

La photocatalyse pour l'élimination des polluants

Sylvie Lacombe et Thu-Hoa Tran-Thi (*coordinatrices*),
Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann, Valérie Keller-Spitzer,
Nicolas Keller, Marie-Thérèse Maurette, Pierre Pichat, Thierry Pigot,
Cesar Pulgarin, Angela-Guiovana Rincon et Didier Robert

Résumé Cet article présente les principes fondamentaux de la photocatalyse, ainsi que les avancées récentes dans ce domaine. Les principales applications commerciales ou industrielles pour la dépollution ou la désinfection de l'eau et de l'air sont développées.

Mots-clés Photocatalyse, dioxyde de titane, semi-conducteur, dépollution, désinfection.

Abstract Photocatalysis used against pollutants

The main concepts of photocatalysis are described. The latest research developments in this field are reviewed, as well as the principal commercial and industrial applications for water and air depollution or disinfection.

Keywords Photocatalysis, titanium dioxide, semi-conductor, depollution, disinfection.

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont ici absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide.

La photocatalyse : comment ça marche ?

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_C - E_V$), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_V) à la bande de conduction (E_C). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Pourvu que les espèces chimiques qui en résultent réagissent avant que les transferts électroniques inverses n'aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées (*figure 1*).

L'oxygène moléculaire O_2 étant l'accepteur d'électron le plus probable, il peut être réduit en radical anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ ou, selon le pH, en sa forme protonée, le radical hydroperoxyde HO_2^{\bullet} ($pK_a = 4,7$). Ces radicaux sont moins réactifs que le radical HO^{\bullet} vis-à-vis des composés organiques. Néanmoins, ils peuvent réagir entre eux pour former de l'eau oxygénée, H_2O_2 , ou encore le radical hydroxyle HO^{\bullet} par des réductions successives. Cependant, la voie la plus directe de formation du radical HO^{\bullet} est l'oxydation par un trou de H_2O ou d'un ion OH^- adsorbés. Ce radical, l'un des plus réactifs et des moins sélectifs, attaque la plupart des molécules en fournissant d'autres radicaux qui réagissent avec O_2 . En outre, les composés organiques, P,

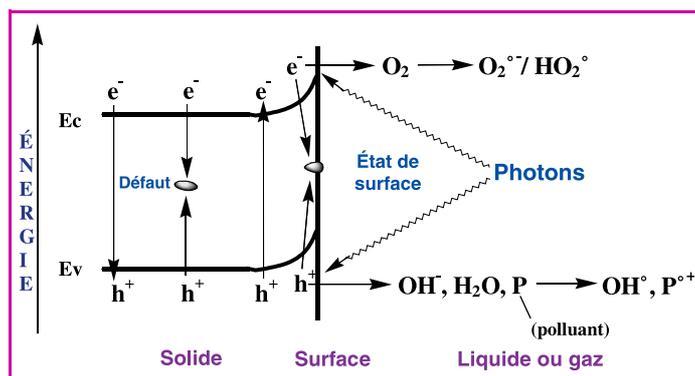


Figure 1 - Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur tel que TiO_2 .

Sous excitation photonique, les transferts d'électron ont lieu entre ces bandes, suivis de transferts de charges (e^- ou h^+) aux groupes superficiels et aux espèces adsorbées ou déposées.

qui ont un potentiel d'oxydoréduction supérieur à E_V , peuvent se comporter en donneurs d'électron, ce qui conduit généralement à la formation d'un radical cation $P^{\bullet+}$ (*figures 1 et 2*). Ce dernier est susceptible de réagir ensuite, par exemple avec H_2O , $O_2^{\bullet-}$ et O_2 , voire de se déprotoner s'il est très acide. Enfin, des cations (solution aqueuse) et quelques composés organiques comme CCl_4 ou autres halométhanes peuvent être réduits si leur potentiel d'oxydoréduction est inférieur à E_C .

Ces divers transferts électroniques sont à la base des transformations chimiques des composés et micro-organismes adsorbés ou déposés sur le semi-conducteur [1-2]. Dans la plupart des applications relatives à la dépollution, l'objectif final idéal est la minéralisation des polluants (*figure 3*), si son coût n'est pas prohibitif.

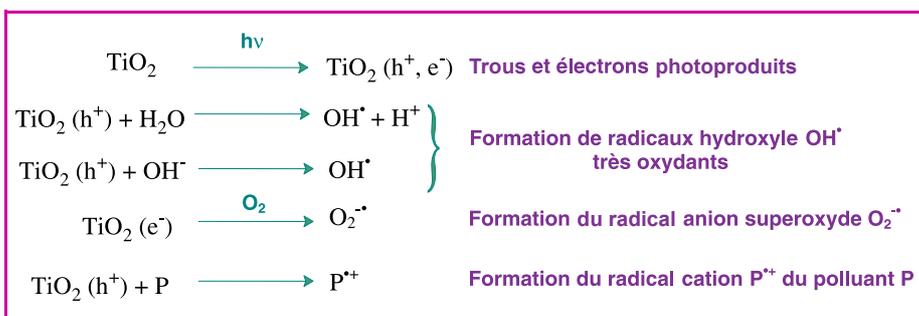
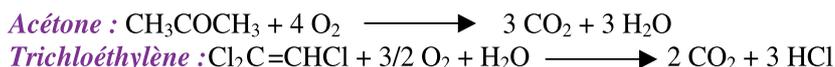
Figure 2 - Équations de formation des espèces réactives à la surface du TiO_2 .

Figure 3 - Exemples de minéralisation par photocatalyse.

Peut-on améliorer le rendement des réactions photocatalytiques ?

L'une des réactions les plus importantes pouvant limiter le rendement énergétique (ou quantique) de la photocatalyse est la recombinaison des électrons et des trous. En d'autres termes, les électrons reviennent à leur position énergétique normale dans la bande de valence, soit directement, soit le plus souvent indirectement, par des processus radiatifs ou non radiatifs (figure 1). Ces derniers font intervenir des défauts au sein ou à la surface du semi-conducteur. Les impuretés, par exemple sous la forme de cations en position interstitielle ou substitutionnelle dans le réseau du semi-conducteur, font partie de ces défauts. Une « purification » plus poussée conférerait une plus grande activité au matériau, mais n'est envisageable que si elle ne s'avère pas trop coûteuse pour les applications recherchées. L'activité photocatalytique dépend de façon complexe des défauts de surface du semi-conducteur et de la nature des composés impliqués, si bien qu'il n'existe pas de spécimen de TiO_2 qui soit le plus efficace dans toutes les conditions. Enfin, accroître le flux irradiant pour améliorer le rendement photocatalytique n'est pas forcément intéressant économiquement car cela provoque une augmentation de la vitesse de recombinaison des charges.

Pourquoi le dioxyde de titane ?

Toutes les applications actuelles de la photocatalyse emploient TiO_2 comme semi-conducteur pour plusieurs raisons. Le dioxyde de titane, sous ses formes commerciales courantes n'est pas toxique (mis à part les réserves récentes concernant l'emploi de nanoparticules) et, du fait de sa photostabilité dans l'air et dans l'eau, ne libère pas d'éléments toxiques. Comme le titane est un élément relativement abondant, le coût de TiO_2 n'est pas trop élevé, du moins pour certaines applications. La forme cristallographique la plus largement utilisée est la forme anatase, car le TiO_2 de structure rutile (bien que présentant une valeur de bande interdite plus faible permettant d'absorber la lumière dans le début du spectre visible) est notablement moins actif. La composition commerciale la plus efficace actuellement est le TiO_2 Degussa P25 (80 % anatase, 20 % rutile).

Le remplacement du TiO_2 par d'autres matériaux plus efficaces et aussi économiques demeure un défi pour la recherche fondamentale. De nombreuses pistes existent et certaines sont relatées dans la suite de cet article.

Quel avenir pour la photocatalyse solaire ?

TiO_2 n'absorbe qu'environ 3 % du spectre solaire et de nombreuses recherches tentent donc d'élargir le domaine spectral utile vers le visible, en modifiant le semi-conducteur. Il s'agit de créer des niveaux d'énergie au sein de la bande interdite et/ou de déplacer convenablement les bandes de valence et/ou de conduction. Des résultats positifs ont été obtenus en substituant à Ti ou O d'autres atomes (dopages), en rendant TiO_2 sous-stœchiométrique en oxygène, ou en couplant TiO_2 avec un autre semi-conducteur [3]. L'intérêt dépend du coût de la modification, de la photosensibilité obtenue et de l'application envisagée.

Quelles sont les applications ?

L'obtention de matériaux autonettoyants sous exposition solaire est actuellement l'application la plus importante, car les composés à dégrader sont présents à la surface (pas de problème de transfert de la phase fluide à la surface) et une cinétique « lente » est acceptable. Néanmoins, il existe des limites : salissures épaisses ou à développement rapide (algues, mousses, etc.). Une autre application intéressante concerne la purification et désodorisation d'air dans l'habitat ou autres espaces confinés, étant donné les faibles concentrations des composés toxiques (hors CO) irritants ou malodorants et des micro-organismes. Enfin, la possibilité de traiter des effluents gazeux ou aqueux, ou de rendre potable de « petites quantités » d'eau doit être évaluée au cas par cas : il existe des « niches » d'applications. Bien entendu, la photocatalyse peut être associée à d'autres méthodes. Toutes ces applications seront détaillées dans les paragraphes suivants.

Les avancées récentes relative aux matériaux photocatalytiques

Le devenir de la photocatalyse comme procédé efficace de traitement des effluents dans le cadre d'une politique de développement durable nécessite que la communauté scientifique et les industriels impliqués dans ce domaine relèvent un certain nombre de défis. Pour la recherche fondamentale, le premier défi est la mise au point de matériaux photocatalytiques de nouvelle génération permettant d'améliorer les performances des catalyseurs utilisés jusqu'à présent dans le proche UV (UVA), mais aussi et surtout de développer les catalyseurs du futur, actifs dans le visible [4]. Parallèlement, un autre défi mené en partenariat avec les industriels sera de rendre ces matériaux intégrables dans des procédés industriels pour une commercialisation viable. Dans cet objectif, une nouvelle étape doit être franchie avec la mise au point de nouvelles formulations de

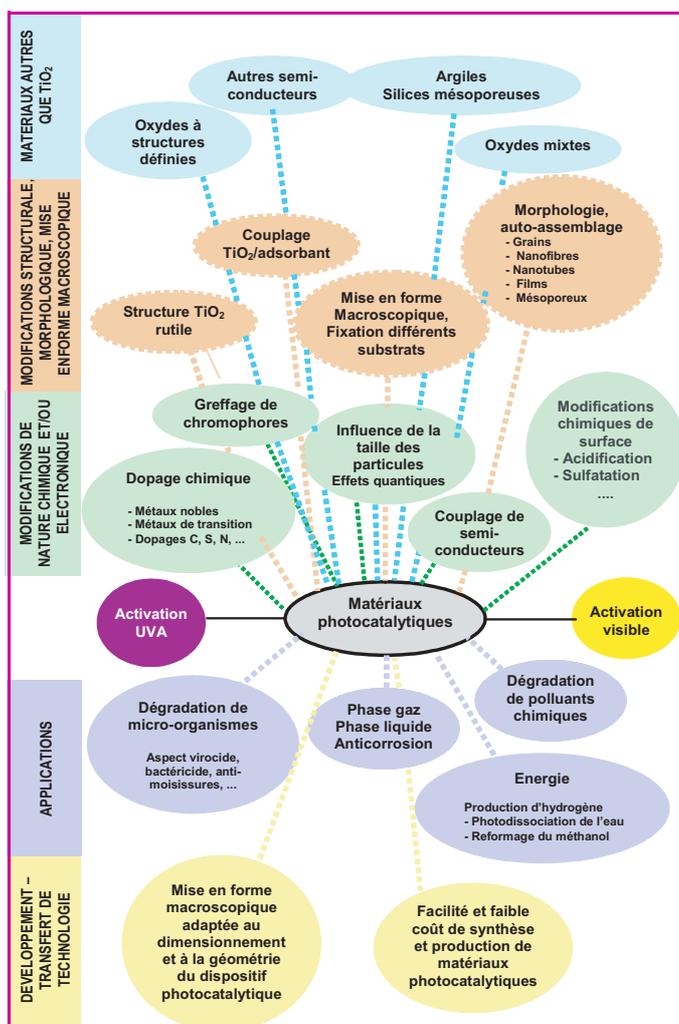


Figure 4 - Une multitude de développements possibles pour les matériaux photocatalytiques.

matériaux photocatalytiques plus efficaces, à base de TiO_2 et/ou d'autres semi-conducteurs. L'obtention de nouveaux matériaux plus performants à base de TiO_2 implique des modifications de nature chimique et/ou électronique, des modifications de type structural ou morphologique et une optimisation de la mise en forme macroscopique (figure 4).

Modifications chimiques et/ou électroniques

Les modifications chimiques proviennent du dopage au carbone [5-6], à l'azote [7-8], au soufre [9], du dopage par des métaux de transition ou des métaux nobles, du traitement chimique de surface (acidification...) ou du greffage de chromophores. Les modifications électroniques peuvent résulter de la variation de la taille des particules ou du couplage de semi-conducteurs (TiO_2 et un autre semi-conducteur à bande interdite adéquate).

Le dopage

L'ajout de faibles quantités d'un métal noble comme le platine [10] permet d'améliorer considérablement les performances d'oxydation de certains polluants en phase gazeuse, que ce soit pour une activation dans l'UV-A ou dans le visible [4]. Il en résulte une augmentation de l'adsorption de certains réactifs sur le photocatalyseur comme le monoxyde de carbone (CO), dont l'adsorption est

très faible sur TiO_2 seul. Mais cet ajout peut également parfois être bénéfique pour la séparation des charges photogénérées : l'interface entre le platine et le TiO_2 entraîne que seuls les électrons photogénérés peuvent être transférés aux nanoparticules de platine, les trous demeurant sur les particules d'oxyde (barrière de Schottky). Le TiO_2 peut également être dopé par des métaux de transition comme le chrome, le manganèse [11-12] ou le fer [13]. Il présente alors des propriétés photocatalytiques prometteuses du fait de son activation possible dans le visible [10]. Le dopage par l'hétéroélément azote N semble cependant être l'une des voies les plus prometteuses pour des applications environnementales, en particulier pour le traitement de l'eau et de l'air [14-16].

Le traitement chimique des surfaces

Les modifications chimiques ou électroniques des photocatalyseurs à base de TiO_2 peuvent être adaptées à un polluant ou à une famille de polluants (alcools, cétones, composés aromatiques...) afin d'adapter les propriétés d'adsorption/désorption du photocatalyseur. Ces modifications peuvent ainsi favoriser l'adsorption des réactifs, mais également la désorption d'intermédiaires réactionnels, évitant ou limitant la désactivation du matériau sous flux réactionnel. C'est le cas du TiO_2 sulfaté ($\text{SO}_4^{2-}\text{-TiO}_2$), utilisé pour la réaction de photo-oxydation des composés aromatiques monocycliques en phase gaz [17]. En effet, la présence de groupements sulfates SO_4^{2-} de surface limite l'empoisonnement du catalyseur par des intermédiaires aromatiques partiellement oxydés et la recombinaison des paires électron-trous, ce qui permet d'obtenir des catalyseurs stables et efficaces sous illumination UV-A et sous flux continu.

Couplage de semi-conducteurs

L'association de TiO_2 avec un autre semi-conducteur absorbant dans le visible, tel que CdS [18], Bi_2S_3 [19] ou WO_3 [20], offre plusieurs avantages, à savoir : une extension du domaine d'action dans le visible, et des transferts de charges photogénérées entre le semi-conducteur choisi et TiO_2 pouvant limiter les phénomènes de recombinaison des paires électron-trous. Nick Serpone et ses collègues ont été parmi les premiers à mettre en évidence le transfert d'électrons entre particules, expliquant en partie le processus de photosensibilisation de TiO_2 par un semi-conducteur approprié (SC) et à l'avoir rapidement appliqué à l'amélioration des processus de photo-oxydoréductions [18]. La figure 5 illustre ce mécanisme.

C'est ainsi que, concrètement, des photocatalyseurs $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ se sont avérés très efficaces pour la dégradation de polluants chimiques en phase gazeuse (acétate de butyle, toluène, éthylène... [20-21] ou en phase liquide (dérivés du benzène, colorants...) [19].

L'association ou le couplage avec un colorant absorbant dans le visible

Il est possible d'augmenter l'efficacité de l'excitation photonique avec l'utilisation d'un colorant ou sensibilisateur chimisorbé ou physisorbé à la surface du semi-conducteur. C'est aussi un moyen d'élargir la gamme de longueurs d'onde d'irradiation du sensibilisateur dont l'excitation est suivie d'un transfert de charge vers le semi-conducteur, produisant ainsi la forme oxydée du sensibilisateur et un électron de conduction [22]. On retrouve ce même processus dans le cas des cellules de Graëtzel à base de $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ [23].

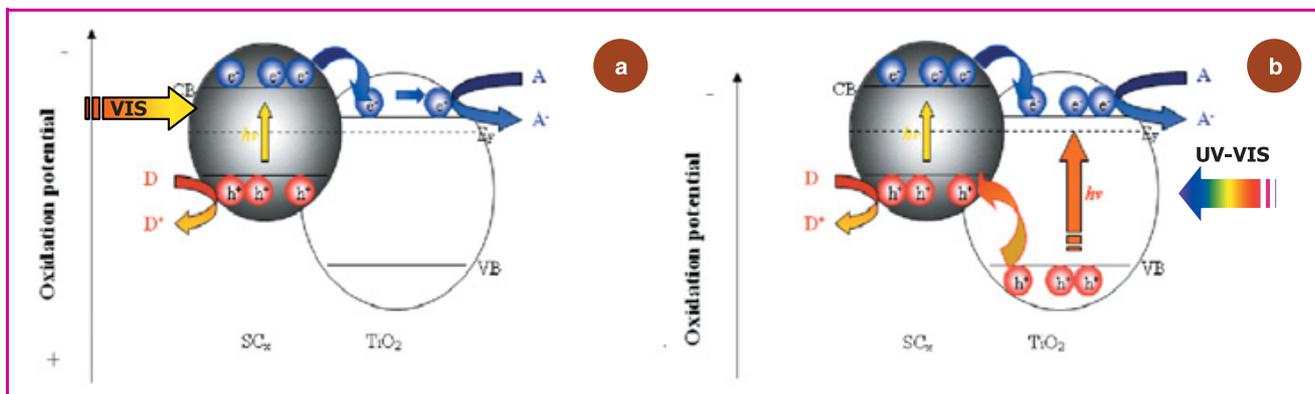


Figure 5 - Illustration du transfert d'électrons.

(a) sous lumière visible du semi-conducteur (SC) photoactivé vers le TiO_2 non activé. Les électrons passant dans la bande de conduction du SC sont transférés dans la bande de conduction du TiO_2 . Il y a moins de recombinaison de charges et les composés donneur ou accepteur d'électron peuvent alors réagir avec le semi-conducteur ; (b) sous irradiation UV-visible : dans ce cas, les deux semi-conducteurs sont activés. Le processus précède à lieu pour SC, mais des électrons et trous sont également générés à partir du TiO_2 , ce qui entraîne un double transfert d'électrons dans les bandes de conduction et de trous dans les bandes de valence des deux semi-conducteurs.

Taille des particules

Une autre voie prometteuse consiste à diminuer en contrôlant la taille des particules de TiO_2 afin d'obtenir des photocatalyseurs à forte surface externe dans le dessein d'améliorer les surfaces de contact entre les polluants (et plus généralement les réactifs) et le photocatalyseur. Lorsque cette taille devient inférieure à une valeur critique, variable selon les conditions et les matériaux, on voit apparaître des propriétés intéressantes liées notamment aux effets quantiques [24].

Modifications structurales

Dans cette optique, il faut englober non seulement les différents types de morphologies des poudres de TiO_2 à l'échelle nano- ou micrométrique (sous forme de grains, de nanofibres, de nanotubes, de nanoaiguilles...), les différents types d'auto-assemblage des particules de TiO_2 (sous forme de structures mésoporeuses ordonnées, de films, de couches minces...), mais également la mise en forme macroscopique et la fixation sur divers types de substrats (verre, acier...).

Morphologie et auto-assemblage

Il peut être extrêmement intéressant et prometteur de se tourner vers de nouvelles structures unidimensionnelles en TiO_2 , de type nanotubes ou nanofibres (figure 6) [25]. Ces nanostructures permettent de réduire le phénomène de limitation diffusionnelle qui peut concerner à la fois les réactifs et les produits de réaction, tout en conservant une récupération aisée par filtration en fin de procédé photocatalytique.

La nanostructuration est un autre exemple de modification structurale. Depuis la découverte de la silice mésoporeuse MCM-41 [26], un effort important s'est porté sur les procédures d'empreinte avec auto-assemblage ou l'utilisation de surfactants amphiphiles pour synthétiser des matériaux mésoporeux non siliciques. Le dioxyde de titane n'a pas échappé à cet engouement [27] avec la mise au point de synthèses de type sol-gel utilisant des surfactants catio-

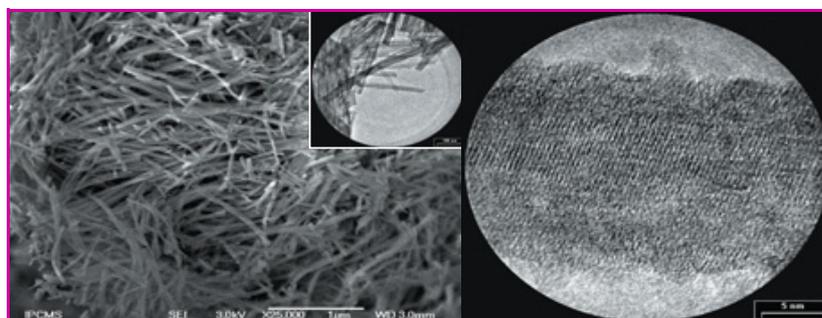


Figure 6 - Nouvelles géométries de matériaux photocatalytiques en TiO_2 , de type nanotubes (gauche et insert) ou nanofibres (droite : nanofibres de TiO_2 anatase (ϕ 15-30 nm)).

Ces photocatalyseurs à forte surface externe et à transfert de matière élevé, présentent des propriétés de faible limitation diffusionnelle, et sont donc particulièrement intéressants et adaptés pour la phase liquide, en suspension ou fixés.

Photos MEB (microscopie électronique par balayage) et TEM (microscopie électronique par transmission) : CNRS et Université Louis Pasteur-Strasbourg 1.

niques ou des copolymères di- ou triblocs comme agents structurants. De nouveaux matériaux photocatalytiques en TiO_2 sont ainsi apparus (figure 7) [28].

Mise en forme et fixation

Du fait de leur toxicité et/ou des difficultés liées à la filtration des nanomatériaux sous forme pulvérulente, les problèmes de dispersion des nanoparticules de TiO_2 en

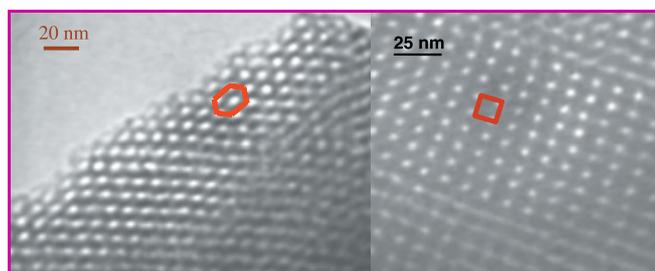


Figure 7 - Nouvelles géométries de matériau photocatalytique en TiO_2 anatase mésostructuré ordonné : structure hexagonale (gauche), structure cubique (droite).

Photos MET : F. Bosc, A. Ayrat, L. Datas, Universités Montpellier 2 et Paul Sabatier (Toulouse).

phase liquide imposent le concept de fixation et de mise en forme macroscopique de ces nanoparticules sur un support ou une surface. Les films de polymères incorporant du TiO_2 sont actuellement étudiés pour l'obtention de revêtements photocatalytiques bon marché et facilement applicables sur tout type de surface. Outre une mise en forme aisée, le polymère offre une surface d'ancrage importante pour le TiO_2 qui permet une bonne dispersion et une bonne accessibilité aux réactifs. L'intégration de TiO_2 dans une membrane polymérique présente l'avantage d'éviter la perte d'une partie du photocatalyseur et relance les possibilités d'utilisation à grande échelle pour la purification de l'eau potable. Parmi les nombreuses membranes polymériques testées, seules celles en polyacrylonitrile (PAN) et « fluoropolysulfone-polypropylène » (PS-PP) résistent à la dégradation par photocatalyse [29].

L'utilisation de différents types de substrats comme le verre (figure 8) [30-31], l'acier, la silice, les textiles, les structures fibreuses, les matériaux carbonés ainsi que des fibres optiques pour la fixation des nanoparticules de TiO_2 est en pleine expansion à l'heure actuelle (voir encadré 1).

Des applications existent déjà sur le marché, comme les verres autonettoyants (Saint-Gobain, Pilkington...). Leur principe allie le traitement de polluants déposés par photocatalyse et le concept de super-hydrophilie (augmentation de l'angle de contact de l'eau pour les verres au TiO_2 sous irradiation, favorisant l'écoulement de l'eau et

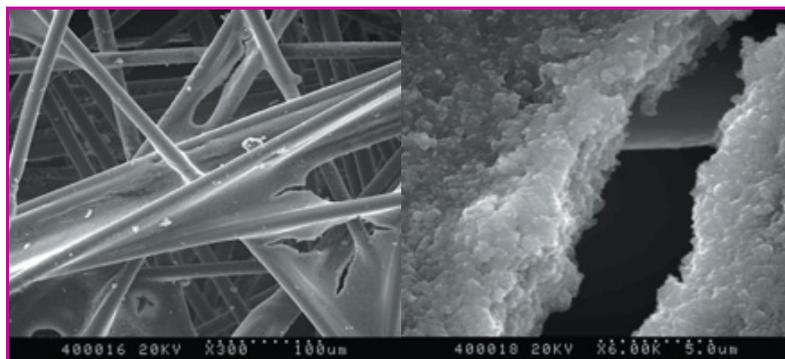


Figure 8 - Fibres de verre recouvertes de TiO_2 (collaboration Saint-Gobain/Univ. de Metz) observées par microscopie électronique.

Le dépôt est effectué par voie sol-gel sur des fibres vierges. A gauche, on distingue les fibres recouvertes de TiO_2 ; la photo de droite est un agrandissement permettant de voir une répartition uniforme des cristaux à la surface [31] (photo : UHP Nancy).

des salissures). Dans l'exemple du média photocatalytique commercialisé par la société Ahlstrom, le support de fixation à base de cellulose se comporte comme un adsorbant sur lequel est fixé le TiO_2 (voir encadré 2).

La photocatalyse pour préserver l'eau

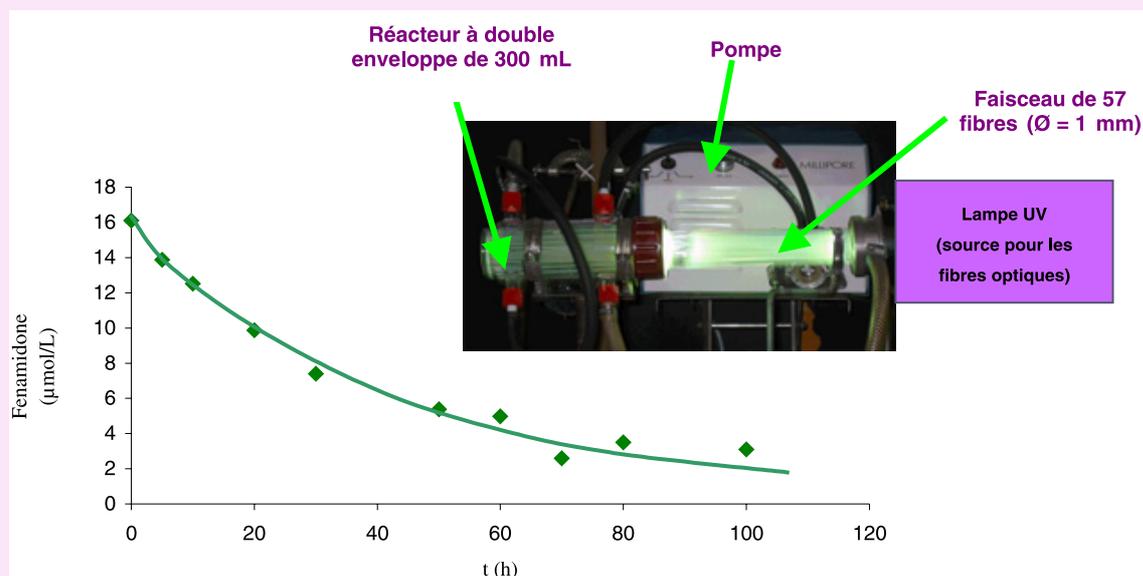
La dépollution de l'eau est devenue l'un des problèmes majeurs de nos sociétés modernes, que ce soit pour produire de l'eau potable ou pour limiter les rejets polluants dans le milieu récepteur. Pour la production d'eau potable,

Encadré 1

Un concept innovant : du TiO_2 supporté sur des fibres optiques

L'efficacité de la plupart de ces nouveaux matériaux est toujours limitée par leur faible utilisation de la lumière ainsi que par le transport des polluants vers la surface irradiée du photocatalyseur. Afin d'améliorer les contacts entre lumière/photocatalyseur et polluant/photocatalyseur irradié, l'idée a été d'utiliser comme support des fibres optiques qui serviront de guide de lumière en la distribuant directement sur le photocatalyseur en contact avec le polluant. Des fibres photocatalytiquement actives ont été préparées en déposant un sol-gel à base de TiO_2 par trempage

(« dip-coating ») [32]. Un exemple de dégradation d'un pesticide, la fénamidone, est représenté sur la figure. Ce matériau offre la possibilité de mieux utiliser les photons et est approprié pour éliminer des polluants (ou micro-organismes) présents à des endroits inaccessibles à la lumière. La limitation actuelle est la fabrication industrielle de « mauvais » guides de lumière susceptibles de distribuer la lumière sur un dépôt de photocatalyseur.

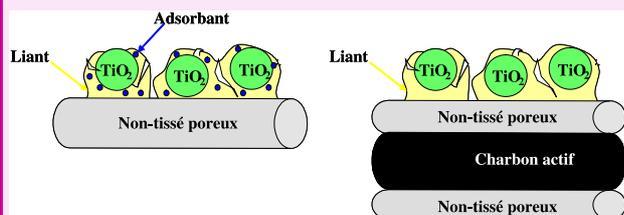


Dégradation de la fénamidone dans un réacteur contenant 57 fibres optiques.

Encadré 2

Procédé de fixation de dioxyde de titane développé par Ahlstrom

Le principe consiste à associer un support fibreux poreux (papier ou fibres textiles non tissés) avec un photocatalyseur et un liant inorganique. Ces supports sont utilisés pour le traitement d'effluents aqueux ou gazeux. Dans le cas des effluents gazeux, ils présentent l'énorme avantage de permettre au flux pollué de traverser le support photocatalytique : le contact entre les COV et le TiO_2 est maximal. Les pertes de charges engendrées par ces supports sont faibles. Ces supports photocatalytiques sont faciles à intégrer dans un réacteur photocatalytique (voir le chapitre sur les dispositifs et les applications). Des matériaux mixtes comportant une couche de charbon activé sont également disponibles [33].



Développement de procédés d'enduction pour fixer le TiO_2 sur le média (Ahlstrom).

les procédés de traitement fréquemment utilisés consistent en des étapes successives de filtration, suivies par une ultime étape de désinfection (le plus souvent une chloration). Cependant, cette étape ultime peut, en présence de matière organique résiduelle, générer des substances ayant une toxicité chronique, les sous-produits de désinfection notés « désinfection by-products » (DBP), comme par exemple les trihalométhanes (THM).

Le traitement des effluents (urbains ou industriels) fait souvent intervenir des processus biologiques aérobies. Toutefois, lorsque les rejets présentent une faible part biodégradable (comme par exemple les lixiviats de décharges anciennes, les rejets d'industries chimiques...), les traitements biologiques sont peu efficaces ou insuffisants. Il convient alors de les coupler à d'autres procédés d'oxydation chimiques plus énergétiques. Parmi les différentes techniques existantes, la photocatalyse hétérogène a été testée avec succès pour éliminer bon nombre de micropolluants biorécalcitrants.

De nombreuses familles de polluants peuvent ainsi être traitées : les polluants inorganiques (ammonium, nitrite, métaux, etc.), les polluants organiques (pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), solvants chlorés, polychlorobenzènes (PCB), colorants, médicaments, etc.), et ceux issus de la microbiologie (bactéries, virus, levures, champignons, etc.), dont les mécanismes et voies de dégradation par photocatalyse diffèrent.

Polluants inorganiques

Pour les produits inorganiques, l'élément central sera oxydé à son degré d'oxydation maximal, sous la forme duquel il est en général moins toxique. Une exception concerne l'azote qui, à son degré d'oxydation maximal, se trouve sous forme d'ions nitrate, souvent présents en grande quantité dans les effluents et dont la concentration limite autorisée pour l'eau potable est de 50 mg.L^{-1} . Dans le cas des ions ammonium, les temps de traitement trop longs et

fortement dépendants du pH de la solution rendent le procédé photocatalytique inadéquat pour répondre à cette problématique [34].

Les produits minéraux soufrés (H_2S , HS^- , S^{2-} , SO_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) sont tous oxydés en ions sulfate SO_4^{2-} stables, les phosphites en phosphates, les ions cyanure CN^- en ions isocyanate OCN^- qui sont ensuite hydrolysés en carbonate d'ammonium.

En ce qui concerne les métaux, la photocatalyse peut aider à les éliminer. Dans le cas du plomb par exemple, Pb^{2+} est photo-oxydé en PbO_2 qui se dépose sur TiO_2 et peut être récupéré afin de régénérer le catalyseur. La photoréduction de certains métaux peut être envisagée par photocatalyse (par ordre de réactivité décroissante : $\text{Ag}^+ > \text{Pd}^{2+} > \text{Au}^{3+} > \text{Pt}^{4+} \gg \text{Rh}^{3+} \gg \text{Ir}^{4+}$) [35]. On peut citer par exemple la photoréduction du Cr^{6+} en Cr^{3+} beaucoup moins toxique [36]. L'équation générale de photoréduction des métaux est la suivante :



Polluants organiques

La variété des polluants pouvant être minéralisés est très grande car elle porte sur l'ensemble des produits organiques de synthèse, des solvants, des pesticides, des colorants, etc. En général, la partie hydrocarbonée est totalement oxydée et minéralisée en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ce qui participe à la purification de l'eau. Chaque hétéroatome conduit dans le meilleur des cas à un produit minéral final (produits soufrés en sulfate, dérivés halogénés en halogénures, dérivés phosphorés en phosphates...).

La situation de l'azote est plus complexe. Les produits contenant un groupement amino sont majoritairement hydrolysés en ammonium dont l'oxydation est inhibée par les protons. Il faut cependant considérer la molécule dans sa globalité. En effet, le groupe amino de l'amélide ($\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_2\text{NH}_2$) est transformé pratiquement à 100 % en NO_3^- , alors que celui de l'aminophénol est transformé en majorité en ammonium [34]. L'augmentation de la densité électronique sur le cycle aromatique est *a priori* à l'origine de la plus grande dégradabilité des composés organiques porteurs de groupements donneurs [37]. Ces hypothèses sont en accord avec l'étude du mécanisme de dégradation de cycles triazolidine et triazole [38].

Les groupements azoïques $-\text{N}=\text{N}-$ sont sélectivement transformés en N_2 . Ce résultat est très intéressant car plus de 50 % des colorants sont de type azoïque. Cependant, lorsque la formation de la forme isomère hydrazone est présente (figure 9), l'azote est transformé en NH_4^+ .

La photocatalyse, comme tous les autres procédés d'oxydation poussées, ne peut ouvrir les cycles triaziniques. En revanche, elle peut les convertir en acide cyanurique $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$, composé inoffensif.

Bien que la photocatalyse permette d'éliminer efficacement la quasi totalité des molécules organiques, il est parfois intéressant, pour des raisons économiques, de la coupler à d'autres procédés, notamment pour le traitement de lixiviats de décharge.

La photocatalyse en renfort du procédé biologique

La biodégradation des polluants est la méthode la plus économique et la plus courante pour le traitement des

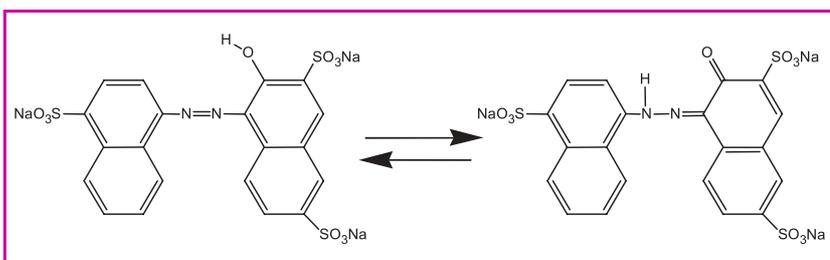


Figure 9 - Interconversion azo/hydraso dans le cas de l'amarante.

lixiviats. Cependant, elle ne permet pas d'éliminer la totalité des substances indésirables, notamment dans les anciennes décharges où les acides humiques, constituants majeurs biorécalcitrants du carbone organique, sont en fortes concentrations.

Des études expérimentales ont mis en évidence une augmentation de la biodisponibilité du carbone organique pendant l'irradiation des acides humiques, indiquant que la photocatalyse a permis de couper et/ou réarranger les structures moléculaires de ces composés et de les rendre biodégradables [39]. Les tests de laboratoire suggèrent un mécanisme en deux étapes : une première étape de photodépolymérisation, et une seconde de dégradation photocatalytique des petites molécules formées.

C'est un résultat très encourageant pour l'application d'un système photocatalytique et biologique couplé pour le traitement des lixiviats de décharge, illustré par la figure 10, où le procédé photocatalytique est placé entre deux traitements biologiques.

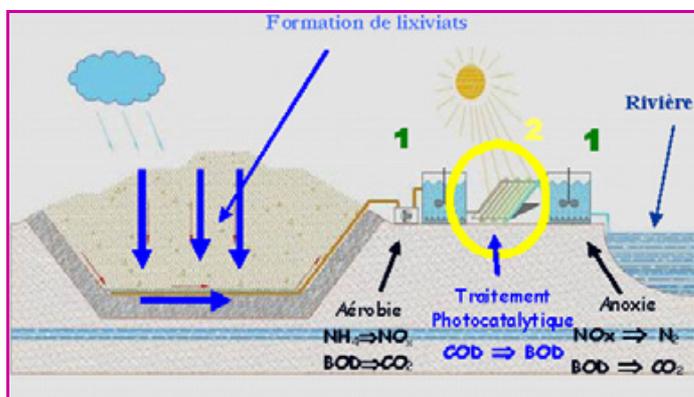


Figure 10 - Co-traitement biologique et photocatalytique des lixiviats. La photocatalyse permet de transformer le carbone organique dissous (COD) en dérivé biodégradable (BOD) consommé lors de la dénitrification de l'azote dans le bassin anoxique situé en aval du traitement photocatalytique.

Désinfection de l'eau : mécanisme d'action du TiO_2 illuminé sur les bactéries

Le mode d'action du TiO_2 illuminé sur les bactéries n'est pas encore complètement élucidé mais quelques hypothèses, parfois étayées avec des observations expérimentales, commencent à donner des pistes convergentes. La nécessité d'un contact étroit et prolongé entre les agrégats de TiO_2 et les bactéries par exemple est nécessaire pour que l'inactivation cellulaire puisse se produire sous l'effet des espèces oxydantes (H_2O_2 , $\text{O}_2^{\bullet-}$ et surtout HO^{\bullet}) générées à la surface du TiO_2 (figure 11). Cette condition

permet d'expliquer la faible vitesse d'inactivation bactérienne observée quand le TiO_2 , fixé sur un support, présente une surface de contact moindre avec les bactéries.

La première cible des entités oxydantes est la paroi cellulaire qui, une fois modifiée ou détruite partiellement, laisse la voie libre à une attaque des composants internes de la cellule. Cependant, l'altération des composants intracellulaires n'a pu être reliée jusqu'à aujourd'hui à la pénétration de grains de TiO_2 dans la cellule.

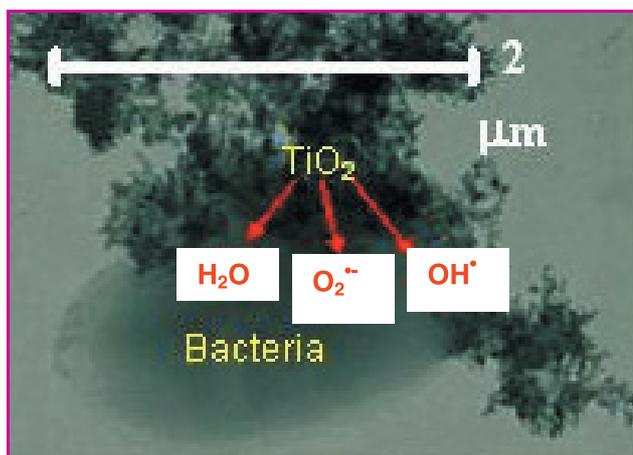


Figure 11 - Dispersion de TiO_2 en contact avec la bactérie modèle *E. coli*, observée par microscopie électronique par transmission [40].

Facteurs influençant la cinétique de l'inactivation bactérienne

Face à l'action photocatalytique, les bactéries ont une sensibilité différenciée selon leur type et leur état physiologique. La cinétique de désinfection est généralement accélérée par une augmentation de la température, de l'intensité lumineuse ou de la quantité de photocatalyseur, ou encore par la non-intermittence des rayonnements UV. Elle dépend également de la concentration en bactéries.

La composition chimique de l'eau a aussi une influence sur la vitesse d'inactivation. Par exemple, PO_4^{3-} et HCO_3^- ont un effet doublement négatif en inhibant la surface du TiO_2 et en piégeant les radicaux HO^{\bullet} [40]. En général, la présence de matière organique diminue la vitesse d'inactivation des bactéries car elle capte de façon compétitive les radicaux photogénérés pendant la photocatalyse.

Pour toutes les raisons évoquées précédemment, la vitesse d'inactivation photocatalytique doit être optimisée pour chaque milieu à traiter en fonction de ses caractéristiques spécifiques. Les caractéristiques physico-chimiques du TiO_2 , spécialement le point de charge nulle (PZC), ont aussi une influence [41]. Des paramètres tels que la méthode de préparation, la charge superficielle, la taille des agrégats et la structure cristalline du TiO_2 jouent un rôle important dans le type d'interaction et les transferts de charge potentiels entre le TiO_2 et la bactérie modèle *E. coli*.

Effet désinfectant résiduel

Les oxydants générés par photocatalyse n'ont pas un effet oxydant résiduel du même type que celui du chlore car

leurs temps de demi-vie sont très courts (10^{-6} - 10^{-9} s), à l'exception de H_2O_2 . Cette dernière molécule est toutefois rarement détectée à des concentrations significatives (de l'ordre du $\mu g.L^{-1}$ à partir d'une suspension de $1 g.L^{-1}$ de TiO_2) dans une suspension de TiO_2 illuminé car elle réagit dès sa formation à la surface du catalyseur. Cependant, même si le traitement photocatalytique est arrêté à un moment où le nombre de bactéries cultivables n'est pas nul, les bactéries encore actives continuent à se désactiver à l'obscurité. Ce phénomène est attribué aux atteintes portées aux cellules pendant la phase photocatalytique. Dans tous les cas, il est important de définir le temps d'illumination nécessaire pour éviter que les micro-organismes ne « réapparaissent » dans les 24-48 heures après l'arrêt de l'illumination. Ce temps est appelé « temps efficace de désinfection » ou « efficient disinfection time » ($EDT_{24,48}$) et sa valeur est affectée par les caractéristiques des micro-organismes, de l'eau, du catalyseur, du rayonnement et du réacteur. L'un des avantages de la photocatalyse est de raccourcir les EDT_{24} .

La lumière pour améliorer la qualité de l'air

Avantages de la photocatalyse pour le traitement de l'air

Nous subissons directement, plus que nous ne choisissons, l'air que nous respirons. Le « droit reconnu à chacun de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé », mis en avant dans la loi sur l'air de décembre 1996, est admis dans notre société moderne où des analyses de qualité de l'air (air intérieur, effluents industriels, atmosphères des zones urbaines...) sont courantes et où des dispositifs permettant de l'améliorer sont progressivement mis en place. Des solutions techniques pour limiter les concentrations en polluants et autres composés organiques volatils (COV) existent, le plus souvent basées sur l'adsorption. Cependant, les méthodes utilisant la lumière, et plus particulièrement la photocatalyse, font partie des technologies émergentes. Comme on l'a vu précédemment, la photocatalyse s'est développée initialement pour le traitement d'effluents aqueux et ses applications pour le traitement de l'air sont plus récentes (année 1994, *figure 12*). La plupart des brevets dans ce domaine sont d'origine japonaise (80 %), bien que les brevets coréens et chinois soient en progression depuis 2001 (10 %). Le marché est émergent en Europe et aux États-Unis, en particulier pour l'air intérieur, même si le nombre de brevets européens reste très limité.

La photocatalyse présente plusieurs avantages par rapport aux procédés plus classiques : c'est un procédé destructif et un grand nombre de polluants peuvent être minéralisés à température et pression ambiantes, l'activation étant fournie par la lumière, le plus souvent dans le domaine des UV-A, les moins énergétiques (320-400 nm).

La minéralisation de nombreuses molécules telles que les alcanes, les oléfines, les aromatiques, les alcools et aldéhydes aliphatiques, l'acétone, l'acide isobutyrique, la pyridine, la nitroglycérine, le méthanthiol, le trichloréthylène... a été observée en laboratoire. Pour une liste plus exhaustive des travaux sur ce sujet, le lecteur peut consulter le site web du National Renewable Energy Laboratory (Colorado) qui a publié jusqu'en 2001 une liste exhaustive des

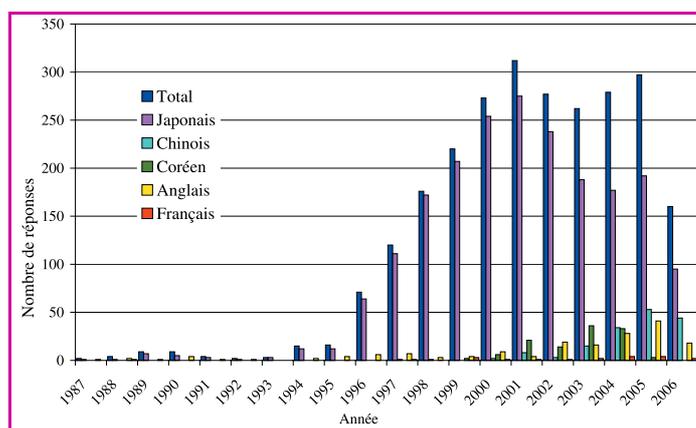


Figure 12 - Nombre de brevets sur les mots-clés « photocatalysis » et « gas phase odor or deodorization or air purification » et langue de publication (Base SCIFINDER, août 2006).

molécules oxydées par photocatalyse, ainsi qu'un exemple de mécanisme réactionnel [42].

Les mécanismes sont moins bien connus qu'en solution. Très souvent, le radical hydroxyle HO^\bullet , très oxydant et peu sélectif, est supposé se former à partir d'eau adsorbée sur le photocatalyseur, et est proposé pour expliquer les produits finals d'oxydation. Cependant, notamment en l'absence d'eau dans l'effluent, la réaction directe du polluant adsorbé P avec la lacune électronique photogénérée ne peut être exclue, en particulier dans le cas des alcools, des aldéhydes, des amines, des sulfures et des produits aromatiques (voir début de l'article). Parallèlement à la formation du radical-cation $P^{+\bullet}$ de la molécule adsorbée, la réaction de transfert d'électron entre le photocatalyseur et l'oxygène conduit à la formation du radical anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$. Le plus souvent, l'addition du radical anion superoxyde sur le radical cation est suivie de réactions complexes, de type radicalaire (voir l'exemple de la *figure 13*).

La mise en œuvre du procédé photocatalytique est simple et économique et les coûts d'exploitation sont inférieurs aux traitements traditionnels pour des effluents à débits et concentrations en polluant faibles, domaine privilégié de la photocatalyse (*figure 14*).

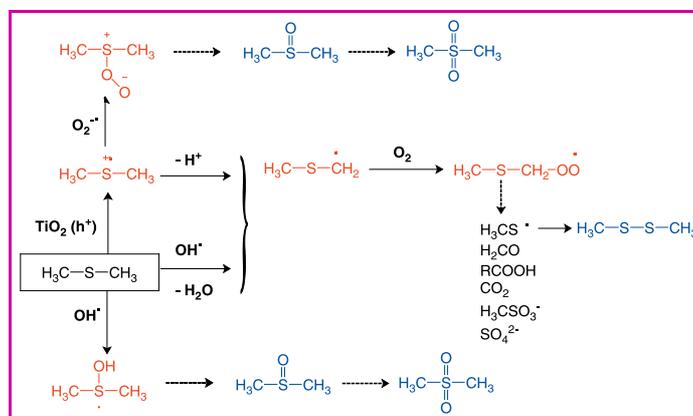


Figure 13 - Exemple de schéma réactionnel proposé pour la réaction du diméthyle sulfure sur TiO_2 .

En rouge, intermédiaires non détectés ; en bleu, intermédiaires détectés [43-44].

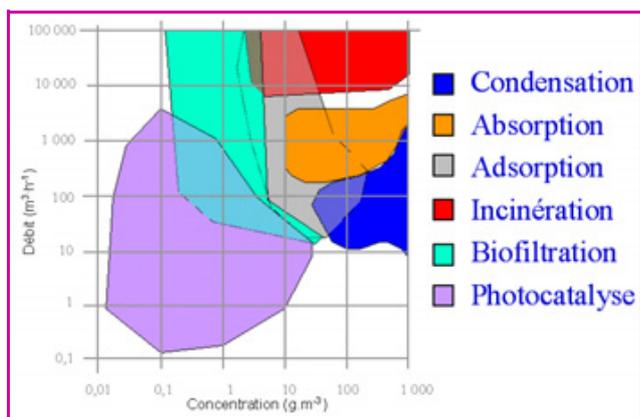


Figure 14 - Place de la photocatalyse par rapport aux techniques traditionnelles de purification de l'air [45].

Quelques COV et odeurs traités avec succès par photocatalyse

Comme on l'a vu plus haut, l'oxydation par photocatalyse d'un grand nombre de molécules dans les effluents gazeux a été étudiée. Dans la plupart des cas, le photocatalyseur est constitué de dioxyde de titane fixé sur différents supports. L'objectif recherché est la minéralisation, mais celle-ci n'est pas immédiate et certains intermédiaires toxiques ou nauséabonds peuvent se former et s'accumuler en cours de traitement, ce qui représente l'un des inconvénients majeurs du procédé pour le traitement de l'air. Pour qu'un dispositif photocatalytique fonctionne correctement, il faut donc s'assurer :

- qu'il soit correctement dimensionné par rapport au débit et aux concentrations à traiter,
- que les polluants visés soient minéralisés avec des temps de séjour raisonnables sur le photocatalyseur sans formation d'intermédiaires toxiques,
- que la durée d'activité du matériau photocatalytique dans les conditions utilisées soit connue ; il faut tenir compte en effet de l'empoisonnement progressif de la surface par les produits oxydés minéraux.

L'exemple des composés soufrés réduits

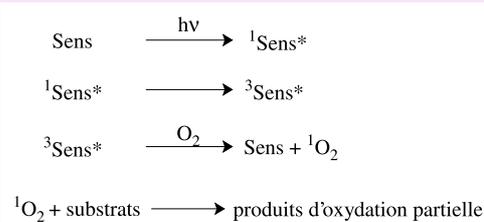
Les composés soufrés réduits tels que le sulfure d'hydrogène (H_2S), le méthanthiol (CH_3SH), le diméthyle sulfure (CH_3SCH_3) et le diméthyle disulfure (CH_3SSCH_3) sont des composés toxiques et nauséabonds, souvent associés aux technologies de production d'énergie, aux bassins de décantation, aux usines de pâte à papier Kraft... et présentent des seuils de détection olfactive très bas. L'étude de leur abattement par photocatalyse est assez récent et permet de distinguer quelques paramètres influents tels que le type de réacteur (« batch » ou continu), le débit de l'effluent et donc le temps de séjour du polluant sur le photocatalyseur, la concentration initiale en polluant, l'humidité relative, l'intensité lumineuse et le type de photocatalyseur (pour une revue, voir [46]). Même si les résultats ne sont pas toujours comparables entre les différents auteurs, quelques conclusions s'imposent.

Les composés les plus étudiés de cette famille, les alkylsulfures (RSR), sont partiellement minéralisés, et un certain nombre de sous-produits (disulfure, trisulfure, aldéhyde, alcool, sulfoxyde, sulfone...) ont été identifiés lors de la réaction photocatalytique, à la fois dans l'effluent

Encadré 3

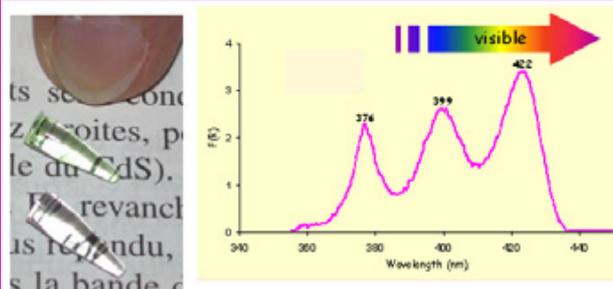
Existe-t-il d'autres méthodes photochimiques pour la décontamination de l'air ?

Une solution alternative aux photocatalyseurs à base de TiO_2 consiste à fixer des photosensibilisateurs organiques sur des matrices organiques ou minérales tels que des polymères ou des gels de silice. Dans ces conditions, les mécanismes d'oxydation sont la plupart du temps gouvernés par l'addition d'oxygène singlet, 1O_2 , sur des polluants sensibles à cette espèce réactive de l'oxygène, et la minéralisation des composés n'est plus observée.



Ainsi, pour la photo-oxydation des sulfures dans les effluents gazeux, ce type de matériau a démontré son efficacité puisque dans un réacteur en flux continu, la totalité du polluant est convertie en sulfoxyde et sulfone, composés fortement polaires et à forte valeur ajoutée, retenus par le gel de silice. Dans ces conditions, l'effluent gazeux en sortie de réacteur est totalement décontaminé et aucun sous-produit n'est détecté. Le matériau perd cependant son activité progressivement par accumulation des produits oxydés. Sous certaines conditions, ces matériaux hybrides peuvent être régénérés et utilisés sur plusieurs cycles, comme le dioxyde de titane [46, 51].

Cette méthode est donc différente de la photocatalyse par les semi-conducteurs, mais peut s'avérer complémentaire pour l'oxydation de certains polluants. L'un des avantages de la méthode est la possibilité de choisir des photosensibilisateurs actifs en lumière visible (figure). L'autre avantage est que les produits partiellement oxydés peuvent être récupérés par désorption. On couple donc ici la production photo-induite et très efficace d'oxygène singlet avec les propriétés d'adsorption de la matrice [51].



Monolithe de silice élaboré par la méthode sol-gel non dopé (en bas) et dopé avec un photosensibilisateur, le 9,10-dicyanoanthracène, générateur d'oxygène singlet sous irradiation dans le visible (en haut). À droite : son spectre UV en réflexion diffuse (DRUV).

gazeux ou adsorbés à la surface du matériau. En général, le photocatalyseur se désactive au bout d'un certain temps, du fait de l'adsorption de sulfates, et la vitesse de désactivation dépend de l'humidité relative (RH), de la charge en catalyseur, de la concentration en sulfure et du temps de résidence. A faible humidité relative, la formation de disulfure

est favorisée [47-49]. Il est possible de réactiver le catalyseur, même si une certaine désactivation du matériau persiste [50]. Un résultat prometteur sur l'efficacité d'un dioxyde de titane dopé avec du soufre mérite d'être souligné : malgré une vitesse de minéralisation plus lente qu'en UV, sous irradiation dans le visible, un abattement du diméthyle sulfure de l'ordre de 99 % a été rapporté. Le disulfure est ici le seul intermédiaire détecté. Ce résultat entraîne une utilisation optimisée de la lumière solaire [43].

La désinfection de l'air par photocatalyse

Parallèlement à l'abattement des odeurs et des toxiques chimiques, l'application de la photocatalyse au domaine des micro-organismes a revêtu une ampleur croissante dans la dernière décennie. Comme pour les odeurs et COV, l'effet bactéricide des suspensions de TiO_2 a d'abord été étudié en solution aqueuse. Cependant, l'impact évident de la problématique de désinfection de l'air sur la santé publique a créé une émulation importante dans le monde, en premier lieu en Asie (Chine, Corée, Japon), encore accrue par l'émergence ces dernières années des cas de légionellose, des risques médiatisés liés au bacille du charbon (communément appelé Anthrax), et par la récente crise mondiale liée au virus du SRAS ou aux risques de grippe aviaire.

A l'heure actuelle, la plupart des solutions de désinfection des flux d'air (procédés de filtration, traitements thermiques, désinfection chimique...) sont relativement coûteuses et/ou complexes à mettre en œuvre, et de plus leur efficacité n'est pas toujours satisfaisante. Une approche différente consiste à n'utiliser que des UV-A pour la désinfection de l'air. En effet, les virus et bactéries sont constitués de molécules organiques assemblées en structures plus ou moins complexes qui, comme les toxiques, odeurs et autres COV, sont susceptibles d'être dégradés par photocatalyse. Cependant, des différences marquées demeurent, telles que la taille des agents biologiques, schématiquement submicronique pour les virus et micronique pour les bactéries, champignons et spores, donc nettement supérieure à celle nanométrique des molécules chimiques classiques. L'un des attraits essentiels



Figure 15 - Montage pour tests photocatalytiques sous UVA (LMSPC-Strasbourg), permettant de désinfecter en mode mono-passage plusieurs dizaines de $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d'air contaminé par exemple par *Escherichia coli* et *Legionella pneumophila*.

de la photocatalyse dans cette problématique est sa non-sélectivité, liée à la formation des radicaux hydroxyle HO^\bullet , vis-à-vis de la matière organique à la base même de la constitution des micro-organismes.

Avec *Escherichia coli*, *Legionella pneumophila*, *Bacillus subtilis* et le virus bactériophage T_2 comme micro-organismes modèles, on peut concevoir et dimensionner des dispositifs de désinfection de l'air exclusivement par UV-A, depuis l'échelle du laboratoire (pour des débits d'air depuis quelques $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ sur du TiO_2 P25 commercial de Degussa, figure 15), en passant par un prototype semi-industriel (pour des débits de quelques dizaines de $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). L'efficacité est supérieure à 94 % en mode continu et à 99,9 % en mode recirculation, jusqu'à des appareils travaillant à quelques centaines, voire quelques milliers de $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ [52].

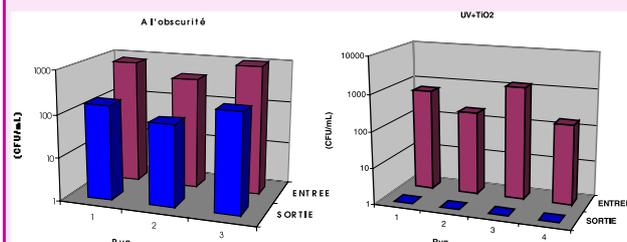
Des méthodes associant des rayonnements UV-C plus énergétiques que les UV-A et le photocatalyseur TiO_2 déposé sur support sont également en développement (voir encadré 4). Les avantages de cette association sont multiples : i) une attaque directe de l'ADN des bactéries par les UV-C se produit, ii) le photocatalyseur absorbe une quantité de lumière plus importante, générant ainsi plus

Encadré 4

La lumière pour détruire le virus de la grippe aviaire

Le virus de la grippe aviaire est constitué en surface de deux types de protéines : l'hémagglutinine (H) et la neuramidase (N). Cette dernière, à l'origine de la propagation du virus, a toutes les chances d'être dégradée par photocatalyse et des travaux sur la souche A/H5N2, qui sert de modèle pour la souche A/H5N1, ont été entrepris récemment (collaboration entre la société Buxair*, le LACE (UMR CNRS 5634) et l'UMR CNRS 5537 de virologie et pathogénèse virale). La solution adoptée consiste à développer une géométrie de photoréacteur adaptée et à associer les ultraviolets germicides (UV-C) et la photocatalyse. Cependant, il ne suffit pas de déposer du dioxyde de titane sur un tube. En effet, le contact entre le virus et le TiO_2 irradié est indispensable. Un paramètre également important est le temps de contact. Des tests ont été effectués sur le réacteur Buxair dans les conditions normales de fonctionnement (un seul passage et débit de $40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Le défi a consisté ici à générer un aérosol de virus et à le prélever tout en travaillant à des débits élevés. Il a donc fallu concevoir un montage de taille importante et le tester en laboratoire habilité de type P3. Le test démontre que plus de 99,93 % des virus A/H5N2 contenus dans un aérosol titré à $10^{3,2} \text{ UFC} \cdot \text{mL}^{-1}$ sont détruits dans des conditions normales de fonctionnement ($40 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et en un seul passage (figure). Ces travaux sont poursuivis sur différents micro-organismes (virus, bactéries, levures...) afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation et ainsi faire progresser la technologie.

*www.imuvair.com

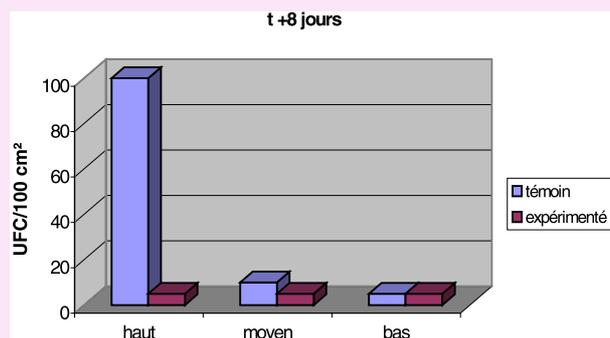


Mesure des concentrations en virus A/H5N2 à l'entrée et à la sortie du réacteur, à l'obscurité puis sous irradiation.

Encadré 5

La photocatalyse dans les réfrigérateurs : plus d'odeurs ni de bactéries...

Les odeurs alimentaires proviennent de molécules organiques simples : butanedione (beurre rance), diméthyle disulfure (choux), furfural (lait brûlé), 2-heptanone (fromages), etc. Ces molécules sont totalement dégradables en CO_2 et H_2O par photocatalyse en phase gazeuse dans l'air humide. L'atmosphère froide du réfrigérateur (+ 4° C) est favorable à l'adsorption des odeurs sur TiO_2 ainsi que de leurs intermédiaires réactionnels et ne nuit pas à l'activation du photocatalyseur, totalement indépendante de la température. La lumière UV-A est fournie par des diodes UV (LED) qui n'ont aucun effet thermique et possèdent une durée de vie voisine de celle du réfrigérateur. Bien entendu, leur longueur d'onde est ≤ 380 nm pour pouvoir activer TiO_2 . Le réacteur photocatalytique consiste en une petite cellule à lit traversé où TiO_2 est déposé sur un support perméable aux gaz, à base de papier photo-inerte Ahlstrom® [33] sur lequel les particules de photocatalyseur sont collées par un liant à base de silice amorphe transparente aux rayons UV. Le micro-photoréacteur est placé au sommet du réfrigérateur sur le circuit de recirculation d'air destiné à uniformiser la température. Les tests préliminaires ont été effectués *in situ* dans un modèle de série, en travaillant à la fois sur des composés odorants et sur des microorganismes (figure). L'étude s'est conclue par deux brevets [77] qui ont immédiatement conduit au lancement d'une première série de 40 000 unités suivie d'une seconde de 70 000.



Dénombrement de micro-organismes à trois niveaux du réfrigérateur en présence (expérimenté) et en absence (témoin) d'irradiation par des diodes électroluminescentes (dispositif photocatalytique situé dans le haut du réacteur).

d'espèces actives, et iii) les toxines et COV générés lors du traitement (par UV-A aussi bien que par UV-C) sont détruits à leur tour.

Les particularités des réacteurs photocatalytiques

L'élaboration d'un réacteur photocatalytique est un problème plus complexe que pour la majorité des réacteurs photochimiques : la nature hétérogène du phénomène et la nécessité d'éclairer le catalyseur ajoutent des contraintes supplémentaires aux problématiques habituelles du génie photochimique (transfert de matière et turbulence, vitesse de réaction, homogénéité de l'effluent à traiter, minimisation des volumes morts, etc.). Un réacteur efficace devra être capable de fournir, en plus de tous les paramètres requis d'un réacteur photochimique classique, une quantité suffisante de catalyseur activé, c'est-à-dire irradié par la lumière.

Les réacteurs pour le traitement de l'eau

Dans le cas des réacteurs dédiés au traitement de l'eau, l'épaisseur de la lame d'eau est un paramètre non négligeable. Quelques réacteurs photocatalytiques ont été plus particulièrement étudiés en laboratoire :

- le réacteur photocatalytique fontaine de Li Puma *et al.* [54], où la solution à traiter est mélangée au catalyseur TiO_2 en poudre, et dispersée en une lame d'eau très fine et éclairée par des lampes situées au-dessus de la fontaine ;
- le réacteur photocatalytique à écoulement de Taylor Couette [55-56]. Le transfert de matière de la solution à traiter est assuré par un vortex de Taylor, créé par deux cylindres concentriques tournant à vitesse différente. Le fluide circulant entre ces deux cylindres est soumis au vortex de Taylor, ce qui assure une turbulence importante en chaque point du réacteur et un transfert de matière favorisé entre la solution à traiter et le catalyseur ;
- le réacteur à disque tournant développé par Dionysiou *et al.* [57], qui permet la formation d'une couche mince de fluide à la surface d'un disque rotatif éclairé et enduit de TiO_2 ;
- les réacteurs à fibres optiques [58].

Les réacteurs pour le traitement de l'air

Parmi les nombreux réacteurs utilisés, nous ne citerons ici que les plus courants, c'est-à-dire les réacteurs à lit fixe permettant de privilégier le contact entre le catalyseur et le polluant [59]. Les photoréacteurs annulaires à film déposé (figure 16) sont caractérisés par le fait que le matériau photocatalytique est déposé en couche mince à même la paroi ou sur un support adapté au niveau de la surface interne du plus grand des deux tubes, ce qui permet la détermination précise de la quantité de catalyseur exposé à l'irradiation UV [43, 60].

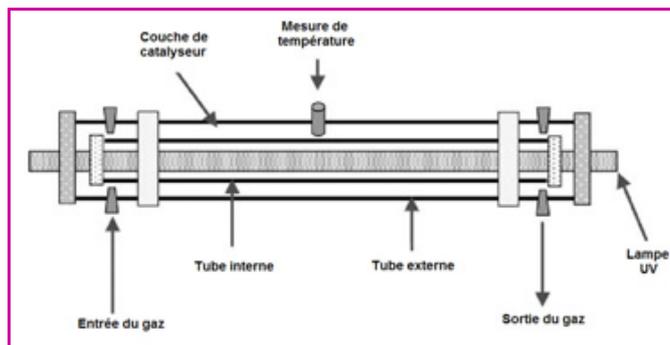


Figure 16 - Photoréacteur annulaire à lit fixe et débit continu.

Pour le traitement de grandes quantités de gaz, on peut également citer les réacteurs monolithiques en nid d'abeille, évolution du réacteur à film déposé. Ils permettent d'améliorer le transfert grâce à une grande section de passage, ce qui limite au maximum les pertes de charge tout en maintenant un ratio surface de contact/volume très élevé et optimise le contact entre les composés à traiter et le catalyseur [61-63].

Des ouvrages de référence peut être consultés pour plus d'information sur les réacteurs dédiés au traitement de l'air [59, 64].

Les dispositifs commerciaux et les applications pilotes ou industrielles

Bien que les études de laboratoire aient prouvé depuis plus d'une décennie les fortes potentialités du procédé photocatalytique, les applications industrielles ont tardé à venir pour diverses raisons. En effet, l'utilisation de dioxyde de titane en poudre conduisait à la mise en place d'une étape de filtration, souvent considérée comme coûteuse, et de plus en plus, le TiO_2 en poudre est remplacé par des catalyseurs supportés. Par ailleurs, les premières applications visaient le remplacement des systèmes de traitement d'eau (chloration, ozonation...) et étaient mal ciblées. Cependant, la principale raison demeure l'absence actuelle de réglementations sur les rejets de volumes limités d'eau polluée, pour lesquels le traitement photocatalytique devrait être particulièrement adapté.

Traitement des effluents liquides

L'arrêté à paraître cette année sur l'utilisation des agents phytosanitaires va reconnaître officiellement l'utilisation de systèmes de traitement par procédés chimiques, physiques ou biologiques. Le 6 avril 2006, l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), mandaté par le Ministère de l'Écologie et du Développement durable, a donné un avis favorable pour quatre systèmes : le lit biologique, la dégradation biologique en milieu liquide, l'osmose inverse et la photocatalyse [65].

Pour ces effluents liquides, l'aménagement d'aires de lavage pour les pulvérisateurs, tracteurs, bidons, etc., ayant été en contact avec des produits phytosanitaires est un secteur en plein développement. Deux réacteurs industriels français : Phytocat, commercialisé par la société Résolution [66], et Phytomax, commercialisé par la société Agro-Environnement [67], utilisent le média photocatalytique de la société Ahlstrom [33] comme lit catalytique fixe et peuvent traiter des volumes de 10 à 100 m^3 .

Certains appareils sont conçus pour traiter à la fois les effluents gazeux et liquides, comme Photo-Cat, proposé par la société canadienne Purifics [68], qui utilise le dioxyde de titane en poudre associé à un système de filtration en continu (figure 17). Les polluants gazeux sont transférés en phase aqueuse et traités ensuite par photocatalyse.

Ces réacteurs sont dimensionnés pour répondre à des traitements d'eau relativement chargée en composés organiques. Les puissances utilisées sont de l'ordre de 10 à 50 kW. Leur procédé est complètement automatisé et la société rivalise au niveau du coût et des performances avec les technologies conventionnelles telles que le charbon actif et les systèmes O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, etc. Les applications préconisées par la société sont multiples : air des cabines d'aéronefs, procédés industriels et agricoles, cabines de peinture, émissions collectives, émissions liées au transport et à l'énergie, traitement curatif des eaux souterraines, traitements des eaux industrielles et militaires, traitement d'eau en vue de sa potabilisation, élaboration d'eau ultrapure. L'un de ces réacteurs photocatalytiques a été installé en août 2005 à Edmonton (Canada) afin de traiter des effluents de traitement de décapage d'avions (figure 17). Des puissances de 25 kW et un débit de 4,5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ sont utilisés



Figure 17 - Dispositif photocatalytique pilote Photo-Cat proposé par la société Purifics.

pour passer d'une eau contenant jusqu'à 12 000 ppm de DCO (Demande Chimique et Oxygène) à un effluent répondant aux normes sanitaires. Ce même type de réacteur est également installé depuis juillet 2005 à Halifax (Canada) pour traiter de l'eau lourde contenant 1 500 ppm de carbone organique total (COT). Dans ce cas, une énergie de 15 kW permet de produire une eau à 25 ppm.

Traitement des effluents gazeux

Toutes les applications connues utilisent le dioxyde de titane comme photocatalyseur et de nombreux dispositifs sont actuellement proposés pour le traitement d'atmosphères confinées. Certaines sociétés sont spécialisées dans le traitement de l'air, comme la société Alcion Environnement [70] qui propose des dispositifs avec différents dimensionnements, de même que Photoclean Quartz [71] qui utilise un catalyseur original à base de fibres de silice. On peut également citer les sociétés CIAT [72] (appareil destiné au chais pour éliminer le goût de bouchon), Daikin [73], Valeo [74] (pour les habitacles de voiture), Biowind, start-up nouvellement créée [75]. Quelques-uns de ces réacteurs fonctionnent avec le dispositif photocatalytique non tissé à base de dioxyde de titane commercialisé par Ahlstrom.

Au niveau du traitement d'effluents industriels, les applications sont moins nombreuses. On peut citer les travaux récents de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes pour le traitement d'effluents issus des élevages porcins ($5\,000\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) [76]. Photoclean Quartz propose également un dispositif adapté à des débits jusqu'à $3\,600\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, compatibles avec des centrales de traitement d'air.

La société KSE aux États-Unis [77] a mis au point un système commercial qui traite des débits de $700\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Ce procédé vise à décontaminer une nappe d'eau sur un site industriel pollué en déplaçant les polluants dans un effluent gazeux, lui-même traité sur le dispositif photocatalytique. Le FSEC (Florida Solar Energy Center) aux États-Unis [78] a également développé un réacteur photocatalytique destiné au traitement de COV issus de la contamination des sols ou de l'eau et d'effluents industriels. Les comparaisons des coûts entre le procédé photocatalytique FSEC et deux autres technologies plus conventionnelles (adsorption sur charbon actif, incinération catalytique) sont fournies dans la figure 18 [78].

On peut également citer des applications dites « passives » en vue de répondre à des problèmes d'odeurs

Encadré 6

L'« héliophotocatalyse » : photocatalyse solaire

Grâce aux 3 à 5 % (selon l'altitude) d'énergie lumineuse en UV-A du spectre solaire, il est possible de transposer la photocatalyse utilisant de la lumière UV artificielle à celle utilisant les rayons UV solaires : c'est l'« héliophotocatalyse ».

Les pionniers dans ce domaine sont les laboratoires américains (Sandia, etc.) et espagnols, Plataforma Solar de Almería (PSA) du CIEMAT [69]. Les mêmes réactions de dépollution étudiées à l'échelle du laboratoire ont été transposées avec succès à l'héliophotocatalyse à l'échelle pilote, principalement à la plateforme solaire d'Almería.

Du point de vue du génie des procédés, les premiers photoréacteurs solaires étaient à lit catalytique agité en suspension (« slurry ») (figure a). Par la suite, en vue d'une application pratique dans le traitement de l'eau et surtout de sa potabilisation, le photocatalyseur TiO_2 a été fixé sur un support

photo-inerte afin de s'affranchir de l'étape finale de filtration (Média Ahlstrom). Un premier réacteur à « film ruisselant » a été conçu et validé par comparaison avec le réacteur « slurry » (figure a). L'eau à traiter descend par cascades sur des marches d'escaliers recouvertes du catalyseur supporté (la turbulence induite favorise l'adsorption d'oxygène). Deux programmes européens, « Solwater » avec l'Amérique Latine et « Aquacat » avec l'Afrique du Nord, ont permis de développer un prototype solaire autonome permettant de fournir de l'eau potable à des communautés isolées sans eau ni électricité dans des régions semi-arides où l'éclairement solaire est considérable (figure b).



Figure a - Pilote solaire utilisant des suspensions (« compound parabolic collector », CPC) (à gauche) et utilisant le catalyseur supporté Ahlstrom (à droite).

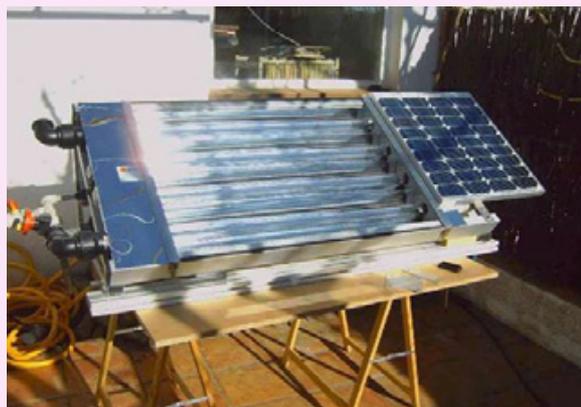


Figure b - Photoréacteur pilote solaire totalement autonome.

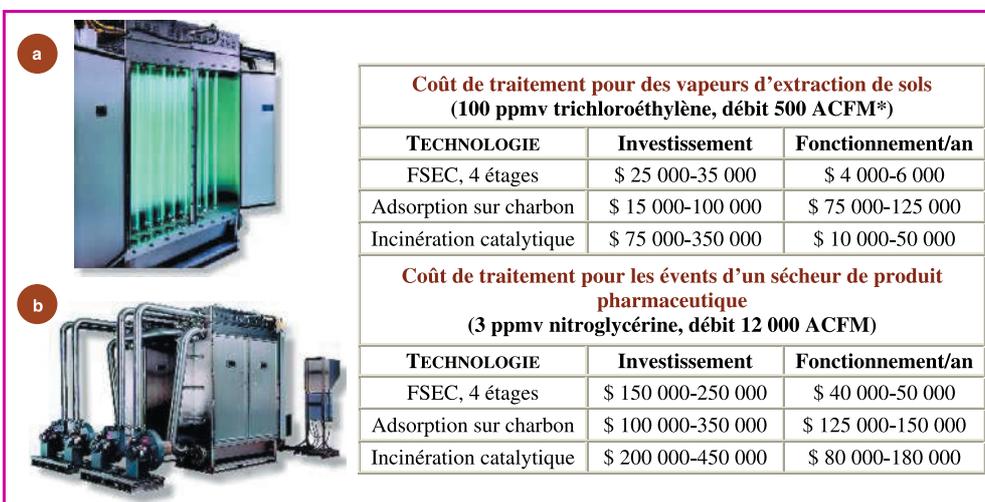


Figure 18 - Coûts comparés de la photocatalyse par rapport à d'autres procédés, pour un dispositif mis au point par FSEC [78] : a) dispositif de traitement ouvert avec vue sur les lampes ; b) dispositif de traitement fermé avec systèmes d'entrée des flux. Site web FSEC.

*ACFM : actual cubic feet per minute.

générées lors de traitements biologiques anaérobies. Dans ce cas, ce sont des bâches photocatalytiques qui sont utilisées. Ces bâches, développées par la société Ahlstrom, sont constituées d'une part de charbon actif qui capte les mauvaises odeurs et d'autre part, d'un dépôt de dioxyde de titane qui, sous l'action des rayons UV solaires, permet de détruire les odeurs et de régénérer les sites d'adsorption du

charbon actif. On trouve les applications de ces couvertures en viticulture, industrie agroalimentaire, lagunage et margines. La figure 19 montre le schéma d'un bassin anaérobie d'une industrie agroalimentaire fabricant de l'huile d'olive.

Conclusion

Qu'elle soit curative ou préventive, de santé publique ou simplement acteur de notre confort moderne, solution technique à des problèmes industriels et à impact fort sur l'environnement ou également stratégique en terme de défense nationale, l'apport de la photocatalyse à la désinfection de l'air et

de l'eau est déterminant, notamment dans la mesure où la photocatalyse sous UV-A semble pouvoir offrir une solution globale, vis-à-vis à la fois des toxiques, odeurs ou COV et des micro-organismes. A terme, l'avenir de la photocatalyse pour la purification/décontamination de l'air et de l'eau, qui repose comme on l'a vu sur ses avantages économiques, implique que les dispositifs photocatalytiques en gestation



Figure 19 - Bassin anaérobie d'une industrie agroalimentaire avec et sans couverture.

ou qui éclosent actuellement sur le marché se révèlent à la hauteur des performances revendiquées et des espérances qu'ils ont fait ou pourraient faire naître au niveau du grand public.

Références

- [1] Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., *TiO₂ Photocatalysis*, BKC, Tokyo, 1999.
- [2] Pichat P., Photocatalytic degradation of pollutants in water and air: basic concepts and applications, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*, M.A. Tarr (ed), Marcel Dekker, New York, 2003, p. 77.
- [3] Agrios A.G., Pichat P., An overview of the state of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂, *J. Appl. Electrochem.*, 2005, 35, p. 655.
- [4] Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 1991, 25, p. 1523.
- [5] Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K., Carbon-doped anatase TiO₂ powder as visible-light sensitive photocatalyst, *Chemistry Letters*, 2003, 32, p. 772.
- [6] Sakhtivel S., Kisch H., Daylight photocatalysis by carbon-modified titanium dioxide, *Angewandte Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, p. 4908.
- [7] Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T., Auki K., Taga Y., Visible light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Sciences*, 2001, 293, p. 269.
- [8] Sakhtivel S., Janczarek M., Kisch H., Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO₂, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, p. 19384.
- [9] Takeshita K., Yamakata A., Ishibashi T., Onishi H., Nishijima K., Ohno T., Transient IR absorption study of charge carriers photogenerated in sulfur-doped TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2006, 177, p. 269.
- [10] Sato S., White J.M., Photodecomposition of water over Pt/TiO₂ catalysts, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 72, p. 83.
- [11] Herrmann J.M., Disdier J., Pichat P., Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, 108, p. 618.
- [12] Anpo M., Takeuchi M., The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J. of Catalysis*, 2003, 216, p. 505.
- [13] Wang J., Uma S., Klabunde K.J., Visible light photocatalytic activities of transition metal oxide/silica aerogels, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 75, p. 143.
- [14] Gole J.L., Stout J.D., Burda C., Lou Y., Chen X., Highly efficient formation of visible light tunable TiO₂-xNx photocatalysts and their transformation at the nanoscale, *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, p. 1230.
- [15] Sakhtivel S., Kisch H., Properties of nitrogen-doped titanium dioxide, *ChemPhysChem*, 2003, 4, p. 487.
- [16] Irokawa Y., Morikawa T., Aoki K., Kosaka S., Ohwaki T., Taga Y., Photodegradation of toluene over TiO₂-xNx under visible light irradiation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, p. 1116.
- [17] Barraud E., Bosc F., Keller N., Keller V., High efficiency toluene gas phase degradation on sulfate promoted titania photocatalyst, *Chemistry Letters*, 2005, 34, p. 336.
- [18] Serpone N., Maruthamuthu P., Pichat P., Pelizzetti E., Hidaka H., Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 1995, 85, p. 247.
- [19] Robert D., Weber J.V., Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunction, Y. Bessekhouad (ed), *Catalysis Today*, 2005, 161, p. 247.
- [20] Li X.Z., Li F.B., Yang C.L., Ge W.K., Photocatalytic activity of WO₃-TiO₂ under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2001, 141, p. 209.
- [21] Keller V., Bernhardt P., Garin F., Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts, *J. of Catalysis*, 2003, 215, p. 129.
- [22] Gerischer H., Gobrecht J., On the power characteristics of electrochemical solar cells, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1976, 80, p. 327.
- [23] a) Vlachopoulos N., Liska P., Augustynski J., Grätzel M., Very efficient visible light energy harvesting and conversion by spectral sensitization of high surface area polycrystalline titanium dioxide films, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, p. 1216 ; b) Desilvestro J., Grätzel M., Kavan L., Moser J., Augustynski J., Highly efficient sensitization of titanium dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, p. 2988.
- [24] Anpo M., Takeuchi M., The design and development of highly reactive titanium dioxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J. of Catal.*, 2003, 216, p. 505.
- [25] a) Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K., Formation of titanium oxide nanotube, *Langmuir*, 1998, 14(12), p. 3160 ; b) Rosseler O., Grandcolas M., Karkmaz M., Keller N., Keller V., résultats non publiés.
- [26] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 1992, 359, p. 710.
- [27] Davydov L., Reddy E.P., France P., Smirniotis P.G., Transition-metal-substituted titania-loaded MCM-41 as photocatalysts for the degradation of aqueous organics in visible light, *J. Catal.*, 2001, 203, p. 157.
- [28] Bosc F., Edwards D., Keller N., Keller V., Ayrat A., TiO₂-based photocatalysts for UV and visible light gas-phase toluene degradation, *Thin Solid Films*, 2006, 495, p. 272.
- [29] a) Molinari R., Mungari M., Dioli E., Di Paola A., Loddo V., Palmisano L., Schiavello M., Study on a photocatalytic membrane reactor for water purification, *Catal. Today*, 2000, 55, p. 71 ; b) Molinari R., Pirillo F., Falco M., Loddo V., Palmisano L., Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor, *Chem. Engineering and Processing*, 2004, 43, p. 1103.
- [30] Mills A., Hodgen S., Lee S.K., Self-cleaning titania films: an overview of direct, lateral and remote photo-oxidation processes, *Res. Chem. Intermed.*, 2005, 31, p. 295.
- [31] Piscopo A., Robert D., Marzollin C., Weber J.V., TiO₂ supported on glass fiber for the photocatalytic degradation of benzamide, *J. of Mat. Sci. Lett.*, 2000, 19, p. 683.
- [32] Danion A., Disdier J., Guillard C., Abdelmalek F., Jaffrezic-Renault N., Characterization and study of a single-TiO₂-coated optical fiber reactor, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2004, 52, p. 213.
- [33] www.ahlstrom.com
- [34] Bui T.H., Dégradation photocatalytique des principaux composés azotés présents dans les effluents aqueux, issus de l'industrie textile, Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon 1, 2005.
- [35] Herrmann J.-M., Disdier J., Pichat P., Photocatalytic deposition of platinum and other noble metals on titania, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, p. 6028.
- [36] Yoneyama H., Yamashita Y., Tamura H., Heterogeneous photocatalytic reduction of dichromate on n-type semiconductor catalysts, *Nature*, 1979, 282, p. 817.
- [37] Amalric L., Guillard C., Blanc-Brude E., Pichat P., Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electro density, hydrophobicity and polarizability properties, *Wat Research*, 1996, 30, p. 1137.
- [38] Guillard C., Horokoshi S., Watanabe N., Hidaka H., Pichat P., Photocatalytic degradation mechanism for heterocyclic derivatives of triazolidine and triazole, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2002, 179, p. 155.
- [39] Wiszniewski J., Robert D., Surmacz-Gorska J., Miksch K., Weber J.V., Leachate detoxification by combination of biological and TiO₂ photocatalytic processes, *Water Science and Technology*, 2006, 53, p. 181.
- [40] Rincón A.G., Pulgarin C., Field solar *E. coli* inactivation in the absence and presence of TiO₂: is UV solar dose an appropriate parameter for standardization of water solar disinfection?, *Solar Energy*, 2004, 77, p. 635.
- [41] Gumy D., Morais C., Bowen P., Pulgarin C., Giraldo S., Hajdu R., Kiwi J., Catalytic activity of commercial TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: influence of the isoelectric point, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2006, 63, p. 76.
- [42] www.nrel.gov/biomass/renew_efficient.html ; Benoit-Marqué F., Boisdon M.P., Braun A.M., Oliveros E., Maurette M.-T., Dégradation de composés organiques en phase gazeuse par photocatalyse et par photolyse V-UV, *Entropie*, 2000, 228, p. 36.
- [43] Demeestere K., Dewulf J., Ohno T., Salgado P.H., Van Langenhove H., Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2005, 61, p. 140.
- [44] Latour V., Pigot T., Cardy H., Simon M., Lacombe S., Photo-oxidation of di-n-butylsulfide by various electron transfer sensitizers in oxygenated acetonitrile, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2005, 4, p. 221.
- [45] Le Cloirec P., *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement*, Lavoisier, 1998.
- [46] Cantau C., Larribau S., Pigot T., Simon S., Maurette M.-T., Lacombe S., Oxidation of nauseous sulphur compounds by photocatalysis or photosensitization, *Catal. Today*, 2007, 122, p. 27.
- [47] Vorontsov A.V., Savinov A.E.N., Davydov L., Smirniotis P.G., Photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide over TiO₂, *Appl. Catal. B*, 2001, 32, p. 11.

- [48] Kozlov D.V., Vorontsov A.V., Smirniotis P.G., Savinov E.N., Gas-phase photocatalytic oxidation of diethyl sulfide over TiO_2 : kinetic investigations and catalyst deactivation, *Appl. Catal. B*, **2003**, *42*, p. 77.
- [49] Demeestere K., Dewulf J., De Witte B., Van Langenhove H., Titanium dioxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of gaseous dimethyl sulfide: parameter study and reaction pathways, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2005**, *60*, p. 93.
- [50] Vorontsov V., Savinov A.E.N., Lion C., Smirniotis P.G., TiO_2 reactivation in photocatalytic destruction of gaseous diethyl sulfide in a coil reactor, *Appl. Catal. B*, **2003**, *44*, p. 25.
- [51] Cantau C., Pigot T., Brown R., Mocho P., Maurette M.-T., Benoit-Marqué F., Lacombe S., Photooxidation of dimethylsulfide in the gas phase: a comparison between TiO_2 -silica and photosensitizer-silica based materials, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, *65*, p. 77.
- [52] Keller V., Keller N., Lett M.C., Ledoux M.J., Inactivation d'agents biologiques dispersés en milieu gazeux par un semi-conducteur photoactif, Brevet FR 2879104 et WO 200661518, **2004**.
- [53] a) Guillard C., Herrmann J.-M., Chevrier J.-P., Bertrand C., Philibert E., Dispositif de traitement des odeurs notamment dans les réfrigérateurs. Brevet français n° 0403448, 1^{er} avril **2004** ; b) Guillard C., Herrmann J.-M., Chevrier J.-P., Bertrand C., Philibert E., Air flow treatment device, in particular for a refrigerator, Brevet international n° WO 2005/097302 A1, 20 oct. **2005**.
- [54] Li Puma G., Yue P.L., A novel fountain photocatalytic reactor: model development and experimental validation, *Chem. Eng. Science*, **2001**, *56*, p. 2733.
- [55] Sczechowski J.G., Koval C.A., Noble R.D., A Taylor vortex reactor for heterogeneous photocatalysis, *Chem. Eng. Science*, **1995**, *50*, p. 3163.
- [56] Dutta P.K., Ray A.K., Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification, *Chem. Eng. Science*, **2004**, *59*, p. 5249.
- [57] Dionysiou D.D., Balasubramanian G., Suidan M.T., Khodadoust A.P., Baudin I., Lainé J.M., Rotating disk photocatalytic reactor: development, characterization, and evaluation for the destruction of organic pollutants in water, *Water Research*, **2000**, *34*, p. 2927.
- [58] Danion A., Disdier J., Guillard C., Paisset O., Jaffrezic-Renault N., Photocatalytic degradation of imidazolinone fungicide in TiO_2 -coated optical fiber reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2006**, *62*, p. 274.
- [59] Laplanche A., Gracian C., Pollution de l'air, nature et traitement, *Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires*, 2^e éd., R. Moletta (éd.), Coll. STAA, Lavoisier, **2006**.
- [60] Pichat P., Disdier D., Hoang-Van C., Mas D., Goutailler G., Gaysse C., Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO_2 photocatalysis, *Catal. Today*, **2000**, *63*, p. 363.
- [61] Sauer M.L., Ollis D.F., Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air, *J. of Catal.*, **1996**, *158*, p. 570.
- [62] a) Sopajaree K., Quasim S.A., Basak S., Rejeshwar K., An integrated flow reactor-membrane filtration system for heterogeneous photocatalysis. Part II: Experiments on the ultrafiltration unit and combined operation, *J. Appl. Electrochem.*, **1999**, *29*, p. 1111 ; b) Tsuru T., Toyasada T., Yoshioka T., Asaeda M., Photocatalytic reactions in a filtration system through porous titanium dioxide membranes, *J. Chem. Eng. Jp.*, **2001**, *34*, p. 844.
- [63] Dibble L.A., Raupp G.B., *Catal. Letters*, Kinetics of the gas-solid heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene by near UV illuminated titanium dioxide, **1990**, *4*, p. 345.
- [64] Bouchy M., Zahraa O., Photocatalytic reactors, *Int. Journ. of Photoenergy*, **2003**, *3*, p. 191.
- [65] Phytoma, mai **2006**, n° 593.
- [66] www.residusolution.com
- [67] www.agroenvironnement.com/articles.php?lng=fr&pg=75
- [68] www.purifics.com/products/p_c_air.html
- [69] Blanco J., Malato S., Solar Detoxification, *UNESCO Org. Pub.*, Paris, **2003**.
- [70] www.alcion-env.com/photoclean.htm
- [71] www.photocleanquartz.com
- [72] www.ciat.fr/fr/produits/trai_spe
- [73] www.aaa.fr/actualite.htm
- [74] www.valeo.com/automotive-supplier
- [75] www.biowind.fr ; Biowind est issue d'une collaboration avec le LMSPC (UMR 7515) de Strasbourg.
- [76] Vallet C., Dégradation photocatalytique de composés odorants en phase gazeuse. Applications aux élevages porcins, Thèse Université Rennes 1, **2006**, n° 3358.
- [77] www.p2pays.org/ref/07/06642/alex2.pdf#search=%22KSE%20Inc%22a
- [78] www.fsec.ucf.edu/en/research/environment/pollution/index.htm



S. Lacombe



T. Pigot



T.-H. Tran-Thi



C. Guillard



J.-M. Herrmann



V. Keller-Spitzer



N. Keller



M.-T. Maurette



P. Pichat



C. Pulgarin



A.-G. Rincon



D. Robert

Sylvie Lacombe (coordinatrice) est directrice de recherche et **Thierry Pigot** est maître de conférences dans l'équipe de Chimie Physique de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM)¹.

Thu-Hoa Tran-Thi (coordinatrice) est directrice de recherche CNRS dans le Laboratoire Francis Perrin² (LFP, CEA Saclay) et anime l'équipe « Capteurs » du groupe Édifices nanométriques.

Chantal Guillard et **Jean-Marie Herrmann** sont directeurs de recherche CNRS et sont respectivement co-animatrice du Groupe « Traitement de l'eau et des effluents liquides » et directeur-adjoint à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON)³.

Valérie Keller-Spitzer et **Nicolas Keller** sont chargés de recherche au Laboratoire des matériaux, surface et procédés pour la catalyse (LMSPC), Université Louis Pasteur de Strasbourg⁴. **Marie-Thérèse Maurette** est directrice de recherche CNRS au Laboratoire des interactions moléculaires et réactivité chimique et photochimique, Université Paul Sabatier⁵.

Pierre Pichat est directeur de recherche CNRS, STMS/Photocatalyse et Environnement, École Centrale de Lyon⁶.

Cesar Pulgarin est maître d'enseignement et de recherche à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne⁷.

Angela-Gioiovana Rincon est docteur ès sciences de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) et actuellement post-doctorante au California Institute of Technology (Caltech)⁸.

Didier Robert est chef du Département Chimie à l'Université Paul Verlaine-Metz⁹.

¹ Équipe de Chimie Physique, IPREM, UMR 5254, Université de Pau, Avenue du Président Angot, 64053 Pau Cedex 9 ; www.iprem.org

Courriels : sylvie.lacombe@univ-pau.fr, thierry.pigot@univ-pau.fr

² CEA-Saclay, DRECAM/SPAM/Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : thu-hoa.tran-thi@cea.fr

³ IRCELYON, UMR CNRS/UCBL 5256, 2 avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex ; www.irceylon.univ-lyon1.fr

Courriels : chantal.guillard@irceylon.univ-lyon1.fr, jean-marie.herrmann@irceylon.univ-lyon1.fr

⁴ LMSPC, UMR 7515 CNRS, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex.

Courriels : vkeller@chimie.u-strasbg.fr, nkeller@chimie.u-strasbg.fr

⁵ IMRCP, UMR 5623, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 9 ; http://imrcp.ups-tlse.fr

Courriel : maurette@chimie.ups-tlse.fr

⁶ STMS/Photocatalyse et Environnement, École Centrale de Lyon, 69134 Ecully Cedex.

Courriel : pichat@ec-lyon.fr

⁷ École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne (Suisse).

Courriel : cesar.pulgarin@epfl.ch

⁸ W. Keck Laboratories, California Institute of Technology (États-Unis).

Courriel : agrincon@caltech.edu

⁹ Laboratoire de chimie et applications (LCA), Chimie pour l'environnement et procédés propres, Université Paul Verlaine-Metz, IUT de Moselle-Est, rue Victor Demange, 57500 Saint-Avold.

Courriel : Didier.Robert@iut.univ-metz.fr