

LA PHOTOCATALYSE, UNE TECHNIQUE PROMETTEUSE EN ÉMERGENCE

L'air que nous respirons une quinzaine de fois par minute, souvent sans y prêter attention, est indispensable à notre vie. Il fait partie de notre environnement que nous désirons le plus parfait possible, en n'ayant pas toujours conscience que nous sommes les acteurs de sa dégradation. La réalité est malheureusement souvent moins idyllique que nos aspirations et l'air pur de nos montagnes ou de nos campagnes fait maintenant rêver le citadin. En effet, si on excepte quelques phénomènes naturels (éruptions volcaniques, feux de forêts, processus de fermentations...), la dégradation de l'air est le résultat des activités anthropiques et les polluants émis sont nombreux, avec pour certains des risques sanitaires avérés. Sans vouloir en faire une liste exhaustive, il est possible de citer :

➤ Les dioxines et les produits organiques persistants apparentés dont la seule évocation suffit à faire trembler les populations. Le législateur a, dans ce cas, pris des mesures très précises de réduction à l'émission des incinérateurs et, à la fin de cette année, le parc français des usines de traitement thermique des déchets ne rejettera que quelques dizaines de grammes par an de ces

substances, c'est-à-dire une quantité aussi faible que les rejets issus de l'usage domestique du bois de chauffage.

- Les gaz acides (NO, NO_x, SO₂) et l'ozone, issus principalement de la circulation routière et de quelques industries lourdes. Souvent impliqués dans des symptômes respiratoires, ces composés sont mesurés en permanence par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air et malgré de réels progrès industriels comme les pots catalytiques, les valeurs maximales dépassent les maxima tolérables pour la santé en période critique (températures élevées et absence de flux d'air importants). Ces pics de pollution obligent d'ailleurs les préfets à prendre des mesures réglementaires contraignantes, certains jours critiques, pour diminuer la circulation automobile.
- Les composés organiques volatils (COV), c'est-à-dire les solvants, les hydrocarbures, les vecteurs d'aérosols... émis par de nombreuses activités industrielles et domestiques. Les principales sources polluantes sont la peinture, le nettoyage, les industries de l'encre et des vernis. Le traitement des rejets est souvent rendu obligatoire

pour ne pas dépasser un flux annuel autorisé.

➤ Les odeurs.

Même si le risque sanitaire est faible ou inexistant, elles peuvent être très gênantes pour les populations avoisinantes. Elles proviennent principalement des élevages (stockage des déjections animales), des industries du déchet (équarissage, compostage, stations d'épuration...) et des industries agro-alimentaires.

La loi sur l'air de décembre 1996 qui met en avant « un droit reconnu à chacun de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé » est sans doute à l'origine du durcissement des diverses réglementations qui conduisent à la nécessité de mettre en œuvre des traitements efficaces. Ceux-ci, axés principalement sur les sources canalisées, prennent en compte deux paramètres essentiels, le débit (m³.h⁻¹) et la concentration en composés polluants (µg ou mg ou g.m⁻³).

Les traitements sont nombreux : incinération, condensation, absorption avec ou sans réaction chimique, adsorption, dégradation biologique et photocatalyse... Le traitement idéal, s'il existe, serait celui qui consomme le moins de produits, le moins d'énergie et qui ne rejetterait rien de nocif dans l'environnement.

Dans ce cadre de contraintes, la photocatalyse bénéficie de nombreux atouts : elle ne nécessite pas de co-produits, demande peu d'énergie et minimise les rejets secondaires car c'est un procédé d'oxydation qui permet d'obtenir une excellente minéralisation des polluants. En revanche, comme le montre la figure 1, son application reste limitée à des débits et des concentrations en polluants plutôt faibles. Longtemps considérée comme un procédé de laboratoire, la photocatalyse bénéficie des récentes avancées technologiques dues à un effort de recherche soutenu au cours de ces dix dernières années, qui lui ont permis de se développer à l'échelle industrielle avec des applications de plus en plus nombreuses.

Le principe de la photocatalyse

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur, celui le plus souvent utilisé étant le dioxyde de titane (TiO₂). On peut, de manière succincte, schématiser le processus en trois étapes successives (figure 2) :

Production de paires - électron / lacune positive

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite. S'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors création d'un trou positif (h⁺) au niveau de la bande de valence, et libération d'un électron (e⁻) dans la bande de conduction, (1).

Séparation des électrons et des lacunes

La durée de vie des paires (e⁻/h⁺) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne

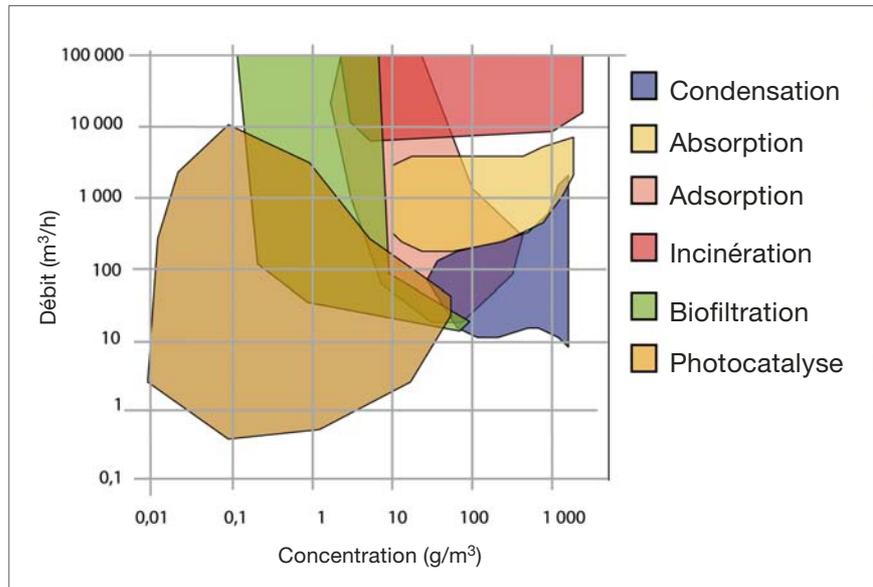


Figure 1.

d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée ; ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires (irrégularités de structure ou molécules adsorbées) [Hoffmann *et al.*, 1995]. Par exemple, le piégeage des électrons se fait au niveau des sites defectueux Ti³⁺ (au lieu de Ti⁴⁺) ou des molécules d'oxygène adsorbées.

Réactions d'oxydation et de réduction

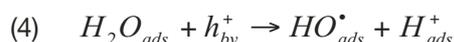
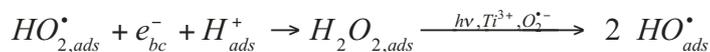
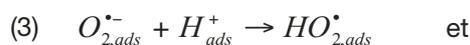
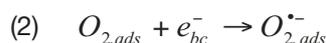
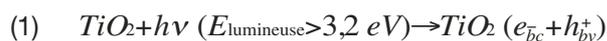
Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène adsorbé pour former le radical superoxyde : (2).

En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut amener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène [Hoffmann *et al.*, 1995] décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec Ti³⁺ ou O₂^{•-} : (3).

Les trous positifs oxydent certaines espèces adsorbées susceptibles de donner des électrons comme la vapeur d'eau ou les composés organiques [Peral *et al.*, 1997] : (4).

À leur tour, les espèces générées (OH[•], O₂^{•-}, R[•]) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser.



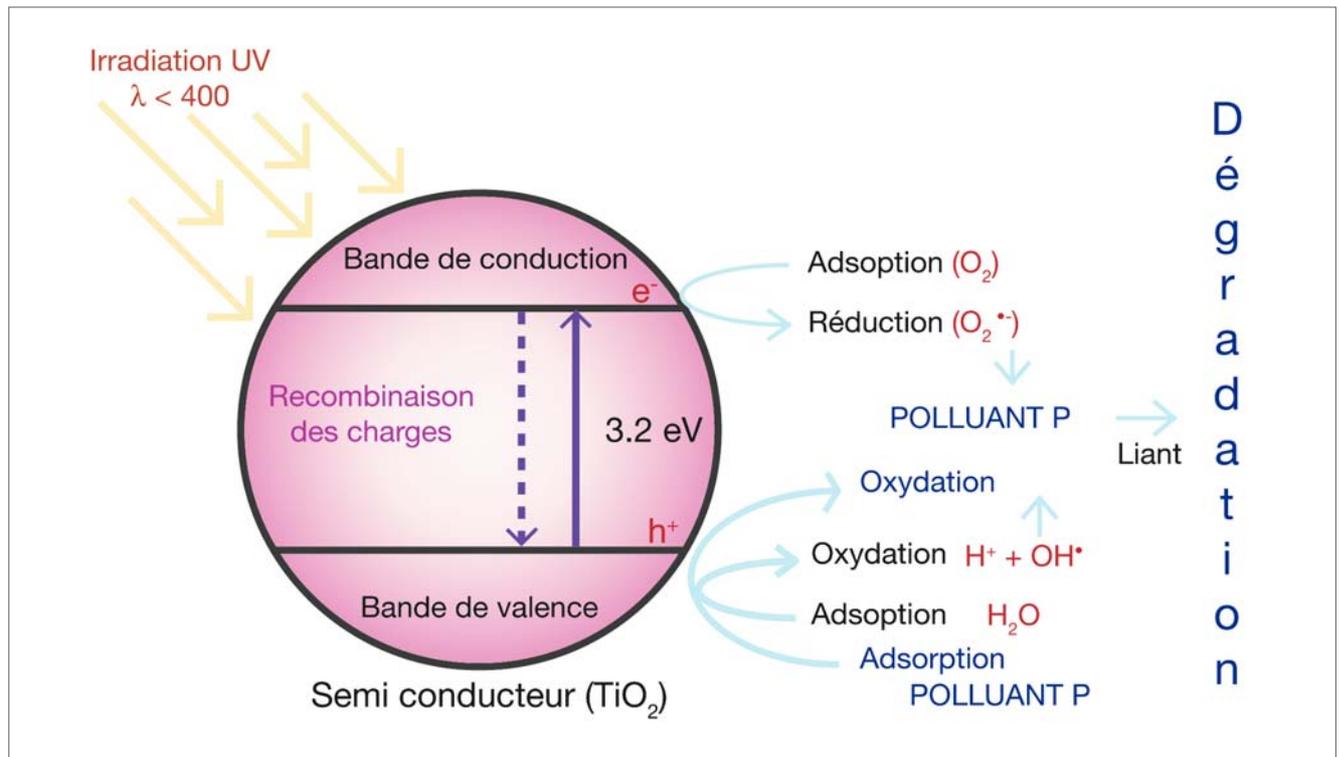


Figure 2 : Principe de la photocatalyse : le processus électronique.

Le catalyseur

Le catalyseur est au cœur du processus. Plusieurs oxydes ou sulfures semi-conducteurs ont une largeur de « bande interdite » suffisante pour permettre la photocatalyse : TiO₂, ZnO, WO₃, CdS... Toutefois, le dioxyde de titane apparaît comme le plus intéressant : il est inerte, non toxique, bon marché, et peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique. De plus, il présente des caractéristiques d'oxydoréduction avantageuses : le potentiel redox élevé de la bande de valence (+3,2 eV) favorise les transferts d'électrons des substances adsorbées vers le semi-conducteur (oxydation) et le potentiel de la bande de conduction légèrement négatif (-0,1 eV) permet de réduire les protons ou l'oxygène.

L'activité photocatalytique du TiO₂ est liée à quatre paramètres principaux : la structure cristalline, la surface spécifique, la porosité et la densité de groupements OH en surface. Ces paramètres influencent la production de paires (e^-/h^+), les

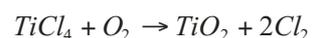
processus d'adsorption / désorption, ainsi que les réactions redox [Nguyen Dinh An, 2001].

Le TiO₂ utilisé en photocatalyse se présente sous deux formes cristallines : anatase ou rutile. La première est la forme la plus active. Les deux types de cristaux bénéficient de la même structure formée d'octaèdres de TiO₆ et ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et par les distorsions de chacun d'eux. Ces différences entraînent des caractéristiques particulières, tant au niveau de la structure électronique que de leur capacité à adsorber l'oxygène.

La longueur d'onde d'irradiation est définie par la largeur de la bande interdite. Pour la forme anatase, elle est de 3,2 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde d'irradiation : $\lambda = Nhc / \Delta E \approx 388 \text{ nm}$. Cette forme cristalline absorbe donc toutes les radiations de longueur d'onde inférieure à celle-ci (domaine de l'UV).

Le catalyseur le plus souvent cité (© Degussa P25) est préparé en général à partir de TiCl₄ selon un

procédé au chlore [Mills *et al.*, 1997]. L'oxydation se pratique dans un réacteur à flamme où l'oxygène, préchauffé vers 1000°C, et TiCl₄ sont introduits sous forme gazeuse. La réaction, exothermique, est réalisée vers 1400°C :



L'ajout d'additifs (SiCl₄ et AlCl₃) permet d'orienter la cristallisation du dioxyde de titane vers la forme anatase ou rutile [Nguyen Dinh An, 2001].

Le dioxyde de titane peut alors subir des traitements de surface spécifiques et / ou être associé à un adsorbant (silice, alumine, charbon actif, monolithe) pour améliorer l'adsorption [Nguyen Dinh An, 2001]. Des essais de dépôt de métal noble (platine, cuivre) ou de dopage de la matrice cristalline par un cation métallique (chrome III, fer III) ont été tentés pour améliorer l'activité photocatalytique [Peral *et al.*, 1997]. De ce fait, de nombreuses variétés sont aujourd'hui commercialisées : outre le Degussa P25, citons les produits de chez © Millénium : P50, P200,

P300, P500, P500 + zéolithes... avec des surfaces spécifiques pouvant atteindre 300 à 400 m².g⁻¹.

Il peut être utilisé sous forme de poudre, de grains ou déposé sur des supports à base de fibre de verre, cellulose... L'utilisation sous forme de poudre avait un inconvénient majeur, celui de nécessiter une opération supplémentaire de séparation. Ahlstrom a déposé en 1999 un brevet qui permet de disposer d'un ensemble (support + photocatalyseur) facile à intégrer dans un réacteur photocatalytique. Des matériaux mixtes comportant une couche de charbon activé sont également disponibles sur le marché (figure 3).

Les paramètres qui régissent le procédé

Le procédé est tributaire de cinq paramètres principaux. Ces paramètres sont ceux de toutes les réactions catalytiques (adsorption, réaction en phase adsorbée, désorption) sans oublier le rôle fondamental des photons.

Le rôle de la longueur d'onde

Il faut que l'énergie de la longueur d'onde soit suffisante pour provoquer le transfert de l'électron de la bande de valence à la bande de conduction ($\lambda < 388\text{nm}$). De ce fait, le procédé ne peut être efficace qu'avec un éclairage artificiel ou en utilisant une partie du spectre solaire. Dans ce cas, l'apport d'énergie

est gratuit et le procédé est adaptable à des pays en voie de développement. Des essais ont été réalisés sur la plate-forme solaire d'Almería en Espagne.

Le rôle de la concentration en phase fluide

La vitesse de la réaction augmente avec la concentration en phase fluide. Comme dans tous les phénomènes d'adsorption, il y a un équilibre fluide / solide et la quantité adsorbée en phase solide est fonction de la concentration en phase gaz. Quand tous les sites actifs du catalyseur sont occupés (concentration élevée en phase gaz), et si aucune autre limitation n'est induite (par exemple, par un autre facteur tel que le rayonnement), la vitesse devient maximale et constante. Dans le cas d'un réacteur fonctionnant en flux piston, avec un catalyseur supporté, les composés puis leurs métabolites s'adsorbent de proche en proche à la surface du catalyseur pour subir la réaction de photocatalyse : de ce fait, on peut obtenir la disparition du composé cible de départ et une minéralisation quasi totale à la sortie du réacteur.

Le rôle de la quantité de catalyseur

La vitesse globale de dégradation croît, bien entendu, avec la masse de catalyseur utilisé. Pour que le procédé soit totalement efficace, il faut

que les molécules à dégrader puissent être adsorbées à la surface du catalyseur. En pratique, pour caractériser une vitesse de dégradation, l'expression est donnée, soit par gramme, soit par m² de catalyseur. Enfin, lié au paramètre précédent, un catalyseur sera d'autant plus efficace que sa capacité d'adsorption sera élevée, cette capacité d'adsorption étant souvent liée à la surface spécifique du matériau.

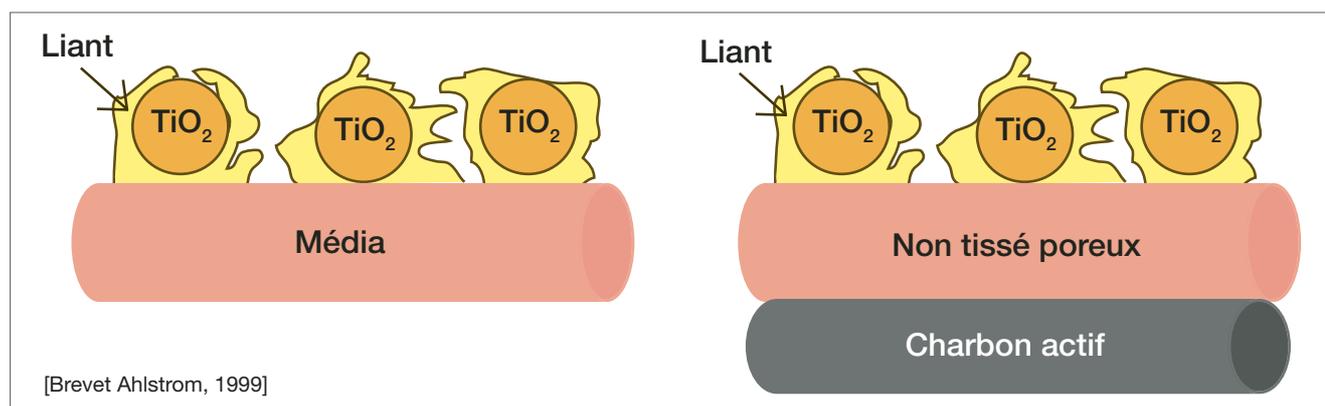
Le rôle de la température

En principe, entre 10 et 80°C, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse. En revanche, elle intervient sur l'équilibre d'adsorption et une température élevée va défavoriser l'adsorption du composé à dégrader.

Le rôle de l'intensité du rayonnement

Le photon est l'initiateur de la réaction photocatalytique. La vitesse augmente d'abord proportionnellement à l'énergie du rayonnement, puis proportionnellement à cette énergie à la puissance 0,5. Il y a toutefois, là aussi, une limite quand tous les sites reçoivent plus de photons que le nombre de réactions par unité de temps (*turn-over* du catalyseur).

La figure 4 qui est une autre représentation du processus adsorption – réaction – désorption – adsorption – réaction... montre l'influence de ces différents paramètres.



[Brevet Ahlstrom, 1999]

Figure 3 : Schéma d'un catalyseur supporté sur un média.

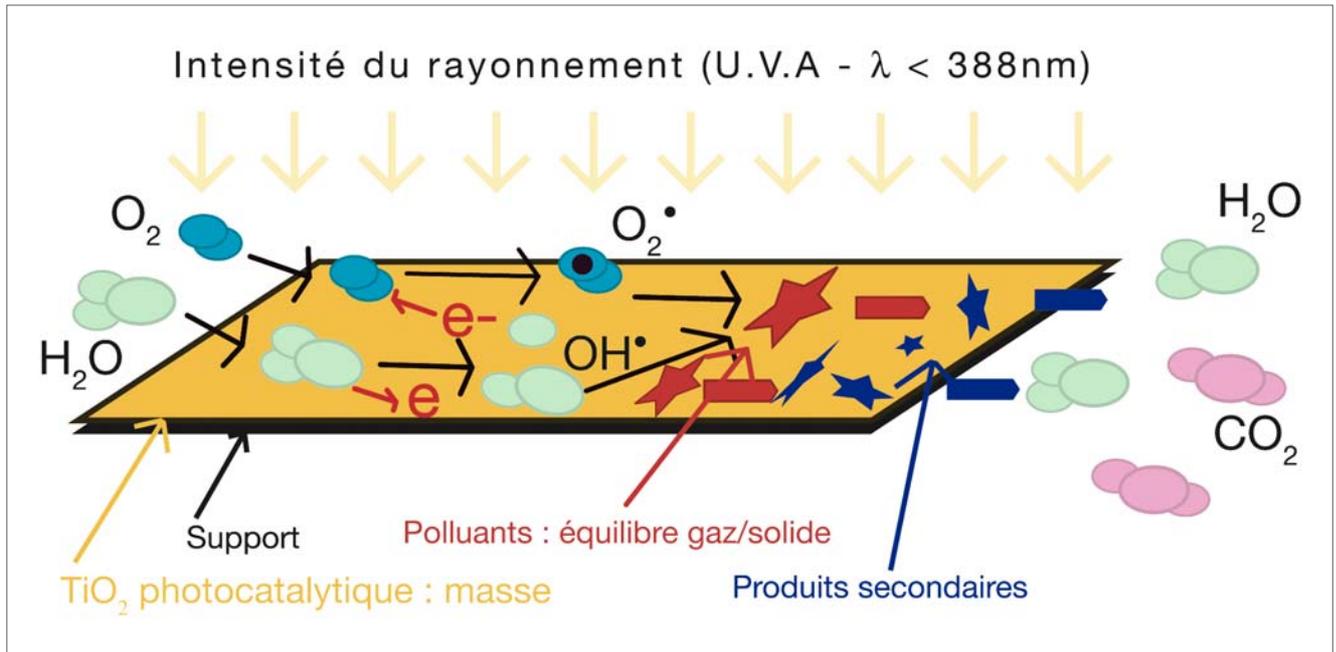


Figure 4 : Le processus et les paramètres.

Développements et applications

Les études de laboratoire, que cela soit en phase gazeuse ou aqueuse, ont montré la capacité de la photocatalyse à dégrader un très grand nombre de composés de façon à obtenir comme produits finaux principaux : le gaz carbonique, l'eau et le diazote ou les nitrates. Les produits secondaires mis le plus souvent en évidence sont de petits acides et aldéhydes pour la partie carbonée et des oxydes d'azote pour la partie azotée. Seul en phase aqueuse le cycle triazinique n'a pu être dégradé et ouvert.

Les applications industrielles commencent à être nombreuses avec deux modes de fonctionnement distincts :

➤ Un premier mode qui peut être qualifié de « passif » : le dioxyde de titane est déposé sur une surface éclairée par une lumière naturelle ou artificielle et les polluants qui se trouvent à proximité ou sur la surface sont alors détruits. On peut citer, par exemple, les verres auto-nettoyants, les carreaux de faïence ou les couvertures de bassins de stockage d'effluents nauséabonds. La figure 5 montre le schéma d'un bassin anaérobie [margine (résidu de fabrication d'huile d'olive) d'une industrie

agroalimentaire fabricant de l'huile d'olives] qui dégage des composés malodorants. La photo de gauche montre la margine avant traitement et la photo de droite, la margine couverte. Cette couverture est composée d'une double couche charbon actif + dioxyde de titane. Les gaz odorants, d'abord piégés par le charbon, diffusent jusqu'à la surface pour y être dégradés par la photocatalyse induite par le rayonnement solaire. Des réalisations du même type ont été également installées sur la lagune de Mèze (Languedoc), sur des fosses contenant des déjections animales et sur des fosses de fermentations anaérobies.

➤ Un deuxième mode pouvant être qualifié de « dynamique » a été conçu avec un réacteur de photocatalyse. Les gaz chargés de polluants organiques passent devant une surface photocatalytique éclairée (système léchant). Les polluants sont adsorbés et dégradés. Le procédé s'applique pour des effluents gazeux ne contenant que quelques mg.m⁻³ de polluants. Les temps de contact sont inférieurs à la seconde et pour donner un ordre de grandeur de l'installation, il est nécessaire d'avoir entre 5 et 10 m² de

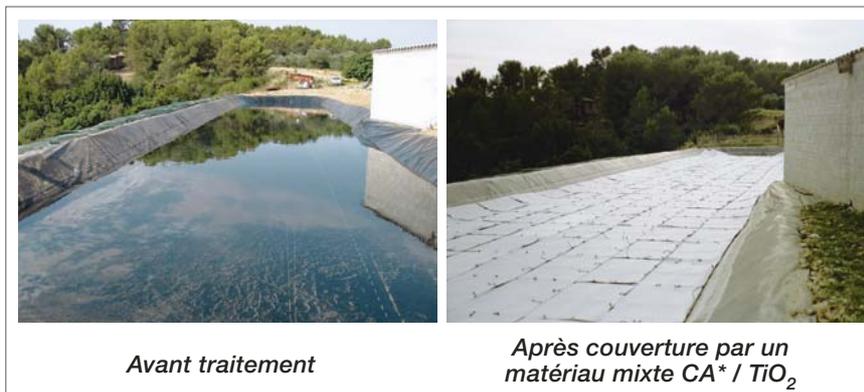


Figure 5 : Utilisation de la photocatalyse en traitement passif dans une industrie agroalimentaire.

dioxyde de titane sur le support pour traiter un débit de 1000 m³.h⁻¹.

Des essais ont été réalisés sur des effluents gazeux présents dans les bâtiments d'élevage qui posent un problème crucial à résoudre, celui des poussières. Des applications ont été réalisées pour traiter l'air intérieur (des habitations ou des ateliers professionnels...) ou des atmosphères particulières, telles que les caves à vin (notamment certains chloroanisoles présents dans l'air des caves et à l'origine du « goût de bouchon »). La figure 6 montre une installation capable de traiter quelques milliers de m³.h⁻¹.

Une autre alternative serait d'utiliser un système dit « traversant » ; le gaz à traiter passant au travers du média catalytique. Deux problèmes surgissent dans une telle configuration : d'abord la perte de charge, et en second lieu la difficulté de concevoir, dans ce cas, un réacteur proche du flux piston.

Les applications potentielles sont nombreuses et les développements industriels sont en cours. Sachant que la photocatalyse est susceptible d'avoir une activité anti-bactérienne, on mesure l'étendue des applications, dont certaines sont

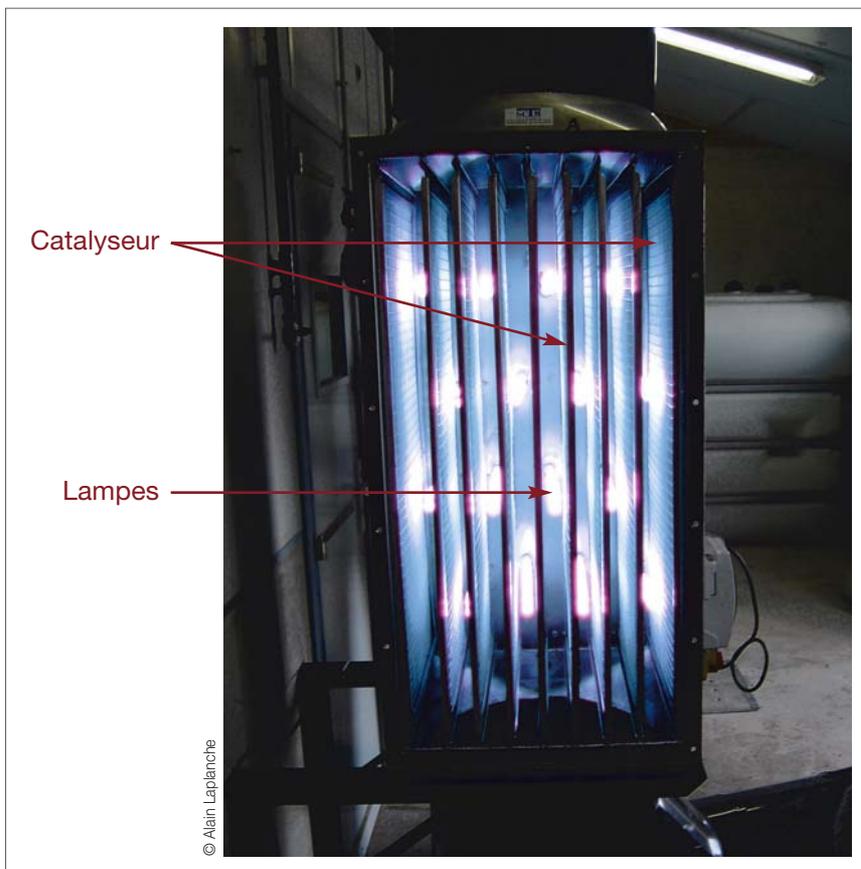


Figure 6 : Système « léchant » permettant de traiter jusqu'à 3000 m³.h⁻¹.

reprises dans le tableau 1. De plus, de par sa capacité à traiter des effluents peu concentrés, la photocatalyse peut devenir une technique

qui, combinée au charbon actif, est bien adaptée pour des traitements de finition. Par rapport au charbon actif, avec lequel il y a un simple

Domaines d'application de la photocatalyse					
Traitement de l'air			Traitement de l'eau		
Odeurs	Contaminants	Désinfection	Émanation de gaz	Eaux pures	Eaux usées
Réfrigérateurs	Air intérieur	Laboratoires	Lagunes	Électronique	Station d'épuration
Déjections	Caves à vin	Hopitaux	Fosses de stockage	Pharmacie	Eaux de rejet de l'industrie
Bâtiments d'élevage	Hopitaux	Chambres stériles		Eaux potables	
Habitacles de voitures, avions...					

Tableau 1 : les domaines d'application de la photocatalyse.

transfert de pollution, elle présente le grand avantage de permettre la minéralisation totale du ou des polluants.

Mais des progrès technologiques sont encore à réaliser en vue de développer les applications :

➤ Progrès sur les lampes : elles doivent gagner en puissance énergétique, de façon à minimiser la taille du réacteur et à permettre des écoulements en régime turbulent. Dans un réacteur de type léchant, il est utile, pour cela, de minimiser l'espace entre deux couches de catalyseur.

➤ Progrès sur le système catalytique (matériau + support) : le matériau utilisé doit avoir une grande surface spécifique avec un poids de matériau actif par m² de support, le plus élevé possible.

Par ailleurs, il faudra chercher à baisser l'énergie nécessaire à l'obtention du processus photocatalytique pour pouvoir travailler efficacement dans le domaine du visible et mieux utiliser ainsi le rayonnement solaire.

➤ Progrès sur la configuration des réacteurs : ce point est lié aux lampes et à la manière d'amener l'énergie à la surface du matériau catalytique.

Conclusion

Ces quelques pages ont cherché à illustrer comment, à partir de résultats de laboratoire, s'est effectué le passage à des configurations industrielles. La photocatalyse est une vraie technologie en devenir, avec des recherches et des applications réparties dans le monde entier. Longtemps en émergence dans un pays comme le Japon, son

développement semble exponentiel. En France, Ecrin Traitement de l'air et des nuisances olfactives (Tano), a largement participé à l'émergence d'un pôle actif qui regroupe des laboratoires publics et universitaires, des fabricants de matériaux photocatalytiques, des équipementiers et des utilisateurs. Grâce à Ecrin Tano, des relations ont été créées pour faire avancer la recherche au service de l'environnement et dans le souci d'un développement durable.

Alain Laplanche

École supérieure de chimie de

Rennes

Conseiller scientifique de Ecrin Tano

Contact : Nane Pehuet

Tél. 01 42 79 51 02

pehuet@ecrin.asso.fr



En complément de ce dossier vous trouverez une synthèse documentaire réalisée par l'Inist à cette adresse : <http://www.inist.fr/ecrin>