

Vers l'optimisation de nouveaux médias photocatalytiques et la conception de dispositifs de traitement de l'air et de l'eau

Didier Robert, Pierre Bernhardt, Thierry Romero, Marc J. Ledoux, Valérie Keller et Nicolas Keller

Résumé Depuis quelques années, le procédé d'oxydation photocatalytique visant à éliminer des polluants chimiques ou biologiques suscite un intérêt croissant au-delà de l'échelle du laboratoire grâce à la commercialisation de dispositifs de traitement de l'air et de l'eau, à usage industriel, domestique ou collectif. Néanmoins, ce changement d'échelle nécessite de surmonter un certain nombre d'obstacles, parmi lesquels l'immobilisation, de manière tenace et durable, du photocatalyseur sur un support macroscopique pour réaliser un média photocatalytique performant. Les travaux réalisés au Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse de Strasbourg ont permis le développement et l'optimisation d'un média photocatalytique constitué d'une mousse alvéolaire revêtue d'un dépôt de photocatalyseur homogène et tenace. Ces nouveaux médias présentent d'excellentes propriétés répondant aux critères et contraintes d'utilisation en milieu réel qui permettent de les intégrer aisément et de réaliser des dispositifs de traitement de l'air et de l'eau extrêmement performants.

Mots-clés Photocatalyse, média macroscopique, mousse alvéolaire, dispositifs de traitement de l'air et de l'eau, innovation.

Abstract **Towards optimization of new photocatalytic media and conception of air and water treatment devices** Since a few years, the photocatalytic oxidation process aiming at the elimination of chemical or biological pollutants raises a growing interest beyond the laboratory scale, thanks to the marketing of air and water treatment devices for industrial, domestic or collective uses. However, this scaling-up step needs to overcome a number of barriers, among which sustainably photocatalyst immobilisation on a macroscopic support, to achieve a high-performance photocatalytic media. Studies carried out at "Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse" of Strasbourg (France) allowed both development and optimization of a photocatalytic media made of alveolar foam coated with a homogeneous and tenacious photocatalytic layer. These new medias exhibit excellent properties meeting the criteria and the constraints of use in real conditions that allow easy integration into efficient air and water treatment devices.

Keywords Photocatalysis, macroscopic media, alveolar foam, air and water treatment devices, innovation.

Bien que les domaines d'application de la photocatalyse soient multiples et touchent aussi à l'énergie ou à la synthèse organique pour la chimie fine, ses applications environnementales sont actuellement les plus avancées en termes de développement et de transfert technologique, qu'elle soit utilisée seule ou associée à d'autres technologies. Hormis le domaine des surfaces, avec le développement de revêtements et de produits autonettoyants ou autodécontaminants – vitrages, revêtements routiers, textiles... –, elles concernent principalement le traitement dépolluant de l'air et de l'eau.

En effet, quelles que soient les stratégies de contrôle des émissions polluantes ou odorantes à la source, il demeure nécessaire de mettre en œuvre des procédés de traitement de l'air, alors que la loi sur l'air de 1996 reconnaît un droit à chacun de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé. Si la photocatalyse a concerné initialement les effluents industriels, elle s'est récemment immiscée dans le domaine de l'air intérieur domestique, professionnel ou des transports.

Enfin, la production d'eau potable ou la limitation des rejets polluants est l'un des problèmes majeurs de nos sociétés modernes. La photocatalyse est ainsi une approche intéressante lorsque la biodégradabilité de l'eau est faible et que les processus biologiques aérobies souvent mis en œuvre sont peu efficaces ou insuffisants (voir [1]).

Le développement de dispositifs commerciaux de traitement de l'air ou de l'eau fonctionnant sur le principe de la photocatalyse nécessite d'opérer avec des photocatalyseurs et plus globalement des médias photocatalytiques qui répondent aux critères et aux contraintes industriels. Concrètement, on différencie les photoréacteurs mettant en œuvre le photocatalyseur pulvérulent en suspension ou bien immobilisé sur un support macroscopique. Quelle que soit l'application visée, le remplacement d'un photocatalyseur pulvérulent par un média photocatalytique permettrait de simplifier et de sécuriser le maniement du photocatalyseur, notamment lors des opérations de chargement et de déchargement des

réacteurs – en raison de la possible toxicité des particules – et simplifierait le recyclage des matériaux.

Dans le cas d'applications en traitement de l'eau, les suspensions de photocatalyseur (en général le dioxyde de titane, TiO_2) présentent clairement une efficacité supérieure aux matériaux immobilisés, en raison d'une excellente irradiation du photocatalyseur et d'un excellent contact entre le photocatalyseur et les réactifs [2]. Cependant, cette configuration, utilisée en laboratoire pour tester l'efficacité des photocatalyseurs et mener des études cinétiques et mécanistiques, n'est pas envisageable pour des dispositifs commerciaux, du fait de la nécessité de procéder régulièrement à des étapes de (nano)filtration et de récupération des poudres, ce qui implique un fonctionnement discontinu du procédé. En raison de la taille nanométrique des particules de TiO_2 (inférieures à 500 nm et plus généralement à 100 nm), une filtration ultime est délicate, coûteuse et consommatrice en temps, ce qui rend le procédé non viable à grande échelle.

L'immobilisation de TiO_2 sur un support macroscopique permettrait ainsi de fait un fonctionnement des dispositifs de manière continue.

Dans le cas d'applications à grande échelle en traitement de l'air, la mise en œuvre de manière parfaitement contrôlée de lits fluidisés demeure complexe. Ainsi, le développement de la photocatalyse dans des applications de traitement de l'air à l'échelle industrielle, mais aussi de traitement de l'air intérieur, en gardant à l'esprit qu'il nécessite de pouvoir traiter des débits importants, rend indispensable d'opter pour une stratégie visant à immobiliser le photocatalyseur. Dans cette optique, il peut être déposé directement sur les parois du réacteur ou, la plupart du temps, être immobilisé sur un support macroscopique.

Un transfert de la photocatalyse comme technologie viable à l'échelle des applications commerciales nécessite l'optimisation de différents paramètres, tels que la géométrie du photoréacteur, le type de photocatalyseur et l'utilisation de l'énergie ou du flux lumineux [2]. Ainsi, le design des matériaux photocatalytiques immobilisés, que l'on peut nommer médias photocatalytiques, apparaît comme un aspect crucial dans le développement de procédés et dispositifs photocatalytiques pour le traitement de l'eau ou de l'air. De nombreux travaux se focalisent sur la mise au point de photocatalyseurs supportés, parmi lesquels des fibres et billes de verre, des fibres optiques, des papiers cellulosiques, des monolithes de type nid d'abeille ou mousse alvéolaire... [2-4] (figure 1).

On définit alors par support, des matériaux permettant au réacteur et au dispositif de fonctionner de manière différente qu'en mode de lit léchant (ce qui est le cas dans une configuration de type « wall-coated »), en augmentant la teneur en photocatalyseur par unité de volume du réacteur, tout en permettant simultanément une irradiation du cœur du réacteur et un fonctionnement en mode de flux traversant à faibles pertes de charge.

Vers l'optimisation du design du photoréacteur

Le design de photoréacteurs est conditionné par la nécessité de surmonter certaines limitations couramment observées et résultant directement de l'immobilisation du photocatalyseur :

- la non-transparence aux UV du support et la faible illumination au cœur du réacteur ;



Figure 1 - Média photocatalytique constitué d'une mousse alvéolaire structurée recouverte d'un dépôt de nanoparticules de TiO_2 .

- l'exposition d'une surface spécifique élevée, mais avec un rapport surface de TiO_2 illuminée/volume faible ;
- une forte perte de charge, surtout à fort débit ;
- une possible limitation du transfert de masse ;
- des problèmes d'attrition (qui consiste en l'usure de la surface du matériau suite à un choc et se traduit par la libération de très fines particules) et de relargage du photocatalyseur, dus à des problèmes d'adhérence avec le support.

Ce dernier point nécessite l'existence de liaisons physico-chimiques suffisamment fortes entre TiO_2 et le support, mais sans effet négatif sur l'efficacité photocatalytique, afin de pouvoir satisfaire aux conditions d'utilisation et éviter le détachement du photocatalyseur, avec des contraintes amplifiées lorsque le support est utilisé comme un garnissage en vrac du réacteur. Cependant, le support doit aussi posséder une inertie chimique suffisante pour ne pas être affecté par le procédé photocatalytique.

Le choix du support doit ainsi optimiser simultanément les interactions entre le catalyseur et la lumière pour créer le maximum de paires électron/trou et la statistique de chocs entre flux pollué et catalyseur. Ces deux conditions, nécessaires à l'obtention d'un bon rendement, sont antagonistes par essence : une bonne illumination au cœur du réacteur requiert une structure macroscopique ouverte, alors qu'une bonne statistique de chocs nécessite une structure relativement fermée, sans toutefois augmenter démesurément la perte de charge dans les réacteurs.

Parmi les supports d'intérêt, on peut différencier ceux formés d'un seul bloc, ou monolithes, associés à la notion de garnissage ou de réacteur structuré, et ceux prenant la forme d'extrudés, de fibres, de billes, de copeaux, de bagues ou d'anneaux, etc., auxquels correspondent les garnissages « en vrac » ou non structurés.

Matériaux monolithiques

Les développements menés dans le domaine de l'ingénierie des photoréacteurs se sont focalisés sur des réacteurs offrant une surface de revêtement photocatalytique élevée par unité de volume, qui conduisent à des efficacités élevées en raison de la probabilité de contact accrue entre les

polluants ou les contaminants et le photocatalyseur, sans accroître les pertes de charge. Ce besoin a mis en avant l'utilisation de monolithes cellulaires comme support de photocatalyseur, et en premier lieu les structures en nids d'abeille et les mousses alvéolaires, inspirées par celles que l'on trouve dans la nature (ruche, bois, coraux, éponge...). Les monolithes cellulaires sont principalement conçus sous forme métallique, céramique ou polymère (figure 2, [5-6]). Ces supports issus de la catalyse thermique sont optimisés en termes de contact du flux avec le revêtement actif, mais sont cependant défavorisés en termes d'homogénéité et de profondeur de pénétration de la lumière dans le réacteur. Cette faible transmission de la lumière dans les canaux limite fortement la longueur utile de monolithe.

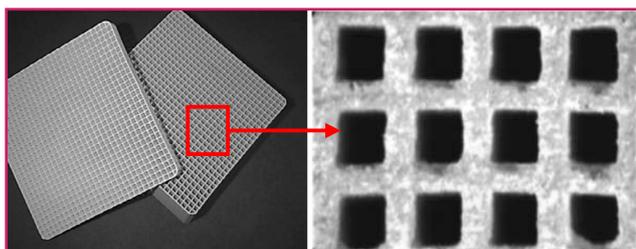


Figure 2 - Monolithes cellulaires en cordiérite à canaux de section carrée, nu et recouvert de TiO_2 , de densité 25 cpsi [5] et zoom sur l'entrée du monolithe recouvert de TiO_2 [6].

Vers des médias photocatalytiques utilisant des mousses alvéolaires structurées comme support

Dans certains cas, le support ne joue pas uniquement un rôle passif de structuration macroscopique du photocatalyseur, mais aussi un rôle actif dans le réacteur en améliorant la distribution du flux par effet de mélangeur statique. Ce critère nous oriente vers l'un des objectifs de cet article, à savoir l'intérêt d'utiliser des mousses alvéolaires structurées comme support macroscopique de photocatalyseurs pour intégration dans des dispositifs de traitement de l'air et de l'eau.

Les mousses alvéolaires utilisées sont des mousses constituées de cellules à structure ouverte, dans lesquelles les différentes cellules sont connectées par l'intermédiaire de ponts (figure 3, [7-8]). Récemment, ces mousses alvéolaires structurées ont fait l'objet d'un intérêt scientifique et industriel croissant en catalyse thermique comme supports de catalyseurs, afin de surmonter certaines des limitations des lits compacts « conventionnels » et notamment agir

comme mélangeur statique efficace [6]. Elles possèdent une structure hautement poreuse (0,60-0,97, selon l'ouverture de la mousse) et très perméable, conduisant à une réduction considérable de la perte de charge à travers le lit catalytique, même à très fort débit.

Plus spécifiquement en photocatalyse, elles permettent une transmission lumineuse plus efficace à l'intérieur du média, en comparaison aux monolithes cellulaires à canaux, à condition, bien évidemment, que la taille des cellules ne soit pas trop petite. Par conséquent, le design des cellules de la mousse doit établir un compromis entre des cellules suffisamment larges pour permettre une pénétration maximale de la lumière au cœur du média et donc du réacteur, tout en maintenant une surface d'exposition la plus importante possible pour ainsi fixer la quantité de photocatalyseur la plus élevée possible par unité de volume de réacteur. En considérant ces contraintes, et à la différence des applications en catalyse thermique, des cellules ouvertes larges d'environ 4 500 μm sont le plus souvent utilisées pour conduire aux efficacités photocatalytiques les plus élevées, que ce soit en traitement de l'air ou de l'eau [4, 7, 9].

Les mousses cellulaires alvéolaires utilisées comme supports de photocatalyseurs peuvent être de types polymère, métallique, en carbone ou en céramique. Les mousses polymères ne sont que rarement utilisées, malgré le fait que leur géométrie modulable leur permet d'être adaptées à tous types de réacteurs et qu'elles bénéficient de coûts de fabrication faibles, ce qui est évidemment favorable au développement de dispositifs à grande échelle. Leur sensibilité chimique nécessite cependant de les protéger par une couche de passivation inorganique pour les préserver d'un irréversible endommagement par oxydation photocatalytique. Des travaux entrepris au Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) ont montré l'intérêt de structurer des réacteurs photocatalytiques fonctionnant en mode traversant par des mousses de polyuréthane (PU) réticulées, passivées par une couche de protection en polysiloxane, et supportant des particules de TiO_2 (figures 3 et 4). Ces médias intégrés dans des prototypes de traitement de l'air conduisent à d'excellentes efficacités, notamment en décontamination de bioaérosols de bactéries légionelles [7, 10]. Ce média photocatalytique peut ainsi fonctionner à fort débit avec des pertes de charges très faibles, résultat de cellules larges (ca. 4 500-4 800 μm) et d'une porosité ouverte de 97 %.

Les mousses alvéolaires métalliques (Ni ou Al) souffrent de leur très faible surface exposée. Celles en cordiérite ou alumine, plus résistantes que les mousses polymères,

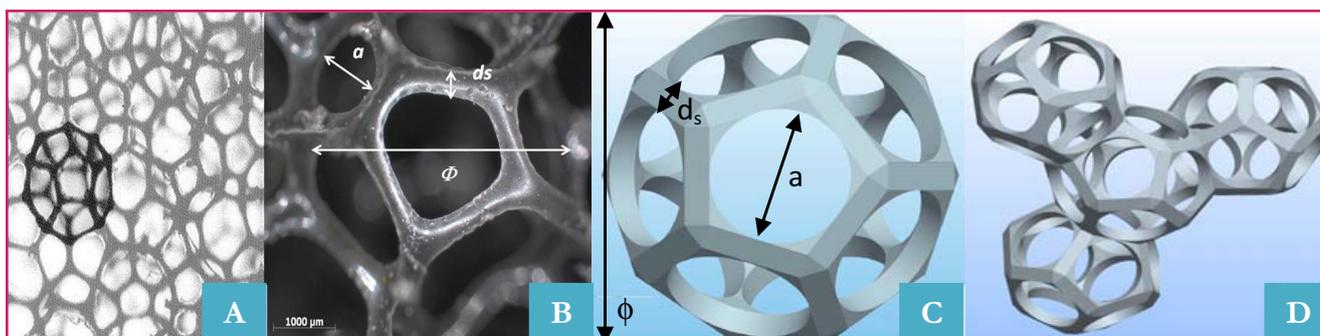


Figure 3 - (A) Degré d'interconnectivité élevé dans la matrice de mousse à structure ouverte : cas d'une mousse en polyuréthane. (B) Paramètres caractéristiques des mousses : taille des cellules ou des alvéoles (ϕ), diamètre des ponts (d_s) et taille des fenêtres ou diamètre des pores (a), mesurable par différentes techniques et corrélable avec la densité poreuse (i.e. le nombre de pores par inch linéaire, ppi). (C, D) Représentation du modèle développé au LMSPC par D. Edouard avec un empilement régulier de dodécaèdres pentagonaux [7-8].

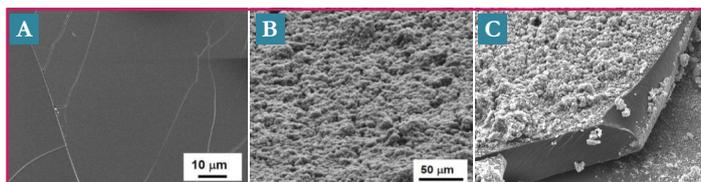


Figure 4 - Images MEB (A) de la surface de la mousse PU passivée, (B) du dépôt homogène de TiO_2 , et (C) d'une zone grattée montrant l'épaisseur des couches de passivation et de TiO_2 [7].

possèdent une surface réactive pour se lier avec le photocatalyseur immobilisé, mais souffrent aussi de surfaces exposées assez faibles. De plus, la mise en œuvre de ces différentes mousses dans des réacteurs demeure peu flexible en termes de géométrie.

C'est pourquoi la synthèse à mémoire de forme (SMS : « shape memory synthesis »), dont le concept est la transformation d'une mousse préformée de PU en son carbure, est une méthode de choix pour préparer des mousses alvéolaires ouvertes de $\beta\text{-SiC}$ de surface spécifique moyenne ($20 \text{ m}^2/\text{g}$), dont la grande flexibilité permet de moduler les propriétés morphologiques et chimiques des mousses. Hormis les travaux réalisés au LMSPC, leurs applications comme supports de photocatalyseurs restent rares.

Cette synthèse SMS a été développée tout d'abord à l'échelle du laboratoire pour transformer une préforme carbonée en sa structure carbure correspondante, de l'échelle nano à milli, avant d'être transférée à plus grande échelle et industrialisée par la société SICAT (Willstätt, Allemagne) [11-12]. Après polymérisation d'une résine contenant du silicium, infiltrée dans la mousse alvéolaire préformée en PU, la réaction entre le squelette carboné de la mousse et des vapeurs de SiO , elles-mêmes formées par réaction entre le silicium et les composés oxygénés de la résine, forme alors le $\beta\text{-SiC}$ tout en conservant la morphologie initiale et la structure ouverte de la mousse, sans bouchage d'alvéoles (figure 5).

Ainsi, la synthèse à mémoire de forme permet de maintenir les caractéristiques macrostructurales du solide de départ, à savoir la forme macroscopique. Les mousses de $\beta\text{-SiC}$ peuvent donc être manufacturées avec des dimensions et formes variables pour être ajustées à la géométrie et à la taille du photoréacteur.

Des études réalisées au LMSPC ont révélé le potentiel de ces médias pour leur intégration dans des prototypes ou des dispositifs de traitement de l'eau [4] et de l'air [13], en prenant comme réactions test la dégradation sous UV-A en phase aqueuse de l'herbicide Diuron[®], celle en phase

gazeuse de différents composés organiques volatils et molécules toxiques tels que la méthyléthylcétone, l'acétaldéhyde, des terpènes ou l' H_2S , ainsi que la décontamination de bioaérosols véhiculant des bactéries légionelles, des virus nus T2 ou des spores *B. atrophaeus*. L'utilisation de ces médias TiO_2 /mousses $\beta\text{-SiC}$ peut donc parfaitement être envisagée à plus grande échelle pour des dispositifs photocatalytiques industriels de traitement de l'air et de l'eau, en considérant bien évidemment les spécificités liées à chacun des procédés.

Exemples de dispositifs de traitement de l'air issus d'un transfert de technologie LMSPC/industrie

Généralement, les dispositifs photocatalytiques commerciaux dédiés à l'élimination en phase gaz d'agents biologiques et/ou à la dégradation de polluants ou toxiques chimiques fonctionnent sur le principe d'une aspiration ou d'une circulation induite par des pales de ventilateur, permettant ainsi un transfert et un passage de l'air contaminé sur le photocatalyseur afin d'y être traité. L'efficacité du photoréacteur dépend en grande partie de l'irradiance et de la distribution du revêtement photocatalytique, mais aussi du contact entre l'air pollué/contaminé et le revêtement photocatalytique.

En 2006, une étude menée au LMSPC s'est focalisée sur une géométrie innovante de photoréacteur, spécifiquement conçue pour obtenir des dispositifs performants pour le traitement de l'air fortement contaminé en micro-organismes (bactéries, virus, spores...) et circulant à des débits relativement importants. Dans le cadre de cette collaboration et de ce transfert technologique entre un laboratoire académique et un industriel, une nouvelle géométrie de photoréacteur, fonctionnant sous lumière UV-A, a été élaborée. L'originalité réside en l'utilisation d'un ventilateur tangentiel, servant à la fois de support de photocatalyseur et pour la circulation de l'air [14].

Ce réacteur tangentiel bénéficie, par rapport à un ventilateur classique, de la création d'un vortex intense en son centre, qui permet, avec la dépression formée sur l'intrados des pales, de maintenir les micro-organismes plus longtemps à l'intérieur du réacteur et de favoriser leur collage sur le photocatalyseur (figure 6, [15]). Les pales du ventilateur et la surface interne du logement du ventilateur étant recouvertes de photocatalyseur, l'intégralité du photocatalyseur se retrouve activée, mais selon différents modes d'illumination, et celui situé sur les pales demeure illuminé périodiquement durant leur rotation. Ce dispositif de

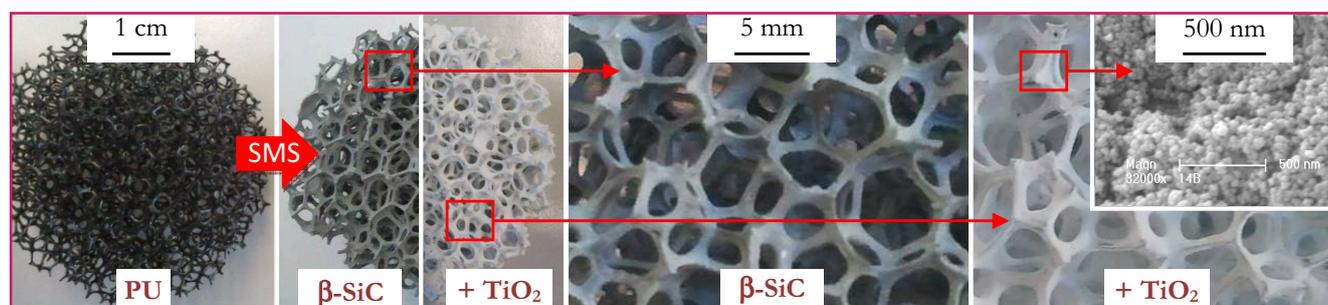


Figure 5 - De gauche à droite : mousse de PU de taille moyenne d'alvéole $4\ 500 \mu\text{m}$, préformée sous forme de disque, servant de template réactif à la synthèse d'un disque de mousse alvéolaire de $\beta\text{-SiC}$, dont les cellules et les ponts sont montrés nus et recouverts de manière homogène de particules de TiO_2 .

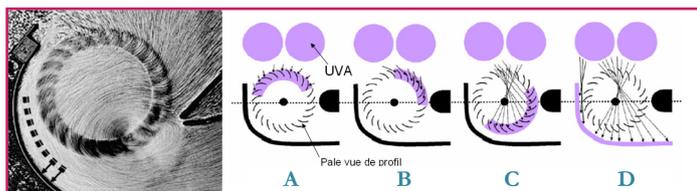


Figure 6 - À gauche : schéma de profil du vortex circulant dans le photoréacteur tangentiel. La force centrifuge résultante permet de plaquer les bactéries sur la paroi interne du logement du ventilateur, recouverte de photocatalyseur, ce qui augmente leur temps de résidence et par conséquent la probabilité d'y subir une oxydation photocatalytique. À droite : modes d'illumination du revêtement photocatalytique du réacteur tangentiel. Illumination (A) des extrados, (B) des intrados, (C) à travers les pales et (D) de la surface interne du réacteur [15].

traitement de l'air a fait preuve d'excellentes performances en assainissement de bioaérosols contaminés par les bactéries légionelles, des virus nus T2 ou des spores *B. atrophaeus* (figure 7).

Cette configuration de photoréacteur a servi de base pour la commercialisation de dispositifs photocatalytiques de traitement de l'air, qui a conduit à la création de la start-up Biowind [16]. Elle commercialise un purificateur d'air appelé DPA[®] (désinfection permanente de l'air) qui intègre cette géométrie optimisée du réacteur photocatalytique tangentiel pour la désinfection et la purification de l'air à l'intérieur des véhicules de transport sanitaire, et en premier lieu les ambulances. Des caractéristiques telles que l'angle des pales, leur nombre, la distance lampe UV-A/pales du ventilateur et la puissance de la lampe ont été améliorées afin d'augmenter la capacité du débit d'air à traiter, comparé au prototype de laboratoire. Selon le volume d'air à traiter et le débit de travail maximal des dispositifs, une gamme plus élargie de DPA[®] a été conçue (figure 8) [16-17].

Ainsi, grâce à l'élaboration d'un prototype de laboratoire résultant d'un transfert de technologie d'un laboratoire académique vers une entreprise, et grâce au soutien financier de la Région Alsace, des dispositifs photocatalytiques performants, reposant sur un éco-procédé et actuellement commercialisés pour l'assainissement de l'air vis-à-vis de contaminants biologiques, sont commercialisés. La société Biowind, maintenant Biowindgroup [16], a ensuite diversifié sa gamme de dispositifs photocatalytiques pour des applications spécifiques et commercialise des unités compactes ou mobiles de décontamination de l'air ainsi que des unités industrielles de décontamination de l'air, utilisées



Figure 8 - Destinés aux véhicules de transport sanitaire (ambulance, SMUR, VSAV – véhicule de secours et assistance aux victimes), les plafonniers DPA[®] existent en deux versions : MONO 80 m³/h (avec un réacteur photocatalytique) pour véhicules de moyen volume (à gauche) et DUO 150 m³/h (avec deux réacteurs) pour véhicules de grand volume (à droite).

Ce dispositif résulte d'un transfert de technologie et de la valorisation de brevets académiques [17], avec également le dépôt d'un brevet en copropriété entre le CNRS, l'Université de Strasbourg et la société Recyclanet, initiatrice de la collaboration de recherche ayant conduit à la création de la start-up Biowind [16].

de façon autonome (ventilation intégrée) ou encastrées dans une installation de ventilation existante.

Développement futur de dispositifs intégrant des médias photocatalytiques TiO₂/mousses alvéolaires structurées

Les médias photocatalytiques à base de TiO₂/mousse PU passivée ou TiO₂/mousse β-SiC optimisés au LMSPC présentent les caractéristiques nécessaires pour répondre aux contraintes requises pour une intégration efficace dans des dispositifs de traitement de l'air ou d'effluents liquides, à savoir :

- un fonctionnement continu en mode traversant, qui permet d'utiliser une quantité de photocatalyseur par unité de volume plus importante ;
- une bonne transmission de la lumière au cœur du média ;
- un contact accru entre flux pollué/contaminé et revêtement photocatalytique, avec notamment un effet de mélangeur statique (figure 9) ;
- une perte de charge minimale à fort débit, très inférieure à celles observées sur d'autres médias ou filtres, notamment sur un filtre HVAC traditionnel (i.e. chauffage, ventilation et climatisation) intégré dans les systèmes de ventilation ou sur un média photocatalytique fibreux sous forme de feutre (figure 10).

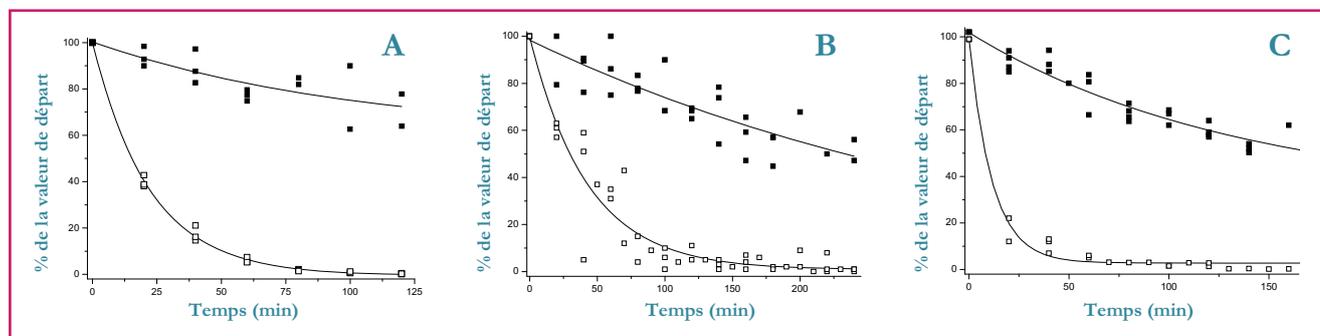


Figure 7 - Résultats des tests de décontamination de bioaérosols contaminés à raison de $1,6 \times 10^6$ micro-organismes par litre d'air par (A) des virus nus T2, (B) des spores *Bacillus atrophaeus* et (C) des bactéries *L. pneumophila* (souche GS3.11), réalisés sur les dispositifs DPA[®] fonctionnant à un débit de 140 m³/h en mode recirculation.

Les carrés noirs correspondent aux tests références réalisés sans dispositif photocatalytique. D'après [16].



Figure 9 - Illustration en phase liquide avec le colorant rouge amarante, du rôle actif de mélangeur statique d'une mousse alvéolaire (ici du PU) [7].

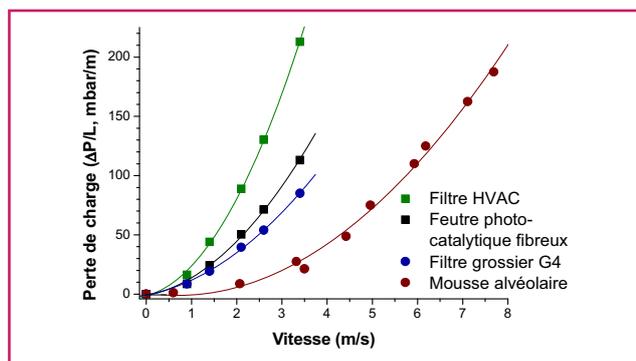


Figure 10 - Pertes de charge sur TiO_2 /mousse PU alvéolaire ($4\ 500\ \mu\text{m}$ de taille d'alvéole). D'après [7].

- une flexibilité en termes de taille, de forme et de caractéristiques morphologiques (tailles d'alvéoles, de fenêtres et de ponts). Dans le cas des mousses de $\beta\text{-SiC}$, le principe de la synthèse SMS permettant de choisir la morphologie de la préforme selon celle désirée pour le $\beta\text{-SiC}$ final, il est possible d'élaborer un média photocatalytique à façon, adapté à la géométrie du réacteur, plutôt que de devoir inversement adapter la conception du réacteur aux dimensions et à la géométrie des monolithes commercialement disponibles ;
- une souplesse d'utilisation appréciable, notamment lors du maniement du média.

En vue de l'intégration de ces médias dans des prototypes et des dispositifs à commercialiser, un travail important d'optimisation a été réalisé au LMSPC en ce qui concerne la fixation et la ténacité du dépôt photocatalytique, selon la nature de la surface de la mousse (mousse de PU passivée ou de $\beta\text{-SiC}$). Dans le cas du $\beta\text{-SiC}$, l'immobilisation de manière contrôlée sur la mousse d'un sol-gel de TiO_2 en milieu acide a permis d'obtenir un dépôt tenace des nanoparticules de TiO_2 sur les mousses, ce qui permet de répondre aux contraintes d'une utilisation de manière continue en phase liquide.

La stabilisation de TiO_2 a ainsi permis d'élaborer un réacteur structuré intégrant ces médias photocatalytiques alvéolaires, fonctionnant en mode continu sous lumière artificielle, et dont les performances, à la fois en conversion du Durion[®] mais aussi en minéralisation (évolution du carbone organique total et bilan matière), demeurent stables avec les cycles successifs d'utilisation [4]. Cette stabilité réactionnelle, sans que le média photocatalytique ne soit déchargé du prototype ni qu'aucune étape de régénération du média ne soit réalisée entre les phases successives de traitement du volume d'eau polluée, renouvelée à chaque test, résulte de l'absence de perte de TiO_2 par relarguage dans la solution et du non-empoisonnement de la surface du média lors des cycles de tests multiples.

Le média TiO_2 /mousses de $\beta\text{-SiC}$ apparaît ainsi comme prometteur pour garnir un réacteur photocatalytique fonctionnant en mode traversant en phase liquide (figure 11), dont l'utilisation peut être envisagée à plus grande échelle pour des dispositifs industriels de traitement d'effluents liquides.

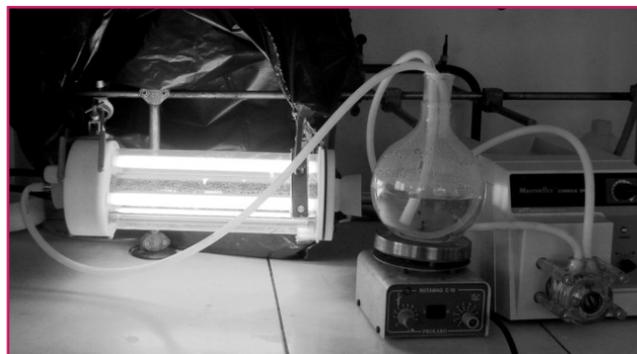


Figure 11 - Prototype semi-industriel avec un média photocatalytique TiO_2 /mousse alvéolaire structurée de $\beta\text{-SiC}$, pour le traitement d'eau contaminée par le pesticide Diuron[®].

En parallèle aux procédés sol-gel, il est possible de fixer durablement des photocatalyseurs TiO_2 commerciaux sur les mousses de $\beta\text{-SiC}$, en réalisant des trempes contrôlées des mousses dans des suspensions aqueuses ou éthanoïco-aqueuses de TiO_2 de concentration optimisée. L'accroche peut être améliorée en procédant à une étape de rinçage et de séchage entre chaque trempe, afin d'évacuer le surplus de TiO_2 . Une calcination sous air à $700\ ^\circ\text{C}$ permet aussi de stabiliser l'ancrage du TiO_2 , en formant des liaisons chimiques fortes entre le TiO_2 et la surface du $\beta\text{-SiC}$ qui expose une phase nanométrique de SiO_2 superficielle, sans réduire significativement l'activité photocatalytique du média.

Dans le domaine du traitement de l'air, différents configurations de prototypes semi-industriels intégrant les médias photocatalytiques TiO_2 /mousses de PU passivées, optimisés et développés au LMSPC, ont été conçus et validés pour la dépollution et la décontamination de l'air en environnement « indoor » contenant des composés organiques volatils et des micro-organismes aéroportés (figure 12).

Perspectives

L'optimisation des nombreux paramètres impliqués dans la conception d'un photoréacteur est indispensable pour tendre vers une mise en œuvre de la photocatalyse comme technologie viable à l'échelle commerciale dans le domaine du traitement de l'eau ou de l'air. Lié à la conception et au dimensionnement de réacteurs innovants, le développement de nouveaux médias visant à optimiser l'énergie ou le flux lumineux de manière à optimiser l'interaction entre le flux lumineux, les réactifs et le photocatalyseur, continuera d'être une force motrice pour tendre vers des procédés toujours plus performants et opérant de manière efficace dans des conditions réelles d'utilisation.

Il s'agit aussi de parvenir à améliorer l'efficacité des photocatalyseurs, notamment en conditions réelles, en continuant d'associer les approches « matériaux » et « génie chimique », nécessaires à la mise en œuvre de systèmes viables. En effet, s'il faut conserver à l'esprit qu'un gain

en activité intrinsèque permet d'obtenir des taux de minéralisation plus élevés et donc réduit la formation d'intermédiaires réactionnels, il peut être vu comme la possibilité – à efficacité identique – d'augmenter le débit d'air épuré ou de concevoir des dispositifs plus économes en énergie ou plus compacts.

À long terme, l'élaboration de photocatalyseurs montrant une réponse suffisante sous lumière solaire permettrait de s'affranchir de l'utilisation de sources de lumière artificielle, ce qui revêt un intérêt crucial, particulièrement pour la conception de dispositifs de traitement de l'eau devant opérer de manière autonome par nécessité géographique.

La normalisation : une nécessité pour une démarche sécurisée de qualité

À ce stade, un transfert de la photocatalyse comme technologie viable à l'échelle industrielle nécessite que le développement de dispositifs commerciaux de traitement de l'air ou de l'eau fonctionnant sur le principe de la photocatalyse soit encadré. Dans le domaine du traitement de l'air, c'est dans cette démarche que s'inscrit la Commission de normalisation française AFNOR B44A « Photocatalyse » mise en place en 2007. Une démarche similaire a été entreprise à l'échelle européenne et au Japon,



Figure 12 - Prototypes de géométrie variable conçus au LMSCP et intégrant des médias photocatalytiques TiO_2 /mousses alvéolaires structurées en PU passivées, pour la dépollution chimique et la décontamination biologique de l'air en environnement indoor (2 ou 4 lampes UV-A selon les configurations).

Ces prototypes fonctionnent à $150 \text{ m}^3/\text{h}$ en recirculation. Dans ces conditions, on note un abattement supérieur à $4 \log_{10}$ en 40 minutes pour des bioaérosols contenant des légionelles à des teneurs de 10^6 bactéries par litre d'air. Vis-à-vis de composés organiques volatils, on relève une disparition totale de 20 ppm de méthyléthylcétone en moins de 90 minutes.

vivier de travaux en photocatalyse. Les échanges existant entre les différents comités régionaux pourraient permettre de développer une norme européenne et peut-être, à terme, d'envisager des normes internationales.

La commission B44A a publié en 2009 la norme expérimentale française XP B44-013 « Photocatalyse – Méthode d'essais et d'analyses pour la mesure d'efficacité de systèmes photocatalytiques pour l'élimination des COV/odeurs dans l'air intérieur en recirculation – Test en enceinte confinée ». Elle propose d'évaluer les performances de prototypes ou de systèmes commerciaux d'épuration d'air par photocatalyse de débit maximum $1\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ dans le cadre de l'épuration de l'air intérieur des bâtiments et des lieux de travail. Les protocoles à mettre en œuvre nécessitent un suivi de la disparition d'un mélange de quatre polluants (formaldéhyde, acétone, heptane, toluène) et de la formation de CO_2 comme preuve de la minéralisation, mais aussi de la formation de sous-produits de réaction afin de s'assurer du réel effet dépolluant des systèmes évalués et de vérifier l'innocuité des appareils.

Par ailleurs, le groupe de travail « Épurateur d'air », créé en 2007 et rattaché à différentes commissions AFNOR dont la commission B44A « Photocatalyse », a publié en 2011 la norme expérimentale XP B44-200 « Épurateurs d'air autonomes pour applications tertiaires et résidentielles – Méthodes d'essais – Performances intrinsèques ». Applicable quelle que soit la technologie d'épuration utilisée, elle a l'intérêt de permettre la comparaison des efficacités de systèmes intégrant des technologies différentes.

La publication de ces normes est une étape qui se doit d'être poursuivie par l'établissement d'autres normes, traitant par exemple spécifiquement de l'efficacité des médias photocatalytiques (et non seulement des dispositifs), de l'activité envers les bioaérosols et de l'aptitude des épurateurs d'air autonomes à épurer l'air intérieur. En effet, sur ce dernier point, aussi performant que puisse être un dispositif d'épuration de l'air, son impact sur la qualité de l'air du local à dépolluer va dépendre de sa localisation dans la pièce, de l'adéquation entre les dimensions de la pièce et le débit d'air épuré, ainsi que de ses caractéristiques aérauliques⁽¹⁾ externes.

À terme, une classification des dispositifs photocatalytiques d'épuration de l'air est envisagée, à l'instar de celle existant dans l'électroménager grand public, et qui prendrait en compte le taux d'épuration et les aspects énergétiques.

Remerciements. Ces travaux ont été en partie financés par la Région Alsace dans le cadre de bourses de thèse et de conventions de financement, l'ANRT dans le cadre d'une bourse de thèse CIFRE et le CNRS avec l'octroi d'un ingénieur d'étude valorisation. Ils ont bénéficié du soutien d'industriels régionaux et nationaux, remerciés ici pour leur volonté à mener des partenariats en R & D. La synthèse des mousses de b-SiC est réalisée dans le cadre d'un partenariat privilégié avec la société SICAT (Willstätt, Allemagne) et les Drs. C. Pham et P. Nguyen sont remerciés pour leur implication dans ces travaux. Le Prof. M.-C. Lett (UMR 7156 CNRS/Université de Strasbourg) est très sincèrement remerciée pour la collaboration menée depuis de nombreuses années à l'interface entre microbiologie et photocatalyse. Enfin, les auteurs remercient S. Josset, N. Doss, J. Taranto, N. Wurtz, G. Carré, N. Amoin-Kouamé, R. Masson et A. Alonso-Tellez pour leurs contributions à ces travaux au sein du LMSCP, ainsi qu'A. Rach (LMSPC).

Note et références

(1) *Aérialique* : somme des techniques manipulant ou utilisant l'air autour de la pression atmosphérique (climatiseur, convecteur, purificateur...).

[1] Lacombe S., Tran-Thi T.-H., Guillard C., Herrmann J.-M., Keller V., Keller N., Maurette M.-T., Pichat P., Pigot T., Pulgarin C., Rincon A.-G., Robert D., La photocatalyse pour l'élimination des polluants, *L'Act. Chim.*, **2007**, 308-309, p. 79.

[2] *Photocatalytic Reaction Engineering*, H. De Lasa, B. Serrano, M. Saldaña (eds), Springer, **2005**, p. 1-187.

[3] Shan A.Y., Mohd Ghazi T.I., Rashid S.A., Immobilisation of TiO₂ onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2010**, 389, p. 1.

[4] Kouamé N.A., Robert D., Keller V., Keller N., TiO₂/β-SiC foam-structured photoreactor for continuous waste water treatment, *Env. Sci. Pollution Res.*, sous presse, **2012**.

[5] Raupp G.B., Alexiadis A., Hossain Md.M., Changrani R., First-principles modeling, scaling laws and design of structured photocatalytic oxidation reactors for air purification, *Catal. Today*, **2001**, 69, p. 41.

[6] Richardson J.T., Peng Y., Remue D., Properties of ceramic foam catalyst supports: Pressure drop, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2000**, 204, p. 19.

[7] Josset S., Hajiesmaili S., Bégin D., Edouard D., Pham-Huu C., Lett M.-C., Keller N., Keller V., UV-A photocatalytic treatment of *Legionella pneumophila* bacteria contaminated airflows through three-dimensional solid foam structured photocatalytic reactors, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 175, p. 372.

[8] Huu T., Lacroix M., Pham-Huu C., Schweich D., Edouard D., Towards a more realistic modeling of solid foam: Use of the pentagonal dodecahedron geometry, *Chem. Eng. Sci.*, **2009**, 64, p. 5131.

[9] Hajiesmaili S., Josset S., Bégin D., Pham-Huu C., Keller N., Keller V., 3D solid carbon foam-based photocatalytic materials for vapor phase flow-through structured photoreactors, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2010**, 382, p. 122.

[10] Pham-Huu C., Keller N., Ledoux M.J., Keller V., Bégin D., Bernhardt P., Josset S., Hajiesmaili S., Romero T., Wurtz N., Doss N., *Photocatalyseurs à base de mousses tridimensionnelles structurées en carbone et matériau carboné*, Brevet FR 2935909, **2008**, PCT n° WO2010/029234, **2010**.

[11] Pham-Huu C., Keller N., Ledoux M.J., Le carbure de silicium : un nouveau support pour la catalyse hétérogène, *L'Act. Chim.*, oct. **2002**, p. 8.

[12] www.sicatcatalyst.com

[13] Pham-Huu C., Keller N., Ledoux M.J., Keller V., Bégin D., Grandcolas M., Janowska I., Hajiesmaili S., *Photocatalyseurs à base de mousses tridimensionnelles structurées en carbures et notamment en β-SiC*, Brevet FR 2935908, **2008**, PCT n° WO2010/029235, **2010**.

[14] Josset S., Taranto J., Keller N., Keller V., Lett M.-C., Ledoux M.J., Bonnet V., Rougeau S., UV-A photocatalytic treatment of high rate flowing air contaminated by *Legionella pneumophila*, *Catal. Today*, **2007**, 129, p. 215.

[15] Josset S., Taranto J., Keller N., Keller V., Lett M.-C., Photocatalytic treatment of bioaerosols: Impact of the reactor design, *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44, p. 2605.

[16] www.biowindgroup.com

[17] Keller N., Keller V., Lett M.-C., Ledoux M.J., Garin F., *Inactivation d'agents biologiques dispersés en milieu gazeux par un semi-conducteur photoactif*, Brevet FR 2879104, **2004**, PCT n° WO2006/061518, **2006**.



D. Robert



P. Bernhardt



T. Romero



M.-J. Ledoux



V. Keller



N. Keller

Didier Robert est maître de conférences à l'Université de Lorraine au sein du Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC)*.

Pierre Bernhardt est ingénieur de recherche, **Thierry Romero**, technicien, **Marc J. Ledoux**, directeur de recherche émérite, **Valérie Keller**, directrice de recherche, **Nicolas Keller**, chargé de recherche, au CNRS, au Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de Strasbourg**.

* LMSPC, UMR 7515 CNRS/Université de Strasbourg, IUT Moselle Est, Université de Lorraine, 12 rue Victor Demange, F-57500 Saint-Avoild. Courriel : didier.robert@univ-lorraine.fr

** LMSPC, UMR 7515 CNRS/Université de Strasbourg, École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, 25 rue Becquerel, F-68087 Strasbourg. Courriels : pierre.bernhardt@unistra.fr, thierry.romero@unistra.fr, marc-jacques.ledoux@unistra.fr, vkeller@unistra.fr, nkeller@unistra.fr

Octobre 2011 - 292 p. - 24 €

Janvier 2011 - 264 p. - 24 €

Octobre 2010 - 244 p. - 24 €

Juin 2010 - 228 p. - 24 €

Janvier 2010 - 182 p. - 19 €

Août 2009 - 208 p. - 24 €

**Commandez-les sur
edition-sciences.com**