

Les textiles photocatalytiques

Jean-Marie Herrmann

Résumé Cet article rappelle tout d'abord les principes fondamentaux de la photocatalyse hétérogène basée sur le dioxyde de titane irradié sous UV ainsi que les principales réactions réellement photocatalytiques : oxydation ménagée et sélective des hydrocarbures en molécules carbonylées ; oxydations totales (minéralisations) réalisées dans l'eau (pesticides, colorants, produits toxiques...) ou dans l'air (humide) avec élimination des composés organiques volatils (COV), des odeurs et des polluants gazeux ; et réactions de désinfection dans l'air et l'eau avec élimination de bactéries, virus, micro-organismes, etc. Les textiles, utilisés comme supports de TiO_2 , deviennent alors « photocatalytiques » en présence de la lumière du proche UV, artificiellement fournie par des lampes UV-visible ou naturellement collectée du Soleil (4 à 5 % du spectre solaire total). On obtient ainsi des textiles autonettoyants, anti-odeurs, antibactériens, désinfectants et sans trace visible du dépôt submicronique de TiO_2 , avec le grand avantage d'être actifs autour de la température ambiante (de - 40 à + 80 °C).

Mots-clés Textiles, photocatalyse, purification air et eau, désinfection, matériaux autonettoyants.

Abstract Photocatalytic textiles

The present article recalls the fundamentals of heterogeneous photocatalysis based on UV-irradiated titania and the main types of true photocatalytic reactions: selective mild oxidation reactions of hydrocarbons into carbonyl-containing molecules; total oxidation reactions in presence of water or humid air leading to the purification of water (elimination of pesticides dyes, toxics) and of air (elimination of volatiles organic compounds' odors, gaseous pollutants), as well as to disinfection of both media (killing of bacteria, virus, microorganisms...). When textiles are used as supports for submicronic titania deposits, they become "photocatalytic" under activation by UV-A light, either artificially produced by UV-visible lamps or naturally harvested from sunlight (with the use of 4-5% of the total solar spectrum). Textiles obtained are self-cleaning, anti-odors, anti-bacterial, disinfecting, without any visible trace of the submicronic deposited titania and with the great advantage of being photoactive around room temperature (from - 40 to 80°C).

Keywords Textiles, photocatalysis, air and water purification, disinfection, self-cleaning materials.

La photocatalyse hétérogène est une science récente, née en partie à Lyon dans les années 1960 avec le professeur S.J. Teichner. Le qualificatif « hétérogène » signifie que le catalyseur est solide tandis que le milieu fluide où il travaille peut être soit gazeux soit liquide (il peut être aqueux). Nous verrons les principes fondamentaux de la photocatalyse, ses applications environnementales et dans le domaine des textiles.

Qu'est-ce que la photocatalyse ? [1-2]

Principes fondamentaux

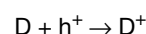
Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique thermodynamiquement possible et cinétiquement très lente, voire impossible. Un catalyseur solide est soumis à la règle du génie chimique en cinq étapes : 1) transfert des réactifs dans la phase fluide (liquide ou gazeuse), 2) adsorption des réactifs à la surface du catalyseur, 3) réaction en phase adsorbée (à la surface du catalyseur), 4) désorption des produits finaux, et 5) évacuation de ces produits.

La photocatalyse consiste à activer le solide avec de la lumière adaptée, et non plus par apport de chaleur. On active le solide qui est exclusivement le dioxyde de titane TiO_2 sous sa forme anatase par des photons, et non plus par des phonons⁽¹⁾. L'activation photonique consiste à exciter un électron dit de la « bande de valence », c'est-à-dire appartenant aux anions O^{2-} , et de le faire passer par effet

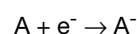
quantique dans la « bande de conduction » de plus haute énergie qui est relative aux cations Ti^{4+} , à travers une « zone interdite » dite bande interdite E_G « gap ». Le solide est devenu photoconducteur à la condition que l'énergie photonique $h\nu$ soit supérieure ou égale à E_G :



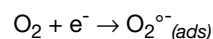
Pour TiO_2 avec $E_G = 3,2 \text{ eV}$, on est contraint de travailler dans le proche UV (UV-A, $300 \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$). Le départ d'un électron de la bande de valence y crée un « trou » h^+ (« hole »), lacune électronique, de charge positive ($h^+ = |e^-|$), facilement comblée par un électron libre et qui se comporte comme une véritable charge positive virtuelle par saut en sens inverse d'un électron, de trou en trou. C'est le trou h^+ qui est réellement l'espèce oxydante fondamentale en photocatalyse. Un réactif D à caractère donneur cède un électron au solide en comblant un trou h^+ :



À l'opposé, l'autre réactif A doit avoir un caractère accepteur d'électron :



Les réactifs ionosorbés A^- et D^+ réagissent ensuite dans des mécanismes réactionnels plus ou moins complexes. En général, à l'air ambiant, A est l'oxygène moléculaire O_2 :

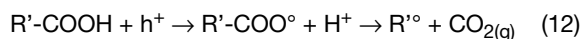
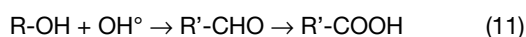
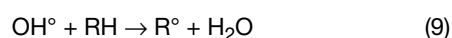
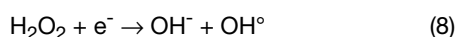
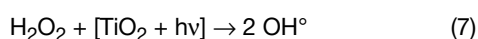
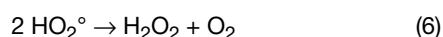
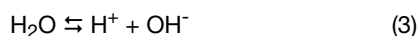
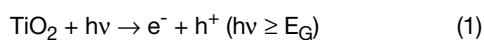


Toute l'efficacité d'un photocatalyseur est basée sur l'absence de la recombinaison électron-trou qui fait dégénérer l'énergie noble UV en chaleur :



Réactions photocatalytiques

Les réactions photocatalytiques sont nombreuses et toutes basées initialement sur l'équation (1) : réactions d'oxydation ménagée et sélective des alcanes, alcènes, hydrocarbures aromatiques substitués, production d'hydrogène..., et dégradation totale des produits organiques dans l'air et dans l'eau. L'oxydation ménagée est applicable en chimie fine et n'a lieu qu'en milieu anhydre avec l'oxygène de l'air [1-2]. Pour les réactions d'oxydation totale qui concernent les applications environnementales, la présence d'eau (ou d'air humide) est indispensable ! Le mécanisme réactionnel d'oxydation totale d'un composé organique R-H est le suivant :



L'action oxydante craquante de TiO_2 provient de la génération des radicaux OH° , qui est le deuxième agent oxydant après le fluor F_2 ! Leur formation est due à la

création des photons-trous h^+ (éq. 1), dont le fort potentiel redox est établi par l'absorption des photons énergétiques ($h\nu \geq 3,2 \text{ eV}$, soit 73 kcal/mole ou 305 kJ/mole) par TiO_2 .

Les seuls produits réfractaires à la dégradation photocatalytique sont ceux « protégés » par la thermodynamique : les organofluorés ainsi que le cycle aromatique ultra stable de la triazine, fort heureusement neutralisé en acide cyanurique $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$, inoffensif et non toxique.

Applications environnementales aux textiles photocatalytiques

Les premières applications visent aux matériaux textiles autonettoyants (« self-cleaning »). Une publicité japonaise récente est apparue sur le web pour des costumes taillés en tissus « photocatalytiques ». Il convient au préalable de fixer du TiO_2 pulvérulent en couche mince submicronique à la surface des fibres. Cela a été effectué en utilisant par exemple un liant à base de silice amorphe, transparente aux rayons UV, sur les tissus non-tissés de la firme Ahlstrom (figure 1), utilisés par exemple comme couvertures anti-odeurs de stations d'épuration⁽²⁾.

L'adaptation de la photocatalyse aux textiles autonettoyants concerne l'élimination des colorants, graisses, odeurs, bactéries, virus, etc.

Élimination des colorants

L'élimination de taches colorées sur textiles photocatalytiques [3] résulte du pouvoir de la photocatalyse de non seulement décolorer, mais aussi de dégrader totalement et de minéraliser les molécules de colorants en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. La décoloration est facile : il suffit de rompre une des liaisons conjuguées de la molécule par une attaque du type de la réaction (9). L'élimination progressive du squelette hydrocarboné en $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ met en jeu les réactions (9) à (12), la dernière ayant été baptisée de « photo-Kolbe » par Bard [4]. Il existe un autre point positif concernant les colorants azoïques, illustrés par le « reactive red-4 » (figure 2), qui possèdent des groupes $-\text{N}=\text{N}-$ et qui représentent plus de 45 % de la production industrielle mondiale de colorants ; les groupes azoïques $-\text{N}=\text{N}-$ sont photocatalytiquement convertis à 100 % en azote gazeux N_2 , ce qui représente un atout environnemental fort.

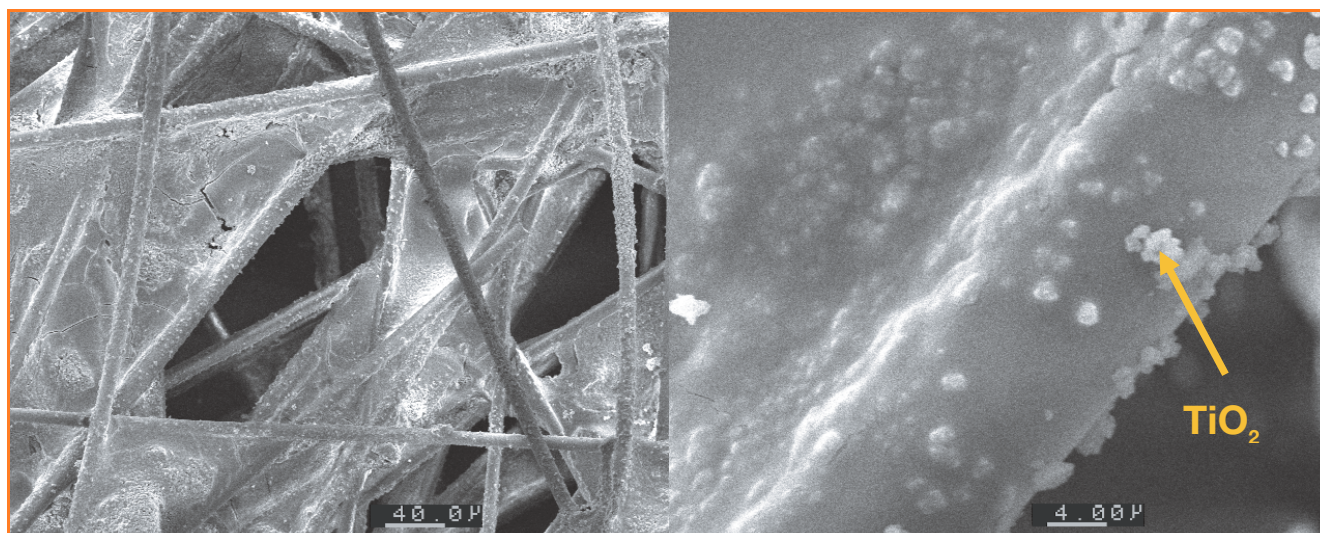


Figure 1 - Dépôt de TiO_2 sur fibres non tissées.

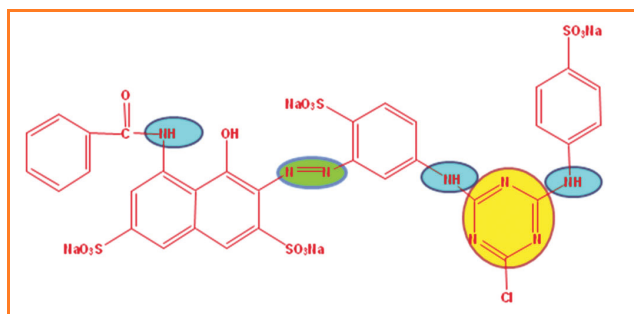


Figure 2 - Le « reactive red-4 » (Cibacron Brilliant Red 3B-A). $\lambda_{\max} = 517 \text{ nm}$.

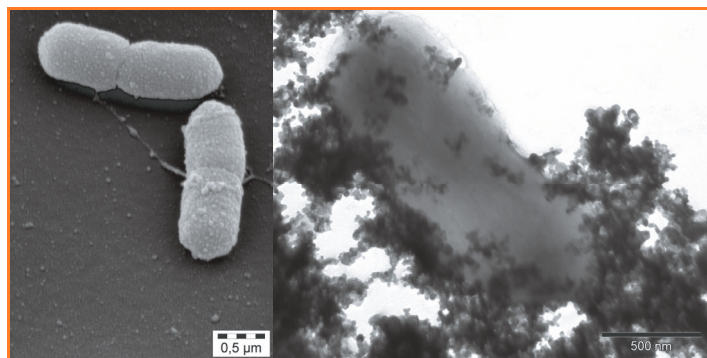


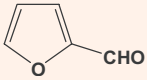
Figure 3 - Cellules d'*Escherichia coli* avant (à gauche) et pendant (à droite) la dégradation photocatalytique.

Élimination des graisses

Les corps gras testés ont été l'acide palmitique ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$), simulant le sébum des doigts qui fait des taches sur le verre, ainsi que l'acide stéarique. Ces molécules s'adsorbent perpendiculairement à la surface de TiO_2 par le groupe carboxylique hydrophile. Ce dernier subit immédiatement la réaction « photo-Kolbe » (éq. 12), et la molécule passe de C_{16} à C_{15} . Peu à peu, les atomes de carbone sont « épluchés » un à un *via* les réactions (9) à (12). De plus, le processus d'élimination du corps gras faisant des taches sur le textile est fortement accéléré par le fait qu'à partir de C_n (avec $n \leq 10$), de nombreux intermédiaires (alcanes, aldéhydes...) deviennent volatiles et se désorbent dans l'air ambiant (NB : ne pas songer à une pollution additionnelle de l'air, car ces émissions sont de l'ordre du pptv, partie par trillion en volume !).

Élimination des odeurs

De nombreuses odeurs sont éliminées par photocatalyse, en particulier les odeurs domestiques. Ce sont des molécules relativement simples, comme le montre le *tableau* ci-dessous.

Les odeurs domestiques.		
Nom	Formule	Odeur
Butadiène	$\text{CH}_3\text{-CO-CO-CH}_3$	Beurre rance
Diméthylsulfide	$\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$	Chou
Furfural		Lait brûlé
Acide valérique	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-COOH}$	Transpiration corporelle
2-heptanone	$\text{CH}_3\text{-CO-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$	Fromage fort (roquefort...)

Pour les applications textiles, on peut signaler l'élimination totale de deux odeurs modèles d'origine corporelle : l'acide valérique ($\text{C}_4\text{H}_9\text{-COOH}$) (transpiration) et le scatol ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$ ou 3-méthyl-indole) (odeur fécale).

Inactivation des bactéries

La photocatalyse a un effet bactéricide puissant avec inactivation totale des bactéries, sans recroissance ultérieure des colonies. La photo de la *figure 3* illustre les interactions entre une cellule d'*Escherichia coli* avec des particules de TiO_2 . Ces propriétés sont applicables à la conception des textiles à usage médical.

Inactivation des virus

Récemment, Chantal Guillard (IRCELYON) a réussi l'inactivation photocatalytique du virus AH5N2, cousin du virus AH5N1 responsable de la grippe aviaire sur lequel il est interdit de travailler en dehors d'un laboratoire P4 [5]. L'étude réalisée dans un laboratoire P3 de l'Université Lyon 1 a montré la stérilisation du virus AH5N2 dans un flux d'air de $50 \text{ m}^3/\text{h}$ à un taux de 99,993 %. Le catalyseur TiO_2 était déposé sur un tissu non tissé de la firme Ahlstrom.

Réalisations industrielles [6]

L'ensemble des propriétés de la photocatalyse évoquées précédemment résultant des réactions présentées ici permettent d'envisager des applications textiles intéressantes. On peut déjà citer la société japonaise Taiyo Kogyo⁽³⁾ pour les couvertures textiles équipant en particulier les stades, aéroports, entrepôts, dans des pays à fort ensoleillement (*figure 4*).



Figure 4 - Couverture du Nagai Stadium à Osaka avec des textiles photocatalytiques de la firme Taiyo Kogyo Corp.

Conclusions

La photocatalyse environnementale a de grands avantages : travail à température ambiante, utilisation de l'oxygène de l'air, catalyseur TiO_2 stable, non toxique et bon marché. Du point de vue industriel, il faut rappeler que celui-ci est préparé à plusieurs millions de tonnes par an, principalement sous forme rutile, comme pigments et

opacifiants des peintures, vernis et plastiques, à cause de son indice de réfraction très élevé. Dans ces usages, TiO₂ est inerté vis-à-vis de la photocatalyse pour assurer de bonnes stabilité et durabilité sous lumière solaire. Cela est accompli en recouvrant TiO₂ d'une fine couche d'alumine ou de silice pour éviter tout contact avec l'air (éq. 2) et l'eau (éq. 3 et 4). Dans le cas présent, TiO₂ sous forme anatase doit être photo-actif. Il y a donc un risque de détérioration des fibres organiques, mais qui peut être annulée grâce à un liant à base de silice ; elle peut être aussi calculée pour assurer un renouvellement du textile photocatalytique avec une fréquence commercialement décente.

Notes et références

- (1) En physique de la matière condensée, un *phonon* désigne un quantum d'énergie de vibration dans un solide cristallin qui peut s'exprimer en termes de paquets d'énergie $h\nu$, considéré comme une quasi-particule, un particule fictive. Par analogie, la lumière se manifeste tantôt comme une onde, tantôt comme un paquet d'énergie $h\nu$, qui correspond à une particule élémentaire, non fictive cette fois, appelée *photon*.
- (2) www.epurae.fr
- (3) www.taiyokogyo.com
- [1] Herrmann J.-M., Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Topics in Catalysis*, **2005**, 34, p. 49.

- [2] Herrmann J.-M., Photocatalysis, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 19, 5th ed., A. Seidel (ed), John Wiley & Sons, **2006**, p. 73.
- [3] Bozzi A., Yuranova T., Kiwi J., Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2005**, 172, p. 27.
- [4] Kraeutler B., Bard A.J., Heterogeneous photocatalytic synthesis of methane from acetic acid - New Kolbe reaction pathway, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, p. 2239.
- [5] Guillard C., Bui T.-H., Felix C., Moules V., Lina B., Lejeune P., Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis, *C.R. Chimie*, **2008**, 11, p. 107.
- [6] Fujishima A., Zhang X., Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, *C.R. Chimie*, **2006**, 9, p. 750.



Jean-Marie Herrmann

est directeur-adjoint de l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON)*.

* IRCELYON, UMR 5256 CNRS/Université Lyon 1, 2 avenue Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex.

Courriel : jean-marie.herrmann@ircelyon.univ-lyon1.fr



Laboratoire d'Innovation Thérapeutique

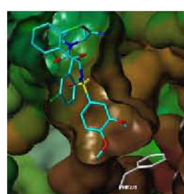
UMR 7200

Faculté de Pharmacie de Strasbourg – www.medchem.u-strasbg.fr

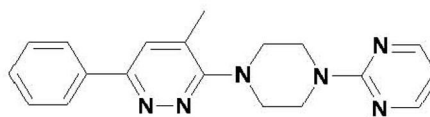
découvrir des molécules permettant de comprendre le Vivant dans sa complexité et d'ouvrir des perspectives thérapeutiques originales



Substances naturelles

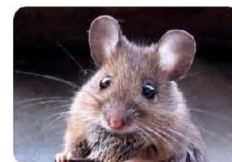


Modélisation moléculaire



Minozac,
Phase 2 clinique pour
la maladie d'Alzheimer

Synthèse organique



Biologie
in vitro/in vivo



LABEX Medalis
<http://medalis.u-strasbg.fr>



RTRA Chimie
<http://www.icfrc.fr/>

