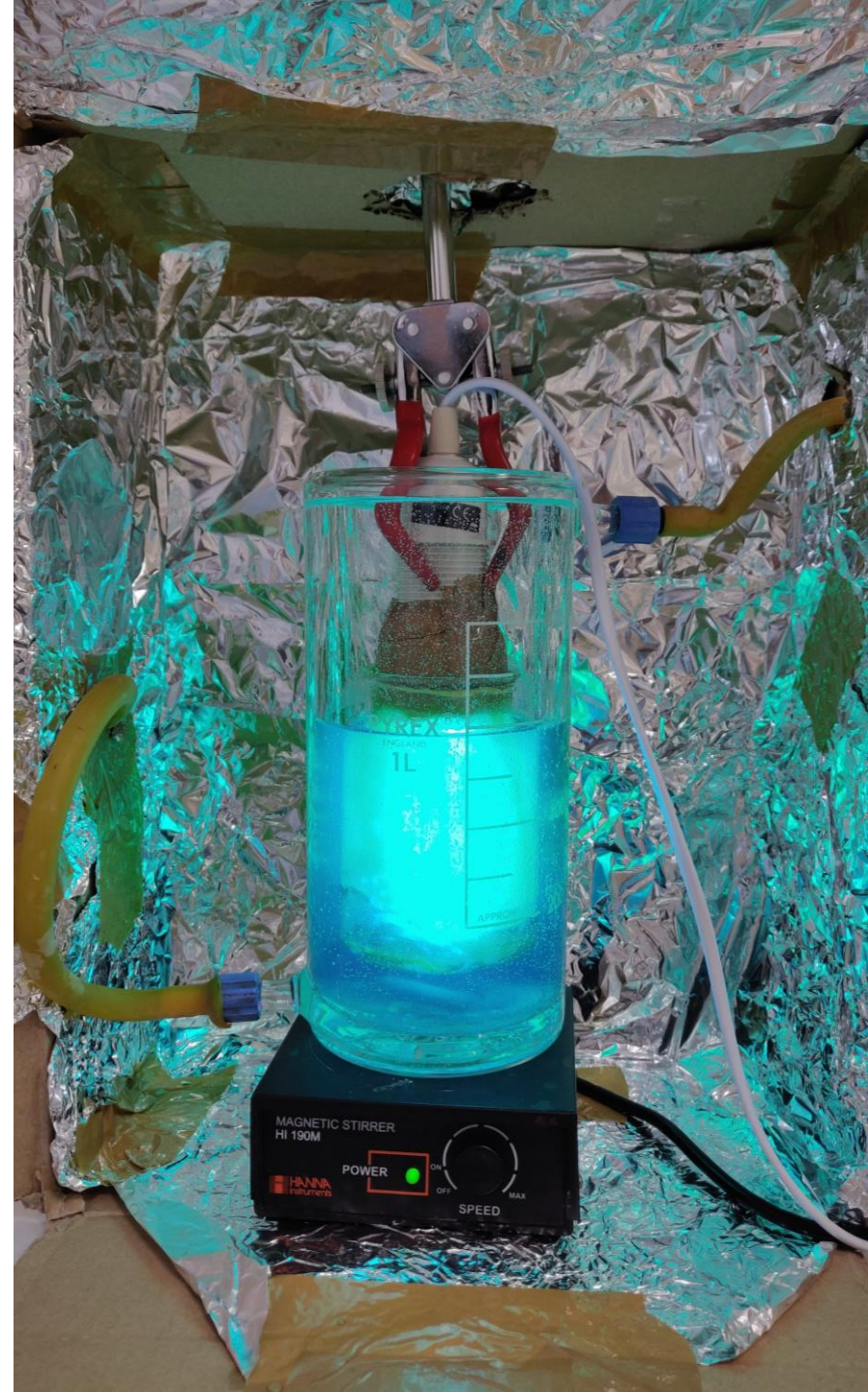


# Fixation du $\text{TiO}_2$ sur les parois d'un réacteur photocatalytique

*Application à la  
dépollution des eaux*



# Introduction

*Un enjeu sociétal : la dépollution des eaux*

*Un modèle de polluant organique : le bleu de méthylène*

*Objectifs et problématique*



# UN ENJEU SOCIÉTAL : LA DÉPOLLUTION DES EAUX



**Enjeu industriel :**  
la photocatalyse pour  
éliminer les polluants



10,000 cfm Nitroglycerin Air Emissions



*Dispositif photocatalytique (société Purifics, Canada) (\*)*

(\*) LACOMBE S. et TRAN-THI T.-H., GUILLARD C., HERRMANN J.-M., KELLER-SPITZER V., KELLER N., MAURETTE M.-T., PICHAT P., PIGOT T., PULGARIN C., RINCON A.-G. et ROBERT D., La photocatalyse pour l'élimination des polluants, *L'Actualité chimique*, 2007, 308, 79

# UN ENJEU SOCIÉTAL : LA DÉPOLLUTION DES EAUX



**Enjeu industriel :**  
la photocatalyse pour  
éliminer les polluants

**Semi conducteur utilisé :  $\text{TiO}_2$**

- ✓ non toxique
- ✓ photostable dans l'air et l'eau
- ✓ peu coûteux (2000 USD/tonne)



10,000 cfm Nitroglycerin Air Emissions



*Dispositif photocatalytique (société Purifics, Canada) (\*)*

(\*) LACOMBE S. et TRAN-THI T.-H., GUILLARD C., HERRMANN J.-M., KELLER-SPITZER V., KELLER N., MAURETTE M.-T., PICHAT P., PIGOT T., PULGARIN C., RINCON A.-G. et ROBERT D., La photocatalyse pour l'élimination des polluants, *L'Actualité chimique*, 2007, 308, 79

# UN ENJEU SOCIÉTAL : LA DÉPOLLUTION DES EAUX



**Enjeu industriel :**  
la photocatalyse pour  
éliminer les polluants

**Semi conducteur utilisé :  $\text{TiO}_2$**

- ✓ non toxique
- ✓ photostable dans l'air et l'eau
- ✓ peu coûteux (2000 USD/tonne)



10,000 cfm Nitroglycerin Air Emissions



*Dispositif photocatalytique (société Purifics, Canada) (\*)*

**Méthode  
« classique »**

$\text{TiO}_2$  en  
suspension

efficace mais ...  
nécessite un traitement  
de la solution dépolluée

**Méthode  
« originale »**

$\text{TiO}_2$  fixé

études récentes pour le  
transposer à l'échelle  
industrielle

(\*) LACOMBE S. et TRAN-THI T.-H., GUILLARD C., HERRMANN J.-M., KELLER-SPITZER V., KELLER N., MAURETTE M.-T., PICHAT P., PIGOT T., PULGARIN C., RINCON A.-G. et ROBERT D., La photocatalyse pour l'élimination des polluants, *L'Actualité chimique*, 2007, 308, 79

# UN MODÈLE DE POLLUANT ORGANIQUE : LE BLEU DE MÉTHYLÈNE

- Utilisé dans l'industrie textile et l'industrie pharmaceutique
- Simple à manipuler, légèrement toxique  
=> modèle de polluant organique

## Mention de danger

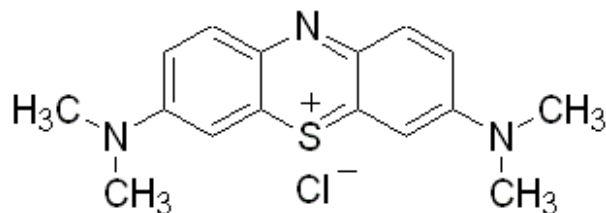
H302 : Nocif en cas d'ingestion

H412 : Nocif pour les organismes aquatiques

# UN MODÈLE DE POLLUANT ORGANIQUE : LE BLEU DE MÉTHYLÈNE

- Utilisé dans l'industrie textile et l'industrie pharmaceutique
- Simple à manipuler, légèrement toxique  
=> modèle de polluant organique
- Coloré (doubles liaisons conjuguées)  
=> suivi de la concentration par spectrophotométrie

## Structure chimique

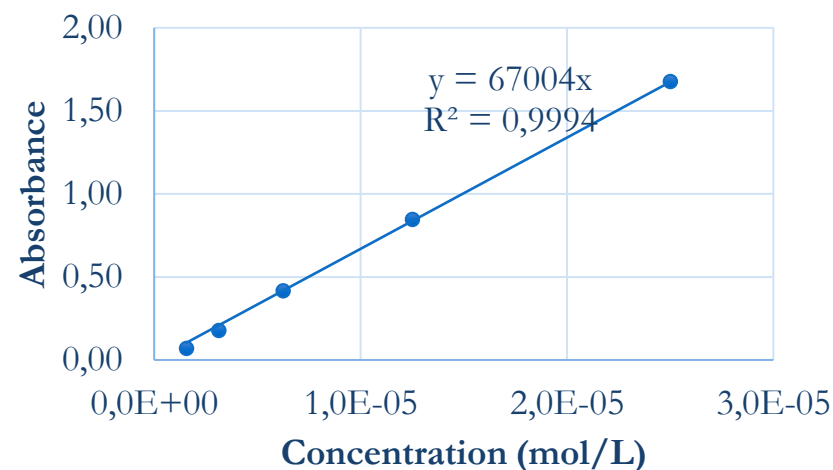


## Mention de danger

H302 : Nocif en cas d'ingestion

H412 : Nocif pour les organismes aquatiques

## Courbe d'étalonnage du BM (tracée au laboratoire)



# OBJECTIFS ET PROBLÉMATIQUE

## **PROBLÉMATIQUE :**

Quel est l'intérêt d'une fixation du  $\text{TiO}_2$  sur les parois du réacteur par rapport à une simple suspension aqueuse, du point de vue de l'efficacité et de la praticité de la dépollution ?



# OBJECTIFS ET PROBLÉMATIQUE

## PROBLÉMATIQUE :

Quel est l'intérêt d'une fixation du  $\text{TiO}_2$  sur les parois du réacteur par rapport à une simple suspension aqueuse, du point de vue de l'efficacité et de la praticité de la dépollution ?

## OBJECTIFS :

1. Préparer un sol par la méthode « sol-gel » pour la fixation (objectif personnel)
2. Synthétiser le  $\text{TiO}_2$  *in situ* sur la surface d'un bécher en verre
3. Dégrader une solution de bleu de méthylène avec le  $\text{TiO}_2$  fixé

# OBJECTIFS ET PROBLÉMATIQUE

## PROBLÉMATIQUE :

Quel est l'intérêt d'une fixation du  $\text{TiO}_2$  sur les parois du réacteur par rapport à une simple suspension aqueuse, du point de vue de l'efficacité et de la praticité de la dépollution ?

## OBJECTIFS :

1. Préparer un sol par la méthode « sol-gel » pour la fixation (objectif personnel)
2. Synthétiser le  $\text{TiO}_2$  *in situ* sur la surface d'un bécher en verre
3. Dégrader une solution de bleu de méthylène avec le  $\text{TiO}_2$  fixé

## PLAN :

- I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension (partie commune)
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
  1. Préparation du sol par la méthode « sol-gel » (objectif personnel)
  2. Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in-situ* sur un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé



# I. Dégradation en présence de $\text{TiO}_2$ en suspension

*A. Principe de la photocatalyse*

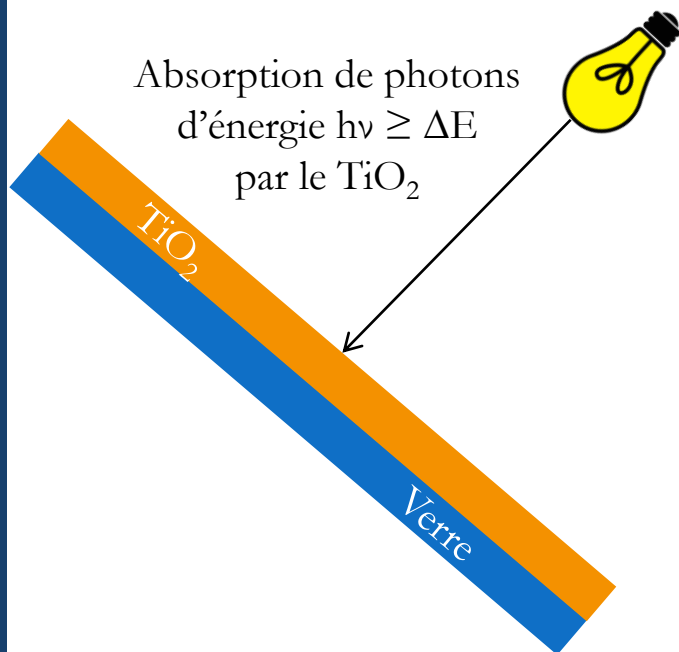
*B. Montage expérimental*

*C. Résultats et interprétation*



# A. PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE

## Dégradation des polluants par UV à la surface du $\text{TiO}_2$



Inspiré de : ENS, PSL, Eduscol, article de L. YOUSSEF sur le site CultureSciences-Chimie, <https://culturesciences.chimie.ens.fr/>

I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension

II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre

III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

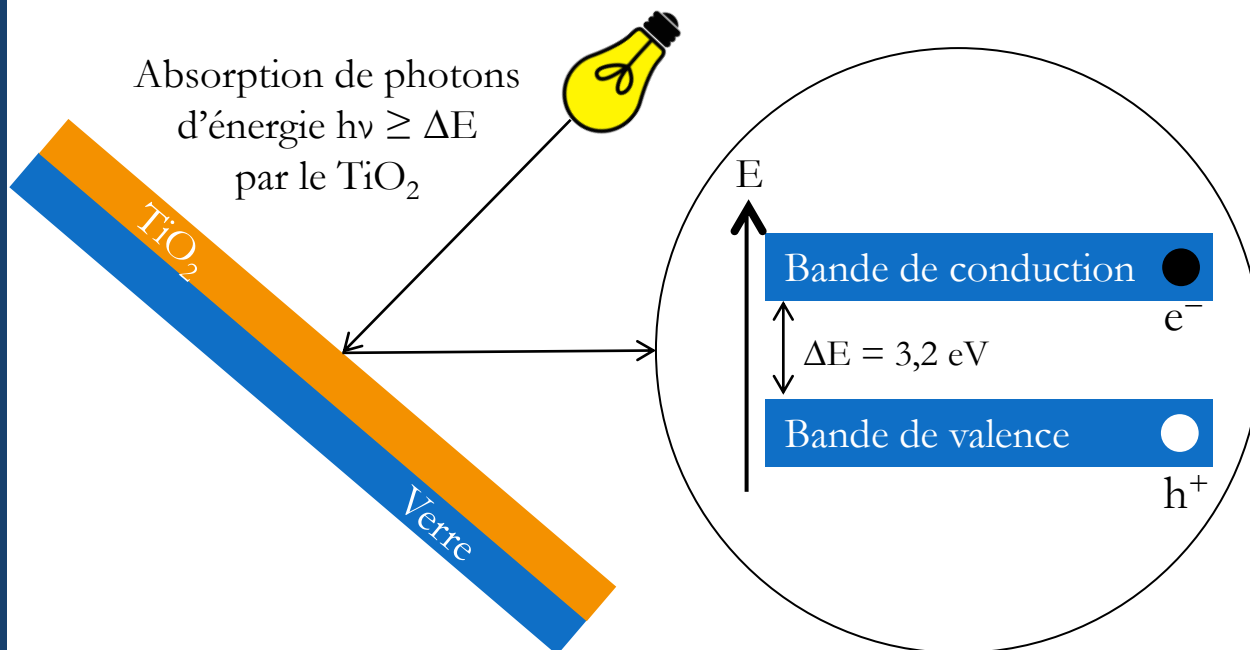
A. Principe de la photocatalyse

B. Montage expérimental

C. Résultats et interprétation

# A. PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE

## Dégradation des polluants par UV à la surface du $\text{TiO}_2$



Inspiré de : ENS, PSL, Eduscol, article de L. YOUSSEF sur le site CultureSciences-Chimie, <https://culturesciences.chimie.ens.fr/>

I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension

II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre

III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

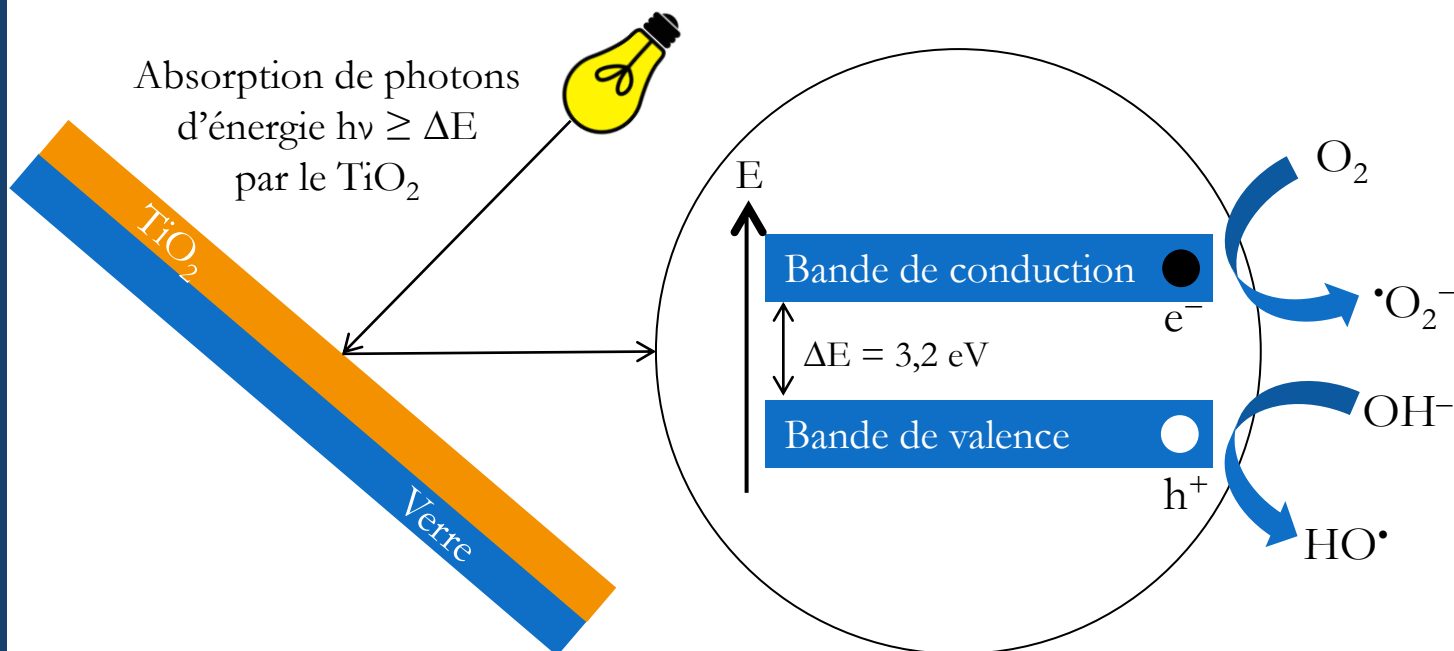
A. Principe de la photocatalyse

B. Montage expérimental

C. Résultats et interprétation

# A. PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE

## Dégradation des polluants par UV à la surface du $\text{TiO}_2$



Inspiré de : ENS, PSL, Eduscol, article de L. YOUSSEF sur le site CultureSciences-Chimie, <https://culturesciences.chimie.ens.fr/>

I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension

II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre

III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

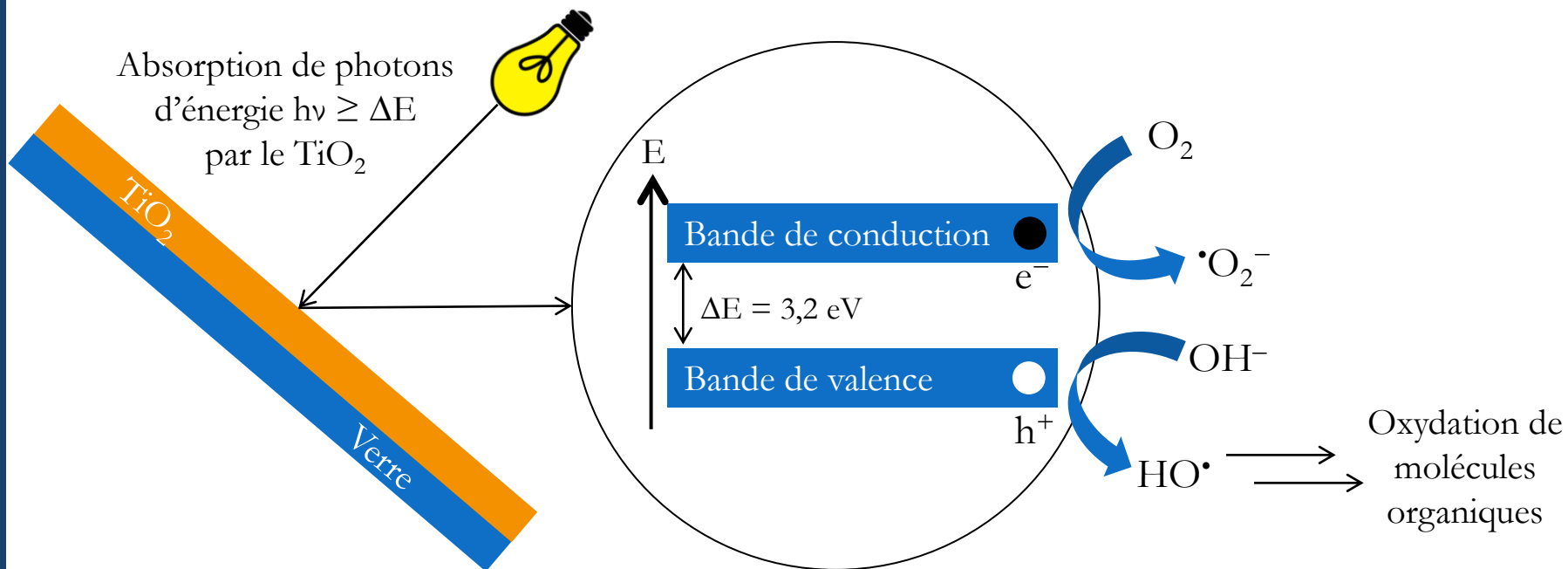
A. Principe de la photocatalyse

B. Montage expérimental

C. Résultats et interprétation

# A. PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE

## Dégradation des polluants par UV à la surface du $\text{TiO}_2$



Inspiré de : ENS, PSL, Eduscol, article de L. YOUSSEF sur le site CultureSciences-Chimie, <https://culturesciences.chimie.ens.fr/>

I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension

II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre

III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

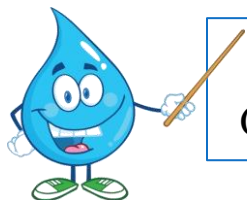
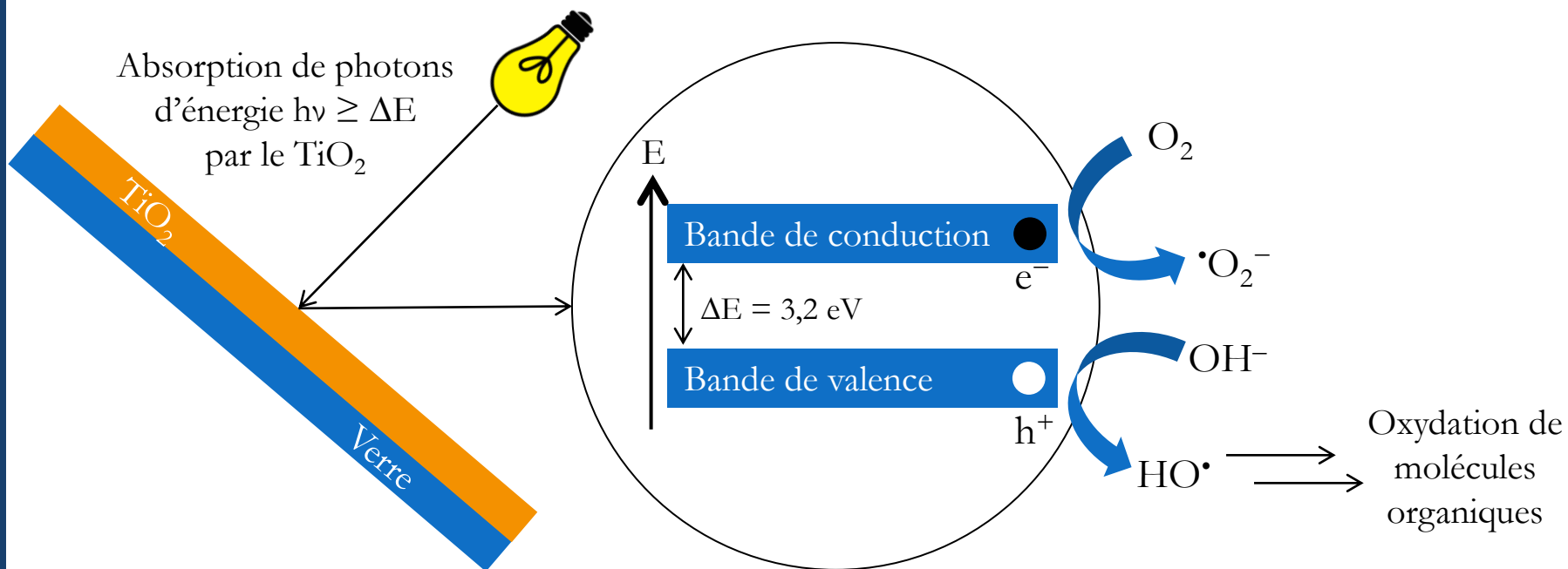
A. Principe de la photocatalyse

B. Montage expérimental

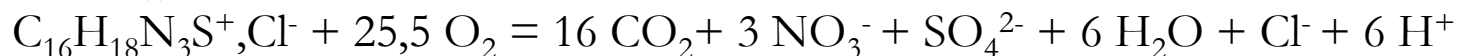
C. Résultats et interprétation

# A. PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE

## Dégradation des polluants par UV à la surface du $\text{TiO}_2$



### Équation de minéralisation totale du bleu de méthylène :



Inspiré de : ENS, PSL, Eduscol, article de L. YOUSSEF sur le site CultureSciences-Chimie, <https://culturesciences.chimie.ens.fr/>

I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension

II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre

III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

A. Principe de la photocatalyse

B. Montage expérimental

C. Résultats et interprétation



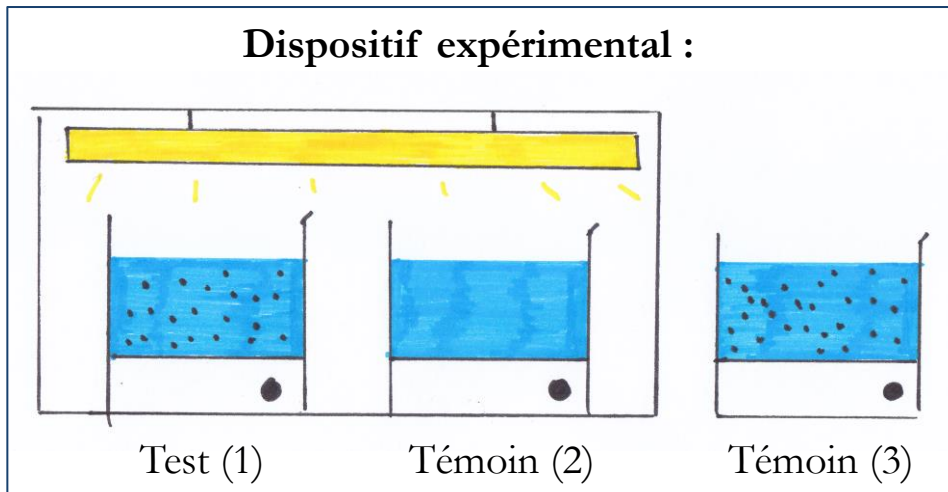
## B. MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Test (1)	Témoin (2)	Témoin (3)
TiO <sub>2</sub>	×	TiO <sub>2</sub>
UV	UV	×

- $m_{\text{TiO}_2} = 100 \text{ mg}$
- $[\text{BM}]_i = 2,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- Courbe d'étalonnage à  $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$
- Achat d'une lampe UV fluocompacte (pic à 368 nm)



Dispositif expérimental :



Protocole adapté de HOUAS A., LACHHEB H., KSIBI M., ELALOU E., GUILLARD C., HERRMANN J. M., Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, 31, 145

### I. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> en suspension

II. Fixation sur les parois d'un béc en verre

III. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> fixé

A. Principe de la photocatalyse

**B. Montage expérimental**

C. Résultats et interprétation

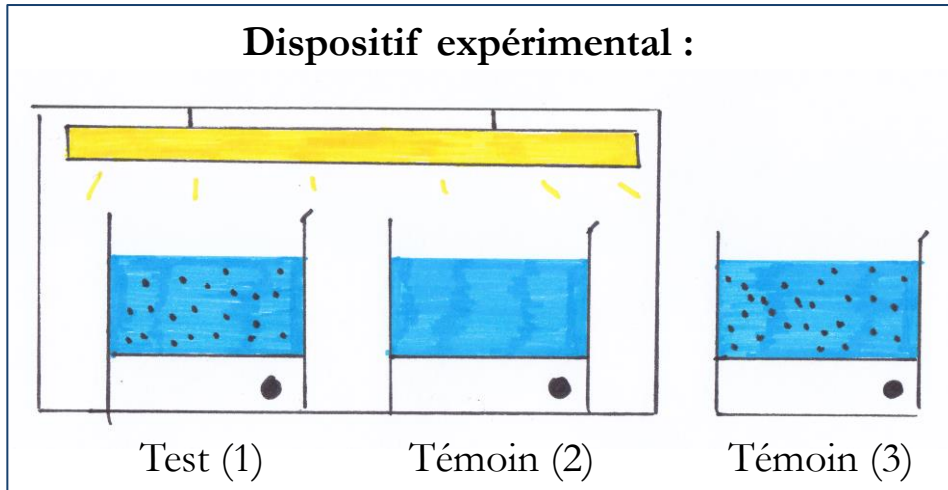
## B. MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Test (1)	Témoin (2)	Témoin (3)
TiO <sub>2</sub>	×	TiO <sub>2</sub>
UV	UV	×

- $m_{\text{TiO}_2} = 100 \text{ mg}$
- $[\text{BM}]_i = 2,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- Courbe d'étalonnage à  $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$
- Achat d'une lampe UV fluocompacte (pic à 368 nm)



### Dispositif expérimental :



Prélèvement  
(toutes les 20 min)

Centrifugation  
(pendant 10 min)

Mesure d'absorbance à  
 $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$

Protocole adapté de HOUAS A., LACHHEB H., KSIBI M., ELALOU E., GUILLARD C., HERRMANN J. M., Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2001**, 31, 145

I. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> en suspension

II. Fixation sur les parois d'un béc en verre

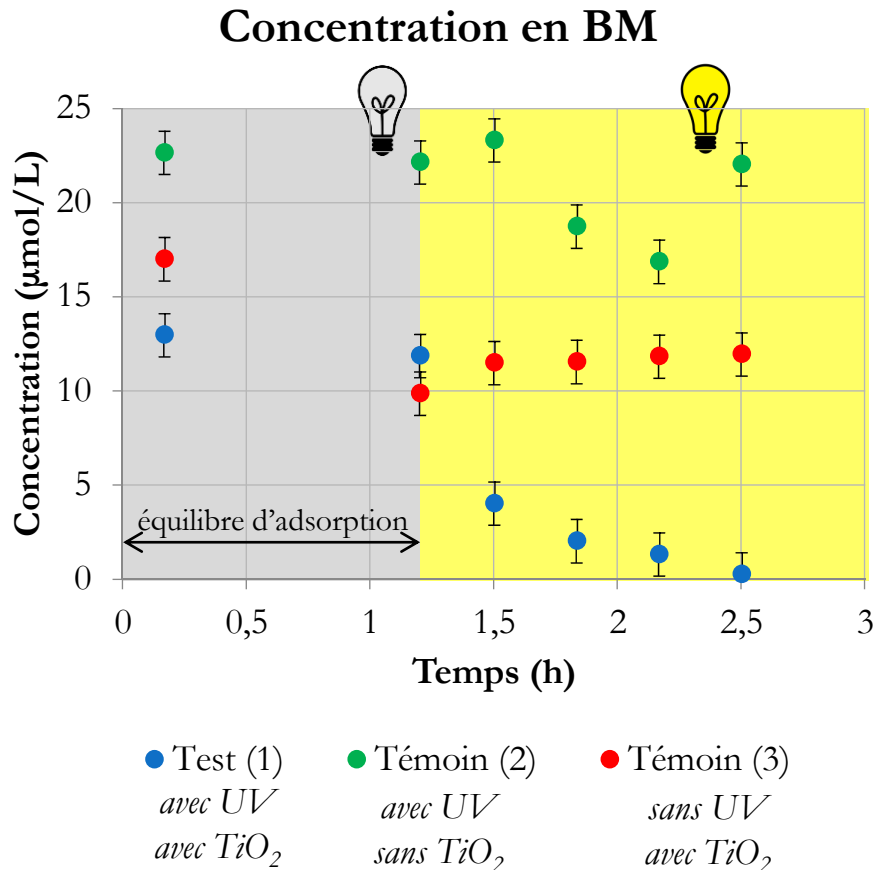
III. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> fixé

A. Principe de la photocatalyse

**B. Montage expérimental**

C. Résultats et interprétation

# C. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION



**Interprétation :** la dépollution avec TiO<sub>2</sub> et UV est plus efficace que la photolyse ou l'action du TiO<sub>2</sub> inerte

**Retour à la problématique :**  
dégradation du BM par le TiO<sub>2</sub> en suspension avec notre matériel réussie

=> Obtient-on les mêmes résultats avec le TiO<sub>2</sub> fixé ?

- I. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> en suspension
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> fixé

- A. Principe de la photocatalyse
- B. Montage expérimental
- C. Résultats et interprétation

## II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre

*A. Méthode « sol-gel »*

*B. Préparation du sol*

*C. Synthèse du  $\text{TiO}_2$  in situ*

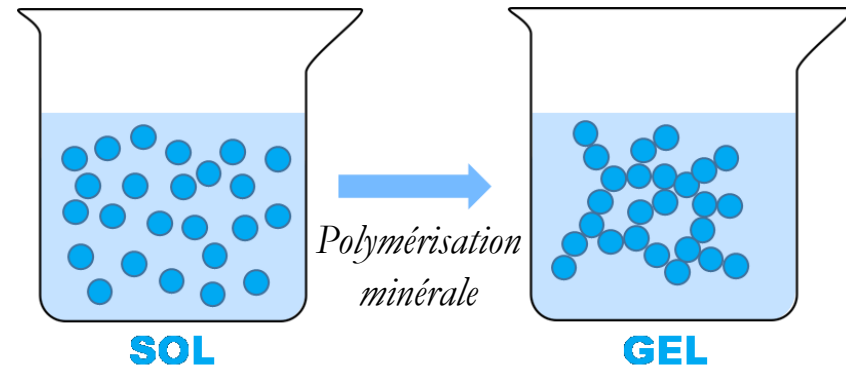


# A. MÉTHODE « SOL-GEL »

**Sol-gel** : processus de solution-gélification

**Sol** : dispersion de particules colloïdales (diamètre  $\sim 1-100$  nm) dans un liquide

**Gel** : réseau rigide de polymères (longueur de chaîne moyenne  $\sim 1 \mu\text{m}$ ), de viscosité infinie



- I. La photocatalyse pour l'élimination des polluants
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

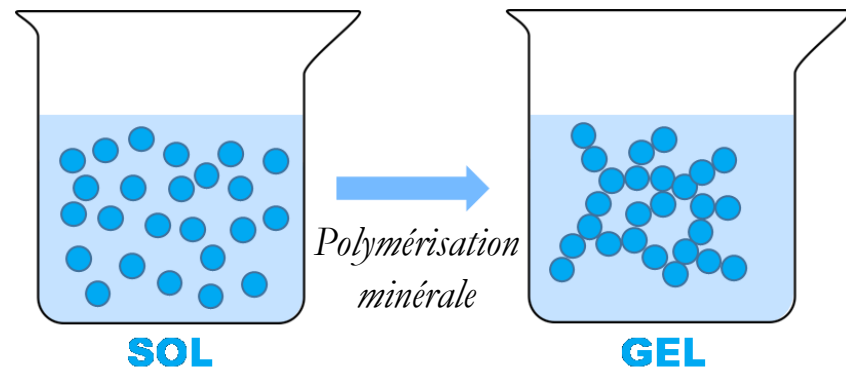
- A. Méthode « sol-gel »
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

# A. MÉTHODE « SOL-GEL »

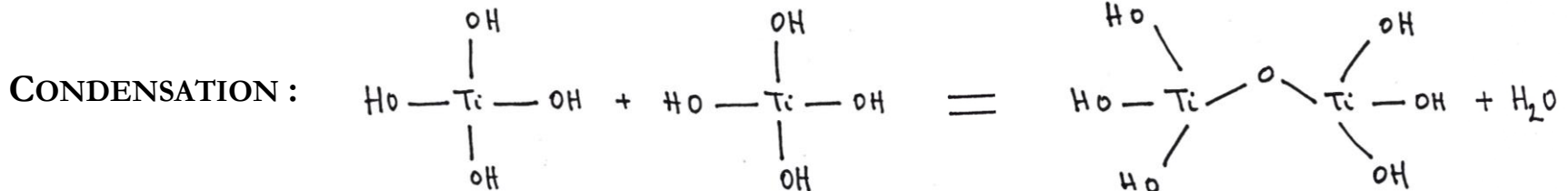
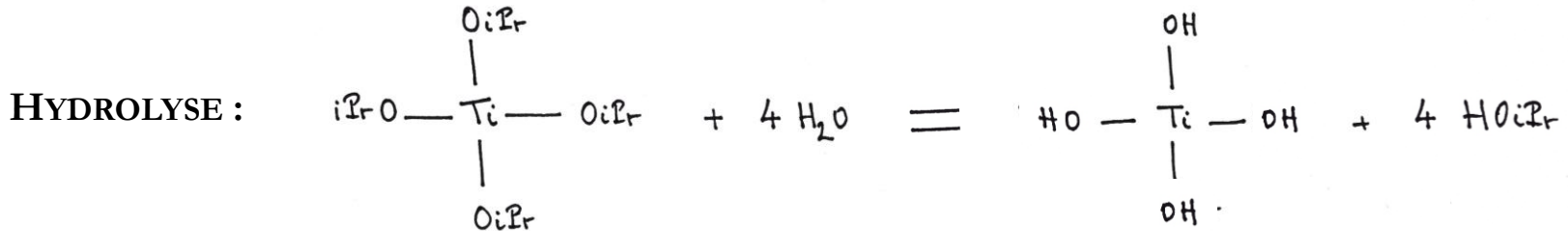
**Sol-gel** : processus de solution-gélification

**Sol** : dispersion de particules colloïdales (diamètre ~ 1-100 nm) dans un liquide

**Gel** : réseau rigide de polymères (longueur de chaîne moyenne ~ 1 μm), de viscosité infinie



Polymérisation minérale => 2 réactions en jeu (mécanisme S<sub>N</sub>2), en réalité simultanées :



- I. La photocatalyse pour l'élimination des polluants
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> fixé

- A. Méthode « sol-gel »
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du TiO<sub>2</sub> *in situ*

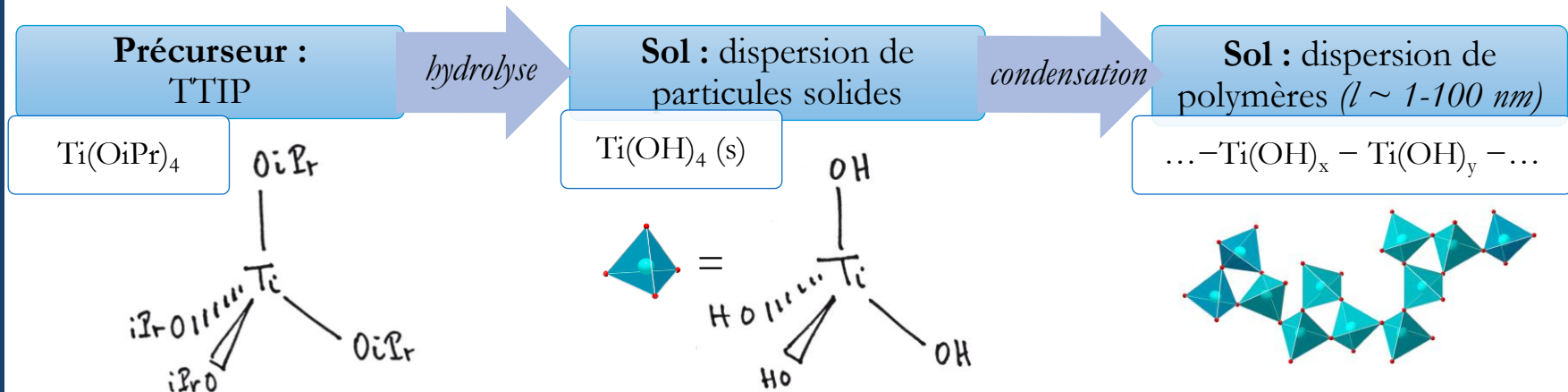
# A. MÉTHODE « SOL-GEL »

- (1) Préparation du sol
- (2) Synthèse *in situ* sur verre

- I. La photocatalyse pour l'élimination des polluants
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre**
- III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

- A. Méthode « sol-gel »**
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

# A. MÉTHODE « SOL-GEL »



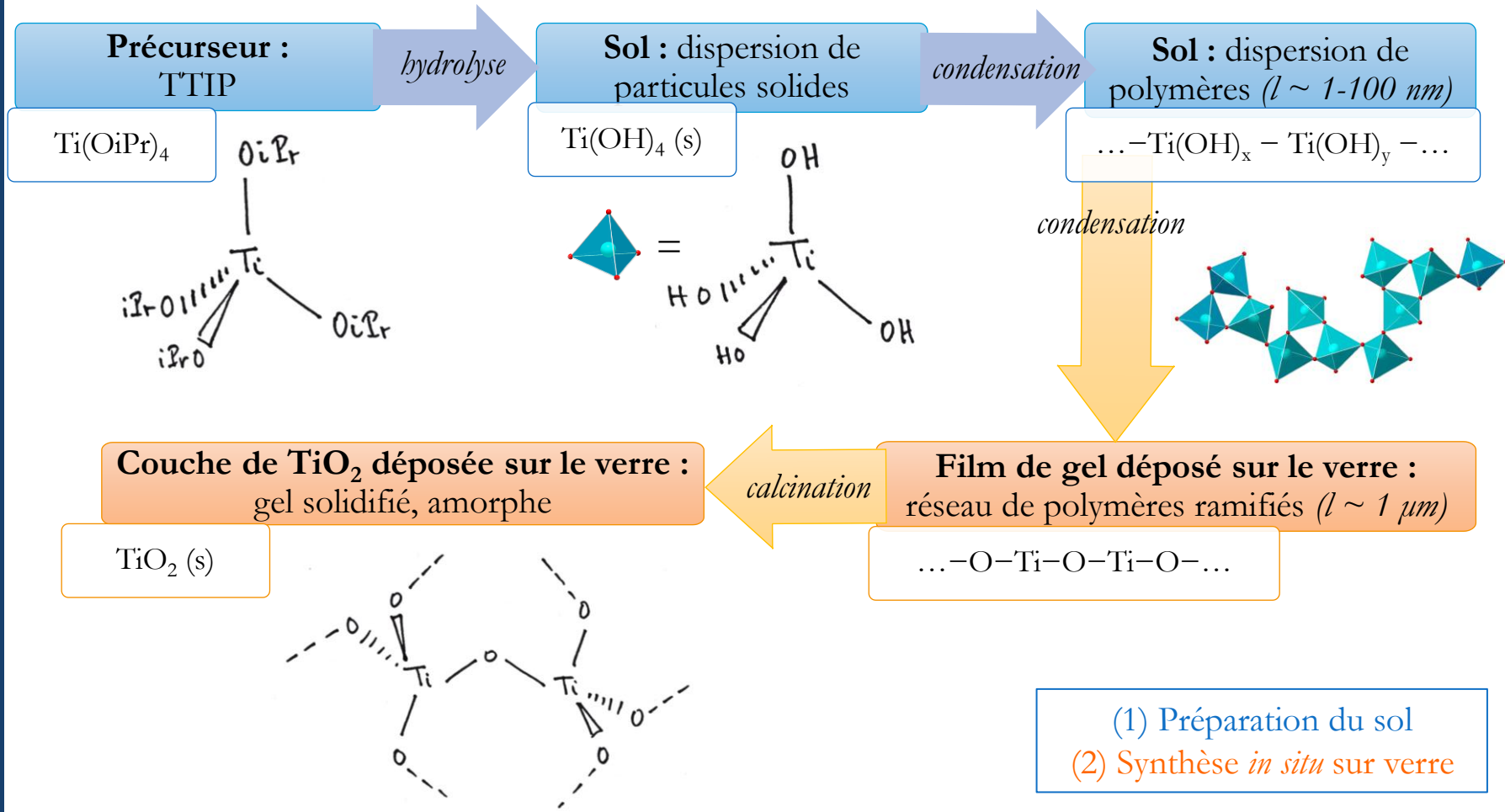
- (1) Préparation du sol
- (2) Synthèse *in situ* sur verre

- I. La photocatalyse pour l'élimination des polluants
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

- A. Méthode « sol-gel »
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*



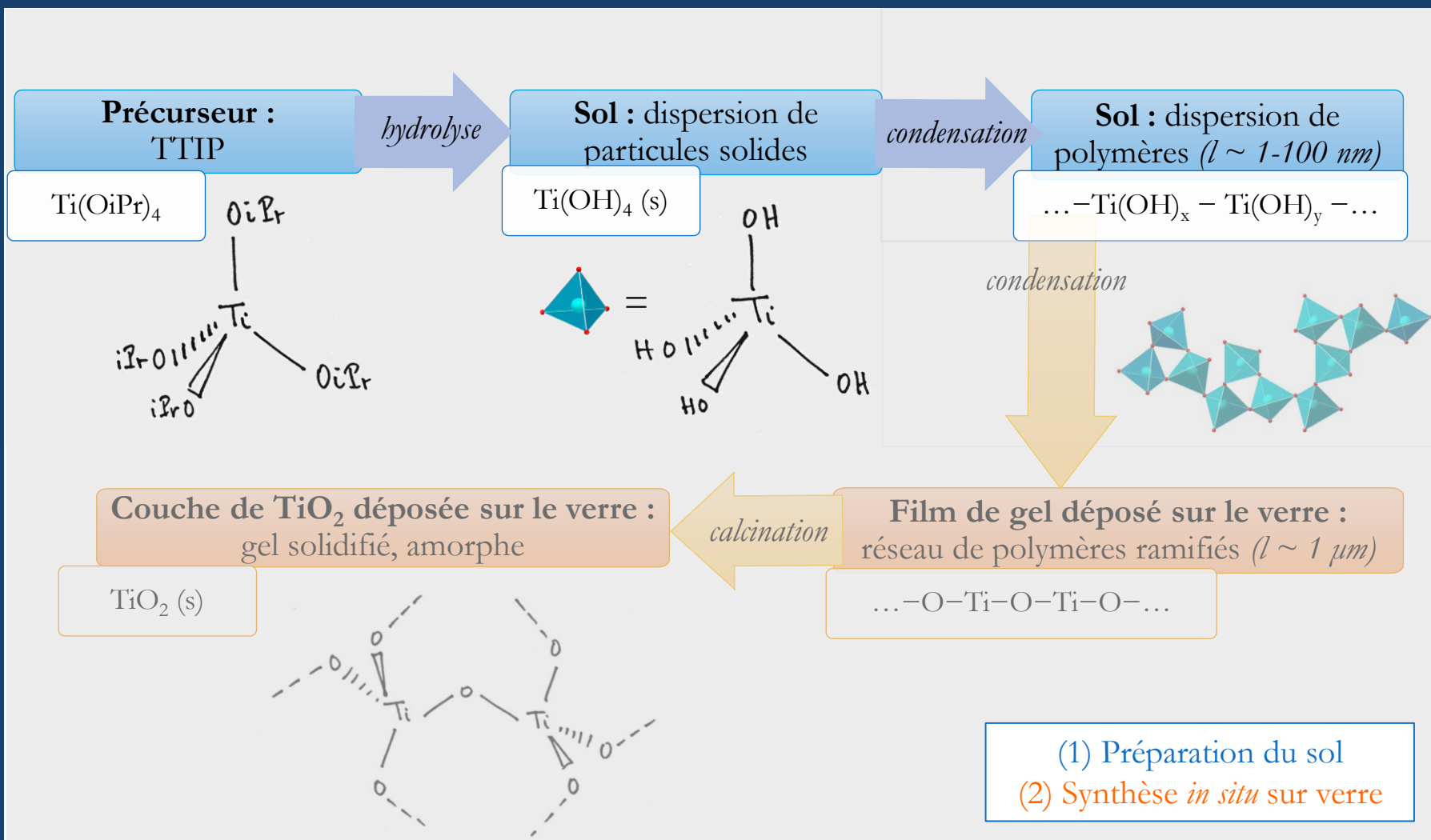
# A. MÉTHODE « SOL-GEL »



- I. La photocatalyse pour l'élimination des polluants
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

- A. Méthode « sol-gel »
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

## B. PRÉPARATION DU SOL

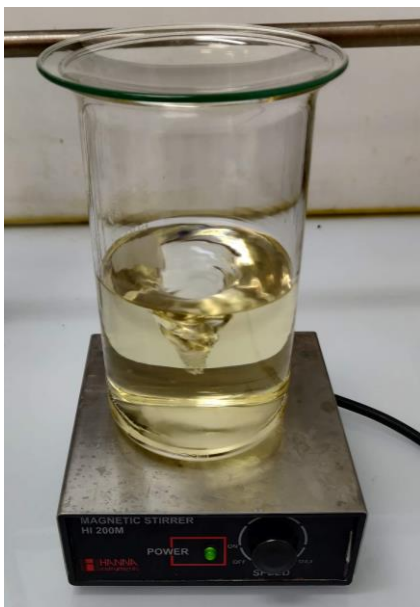
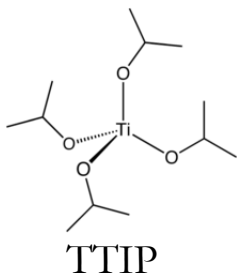


- I. La photocatalyse pour l'élimination des polluants
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

- A. Méthode « sol-gel »
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

## B. PRÉPARATION DU SOL

1



Composés ajoutés	TTIP (précurseur, 20 éq.) Isopropanol (solvant, 160 éq.)
Consigne	<i>Agitation 2h</i>
But	<u>Homogénéisation</u> de la solution

Protocole adapté de MEI LING C., RAHMAN MOHAMED A., BHATIA S., Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO<sub>2</sub> film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream, *Chemosphere*, **2004**, 57, 547

I. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> en suspension

II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre

III. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> fixé

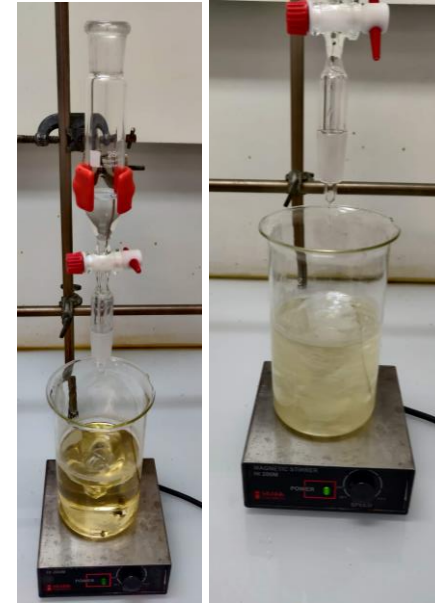
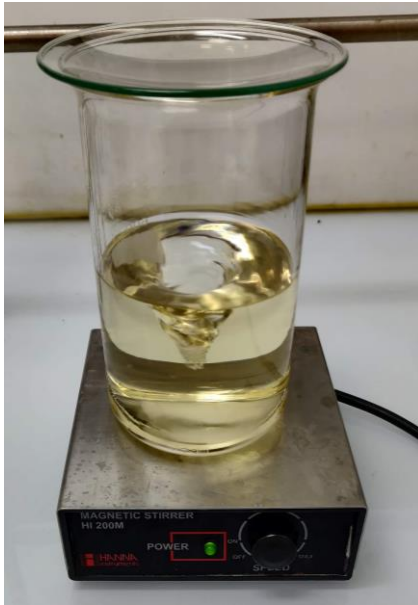
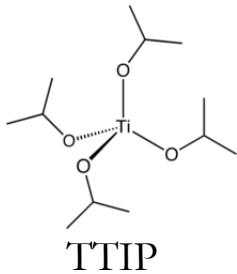
A. Méthode « sol-gel »

B. Préparation du sol

C Synthèse du TiO<sub>2</sub> *in situ*

## B. PRÉPARATION DU SOL

1



2

Composés ajoutés	TTIP (précurseur, 20 éq.) Isopropanol (solvant, 160 éq.)
Consigne	<i>Agitation 2h</i>
But	<u>Homogénéisation</u> de la solution

Composés ajoutés	Eau distillée (réactif, 22 éq.) Acide acétique (réactif, 1 éq.)
Consigne	<i>Ajout goutte à goutte</i>
But	<u>Hydrolyse</u> (précipité blanc $Ti(OH)_4 (s)$ ) <u>Condensation</u>

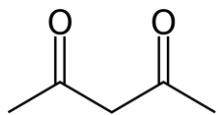
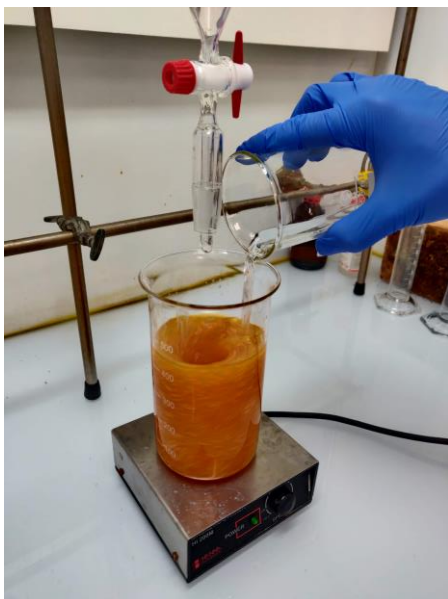
Protocole adapté de MEI LING C., RAHMAN MOHAMED A., BHATIA S., Performance of photocatalytic reactors using immobilized  $TiO_2$  film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream, *Chemosphere*, **2004**, 57, 547

- I. Dégradation en présence de  $TiO_2$  en suspension
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de  $TiO_2$  fixé

- A. Méthode « sol-gel »
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du  $TiO_2$  *in situ*

# 3

## B. PRÉPARATION DU SOL



Acétylacétone

Composés ajoutés	Acétylacétone (60 éq.)
Consigne	<i>Ajout lent, changement de couleur</i>
But	<u>Stabilisation</u> de la solution => éviter la floculation de $\text{Ti}(\text{OH})_4$

Protocole adapté de MEI LING C., RAHMAN MOHAMED A., BHATIA S., Performance of photocatalytic reactors using immobilized  $\text{TiO}_2$  film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream, *Chemosphere*, **2004**, 57, 547

I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension

II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre

III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

A. Méthode « sol-gel »

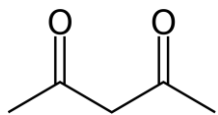
B. Préparation du sol

C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

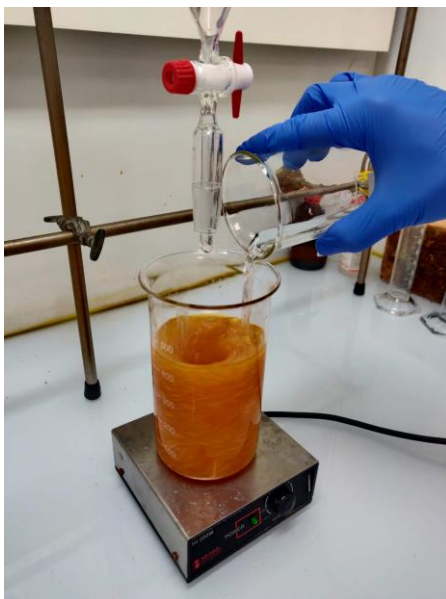
3

## B. PRÉPARATION DU SOL

4



Acétylacétone



Composés ajoutés	Acétylacétone (60 éq.)
Consigne	<i>Ajout lent, changement de couleur</i>
But	<u>Stabilisation</u> de la solution => éviter la floculation de $\text{Ti}(\text{OH})_4$

Composés ajoutés	∅
Consigne	<i>Mélange 30 min + ultrasonication</i>
But	Élimination des derniers agglomérats

Protocole adapté de MEI LING C., RAHMAN MOHAMED A., BHATIA S., Performance of photocatalytic reactors using immobilized  $\text{TiO}_2$  film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream, *Chemosphere*, **2004**, 57, 547

I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension

II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre

III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

A. Méthode « sol-gel »

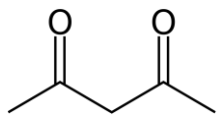
B. Préparation du sol

C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

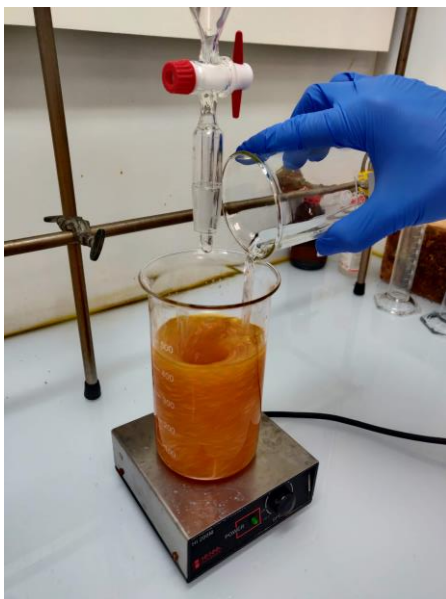
3

## B. PRÉPARATION DU SOL

4



Acétylacétone



## Réponse à mon objectif personnel

- observations cohérentes avec les phénomènes attendus
- vérification de l'efficacité du sol lors de la dégradation avec le  $\text{TiO}_2$  fixé



Composés ajoutés	Acétylacétone (60 éq.)
Consigne	<i>Ajout lent, changement de couleur</i>
But	<u>Stabilisation</u> de la solution => éviter la floculation de $\text{Ti}(\text{OH})_4$

Composés ajoutés	∅
Consigne	<i>Mélange 30 min + ultrasonication</i>
But	Élimination des derniers agglomérats

Protocole adapté de MEI LING C., RAHMAN MOHAMED A., BHATIA S., Performance of photocatalytic reactors using immobilized  $\text{TiO}_2$  film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream, *Chemosphere*, **2004**, 57, 547

I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension

II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre

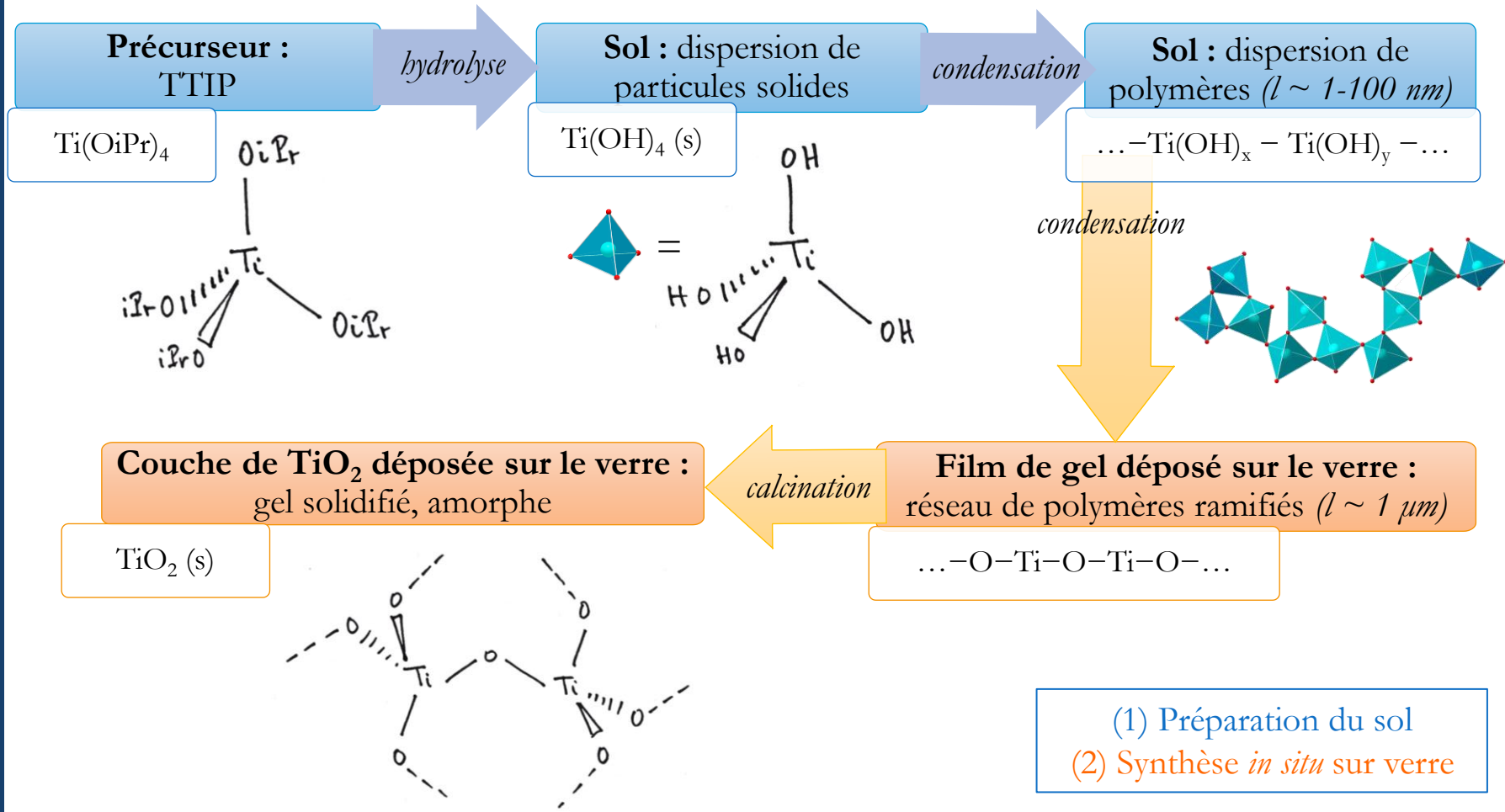
III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

A. Méthode « sol-gel »

B. Préparation du sol

C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

# C. SYNTHÈSE DU TiO<sub>2</sub> *IN SITU*

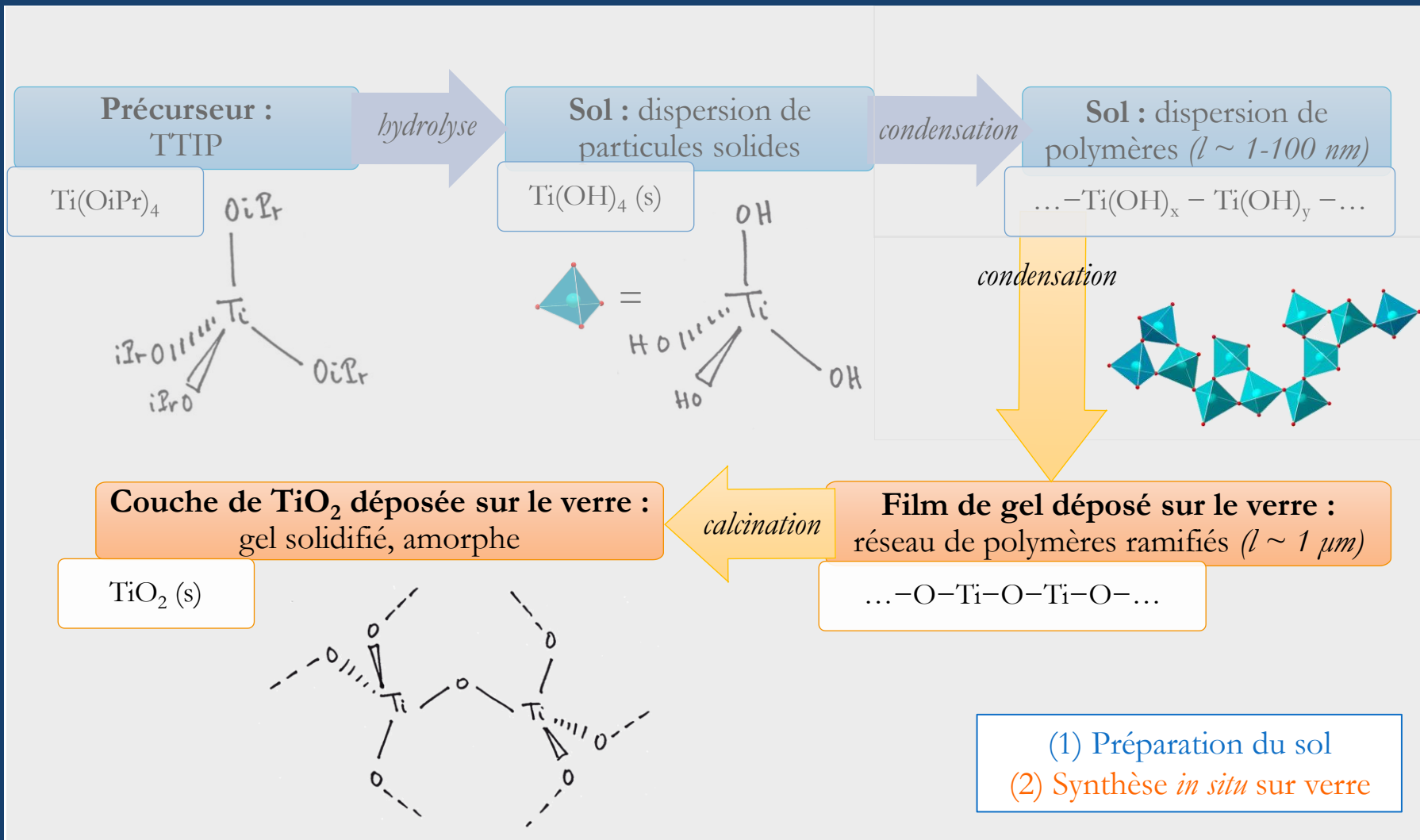


- I. La photocatalyse pour l'élimination des polluants
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> fixé

- A. Méthode « sol-gel »
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du TiO<sub>2</sub> *in situ*



# C. SYNTHÈSE DU TiO<sub>2</sub> *IN SITU*



- I. La photocatalyse pour l'élimination des polluants
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> fixé

- A. Méthode « sol-gel »
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du TiO<sub>2</sub> *in situ*

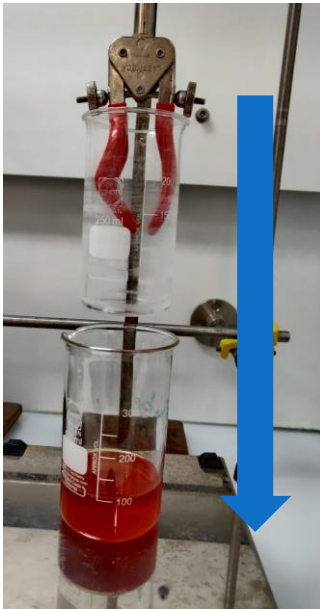
# C. SYNTHÈSE DU $\text{TiO}_2$ *IN SITU*

## Étape 1 : trempage

Trempage

Étuve

Calcination



- I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

- A. Méthode « sol-gel »
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

# C. SYNTHÈSE DU $\text{TiO}_2$ *IN SITU*

## Étape 1 : trempage

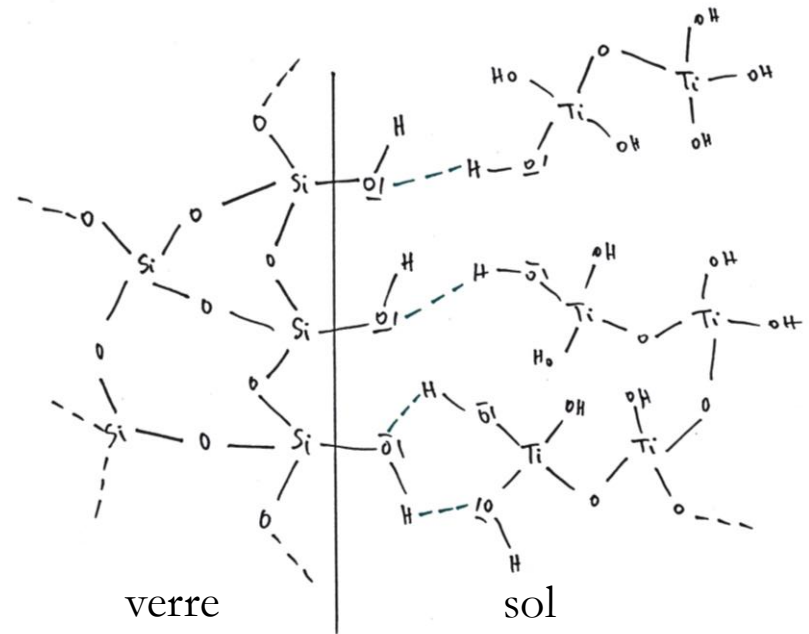
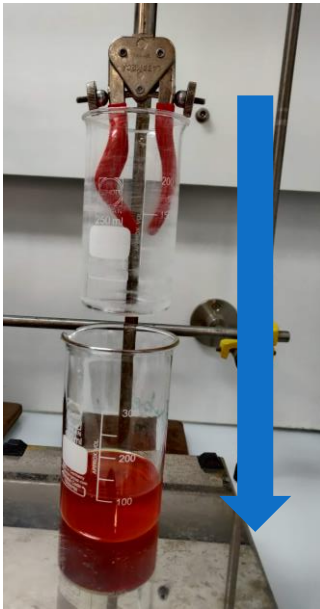
Trempage

Étuve

Calcination

*Dip coating*

➤ **Physisorption** – liaisons faibles (H) entre le sol déposé sur le verre et la silice



I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension

II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre

III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

A. Méthode « sol-gel »

B. Préparation du sol

C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

# C. SYNTHÈSE DU $\text{TiO}_2$ *IN SITU*

## Étape 2 : passage à l'étuve

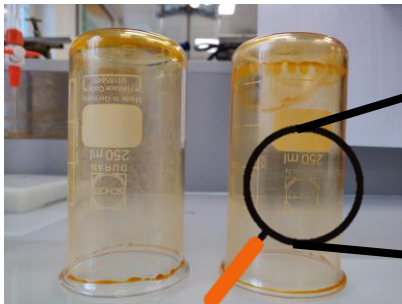
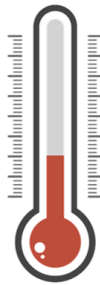
Trempage

Étuve

Calcination



Béchers à l'étuve



- I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

- A. Méthode « sol-gel »
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

# C. SYNTHÈSE DU $\text{TiO}_2$ *IN SITU*

## Étape 2 : passage à l'étuve

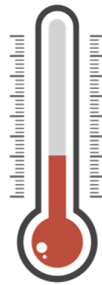
Trempage

Étuve

Calcination

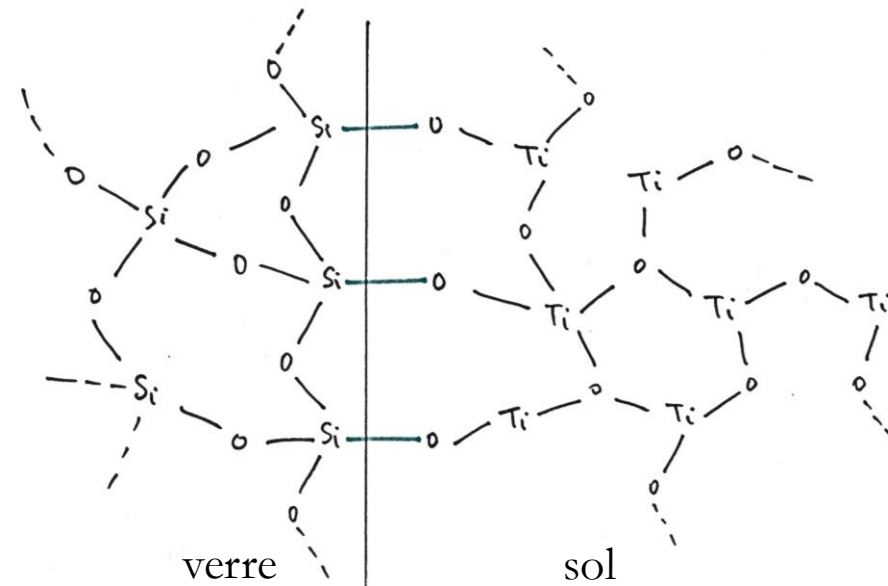


Béchers à l'étuve



$120^\circ\text{C}$  pendant 1h

- **Chimisorption** – liaisons covalentes entre le film de gel déposé sur le verre et la silice
- **Condensation et élimination du solvant**



- I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

- A. Méthode « sol-gel »
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

# C. SYNTHÈSE DU $\text{TiO}_2$ *IN SITU*

## Étape 3 : calcination

Trempage

Étuve

Calcination



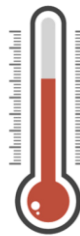
Décapeur thermique



Four à pyrolyse



Four à poterie



- I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

- A. Méthode « sol-gel »
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

# C. SYNTHÈSE DU $\text{TiO}_2$ *IN SITU*

## Étape 3 : calcination

Trempage

Étuve

Calcination

*400°C pendant 3h*

➤ Solidification du gel et élimination des dernières molécules organiques



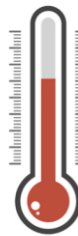
Décapeur thermique



Four à pyrolyse



Four à poterie



I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension  
II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre  
III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

A. Méthode « sol-gel »  
B. Préparation du sol  
C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

# C. SYNTHÈSE DU $\text{TiO}_2$ *IN SITU*

## Étape 3 : calcination

Trempage

Étuve

Calcination

*400°C pendant 3h*

➤ Solidification du gel et élimination des dernières molécules organiques



Décapeur thermique

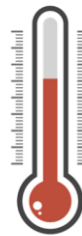


Four à pyrolyse

**Problème** : détérioration de la couche de  $\text{TiO}_2$



Four à poterie



- I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

- A. Méthode « sol-gel »
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*



# C. SYNTHÈSE DU $\text{TiO}_2$ *IN SITU*

## Étape 3 : calcination

Trempage

Étuve

Calcination



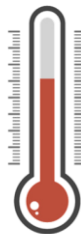
Décapeur thermique



Four à pyrolyse



Four à poterie



*400°C pendant 3h*

- Solidification du gel et élimination des dernières molécules organiques

**Problème :** détérioration de la couche de  $\text{TiO}_2$



**Solution :**  
frotter le bécher avec du papier de verre



I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension

II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre

III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

A. Méthode « sol-gel »

B. Préparation du sol

C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

# C. SYNTHÈSE DU $\text{TiO}_2$ *IN SITU*

## Étape 3 : calcination

Trempage

Étuve

Calcination



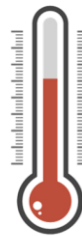
Décapeur thermique



Four à pyrolyse



Four à poterie



*400°C pendant 3h*

- Solidification du gel et élimination des dernières molécules organiques

**Problème :** détérioration de la couche de  $\text{TiO}_2$



**Solution :**  
frotter le bécher avec du papier de verre



**Finalemnt :**



**Retour à la problématique :** fixation du  $\text{TiO}_2$  sur nos béchers réussie. Il ne nous reste plus qu'à tenter une dégradation !

- I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

- A. Méthode « sol-gel »
- B. Préparation du sol
- C Synthèse du  $\text{TiO}_2$  *in situ*

# III. Dégradation en présence de $\text{TiO}_2$ fixé

*A. Montage expérimental*

*B. Résultats*

*C. Interprétation et critique*



# A. MONTAGE EXPÉRIMENTAL

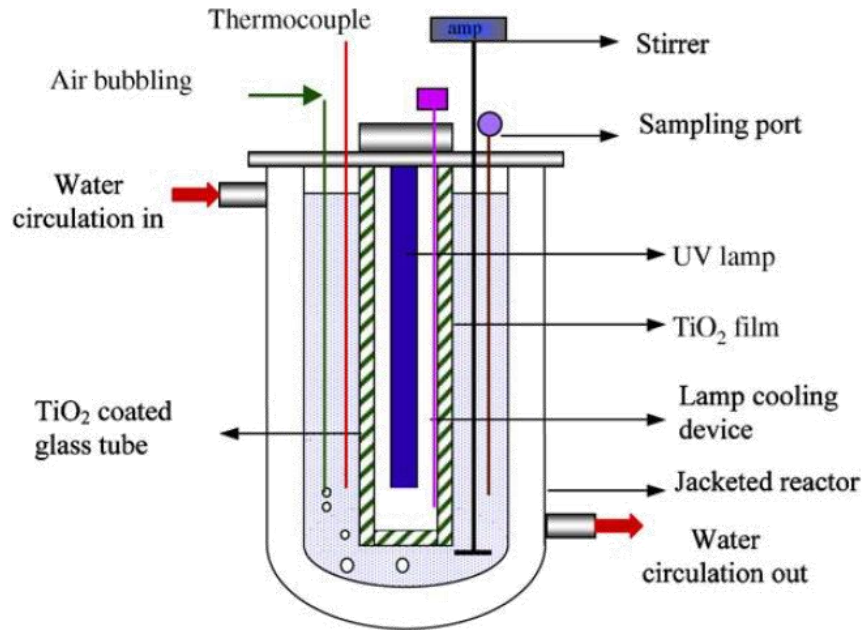
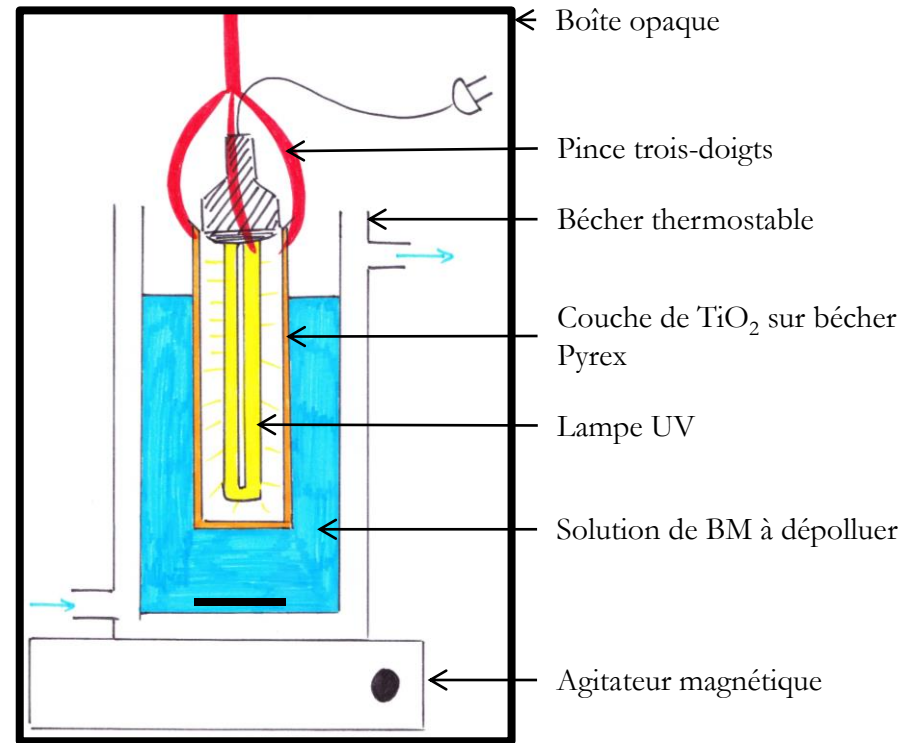


Schéma du montage  
dans l'étude de référence



Notre montage dans le  
laboratoire du lycée

Protocole adapté de MEI LING C., RAHMAN MOHAMED A., BHATIA S., Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO<sub>2</sub> film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream, *Chemosphere*, 2004, 57, 547

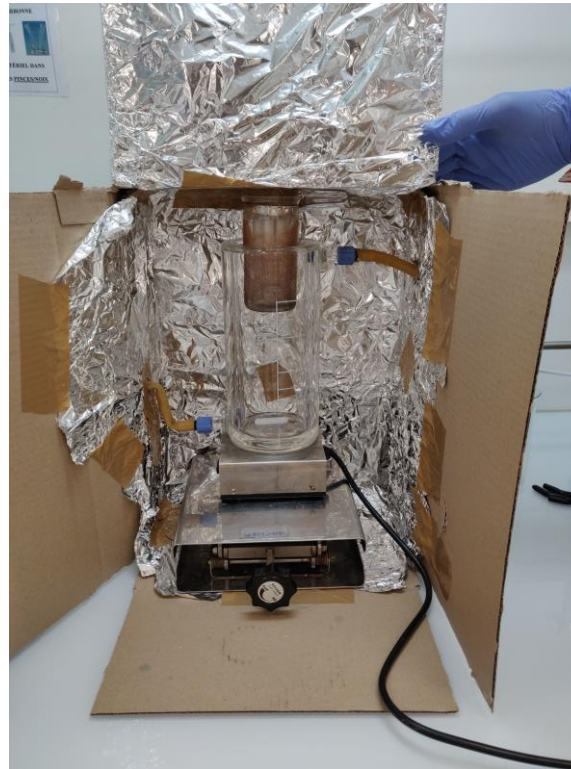
- I. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> en suspension
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> fixé

- A. Montage expérimental
- B. Résultats
- C. Interprétation et critique

# A. MONTAGE EXPÉRIMENTAL



Fixation  
de la lampe



Installation du  
réacteur dans une  
enceinte opaque



Mise en place de la  
solution et allumage  
de la lampe

- I. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  en suspension
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de  $\text{TiO}_2$  fixé

- A. Montage expérimental
- B. Résultats
- C. Interprétation et critique

## B. RÉSULTATS

### Données expérimentales :

- $V_{\text{tot}} = 300 \text{ mL}$
- $[\text{BM}]_i = 1,40 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Test	Témoin
TiO <sub>2</sub>	×
UV	UV

- I. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> en suspension
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> fixé

- A. Montage expérimental
- B. Résultats**
- C. Interprétation et critique

## B. RÉSULTATS

### Données expérimentales :

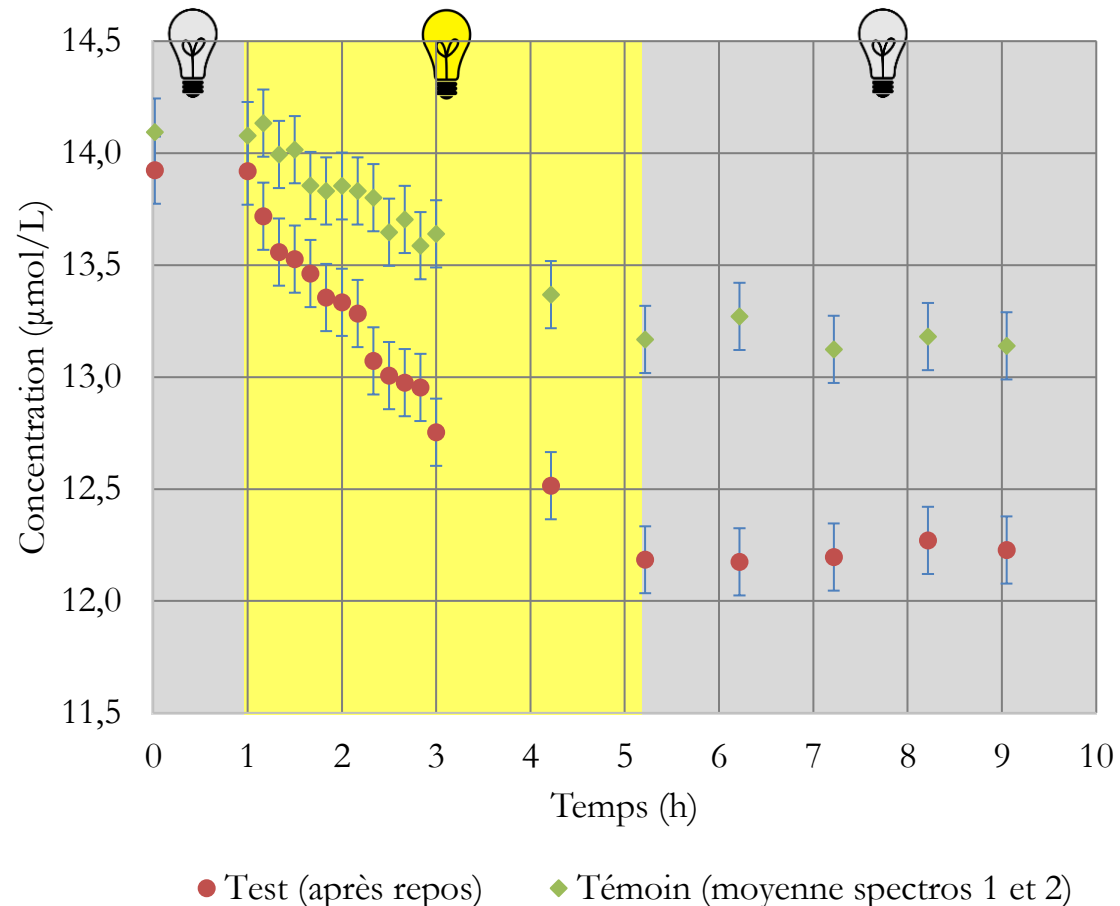
- $V_{\text{tot}} = 300 \text{ mL}$
- $[\text{BM}]_i = 1,40 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Test	Témoin
TiO <sub>2</sub>	×
UV	UV

### Résultats :

- dégradation significative par rapport au témoin (photolyse)
- 12% du BM éliminé en 5h, sur une durée d'expérimentation de 9h

### Concentration des solutions de BM



- I. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> en suspension
- II. Fixation sur les parois d'un bécher en verre
- III. Dégradation en présence de TiO<sub>2</sub> fixé

- A. Montage expérimental
- B. Résultats**
- C. Interprétation et critique

## C. INTERPRÉTATION ET CRITIQUE

### Efficacité de la dégradation :

- ✓ observation d'une dégradation au sein du réacteur
- *moins d'interactions entre BM et  $TiO_2$  lorsque  $TiO_2$  est fixé*



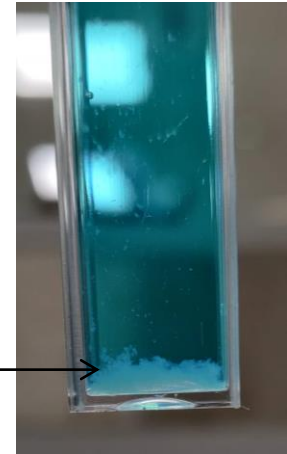
## C. INTERPRÉTATION ET CRITIQUE

### Efficacité de la dégradation :

- ✓ observation d'une dégradation au sein du réacteur
- *moins d'interactions entre BM et  $\text{TiO}_2$  lorsque  $\text{TiO}_2$  est fixé*

### Qualité de la fixation :

- ✓ méthode *sol-gel* pour fixer le  $\text{TiO}_2$  sur du verre réussie
- *adhérence du  $\text{TiO}_2$  => certaines particules en suspension*



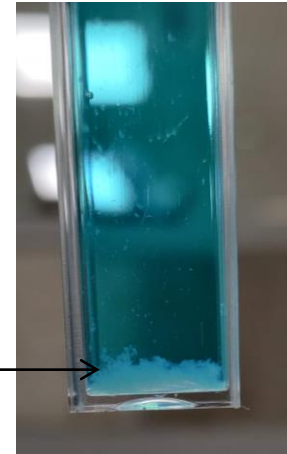
## C. INTERPRÉTATION ET CRITIQUE

### Efficacité de la dégradation :

- ✓ observation d'une dégradation au sein du réacteur
- *moins d'interactions entre BM et  $TiO_2$  lorsque  $TiO_2$  est fixé*

### Qualité de la fixation :

- ✓ méthode *sol-gel* pour fixer le  $TiO_2$  sur du verre réussie
- *adhérence du  $TiO_2$  => certaines particules en suspension*



### Durabilité et aspect pratique :

- ✓ meilleure irradiation
- ✓ plus besoin de traitement après dépollution (centrifugation, filtration)
- ✓ réacteur pouvant servir de nombreuses fois
- *si le  $TiO_2$  n'est pas correctement fixé => dégradation du réacteur*

# Conclusion

*Réponse aux objectifs*



# CONCLUSION

- Pas de centrifugation ni de filtration
- Meilleure irradiation
- Réacteur réutilisable
- Plus compatible avec traitement continu (industrie)

Avantages de la fixation



Inconvénients



Améliorations possibles



# CONCLUSION

- Pas de centrifugation ni de filtration
- Meilleure irradiation
- Réacteur réutilisable
- Plus compatible avec traitement continu (industrie)

Avantages de la fixation



- Fixation sur le réacteur : sol-gel + synthèse *in situ*
- Pyrex absorbe une partie des UV ( $\lambda \geq 300$  nm)

Inconvénients



Améliorations possibles



# CONCLUSION

- Pas de centrifugation ni de filtration
- Meilleure irradiation
- Réacteur réutilisable
- Plus compatible avec traitement continu (industrie)

Avantages de la fixation



- Fixation sur le réacteur : sol-gel + synthèse *in situ*
- Pyrex absorbe une partie des UV ( $\lambda \geq 300$  nm)

Inconvénients



- Paramètres fixation : réactifs, durée de trempage, chauffage
- Pyrex => quartz
- Paramètres dégradation : pH, bullage O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Supports différents : billes, fibre optique, papier

Améliorations possibles



# CONCLUSION

- Pas de centrifugation ni de filtration
- Meilleure irradiation
- Réacteur réutilisable
- Plus compatible avec traitement continu (industrie)

Avantages de la fixation



- Fixation sur le réacteur : sol-gel + synthèse *in situ*
- Pyrex absorbe une partie des UV ( $\lambda \geq 300$  nm)

Inconvénients



- Paramètres fixation : réactifs, durée de trempage, chauffage
- Pyrex => quartz
- Paramètres dégradation : pH, bullage O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Supports différents : billes, fibre optique, papier

Améliorations possibles



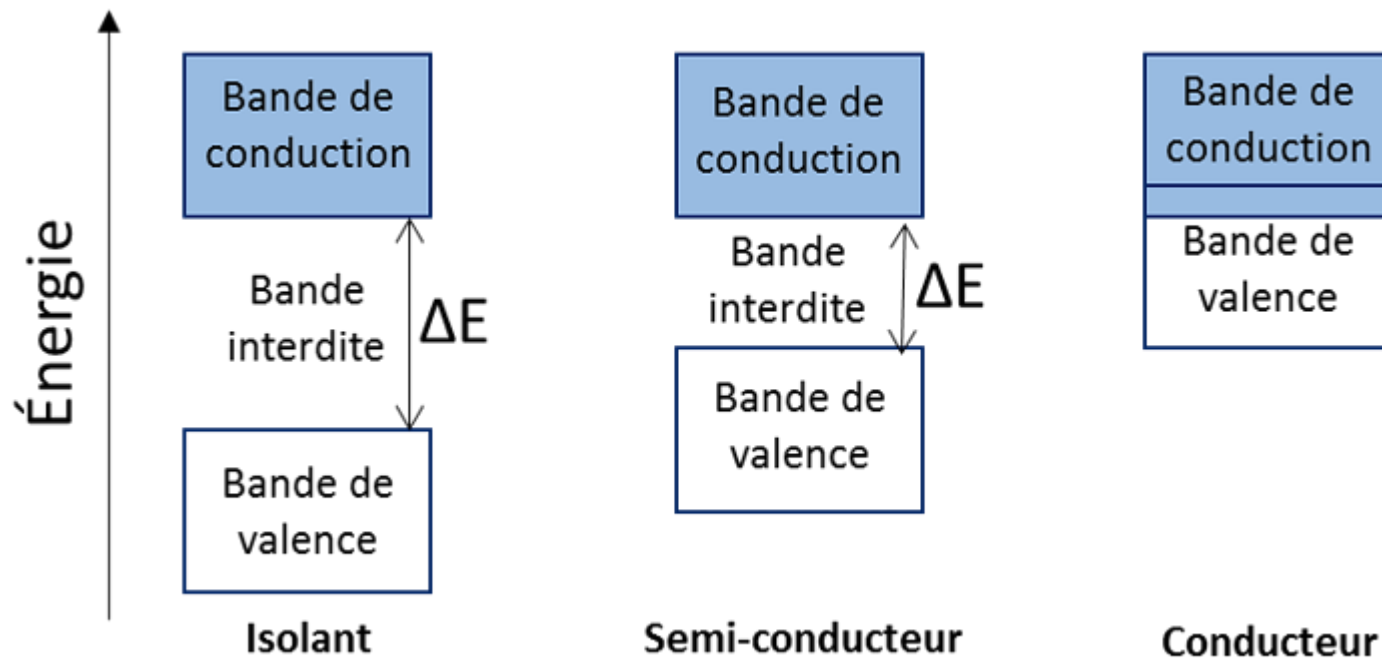
**Réponse à la problématique** : Suspension et fixation du TiO<sub>2</sub> arrivent à dépolluer l'eau, mais la fixation bien optimisée (durable, grande photoactivité) est bien plus prometteuse pour l'usage à grande échelle !

Entretien





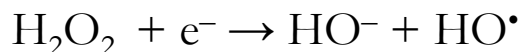
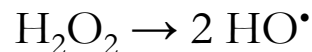
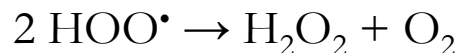
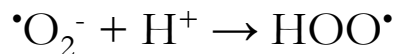
# SEMI-CONDUCTEURS



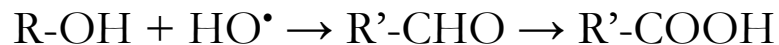
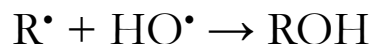
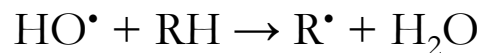
**Illustration de la théorie des bandes des isolants, semi-conducteurs et conducteurs**

# MINÉRALISATION

Formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{HO}^\bullet$  à partir de  $^\bullet\text{O}_2^-$  :

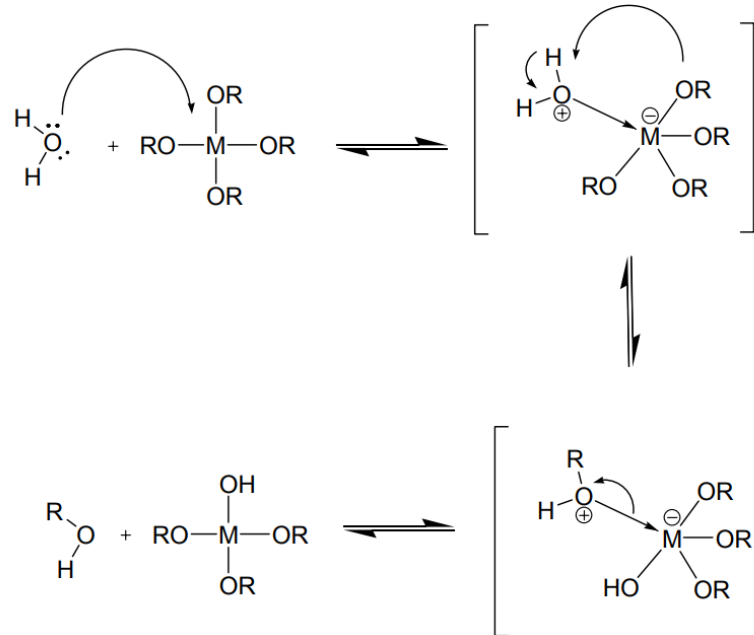
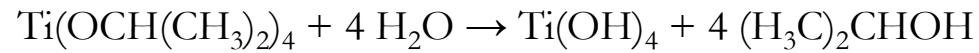


Les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  très oxydants peuvent conduire à la dégradation d'une molécule organique, notée  $\text{RH}$ , selon la suite d'étapes ci-dessous :



# MÉTHODE *SOL-GEL* : MÉCANISMES

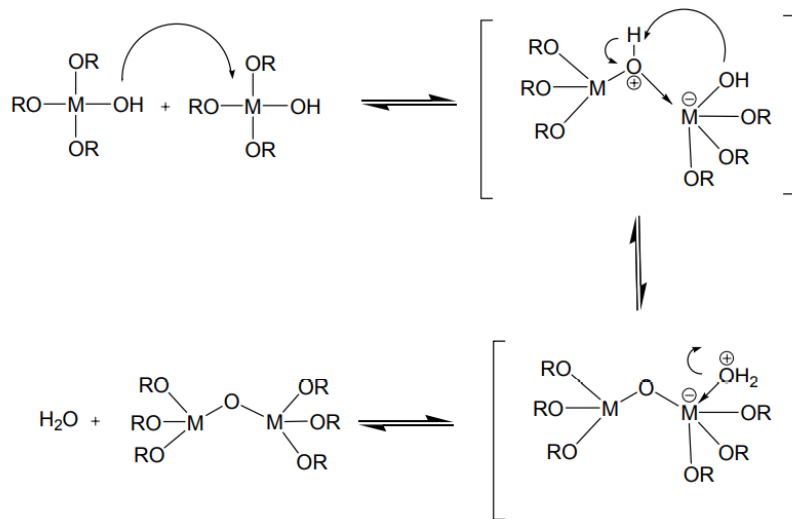
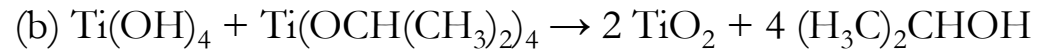
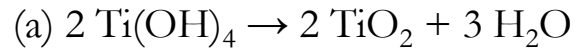
## (1) HYDROLYSE :



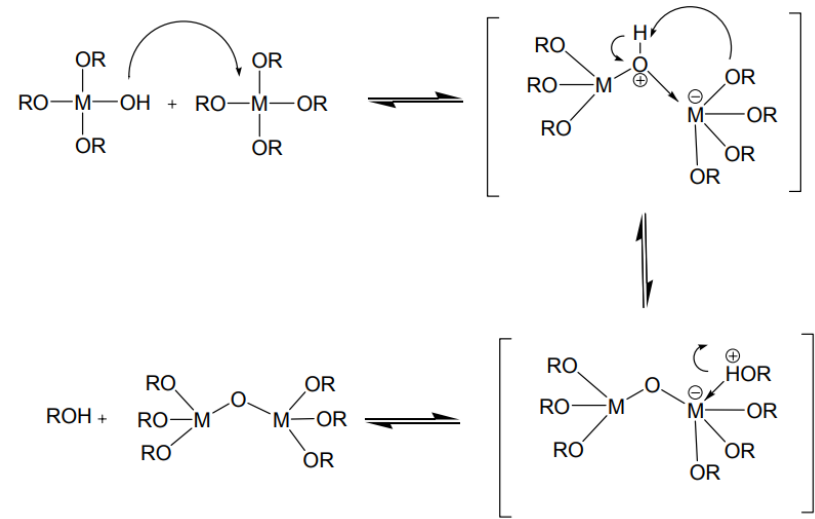
Mécanismes de l'hydrolyse (1), de type  $S_N2$

# MÉTHODE *SOL-GEL* : MÉCANISMES

## (2) CONDENSATION :



Mécanismes de l'oxolation (2a),  
de type  $\text{S}_{\text{N}}2$

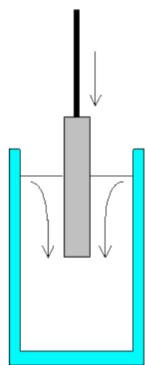


Mécanismes de l'alcoxolation  
(2b), de type  $\text{S}_{\text{N}}2$

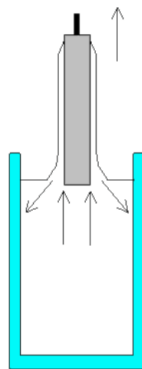
# LE « *DIP-COATING* » OU « TREMPAGE-TIRAGE »

## Protocole :

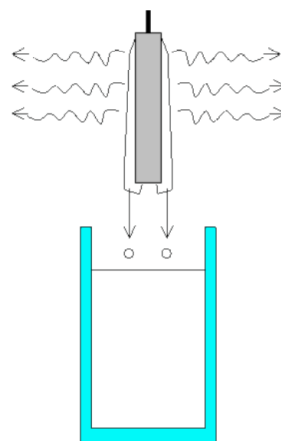
- immerger le substrat dans la solution contenant le « sol »
- le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière



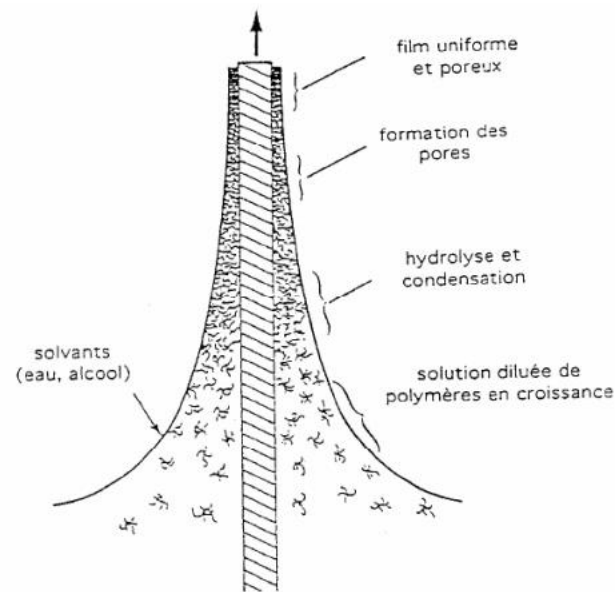
trempage



réten  
d'une couche

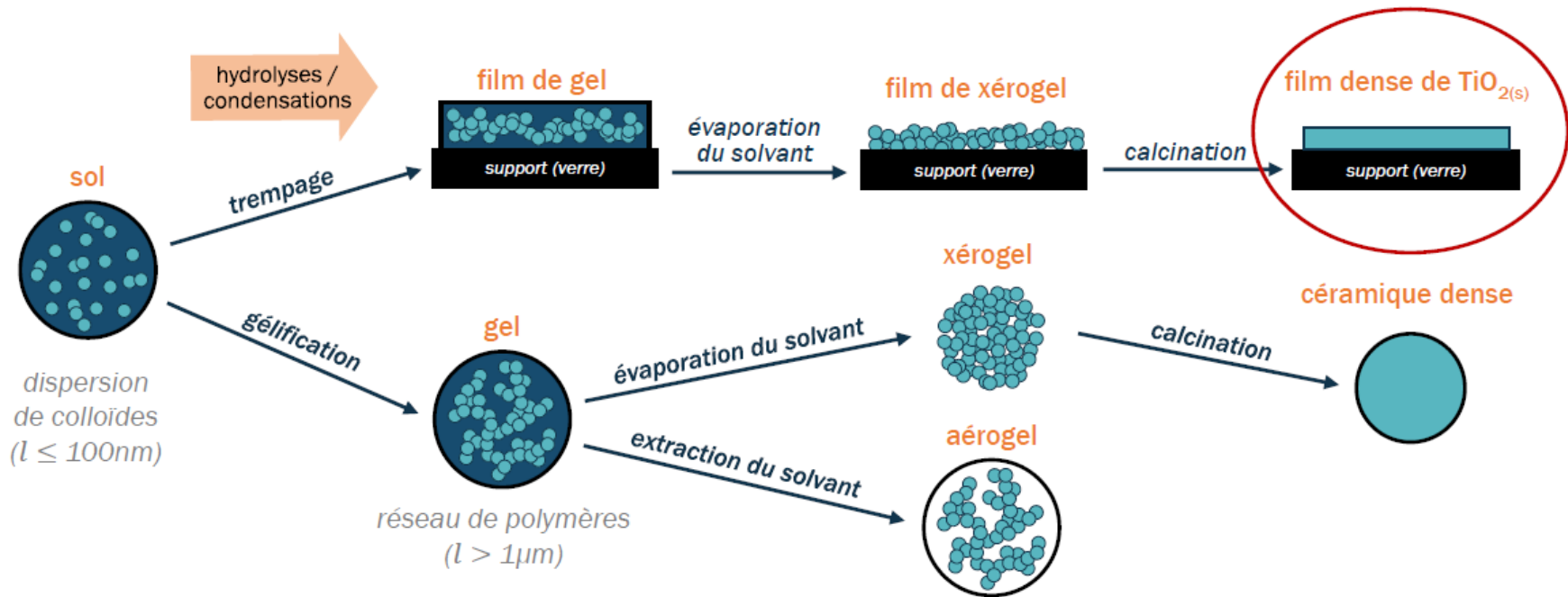


évaporation  
du solvant



Formation de la couche par la méthode du *dip-coating*. Tous les processus physico-chimiques présentés se déroulent simultanément.

# SYNTHÈSE DU $\text{TiO}_2$ *IN SITU* À PARTIR DU SOL



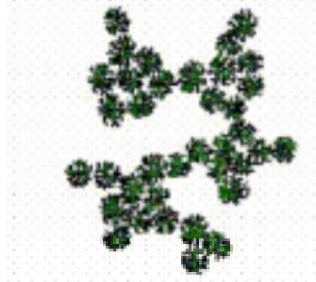
# MÉTHODE *SOL-GEL* : INFLUENCE DU PH

**Catalyse acide :**



favorise l'hydrolyse  
=> fibres longitudinales

**Catalyse basique :**



favorise la condensation  
=> amas de forme sphérique

# MASSE DE $\text{TiO}_2$ FIXÉ SUR NOS BÉCHERS EN VERRE

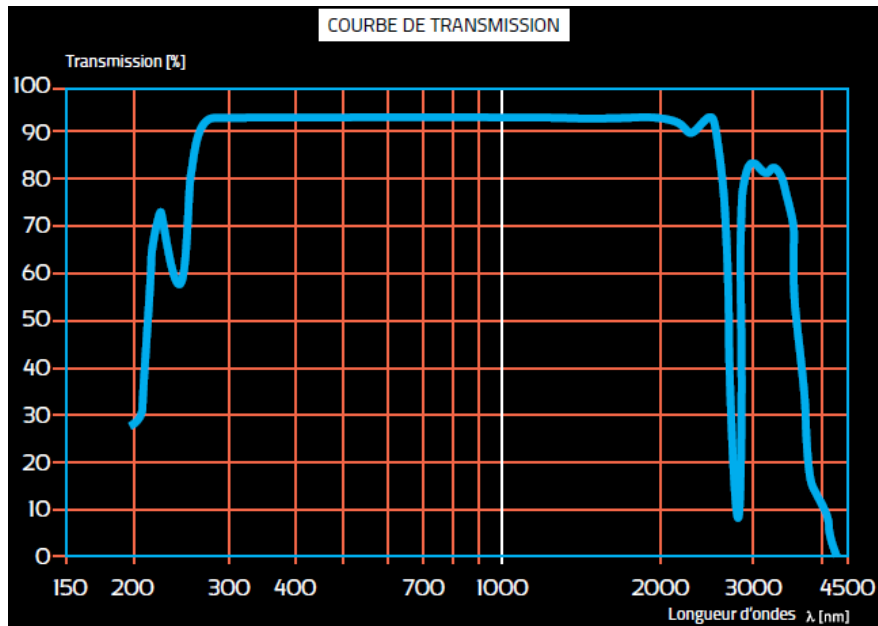
	Masse avant fixation (mg)	Masse après fixation (mg)	Masse de $\text{TiO}_2$ fixé (mg)
Bécher n°1	109,872	110,031	0,159
Bécher n°2	107,861	108,033	0,172





# TRANSPARENCE DANS L'UV : PYREX ET QUARTZ

Verre optique (en particulier Pyrex)



Quartz

