. Ceci peut expliquer que la barbotine est encore visqueuse.

La figure (IV.20.b), illustrent les images MEB d'une vue de face de la couche intermédiaire obtenue à partir d'une dilution de barbotine à 50 %. On ne remarque aucune fissure significative sur la surface de la couche intermédiaire.

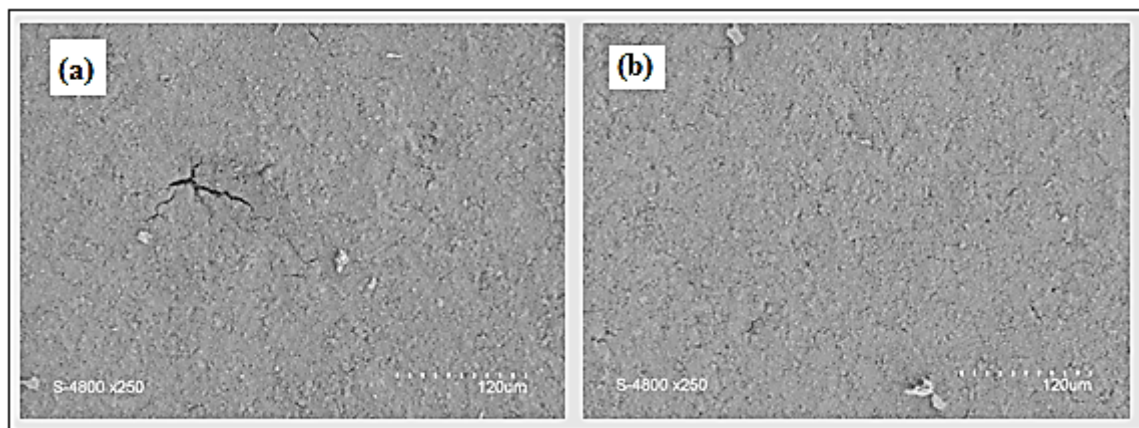


Figure IV.20: Les micrographies des couches intermédiaires obtenues à partir de la dilution à 25% et 50%

L'obtention d'une couche intermédiaire homogène et sans défaut, sur les échantillons de support (7x7mm), nous a permis de procéder au dépôt de la couche intermédiaire après dilution à 50 % sur les disques métallique de diamètre 42mm.

IV.4.2. Dépôt de la couche active

La couche active (Sol B) est déposée sur la couche intermédiaire par la méthode dip-coating (trempage-tirage) avec un temps de contact de 30 secondes, et une vitesse de tirage de 2 cm/min selon le protocole en paragraphe (IV.2.3).

Les essais préliminaires de perméance à l'eau pure des supports métalliques avec dépôt (couche intermédiaire et active) ont conduit à un début de corrosion sur les rebords du support en acier, qui s'est propagé avec le temps sur toute la surface du support ce qui a induit une coloration rouge brique sur la couche intermédiaire et la couche active.

Ce phénomène néfaste de corrosion des supports, nous a obligés à rechercher un autre type de support métallique ayant une porosité de l'ordre de micromètre et qui restent inoxydables après traitement de surface à des températures de frittage des couches intermédiaires.

Le support répondant au but recherché en acier inoxydable est de type Mott 316LSS SHEET, avec les caractéristiques consignées au tableau (IV.3).

Tableau IV.3- Caractéristiques des supports métalliques « Mott 316LSS SHEET ».

Type de support	Mott 316LSS SHEET
Fournisseur	MOTT Corporation
Diamètre moyen en volume des pores (μm)	0,2
Résistance thermique ($^{\circ}\text{C}$)	700
Diamètre du disque (mm)	47
Epaisseur du disque (mm)	1,0

L'identification par MEB d'une couche active déposée directement sur des échantillons (7x7mm environ) du support métallique de type « Mott 316LSS SHEET » (figure IV.21-b) nous montre l'infiltration de la solution à travers le support lors du dépôt, sans la formation de film. Ceci nécessite le dépôt d'une couche intermédiaire entre ce type de support et la couche active.

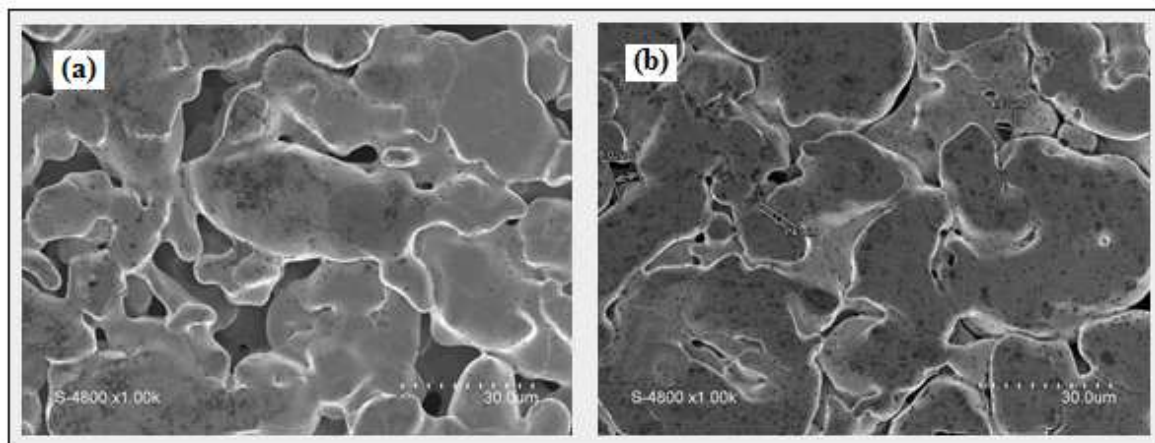


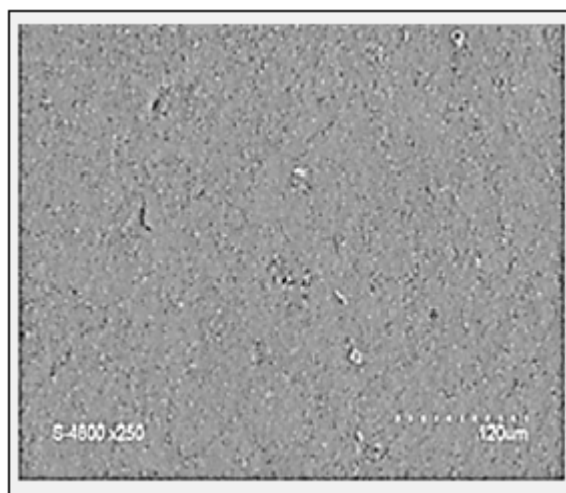
Figure IV.21 : Photos MEB illustrant l'état de surface du support Mott 316LSS SHEET

(a) Support vierge

(b) Support avec dépôt de couche active (SolB) sans couche intermédiaire

Après ces tests, des dépôts de couche intermédiaire par la barbotine préparée selon le mode opératoire (paragraphe IV.2.1.2) et diluée à 50% par l'eau ultra pure, ont été réalisés sur le support métallique pré-oxydé « Mott 316LSS SHEET ».

Comme le montre la figure (IV.22), la couche intermédiaire ainsi déposée, présente un aspect homogène et sans craquelures.



Figures IV.22: Micrographie de couche intermédiaire obtenue à partir de la dilution à 50% de la barbotine à base de zircon.

Après séchage à température ambiante et traitement de frittage de cette couche intermédiaire à 750°C, une couche active à base de TiO₂ du Sol B a été déposée sur la couche intermédiaire en utilisant le même protocole de dépôt et traitement thermique pour les couches sur supports plan en alumine.

Conclusion

La compréhension des mécanismes de formation des couches minces sol-gel se révèle nécessaire à l'obtention de structures de haute qualité. C'est pourquoi, la synthèse des solutions, l'élaboration de couches minces en dioxyde de titane à partir d'un sol d'anatase disponible dans le commerce, par les méthodes de dépôt (trempage-tirage, engobage ou par centrifugation) adaptés aux substrats utilisés (plan ou tubulaire, céramique ou en acier) ainsi que le rôle du séchage et des traitements thermiques, ont été présentés dans ce chapitre.

Nous avons procédé dans un premier temps à la préparation du sol de dépôt à partir des sols commerciaux pour l'élaboration d'une couche membranaire à base de TiO₂.

Des analyses thermiques (ATG, ATD) sur poudre, issue de la solution de dépôt nous a permis de définir un programme de traitement thermique pour les différentes membranes et leurs poudres équivalentes.

Différents paramètres d'optimisation ainsi que de synthèse et de dépôt par les méthodes de dip-coating et slip-casting sur support, plan et tubulaire respectivement, ont été étudiés, pour aboutir à des couches intermédiaires et des couches actives sans défaut de structure.

Bibliographie du Chapitre IV

- [1] F. BOSCH, « Synthèse et caractérisation de couches Minces et de membranes photocatalytiques et Mésostructurées à base de TiO₂ anatase », thèse de doctorat, Montpellier II, 2004.
- [2] D.C. BRADLEY, R.C. MEHROTRA AND D.P. GAUR, « Metal alkoxids » Academic press, London, (1978).
- [3] BOILOT J. P., CHAPUT F., MALIER L., BRUN A., LEVY Y., GALAUP J.P., Images de la Physique, (1998), p. 44.
- [4] DARRACQ B., CHAPUT F., LAHLIL K., BOILOT J. P., LEVY Y., ALAIN V., VENDELON L., BLANCHARD-DESCE M., Optical Materials, 9 (1998), 265.
- [5] Zhang J., Li B., Wang Z., Cheng G., Dong S., Analytica Chimica Acta, 388 (1999), 71.
- [6] BRINKER J., SCHERER G.W., « Sol-gel science, The physics and chemistry of sol gel.
- [7] BRADLEY D. C., MEHROTRA R. C., GAUR D. P., « Metal alkoxids », Academic press, London.
- [8] MEHROTRA R. C., J. of Non-Crystalline Solids, 100 (1988).
- [9] BAHTAT M., « Caractérisation structurale et propriétés de couches minces de TiO₂ obtenues par le procédé sol-gel », thèse de doctorat, Lyon 1 (1992) processing».
- [10] GACOIN T., MALIER L., BOILOT J. P., J. Mater. Chem. 7, (1997), 859.
- [11] GHAZZAL M. N, « Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂ », thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, 2008.
- [12] DJAFER L., AYRAL A., OUAGUED A., 2010, Robust synthesis and performance of a titania-based ultrafiltration membrane with photocatalytic properties, Separation and Purification Technology 75, 198.
- [13] G.W. SHERER, J. of Am. Ceram. Soc. 73, 3 (1990).
- [14] R.P. SPIERS, C.V. SUBBARAMAN, Ch. Eng. Sciences 29, 389 (1974).
- [15] G. FANTOZZI et al, Publication du GFC, Science & Technologies Céramiques, EDP Sciences (2011), p534.
- [16] L.C. KLEIN « Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes », , Noyes Publication, New Jersey (1998).



Chapitre V

Caractérisation physico chimique des couches et poudres équivalentes

Sommaire du Chapitre V

Chapitre V: Caractérisation physico chimique des couches et poudres équivalentes

	Page
Introduction	118
V.1. Morphologie des couches par MEB	118
V.2. Texture poreuse par adsorption/désorption d'azote	121
V.2.1- Généralités	121
V.2.2.Types d'isothermes d'adsorption physique	122
V.2.3. Mesure de la surface spécifique	123
V.3. Texture poreuse par adsorption/désorption d'azote de la poudre B	124
V.4. Analyses structurales des couches et poudres par DRX	126
V.5. Analyse des poudres par EDX	127
V.6. Evolution structurale des poudres équivalentes en fonction du traitement thermique	128
V.6.1.Structures poreuses des couches issues des différents sols en comparaison avec le sol B	129
V.6.2. Analyse par DRX de la poudre B traitée à des différentes températures	129
V.6.3. Effet du de traitement thermique des poudre sur l'activité photocatalytique	130
Conclusion	132
Bibliographie du chapitre V	133

Chapitre V: Caractérisation physico-chimique des couches et poudres équivalentes

Introduction

La morphologie des couches minces obtenues a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB, HITACHI S 4500). Leur structure cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX, PanAlytical X 'Pert). La texture poreuse des poudres et des membranes supportées a été analysée par adsorption-désorption d'azote (Micrometrics ASAP 2010).

La caractérisation morphologique des couches membranaires synthétisées à base du sol B, planes (couche active déposée par trempage – vidange sur substrat sous forme de disque d'alumine) ou tubulaires (couche active déposée par engobage sur substrat tubulaire d'alumine) ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique a le grand avantage de pouvoir donner une image topographique de la surface. L'étude de l'image permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface. Elle permet également la détermination l'épaisseur des dépôts par observation en coupe longitudinale.

V.1. Morphologie des couches par MEB

Les travaux de F. BOSCO^[1], ont montré que le protocole établi pour la préparation de la solution de dépôt consiste à la préparation à partir du sol commerciale de TiO₂ (Sol S5-300B dilué), à 10% en volume dans une solution ammoniacale à pH = 11,5 où 7,5 volumes de cette solution rajoutée à 1 volume d'une solution d'hydroxyéthyl cellulose (HEC) à 2% en masse dissout dans de l'eau. Le dépôt est réalisé par engobage sur substrat tubulaire en alumine 0,2 µm avec une vitesse de vidange égale à 5 cm.min⁻¹.

F. BOSCO^[1] a conclu que les résultats obtenus par ce protocole expérimental (figure V.1) nécessitait encore d'optimiser les paramètres de synthèse pour obtenir des couches sans défaut. Les couches obtenues à partir de sols commerciaux, sont susceptibles d'être utilisées en tant que couches séparatives ou comme couches intermédiaires pour les couches d'anatase.

Dans notre étude, la formulation d'une solution de dépôt à base du même sol commercial basique de TiO_2 utilisé par F. BOSC^[1] qui est décrit dans au chapitre IV, nous a permis de travailler dans des conditions de dépôt maîtrisé.

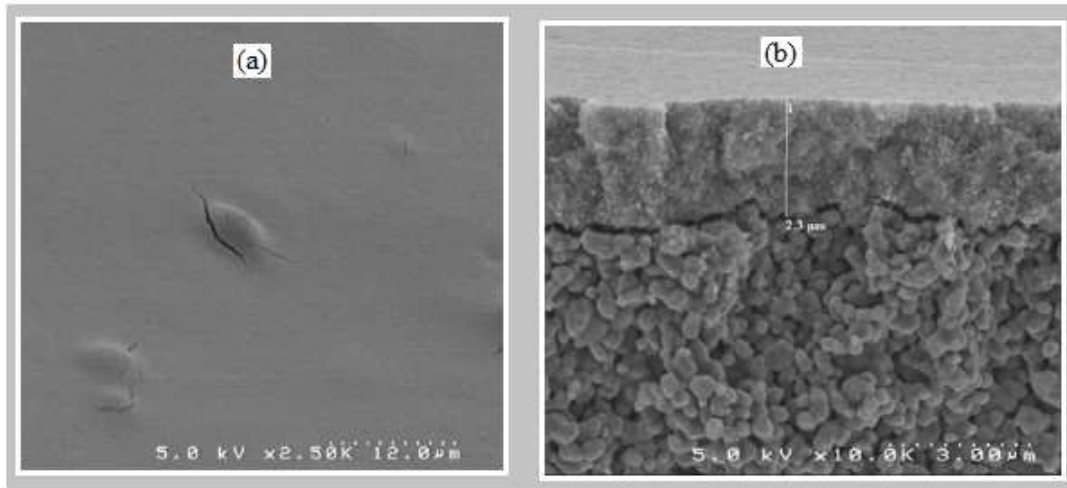


Figure V.1 : Vues au microscope électronique à balayage des couches traitées à 450°C ;
(a) tranche, (d) surface. Selon F. BOSC^[1]

Parmi les couches obtenues lors de l'optimisation de notre protocole expérimental, nous présentons, sur la figure (V.2), les clichés illustrant la surface et la coupe longitudinale de la membrane après séchage et traitement thermique à 450°C. La couche mince observée a été élaborée avec une solution de dépôt à base de TiO_2 commerciale à 10% avec le liant HEC 5% (7,5V/1V) dilué à 25% par la solution ammoniacale de pH=11,5, déposée sur un support poreux tubulaire en alumine (0,2 μm).

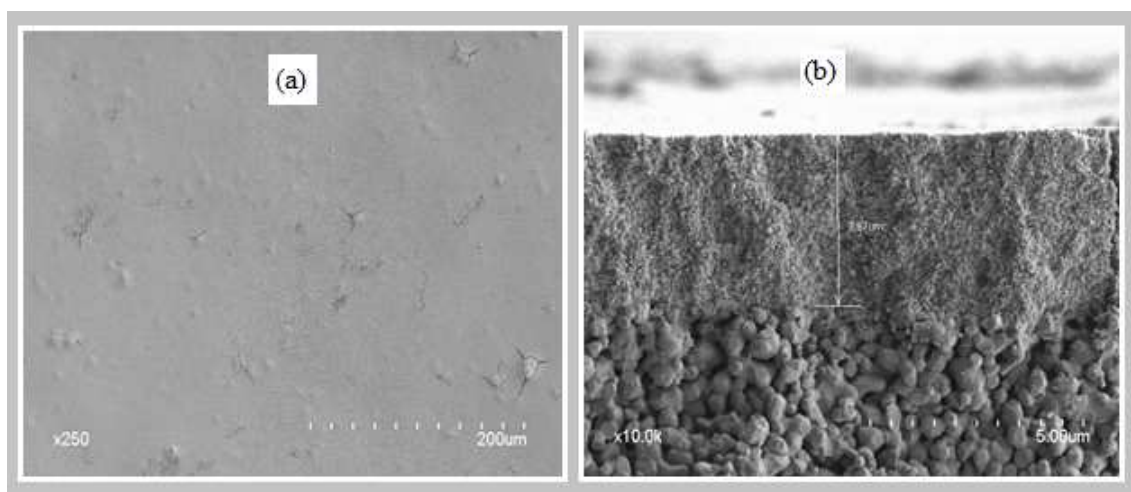


Figure V.2 : Vues par MEB de membrane tubulaire traitée à 450°C.

(a) :vue de surface de la couche active ; (b) :vue en coupe de la couche active avec support.

Dans le cas de cet échantillon (figure V.2), les observations au MEB révèlent la présence de fissures présentant une orientation préférentielle. Ces craquelures, pour la plupart, se caractérisent par une étoile à trois branches qui forment un angle d'environ 120° entre elles.

La morphologie des couches obtenues sur les supports poreux d'alumine plans ou tubulaires, illustrée par les images MEB de la figure (V.3), s'est révélée idéale avec obtenir des dépôts homogènes et sans défauts.

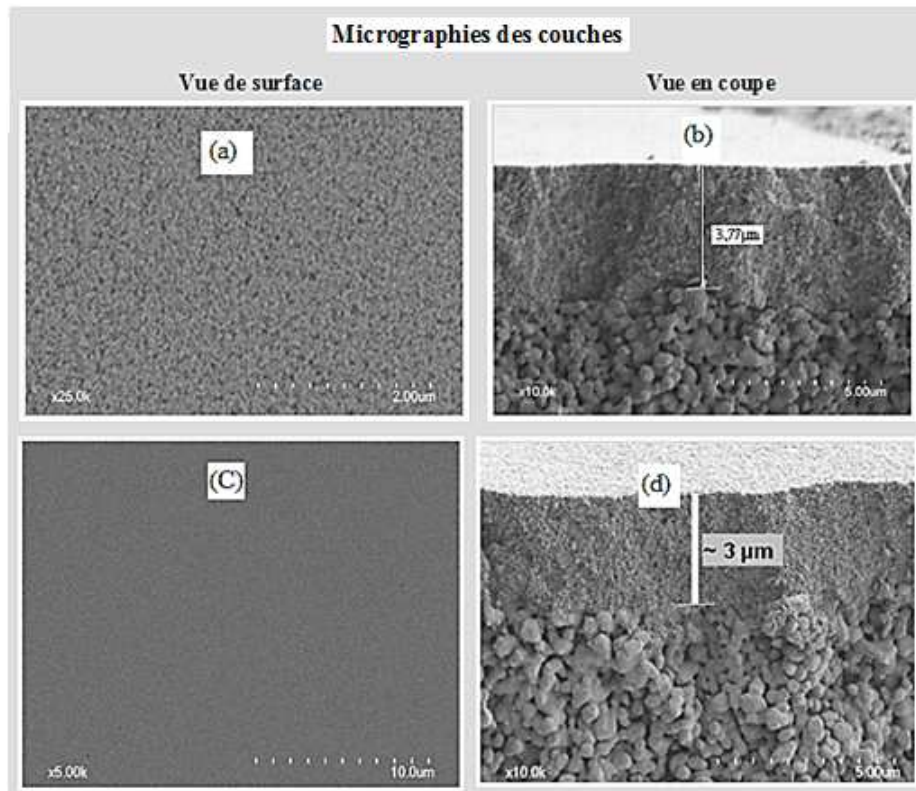


Figure V.3 : Vues par MEB e surface et en coupe de membrane traitée à 450°C ,
(a), (b) : Couche active sur substrat plan en alumine poreuse;
(c), (d):Couche active sur substrat tubulaire en alumine poreuse.

La méthode de trempage-tirage (dip-coating) choisie s'est révélée efficace pour l'obtention de couches minces de TiO_2 sur substrat plan et la méthode d'engobage (slip-casting) est adéquate pour les substrats tubulaires (figure V.3).

D'une part, les résultats montrent que l'optimisation de la composition de la solution ainsi que les conditions de dépôt (vitesse de tirage/vidange et temps de contact) ont conduit à l'obtention de films de très bonne qualité.

Par ailleurs, la forme du substrat (plan ou tubulaire) de même nature et texture poreuse (alumine $0,2\ \mu\text{m}$) n'a aucune influence visible sur la morphologie des films (surfaces exemptes de défauts avec une épaisseur d'environ $3\ \mu\text{m}$).

V.2. Texture poreuse par adsorption/désorption d'azote

V.2.1- Généralités

L'étendue de la surface (aire spécifique par unité de masse) d'un matériau peut être évaluée par la quantité de gaz adsorbé par ce matériau. L'adsorption résulte de l'attraction des molécules de gaz ou de vapeur ("adsorbables") par des forces émanant de la surface du solide ("adsorbant"). Ces forces peuvent être physiques ou chimiques. On s'intéressera seulement ici au cas de l'adsorption physique.

Condensation capillaire - Loi de Kelvin

Un pore de rayon r_k , rempli d'un condensat est en équilibre avec sa pression de vapeur P , lorsqu'il satisfait à la relation de Kelvin (V.1):

$$r_k = \frac{-2 \gamma \cdot V \cos(\theta)}{R T \text{Ln} \left(\frac{P}{P_0} \right)} \quad (\text{V.1})$$

où :

T : température de l'adsorption (77,4 K) ;

Po : pression de vapeur saturante du gaz

R : constante des gaz parfaits ;

V : Volume molaire du condensat (=34,65cm³ pour N₂)

γ : tension superficielle du condensat (=0,00885J/m² pour N₂) ;

θ : angle de mouillage sur le matériau (supposé égal à 0, $\cos \theta = 1$ pour l'adsorption de N₂ à 77,4K).

Dans le cas de l'adsorption – désorption d'azote à température de l'azote liquide (condensat), l'équation de Kelvin peut alors s'écrire (V.2) :

$$r_k = \frac{-0,414}{\log \left(\frac{P}{P_0} \right)} \quad (\text{V.2})$$

Si, au-dessus d'un corps poreux, on augmente progressivement la pression relative d'une vapeur jusqu'à la pression de vapeur saturante, il y a d'abord adsorption sur la surface poreuse puis condensation capillaire, d'abord dans les plus petits pores puis dans les pores de plus en plus grands. Si l'on enregistre les quantités adsorbées et condensées en fonction de la pression relative à température constante, on obtient l'isotherme d'adsorption. Il en est de même pour l'isotherme

de désorption où, lorsque la pression relative diminue, ce sont d'abord les plus gros pores qui se vidangent de leur condensat.

V.2.2. Types d'isothermes d'adsorption physique ^[2]

Les isothermes d'adsorption physique sont caractéristiques de la texture poreuse de l'adsorbant. L'existence de mésoporosité dans le matériau se traduit généralement sur l'isotherme par la présence d'une boucle d'hystérésis. De Boer^[3] a proposé cinq formes de boucles d'hystérésis qui sont présentées sur la figure (V.4), en fonction de la forme des pores.

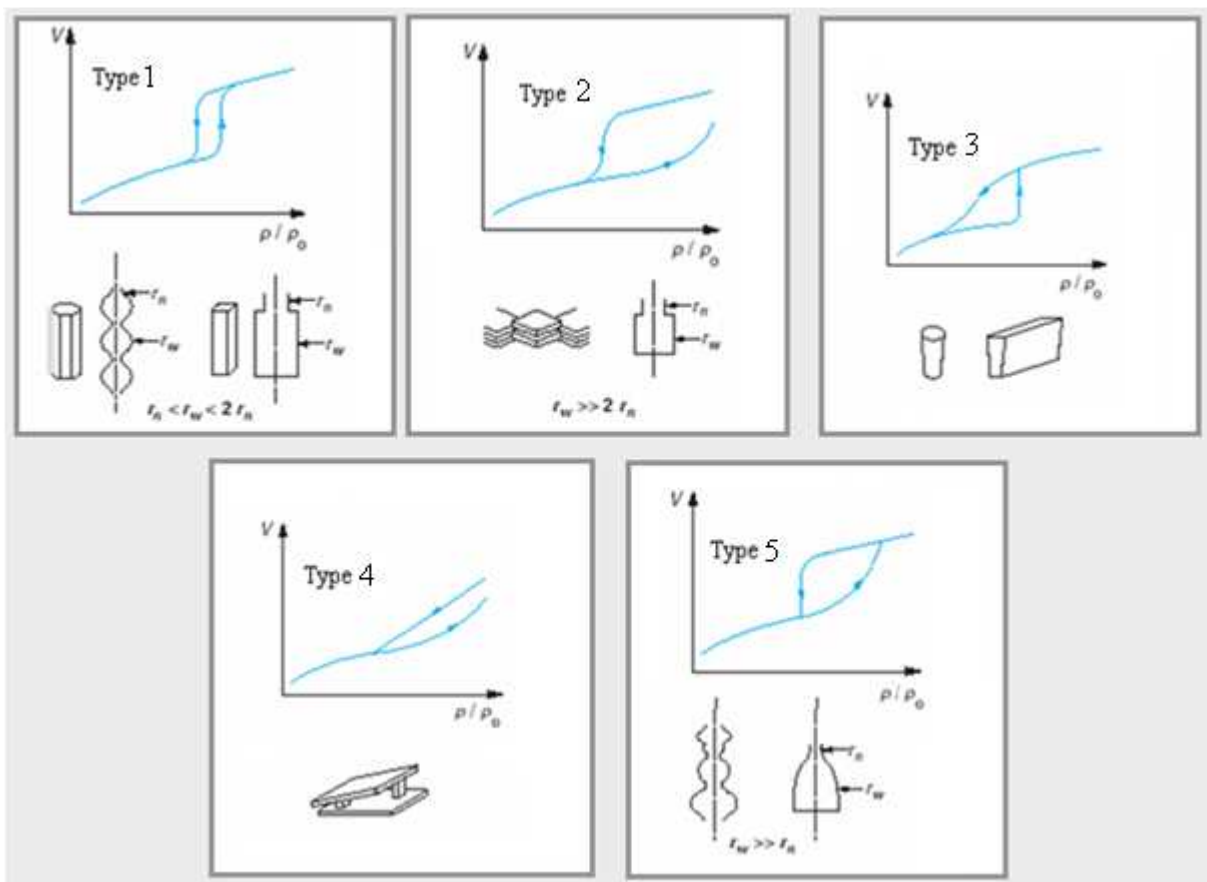


Figure V. 4: Formes caractéristiques des boucles d'hystérésis des isothermes et formes des pores correspondantes ^[3,4].

À partir de l'isotherme, on peut donc déduire la répartition de la taille des pores. Dans le cas des corps mésoporeux (tailles de pores comprises entre 2 et 50 nm), on emploie la méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda)^[5]. Ce modèle complète l'approche de Kelvin en tenant compte de la variation du nombre de couches adsorbées. Le rayon d'un pore (généralement considéré comme cylindrique) est la somme de son rayon de Kelvin (r_k) et de l'épaisseur de la multicouche adsorbée (t): $r_p = t + r_k$, comme illustré par la figure (V.5).

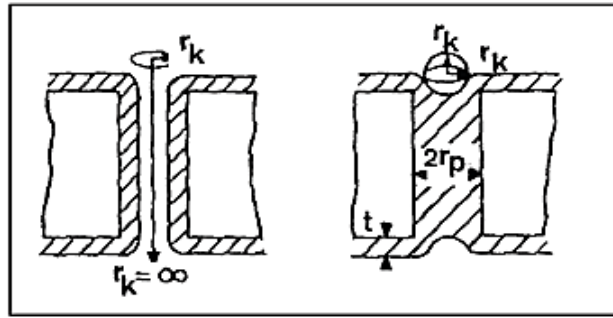


Figure V.5 : Adsorption puis condensation capillaire (à gauche)
- Désorption (à droite)^[7]

V.2.3. Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique d'un matériau correspond à l'aire massique développée par la surface d'un échantillon solide. La surface spécifique de nos matériaux a été déterminée en utilisant la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET)^[6]. Cette méthode est basée sur l'analyse de l'isotherme dans l'intervalle: $0,05 < P/P_0 < 0,35$. Cette gamme de pression correspond à la formation d'une monocouche de molécules d'azote et à celle, plus ou moins complète, des couches supplémentaires. Au-delà, interviennent des processus de condensation capillaire.

L'équation BET résulte, de l'hypothèse selon laquelle la chaleur d'adsorption des couches au delà de la première couche est constante et égale à la chaleur de liquéfaction du gaz. Cette équation peut être exprimée selon la relation (V.3):

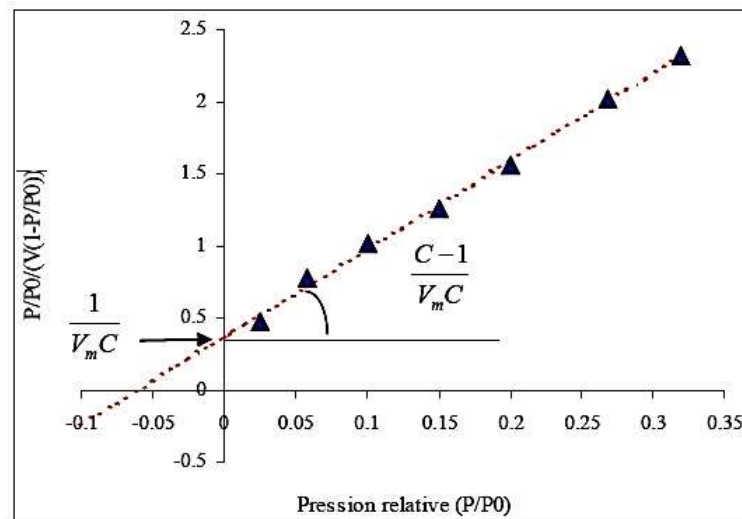
$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \left(\frac{1}{V_m C} \right) + \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (\text{V.3})$$

Où V_m est le volume de gaz (rapporté aux conditions normales de T et P) adsorbé pour réaliser une monocouche sur la totalité de la surface de l'adsorbant et C est une constante rendant compte de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E_1) et de la chaleur molaire de liquéfaction du gaz (E_L). La constante C est donnée par la relation (V.4):

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right) \quad (\text{V.4})$$

La détermination expérimentale de V en fonction de P/P_0 permet de tracer la droite $P/[V/(P_0-P)]$ en fonction de (P/P_0) et donc le calcul de V_m , dont la valeur est l'inverse de la somme de la pente de cette droite et de son intersection avec l'axe des ordonnées à une constante C près.

La représentation graphique de l'équation de B.E.T^[7] en fonction de la pression relative P/P_0 nous fournit la valeur de V_m , qui est le volume nécessaire pour recouvrir une monocouche (figure V.6). La pente de la courbe et l'ordonnée à l'origine fournissent les valeurs de C et de V_m .

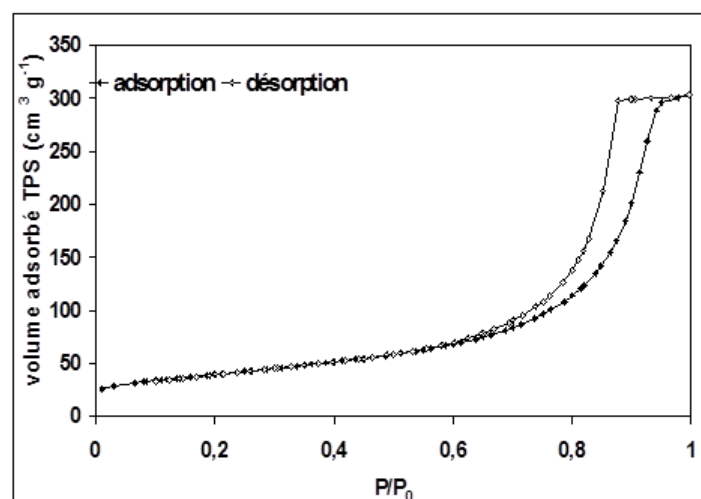
Figure V.6 : Détermination des paramètres V_m et C ^[7].

Connaissant la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$), il suffit de déterminer le nombre de molécules d'azote correspondant à V_m et de le multiplier par cette valeur pour obtenir l'aire spécifique de l'adsorbant étudié.

V.3. Texture poreuse par adsorption/désorption d'azote de la poudre B

La texture poreuse du sol B séché puis traité thermiquement a été analysée à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K.

Les méthodes BET et BJH ont été appliquées pour déterminer respectivement la surface spécifique, S_{sp} , et le diamètre moyen des pores. Les mesures ont été faites sur un appareil volumétrique conventionnel (Micromeritics ASAP 2010). L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote de la poudre équivalente au sol B, traitée à 450°C est présentée sur la figure (V.7).

Figure V.7 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote de la poudre B traitée à 450°C (B-450).

Il s'agit d'une isotherme de type 4 dans la classification de l'IUPAC avec une boucle d'hystérésis liée à la présence de mésoporosité. La surface spécifique (S_{sp}) développée est de $143 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, ce qui est très comparable à la surface potentiellement développée pour les nanocristallites d'anatase indiquant ainsi la formation d'agrégats peu compacts.

En supposant que les cristallites sont sphériques de diamètre moyen D_{moy} , la surface spécifique S_{sp} , théoriquement développée est donnée par la relation (V.5). On obtient alors pour la poudre à B-450 une surface spécifique de $140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

$$S_{sp} = \frac{6}{\rho_{(anatase)} D_{moy}} \quad (V.5)$$

Le diamètre moyen des pores, estimé d'après la branche d'adsorption de l'isotherme, est de 11 nm. En revanche, la distribution de la taille des pores est très étalée. La porosité de l'ordre de 65 % est en accord avec la remarque préalable sur la surface spécifique.

Tableau V.1 : Structure poreuse de la poudre B traitée à 450°C

T ($^\circ\text{C}$)	S_{sp} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	D_{moy} (nm)	ε (Porosité) (%)
450	143	11	65

V.4. Analyses structurales des couches et poudres par DRX

Les diffractogrammes de la poudre B traitée thermiquement à 450°C , sont présentés sur la figure (V.8). On observe les pics caractéristiques du TiO_2 anatase. Le diffractogramme de la poudre référence P25 (Evonik) est donnée sur la figure (V.9). Ce diffractogramme confirme dans ce cas la présence majoritaire d'anatase (A) mais aussi de rutile ®.

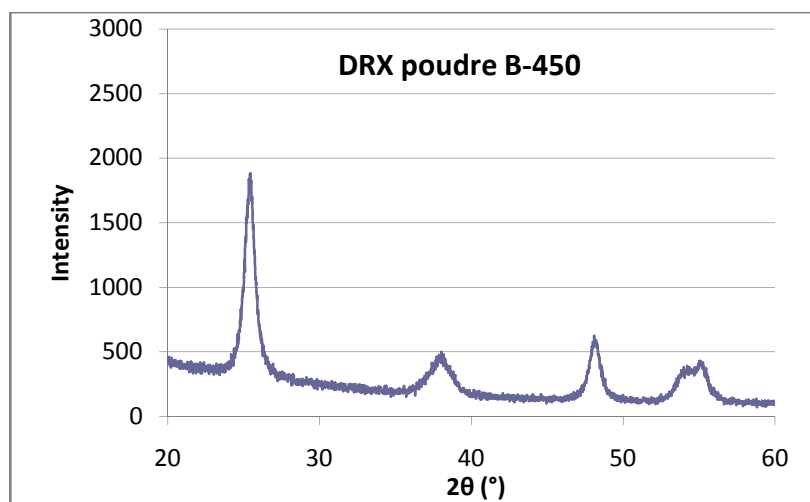


Figure V.8: Diffractogrammes de la poudre B-450

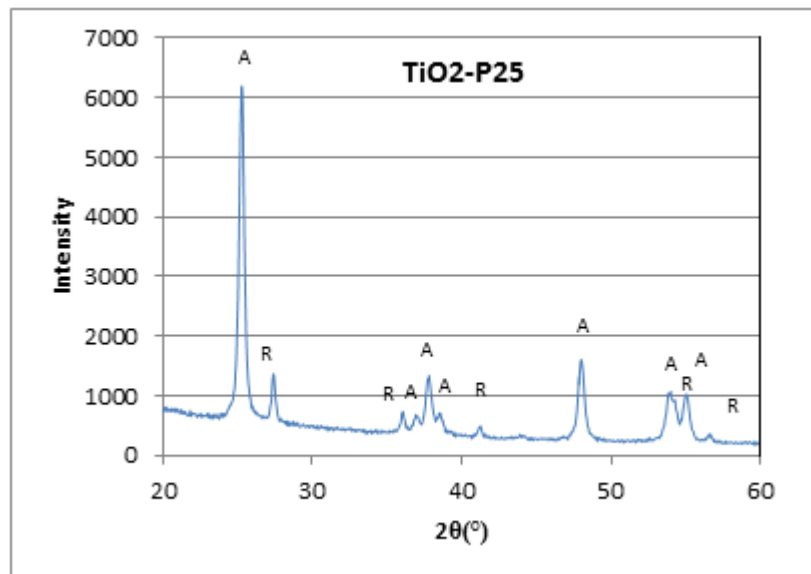


Figure V.9: Diffractogrammes de la poudre TiO₂-P25
(A : Anatase ; R : Rutile)

V.5. Analyse des poudres par EDX.

La spectroscopie de rayons X (EDS ou EDX) est une technique d'analyse couplée au MEB et utilisée pour l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique de la surface d'un échantillon. Elle est l'une des variantes de la spectroscopie de fluorescence de rayons X qui s'appuie sur les interactions entre le rayonnement électromagnétique et la matière. L'analyse des rayons X émis par la matière en réponse à l'impact de particules chargées.

Ses capacités de caractérisation sont en grande partie dues au principe fondamental que chaque élément a une structure atomique unique permettant de produire des rayons X qui sont caractéristiques de la structure atomique des éléments à identifier.

Pour stimuler l'émission de rayons X caractéristiques, un faisceau de haute énergie de particules chargées telles que des électrons ou un faisceau de rayons X, est focalisé sur l'échantillon étudié. Le nombre et l'énergie des rayons X émis à partir d'un échantillon peuvent être mesurés par un spectromètre dispersif en énergie. Comme l'énergie de rayons X sont caractéristiques de la structure atomique de l'élément à partir duquel ils ont été émis, ceci permet d'accéder à la composition élémentaire de l'échantillon à mesurer. Les figures (V.10) et (V.11), illustrent l'analyse par EDX de la poudre B traitée à 450°C et celle de la poudre de référence P25 traitée à 450°C.

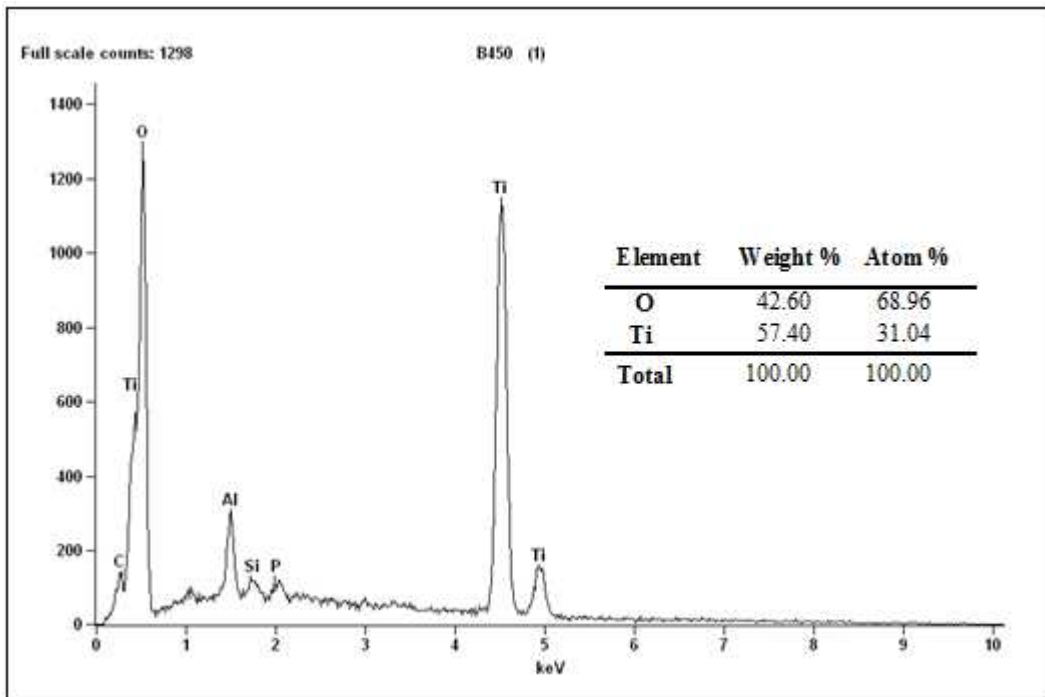


Figure V.10: Analyse par EDX (*EenergyDispersive X-ray spectrometry*) de la Poudre B-450°C.

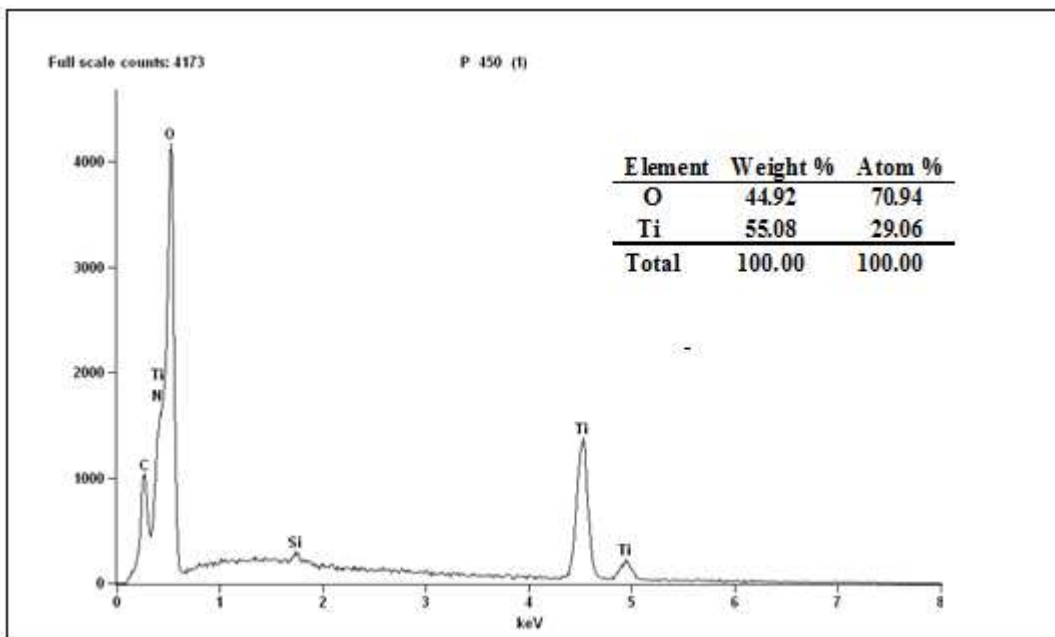


Figure V.11: Analyse par EDX (*EenergyDispersive X-ray spectrometry*) de la Poudre P25-450°C.

La valeur du rapport Ti/O (atomique) de la poudre B-450 (tableau V.2) est du même ordre que celle de la poudre de référence P25 (traitée à 450°C), ce qui indique que la stœchiométrie entre les éléments (Ti et O) est bien respectée dans la poudre de TiO₂ synthétisée (B-450).

Tableau V.2 : Rapport Ti/O de la poudre B synthétisée

Poudre de TiO ₂	Ti/O (massique)	Ti/O (atomique)
B-450°C	0,74	2,22
P25-450°C	0,82	2,44

V.6. Evolution structurale des poudres équivalentes en fonction du traitement thermique

Nous avons étudié l'effet du traitement thermique de la poudre issue du sol B, à des différentes températures, sur l'activité photocatalytique. Tous les échantillons, (les membranes et aussi les poudres équivalentes), après séchage à température ambiante pendant un jour, ont été soumis à un traitement thermique de déliantage puis de consolidation mécanique. Il comprenait deux paliers de 2 heures : un à 250 °C et l'autre à la température maximale : 450, 550, 650 ou 750 °C pour les membranes.

Pour les poudres, les mêmes conditions ont été appliquées, avec trois températures maximales supplémentaires : (850, 950 ou 1050).

V.6.1. Textures poreuses de la poudre B traitée à des différentes températures.

Dans le tableau V.2, sont récapitulées les valeurs de surface spécifique, diamètre moyen des pores et porosité totale pour différentes poudres (poudres B traitée à des différentes températures).

Pour la poudre traitée à 450 °C, le diamètre moyen des pores (11 nm) est en accord avec la valeur attendue pour un empilement des particules de 30 à 60 nm constituant le sol de départ.

L'élévation de la température de cuisson conduit, dans un premier temps, à une diminution de la surface spécifique et à une augmentation du diamètre moyen des pores, principalement due à l'élimination de la porosité intraparticulaire.

La diminution du diamètre des pores à 750°C peut être expliquée par un début de densification par frittage.

Il faut noter que les tailles de pores mesurées à partir des isothermes d'adsorption-désorption obtenues pour les membranes supportées correspondent, aux incertitudes expérimentales près, à celles mesurées sur les poudres équivalentes et présentées dans ce tableau.

Tableau V.3 : Texture poreuse de la poudre B traitée à des différentes températures.

T (°C)	S_{sp} ($m^2 g^{-1}$)	$D_{moy.por}$ (nm)	ϵ (Porosité) (%)
450	143	11	65
550	96	16	64
650	62	21	61
750	57	18	55

V.6.2. Analyse structurale par DRX de la poudre B traitée à des différentes températures

Nous avons étudié l'évolution structurale de la poudre B séchée à température ambiante pendant 24 heures. L'évolution des diffractogrammes des rayons X avec la température de traitement thermique (vitesse de montée: $0,5^\circ C \cdot min^{-1}$, palier de 2heures) est donnée sur la figure (V.12).

Les analyses structurales par diffraction des rayons X sur poudres (soit la poudre B traitée à des températures de 450 à 1050°C) ont été effectuées.

D'après la figure (V.12), On peut voir ainsi que la phase anatase est stable jusqu'à 650°C. Au-delà de cette température, les pics de la phase rutile apparaissent ont par ailleurs montré que la transition de phases anatase - rutile est complète à partir de 950 °C.

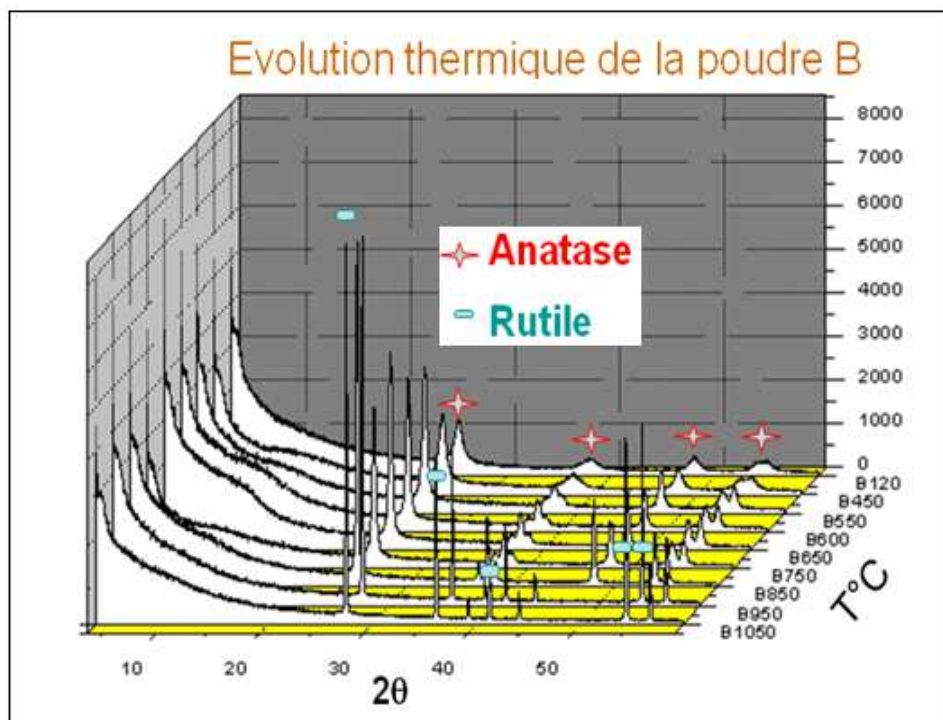


Figure V.12 : L'évolution des diffractogrammes – DRX de la poudre B traitée à des différentes températures.

V.6.3. Effet du traitement thermique sur l'activité photocatalytique de la poudre B

Le traitement thermique, dans l'intervalle de 450°C à 1050°C, influe sur l'activité photocatalytique des poudres de TiO₂. Les figures (V.13) et (V.14), représentent respectivement, la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (MB) et du phénol, sous irradiation UV d'une durée de 15 minutes, d'une solution mise en contact avec la poudre B traitée thermiquement à différentes températures. Les détails opératoires seront décrits ultérieurement (chapitre VII).

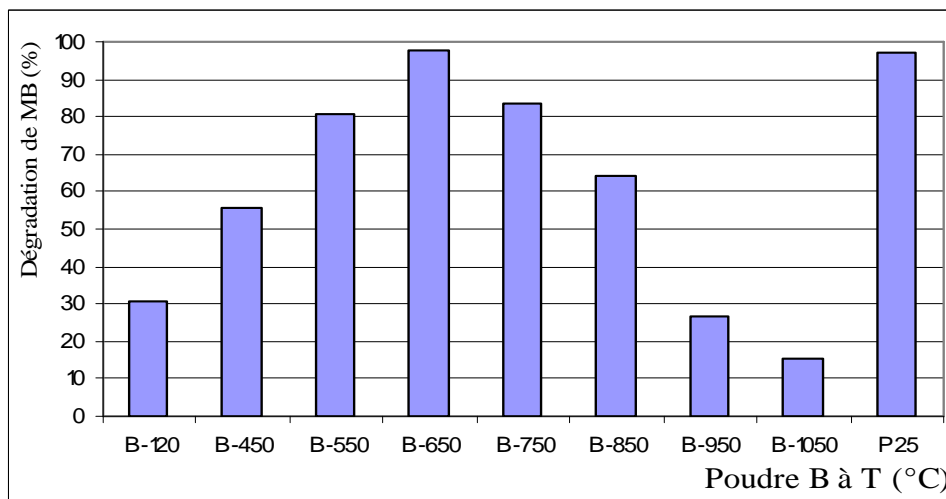


Figure V.13: Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en fonction de la température de traitement thermique.

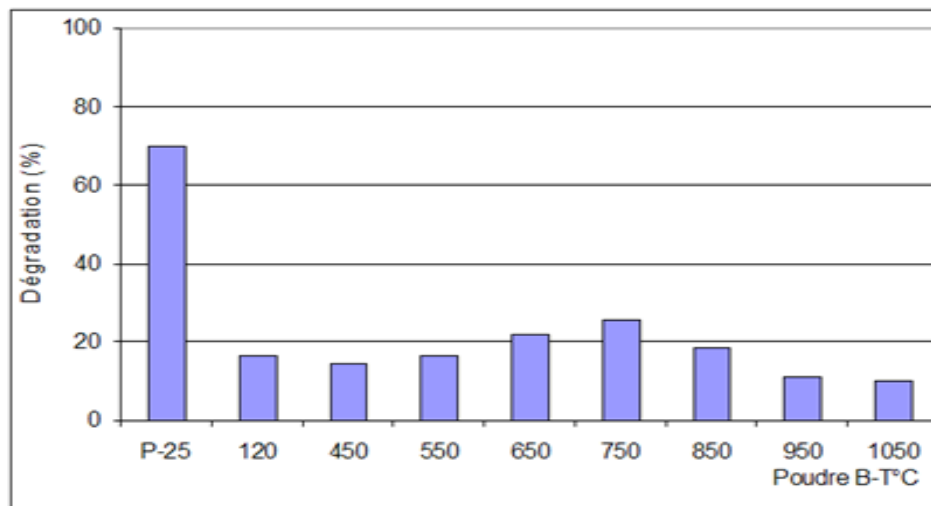


Figure V.14 : Effet du traitement thermique sur l'activité photodégradation du phénol.

L'efficacité photocatalytique des différentes poudres a d'abord été testée avec la photoxydation sous rayonnement UV d'une molécule de référence en photocatalyse, le bleu de méthylène (BM).

Les performances observées pour les poudres B sont plutôt bonnes avec un maximum d'efficacité pour la poudre traitée à 650 °C.

Des essais équivalents ont aussi été réalisés avec une molécule organique choisie comme exemple de polluant de l'eau, le phénol. Le maximum de photodégradation est dans ce cas déplacé vers 750 °C. Cependant les performances de la poudre B sont ici nettement plus faibles que celles de la poudre P25. Il faut ici noter que les mécanismes de photocatalyse sont complexes et très sensibles à la fois à la nature des molécules organiques à photooxyder, à l'état cristallin et à l'état d'agrégation de la poudre de TiO₂.

Les poudres B traitées à 950 et 1050°C, où elles ont subi une transition de la phase anatase vers la phase rutile (paragraphe V.5.2), présentent une faible activité photocatalytique, avec une faible dégradation du bleu de méthylène et du phénol. Ceci peut s'expliquer par la vitesse de recombinaison des porteurs de charge qui est significativement plus grande pour le rutile. Cette recombinaison ralentit la photodégradation des polluants car elle limite la formation des espèces oxydantes nécessaires à la minéralisation des matières organiques adsorbées à la surface des grains.

Conclusion

Nous avons montré que la méthode développée permettait de préparer, de façon reproductible, des membranes photocatalytiques à partir d'un hydrosol commercial de dioxyde de titane.

Au travers des différentes expériences réalisées, nous avons mis en évidence l'activité photocatalytique des différents matériaux synthétisés pour la photodégradation de deux composés organiques modèles.

La photoactivité des matériaux mésostructurés d'une poudre issue d'un sol commercial basique à base de TiO₂ est comparable à celle de la poudre de référence P25 (Evonik).

Les résultats obtenus montrent, également, que l'efficacité pour la photodégradation d'un colorant organique de référence, (le bleu de méthylène) est meilleure que pour le phénol qui est considéré comme modèle de polluant organique de l'eau. Par ailleurs, pour chacune des deux molécules, l'optimum de température de cuisson est différent : 650 °C pour le bleu de méthylène et 750 °C pour le phénol.

Les résultats obtenus avec le bleu de méthylène ont établi l'activité comparable d'un matériau qu'il soit sous forme de poudre, ou déposé en couche mince.

Bibliographie du chapitre V

- [1] F. BOSCH, « Synthèse et caractérisation de couches Minces et de membranes photocatalytiques et Mésostructurées à base de TiO_2 anatase », thèse de doctorat, Montpellier II, 2004.
- [2] SING et al. (1985). "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity." Pure and App. Chem., 57(4), 603-619.
- [3] De BOER, J.H.: The structure and properties of porous materials. p 68, Everett, D.H. **1958** Butterworths.
- [4] CHARPIN, J., RASNEUR, B. ; Caractérisation de la texture poreuse des matériaux. P 1050 dans : Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation. **1982**.
- [5] BARETT, E.P., JOYNER, L.G., HALENDA, P.P; Journal of American Chemical Society **1951**, 73, 373.
- [6] BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E; Journal of American Chemical Society **1938**, 60, 309.
- [7] PORTAL S. « Corrosion de verres de silicate. Analyse texturale de la couche d'altération », thèse doctorat, Université Montpellier2, 2010, pp.60-66.



Chapitre VI

Propriétés séparatives des membranes développées

Sommaire du Chapitre VI

Chapitre VI : Propriétés séparatives des membranes développées

	Page
Introduction	136
VI.1. Performances séparatives	136
VI.1.1. Montage expérimental	136
VI.1.2. Conditionnement des membranes	138
VI.2. Seuil de coupure de la membrane élaborée	138
VI.3. Mesure des perméabilités	140
VI.3.1. Mesure de la perméabilité intrinsèque à l'eau	142
Conclusion	143

Chapitre VI: Propriétés séparatives des membranes développées

Introduction

La mesure de la rétention des solutés chargés et non chargés et les mesures de la perméabilité sont considérées comme des paramètres permettant de déterminer les performances séparatives d'une membrane car ils donnent des informations directes d'ordre quantitatif (le flux de perméat).

La perméabilité à l'eau d'une membrane est un paramètre important pour définir les conditions opératoires de filtration. Nous avons réalisé les mesures sur les supports vierges, puis sur les supports revêtus des couches mésostructurées de TiO_2 .

Nous présentons dans ce chapitre les performances séparatives des membranes avec détermination de leur seuil de coupure et les résultats de perméabilité à l'eau des membranes développées.

VI.1. Performances séparatives

VI.1.1. Montage expérimental

Les mesures de la perméance à l'eau ont été réalisées en filtration tangentielle sur les membranes tubulaires montées dans un pilote conçu au laboratoire. Le pilote est présenté sur le schéma de la figure VI.1. Les mesures ont été effectuées pour des pressions transmembranaires comprises entre 1 et 6 bar. La mise en pression du bac d'alimentation se faisant grâce à une bouteille d'air comprimé.

- Les essais de séparation membranaire ont été menés avec un pilote comportant un dispositif pour membranes de filtration tangentielle (figure VI.2), composé d'un carter (en acier inoxydable) qui contient la membrane tubulaire qui a servi à la réalisation de la plupart des essais de perméance des membranes tubulaires.
- Le perméat est récupéré par une sortie latérale placée sur le carter. Les tuyauteries de l'installation sont en acier inoxydable. Le fluide à traiter est stocké dans un réservoir cylindrique en acier inoxydable de capacité 2,5 litres.

- La circulation du fluide est assurée par une micro-pompe. Le pilote fonctionne en boucle fermée, où le retentât et le filtrat sont recyclés dans le réservoir d'alimentation, afin de garder constante la concentration de la solution d'alimentation.

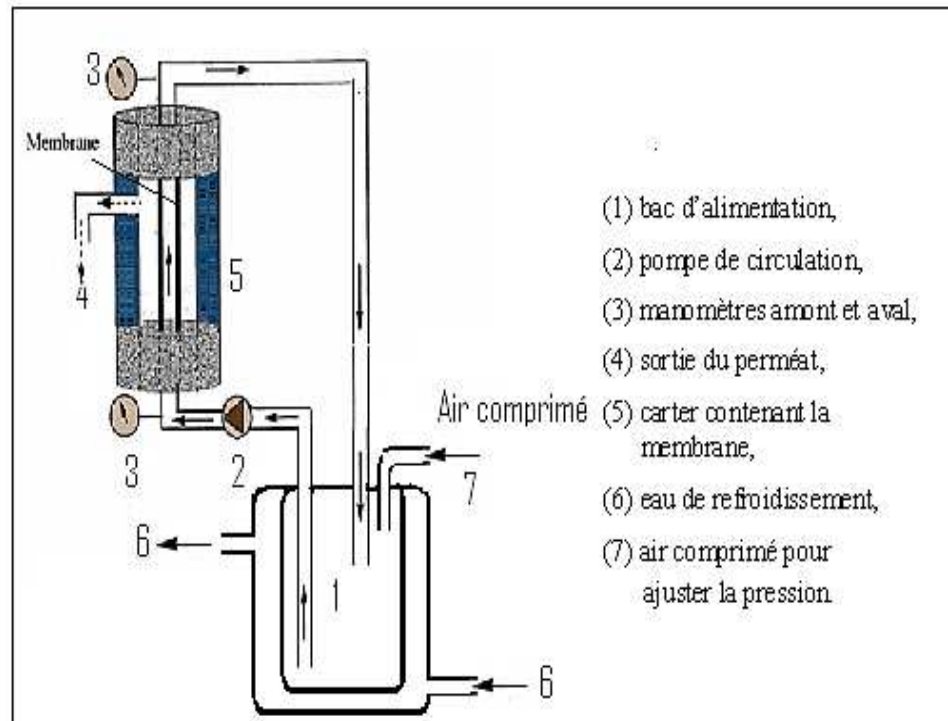


Figure VI.1 : Schéma du montage de perméation à l'eau utilisé.

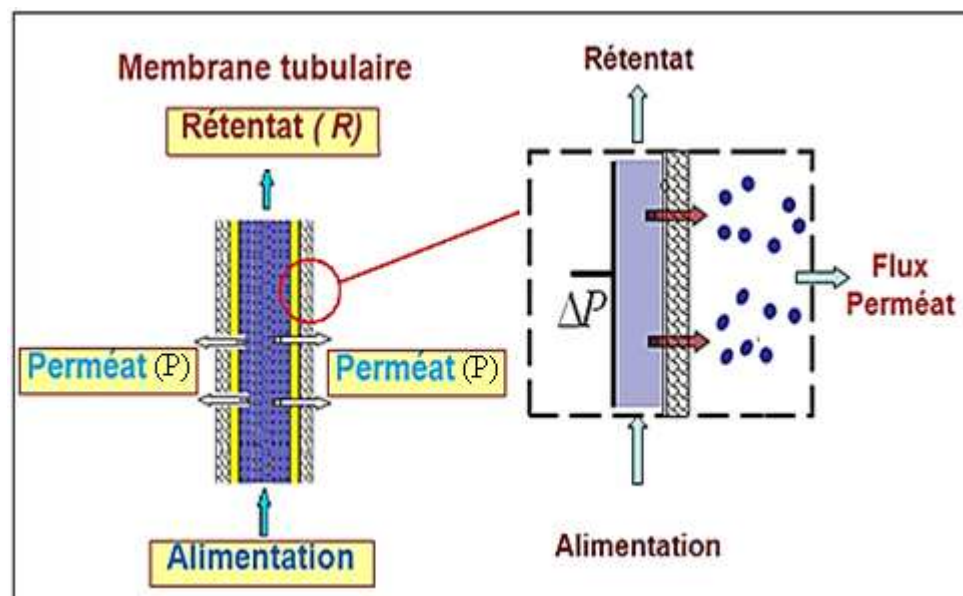


Figure VI.2 : Perméation à l'eau d'une membrane tubulaire

VI.1.2. Conditionnement des membranes

Avant l'utilisation d'une membrane, cette dernière est placée dans la cellule (carter) de filtration tangentielle où l'eau ultra pure est circulée à température ambiante. La vitesse de circulation de l'eau dans la membrane est fixée à $2,7 \text{ m.s}^{-1}$ par la pompe de circulation. On laisse le compartiment perméat à la pression atmosphérique et la mesure de la pression en amont et en aval de la membrane (transmembranaire) se fait par l'intermédiaire de deux manomètres.

De manière à maintenir une température constante de l'eau, un système de refroidissement, dans lequel circule de l'eau, est placé autour du réservoir d'alimentation, ce qui maintient la température d'environ de 21°C .

Des mesures de flux d'eau pure sont effectuées pour chaque valeur de pression transmembranaire (de 1 à 6 bar) jusqu'à l'obtention d'un flux constant à l'erreur expérimentale près.

Les membranes sont maintenues dans l'eau ultra pure après chaque expérience et l'on fait circuler l'eau pendant environ trente (30) minutes avant d'effectuer les premières mesures, permettant ainsi une stabilisation du flux du perméat.

Les procédures décrites ci-dessus ont été validées après plusieurs essais sur les différentes membranes étudiées.

Les mesures de débit sont réalisées en déterminant le temps nécessaire pour remplir un volume déterminé. Le flux est alors obtenu en divisant le débit par la surface filtrante de la membrane. Cette surface a été estimée à $3,30.10^{-3} \text{ m}^2$.

VI.2. Seuil de coupure de la membrane élaborée

Le taux de rétention est un paramètre fréquemment utilisé pour décrire les caractéristiques de sélectivité d'une membrane. Malgré le fait que les taux de rejet soient donnés à des valeurs de pression et de température bien déterminées, ces paramètres peuvent être utiles dans l'estimation des taux de rejet pour certaines applications. De nombreux auteurs ont utilisé ce paramètre pour déterminer l'effet des conditions de préparation (température, humidité, solvant) sur les performances des membranes.

Dans le cas des solutés neutres, le taux de rejet permet d'estimer le seuil de coupure des membranes (MWCO). Un classement des membranes suivant leur seuil de coupure peut être assimilé à un classement suivant leur porosité. Toutefois, il est difficile de comparer des membranes de différents fournisseurs, puisque la valeur du MWCO est sensible aux

protocoles utilisés (concentration du soluté, nature du solvant et les conditions d'écoulement comme la vitesse tangentielle).

Le seuil de coupure de la membrane élaborée sur un support poreux tubulaire en alumine traitée à 450°C a été déterminé à partir des données de rétention. Les données de rétention ont été établies à partir de l'analyse de perméats issus de la filtration d'une solution aqueuse contenant un mélange de macromolécules organiques de type Dextran figure VI.3. La rétention est calculée par la formule suivante :

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \cdot 100 \quad (\text{VI.1})$$

où : C_a et C_p les concentrations de la solution d'alimentation et du perméat (en g/L).

La composition de la solution aqueuse de trois Dextran® (Fluka) est:

1,25 g L⁻¹ de D-92600 (masse molaire moyenne = 10200 Dalton),

0,50 g L⁻¹ de D-4133 (masse molaire moyenne = 38900 Dalton),

0,50 g L⁻¹ de D-1390 (masse molaire moyenne = 72600 Dalton).

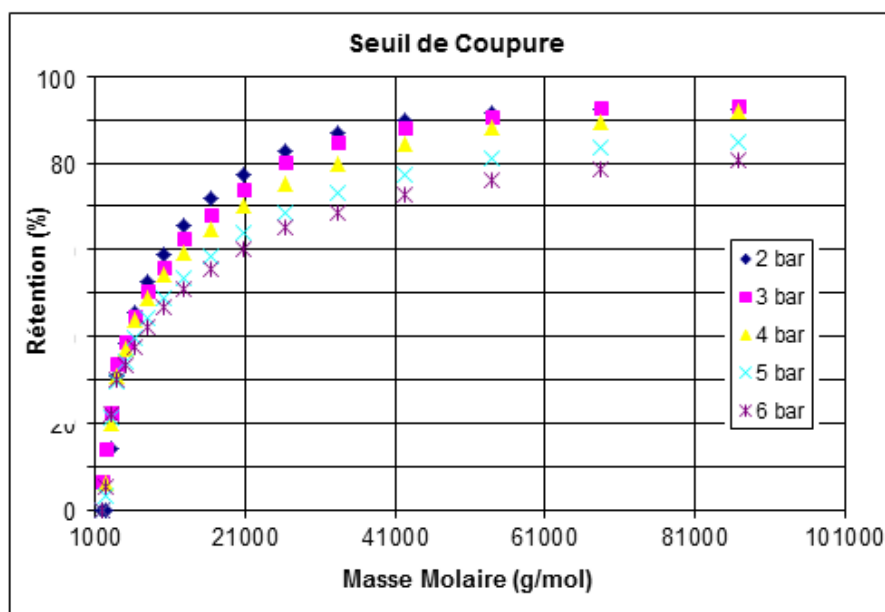


Figure VI.3 : Données de rétention du mélange de macromolécules de type Dextran.

Les teneurs en soluté dans le perméat ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique couplée avec une détection basée sur un réfractomètre interférométrique.

Le seuil de coupure qui correspond à la masse molaire des solutés retenus à 90% par une membrane, mesuré pour une pression transmembranaire fixée à 2 bar est ~ 50 kDa, (figure VI.4), ce qui est en bon accord avec la taille moyenne des pores de la membrane et

confirme que comme cela était initialement souhaité, la membrane préparée est bien une membrane d'ultrafiltration.

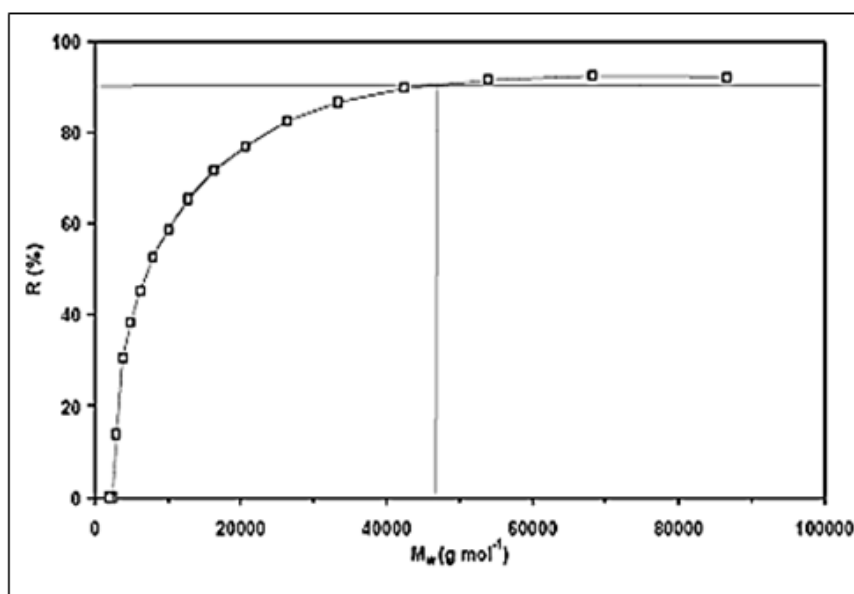


Figure VI.4 : Seuil de coupure de la membrane tubulaire ($\Delta P=2\text{bar}$)

VI.3. Détermination de la perméabilité

La perméance à l'eau pure est l'expérience de caractérisation la plus simple à réaliser. On mesure la variation de la densité de flux d'eau pure ($J=Q/S$) qui correspond au débit du liquide (Q) par unité de surface filtrante (S) exprimé en ($\text{l.h}^{-1}\text{m}^{-2}$) en fonction de la pression transmembranaire :

$$\Delta P = \frac{(P_a + P_c)}{2} - P_p \quad (\text{bar}) \quad (\text{VI.1})$$

où : P_a et P_c sont respectivement les pressions de l'alimentation et du concentrât et P_p est la pression du perméat ($P_p = \text{Pression atmosphérique}$).

Dans notre cas, la détermination des flux de perméation nécessite le calcul du débit volumique de perméation Q , qui est déterminé par le suivi de l'évolution du volume d'eau filtrée en fonction du temps (avec $P_a \approx P_c$). La perméance à l'eau (L_p) peut être déterminée à partir de la pente de la droite ($J/\Delta P$) obtenue exprimée en $\text{m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ (en Système International) ou en $\text{m}^3/\text{J.bar}$ (dans le cas des installations industrielles).

La perméance est utilisée par les fournisseurs comme paramètre de choix et de classement des membranes. Dans la littérature, c'est un paramètre classique pour la caractérisation des membranes commerciales ou synthétisées au laboratoire.

Afin de pouvoir déterminer la perméabilité, caractéristique intrinsèque des couches mésoporeuses ordonnées, nous avons réalisé les mesures sur les supports tubulaires en alumine, vierges, puis sur les supports avec dépôt de couche active notée membrane B avec un traitement thermique à 450°C (figure VI.5 (a) et (b)).

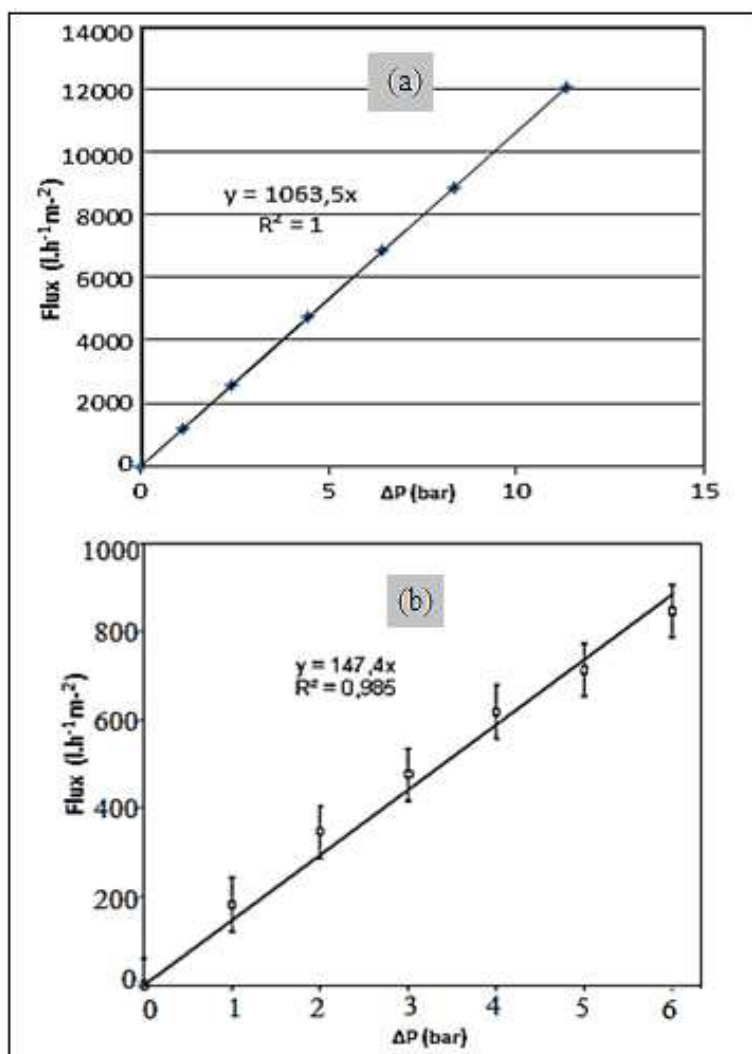


Figure VI-5 : Variation du flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire, a) d'un support tubulaire sans dépôt, (b) d'une membrane tubulaire, $T = 21^\circ\text{C}$.

VI.3.1. Mesure de la perméabilité intrinsèque à l'eau

A partir de la loi de Darcy :

$$F_{\text{mes}} = \left(\frac{J}{\Delta P} \right) \eta e \quad (\text{IV.2})$$

où η est la viscosité de l'eau et e l'épaisseur de la membrane, il est possible de déterminer la valeur de la perméabilité (F_{mes}) de la membrane active, connaissant l'épaisseur de la couche ($3\mu\text{m}$) et la perméance à l'eau pure (du support tubulaire avec membrane déposée), à partir de la pente de la droite ($J/\Delta P$), obtenue sur la figure (VI.5) et exprimée en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ($150 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$).

D'autre part, connaissant les caractéristiques de la texture poreuse mesurées sur la poudre équivalente au sol de dépôt de TiO_2 (poudre B traitée à 450°C): surface spécifique, porosité et densité de la couche, il est possible de calculer la valeur théorique de la perméabilité du dépôt. Pour cela, on utilise l'équation de Kozeny-Carman, ci-dessous :

$$F_{\text{cal}} = \frac{\varepsilon^3}{5[(1-\varepsilon)S_{\text{sp}} \rho_D]^2} \quad (\text{VI.3})$$

où ε est la porosité de la couche, S_{sp} est la surface spécifique en $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, ρ_D est la masse volumique de matériau TiO_2 anatase en $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et F_{cal} est la perméabilité intrinsèque calculée exprimée en m^2 . Les valeurs mesurées et calculées qui sont obtenues sont reportées dans le tableau VI.1. Elles montrent un très bon accord si l'on considère les incertitudes associées à chaque méthode de détermination de la perméabilité.

Tableau VI.1 : Perméabilités expérimentales et calculées des membranes

Perméabilité	Valeur (m^2)
F mesurée	10^{-18}
F calculée	$1,4\cdot 10^{-18}$

Conclusion

Au cours de notre travail expérimental, décrit dans ce chapitre, nous avons montré que les couches minces d'anatase synthétisées à partir d'un sol commercial de TiO_2 déposées sur des supports de texture poreuse en alumine sont bien des membranes d'ultrafiltration.

La valeur de la perméabilité intrinsèque pour la membrane B ainsi calculée, est bien du même ordre de grandeur que la valeur mesurée. L'accord est donc relativement bon entre la valeur mesurée et la valeur calculée ce qui confirme notamment la faible infiltration de la solution de dépôt dans le support poreux au moment du dépôt : l'épaisseur observée en microscopie électronique est bien l'épaisseur effective de la couche microporeuse.



Chapitre VII

Propriétés photocatalytiques et couplées des matériaux développés

Sommaire du Chapitre VII

Chapitre VII : Propriétés photocatalytiques et couplées des matériaux développés

	Page
Introduction	147
VII.1. Dégradation photocatalytique des molécules organiques	147
VII.1.1. Molécules modèles	147
VII.1.2. Protocole expérimental	148
VII.1.3. Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène	149
VII.1.4. Cinétique de dégradation photocatalytique du phénol	150
VII.2. Performances photocatalytiques de la membrane B-450	152
VII.2.1. Mesures de la photodégradation en conditions statiques	152
VII.2.1.1. Protocole expérimental	152
VII.2.1.2. Détermination de la quantité dégradée (δ)	153
VII.2.2. Mesures de la photodégradation en conditions dynamiques	155
VII.3. Performances séparatives de la membrane B-450	156
VII.4. Couplage direct de séparation et dégradation Membranaire	157
VII.4.1. Dispositif expérimental pour membrane plane	157
VII.4.2. Mesures de la performance photocatalytique de la membrane	158
Conclusion	160
Bibliographie	161

Chapitre VII: Propriétés photocatalytiques et couplées des matériaux développés

Introduction

Après l'étude des propriétés séparatives des membranes développées à partir d'un hydrosol commercial de dioxyde de titane anatase et de supports inorganiques poreux commerciaux, pour déterminer les performances photocatalytiques, nous avons étudié la photo-oxydation de différents composés organiques modèles. L'étude des propriétés photocatalytiques a été conduite en plusieurs étapes. La photoactivité des poudres équivalentes a d'abord été évaluée en mesurant, la cinétique de dégradation, sous irradiation UV (photodégradation), du bleu de méthylène, colorant organique de référence, et du phénol, choisi comme exemple de polluant organique de l'eau. Afin de pouvoir comparer les résultats à un matériau de référence disponible uniquement sous forme de poudre, le TiO₂-P25 (Evonik). Ensuite des essais de dégradation, en condition statique, des solutions aqueuses, le bleu de méthylène et du phénol ont été menés.

Dans le but de nous rapprocher des conditions opératoires pour un couplage séparation membranaire/photocatalyse, nous avons effectué des expériences en condition dynamique, par diffusion à travers une membrane poreuse, de bleu de méthylène en solution aqueuse. Un module de filtration spécifique permettant le couplage filtration-photocatalyse a été conçu et des expériences ont été menées avec une solution aqueuse de phénol tant sous irradiation UV artificielle que sous rayonnement solaire.

VII.1. Dégradation photocatalytique des molécules organiques

VII.1.1. Molécules modèles

Les molécules organiques modèles utilisées sont le bleu de méthylène et le phénol. Leurs propriétés ainsi que leurs caractéristiques sont présentées sur la figure (VII.1) et le tableau (VII.1). Le bleu de méthylène (bis-(diméthylamino)-3,7phénazathionium chlorure) est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il développe une très forte adsorption à la surface du TiO₂ et une photosensibilité^[1]. Le phénol, dont la rétention est très difficile

par filtration membranaire est choisi comme exemple de polluant organique de l'eau par de nombreux chercheurs.

Le phénol est un composé aromatique très utilisé dans l'industrie chimique. Il est très irritant pour les yeux, la peau ou les voies respiratoires. S'il se répand dans les eaux, une dose de 1 mg/L pour suffit à tuer la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potables doit être inférieure à 0,1µg/L. Sa structure est simple, il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool. Il est souvent présent dans les effluents aquatiques. La présence d'intermédiaires porteurs de fonctions oxygénées a aussi été signalée lors de la dégradation photocatalytique de la plupart des composés aromatiques. Le phénol utilisé a été fourni par Aldrich, avec une pureté de 99%.

Tableau VII.1: Caractéristiques du bleu de méthylène et du phénol

Propriétés →	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau à 20°C (g/l)	Température de fusion (°C)
Composés ↴				
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	319,85	50	190
Phénol	C_6H_5OH	94,11	90	43

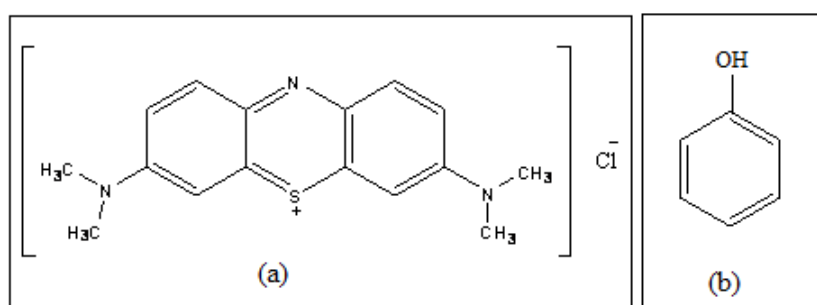


Figure VII.1 : Structure chimique, a) du bleu de méthylène, b) du phénol

VII.1.2- Protocole expérimental

La photocatalyse avec TiO_2 est une méthode adaptée à la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse. Cette étude de dégradation photocatalytique des molécules organiques (bleu de méthylène ou du phénol) en solution aqueuse en fonction du temps d'irradiation UV a été effectuée avec la poudre synthétisée à partir du sol commercial de TiO_2 et traitée thermiquement à 450°C, (poudre B-450) et avec la poudre de TiO_2 -P25 (Evonik), comme référence.

Pour chaque essai, une masse de 10 mg de poudre B-450, est placée au fond d'une boîte de pétri en verre contenant 10 ml de solution aqueuse de bleu de méthylène d'une

concentration de 5 mg/l soit ($1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/l) ou de phénol d'une concentration de 10 mg/l soit ($\approx 10^{-4}$ mol/l). Le système expérimental est soumis à une irradiation d'une lampe UV, comme le montre la figure (VII.2).

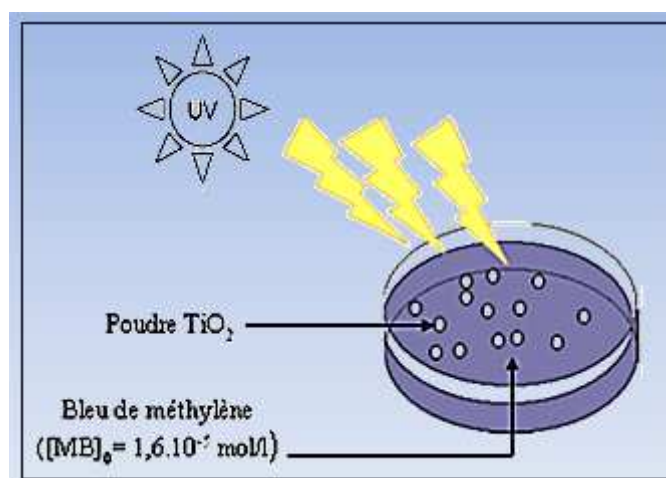


Figure VII.2: Photodégradation du bleu de méthylène par la poudre B-450.

La lampe UV utilisée présente un spectre polychromatique et une irradiance de 35 W m^{-2} mesurée avec un radiomètre. Cette irradiation UV correspond à $\sim 1 \times 10^{-4}$ mole de photon $\cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. La distance entre la lampe UV et la surface libre de la solution (bleu de méthylène avec la poudre en suspension) est de 20 cm.

Après irradiation à l'UV, la solution a été centrifugée durant 15 minutes sous une vitesse de rotation de 9000 tr/min, afin de séparer la poudre de TiO_2 en suspension. Le dosage du bleu de méthylène (MB) est effectué par colorimétrie à une longueur d'onde fixe $\lambda = 664 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{BM}} = 8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$; ϵ étant le coefficient d'absorbance ou anciennement, le coefficient d'extinction molaire).

VII.1.3. Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. La variation de la concentration en solution, du composé organique à dégrader en fonction du temps d'irradiation (t) est suivie en effectuant des essais selon le protocole décrit au paragraphe (VII.1.2).

Pour chaque intervalle de temps d'irradiation $[0, t]$, la lampe UV est allumée et le chronomètre déclenché, et lors de chaque essai la concentration du bleu de méthylène $[\text{MB}]_t$ est mesurée. La décoloration du bleu de méthylène permet de suivre la dégradation du polluant par le TiO_2 .

Cette étude traite uniquement la disparition du polluant en fonction du temps d'irradiation, sans tenir compte des produits intermédiaires formés. On calcule la dégradation (en %) du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation pour chaque échantillon selon l'expression (VII.1) :

$$\text{Dégradation (\%)} = \left(1 - \frac{[\text{MB}]_t}{[\text{MB}]_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{VII.1})$$

où : $[\text{MB}]_0$ est la concentration initiale de bleu de méthylène ($[\text{MB}]_0 = 1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/l) et $[\text{MB}]_t$ est sa concentration à l'instant t.

La figure (VII.3), représente l'évolution de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par la poudre B-450 en fonction du temps d'irradiation. La poudre TiO_2 -P25 est prise comme référence.

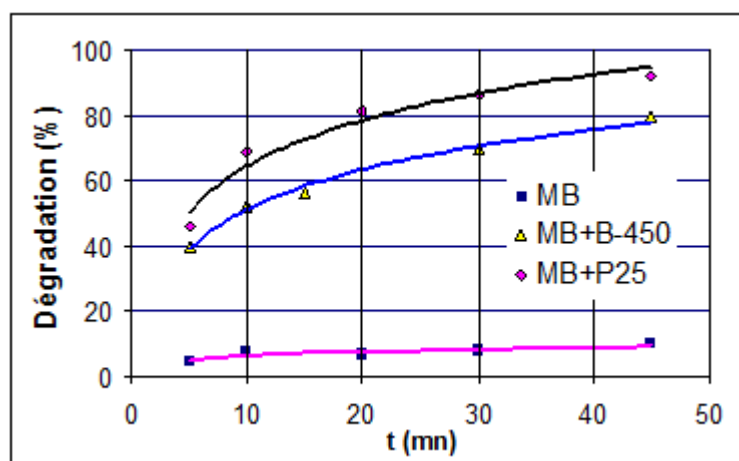


Figure VII.3: Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène.

VII.1.4. Cinétique de dégradation photocatalytique du phénol

Les tests de dégradation photocatalytique du phénol par le TiO_2 de la poudre B-450 ont été effectués selon le même mode opératoire que le bleu de méthylène. La concentration, après un temps (t) d'irradiation UV de la solution du phénol avec la poudre B-450 en suspension est déterminée par analyse spectrophotométrie UV à une longueur d'onde variable ($\lambda=200$ à 400 nm). L'aire de la bande d'absorption UV dans l'intervalle [200-400 nm] est calculée à l'aide du logiciel Origin 7.5. Une courbe d'étalonnage représentant l'aire du spectre d'absorption UV en fonction de la concentration du phénol a été préalablement établie. Les solutions de phénol à différentes concentrations ont été préparées par des dilutions d'une

solution mère $[\text{Phénol}]_0$. La dégradation du phénol en fonction du temps d'irradiation pour chaque échantillon est déterminée par la formule suivante:

$$\text{Dégradation (\%)} = \left(1 - \frac{[\text{Phénol}]_t}{[\text{Phénol}]_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{VII.2})$$

où $[\text{Phénol}]_0$ est la concentration initiale de phénol ($[\text{Phénol}]_0 = 10 \text{ mg/l} \approx 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$) et $[\text{Phénol}]_t$ est sa concentration à l'instant (t).

L'évolution de la dégradation photocatalytique du phénol par la poudre B-450 en fonction du temps d'irradiation, est représentée sur la figure (VII.4). La poudre TiO_2 -P25 est prise comme référence.

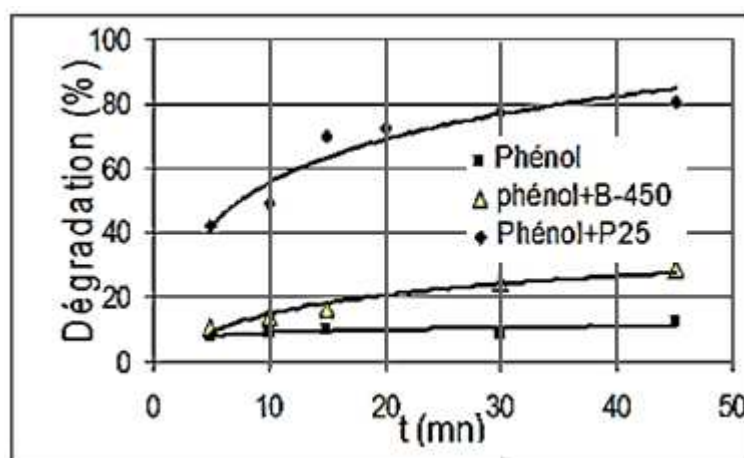


Figure VII.4: Cinétique de dégradation photocatalytique du phénol.

D'après les figures (VII.3) et (VII.4), représentant l'évolution de la dégradation photoactive par TiO_2 est en fonction du temps d'irradiation, l'activité photocatalytique de la poudre B-450 est meilleure avec le bleu de méthylène qu'avec le phénol. Il faut noter que l'activité photocatalytique est aussi fortement liée à la nature des molécules organiques à photodégrader. Il est également connu, qu'en photocatalyse, le taux de dégradation, d'un composé organique présente un phénomène de saturation^[2,3] et cette particularité est nettement mise en évidence selon nos résultats.

Les performances en terme de dégradation photocatalytique de la poudre de référence P25, avec les deux types de molécules de référence utilisées (bleu de méthylène et phénol), sont dues à la texture poreuse, au mode de préparation et à la composition du mélange de phases anatase et rutile (80 % en masse d'anatase et 20 % en masse de rutile pour la poudre P25). La composition de la poudre P25 permet de limiter la recombinaison des charges du fait du gap plus faible du rutile, en améliorant ainsi l'efficacité photocatalytique.

VII.2. Performances photocatalytiques de la membrane B-450

Des expériences de photocatalyse par irradiation UV artificielle sur la membrane avec couche de TiO_2 synthétisée (membrane B-450) sont tout d'abord menées en utilisant une procédure décrite précédemment^[1, 2].

VII.2.1. Mesures de la photodégradation en conditions statiques

VII.2.1.1. Protocole expérimental

Le montage utilisé est présenté sur la figure (VII.5). Il s'agit d'un montage de diffusion avec deux réservoirs en verre séparés par une membrane plane. Le réservoir d'alimentation contient une solution aqueuse à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de bleu de méthylène (MB) ou $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de phénol. Le réservoir de réception est initialement rempli d'eau ultra pure.

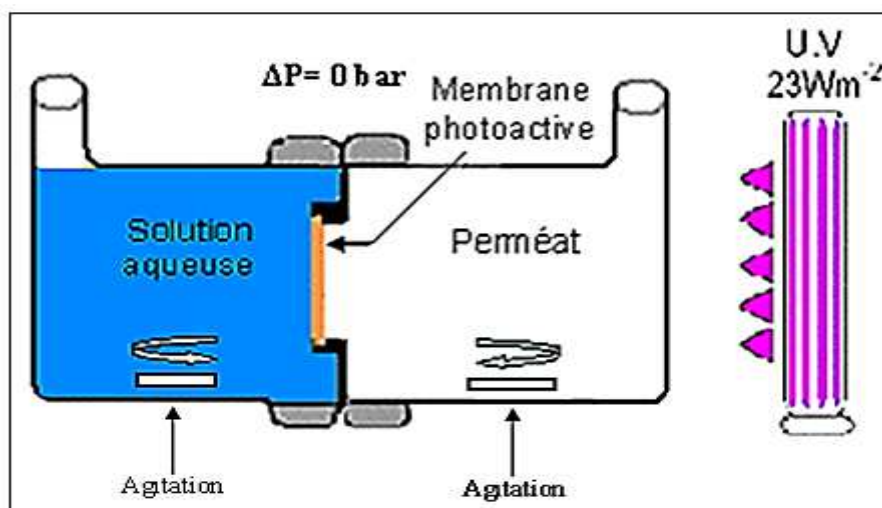


Figure VII.5 : Diffusion membranaire

Mesures de la photodégradation en conditions statiques

Dans chaque compartiment, de volume identique (80ml), est placé un barreau aimanté pour permettre l'homogénéisation de la solution contenue à l'intérieur. Pour minimiser l'évaporation, chaque récipient est fermé hermétiquement. Sous l'effet d'un gradient de concentration, le soluté du compartiment d'alimentation diffuse à travers la membrane vers le compartiment du perméat.

Après la première étape avec un temps de contact d'un jour, destinée à saturer la membrane de molécules organiques adsorbées, les réservoirs d'alimentation et de réception sont à nouveau remplis respectivement de solution aqueuse et d'eau pure. Cette opération correspond au démarrage de l'expérience de diffusion ($t = 0$), avec des périodes alternées d'une heure sans irradiation UV et d'une heure avec irradiation UV.

L'irradiation UV est appliquée sur la face recouverte de la membrane de TiO_2 , placée du côté du réservoir de réception.

Les molécules du bleu de méthylène ou de phénol qui diffusent à travers la membrane sont dégradées sous l'action des UV, au fur et à mesure de leur arrivée dans le compartiment du perméat. Il s'agit, dans ce dernier cas, de pouvoir les minéraliser lors de leur transfert à travers la membrane photoactive, qui agit alors comme un contacteur solide-liquide de grande efficacité.

L'évolution, en fonction du temps de l'alternance, avec et sans irradiation UV, de la concentration en soluté dans le réservoir de réception est illustrée par la figure (VII.6), les parties colorées correspondent aux périodes d'irradiations UV. Ces données, sont nécessaires pour déterminer la quantité de matière moyenne du bleu de méthylène (MB) dégradée par unités de temps et de surface membranaire, sous irradiation UV.

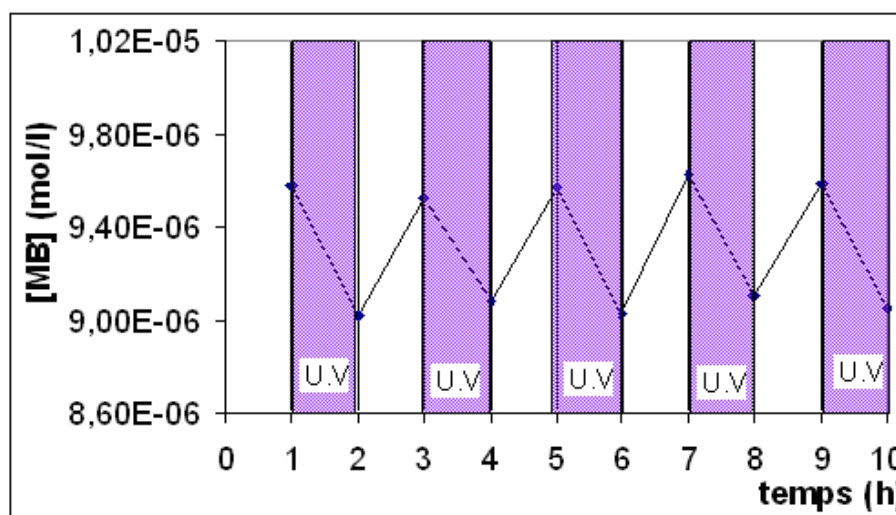


Figure VII.6: Expérience de photodégradation UV avec une membrane de TiO_2 dans une cellule de diffusion pour une concentration initiale $[\text{MB}]_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le réservoir d'alimentation.

VII.2.1.2. Détermination de la quantité moyenne photodégradée

A partir du changement de pente lors des périodes d'irradiations (figure VII.6), il est possible (équation VII.3), de déterminer, la quantité de molécules organiques détruites par unité de temps et unité de l'aire de la surface membranaire^[1,2].

Si l'on ramène ce nombre à la surface macroscopique de TiO_2 irradié, on obtient δ (figure VII.7).

$$\delta = \frac{V(C_{WI} - C_{UV})}{T_2 \cdot A} \quad (\text{VII.3})$$

où C_{WI} est la concentration de soluté organique qui peut être en l'absence d'irradiation UV (déterminée à partir de l'équation de la droite) ; C_{UV} est la concentration de soluté organique mesurée dans le réservoir de perméat après irradiation UV ; V est le volume du compartiment perméat de la cellule de diffusion ($V_{\text{cell}} = 80\text{mL}$) ; T est la durée de la période d'irradiation UV ($T_{\text{irrd}} = 1$ heure) ; A est la surface filtrante de la membrane ($A = \pi \cdot d^2 / 4 = 0,001133\text{m}^2$, avec d , diamètre utile de l'aire de surface filtrante de la membrane, $d=38\text{mm}$).

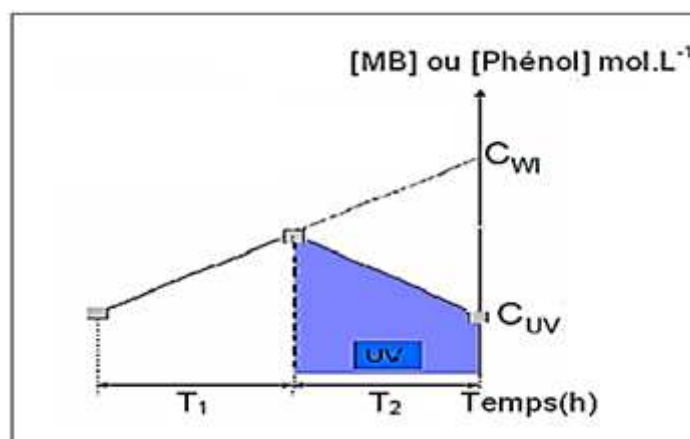


Figure VII.7 : Calcul la quantité de molécule organique détruite par unité de temps

Pour le bleu de méthylène (MB), le paramètre δ atteint $\sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ après quelques dizaines d'heures d'expérience. Cette valeur correspond à environ un cinquième de la valeur précédemment mesurée avec une membrane de microfiltration en alumine dont les grains étaient recouverts d'une couche mésostructurée de dioxyde de titane à très forte activité : $\sim 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2[1]}$. D'un autre côté, cette valeur est plus d'un ordre de grandeur supérieure à celle mesurée pour une membrane d'ultrafiltration à base de ZnO : $\sim 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2[2]}$.

Pour les mesures avec le phénol, δ décroît progressivement pendant les premières heures de l'expérience ($\sim 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ à $t = 18$ h et $\sim 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ à $t = 24$ h). Cette décroissance peut être expliquée par la formation de divers produits de photo-oxydation du phénol^[6,7] qui pourraient progressivement s'adsorber sur la surface de TiO_2 et pour empêcher l'accès à de nouvelles molécules de phénol.

La connaissance du paramètre δ permet d'évaluer l'applicabilité des membranes et le dimensionnement du dispositif membranaire en prenant en compte la teneur en polluant de l'eau et du volume à traiter.

VII.2.2. Mesures de la photodégradation en conditions dynamiques

L'expérience, réalisée en condition dynamique dans une cellule de diffusion, préfigure les utilisations potentielles d'une membrane couplant séparation et photocatalyse. La configuration adoptée correspondrait au cas d'une couche séparative inerte d'un point de vue photocatalytique, formée d'un support poreux en alumine avec dépôt d'une couche active de TiO_2 (membrane B-450), avec un système d'irradiation UV sur la face aval (compartiment perméat), opposée à la couche séparative (compartiment alimentation) comme représenté sur la figure (VII.8).

En utilisant la valeur de δ mesurée pour le bleu de méthylène ($\sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$) et les données de perméation obtenues avec la membrane (perméance à l'eau ultra pure), une mesure dynamique a été réalisée avec une solution aqueuse de bleu de méthylène (MB) de concentration $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et une pression transmembranaire de 1,2 bar. Il est ainsi attendu que toutes les molécules de MB traversant la membrane soient dégradées.

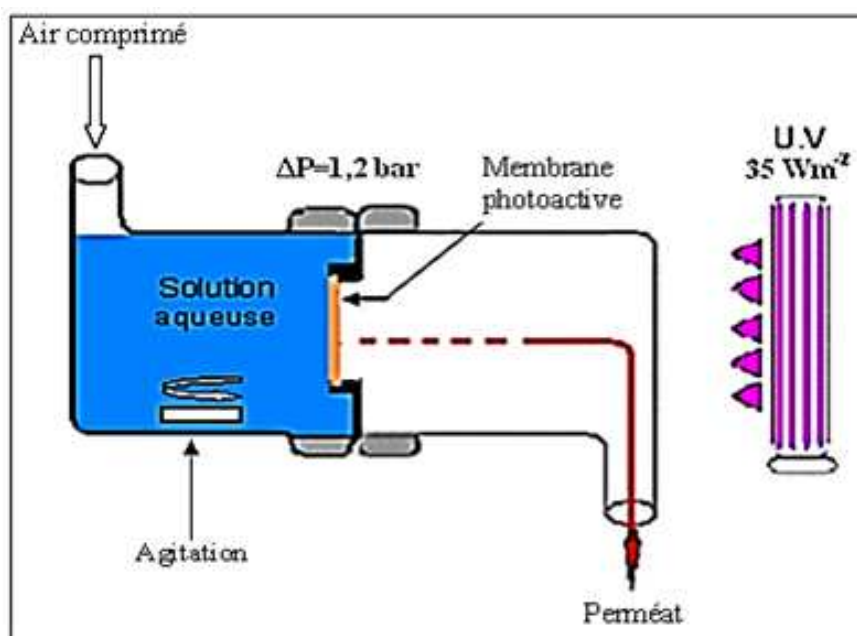


Figure VII.8 : Configuration de la cellule de diffusion utilisée pour tester l'efficacité photocatalytique de la membrane de dioxyde de titane.

Les analyses chimiques du perméat montrent que seulement 10 % de la teneur en bleu de méthylène dans la solution d'alimentation reste dans le perméat. Ce résultat est plutôt bon si l'on prend en compte les incertitudes sur l'estimation de δ et la possible présence de défauts pour la membrane ou pour l'étanchéité de la cellule.

VII.3. Performances séparatives de la membrane B-450

On utilise la même configuration de la cellule utilisée pour tester l'efficacité photocatalytique de la membrane B-450, pour les mesures de la performance séparative de la membrane pour réaliser la perméation d'une solution aqueuse contenant des macromolécules organiques de type Dextran (D-1390) de masse molaire moyenne = 72600 Dalton d'une concentration massique de un (1) g.L^{-1} , et une pression transmembranaire de 1,2 bar (figure VII.9).

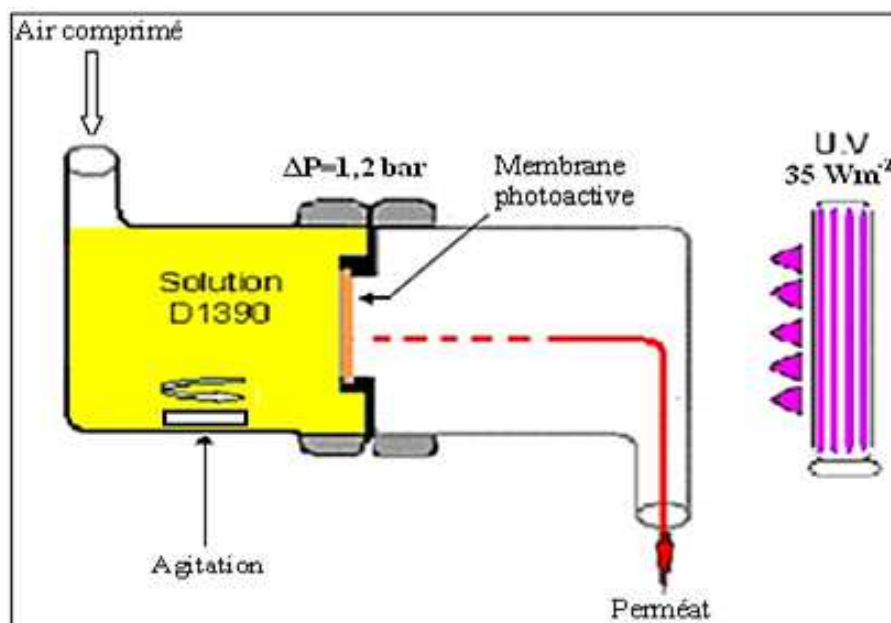


Figure VII.9 : Configuration de la cellule de perméation utilisée pour tester des performances séparatives de la membrane.

L'analyse des perméats issus de la filtration membranaire permet la détermination de la teneur relative correspond au rapport de la concentration en soluté mesurée dans le perméat sur la concentration en soluté dans la solution d'alimentation. Une teneur relative en soluté d'ordre de 5% dans le perméat est ainsi attendue par la filtration d'une membrane (B-450) ayant un seuil de coupure de l'ordre de 50 kDalton.

Le résumé des performances séparatives et photocatalytiques de la membrane en conditions dynamiques est présenté sur la figure (VII.10).

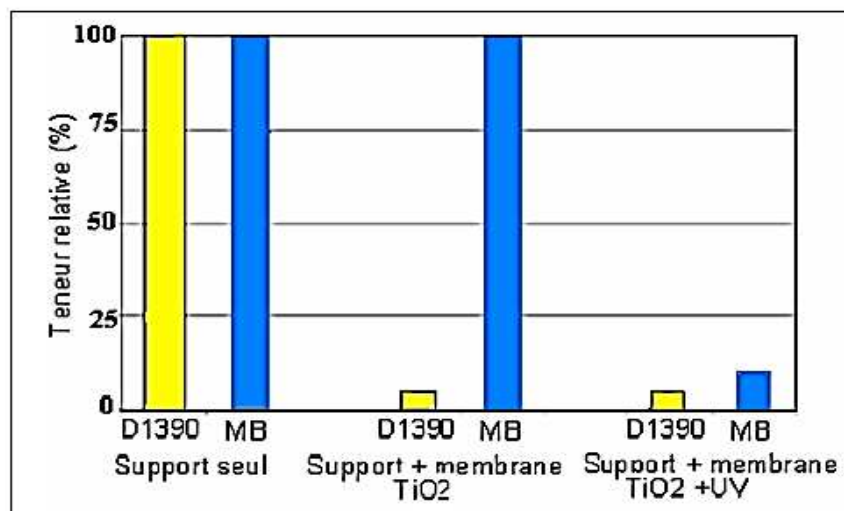


Figure VII.10 : Performances séparatives et photocatalytiques de la membrane en conditions dynamiques.

VII.4. Couplage direct de séparation et dégradation membranaire

Le couplage direct de la séparation et de la dégradation photocatalytique grâce à l'utilisation de membranes photocatalytiques est une voie très attractive^[2,5]. Ce couplage peut par exemple permettre de résoudre le problème du colmatage des membranes par des macromolécules organiques adsorbées sur la surface filtrante. Un second exemple concerne la possibilité de photodégrader des petites molécules organiques telles que le phénol, dont la rétention est très difficile par filtration membranaire.

VII.4.1. Dispositif expérimental pour membrane plane

Les essais réalisés en condition dynamique (perméation de solution sous l'effet d'une pression transmembranaire) ont permis de vérifier la pertinence des valeurs de δ et leur intérêt pour le dimensionnement de dispositifs.

Sur la base de ces premiers résultats, nous avons conçu et réalisé au niveau de l'Institut Européen des Membranes (IEM-Montpellier), un module de filtration spécifique, permettant le couplage photocatalyse-ultrafiltration avec une membrane plane et pouvant être monté sur la boucle du pilote précédemment utilisé pour les mesures sur les membranes tubulaires (figure VII.11). Ce pilote a été aussi perfectionné et adapté aux différents dispositifs (dispositif à membrane plane ou tubulaire).

Le dispositif à membrane plane (module de filtration spécifique) est constitué d'une cellule comportant un compartiment d'alimentation et un autre de perméat séparés par un système comportant la membrane plane, le compartiment perméat et doté d'un hublot en verre borosilicaté transparent permettant le passage des irradiations UV.

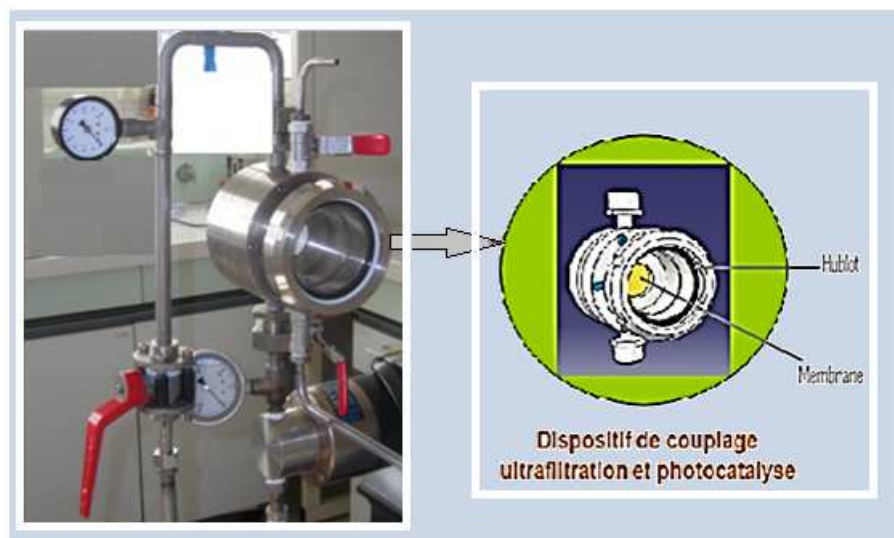


Figure VII.11 : Module spécialement conçu pour le couplage photocatalyse-ultrafiltration avec une membrane plane (M) et un hublot (H) en verre borosilicaté transparent aux UV.

VII.4.2. Mesures de la performance photocatalytique de la membrane

Des expériences ont été menées avec une solution aqueuse de phénol tant sous irradiation UV artificielle que sous rayonnement solaire. Avec une solution aqueuse de phénol de concentration $\sim 10^{-5}$ mol L⁻¹ comme liquide d'alimentation, une vitesse de circulation de 2,7 m s⁻¹ et une pression transmembranaire de 1,2 bar, la perméance mesurée est de ~ 40 L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹. En prenant une valeur médiane de δ pour le phénol de $2 \cdot 10^{-8}$ mol s⁻¹ m⁻², on peut ainsi espérer observer une décroissance de la concentration en phénol dans le perméat de $1,5 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹.

Du fait de la faible pression transmembranaire utilisée, les essais sont réalisés sans hublot pour éviter de réduire, même faiblement, le flux de rayonnement UV reçu par la surface active de la membrane, positionnée côté perméat. Deux dispositions sont adoptées :

- dans la première, le module est vertical et les mesures réalisées avec ou sans irradiation avec la source UV d'irradiance 35 W.m⁻² (figure VII.12) ;
- dans la deuxième, le pilote est placé à l'extérieur lors d'une journée ensoleillée, avec deux configurations. Dans la première, le module est placé sur le même pilote de filtration en position horizontale (figure VII.13). Dans la deuxième configuration

de cette disposition, le dispositif de couplage (filtration+ photocatalyse) est orienté à 45° et tourné vers le sud.



Figure VII.12 : Pilote de (filtration+ photocatalyse), en vertical



Figure VII.13 : Pilote de (filtration+ photocatalyse), en horizontal

Dans cette étude, on s'intéressera à cette dernière configuration qui a donné les meilleures performances. L'irradiance mesurée pour le rayonnement solaire avec un radiomètre est de 45 W.m^{-2} . Les mesures sont réalisées avec ou sans rayonnement solaire sur la membrane.

Les concentrations en phénol déterminées dans le perméat sont reportées dans le tableau (VII.2).

Tableau VII.2 : Concentrations en phénol dans le perméat

C_0	C_{PV}	C_{UV}	$C_{PV} - C_{UV}$	C_{PI}	C_{SI}	$C_{PI} - C_{SI}$
$9,8 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,4$	$8,2 \pm 0,4$	$6,2 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,6$

où :

C_0 (10^{-6} mol.L⁻¹) : Concentration en phénol, dans la solution d'alimentation;

C_{PV} (10^{-6} mol.L⁻¹) : Concentration dans le perméat sans irradiation et la cellule verticale;

C_{UV} (10^{-6} mol.L⁻¹) : Concentration dans le perméat avec source UV et la cellule verticale;

C_{PI} (10^{-6} mol.L⁻¹) : Concentration dans le perméat sans irradiation et la cellule inclinée;

C_{SI} (10^{-6} mol.L⁻¹) : Concentration dans le perméat avec irradiation solaire et la cellule inclinée.

Les décroissances de concentration en phénol observées avec irradiation par la lampe UV ou par le soleil, sont bien du même ordre de grandeur que celles attendues à partir de la valeur de δ mesurée en conditions statiques.

Conclusion

Une méthode simple et robuste a été développée permettant de préparer des membranes d'ultrafiltration photocatalytiques à partir d'un hydrosol commercial de dioxyde de titane et de supports en alumine. Les performances des membranes sont mesurées en termes de séparation et de photocatalyse. L'efficacité photocatalytique pour la photodégradation d'un colorant organique de référence, le bleu de méthylène et d'un polluant organique de l'eau, le phénol est également quantifiée.

Un module permettant le couplage filtration-photocatalyse a été conçu et monté sur un pilote membranaire. Les premières expériences menées avec une solution aqueuse de phénol, tant sous irradiation UV artificielle que sous irradiation solaire, démontrent la validité du concept et la pertinence du paramètre δ , quantité détruite par unité de temps et unité d'aire de la surface membranaire, déterminée par des mesures statiques.

Bibliographie du chapitre VII

- [1] BOSC F., 2004, Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques à base de TiO₂ anatase, Thèse, Université Montpellier 2, France.
- [2] BOSC F., AYRAL A., GUIZARD C., 2005, Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions, *J. Memb. Sci.* 265, 13.
- [3] DJAFER L., AYRAL A., OUAGUED A., 2010, Robust synthesis and performance of a titania-based ultrafiltration membrane with photocatalytic properties, *Separation and Purification Technology* 75, 198.
- [4] FUJISHIMA A., HASHIMOTO K., WATANABE T., 2001, *TiO₂ Photocatalysis, fundamentals and applications*, BKC Inc., Tokyo.
- [5] NASZALYI L., BOSC F., EL MANSOURI A., VAN DER LEE A., COT D., HORVOLGYI Z., AYRAL A., 2008, Sol-gel-derived mesoporous SiO₂/ZnO active coating and development of multifunctional ceramic membranes, *Separation and Purification Technology* 59, 304.
- [6] POULOPOULOS S.G., ARVANITAKIS F., PHILIPPOPOULOS C.J., 2006, Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide, *Journal of Hazardous Materials B* 129, 64.
- [7] RAJESHWAR K., 1995, Photoelectrochemistry and the Environment, *Journal of Applied Electrochemistry*; 25, 1067.



Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif principal l'étude d'un système autonome pour le traitement des eaux usées par les techniques membranaires : membranes à effet photocatalytiques à base de TiO_2 .

L'étude théorique et bibliographique qui avait, entre autre, comme objectif de présenter un rappel sur la photochimie et les principes généraux de la photocatalyse, ainsi que, les facteurs influençant la cinétique de photodégradation, a mis en évidence :

- l'intérêt de l'utilisation du TiO_2 comme photocatalyseur ainsi que les limitations pour son utilisation en lumière solaire.
- La littérature indique que c'est la forme cristalline anatase à l'état nanocristallin qui présente les propriétés photocatalytiques les plus attractives.
- Cette technique semble aussi bien adaptée à l'utilisation à l'intérieur des lieux fermés, comme pour la désodorisation ou la désinfection que pour des applications aux milieux extérieurs.

Toutefois, il apparaît qu'elle n'est industriellement rentable qu'à partir du moment où le catalyseur est supporté, en évitant ainsi des étapes supplémentaires pour la récupération du photocatalyseur dans le traitement d'effluents liquides.

L'étude des procédés membranaires, de leurs caractéristiques ainsi que de la technologie qui leur est associée a permis de souligner les efforts poursuivis pour élaborer une membrane optimisée vis-à-vis des différentes fonctions demandées qui conduisent à la sélection de différents matériaux, structures et géométries.

Les membranes organiques et minérales sont aujourd'hui présentes dans de très nombreux domaines d'application. Leur utilisation devrait encore croître dans les années à venir, grâce à une meilleure connaissance, chez les industriels, de l'existence de cette technologie, mais aussi à cause de normes d'utilisation ou de rejet

de plus en plus drastiques, conduisant ceux-ci vers le « zéro rejet » et la valorisation du retraitement.

L'évolution moyenne du marché des membranes est estimée à 7-10 % par an. Elle est facilitée par la diminution des prix des modules à membranes organiques d'un facteur 2 à 5 sur les 25 dernières années et des membranes organiques d'osmose inverse d'un facteur 10 sur la même période. Les avancées techniques ont permis de réduire les consommations d'énergie de 25 % en dix ans (turbine Pelton, échangeur de pression, agencement de modules).

Dans le but d'introduire le concept du couplage séparation-réaction, et après avoir rappelé quelques généralités sur les réacteurs catalytiques à membranes, nous avons présenté l'état de l'art sur les réacteurs photocatalytiques ce qui a permis de souligner que :

- Le positionnement relatif de la membrane et du catalyseur au sein du réacteur est un facteur très important pouvant influencer fortement les rendements de la réaction considérée.
- Jusqu'à présent, la majeure partie des réacteurs photocatalytiques fonctionne principalement, avec des suspensions de TiO_2 , et encore peu de montages fonctionnent avec des photocatalyseurs supportés.
- De par leurs propriétés intrinsèques, les possibilités de contrôle de leur texture poreuse, et la grande variété de mises en forme et configurations possibles, les membranes céramiques peuvent être utilisées pour des fonctions additionnelles à la séparation, en particulier pour les applications couplant séparation et catalyse.

Un très petit nombre d'équipes de recherches essaie actuellement de développer les systèmes de couplage direct séparation – photodégradation. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons au développement d'un système de couplage direct séparation – photodégradation.

La compréhension des mécanismes de formation des couches minces par la méthode sol-gel se révèle nécessaire à l'obtention de structures de haute qualité. Parmi ces mécanismes et ces facteurs :

- la synthèse des solutions,
- l'élaboration de couches minces en dioxyde de titane à partir d'un sol d'anatase commercial,
- les méthodes de dépôt (trempage-tirage, engobage ou par centrifugation) adaptés aux substrats utilisés (plan ou tubulaire, céramique ou en acier),
- le rôle du séchage et des traitements thermiques,

A partir de ces constatations et résultats, nous avons procédé :

- dans un premier temps à la préparation du sol de dépôt à partir des sols commerciaux pour l'élaboration d'une couche membranaire à base de TiO_2 .
- à l'analyse thermique (ATG, ATD) sur les poudres issues de la solution de dépôt. Ceci nous a permis de réaliser un programme de traitement thermique pour les différentes membranes et leurs poudres équivalentes.
- à l'étude de différents paramètres d'optimisation de synthèse et de dépôt par les méthodes de dip-coating et slip-casting sur support, plan et tubulaire respectivement, pour aboutir à des couches intermédiaires ou actives sans défaut de structure.

Nous avons montré que la méthode développée, dans ce travail, permettait de préparer, de façon reproductible, des membranes photocatalytiques à partir d'un hydrosol commercial de dioxyde de titane.

Au travers des différentes expériences réalisées, nous avons mis en évidence l'activité photocatalytique des différents matériaux synthétisés pour la photodégradation de deux composés organiques modèles.

La photoactivité des matériaux issus d'un sol commercial basique à base de TiO_2 est comparable à celle de la poudre de référence P25. Les résultats obtenus montrent, également, que :

- l'efficacité pour la photodégradation d'un colorant organique de référence, (le bleu de méthylène) est meilleure que pour le phénol qui est considéré comme modèle de polluant organique de l'eau.

- pour chacune des deux molécules, l'optimum de température de traitement thermique est différent : 650 °C pour le bleu de méthylène et 750 °C pour le phénol.
- l'activité d'un matériau était comparable qu'il soit sous forme de poudre, ou déposé en couche mince (à partir des essais sur le bleu de méthylène).

Au cours de notre travail expérimental, nous avons montré que les couches minces d'anatase synthétisées à partir d'un sol commercial de TiO₂ déposées sur des supports de texture poreuse en alumine sont bien des membranes d'ultrafiltration.

La valeur de la perméabilité intrinsèque pour la membrane B ainsi calculée, est bien du même ordre de grandeur que la valeur mesurée. L'accord est donc bon entre la valeur mesurée et la valeur calculée ce qui confirme notamment la faible infiltration de la solution de dépôt dans le support poreux au moment du dépôt.

Nous avons aussi testé ces couches en conditions dynamiques, avec notamment des essais préliminaires de couplage direct séparation membranaire et photodégradation.

Un module permettant le couplage filtration-photocatalyse a été conçu et monté sur un pilote membranaire. Les premières expériences menées avec une solution aqueuse de phénol, tant sous irradiation UV artificielle que sous irradiation solaire, démontrent la validité du concept et la pertinence du paramètre δ , quantité détruite par unité de temps et unité d'aire de la surface membranaire, déterminé par des mesures statiques.

Il semble important de pouvoir tester le système couplés filtration-photocatalyse en milieux réels comme par exemple, dans le traitement d'eaux usées contenant des composés organiques volatils non retenus par la membrane mais dégradables par photo-oxydation.

Des travaux restent également à mener sur la conception des systèmes couplés, en particulier sur leurs dimensions, avec l'utilisation de support céramiques à propriétés séparatives en matériaux locaux et de TiO₂ dopé afin de rapprocher son gap du visible pour une dégradation photocatalytique d'efficacité augmentée en lumière naturelle.