

## Chapitre III : Photodégradation de molécules organiques par le TiO<sub>2</sub> supporté sur de la fibre de verre.

<b>III.1- Généralités sur les catalyseurs supportés</b>	p 104
III.1.1- Introduction	p 104
III.1.2- Choix de la méthode de préparation	p 106
a- Catalyseurs fixé après synthèse	p 106
b- Catalyseur généré <i>in-situ</i>	p 107
III.1.3- Choix du support	p 109
a- Les supports en verre	p 109
b- Supports autres que le verre	p 114
III.1.4- Conclusion	p 115
<b>III.2- Préparation de catalyseur supporté à partir de TiO<sub>2</sub> DEGUSSA P25 (méthode Saint-Gobain)</b>	 p 116
III.2.1- Méthode opératoire	p 116
III.2.2- Caractérisation du dépôt de TiO <sub>2</sub> P25	p 117
III.2.3- Evaluation de l'activité photocatalytique	p 118
<b>III.3- Préparation de catalyseur supporté à partir de TiO<sub>2</sub> sol-gel</b>	p 121
III.3.1- Méthode opératoirePréparation	p 121
III.3.2- Caractérisation du dépôt de TiO <sub>2</sub> sol-gel	p 123
III.3.3- Evaluation de l'activité photocatalytique du TiO <sub>2</sub> supporté	p 124
a- Tests au laboratoire sous rayonnement artificiel	p 124
b- Tests à la Plateforme Solaire d'Almería (Espagne) sous rayonnement solaire	 p 125
<b>III.4- Conclusion</b>	p 128

### III.1- Généralités sur les catalyseurs supportés

L'utilisation du  $\text{TiO}_2$  en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du  $\text{TiO}_2$ . La taille des particules de  $\text{TiO}_2$  étant de l'ordre de 50 nm, le prix requis pour la séparation rend le procédé difficilement rentable à grande échelle. En effet, l'économie obtenue par l'énergie solaire (en principe gratuite) ne compense pas les surcoûts occasionnés par la filtration du catalyseur<sup>1</sup>. La décantation pourrait être une solution mais cela suppose l'utilisation d'énormes réservoirs pour le stockage de la suspension et une utilisation différée de l'eau traitée.

Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. Des travaux ont été réalisés ces dernières années entraînant d'une part l'utilisation de supports très variés (gel de silice, fibres optiques en quartz, fibre de verre, billes de verre, céramiques, ...) et d'autre part le développement des méthodes de dépôt du catalyseur<sup>2</sup>.

#### III.1.1- Introduction

On a pu constater qu'un bon support pour le dioxyde de titane doit avoir les propriétés<sup>1</sup> suivantes :

- être transparent aux U.V. ;
- favoriser des liaisons physico-chimiques fortes avec les particules du catalyseur sans avoir d'effet négatif sur la réactivité ;
- avoir une grande surface spécifique ;
- avoir une bonne capacité à adsorber les composés organiques pour être dégradé
- avoir une configuration physique favorisant la séparation solide/eau traitée ;
- faciliter le processus de transfert de masse ;
- être chimiquement inerte.

Plusieurs substrats ont été proposés comme support de catalyseur pour le traitement photocatalytique de l'eau. La plupart des supports sont à base de silice sous forme de plaque de verre, de granulés ou de gel. D'autres études ont été réalisées avec de la fibre optique en quartz, de la fibre de verre, des billes de verre, etc... Des matériaux composites, tels que des

céramiques sous forme de membranes, des monolithes, des zéolithes ou des films en polyéthylène ont également été étudiés.

Concernant le dépôt, les deux conditions suivantes sont impératives :

- il doit y avoir une bonne adhérence catalyseur/support ;
- le processus de fixation du catalyseur ne doit pas perturber l'activité photocatalytique.

La première qualité est essentielle, la jonction catalyseur/support doit résister à la fatigue engendrée par les interactions fluide/particules au sein du réacteur sous peine d'avoir un détachement des particules du support. En d'autres termes, le matériau support/catalyseur doit résister à une certaine abrasion de l'eau qui circule dans le réacteur.

Lorsqu'on essaye de fixer le dioxyde de titane sur un support, l'activité photocatalytique peut être affectée par plusieurs facteurs :

- le changement de la bande GAP de  $\text{TiO}_2$  par des liaisons chimiques avec le support et/ou par la taille des particules du film ;
- une altération de la structure cristalline du catalyseur, due au traitement thermique pour le fixer ;
- une diminution de la surface spécifique du catalyseur par formation d'agglomérats, de liaisons avec le support et aussi à cause du traitement thermique ;
- le catalyseur est caché dans les pores du support où les radiations ne peuvent pénétrer.

Deux grandes voies ont été explorées pour fixer  $\text{TiO}_2$  sur différents supports. La première consiste à fixer le catalyseur après l'avoir synthétisé. La seconde consiste à générer le catalyseur *in-situ* par un processus sol-gel que nous avons déjà largement décrit dans le chapitre II. Dans les paragraphes suivants, nous allons faire un rapide survol à l'aide d'exemples tirés de la bibliographie sur, d'une part les procédés de préparation de photocatalyseurs supportés et d'autre part sur le choix des supports.

### III.1.2- Choix de la méthode de préparation

#### a- Catalyseur fixé après synthèse

Cette méthode de préparation de catalyseur supporté consiste à fixer le  $\text{TiO}_2$  (généralement commercial), dont les propriétés physico-chimiques sont parfaitement déterminées, directement sur le support.

Le schéma classique pour ce procédé peut être décrit comme suit<sup>4</sup> :

- mélange intime ou contact entre la suspension de  $\text{TiO}_2$  et le support ;
- filtration, évaporation ou séparation solide-liquide ;
- lavage et adhésion du catalyseur au support par chauffage ;
- lavage du catalyseur supporté ;
- séchage ;
- calcination à la température appropriée.

L'utilisation de cette méthode de synthèse ne permet pas de connaître précisément les liaisons support/catalyseur. Des interactions électrostatiques sont probables<sup>2</sup> mais il est également possible que des liaisons chimiques faibles se créent.

Une étude réalisée par Siffert et Metzger<sup>5</sup> concernant le dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur fibre de coton a permis de mettre en évidence des forces attractives de Van der Waals qui forment des agrégats de catalyseur. Au contraire, avec des fibres plus petites que le coton, les forces électrostatiques sont prédominantes et les particules sont attachées individuellement.

Quelques modifications ont été étudiées comme, par exemple, l'utilisation de 2-isopropanol comme solvant de suspension pour la fixation sur quartz<sup>6</sup>. La raison de l'utilisation de l'alcool est sa grande volatilité par rapport à l'eau lors de l'évaporation du solvant. Les auteurs obtiennent une bonne stabilité et une activité photocatalytique acceptable pour le catalyseur supporté.

Jackson<sup>7</sup> et coll. ont introduit des silanes dans la synthèse de catalyseur supporté. Dans le but de nettoyer la mer des rejets d'hydrocarbures, ils ont utilisé du triéthoxysilane pour créer des liaisons entre le catalyseur (la poudre de dioxyde de titane) et les supports (verres

borosilicatés ou aluminosilicatés). Le silane semble créer des liaisons entre les groupements hydroxyles du catalyseur et du support. Pour synthétiser ces catalyseurs supportés, ils placent le triéthoxysilane, le catalyseur et le support à reflux dans de l'acide acétique de grande pureté.

Brezova<sup>8</sup> et coll. ont une approche différente, ils utilisent une suspension de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 dans de l'acétate de polyvinyle. Le réacteur photochimique contient une couche de polymère dans laquelle est dispersée le TiO<sub>2</sub>. L'activité photocatalytique de ce système a été évaluée en dégradant une solution d'acide hydroxy-4-benzosulfonique. La cinétique de dégradation est indépendante de la concentration initiale en polluant. Ce résultat est attribué par les auteurs à la diminution de la quantité de sites actifs due à la fixation sur le support.

Un film poreux de dioxyde de titane nano-colloïdal a été préparé par Matthews<sup>9</sup> et coll. sur verre conducteur, par déposition électrophorétique de Degussa P25. Dans cette approche, la solution colloïdale est obtenue par broyage d'un mélange de TiO<sub>2</sub> et de 2-méthoxyéthanol dans un mortier en céramique, et par dissolution dans le même solvant. Après déposition, le film est chauffé à 500°C sous air.

Vinodgopal et Kamat<sup>10</sup> sont parvenus à construire une électrode optiquement transparente, par dépôt de semi-conducteur sur une plaque de verre conductrice trempée dans une solution sous ultrasons. L'électrode est ensuite chauffée à 400°C. Cette électrode est employée avec succès pour la photodégradation de l'acide orange 7,4-chlorophénol et d'autres colorants pour textile.

Enfin, Tennakone<sup>11</sup> et coll. ont étudié la fixation de catalyseur sur des membranes en polymère. Dans leurs travaux, le catalyseur est déposé sur un film en polyéthylène par chauffage. Le film résultant est testé après lavage pour la dégradation de phénol. Les résultats sont très prometteurs.

#### b- Catalyseur généré in-situ

La formation *in-situ* de TiO<sub>2</sub> déposé sur une surface par procédé sol-gel, peut être le résultat d'une série de combinaisons de transformations physiques et chimiques de

précurseurs tels que les sels de titane (généralement des alcooxydes de titane) dans le solvant adéquat et/ou en modifiant le pH de la solution. Le développement de cette technique a commencé il y a quelques décennies avec la synthèse sur céramique et sur verre de plusieurs oxydes métalliques (tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ ) d'une grande pureté et d'une grande homogénéité<sup>12</sup>.

Ces céramiques sont le résultat d'une combinaison de procédés comme l'hydrolyse, la polycondensation et le séchage de la suspension colloïdale. La solution d'hydroxyde, obtenue par hydrolyse du sel métallique, est gélifiée puis calcinée. Cette technique est aussi employée dans le développement de films minces d'oxyde d'indium sur verre pour arriver à des propriétés isolantes.

Le procédé général pour la formation de ces oxydes métalliques, soit sur des structures autosupportées ou supportées par couche, peut se résumer comme suit<sup>13</sup> :

- hydrolyse contrôlée du précurseur ;
- condensation pour former des liaisons M-O-M où M est le métal central ;
- polycondensation avec formation de particules colloïdales (submicromètre), par formation de liaisons multiples M-O-M. La taille des particules est contrôlée en fonction du pH et du rapport eau/alcoolate ;
- gélification par formation de structures tridimensionnelles, avec liaisons et propriétés déterminées par la taille des particules et la dispersion du gel ;
- modelage ou dépôt sur support ;
- déshydratation et densification par traitement thermique jusqu'à 1700°C avec quelques céramiques.

Deux alternatives ont été proposées pour la première étape d'hydrolyse. La première consiste à former un polymère inorganique en ajoutant une faible quantité d'eau et d'alcool à la solution d'alcoolate<sup>14</sup>. L'autre méthode consiste à hydrolyser directement dans l'eau le précurseur<sup>15</sup>.

Pour la dernière méthode, la peptisation du précipité par acidification devient nécessaire pour obtenir une solution colloïdale stable. Cet effet est une conséquence des charges électriques des particules d'hydroxyde par adsorption de protons. Ainsi, l'agglomération des

particules est évitée. Cette méthode facilite et homogénéise le processus de gélification et permet un dépôt plus cohérent et plus homogène sur le support.

En général, pour déposer un film de  $\text{TiO}_2$ , le procédé sol-gel a été adopté en suivant le schéma décrit ci-dessus. Une variante<sup>4,16-19</sup> de cette méthode consiste à hydrolyser la solution alcoolique colloïdale par un mélange eau/alcool en milieu acide pour obtenir  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ . Le support est immergé directement dans le sol. Le dioxyde de titane est alors fixé par gélification, évaporation et traitement thermique.

Anderson<sup>16,20-24</sup> et coll. ont, par exemple, travaillé sur un programme de recherche dont le but était de développer des membranes en  $\text{TiO}_2$  supporté et non supporté en utilisant la méthode sol-gel. L'activité photochimique de ces céramiques a été testée en film mince sur un réacteur tubulaire<sup>25</sup>, sur une plaque de verre recouverte de catalyseur<sup>26</sup>, sur de la fibre optique<sup>27</sup> et des membranes fonctionnant en photoélectrode<sup>28</sup>. Une partie de leurs travaux consistait à réaliser une étude systématique pour élucider les corrélations entre les variables contrôlant la formation chimique et les propriétés physico-chimiques des membranes résultantes<sup>13, 22, 29-30</sup>.

### III.1.3- Choix du support

#### a- Les supports en verre

Un des premiers matériaux utilisé comme support est le simple réacteur en verre, probablement à cause de la grande simplicité à coller le  $\text{TiO}_2$  à la surface du verre. D'après Zeltner<sup>21</sup> et coll., l'adhésion forte entre le  $\text{TiO}_2$  et le Pyrex peut être attribuée à quelques liaisons réalisées entre les particules de catalyseur et le verre durant le processus de traitement thermique.

Le support en verre peut également être un tube ou un réacteur tubulaire sur lequel on fixe le catalyseur. L'irradiation peut se faire à l'intérieur d'un second tube dans le réacteur ou à l'extérieur du réacteur<sup>31</sup>.

L'utilisation de ces types de réacteurs, les vitesses initiales et les mécanismes réactionnels (cinétiques de Langmuir-Hinshelwood) ont été étudiés pour une vingtaine de polluants organiques dans l'eau. Parmi ces polluants, on trouve des composés chlorophénoliques, des insecticides organiques, l'acide formique, l'antracène et des colorants organiques<sup>2</sup>.

Des billes de verre (3 mm de diamètre) ont aussi été étudiées comme support de catalyseur. Elles ont été testées à l'intérieur d'un tube où circule, en débit continu, la solution à traiter. L'irradiation se fait à partir de l'extérieur. Dans ce dernier cas, l'auteur<sup>31</sup> rapporte un détachement du catalyseur durant le processus de dégradation, entraînant une diminution de l'activité photocatalytique. Ainsi, il a été montré<sup>4</sup> en comparant les deux méthodes de préparation du catalyseur supporté (dépôt de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 et dépôt de TiO<sub>2</sub> sol-gel préparé à partir de tetra-isobutoxide de titane) que le dépôt de TiO<sub>2</sub> P25 est plus stable mécaniquement mais que l'activité catalytique est moins importante que par le procédé sol-gel. Par contre, ces résultats sont en contradiction avec les résultats de Dorion<sup>17</sup> et coll. qui montrent exactement l'inverse pour des tests similaires de dépôt de dioxyde de titane sur plaque de verre.

Cependant, les résultats contradictoires de ces deux publications doivent être pris très au sérieux, la vitesse de réaction photocatalytique avec le catalyseur fixé est déterminée sous des conditions où les catalyseurs accroché et non accroché sont présents dans le réacteur.

Une application originale de catalyseurs supportés est la dégradation photocatalytique d'hydrocarbures à la surface de l'eau de mer<sup>32</sup>. Le but de cette opération est de photodégrader *in-situ* à l'aide de catalyseurs flottant à l'interface eau/huile. Des billes de verre de faible densité pourraient être un bon support de catalyseur. Dans cette perspective, Jackson<sup>7</sup> et coll. et Schwitzgebel<sup>33</sup> et coll. ont étudié les performances de ces microbilles. La photodégradation de l'éthanol et de plusieurs oléofines a été testée. De même que des microbilles d'aluminosilicate peuvent également servir de support pour la photodégradation de ces composés.

Nair<sup>34</sup> et coll. ont étudié différentes méthodes de dépôt : à partir de TiCl<sub>4</sub> par dépôt en phase vapeur, par la méthode sol-gel et différentes techniques de dépôt par chauffage à partir de catalyseur non synthétisé. Seules les deux dernières techniques conduisent à une activité



photocatalytique stable après deux jours d'irradiation. La présence d'eau superficielle à la surface du verre favorise la fixation du catalyseur quand la méthode de dépôt en phase vapeur est utilisée. Un pré-traitement à 400°C est nécessaire pour produire un catalyseur actif.

En se basant sur des images de microscopie électronique à balayage, Jackson<sup>7</sup> et coll. ont montré une différence significative dans les dépôts obtenus par des voies différentes. Par exemple, quand un préchauffage est utilisé, le film est presque homogène. Les films obtenus par voie sol-gel et en phase vapeur sont irréguliers et conduisent à une taille des particules aléatoire (agrégats dans le premier cas et entre 0,5 et 1 micron dans le deuxième cas).

### 1) Fibre optique et tube en quartz

Ces supports pour les réacteurs photocatalytiques ont été développés par Hofstadler et Bauer<sup>35</sup>, Bauer<sup>36</sup>, et Peill et Hoffmann<sup>37,38</sup>. Dans le dispositif de Hofstadler et Bauer, la lumière est conduite à l'intérieur de la fibre en silice recouverte de TiO<sub>2</sub> préparé par voie sol-gel, le tout placé dans un tube en verre. Les phénomènes de réflexion/réfraction successifs à l'interface fibre/TiO<sub>2</sub> génèrent une excitation du catalyseur.

Peill et Hoffmann ont conçu un chemin optique avec un ensemble de fibres à l'intérieur d'un réacteur permettant, via des phénomènes de réfraction, une activation des particules de catalyseur sur la fibre. Le TiO<sub>2</sub> est fixé sur la fibre par trempage dans une solution concentrée de TiO<sub>2</sub> Dégussa P25, puis par chauffage entre 200 et 500°C.

Ces systèmes photochimiques sont testés en suivant la dégradation du 4-chlorophénol. L'étude de Hofstadler et Bauer a porté sur l'influence de l'intensité du champ quantique, sur la longueur d'onde de la lumière, sur la température, sur l'ajout de peroxyde d'hydrogène et sur le flux de solution. Une faible longueur d'onde (comprise entre 280 et 320 nm), une température comprise entre 10 et 60°C et l'addition de peroxyde d'hydrogène favorisent fortement la vitesse de réaction ; la variation du flux de solution à traiter n'affecte que très peu le champ quantique. En comparaison avec une suspension de catalyseur, l'auteur rapporte de meilleurs résultats avec le catalyseur supporté. Cependant, ces résultats ne sont pas obtenus dans des conditions expérimentales exactement identiques. Le film de catalyseur est rapporté comme très stable, sans changement appréciable de l'activité photocatalytique.

Dans une autre étude, l'angle d'irradiation à l'intérieur de la fibre<sup>37</sup> et la distribution de la lumière en fonction du diamètre de la fibre<sup>38</sup> sont les paramètres utilisés par Peill et Hoffmann pour calculer l'efficacité quantique (laquelle est dite être identique à celle d'un réacteur avec une suspension de catalyseur sous des conditions expérimentales identiques). L'efficacité quantique est définie par les auteurs comme le ratio entre la vitesse de réaction initiale et le nombre de radiations absorbées par le catalyseur. Ils en déduisent qu'il y a un compromis entre la surface minimale de film et l'efficacité que possède le film mince à absorber un maximum de photons réfractés.

Une approche différente, mais pour un concept similaire, est proposée par Tada et Honda<sup>39</sup> sur les performances d'un film mince de TiO<sub>2</sub> sur tige de quartz de 10 mm de diamètre, fonctionnant comme guide de lumière interne. En utilisant le procédé sol-gel, ils obtiennent un film de catalyseur d'une épaisseur d'environ 100 nm, dont l'activité photocatalytique est mesurée en suivant la photodéposition de platine (à la surface du catalyseur) et par la vitesse de décarboxylation de l'acide acétique. Cette efficacité, définie comme le rapport entre la vitesse de réaction et la masse de catalyseur, est rapportée être 50 fois plus grande (pour la photodéposition de platine) que celle obtenue par un réacteur avec du TiO<sub>2</sub> P25 en suspension.

Des analyses MEB, MET et DRX ont montré que le film de catalyseur est constitué essentiellement d'anatase dont les particules ont une taille moyenne 50 nm (très peu de particules inférieures à 5 nm). La surface spécifique est 3 fois plus importante que pour le TiO<sub>2</sub> P25. Le platine déposé sur le film de TiO<sub>2</sub>, caractérisé par MEB et XPS, est très dispersé à la surface du catalyseur et les particules sont inférieures à 2 nm.

Tada et Honda<sup>39</sup> ont montré dans leur article qu'une efficacité significative permet la décarboxylation de l'acide acétique par le catalyseur photodopé au platine. Un comportement similaire est rapporté par Aguado et Anderson<sup>26</sup> dans la dégradation de l'acide formique.

L'augmentation de l'effet est attribuée à la diminution de la recombinaison des paires trous/électrons par le métal à la surface<sup>39</sup>. Cependant, cette augmentation apparaît être plus accentuée pour le catalyseur supporté que pour une suspension de catalyseur. De plus, pour le TiO<sub>2</sub> supporté sur le quartz en tube, l'efficacité augmente avec la quantité de platine et atteint un plateau pour une quantité de 16% en masse de métal déposé. Pour un système en

suspension, la même tendance est observée mais la vitesse de réaction atteint le maximum pour une quantité de 2% en masse de platine déposé. De plus, l'efficacité diminue quand la quantité de platine augmente à la surface du catalyseur.

Ceci s'explique de la façon suivante, pour le catalyseur fixé sur le tube en quartz, le platine n'interfère pas sur l'irradiation du  $\text{TiO}_2$  ; au contraire, pour une suspension de  $\text{TiO}_2$ , le platine libre rend opaque la suspension irradiée.

## 2) Sable et gel de silice

Des études avec du dioxyde de titane supporté sur du sable de plage ont été réalisées par Matthews et McEvoy<sup>40</sup>, sous irradiation U.V. et sous irradiation naturelle<sup>41</sup>. La dégradation du phénol et d'un colorant organique a été testée. Le catalyseur n'a subi aucun détachement après plusieurs jours de réaction. La cinétique de dégradation est 3 fois plus faible qu'une suspension de catalyseur. La limitation du transfert de masse dans le premier cas est la raison de ce ralentissement.

Haarstrisch<sup>6</sup> et coll. ont étudié le comportement de sable en quartz commercial, sur lit fluidisé, pour la photodégradation du 4-chlorophénol et de l'acide para-toluène sulfonique. Ils ont utilisé la méthode de dépôt avec du catalyseur déjà synthétisé. Une bonne stabilité du  $\text{TiO}_2$  est rapportée pour un temps de réaction long de 2 heures. Aucune comparaison d'efficacité n'est donnée dans l'étude.

Le gel de silice a été étudié comme support de catalyseur par Matthews<sup>42</sup> dans un photoréacteur tubulaire pour la destruction de plusieurs composés organiques tels que : la fluorescine, l'acide salicylique, le phénol, le 4- et 2- chlorophénol, le 2-naphtol et le catecol. Le catalyseur a été fixé par chauffage à 368K sans calcination.

## 3) Fibre de verre

La fibre de verre comme support de catalyseur a été étudiée avec grand intérêt. Murabayashi<sup>43</sup> et coll. ont utilisé ce matériau comme support en décomposant thermiquement l'isopropoxyde de titane. L'activité photocatalytique a été mesurée en photodégradant une

solution aqueuse de chloroforme. Des analyses en MEB et EPMA ont permis de supposer des liaisons chimiques entre le  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ . Brezova<sup>44,45</sup> et coll. ont montré que la fibre de verre commerciale permet d'obtenir un dépôt stable de  $\text{TiO}_2$  à partir du procédé sol-gel. Le catalyseur supporté a été testé pour la photodégradation d'une solution de phénol. Ils observent une activité comparable à celle d'une suspension de P25. Cependant, une diminution de l'activité photocatalytique est notée durant une utilisation répétée pour les dégradations. Cette diminution qui devient significative après 20 heures d'utilisation est attribuée par les auteurs à une saturation de la surface du  $\text{TiO}_2$  par les produits intermédiaires. Ces produits peuvent être éliminés par régénération.

Dans les travaux réalisés par Matthews<sup>46</sup> et coll., le dioxyde de titane est fixé sur de la fibre de verre placée dans un réacteur tubulaire pour dégrader l'acide salicylique, le phénol et les chlorophénols. Le  $\text{TiO}_2$  est déposé par immersion de la fibre dans une suspension de P25.

De bonnes performances sont reportées par Pugh<sup>47</sup> et coll qui ont essayé la fibre de verre comme support pour la dégradation d'atrazine sous irradiation artificielle et naturelle.

#### b- Supports autres que le verre

Pour obtenir une bonne efficacité photocatalytique il est nécessaire d'avoir une grande surface de contact entre la molécule à dégrader et le photocatalyseur. Cette grande surface de contact peut être obtenue en fixant le catalyseur sur un support à très grande surface spécifique.

Plusieurs possibilités sont offertes pour obtenir des surfaces spécifiques importantes. Tennakone<sup>48</sup> et coll. ont utilisé un film de polyéthylène comme support de  $\text{TiO}_2$ . Deux cas ont été étudiés : le dépôt de catalyseur à la surface du film et l'incorporation du  $\text{TiO}_2$  dans le film. Dans ces deux cas, les auteurs observent une bonne activité photocatalytique pour la dégradation d'une solution de phénol. Toutefois, le polymère est également dégradé par le  $\text{TiO}_2$  même si la cinétique de dégradation est très lente.

Shimizu<sup>49</sup> et coll. ont utilisé l'argile (saponite, mica et montmorillonite) comme support de TiO<sub>2</sub>. Le matériau final possède une surface spécifique comprise entre 300 et 400 m<sup>2</sup>/g suivant l'argile de départ.

Hsien<sup>50</sup> et coll. ont utilisé des zéolithes (NaY et Na mordenite). La surface spécifique des matériaux obtenus est comprise entre 200 et 800 m<sup>2</sup>/g suivant la quantité de TiO<sub>2</sub> ajouté. Les auteurs observent un déplacement de la bande GAP de 3,0 à 3,3 eV suivant la quantité de TiO<sub>2</sub> à la surface du zéolithe. Ces composés ont permis la dégradation du benzène et du phénol.

Pour les deux exemples cités ci-dessus, l'activité photocatalytique des composés est inférieure à l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> P25 initial. Toutefois, l'élimination du polluant est plus rapide pour le catalyseur supporté du fait de l'adsorption de celui-ci à la surface du support. D'autres auteurs ont travaillé sur l'utilisation de zéolithes<sup>51</sup>, de monolithiques<sup>52, 53</sup> et d'hydroxyapatites<sup>54, 55</sup> comme support de TiO<sub>2</sub>.

#### III.1.4- Conclusion

Pour conclure cette bibliographie, nous avons vu qu'il existait deux méthodes principales de préparation de TiO<sub>2</sub> supporté :

- la synthèse de TiO<sub>2</sub> (ou utilisation de catalyseurs commerciaux) et ensuite dépôt sur le support ;
- la synthèse *in situ* du dioxyde de titane en présence directe du support.

En ce qui concerne le type de support, ils sont nombreux et variés. Néanmoins, quelques uns semblent se dégager :

- support en verre (fibres, plaques, billes,...)
- charbons activés
- silice et alumine

Une partie de notre travail a été effectuée en collaboration avec le Centre de Recherche d'Aubervilliers du Groupe Saint-Gobain. L'activité principale de ce groupe étant centré sur le

verre, c'est tout naturellement que le choix du support s'est dirigé vers la fibre de verre ou plus précisément sur des voiles de fibres de verre.

Avec Saint Gobain Recherche (SGR), nous avons décidé au laboratoire d'utiliser le procédé sol-gel pour préparer des catalyseurs supportés. Tandis que de leur côté, SGR préférerait utiliser le TiO<sub>2</sub> DEGUSSA P25 pour le fixer directement sur le support.

Une partie de notre travail consistait également à évaluer les propriétés photocatalytiques de leurs matériaux.

De plus, grâce à notre participation à deux projets européens (*E.U. Training and Mobility for Researchers Program, Project : Innovative Training Horizons in Applied Solar Thermal and Chemical Technology*, en 1998 et *Improving Human Potential E.U-DGXIII* en 2002), nous avons obtenu des financements qui nous ont permis de tester nos catalyseurs sur les photoréacteurs de la Plateforme Solaire d'Almería en Espagne.

### III.2- Préparation à partir de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (méthode Saint Gobain)

#### III.2.1- Méthode opératoire

La suspension de dioxyde de titane est préparée à partir de TiO<sub>2</sub> P25 et d'agents liants en milieu aqueux. La concentration en TiO<sub>2</sub> est fixée à 10 g/L. Les voiles de fibres de verre sont trempés dans la solution puis, ils sont chauffés à 80°C pendant 30 minutes (figure 1).

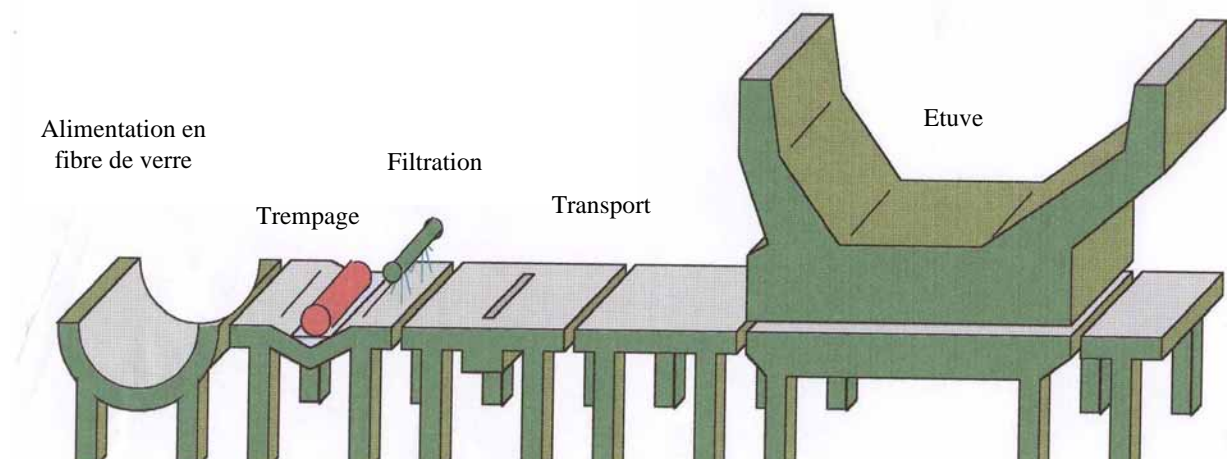


Figure 1 : Dépôt de TiO<sub>2</sub> P25 sur fibre de verre.

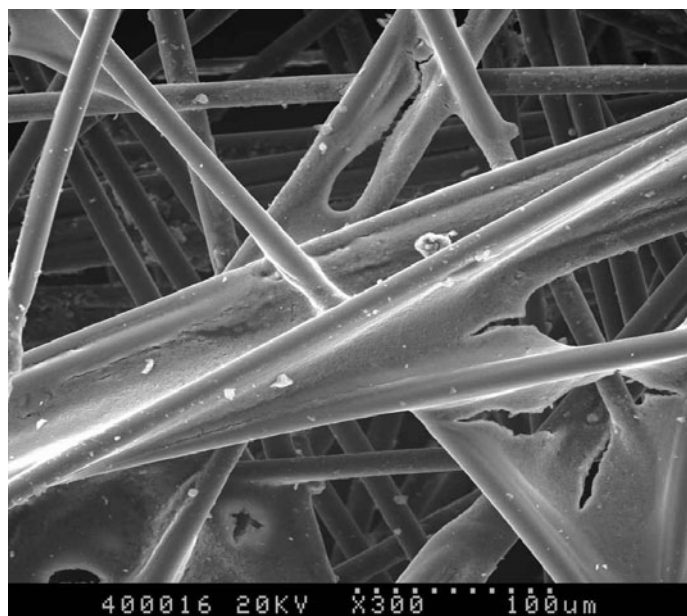
La quantité de  $\text{TiO}_2$  fixée est déterminée par titration, et varie entre 2 et 10% en masse. Afin d'obtenir différents matériaux, plusieurs facteurs ont été modifiés notamment la concentration en catalyseur et la vitesse de déroulement du voile de fibre de verre dans la suspension.

L'activité photocatalytique est déterminée par dégradation d'une solution aqueuse de benzamide. Les expériences sont réalisées dans un bécher de 500 mL contenant 200 mL d'une solution à 20 mg/L de benzamide. Une lampe au Xénon de 400 W permet d'irradier la solution. Le catalyseur supporté est introduit par l'intermédiaire d'un voile de fibre de verre de 10 cm de diamètre placé au fond du bécher.

La dégradation de la benzamide est suivie par HPLC après injection de 20  $\mu\text{L}$  d'échantillon irradié (préalablement filtré). Le solvant est un mélange eau/acétonitrile (90/10), le débit est fixé à 1 mL/min, la colonne est de type apolaire C18. L'appareil utilise un détecteur à barrettes de diodes.

### III.2.2- Caractérisation du dépôt de $\text{TiO}_2$ P25

Les échantillons obtenus ont été analysés par microscopie électronique à balayage au Service Commun de Microanalyse de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy I (figure 2).



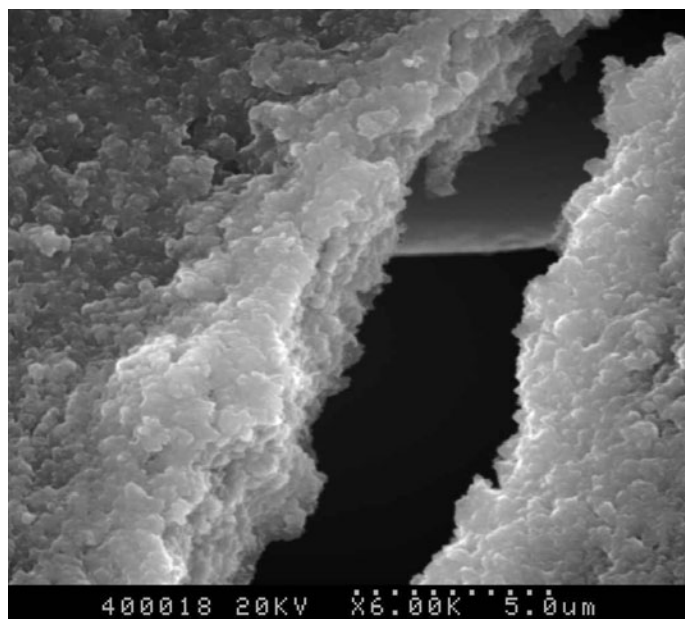


Figure 2 : Répartition du TiO<sub>2</sub> P25 à la surface de la fibre de verre.

Sur ces photos, on observe une bonne répartition du TiO<sub>2</sub> P25 sur l'ensemble des fibres. L'avantage de l'utilisation de telles fibres par rapport à des plaques est que l'on dispose d'une surface beaucoup plus importante pour la même masse de verre. De plus, les voiles permettent une utilisation beaucoup plus souple (pliages, découpages, ...). On a ainsi observé une bonne fixation du TiO<sub>2</sub> sur le support.

### III.2.3- Evaluation de l'activité photocatalytique

L'activité photocatalytique des échantillons a été évaluée en dégradant de la benzamide. Ce polluant a été choisi car on connaît bien son comportement en présence de TiO<sub>2</sub> sous irradiation.

Nous avons testé trois échantillons fournis par SGR. La méthode exacte de préparation de ces voiles ne nous a pas été communiquée. Nous avons seulement le pourcentage en masse de TiO<sub>2</sub> (tableau 1) :

	Voile 1	Voile 2	Voile 3
%m TiO <sub>2</sub> P25 supporté	7,3	1,5	5,7

Tableau 1: Pourcentage de catalyseur supporté sur les voiles de fibre de verre.



L'efficacité du voile fraîchement préparé est très faible (figure 3). En fait, il est nécessaire d'effectuer une étape d'activation de l'ensemble « fibre+TiO<sub>2</sub> » brut. Pour cela, il suffit de l'irradier dans de l'eau distillée pendant 2 heures. Ce processus permet d'éliminer par photodégradation les traces de composés organiques encore présents sur la fibre. Ces produits sont issus de la fixation du catalyseur sur la fibre (liants, surfactants, ...). Sur la figure 3, on voit facilement l'intérêt d'un tel lavage.

De plus, après une première utilisation, on peut rincer, sécher et réutiliser un même morceau de fibre sans que son efficacité pour la dégradation de la benzamide ne soit affectée (figure 3). Ce résultat est très important dans l'optique d'une utilisation commerciale à plus grande échelle (recyclage facile et réutilisation du matériel).

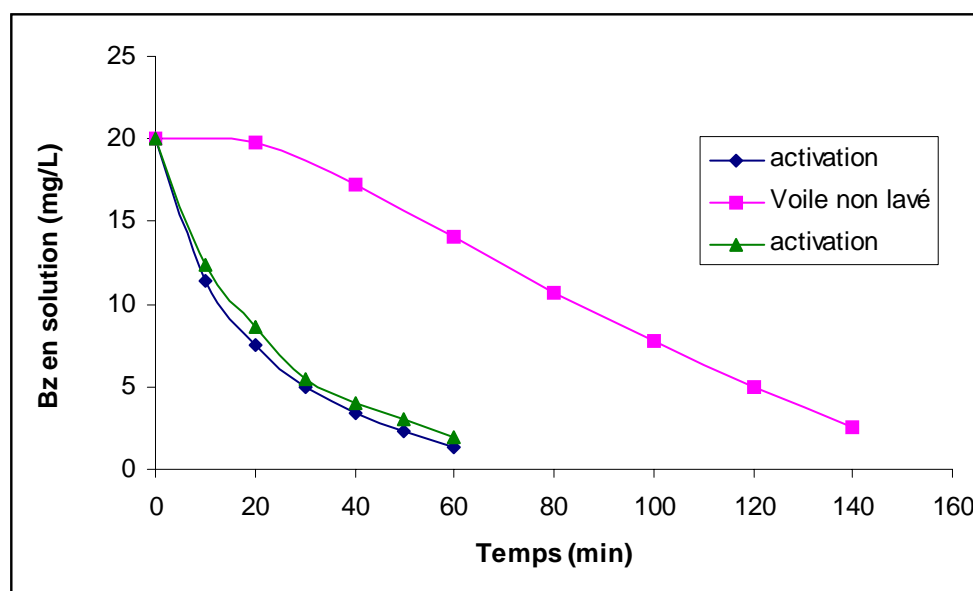


Figure 3 : Influence du lavage des voiles sur la cinétique de dégradation de la benzamide.

Dans un deuxième temps, nous avons testé les 3 échantillons fournis par SGR dans des conditions expérimentales strictement identiques (la concentration en TiO<sub>2</sub> par volume de solution à traiter est la même : [TiO<sub>2</sub>] = 0,1 g/L). La surface de fibre a été la même pour les différents échantillons ainsi que la quantité de TiO<sub>2</sub> en solution. Pour maintenir la concentration en TiO<sub>2</sub>, nous avons fait varier le volume de solution à dégrader. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4 :

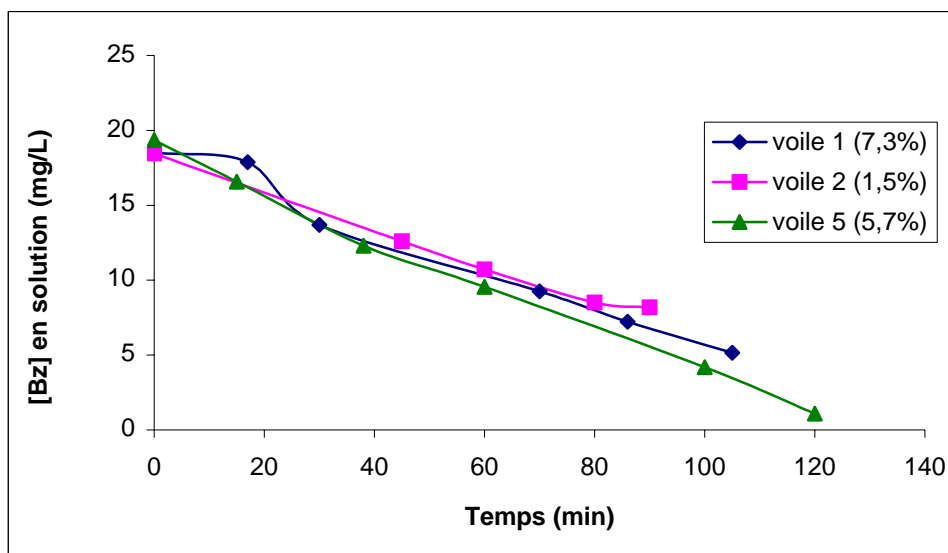


Figure 4 : Dégradation de la benzamide par TiO<sub>2</sub> P25 supporté sur fibre de verre.

On peut voir que la dégradation de la benzamide suit une cinétique de pseudo ordre 1. La première étape conduit à la formation de benzamide hydroxylée. Avec une cinétique d'ordre 1, il est facile de calculer la constante de vitesse de réaction  $k$  (en  $\text{min}^{-1}$ ). La dégradation de la benzamide est mesurée pour une concentration en TiO<sub>2</sub> fixée à 0,1 g/L. Nous pouvons conclure que les cinétiques de dégradation sont les mêmes pour les trois échantillons.

Pour une certaine quantité de TiO<sub>2</sub> fixée sur un voile de fibre de verre, la variation de l'activité photocatalytique (exprimée par la vitesse de dégradation de la benzamide) en fonction de la fraction de TiO<sub>2</sub> dans le réacteur, est représentée sur la figure 5.

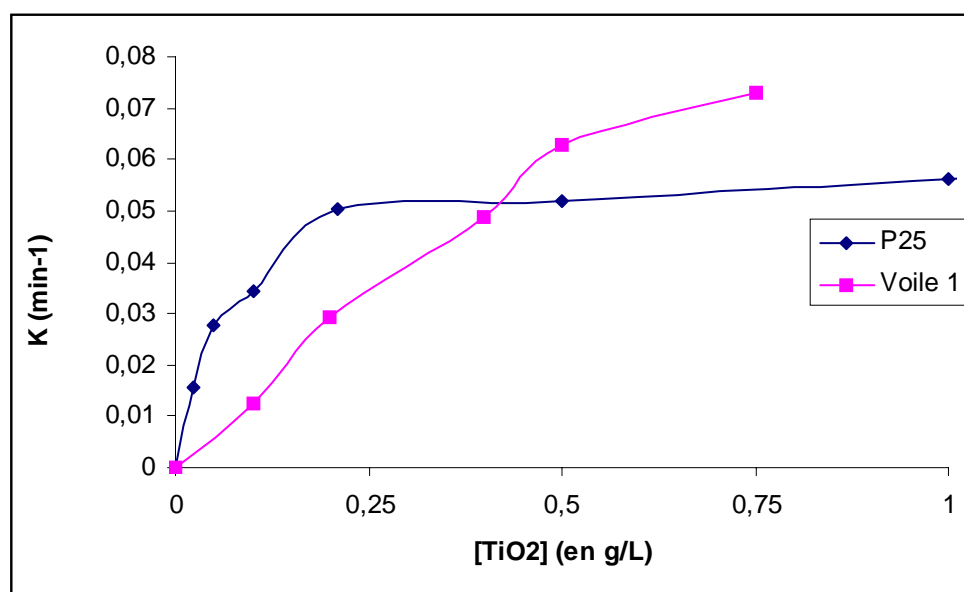


Figure 5 : Influence de la concentration en TiO<sub>2</sub> sur la dégradation de la benzamide.

Quatre facteurs jouent un rôle important dans l'utilisation de TiO<sub>2</sub> supporté :

- la dispersion de la lumière par la fibre de verre ;
- l'absorption et la dispersion des U.V. par le film de TiO<sub>2</sub> ;
- la diminution de la surface spécifique ;
- la surface irradiée.

Il a ainsi été montré que l'efficacité optimale est réalisée sous des conditions très différentes par rapport à une suspension de catalyseur. Pour les expériences avec du TiO<sub>2</sub> en suspension, la vitesse de dégradation montre une variation linéaire jusqu'à une concentration de 0,2 g/L de catalyseur. Ensuite, il y a une saturation de la constante de cinétique à une valeur de 0,5 min<sup>-1</sup>.

Dans le cas de catalyseur supporté, la saturation est obtenue pour une concentration de 0,6 g/L de TiO<sub>2</sub> et la constante de vitesse atteint 0,7 min<sup>-1</sup>.

En conclusion, une étape d'activation est nécessaire pour obtenir un catalyseur plus actif et des résultats plus reproductibles. La constante de vitesse de dégradation est indépendante de la quantité de catalyseur fixé sur la fibre de verre (dans notre cas). Pour une concentration de 0,4 g/L de TiO<sub>2</sub>, l'activité photocatalytique du catalyseur supporté est identique à celle de la suspension.

Ces résultats sont prometteurs car on a pu démontrer que le catalyseur supporté peut être facilement réutilisable et possède une activité photocatalytique comparable à une suspension dans certaines conditions. Ces travaux ont été publiés dans « Journal of Materials Science Letters »<sup>56</sup>.

### **III.3- Préparation de catalyseur supporté à partir de TiO<sub>2</sub> sol-gel**

#### III.3.1- Méthode opératoire

Le début de la préparation du sol-gel est identique à la synthèse du TiO<sub>2</sub> décrite dans le chapitre II.2. On utilise le même précurseur à savoir le tétrapropoxylate de titane que l'on

dissout dans de l'éthanol absolu. L'hydrolyse est ensuite réalisée sous vive agitation en ajoutant goutte à goutte de l'eau. On obtient ainsi une suspension colloïdale dans laquelle on trempe le voile de fibre de verre pendant dix minutes. Le voile est ensuite séché dans une étuve à 110°C pendant une heure. Enfin, l'ensemble est calciné au four à 500°C durant 20 heures pour obtenir la cristallisation du TiO<sub>2</sub> sous la forme anatase.

Il est nécessaire de ne pas dépasser les 500°C car au-delà, la fibre de verre n'est plus stable (recommandation de SGR). Le schéma du mode opératoire est repris dans la figure 6.

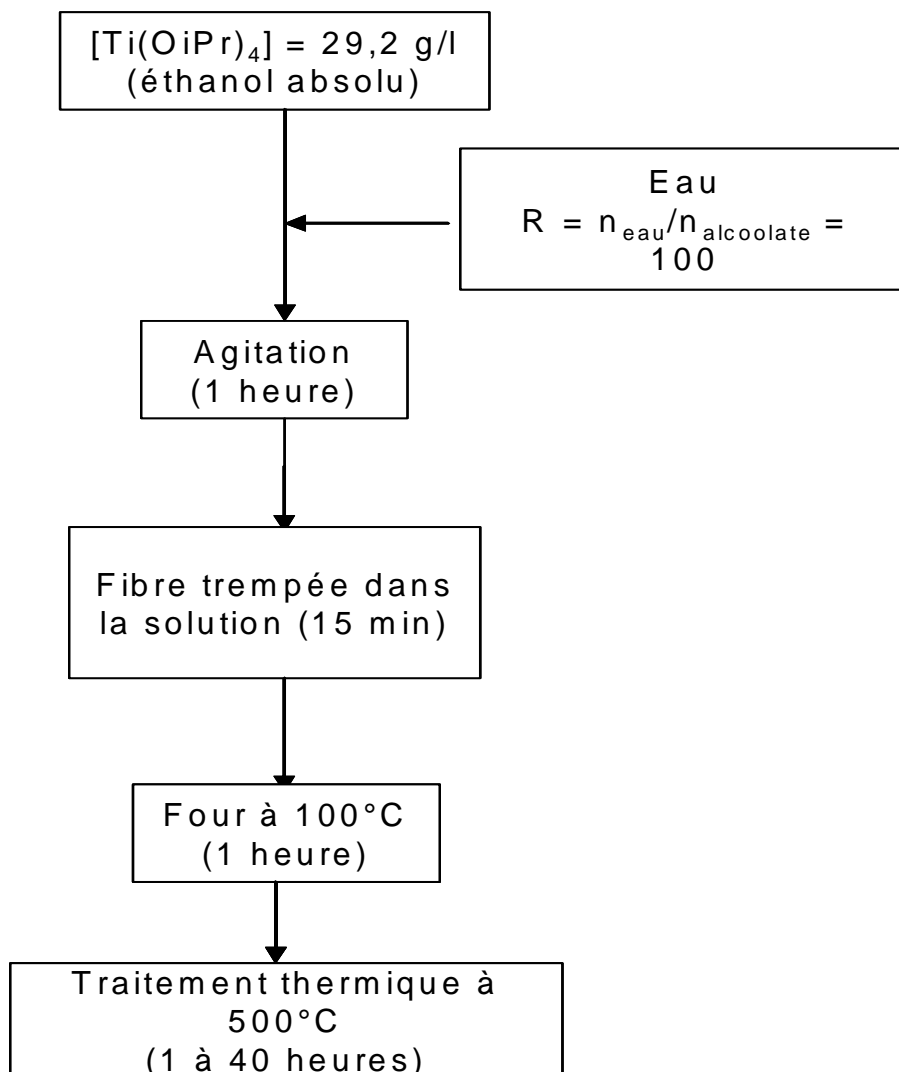


Figure 6 : Synthèse de TiO<sub>2</sub> sol-gel supporté sur la fibre de verre.

### III.3.2- Caractérisation du dépôt de TiO<sub>2</sub> sol-gel

Les clichés effectués au microscope électronique à balayage (figure 7), nous montrent une certaine « inhomogénéité » du TiO<sub>2</sub> à la surface des fibres. Il y a formation d'agrégats de différentes tailles inégalement répartis à la surface du voile. Néanmoins, on a pu constater une bonne fixation du TiO<sub>2</sub>, suffisante pour faire des tests de photodégradation.

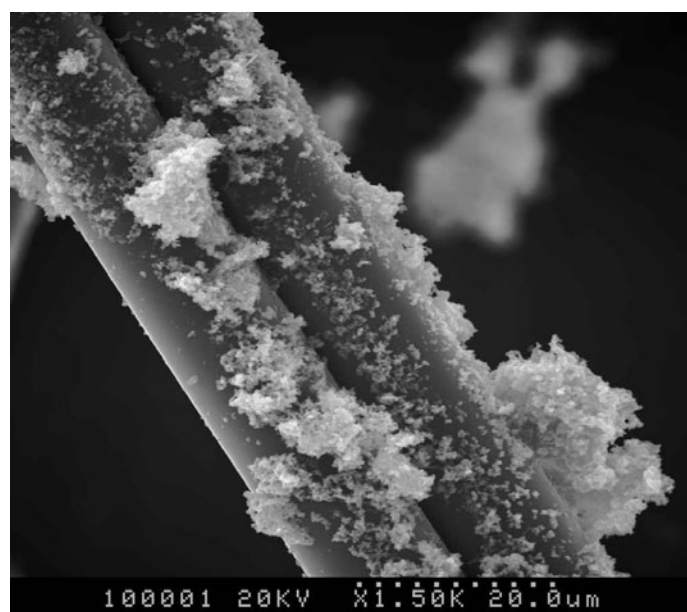
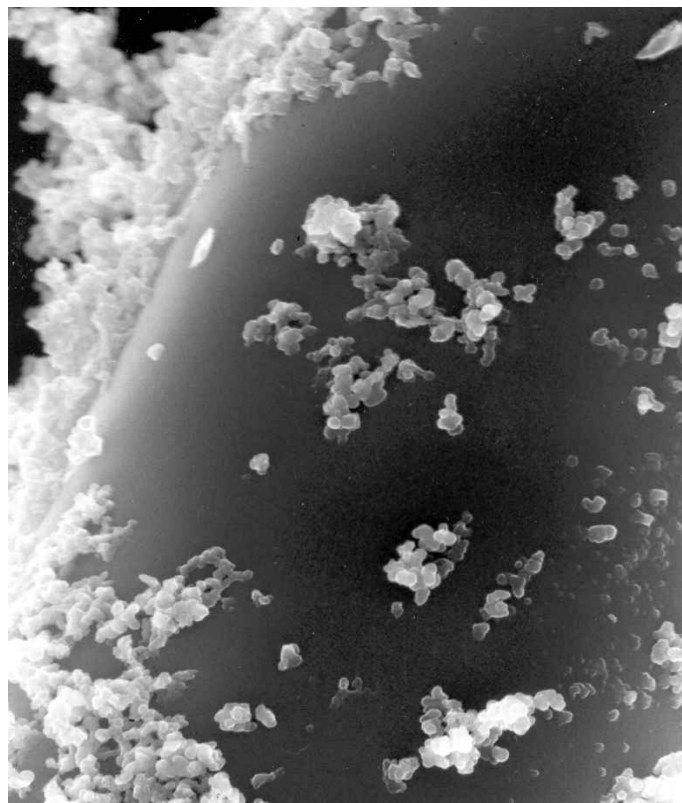


Figure 7 : Répartition du TiO<sub>2</sub> sol-gel à la surface de la fibre de verre.

### III.3.3- Evaluation de l'activité photocatalytique du TiO<sub>2</sub> supporté

#### a- Tests au laboratoire sous rayonnement artificiel

Les essais au laboratoire ont été réalisés dans une chambre solaire (annexe 2), sous rayonnement artificiel avec une lampe au Xénon. Pour ces essais, la quantité de TiO<sub>2</sub> déposé sur le support est d'environ 10% en masse. Cette valeur est obtenue par pesée avant et après le dépôt. Les tests de dégradation ont été effectués à une concentration de 1 g/l de catalyseur.

L'échantillon a été testé trois fois avec des solutions différentes de benzamide à 20 mg/l. La figure 8 représente la cinétique de disparition de la benzamide en fonction du temps d'irradiation.

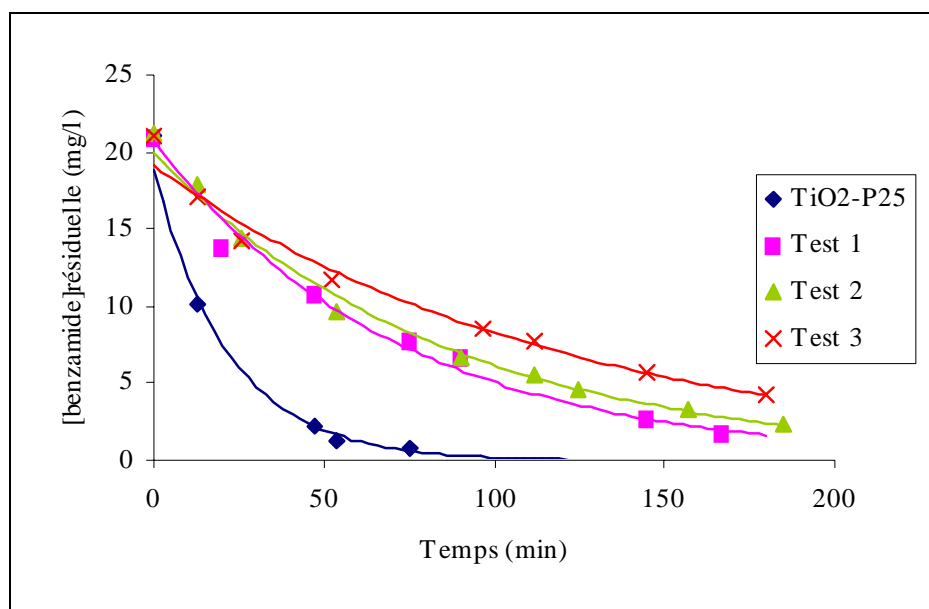


Figure 8 : Cinétique de dégradation de la benzamide par TiO<sub>2</sub> sol-gel supporté sur fibre de verre.

La dégradation de la benzamide suit une cinétique de pseudo ordre 1. Si nous comparons avec le TiO<sub>2</sub> P25 comme référence en suspension, le catalyseur supporté présente une bonne activité photocatalytique (après 3 heures d'irradiation, 90% de la benzamide a disparu) ainsi qu'une bonne stabilité.

En effet, après les 3 expériences successives de dégradation (tests 1 à 3), l'activité du catalyseur a relativement peu diminué. On peut attribuer cette diminution d'activité à un léger

décrochage du catalyseur entre les différents tests. Cette quantité de catalyseur perdu est difficilement quantifiable.

L'intérêt principal de ces tests a été de mettre en évidence l'efficacité de l'ensemble TiO<sub>2</sub>-fibre de verre pour la photodégradation de composés organiques mais aussi de montrer une possible réutilisation des échantillons (catalyseur et support) après un simple lavage de l'ensemble<sup>57</sup>.

#### b- Tests à la Plateforme Solaire d'Almería (Espagne) sous rayonnement solaire

En 1998, dans le cadre du programme Européen « Training and Mobility for Researchers, Project : Innovative Training Horizons in Applied Solar Thermal and Chemical Technologies », nous avons obtenu un financement nous permettant d'accéder aux installations de la Plateforme Solaire d'Almería en Espagne (PSA).

Les réacteurs que nous avons utilisé pour nos expériences ont été décrits dans le premier chapitre. Ces réacteurs, nommés en anglais « Compound Parabolic Collector » (CPC), ont été décrits par Marquès<sup>58</sup> et coll. Ils sont constitués d'une série de tubes d'un diamètre de 27 mm et d'une longueur de 960 mm. Ils sont fixés sur un support orienté au sud et incliné à 37°, correspondant à la latitude d'Almería.

Dans ces tubes, la solution à traiter circule à l'aide d'une pompe à faible débit (5L/h). Le catalyseur supporté sur la fibre est introduit à l'intérieur des tubes et est soumis à l'irradiation du soleil. Le volume de solution à traiter est de 1,3 litres. Il faut noter qu'à notre connaissance, nous avons été les premiers à tester un catalyseur supporté dans ce type d'installation à la Plateforme Solaire d'Almería.

Pour ces expériences, deux échantillons ont été préparés (nommés voile 1 et voile 2) :

- le voile 1 a subi un trempage dans la solution colloïdale de  $\text{TiO}_2$  et un traitement thermique de 20 h à  $500^\circ\text{C}$ . La quantité de catalyseur supporté est d'environ 9% en masse ;
- le voile 2 a subi un deuxième trempage dans la solution colloïdale de  $\text{TiO}_2$  après séchage du premier, suivi d'un traitement thermique de 20h à  $500^\circ\text{C}$ . La quantité de catalyseur supporté est d'environ 12,5% en masse.

Nous avons vérifié que la benzamide n'est pas dégradée directement par photolyse ou par la fibre vierge sous irradiation solaire. Sur la figure 9, on peut voir qu'il n'y a pas de photolyse et de dégradation par la fibre vierge. Dans ces conditions, les résultats avec les voiles contenant du  $\text{TiO}_2$  supporté sont encourageants puisqu'après environ 7 heures d'ensoleillement on a éliminé plus de 60% de la benzamide.

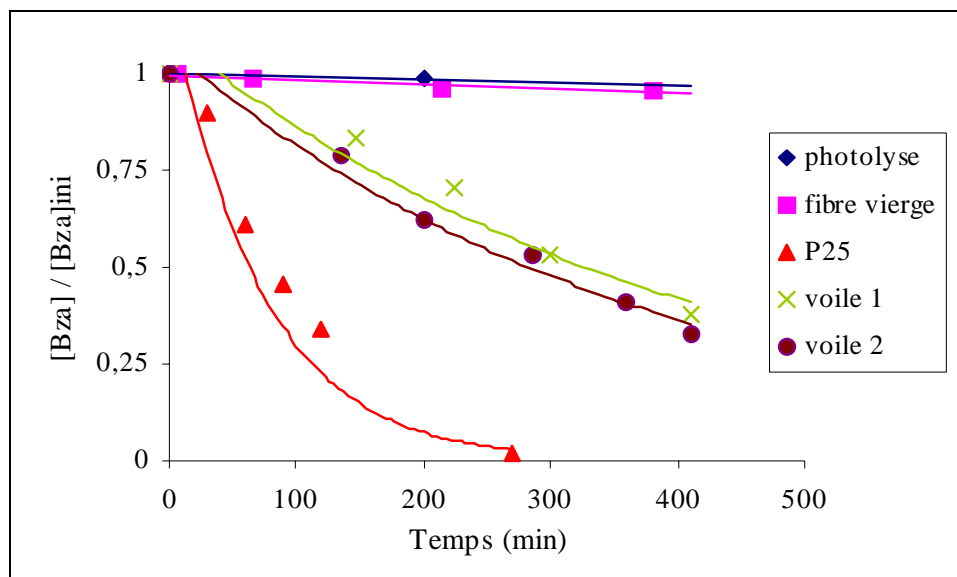


Figure 9 : Dégradation solaire de la benzamide par  $\text{TiO}_2$  sol-gel supporté sur fibre de verre.

Bien que l'efficacité du  $\text{TiO}_2$  P25 soit largement supérieure, il faut relativiser cette différence. En effet, le P25 est utilisé en suspension et sa concentration n'est pas la même (1 g/L) alors que la concentration de  $\text{TiO}_2$  sur les fibres correspond à 0,3 – 0,4 g/L. Or, il a été montré au laboratoire que la concentration en catalyseur (et particulièrement entre 0,1 et 1 g/L) avait une influence significative sur la cinétique de disparition de la benzamide<sup>59</sup>.



Par exemple, la constante de vitesse est divisée par deux entre 1 g/L et 0,4 g/L de TiO<sub>2</sub>. Par contre, on n'observe pas d'influence significative entre les voiles 1 et 2 car les concentrations en TiO<sub>2</sub> sont trop proches (0,3 et 0,4 g/L).

Afin de vérifier si les échantillons pouvaient être réutilisés, nous les avons testé 2 fois avec des solutions de benzamide différentes et dans les mêmes conditions. Cependant, nous n'avons pas toujours eu les mêmes conditions d'ensoleillement, et nous avons dû effectuer une correction du flux lumineux pour pouvoir comparer toutes les expériences. La figure 10 représente la concentration résiduelle de la benzamide en fonction du facteur Q calculé d'après l'équation suivante :  $Q = Wt * (A / V)$  avec  $Wt$  (en J/m<sup>2</sup>) la quantité de flux lumineux arrivant sur le réacteur depuis le début de l'expérience jusqu'au temps considéré.  $A$  correspond à la surface totale d'irradiation (en m<sup>2</sup>) et  $V$  est le volume total de solution à traiter (en dm<sup>3</sup>).

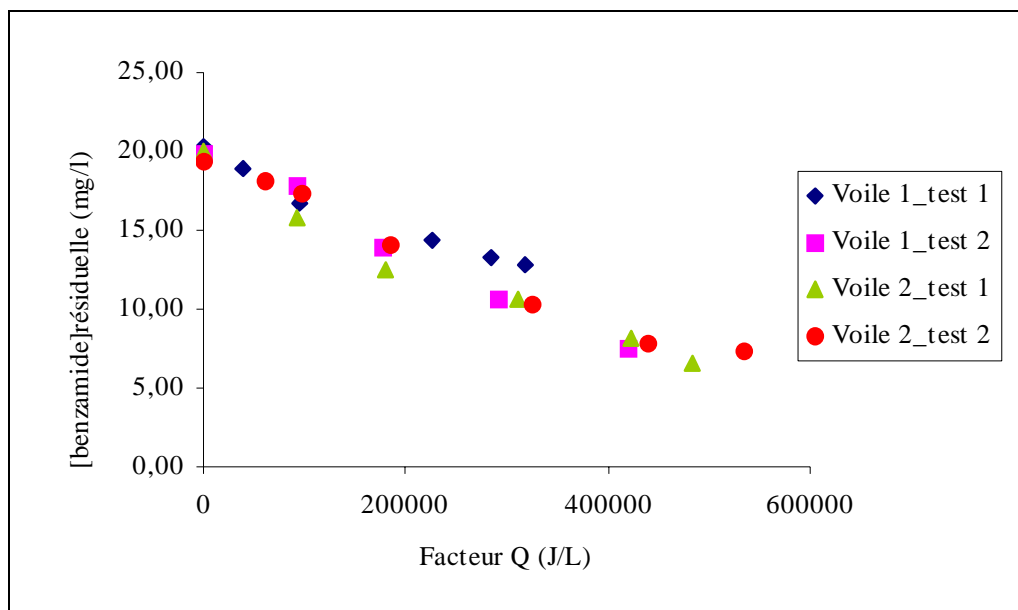


Figure 10 : Dégradation successive de la benzamide, réutilisation des voiles.

Ce résultat montre que nous pouvons réutiliser un même échantillon plusieurs fois, ce qui est intéressant si on veut adapter le système de photocatalyse hétérogène à une échelle plus grande (plusieurs centaines de litres).

### III.4- Conclusion

Pour la préparation de photocatalyseurs supportés sur fibre de verre, deux techniques ont été utilisées :

- par dépôt direct avec une solution aqueuse de  $\text{TiO}_2$  P25 (méthode Saint-Gobain pré-industrielle) ;
- par synthèse *in-situ* du  $\text{TiO}_2$  sur le support (méthode sol-gel du laboratoire).

En comparant les clichés MEB des 2 types de matériaux préparés, on s'aperçoit que la répartition du  $\text{TiO}_2$  est beaucoup plus homogène avec la méthode de dépôt direct. Par contre, les propriétés mécaniques et la tenue du catalyseur sur les fibres sont bonnes dans les deux cas.

Concernant l'évaluation des propriétés photocatalytiques, dans les deux cas, les tests au laboratoire nous ont indiqué une bonne activité pour la photodégradation de la benzamide.

Pour la méthode SGR, il est cependant nécessaire de faire une activation pour éliminer les restes de composés organiques utilisés lors de la préparation. On a montré dans ce cas qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une fibre recouverte d'une grande quantité de catalyseur (à concentration égale dans l'eau).

Concernant les tests effectués avec les réacteurs de la Plateforme Solaire d'Almería, ceux-ci sont encourageants pour la suite. En effet, même si les cinétiques de photodégradation de la benzamide sont inférieures à celle du  $\text{TiO}_2$  P25 en suspension, l'irradiation solaire permet d'éliminer une grande partie du polluant. Les avantages sont dans ce cas :

- une réutilisation facile du support- $\text{TiO}_2$  ;
- l'étape de filtration pour séparer l'eau traitée du catalyseur n'est plus nécessaire.

On a donc montré qu'il est possible d'adapter ce procédé à une plus grande échelle avec une utilisation quasi-immédiate de l'eau traitée et en utilisant le soleil comme unique source énergétique. Les principaux résultats de cette étude ont été publiés dans un numéro spécial de *Catalysis Today*<sup>57</sup>.

## Références bibliographiques

- [1] MATTHEWS R., Photocatalysis in water purification : possibilites, problems and prospects, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers, (1993).
- [2] BLAKE D. M., Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, *National Renewable Energy Laboratory*, 4, (2001).
- [3] POZZO R. L., BALTANAS M. A., Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination : state of the art, *Catalysis Today*, 39, 219-231 (1997).
- [4] BIDEAU M., CLAUDEL B., DUBIEN C., FAURE L., *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 91, 137 (1995).
- [5] SIFFERT B., METZGER M., *Colloids and Surfaces*, 53, 79, (1991).
- [6] HAARSTRICK A., KUT O. M., HEINZLE E., *Environ. Science Technology*, 30, 817, (1996)
- [7] JACKSON N. B., WANG C. M., LUO Z., SCHWITZGEBEL J., EKERDT J. G., *J. Electrochem. Soc.*, 138(12), 3660, (1991).
- [8] BREZOVA V., JANKOVIAOVA M., SOLDAN M., BLAZCOVA A., REHAKOVA M., *Journal of Photochemistry and Photobiology a : Chemistry*, 83, 69, (1994).
- [9] MATTHEWS D., KAY A., GRÄTZEL M., *Aust. J. Chem.*, 47, 1869, (1994).
- [10] VINODGOPAL K, KAMAT P.V., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 38, 401, (1995).
- [11] TENAKONE K., TILAKARATNE C. T. K., KOTTEGODA I. R. M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 87, 177, (1995).

- [12] HENCH L., *J. West, Chemical Reviews*, 90, 33, (1990).
- [13] ANDERSON M. A., TISCARENO-LECHUGA F., XU Q., HILL C. G., *Novel Mater. In Heterogeneous Catal., ACS Symp. Ser.*, 437, 198, (1990).
- [14] SLUNECKO J., KOSEC M., HOLC J., DRAZIC G., Morphology and crystallization behavior of sol-gel derived titania, *Journal of American Ceramic Society*, 81 (5), 1121-1124, (1998).
- [15] XU Y., ZHENG W., LIU W., Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> dispersing effect of SiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 122, 57-60, (1999).
- [16] SABATE J., ANDERSON M., KIKKAWA H., XU Q., CERVERA-MARCH S., HILL C. G., *Journal of Catalysis.*, 134, 36, (1992).
- [17] DORION C., ZAHRAA O., BOUCHY M., *Proceeding of the V Congres du Groupe Français du Génie des Procédés, Lyon*, (1995).
- [18] RODRIGUEZ O., GONZALEZ F., BOSH P., PORTILLA M., VIVEROS T., *Catalysis Today*, 14, 243, (1992).
- [19] TOBA M., MIZUKAMI F., NIWA S. I., SANO T., MAEDA K., ANNILA A., KOMPPA V., *J. Mol. Catal.*, 91, 277, (1996).
- [20] SABATE J., ANDERSON M., AGUADO M., GIMENEZ J., CERVERA-MARCH S. J. *Mol. Cata.*, 171, 57, (1992).
- [21] ZELTNER W. A., HILL C. G., ANDERSON M., *CHEMTECH*, 21, (1993).
- [22] ANDERSON M., GIELSELMANN M. J., XU Q., *Journal of Membrane Science*, 39, 243, (1988).
- [23] TUNESI S., ANDERSON M., *Journal of Physical Chemistry*, 95, 3399, (1991).

- [24] ANDERSON M., TUNESI S., XU Q., *US Patent No. 5 035 784*, (1991).
- [25] SABATE J., ANDERSON M., KIKKAWA H., EDWARDS M., HILL C. G., *Journal of Catalysis*, 127, 197, (1991).
- [26] AGUADO M. A., ANDERSON M., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 28, 345, (1993)
- [27] GAPEN D. C., *MS Thesis*, University of Wisconsin, Madison
- [28] MURABAYASHI M., ITOH K., KAWASHIMA K., MASUDA R., SUSUKI S., *Trace Met. Environ.*, 3, 783, (1993).
- [29] GIESELMANN M. J., ANDERSON M., MOOSEMILLER M., HILL C. G., *Separation Sciences Technology*, 23 (12,13), 1695, (1988).
- [30] XU Q., ANDERSON M., *Mater. Res. Soc. Proc.*, 132, 41, (1989).
- [31] ABDULLAH M., LOW G. K., MATTHEWS R., *Journal of Physical Chemistry*, 94, 6820, (1990).
- [32] ROSEMBERG I., BROCK J. R., HELLER A., *Journal of Physical Chemistry*, 96, 3423, (1992).
- [33] SCHITZGEBEL J., EKERDT J. C., GERISCHER H., HELLER A., *Journal of Physical Chemistry*, 99, 5633, (1995).
- [34] NAIR M., LUO Z., HELLER A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2318, (1993).
- [35] HOFSTADLER K., BAUER R., *Environmental Sciences Technology*, 28, 670, (1994).
- [36] BAUER R., *Chemosphere*, 29 (6), 1225, (1994).
- [37] PEILL N. J., HOFFMANN M. R., *Environmental Sciences Technology*, 29 (12), 2974, (1995).

- [38] PEILL N. J., HOFFMANN M. R., *Environmental Sciences Technology*, 30 (9), 2806, (1995).
- [39] TADA H., HONDA H., *Journal of Electrochemistry Society*, 142 (10), 3428, 1995.
- [40] MATTHEWS R., *Water Res.*, 25, 1169, (1991).
- [41] MATTHEWS R., Mc EVROY S. R., *Solar Energy*, 49, 507, (1992).
- [42] MATTHEWS R., *Chem. Ind.*, 1, 28, (1988).
- [43] MURABAYASHI M., ITOH K., KURODA S., HUDA R., MASUDA R., *Denki KAGAKU*, 8, 741, (1992).
- [44] BREZOVA V., BLAZOVA A., BREZNAN M., CEPPAN M., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 60, 788, (1995).
- [45] MIKULA M., BREZOVA V., CEPPAN L., PACH L., KARPINSKY L., *Journal of Mater. Sci. Letters*, 14, 615, (1995).
- [46] MATTHEWS R., *Solar Energy*, 38 (6), 405, (1987).
- [47] PUGH K., KISEROV D., SULLIVAN J., GRINSTEAD J. H., *ACS Symp. Ser.*, 607, 174, (1995).
- [48] TENNAKONE K., TILAKARATNE C. T. K., KOTTEGODE I. R. M., Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO<sub>2</sub> supported on polythene films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 87, 177-179, (1995).
- [49] SHIMIZU K. I., KANEKO T., FUJISHIMA T., KODAMA T., YOSHIDA H., KITAYAMA Y., Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO<sub>2</sub> pillared clays, *Applied Catalysis A : General*, 225, 185-191, (2002).

- [50] ] HSIEN Y. H., CHANG C. F., CHEN Y. H., CHENG S., Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO<sub>2</sub> supported on molecular sieves, *Applied Catalysis B : Environmental*, 31, 241-249, (2001).
- [51] CHEN H., MATSUMOTO A., NISHIMIYA N., TSUTSUMI K., Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> incorporated Y-zeolite, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 57, 295-305, (1999).
- [52] SUN R., NAKAJIMA A., WATANABE I., WATANABE T., HASHIMOTO K., TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 136, 111-116, (2000).
- [53] BLANCO J., ODENBRAND C., AVILA P., KNAPP C., Lean-DeNO<sub>x</sub> titania based monolithic catalysts, *Catalysis Today*, 45, 103-108, (1998).
- [54] MANJUBALA I., SAMPATH KUMAR T. S., Effect of TiO<sub>2</sub>-Ag<sub>2</sub>O additives on the formation of calcium phosphate based functionally graded bioceramics, *Biomaterials*, 21, 1995-2002, (2000).
- [55] NIE X., LEYLAND A., MATTHEWS A., Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO<sub>2</sub> coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis, *Surface and Coating Technology*, 125, 407-414, (2000).
- [56] PISCOPO A., ROBERT D., MARZOLIN C., WEBER J. V., TiO<sub>2</sub> supported on glass fiber for the photocatalytic degradation of benzamide, *Journal of Materials Science Letters*, 19, 683-684, (2000).
- [57] ROBERT D., PISCOPO A., HEINTZ O., WEBER J. V., Photocatalytic detoxification with TiO<sub>2</sub> supported on glass-fibre by using artificial and natural light, *Catalysis Today*, 54, 291-296, (1999).
- [58] MARQUES P.A., ROSA M., MENDES F., PERERRA M. C., BLANCO J., MALATO S., *Desalination*, 180, 215-, (1996).

[59] HEINTZ O., GAUMET J. J., KOCH A., Photocatalyse appliquée à la dépollution de l'eau, *Projet ANVAR n° J95 12 076 L JJ*, (1994)



## Liste des figures

Figure 1 : Dépôt de TiO <sub>2</sub> P25 sur fibre de verre	p 116
Figure 2 : Répartition du TiO <sub>2</sub> P25 à la surface de la fibre de verre	p 118
Figure 3 : Influence du lavage des voiles sur la cinétique de dégradation de la Bz	p 119
Figure 4 : Dégradation de la benzamide par TiO <sub>2</sub> P25 supporté sur fibre de verre	p 120
Figure 5 : Influence de la concentration en TiO <sub>2</sub> sur la dégradation de la benzamide	p 120
Figure 6 : Synthèse de TiO <sub>2</sub> sol-gel supporté sur la fibre de verre	p 122
Figure 7 : Répartition du TiO <sub>2</sub> sol-gel à la surface de la fibre de verre	p 123
Figure 8 : Cinétique de dégradation de la Benzamide par TiO <sub>2</sub> sol-gel supporté sur fibre de verre	p 124
Figure 9 : Dégradation solaire de la Bz par TiO <sub>2</sub> sol-gel supporté sur fibre de verre	p 126
Figure 10 : Dégradation successive de la benzamide, réutilisation des voiles	p 127
Tableau 1: Pourcentage de catalyseur supporté sur les voiles de fibre de verre	p 118