

N° ordre 41666

Mines Douai



Université Lille-1 Sciences et Technologie



THESE

présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en Chimie

Spécialité : Optique et Laser, Physicochimie, Atmosphère

par

Frédéric BATAULT

Soutenue publiquement le 18 décembre 2014 à Douai

Doctorat délivré conjointement par Mines Douai et l'Université de Lille 1

**Influence de l'adsorption et des paramètres opératoires
sur le traitement photocatalytique de composés organiques volatils en mélange
dans les conditions de l'air intérieur**

Rapporteur	Chantal GUILLARD, DR CNRS, IRCELYON, Université Lyon-1
Rapporteur	Pierre LE CLOIREC, Professeur, Ecole Nat ^{le} Supérieure de Chimie de Rennes
Examinatrice	Laurence GALSOMIES, Ingénieure ADEME
Examineur	Jean-François LAMONIER, Professeur, UCCS, Université Lille 1
Directrice de thèse	Nadine LOCOGE, Professeure, SAGE, Ecole des Mines de Douai
Co-directrice de thèse	Laurence LE COQ, Professeure, DSEE-GEPEA, Ecole des Mines de Nantes
Encadrante	Valérie HEQUET, Maître Assistante HDR, DSEE-GEPEA, Ecole des Mines de Nantes
Encadrant	Frédéric THEVENET, Maître Assistant, SAGE, Ecole des Mines de Douai
Invitée	Cécile RAILLARD, MCF, DSEE-GEPEA, Université de Nantes

**Laboratoires d'accueil : D^{pt} SAGE (Mines Douai), D^{pt} DSEE-GEPEA (Mines Nantes)
Ecole Doctorale SMRE 104 (Université Lille Nord de France)**

Influence de l'adsorption et des paramètres opératoires sur le traitement photocatalytique de composés organiques volatils en mélange dans les conditions de l'air intérieur

Mots-clés :

Oxydation photocatalytique, COV, Adsorption, Paramètres opératoires

Résumé :

Les Composés Organiques Volatils (COV) font partie des principaux polluants de l'air intérieur. L'oxydation photocatalytique sur TiO_2 est un procédé qui permet de traiter l'air en éliminant les COV. Les objectifs de ce travail sont d'étudier (1) l'adsorption simple et compétitive des COV sur TiO_2 , (2) la cinétique de l'oxydation photocatalytique d'un mélange de COV, (3) l'effet de la géométrie du média photocatalytique, de l'intensité lumineuse, de la vitesse d'écoulement et de la concentration initiale sur l'efficacité du traitement. Dans le but de se rapprocher des conditions réelles du traitement de l'air intérieur, les dégradations de COV sont effectuées sous une humidité relative de 50 % et avec des concentrations initiales en COV inférieures à la ppm. Les COV étudiés sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide acétique, le toluène et le décane. Les résultats montrent principalement que (1) l'adsorption des COV est affectée par l'humidité de différentes manières, ces mécanismes doivent être pris en compte lors de la modélisation de l'oxydation photocatalytique des COV en mélange, (2) les vitesses de dégradation des COV sont plus faibles en présence d'autres COV, dans les réacteurs fermés agités comme dans les réacteur dynamiques multi-passages, (3) les propriétés d'adsorption des COV permettent l'interprétation des effets de mélange, mais d'autres phénomènes participent à ces effets, (4) le contact entre l'air et le photocatalyseur joue un rôle important sur les performances du traitement photocatalytique, l'efficacité augmente lorsque le média est placé de manière à augmenter la longueur de ce contact et lorsque la vitesse d'écoulement de l'air diminue.

Effect of adsorption and operating parameters on volatile organic compounds mixture photocatalytic treatment in indoor air conditions

Key-words :

Photocatalytic oxidation, VOCs, Adsorption, Operating parameters

Abstract :

Volatile Organic Compounds (VOCs) are major indoor air pollutants. Photocatalytic oxidation process with TiO_2 enables indoor air treatment by removing VOCs. This work aims at studying (1) single and competitive VOC adsorption onto TiO_2 , (2) VOC mixture photocatalytic oxidation kinetics, (3) photocatalytic medium geometry, light intensity, air flow velocity and VOC initial concentrations roles in the treatment efficiency. In order to better represent real indoor air treatment conditions, the photocatalytic oxidations are performed under 50 % relative humidity and sub-ppm VOC initial concentrations. The studied VOCs are formaldehyde, acetaldehyde, acetic acid, toluene and decane. The obtained results mainly show that (1) humidity affects VOC adsorption by different ways, these mechanisms must be taken into account while modeling VOC mixture photocatalytic oxidation, (2) VOC degradation rates are lower in presence of other VOCs, in batch and multi-pass dynamic reactors, (3) VOC adsorption properties enable the VOC mixture effects interpretation, but some other phenomena play a role in these effects, (4) air and photocatalyst contact play an important role in the photocatalytic oxidation rate, efficiency increases when the flow velocity decreases and when the medium geometry change causes a longer contact between air and the photocatalyst.

Laboratoires de rattachement

Ecole des Mines de Douai (Mines Douai)

Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE)
941 rue Charles Bourseul 59508 DOUAI CEDEX

Ecole des Mines de Nantes (Mines Nantes)

Département Systèmes Energétiques et Environnement (DSEE)
La Chantrerie, 4 rue Alfred Kastler BP 20722 F-44307 NANTES CEDX 3

Remerciements

Je souhaite remercier toutes les personnes qui ont apporté une contribution, même minime, à la réalisation de ma thèse.

Je remercie en particulier l'équipe qui m'a encadré pour ce travail : Frédéric THEVENET, Paul GRAVEJAT et Nadine LOCOGE à Douai, ainsi que Valérie HEQUET, Cécile RAILLARD et Laurence LE COQ à Nantes. Je remercie également les membres de mon jury de thèse d'avoir évalué mon travail à travers ce document écrit et ma soutenance orale.

Merci à ma famille pour son soutien. Merci à mes collègues des deux laboratoires pour la bonne ambiance durant ces trois ans. Merci aux techniciens pour leur aide.

Table des matières

Chapitre I : Contexte bibliographique	13
I.1 Introduction	14
I.2 Pollution de l’air intérieur et moyens de traitement	14
I.3 Oxydation photocatalytique des COV	19
I.4 Adsorption des COV sur TiO ₂	35
I.5 Conclusion du chapitre I.....	49
Chapitre II : Matériel et méthodes.....	59
II.1 Introduction	60
II.2 Matériel et méthodes pour l’étude de l’adsorption des COV sur TiO ₂ P25 (Mines Douai)	60
II.3 Matériel et méthodes pour l’adsorption sur média photocatalytique (Mines Nantes) ...	84
II.4 Matériel et méthodes pour la dégradation sur P25 (Mines Douai)	88
II.5 Matériel et méthodes pour l’étude de la dégradation des COV sur le média photocatalytique (Mines Nantes)	91
II.6 Conclusion du chapitre II	105
Chapitre III : Etude de l’adsorption individuelle des COV sur TiO ₂ P25	107
III.1 Introduction.....	108
III.2 Adsorption du toluène sur TiO ₂	108
III.3 Adsorption du formaldéhyde sur TiO ₂	116
III.4 Adsorption de l’acétaldéhyde sur TiO ₂	119
III.5 Adsorption de l’acide acétique sur TiO ₂	134
III.6 Adsorption du décane sur TiO ₂	146
III.7 Conclusion du chapitre III.....	152
Chapitre IV : Etude des phénomènes de compétition d’adsorption et de leurs conséquences sur la cinétique d’oxydation photocatalytique d’un mélange de COV	155
IV.1 Introduction du chapitre IV	156
IV.2 Adsorption des COV en mélange sur TiO ₂	156
IV.3 Oxydation photocatalytique des COV en mélange.....	163
IV.4 Conclusion du chapitre IV	183
Chapitre V : Influence des paramètres opératoires sur les performances du traitement photocatalytique des COV	185
V.1 Introduction	186
V.2 Essais préliminaires.....	186

Tables de matières

V.3 Influence de la géométrie du média photocatalytique	190
V.4 Influences de l'intensité lumineuse, de la concentration et de la vitesse débitante sur la cinétique de l'oxydation photocatalytique dans le réacteur dynamique	193
V.5 Traitement d'un mélange de COV en conditions réalistes.....	215
V.6 Conclusion du chapitre V	221

Introduction générale

Dans les pays développés, les populations passent la majeure partie du temps dans des lieux fermés. Les environnements, qualifiés d'intérieurs, souffrent d'une qualité de l'air dégradée. La mauvaise qualité de l'air intérieur peut être responsable d'effets néfastes sur la santé humaine. Le coût socio-économique associé aux conséquences de la qualité de l'air intérieur sur la santé humaine est évalué à 19 milliards d'euros par an à l'échelle de la France. La pollution de l'air intérieur est due d'une part à la pollution de l'air extérieur, et d'autre part à des sources spécifiques à ces environnements. Ces dernières sont notamment les matériaux de construction et de décorations employés, mais peuvent aussi être liées aux activités pratiquées. Les Composés Organiques Volatils (COV) représentent une part importante de cette pollution. En France, la loi recommande une réduction des concentrations en COV pour atteindre 24 ppb en formaldéhyde et 1 ppb en benzène. La lutte contre la pollution de l'air intérieur passe dans un premier temps par la réduction des émissions de polluants, en utilisant par exemple des matériaux moins émissifs. L'amélioration du renouvellement de l'air est utilisée dans deuxième temps. Dans un troisième temps, le recours à des moyens de traitement peut être envisagé. Les procédés d'oxydation avancée permettent d'éliminer les COV de l'air à des faibles teneurs, avec une consommation énergétique réduite. L'oxydation photocatalytique est un ensemble de réactions ayant lieu en présence d'un matériau semi-conducteur lorsqu'il est éclairé par un rayonnement électromagnétique d'énergie suffisante. Parmi les procédés d'oxydation avancée, l'oxydation photocatalytique peut être utilisée pour l'élimination des COV dans l'air intérieur. Le dioxyde de titane est souvent utilisé comme photocatalyseur, il est actif sous un rayonnement ultraviolet.

L'oxydation photocatalytique des COV sur TiO_2 est bien étudiée et se révèle être un procédé prometteur pour le traitement de l'air intérieur. Cependant, plusieurs questions restent encore en suspens. Ces interrogations portent en particulier sur l'innocuité de ce procédé et sur la sensibilité de son efficacité aux variations des conditions d'utilisation du procédé. En effet, l'oxydation des COV peut ne pas être totale et conduire à l'émission de COV secondaires nocifs. Les conditions du traitement correspondent à la fois aux conditions de fonctionnement (intensité lumineuse, écoulement de l'air, etc.) du système de traitement choisies par l'opérateur ou lors de la conception, mais aussi aux conditions liées à la composition de l'air à traiter (humidité, nombre et concentration des COV).

Des travaux de recherche sont menés pour répondre à ces problématiques par plusieurs équipes dont une au sein du département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) de l'Ecole des Mines de Douai et une autre au sein du Département Systèmes Energétiques et Environnement (DSEE) de l'Ecole des Mines de Nantes. Leurs travaux dans ce domaine ont, entre autres, pris la forme de deux thèses de doctorat. La thèse d'Audrey Maudhuit à l'Ecole des Mines de Nantes portait sur la conception d'un réacteur photocatalytique en boucle fermée à alimentation discontinue (réacteur dynamique multi-passages) et sur la caractérisation de l'efficacité de ce réacteur en fonction des conditions opératoires appliquées. Ce travail a permis d'établir une loi de vitesse modélisant la vitesse de dégradation en fonction des conditions opératoires (intensité lumineuse, vitesse débitante et

Introduction générale

concentration). Cette étude a été réalisée pour des concentrations supérieures à la ppm, bien plus importantes que celles rencontrées dans l'air intérieur. La thèse d'Olivier Debono portait sur l'oxydation photocatalytique de trois COV (toluène, décane et trichloréthylène) à des concentrations inférieures à la ppm. Ce travail était, entre autres, axé sur la mise en place des systèmes analytiques permettant d'identifier et de quantifier les COV dégradés et les composés intermédiaires produits. Cette thèse était déjà une collaboration entre les Ecoles des Mines de Douai (département SAGE) et de Nantes (département GEPEA-DSEE). Le but était d'étudier la cinétique de la dégradation à ces concentrations, ainsi que l'émission de COV secondaires lors du traitement. Les dégradations étaient menées d'une part dans le réacteur fermé agité (statique) à l'Ecole des Mines de Douai, et d'autre part dans le réacteur dynamique multi-passages de l'Ecole des Mines de Nantes. Les expérimentations ont été effectués pour chacun des COV seuls et pour le mélange des trois COV afin de mettre en évidence une éventuelle influence de la présence de plusieurs COV sur le traitement. Les intermédiaires réactionnels formés ont ainsi été identifiés et quantifiés pour évaluer l'émission de COV secondaires par les systèmes de traitement photocatalytiques. La dégradation des COV seuls et en mélange a montré un effet du mélange pénalisant sur la cinétique de la dégradation de chacun des COV.

Ma thèse a donc pour objectif général d'évaluer et de comprendre le rôle des phénomènes d'adsorption et des paramètres opératoires du procédé sur l'oxydation photocatalytique de COV dans des conditions représentatives de l'air intérieur. Pour cela, il est plus aisé d'étudier ces aspects séparément.

La raison généralement avancée pour expliquer l'effet de mélange est la compétition d'adsorption des COV sur le photocatalyseur. En effet, en tant que procédé hétérogène, la photocatalyse est dépendante des phénomènes d'adsorption des réactifs sur le photocatalyseur. L'un des objectifs de ce travail est donc d'apporter des éléments permettant de relier les cinétiques observées en mélange aux phénomènes d'adsorption. Pour cela, l'adsorption des cinq COV sélectionnés sur TiO_2 est d'abord étudiée en absence d'activité photocatalytique. Cette étude permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur l'adsorption des COV seuls et en mélange sur TiO_2 . La dégradation des COV seuls et en mélange est ensuite étudiée. Ces dégradations sont réalisées dans le réacteur photocatalytique statique qui permet d'observer plus facilement l'effet du mélange sur les cinétiques. Les données sur l'adsorption sont utilisées pour interpréter les différences observées en termes de vitesses de dégradation.

Le second objectif consiste à étudier l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de dégradation à faible concentration. Ces influences sont étudiées pour un seul COV, le toluène, pour s'affranchir des effets cinétiques dus au mélange. Les paramètres opératoires testés sont la vitesse d'écoulement de l'air, l'intensité lumineuse reçue par le média photocatalytique et la concentration initiale en COV. En effet, dans certains réacteurs, l'air à traiter est mis au contact du photocatalyseur par une circulation forcée de l'air contre ou à-travers un matériau photocatalytique. Dans ces cas, l'efficacité du traitement est liée à la vitesse d'écoulement de l'air. Cet effet est dû au temps de contact entre l'air et le

photocatalyseur. Des dégradations sont donc réalisées pour différentes combinaisons des valeurs des paramètres opératoires. Un plan d'expérience est utilisé pour ce faire. L'effet de la vitesse d'écoulement est interprété pour étudier particulièrement l'influence du temps de contact entre l'air et le média photocatalytique. Pour appuyer cette interprétation, une dégradation photocatalytique du toluène est effectuée dans les mêmes conditions que celles opérées dans un travail précédent avec le même réacteur dynamique, mais une géométrie du média photocatalytique différente. La comparaison des cinétiques avec les deux géométries permet d'apporter des informations complémentaires sur l'effet du contact entre l'air à traiter et le photocatalyseur. Elle permet également de proposer des moyens d'améliorer l'efficacité des systèmes de traitement photocatalytiques en jouant sur la géométrie du matériau photocatalytique.

Ce document est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre est une étude bibliographique. Elle présente le contexte de la pollution de l'air intérieur et l'oxydation photocatalytique des COV. Un aperçu des connaissances existantes sur l'oxydation photocatalytique, ainsi que sur l'adsorption des COV sur TiO_2 est ensuite donné. De cet état de l'art sont tirées les questions auxquelles ce travail se propose de répondre. Les objectifs de ce travail sont alors énoncés, et la démarche permettant d'atteindre ces objectifs est ensuite décrite. Le second chapitre présente les dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour répondre aux objectifs. Les méthodologies associées à ces dispositifs sont également expliquées. Les trois chapitres qui suivent exposent les résultats obtenus, ainsi que le traitement et l'interprétation de ces résultats au regard des problématiques et des objectifs fixés. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption individuelle des COV sur TiO_2 . Le but de ce chapitre est de déterminer des données qualitatives et quantitatives sur l'adsorption des COV sur TiO_2 . L'adsorption des COV est étudiée en condition sèche et humide à l'aide d'un dispositif spécialement conçu pour cette étude et de méthodes adaptées à la caractérisation de l'adsorption de gaz sur un solide divisé. Le quatrième chapitre traite de l'adsorption compétitive des COV sur TiO_2 , ainsi que de l'oxydation photocatalytique des COV en mélange. Le but de ce chapitre est d'étudier les effets de mélange sur la cinétique et de les mettre en relation avec les résultats de l'étude de l'adsorption des COV sur TiO_2 . Le dernier chapitre concerne l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de dégradation des COV dans un réacteur dynamique multi-passages. Dans ce chapitre sont d'abord présentés les résultats de la comparaison des cinétiques avec les deux géométries de média, ainsi que l'interprétation de ces résultats en termes de contact entre l'air et le photocatalyseur. Les résultats du plan d'expérience sont ensuite exposés et interprétés, notamment en termes d'effets du temps de contact. La dernière partie de ce chapitre montre les résultats de l'oxydation photocatalytique des COV en mélange dans le réacteur dynamique dont l'effet des paramètres sur la cinétique a été caractérisé. Cette thèse a été financée à parts égales par les Ecoles des Mines de Douai et de Nantes.

Introduction générale

Chapitre I : Contexte bibliographique

Table des matières du chapitre I

Chapitre I : Contexte bibliographique	13
I.1 Introduction	14
I.2 Pollution de l'air intérieur et moyens de traitement	14
I.2.1 Pollution de l'air intérieur	14
I.2.2 Moyens d'amélioration de la qualité de l'air intérieur	18
I.3 Oxydation photocatalytique des COV	19
I.3.1 Principe de la photocatalyse hétérogène	20
I.3.2 Réactions à la surface d'un semi-conducteur	21
I.3.3 Réacteurs développés pour l'étude de l'oxydation photocatalytique	22
I.3.4 Paramètres influençant les performances	27
I.3.5 Données scientifiques manquantes et verrous technologiques.....	35
I.4 Adsorption des COV sur TiO ₂	35
I.4.1 Modèles d'adsorption classiquement utilisés	36
I.4.2 Méthodes expérimentales	40
I.4.3 Données de la littérature sur l'adsorption des COV choisis sur TiO ₂	46
I.4.4 Données scientifiques manquantes.....	49
I.5 Conclusion du chapitre I.....	49
I.5.1 Problématique.....	49
I.5.2 Objectifs	50
I.5.3 Stratégie de recherche	51

1.1 Introduction

Ce travail de thèse concerne l'oxydation photocatalytique des COV. Il se place dans un contexte de lutte contre la pollution de l'air intérieur. Ce chapitre s'attache donc à présenter le contexte général du traitement de l'air intérieur par oxydation photocatalytique, ainsi que ses enjeux. La problématique liée à la qualité de l'air intérieur y est ainsi exposée. L'oxydation photocatalytique est ensuite présentée, avec un aperçu des travaux existants et des questions soulevées par ces travaux.

1.2 Pollution de l'air intérieur et moyens de traitement

1.2.1 Pollution de l'air intérieur

Dans les pays industrialisés, la population passe la plus grande partie de son temps dans des espaces clos. Il a été mis en évidence depuis une dizaine d'années que ces environnements intérieurs peuvent avoir des effets néfastes sur la santé des habitants du fait d'un nombre important de polluants. La pollution intérieure varie en fonction des pays [1] et des utilisations des bâtiments, de leurs équipements, des saisons et de l'efficacité de leur ventilation [2].

1.2.1.a Natures et origines des polluants intérieurs

Les polluants intérieurs sont de plusieurs types et sont issus de différentes sources. Les principaux polluants intérieurs correspondent aux catégories suivantes : composés organiques volatils et semi-volatils, polluants gazeux inorganiques, particules en suspension, métaux, polluants biologiques et radon.

L'une des sources de la pollution intérieure est l'air extérieur. Les polluants de l'air extérieur sont donc également présents en intérieur. Il s'agit principalement des oxydes de carbone, d'azote et de soufre, de l'ozone, des particules fines atmosphériques, des composés organiques volatils et des pollens. Une autre partie des polluants est issue de sources intérieures. Les systèmes de chauffage mal réglés produisent des gaz nocifs, en particulier le monoxyde de carbone. La présence d'animaux domestiques est responsable de la présence d'allergènes. Les microorganismes présents dans l'air des environnements intérieurs, et les substances qu'ils produisent affectent également la qualité de l'air intérieur [1]. Le radon est un gaz radioactif issu des roches granitiques. Il est principalement présent dans les massifs montagneux les plus anciens qui présentent des affleurements du socle cristallin. Le radon diffuse depuis le sol ou est émis par les décorations intérieures en pierre [2]. Les composés organiques volatils sont émis notamment par les produits d'entretien, ainsi que par les matériaux de construction, d'aménagement et de décoration.

Les polluants issus des sources intérieures sont très liés à l'usage et à l'équipement des bâtiments. Par exemple, une étude a montré une corrélation entre la présence d'un parquet dans les appartements et la présence de certaines familles de polluants organiques [3] : des terpènes émis par le bois, mais aussi des composés aromatiques dont l'émission est attribuée aux colles qui lient les pièces de bois et d'autres composés organiques issus des cires.

I.2.1.b Effets sur la santé

Les conséquences sur la santé humaine de la qualité de l'air intérieur sont variables en gravité et en échelles de temps. Les effets les plus visibles de la pollution de l'air intérieur sur la santé humaine sont les effets aigus comme l'intoxication au monoxyde de carbone ou les réactions allergiques. Les autres effets à court terme sont rassemblés sous deux appellations : le syndrome du bâtiment malsain (SBS pour Sick Building Syndrome) et les maladies liées à l'air respiré dans les bâtiments (BRI pour Building Related Illness) [4]. Le syndrome du bâtiment malsain regroupe les symptômes non spécifiques qui apparaissent lors d'une exposition à l'air intérieur. Ces symptômes sont associés à une mauvaise qualité de l'air intérieur mais ne peuvent pas être reliés à la présence d'un polluant en particulier. Les maladies liées à l'air respiré dans les bâtiments correspondent à des symptômes reliés à une toxicité qui serait attribuée à la présence de polluants particuliers. Enfin, l'exposition à long terme aux polluants de l'air intérieur peut provoquer l'apparition de maladies chroniques et de cancers.

I.2.1.c Gestion de la pollution de l'air intérieure en France

En France, la surveillance de la qualité de l'air intérieur est assurée par l'Observatoire de la Qualité de l'air intérieur (OQAI). Cet organisme créé le 10 juillet 2001 a pour mission de « mieux connaître la pollution intérieure, ses origines et ses dangers, notamment grâce à des campagnes de mesures » [5]. Il est piloté par des représentants du Ministère de l'Écologie du Développement durable, des Transports et du Logement, du Ministère du Travail, de l'Emploi et de la Santé, de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES), de l'Agence Nationale de l'Habitat (ANAH) et du Conseil National de l'Air (CNA).

L'OQAI a réalisé un classement hiérarchique des polluants de l'air intérieur en fonction de trois critères : leur toxicité aiguë, leur toxicité chronique et la fréquence à laquelle ils ont été détectés dans l'air intérieur. Ce classement montre que les polluants intérieurs les plus préoccupants sont les composés organiques volatils (COV) et semi-volatils (SVOC), les particules fines et les métaux lourds [5].

A partir des recommandations de l'OQAI, le gouvernement français a fixé par décret [6] des valeurs limites de concentration dans l'air intérieur des deux polluants intérieurs les plus prioritaires ; le formaldéhyde et le benzène. Ces valeurs-guides sont indiquées dans le Tableau 1 et sont définies comme suit [7]:

« Au sens du présent titre, on entend par : "valeur-guide pour l'air intérieur" un niveau de concentration de polluants dans l'air intérieur fixé, pour un espace clos donné, dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine, à atteindre, dans la mesure du possible, dans un délai donné. »

COV	2015		2023	
	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	ppb
Formaldéhyde	30	24	10	8,1
Benzène	5	1	2	0,5

Tableau 1 : Valeurs-guides réglementaires des concentrations en formaldéhyde et en benzène dans l'air intérieur aux horizons 2015 et 2023 [6,7]

I.2.1.d Les COV dans l'air intérieur

Les composés organiques volatils représentent une part importante des polluants intérieurs les plus préoccupants dans le classement de l'OQAI. Il a été observé que les habitats pour lesquels les plaintes d'odeurs et de symptômes proches de ceux du syndrome du bâtiment malsain sont ceux où la présence de COV est la plus élevée [8]. Toutefois, certaines études montrent que ces problèmes ne sont pas dus uniquement aux COV, mais aussi à d'autres espèces organiques, comme des composés ioniques ou radicalaires [9].

Les COV rencontrés dans l'air intérieur peuvent varier d'un environnement intérieur à l'autre. Pour donner un aperçu de la nature et des concentrations des COV dans l'air intérieur, les données de trois campagnes de mesure sont présentées dans le Tableau 2. Ces travaux correspondent à plusieurs types d'environnement intérieurs : des chambres d'hôtel [10], des logements [3,11] et des lieux de travail [11]. Pour compléter ces données, une colonne a été ajoutée au tableau. Cette colonne a été créée à partir d'un article qui indique entre autres les COV les plus abondants dans six campagnes de mesures des COV dans l'air intérieur réalisées aux Etats-Unis et en Europe entre 1995 et 2000 [9]. Dans le Tableau 2, le nombre d'étoiles correspond au nombre de travaux dans lesquels un COV apparaît parmi les plus abondants.

Le Tableau 2 montre que les COV les plus présents et en plus fortes concentrations sont les composés aromatiques. Les alcanes linéaires et les terpènes sont également représentés. D'autres études montrent la présence d'autres composés ou familles chimiques. Le formaldéhyde en particulier est présent dans l'air intérieur en quantités importantes [12]. Le fait qu'il ne soit pas mentionné dans certaines études peut être lié au fait qu'il nécessite des moyens de prélèvement et d'analyse différents de ceux utilisés pour la majorité des COV.

Composé	Chambres d'hôtel [10]	Logements [3]	Lieux de travail [11]	Fréquence [9]
Benzène	3,10	0,64	0,70	***
Toluène	21,65	7,12	5,41	*****
Xylènes	3,65	1,45	2,24	*****
Ethylbenzène	4,10	0,58	0,75	**
1,2,4 Triméthylbenzène	1,46			*****
Styrène	1,31	0,35	0,28	**
Acétone	0,24			**
1,3 Butadiène	0,23			
Hexane		0,87		***
Heptane		0,83		**
Octane		0,36		*
Nonane		0,54	0,41	*
Décane		1,09	0,91	*****
Undécane		1,14	0,80	***
Dodécane		0,82		***
Tridécane		0,53		
Cyclohexane		0,99		
Méthylcyclopentane		0,61		
2-Ethyltoluène		0,18		
3-Ethyltoluène		0,25		
4-Ethyltoluène		0,57		
Benzoate de méthyle		0,15		
δ3-carène		2,93	1,01	*
α-Pinène		6,34	2,89	*
β-Pinène		0,62		*
Limonène		5,22	5,68	***

Tableau 2 : Concentrations en ppb et fréquence de présences de COV dans l'air intérieur d'après [3,9–11]

I.2.1.e COV étudiés dans ce travail

Cinq COV ont été sélectionnés pour ce travail. Il s'agit du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, de l'acide acétique, du toluène et du décane. Ils sont donnés dans le Tableau 3. Ces composés ont été choisis d'après plusieurs critères.

- Les COV sélectionnés ont déjà été identifiés comme polluants de l'air intérieur.
- Parmi ces COV, certains sont également des intermédiaires de l'oxydation photocatalytique d'autres COV. L'acétaldéhyde et le formaldéhyde sont souvent cités comme intermédiaires [13–16]. L'acide acétique est peu observé en phase gazeuse. Cependant, en tant que forme oxydée de l'acétaldéhyde, il est possible que ce COV existe en phase adsorbée durant l'oxydation photocatalytique.
- Des COV appartenant à des familles de molécules organiques variées ont été choisis : un hydrocarbure aliphatique saturé, un hydrocarbure aromatique, deux aldéhydes et un acide carboxylique. On peut ainsi s'attendre à ce que ces COV présentent des affinités et des interactions avec la surface de TiO₂ et avec l'eau variées, et représentent la diversité des polluants de l'air intérieur et des intermédiaires réactionnels.

COV	Polarité	Indice OQAI [17]	Intermédiaire
Formaldéhyde	Polaire	19/20	OUI
Acétaldéhyde	Polaire	16/20	OUI
Acide acétique	Polaire	< 10/20	OUI
Toluène	Peu polaire	12/20	NON
Décane	Apolaire	8/20	NON

Tableau 3 : COV utilisés pour ce travail

I.2.2 Moyens d'amélioration de la qualité de l'air intérieur

La stratégie conseillée par l' Environmental Protection Agency (EPA) pour améliorer la qualité de l'air intérieur est la suivante [4]. Trois moyens peuvent être appliqués successivement. Le premier moyen est d'agir sur les sources de cette pollution. Il s'agit alors de les identifier et de les remplacer si cela est possible. Pour la construction de nouveaux logements ou la rénovation de bâtiments existants, la réduction de la pollution de l'air intérieur peut passer en partie par l'utilisation de matériaux moins émissifs. En France, depuis le 1er janvier 2012, les matériaux de construction vendus doivent posséder une étiquette indiquant la classe d'émission de polluants du matériau. Le second moyen de réduire la pollution intérieure est d'éviter leur accumulation en améliorant le renouvellement de l'air.

Ceci passe notamment par l'utilisation de ventilation mécanique contrôlée (VMC). Le troisième moyen est de traiter l'air.

Traitement de l'air intérieur

Moyennant une réduction des émissions à la source et une aération ou ventilation, il est possible de mettre en œuvre un moyen de dépollution. En effet, plusieurs technologies permettent le traitement des COV aux concentrations de l'air intérieur. Les COV peuvent être piégés par un matériau adsorbant comme du charbon actif [18] ou de la zéolite [19]. Dans certains cas, l'adsorbant peut être régénéré par chauffage et/ou par exposition à l'air extérieur [20]. Il existe également des procédés destructifs. Certains systèmes sont des traitements biologiques. Par exemple, ils peuvent utiliser les microorganismes naturellement présents sur les racines des plantes [21] ou un biofilm d'une culture de microorganismes déposée sur une membrane [22]. L'élimination des COV est également effectuée par oxydation. Les procédés d'oxydation avancée sont une alternative à l'oxydation thermique -catalysée ou non- qui nécessite une quantité d'énergie importante. Les deux principaux procédés d'oxydation avancée sont le plasma froid [23,24] et la photocatalyse. Les procédés d'oxydation avancée sont utilisés soit seuls soit en couplage avec d'autres procédés d'oxydation ou avec l'adsorption. Les procédés couplés adsorption-oxydation existent sous trois formes. L'oxydation peut être produite au contact de l'adsorbant. L'oxydation peut également être utilisée comme un moyen de régénération de l'adsorbant. Des travaux ont ainsi montré la faisabilité de la régénération de l'adsorbant en créant un plasma sur sa surface [25] ou en faisant circuler l'air de régénération dans un circuit fermé comprenant un module photocatalytique [26].

1.3 Oxydation photocatalytique des COV

L'oxydation photocatalytique est un procédé permettant d'éliminer les COV de l'air. Cette technique présente les avantages de ne pas nécessiter de produits oxydants dangereux et de fonctionner à température ambiante [27]. Il s'agit d'une méthode de traitement destructive. Les COV sont détruits lors du traitement et pas simplement accumulés. De plus, il a été montré que cette technique permet d'éliminer une partie des bactéries de l'air en même temps que les COV [28]. Les deux laboratoires où cette thèse a été effectuée ont développé une expertise sur ce moyen de traitement. En effet, plusieurs travaux y ont été menés sur l'oxydation photocatalytique des COV à visée de traitement de l'air intérieur [13,29].

1.3.1 Principe de la photocatalyse hétérogène

L'oxydation photocatalytique est une réaction de catalyse hétérogène. Le mécanisme réactionnel peut être décomposé en cinq étapes (Figure 1).

1. Transport du réactif en phase gazeuse et diffusion,
2. Adsorption de la molécule sur la surface du catalyseur,
3. Réaction en phase adsorbée sur la surface du catalyseur,
4. Désorption des produits de réaction,
5. Diffusion et transport des produits vers la phase gazeuse.

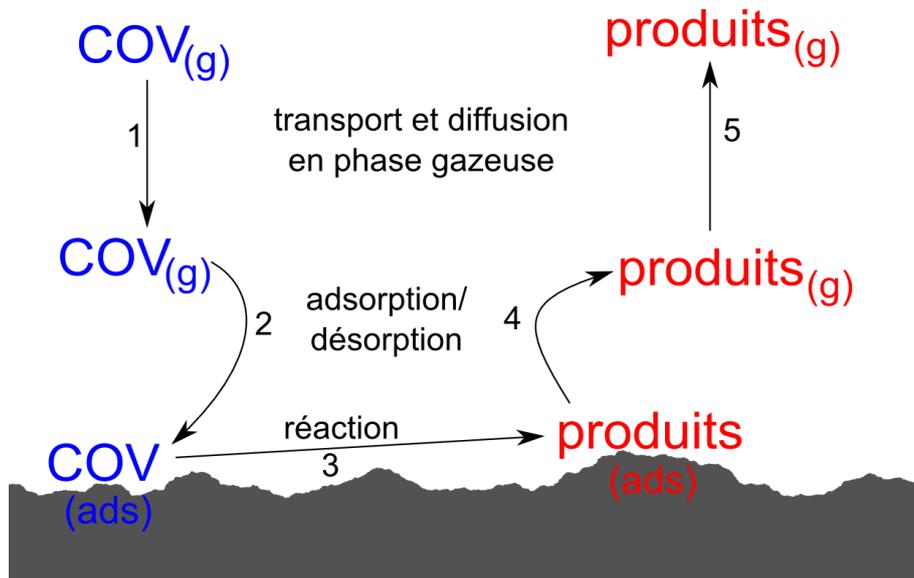


Figure 1 : Etapes des réactions de catalyse hétérogène

La cinétique globale de la réaction est dépendante de chacune de ces étapes et elle est gouvernée par l'étape la plus lente du processus. Dans le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood, il est considéré que l'étape 3 est l'étape limitante. Les étapes d'adsorption et de désorption sont considérées comme suffisamment rapides pour rester dans un état d'équilibre. La vitesse de réaction est donc liée à la quantité de réactif adsorbée sur la surface du photocatalyseur. Aussi, les phénomènes d'adsorption jouent un rôle très important dans la cinétique de l'oxydation photocatalytique.

1.3.2 Réactions à la surface d'un semi-conducteur

Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs. Leur structure électronique comporte une bande de valence (BV) et une bande de conduction (BC) qui ne se recouvrent pas et qui sont séparées par une bande interdite moins large que celle des matériaux diélectriques. En l'absence de stimulation extérieure, la distribution de l'énergie des électrons dans un matériau est régie par la statistique de Fermi-Dirac. Celle-ci indique qu'à température ambiante, la majorité des électrons a une énergie inférieure à l'énergie du niveau de Fermi (E_F). Dans un semi-conducteur, le niveau de Fermi se trouve dans la bande interdite. La plupart des électrons sont donc dans la bande de valence. L'absorption d'un photon entraîne l'excitation de l'un de ces électrons. Si l'énergie du photon est supérieure à la largeur de la bande interdite (E_G), l'électron excité atteint la bande de conduction du matériau. Un défaut d'électron apparaît alors dans la bande de valence. Cette lacune électronique se comporte comme une particule de charge positive appelée « trou ».

L'électron et le trou sont mobiles dans le matériau. Lors de leur diffusion, une partie des électrons et des trous se recombinent. Ceux qui atteignent la surface peuvent initier des réactions avec les molécules adsorbées. Pour l'oxydation photocatalytique des COV, deux types de réaction sont distingués : le mécanisme direct et le mécanisme indirect. Dans le mécanisme direct, les trous réagissent directement avec les COV. Les trous étant des défauts d'électron, ce sont des oxydants puissants car ils ont tendance à se recombiner avec les électrons disponibles, dont ceux constituant les liaisons des molécules organiques adsorbées. Dans le mécanisme indirect, les électrons et les trous réagissent respectivement avec le dioxygène et l'eau adsorbée pour former le radical hydroxyle OH^\bullet et l'ion radicalaire superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$. Ces deux radicaux sont également des oxydants puissants. Ils réagissent donc avec les COV adsorbés. La formation de dioxygène singulet est également observée. Les mécanismes proposés pour sa formation sont soit la formation à partir du dioxygène triplet [30], soit l'oxydation de l'ion superoxyde par les trous photogénérés [31].

Dans les mécanismes direct et indirect, les trous et les radicaux provoquent la rupture homolytique d'une liaison covalente du COV traité. Ceci est le point de départ d'une série de réactions radicalaires aboutissant à l'oxydation partielle ou totale des COV. Des molécules de dioxygène adsorbé peuvent intervenir dans certaines de ces étapes. En particulier, l'une des voies réactionnelle souvent proposée est la formation de radicaux R^\bullet par la rupture d'une liaison sur un COV. Ces radicaux réagissent avec le dioxygène pour former des radicaux peroxyde ROO^\bullet . Ces derniers réagissent entre eux pour former du dioxygène et des radicaux alkoxyde RO^\bullet selon le mécanisme de Russel [32]. La Figure 2 résume les phénomènes et les réactions responsables de l'oxydation photocatalytique des COV sur un semi-conducteur.

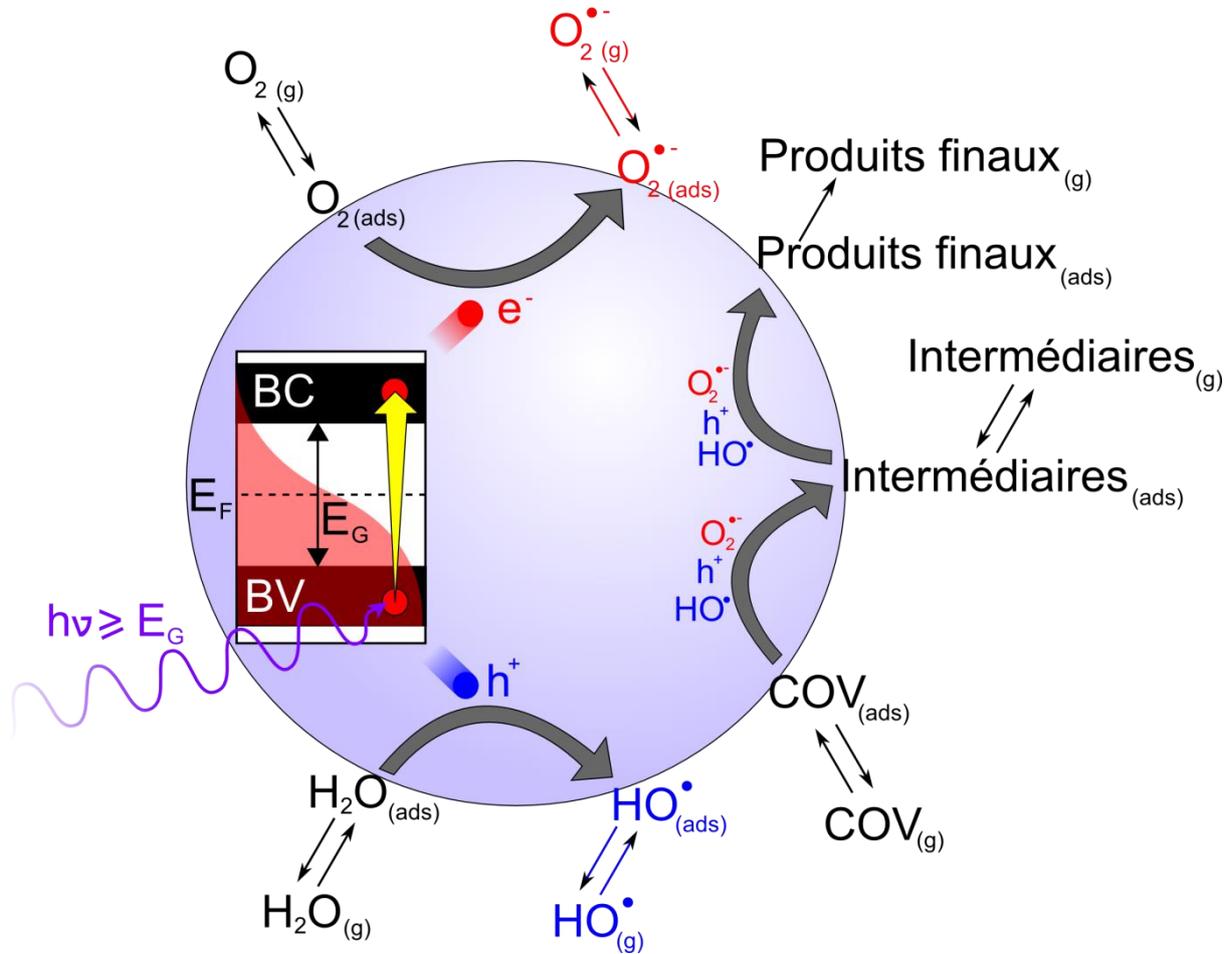


Figure 2 : Mécanismes de l'oxydation photocatalytique des COV gazeux par un semi-conducteur

1.3.3 Réacteurs développés pour l'étude de l'oxydation photocatalytique

Plusieurs configurations de réacteur sont possibles pour l'étude de l'oxydation photocatalytique des COV, en fonction du but poursuivi. Plusieurs types de réacteurs sont parfois utilisés dans une même étude pour apporter des informations complémentaires [33,34]. Les réacteurs se distinguent principalement par la manière dont l'air à traiter et le photocatalyseur sont mis en contact.

1.3.3.a Réacteurs agités à alimentation discontinue

Dans les réacteurs agités à alimentation discontinue, le transfert des COV dans la phase gazeuse est assuré par le brassage de l'air dans le réacteur fermé [33,35]. Ce brassage peut être effectué par un système d'agitation ou par recirculation de l'air. Le nombre de molécules de COV gazeux en contact avec le photocatalyseur est généralement moins important que dans les réacteurs à flux léchant ou traversant. Les réacteurs fermés agités permettent ainsi une cinétique de dégradation plus lente que les autres. Leur utilisation est donc préférée dans les travaux ayant pour but la compréhension des mécanismes réactionnels car ils permettent une identification et une quantification plus facile des intermédiaires.

L'avancement et l'efficacité de la dégradation des COV sont évalués en suivant l'évolution de la concentration des COV dans le réacteur au cours du traitement photocatalytique. La Figure 3 montre un exemple de ce type de réacteurs.

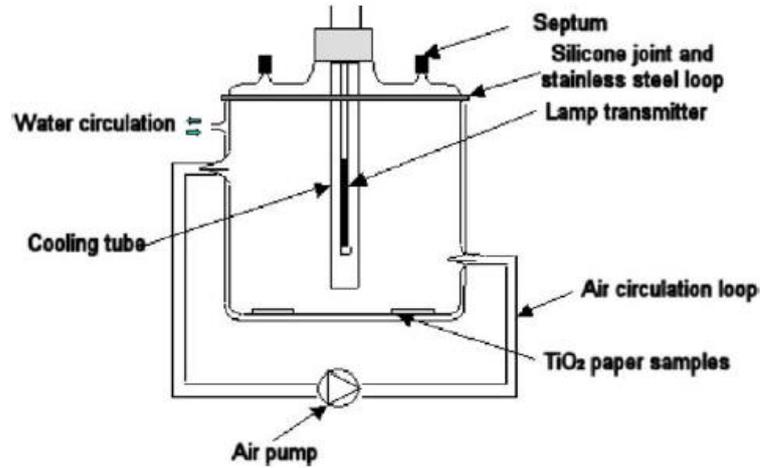


Fig. 1. Photocatalytic batch reactor.

Figure 3 : Réacteur photocatalytique agité à alimentation discontinue d'après Raillard et al. [35]

I.3.3.b Réacteurs à alimentation continue

Les réacteurs à alimentation continue sont plus utilisés dans des perspectives d'optimisation des performances du traitement. En effet, dans ces systèmes, le passage forcé du flux d'air au contact du photocatalyseur permet une meilleure efficacité de la dégradation des COV [13]. Cette efficacité est évaluée en comparant la concentration en amont et en aval du photocatalyseur, ce qui permet de calculer un taux d'abattement [36,37]. Plusieurs géométries sont utilisées pour exposer le photocatalyseur au flux d'air. De nombreuses configurations ont été testées dans le but d'améliorer à la fois le contact entre l'air et le photocatalyseur, et l'éclairement du photocatalyseur.

La configuration où le photocatalyseur possède une géométrie plane est souvent utilisée. Un film d'air circule entre deux parois. Le photocatalyseur est déposé sur l'une d'elles. L'autre paroi est transparente au rayonnement ultraviolet et sépare les lampes de l'intérieur du réacteur. Cette géométrie permet de déterminer et de contrôler le temps de contact entre l'air et le photocatalyseur plus facilement que pour certaines autres géométries. La Figure 4 montre un exemple de cette géométrie de réacteurs.

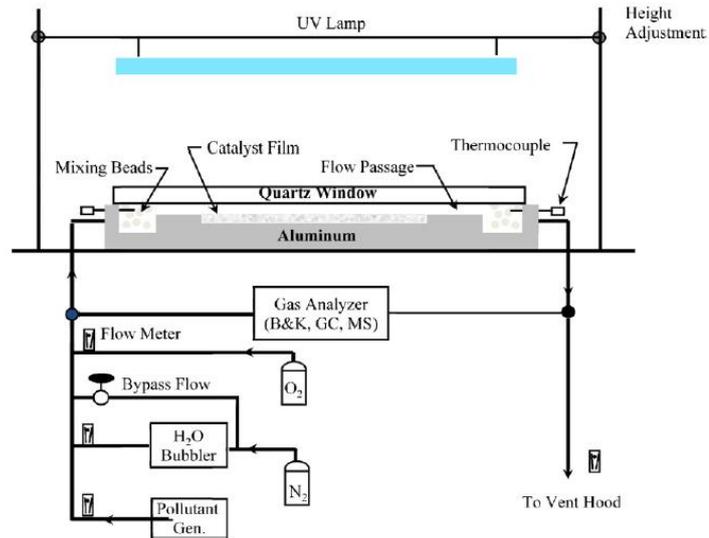


Figure 4 : Réacteur à alimentation continue et à géométrie plane, d'après Hay et al. [38]

La géométrie annulaire consiste à faire circuler l'air entre deux parois cylindriques coaxiales. Le photocatalyseur est déposé sur l'une des surfaces en contact avec l'air à traiter. Les lampes sont situées soit à l'intérieur du cylindre interne, soit à l'extérieur du cylindre externe. La Figure 5 montre un exemple de cette géométrie de réacteurs.

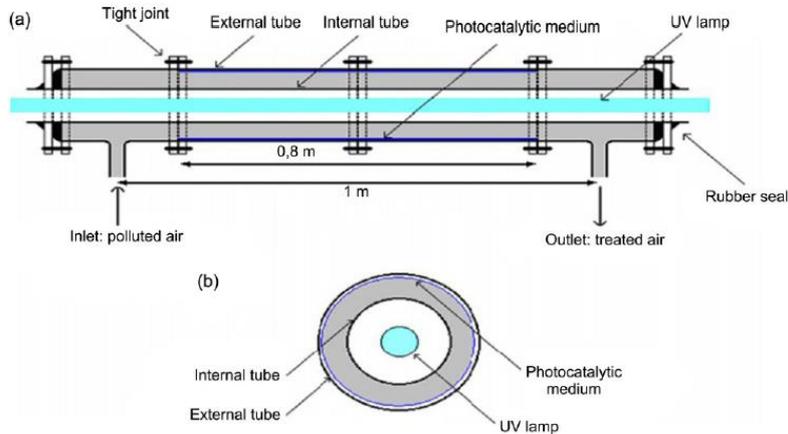


Figure 5 : Réacteur à alimentation continue et à géométrie annulaire, d'après Assadi et al. [39]

Dans un autre type de géométrie, le flux d'air traverse un support sur lequel le photocatalyseur est déposé. Il peut s'agir d'un support rigide comportant des canaux [40] ou d'un support souple se présentant comme un filtre [41]. La géométrie mettant en œuvre un support rigide à canaux est illustrée par la Figure 6.

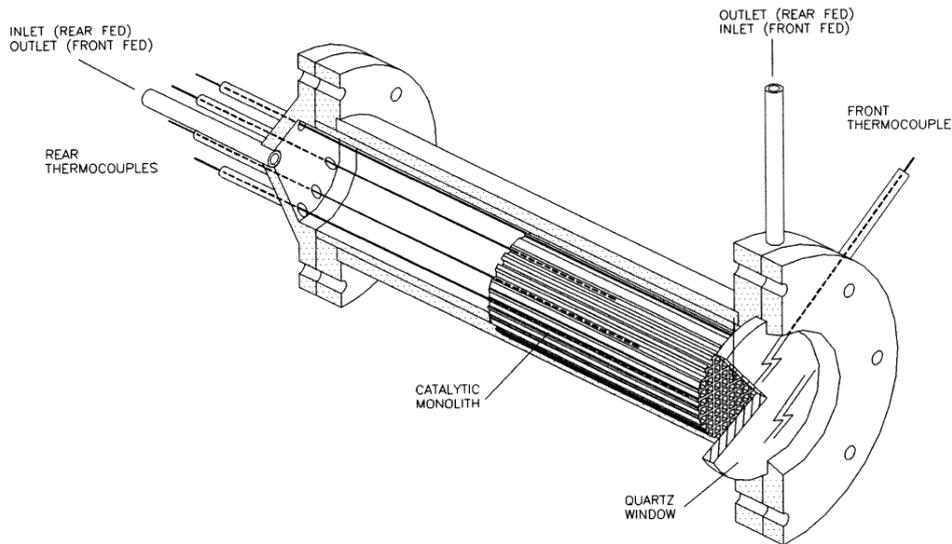


Figure 6 : Réacteur à alimentation continue et à photocatalyseur déposé sur un monolithe, d'après Avila et al. [40]

D'autres géométries existent, comme les réacteurs où le flux d'air traverse un lit fixe [42,43] ou fluidisé [44] du photocatalyseur, ou les systèmes utilisant des fibres optiques [45].

I.3.3.c Réacteurs à alimentation discontinue multi-passages

Il existe également des réacteurs à alimentation discontinue dont le contact entre l'air et le photocatalyseur est forcé par une circulation en boucle. Ces réacteurs se présentent sous la forme de boucles fermées. Ils permettent de bénéficier des avantages des réacteurs fermés et des réacteurs à alimentation continue. En effet, comme dans les réacteurs fermés, la concentration en COV peut être suivie au cours de la dégradation. De plus, le fait de pouvoir effectuer de multiples passages de l'air à traiter sur le photocatalyseur permet une observation de la formation et de la dégradation des intermédiaires réactionnels. Comme dans les réacteurs à alimentation continue, les réacteurs multi-passages permettent l'évaluation de l'effet du débit sur les performances du traitement. Le principe des réacteurs multi-passages est illustré par la Figure 7.

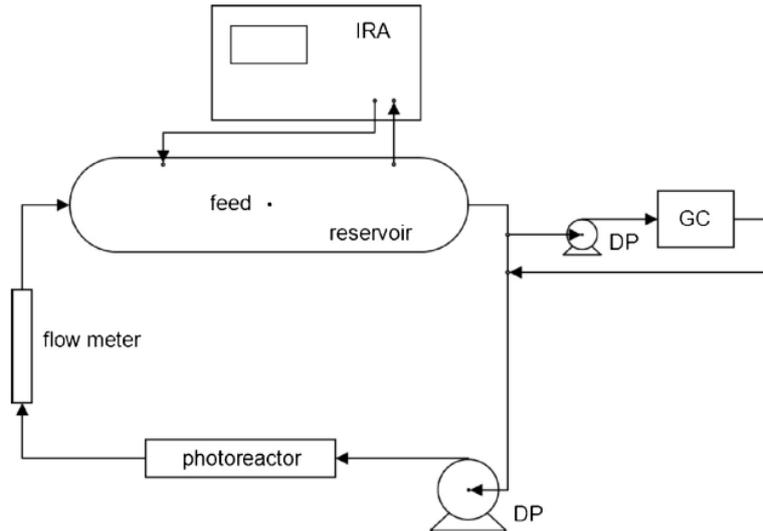


Figure 7 : Réacteur multi-passage d'après Moulis et al. [46]

Certains réacteurs sont utiles pour l'évaluation de l'efficacité du traitement de deux manières simultanément : par la différence de concentration en COV de part et d'autre du photocatalyseur et par la cinétique de diminution de la concentration en un point du réacteur [36]. Cependant, l'efficacité de traitement à chaque passage doit être suffisamment importante pour que la différence de concentration en amont et en aval du module photocatalytique soit observable.

I.3.3.d Choix des réacteurs utilisés

Dans ce travail, deux réacteurs à alimentation discontinue sont utilisés pour étudier l'oxydation photocatalytique des COV retenus : un réacteur fermé agité et un réacteur multi-passage. Ce dernier sera nommé « réacteur dynamique » par la suite. Les deux réacteurs ont des atouts complémentaires. Le réacteur fermé agité est plus adapté pour étudier certains aspects cinétiques, tandis que le réacteur dynamique est nécessaire pour étudier l'influence du débit sur la réaction et pour réaliser des dégradations dans un dispositif plus proche des systèmes de traitement réels.

1.3.4 Paramètres influençant les performances

Dans la littérature, les travaux sur l'oxydation photocatalytique des COV sont menés dans les buts suivants :

- Montrer que l'oxydation photocatalytique peut être utilisée pour éliminer les COV de l'air
- Évaluer les performances de l'oxydation photocatalytique d'un COV dans un réacteur donné
- Améliorer la compréhension des mécanismes physiques et réactionnels à l'œuvre
- Évaluer l'influence d'un ou plusieurs paramètres sur les performances du traitement photocatalytique

L'étude de tous les facteurs influençant l'oxydation photocatalytique des COV apporte des informations sur les mécanismes en jeu dans un système de traitement d'air par oxydation photocatalytique. En revanche, seuls certains de ces facteurs sont étudiés comme des paramètres réellement susceptibles de varier dans le cas d'un système de traitement de l'air réel.

Les performances des systèmes photocatalytiques étudiés sont déterminées d'une part pour mettre en évidence l'efficacité du procédé, et d'autre part pour évaluer l'impact des paramètres étudiés sur le traitement photocatalytique. Les critères utilisés pour évaluer les performances sont liés au type de réacteur utilisé. Ils concernent généralement l'efficacité et la rapidité de l'élimination des COV introduits dans le système (COV primaires). Dans un réacteur fermé, l'évolution de la concentration des COV primaires dans le temps est suivie. La courbe de dégradation est utilisée pour déterminer un ou plusieurs paramètres cinétiques. Ces paramètres cinétiques permettent de caractériser l'efficacité du traitement. Dans les réacteurs dynamiques, l'efficacité est généralement caractérisée comme un taux d'abattement c'est-à-dire la proportion des COV primaires éliminés en sortie du dispositif photocatalytique par rapport à la concentration en entrée. Dans les deux cas, pour pouvoir comparer l'efficacité de systèmes différents, le rendement quantique peut être calculé. Il est défini comme le rapport entre le nombre de molécules de COV primaire éliminées par seconde et le nombre de photons absorbés par le photocatalyseur par seconde [47,48].

L'efficacité du traitement est, plus rarement, du fait de difficultés analytiques, évaluée en termes de minéralisation. En effet, l'oxydation photocatalytique produit des composés organiques partiellement oxydés au cours de la réaction. Il faut alors savoir si ces molécules sont éliminées à leur tour ou non. Un rendement de minéralisation peut être calculé par la mesure de la concentration en CO₂. Pour un réacteur fermé, il s'agit de la proportion du carbone des COV primaires introduits dans le réacteur convertie en dioxyde de carbone quand la concentration en CO₂ n'augmente plus. Pour un réacteur dynamique, le rendement de

minéralisation est calculé comme la proportion du carbone des COV introduits en entrée du réacteur convertie en dioxyde de carbone en sortie du réacteur. Dans les deux cas, le rendement de minéralisation peut être complété par l'identification et la quantification des intermédiaires formés. Le bilan carbone du traitement photocatalytique peut être calculé à partir des concentrations en COV primaires, en intermédiaires réactionnels et produits de dégradation finaux [15,16]. Il permet d'estimer les proportions dans lesquelles le COV primaire est (1) non consommé, (2) converti en intermédiaires identifiés et quantifiés dans la phase gazeuse, (3) converti en CO₂ et (4) sous une forme non identifiée.

I.3.4.a Intensité lumineuse

L'influence de l'intensité lumineuse reçue par le photocatalyseur sur la vitesse de réaction est généralement modélisée par une loi de puissance [13]. Un comportement en trois régimes est également rapporté dans la littérature [13,47] : la vitesse de dégradation est proportionnelle à l'intensité lumineuse pour les intensités les plus faibles et proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse pour les intensités plus élevées. Un régime intermédiaire existe entre les deux. Ce comportement est lié à la vitesse de génération et de recombinaison des électrons et des trous.

I.3.4.b Débit d'air

Le débit est un des paramètres étudiés dans les réacteurs dynamiques. Dans les réacteurs à alimentation continue, l'influence du débit sur la vitesse de réaction est due à deux causes dont les effets sont antagonistes : le transfert de masse et le temps de contact. Le transfert de masse correspond à l'efficacité du transport et de la diffusion des COV dans la phase gazeuse vers le photocatalyseur. Le transport correspond à la quantité de COV arrivant au contact du photocatalyseur par unité de temps. On peut donc penser que le transport a une influence dans les cas où les COV sont dégradés plus rapidement qu'ils ne sont introduits dans le réacteur. La diffusion est liée à la turbulence de l'écoulement. Celle-ci est évaluée par le nombre de Reynolds. Plus la vitesse d'écoulement est élevée, meilleur est la diffusion. Son efficacité augmente surtout lors du passage du régime d'écoulement laminaire au régime d'écoulement turbulent. L'influence du transfert de masse n'est plus sensible au-dessus d'un nombre de Reynolds de 300 [49]. L'efficacité de l'élimination des COV est également liée au temps de contact entre le gaz et le photocatalyseur [50]. Pour un temps de contact plus long, le taux d'abattement des COV augmente. Pour une longueur de contact donnée, le temps de contact augmente lorsque la vitesse d'écoulement diminue. Il est donc observé que l'efficacité diminue avec le débit [51,52].

Ces deux influences existent dans les réacteurs multi-passages. Un effet supplémentaire du débit s'ajoute. En effet, plus le débit est important, plus un volume donné d'air traverse souvent la partie photocatalytique du réacteur. Dans les réacteurs multi-passages où le débit est suffisant pour s'affranchir de l'effet limitant du transfert de masse, les effets du temps de contact et de la fréquence de traversée sont responsables de la dépendance de la vitesse de dégradation au débit. Ces deux effets ont des influences opposés. La superposition des deux peut donner lieu à une influence globale du débit difficile à mettre en évidence pour certaines conditions et certains COV [53].

I.3.4.c Photocatalyseur

Plusieurs matériaux possèdent des propriétés photocatalytiques. Les plus utilisés sont des oxydes ou des sulfures de métaux. Le dioxyde de titane (TiO_2) est un photocatalyseur particulièrement répandu. L'oxyde de zinc (ZnO) est parfois choisi.

Le dioxyde de titane (TiO_2)

Le dioxyde de titane possède trois formes allotropiques : le rutile, l'anatase et la brookite [54]. Ces trois formes correspondent à trois arrangements différents du même octaèdre formé par un atome de titane entouré de six atomes d'oxygène. Le rutile est la forme stable du TiO_2 à température ambiante. Si l'anatase et la brookite sont thermodynamiquement stables à des températures élevées, ces deux formes peuvent exister à température ambiante de manière métastable [55]. Les trois formes du TiO_2 peuvent être utilisées comme photocatalyseur. Les largeurs de leurs bandes interdites sont de 3,0 eV pour le rutile, 3,2 eV pour l'anatase et 3,0 eV pour la brookite. Le dioxyde de titane est donc actif sous un rayonnement ultraviolet ($\lambda < 390 \text{ nm}$). Le dioxyde de titane est parfois modifié pour améliorer son efficacité ou pour le rendre actif sous lumière visible.

Dioxyde de titane P25

Le TiO_2 P25 est souvent utilisé comme photocatalyseur. Il s'agit de particules composées d'anatase et de rutile dans des proportions $\frac{3}{4}$ - $\frac{1}{4}$ [56]. Les tailles de ces particules sont respectivement de 85 et 25 nm [56]. L'association de ces structures cristallines permet une augmentation de l'efficacité photocatalytique par rapport au TiO_2 composé d'une seule phase [57]. Le TiO_2 P25 se présente sous forme de poudre. Les particules d'anatase et de rutile forment des agrégats d'environ 10 μm de diamètre.

I.3.4.d Concentration en COV

Le rôle de la concentration en COV est lié à la loi cinétique qui régit la vitesse de la réaction [47]. L'oxydation photocatalytique met en œuvre un catalyseur solide. C'est un processus hétérogène. Ce processus dépend donc des phénomènes d'adsorption des COV sur le photocatalyseur [58]. La vitesse de dégradation d'un COV est proportionnelle à la quantité de ce COV adsorbé sur le photocatalyseur. Les modèles d'adsorption permettent de relier cette quantité adsorbée à la concentration du COV en phase gazeuse. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est souvent utilisé pour décrire la cinétique des réactions photocatalytiques. Ce modèle considère que la réaction en surface est l'étape limitante, et que l'adsorption des réactifs reste dans un état d'équilibre. La vitesse de réaction est donc proportionnelle à la quantité adsorbée. Des modèles d'adsorption permettent de relier la quantité adsorbée à la concentration en phase gazeuse. Dans ce modèle cinétique, le modèle d'adsorption utilisé est le modèle de Langmuir. Les phénomènes et les modèles utilisés pour l'adsorption sont décrits plus en détail dans la partie I.4. Concernant le modèle de Langmuir-Hinshelwood, la vitesse de réaction est décrite par l'Équation 1. Dans cette relation, C représente la concentration dans la phase gazeuse, k est un paramètre rendant compte de la vitesse des réactions en surface et K est la constante d'équilibre de l'adsorption du réactif sur le photocatalyseur. Les unités des paramètres k et K dépendent de l'unité choisie pour exprimer la concentration. La dimension de k est celle d'une concentration par unité de temps. Celle de K est l'inverse de la dimension d'une concentration.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{-k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad \text{Équation 1}$$

I.3.4.e Humidité

L'humidité agit sur l'oxydation photocatalytique par plusieurs biais. Il en résulte que l'effet global observé varie selon les études décrites dans la littérature et les COV traités. Ainsi, la vitesse de dégradation ou le taux d'abattement des COV peut augmenter [15,34] ou diminuer [35,44,59,60] avec l'humidité relative. Un comportement non monotone est parfois observé, avec un maximum d'efficacité aux humidités intermédiaires [14,36,51,61].

L'eau s'adsorbe également sur la surface de TiO_2 . Si on suppose que l'adsorption de l'eau et du COV sont compétitives mais indépendantes, la quantité de COV adsorbée en présence d'humidité est plus faible que sous air sec. Comme les COV réagissent principalement en phase adsorbée, l'adsorption de l'eau réduit la vitesse de dégradation des COV. L'adsorption compétitive peut être intégrée au modèle de Langmuir-Hinshelwood selon l'Équation 2 [60]. Les paramètres K et K_W représentent les constantes d'adsorption du COV et de l'eau. Les variables C et C_W représentent les concentrations en phase gazeuse des espèces correspondantes. On retrouve encore ici l'importance cruciale des phénomènes d'adsorption pour l'oxydation des COV dans une atmosphère intérieure réelle. Les dimensions de k et K sont les mêmes que pour l'Équation 1. L'unité de K_W est l'inverse de la celle choisie pour caractériser l'humidité C_W .

$$\frac{dC}{dt} = \frac{-k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C + K_W \cdot C_W} \quad \text{Équation 2}$$

L'eau peut être considérée comme un réactif de l'oxydation photocatalytique, du fait de la formation des radicaux HO• à partir de l'eau adsorbée. A la compétition d'adsorption s'ajoute le fait qu'un modèle cinétique bimoléculaire est utilisé pour prendre en compte le mécanisme de réaction bimoléculaire. La vitesse de dégradation est donc proportionnelle à la fois à la quantité de COV et à la quantité d'eau adsorbées [49,58,62]. L'équation cinétique devient alors l'Équation 3. Les dimensions des variables et des constantes sont les mêmes que pour l'Équation 1 et l'Équation 2.

$$\frac{dC}{dt} = -k \left(\frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C + K_W \cdot C_W} \right) \left(\frac{K_W \cdot C_W}{1 + K \cdot C + K_W \cdot C_W} \right) \quad \text{Équation 3}$$

L'humidité n'a pas seulement un effet sur l'élimination des COV primaires. Elle a aussi un impact sur la formation des intermédiaires réactionnels et donc sur le rendement de minéralisation. Cet effet varie selon les études et les COV. L'analyse des intermédiaires formés n'est généralement pas réalisée sur toute la gamme d'humidités relatives. L'effet de l'humidité est souvent étudié en comparant deux humidités, avec le plus souvent un cas sec et un cas humide. L'effet de l'humidité sur la nature et l'abondance de COV secondaires en phase gazeuse est lié aux mécanismes réactionnels impliquant ou non le radical HO• formé à partir d'eau adsorbée. L'augmentation de la concentration maximale en COV secondaires n'est pas toujours liée à une diminution du rendement de minéralisation [16]. De plus, une augmentation de la concentration des COV secondaires en phase gazeuse ne correspond pas forcément à l'augmentation de la quantité ces COV adsorbée sur TiO₂ [63], car l'eau entre aussi en compétition d'adsorption avec ces espèces.

I.3.4.f Concentration en dioxygène

L'effet de la concentration en dioxygène en phase gazeuse sur l'oxydation photocatalytique du formaldéhyde est montré sur la Figure 8. Pour ce COV, la vitesse de réaction augmente fortement avec la concentration en dioxygène entre 0 % et 5 % de fraction volumique de dioxygène dans l'air, elle n'augmente presque plus entre 5 % et 20 %.

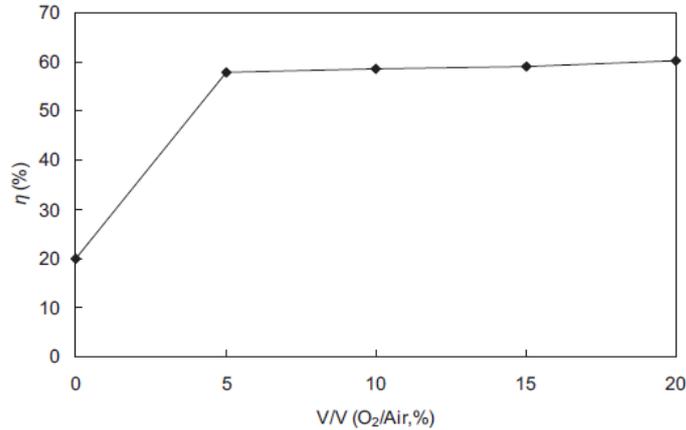


Figure 8 : Influence de la concentration en dioxygène sur l'efficacité de l'oxydation photocatalytique du formaldéhyde, d'après Liang et al. [36]

L'influence de la concentration en dioxygène peut être expliquée par un modèle cinétique. Le dioxygène étant un réactif de l'oxydation photocatalytique, Un modèle cinétique bimoléculaire est utilisé. La vitesse de réaction est proportionnelle à la quantité de COV adsorbée et à la quantité de dioxygène adsorbée. Shang et al. proposent ainsi une forme du modèle de Langmuir-Hinshelwood bimoléculaire qui correspond à la réaction entre le dioxygène adsorbé et le COV adsorbé en compétition avec l'eau [64], comme le montre l'Équation 4. Les paramètres K , K_W et K_{O_2} représentent les constantes d'adsorption du COV, de l'eau et du dioxygène. Les variables C , C_W et C_{O_2} représentent les concentrations en phase gazeuse des espèces correspondantes. Le paramètre k est la constante cinétique bimoléculaire. Les unités de k , K , K_W , C et C_W sont les mêmes que dans l'Équation 2. L'unité de K_{O_2} est l'inverse de celle choisie pour exprimer la concentration en dioxygène C_{O_2} .

$$\frac{dC}{dt} = -k \left(\frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C + K_W \cdot C_W} \right) \left(\frac{K_{O_2} \cdot C_{O_2}}{1 + K_{O_2} \cdot C_{O_2}} \right) \quad \text{Équation 4}$$

I.3.4.g Présence d'autres polluants

Autres COV

Il a été observé que la dégradation de plusieurs COV en mélange présente généralement des cinétiques plus lentes que lorsque les mêmes COV sont dégradés individuellement [46,59,63,65–67]. Ce ralentissement est généralement imputé à une compétition entre les COV pour leur adsorption sur le photocatalyseur [65,66,68]. En effet, seules les molécules adsorbées sont dégradées. Si plusieurs COV sont traités simultanément, ils entrent en compétition pour l'adsorption sur le photocatalyseur. La quantité adsorbée de chacun des COV est donc plus faible qu'en l'absence des autres COV. La vitesse de dégradation des COV en mélange est alors plus faible que lorsqu'ils sont traités séparément. Ces phénomènes doivent être pris en compte pour prédire les performances d'un système de traitement en présence d'un mélange de COV, comme c'est le cas pour le traitement de l'air intérieur.

Il a été montré que les intermédiaires réactionnels perturbent également la cinétique car ils entrent en compétition avec les COV primaires. Par exemple, la Figure 9 montre les effets de l'injection d'éthanol pendant une dégradation de propanone. La dégradation de l'éthanol entraîne la formation d'acétaldéhyde qui met plus de temps que l'éthanol à être éliminé. La dégradation de la propanone n'est pas seulement ralentie pendant la période où l'éthanol est présent, mais aussi tant que la concentration en acétaldéhyde reste élevée.

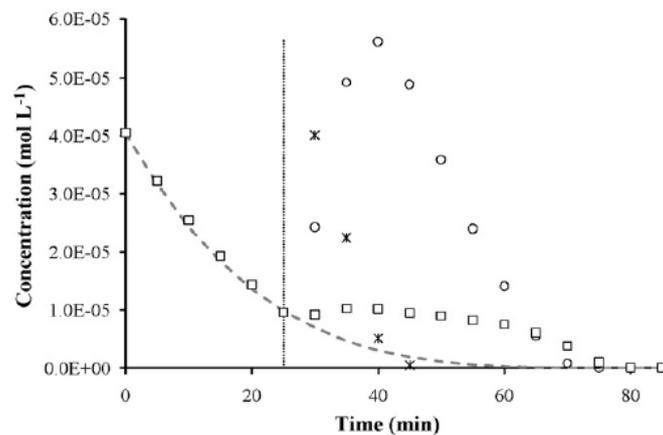


Fig. 11. Ethanol (*), ethanal (○) and propanone (□) concentration versus time during a multi-component photocatalysis reaction at 70°C and 40% relative humidity. In this experiment, the lights were energized and the reactor was allowed to reach the set temperature prior to introducing the test compounds into the reaction loop. Propanone liquid was injected at 0 min, and ethanol liquid was injected at 25 min (horizontal dotted line). Ethanal is an intermediate produced during the photocatalytic degradation of ethanol. The dashed line represents the predicted concentration of propanone from time zero. As shown, propanone degradation is inhibited by the presence of ethanol and ethanal in this experiment.

Figure 9 : Concentrations en éthanol (étoiles), acétaldéhyde (cercles) et propanone (carrés) lors de l'injection d'éthanol 25 minutes (ligne verticale en pointillés) après le début de l'oxydation photocatalytique de la propanone, d'après Zorn et al. [67]

Le trichloréthylène (TCE) accélère cependant la dégradation des COV avec lesquels il est dégradé [33,61]. Cette amélioration est due au mécanisme particulier de l'oxydation photocatalytique du TCE. Des radicaux Cl^\bullet sont formés au cours de ce mécanisme. Ceux-ci sont très réactifs et provoquent l'initiation de réactions radicalaires sur les autres COV [61].

Autres polluants

Les autres polluants de l'air intérieur ont une incidence sur l'oxydation photocatalytique des COV. Les composés gazeux qui possèdent un ou plusieurs atomes de silicium sont un problème pour l'oxydation photocatalytique. L'air intérieur contient des siloxanes, du fait de leur utilisation dans les produits d'hygiène et de cosmétique. La molécule la plus présente est le décaméthylcyclopentasiloxane dont la concentration peut atteindre $170 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (11 ppb) dans les environnements intérieurs [69]. L'un des produits ultimes de l'oxydation de ces molécules est la silice, SiO_2 . Contrairement au CO_2 , le SiO_2 est un solide à température ambiante. L'oxydation photocatalytique en présence de siloxanes entraîne la formation d'une couche de silice amorphe sur la surface du photocatalyseur qui réduit irréversiblement son efficacité [38]. Les oxydes de soufre et d'azote présents dans l'air influencent également l'oxydation photocatalytique des COV. Le dioxyde de soufre réduit l'efficacité du traitement car il forme des groupements sulfate sur la surface de TiO_2 et diminue alors l'adsorption des COV [59]. Le monoxyde d'azote NO améliore l'efficacité des dégradations, car sa photodégradation forme des radicaux HO^\bullet [59]. Le monoxyde d'azote ne produit pas d'empoisonnement du photocatalyseur car il est très peu adsorbé sur TiO_2 , contrairement au dioxyde d'azote NO_2 [70].

I.3.4.h Choix des paramètres étudiés

Parmi les paramètres présentés, certains ont été choisis pour ce travail. Ils ont été sélectionnés dans une perspective d'amélioration du procédé d'oxydation photocatalytique et de caractérisation de ses performances dans des conditions se rapprochant de celles de l'air intérieur. L'influence des paramètres suivants sur la cinétique a ainsi été étudiée : la présence de plusieurs COV, le débit d'air, l'intensité lumineuse et la concentration initiale des COV. L'impact de la situation de mélange sur l'efficacité de l'oxydation des COV est un enjeu important pour comprendre et prévoir l'efficacité d'un système de traitement photocatalytique dans des conditions réelles. L'influence des autres paramètres est évaluée dans une optique d'optimisation du procédé.

1.3.5 Données scientifiques manquantes et verrous technologiques

Les éléments présentés ici montrent que de nombreux aspects de l'oxydation photocatalytique sont déjà bien connus. Certains autres nécessitent encore des éclaircissements. Deux points en particulier posent question.

L'influence de la vitesse de l'air dans un réacteur photocatalytique sur les performances du traitement suscite encore des interrogations. Cette influence est due à plusieurs phénomènes difficiles à distinguer. L'influence globale n'est donc pas toujours significative [53].

L'influence des COV les uns sur les autres lors de la dégradation d'un mélange a été étudiée. Les travaux sur le sujet montrent un ralentissement des cinétiques lorsque les COV sont traités en mélange. La compétition d'adsorption est généralement la cause proposée pour expliquer cet effet [71]. La modélisation des cinétiques en mélange en considérant une compétition d'adsorption permet bien d'expliquer les perturbations observées [65]. La relation entre les phénomènes d'adsorption et le ralentissement des cinétiques en mélanges reste toutefois insuffisamment renseignée.

1.4 Adsorption des COV sur TiO₂

Les travaux sur l'adsorption des COV sur TiO₂ proviennent de deux champs disciplinaires : la science de surface et la photocatalyse. L'adsorption des COV sur TiO₂ est traitée de manières différentes dans ces deux champs de recherches.

Les travaux de science de surface concernent généralement les modes d'adsorption des COV sur TiO₂ [72]. Les résultats sont de fait souvent qualitatifs. Les essais sont fréquemment réalisés dans des conditions de vide poussé et sur des phases ou des plans cristallographiques sélectionnés du TiO₂ [73]. Il y a donc un besoin de caractérisations de l'adsorption des COV d'une part sur le TiO₂ P25 utilisé classiquement en photocatalyse et d'autre part dans des conditions plus proches de celles du traitement de l'air, c'est-à-dire à pression atmosphérique, température ambiante et présence d'humidité.

Une partie des travaux en photocatalyse s'intéressent à l'adsorption des COV sur le photocatalyseur. Elle peut être étudiée par des essais d'adsorption sans activité photocatalytique, mais elle l'est également souvent à travers la cinétique de dégradation. Ces études sont souvent réalisées en considérant l'adsorption de manière globale [75,76]. L'adsorption des COV est caractérisée en fonction de la concentration sans prendre en compte les modes d'adsorption. La connaissance de ces modes est pourtant nécessaire pour savoir si les COV entrent en compétition d'adsorption ou non. De plus, des travaux ont montré que dans certains cas, l'adsorption des COV ne peut être modélisée qu'en considérant plusieurs modes d'adsorption [77].

I.4.1 Modèles d'adsorption classiquement utilisés

I.4.1.a Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir [78] est l'un des modèles décrivant l'adsorption des gaz sur une surface solide. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses restrictives qui peuvent parfois présenter un écart avec la réalité.

- L'adsorption a lieu sur un seul type de sites d'adsorption.
- L'énergie d'adsorption ne dépend pas de la quantité de molécules déjà adsorbées.
- L'adsorption est due à une interaction physique (physisorption) ou chimique (chimisorption) entre la molécule et la surface sans modification de la molécule. L'adsorption et la désorption sont donc symétriques.
- L'adsorption a lieu sous forme d'une seule couche de molécules sur la surface.

Le modèle de Langmuir est basé sur des considérations cinétiques de l'adsorption. L'équilibre d'adsorption correspond à la situation où la vitesse d'adsorption des molécules est égale à leur vitesse de désorption. La vitesse d'adsorption est liée à la fréquence à laquelle les molécules de gaz entrent en collision avec la surface. Elle est donc proportionnelle à la pression. Le coefficient de proportionnalité k_A ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$) inclut la proportion des chocs entre les molécules et la surface qui donnent lieu à une adsorption. Comme l'adsorption ne peut avoir lieu que sur la surface non couverte par des molécules adsorbées, la vitesse d'adsorption est aussi proportionnelle à la fraction de la surface non occupée. Pour caractériser cette fraction, le taux de recouvrement ϑ est défini comme la proportion de la surface couverte par des molécules adsorbées. La fraction non occupée est donc $1 - \vartheta$. La vitesse d'adsorption r_{ads} ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) s'écrit donc en fonction de la pression P (Pa) comme donné dans l'Équation 5.

$$r_{ads} = k_A \cdot P(1 - \vartheta) \quad \text{Équation 5}$$

La vitesse de désorption est liée à l'agitation thermique des molécules adsorbées. Elle est donc proportionnelle à la quantité adsorbée. Cette quantité peut être exprimée par le taux de recouvrement ϑ . Le coefficient de proportionnalité est noté ici k_D ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$). La vitesse de désorption r_{des} ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$) est donc donnée par l'Équation 6.

$$r_{des} = k_D \cdot \vartheta \quad \text{Équation 6}$$

La vitesse nette d'adsorption est la différence entre r_{ads} et r_{des} . L'équation cinétique de l'adsorption peut être écrite en convertissant la pression P en concentration C (ppm) et le taux de recouvrement ϑ en quantité adsorbée q (mol). La quantité adsorbée peut être rapportée à la quantité d'adsorbant (g) et à sa surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$). Les unités de q deviennent alors respectivement $mol \cdot g^{-1}$ et $mol \cdot m^{-2}$. On obtient alors l'Équation 7. Les constantes cinétiques k_A' ($ppm^{-1} \cdot s^{-1}$) et k_D' (s^{-1}) correspondent à k_A et k_D modifiées pour prendre en compte les changements d'unité. La constante q_m (mol) est alors introduite pour représenter la quantité adsorbée qui correspond à un recouvrement total de la surface.

$$\frac{dq}{dt} = k_A' \cdot C(q_m - q) - k_D' \cdot q \quad \text{Équation 7}$$

A l'équilibre d'adsorption, la quantité adsorbée ne varie plus car les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales. La quantité adsorbée peut alors être exprimée en fonction de la concentration. Cette relation est donnée en Équation 8.

$$q = q_m \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad \text{Équation 8}$$

La constante K (ppm^{-1}) est généralement nommée « constante d'adsorption » du gaz considéré sur le solide considéré. La dimension de K est l'inverse d'une concentration. Son unité est donc l'inverse de l'unité choisie pour exprimer la concentration C . La valeur de K est liée à l'affinité entre la molécule et la surface. Elle peut être reliée à l'enthalpie de l'équilibre d'adsorption-désorption ΔH ($kJ \cdot mol^{-1}$) et à la température T (K), comme présenté dans l'Équation 9.

$$K = K' \cdot e^{\frac{-\Delta H}{R \cdot T}} \quad \text{Équation 9}$$

Le facteur préexponentiel K' dépend également de la température. L'Équation 10 qui donne cette dépendance est issue d'un calcul de physique statistique [79].

$$K' = h^3 (2\pi \cdot m)^{\frac{-3}{2}} (k_B \cdot T)^{\frac{-5}{2}} \quad \text{Équation 10}$$

Dans l'Équation 10, h (J.s) représente la constante de Planck, m (kg) la masse d'une molécule et k_B ($J \cdot K^{-1}$) la constante de Boltzmann. Si ces grandeurs sont exprimées dans les unités du système international, K' est calculé en Pa^{-1} , ce qui donne pour K l'inverse d'une pression partielle qui peut être convertie en l'inverse d'une concentration en phase gazeuse.

La quantité q_m est la quantité asymptotique de ce modèle aux concentrations élevées. Elle est liée à la fois à la densité de sites d'adsorption de la surface et à la surface occupée par une molécule adsorbée [80].

Dans le cas où il existe plusieurs sites d'adsorption pour une molécule donnée sur une surface donnée, les quantités adsorbées sur chaque type de site sont données par l'Équation 8 avec des constantes q_m et K différentes. La quantité adsorbée totale s'exprime donc en fonction de la concentration selon l'Équation 11.

$$q = \sum_i q_{mi} \frac{K_i \cdot C}{1 + K_i \cdot C} \quad \text{Équation 11}$$

Le modèle de Langmuir est parfois modifié pour intégrer des phénomènes non pris en compte par le modèle initial. En particulier, une variation de ΔH avec le recouvrement est parfois ajoutée au modèle.

1.4.1.b Compétition d'adsorption

Si plusieurs COV s'adsorbent sur un même type de site d'adsorption, ces COV entrent en compétition pour ce type de site. Le calcul de la fraction de la surface non occupée doit donc prendre en compte l'occupation des sites par tous les COV qui s'adsorbent sur ces sites. L'Équation 8 est donc modifiée pour prendre en compte ceci. On obtient alors l'Équation 12 qui donne la quantité adsorbée de l'un des COV du mélange en fonction des constantes d'adsorption K_i et des concentrations C_i de tous les COV de ce mélange.

$$q = q_m \frac{K \cdot C}{1 + \sum_i K_i \cdot C_i} \quad \text{Équation 12}$$

L'Équation 12 montre que dans le cas d'une compétition d'adsorption, chaque COV est adsorbé en quantité plus faible que s'il avait été adsorbé seul. Les constantes d'adsorption des COV en compétition d'adsorption indiquent l'influence de la compétition d'adsorption sur l'adsorption de chacun des COV. Plus un COV a une constante d'adsorption élevée par rapport à celles des autres COV, moins son adsorption sera affectée par la présence des autres COV.

Le modèle de Langmuir n'est pas toujours applicable, car les conditions et les phénomènes microscopiques d'adsorption peuvent être tels que les hypothèses de ce modèle ne soient plus valides. En particulier, si l'adsorption n'a pas lieu uniquement sous forme de monocouche, le modèle de Langmuir n'est pas utilisable. Un modèle prenant en compte plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées doit être utilisé.

I.4.1.c Modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [81] est une extension du modèle de Langmuir. Dans ce modèle, il est considéré que les molécules s'adsorbent sur la surface nue et sur les molécules déjà adsorbées. La surface est donc en partie nue et en partie couverte de différentes épaisseurs de molécules adsorbées. L'adsorption des molécules gazeuses sur la surface nue et sur les molécules adsorbées est régie par le modèle de Langmuir. L'Équation 13 donne la variation de la quantité adsorbée en fonction de la pression partielle P (Pa) et de la pression saturante du COV P_{sat} (Pa).

$$q = q_m \frac{c_{BET} \frac{P}{P_{sat}}}{\left(1 - \frac{P}{P_{sat}}\right) \left(1 + \frac{P}{P_{sat}} (c_{BET} - 1)\right)} \quad \text{Équation 13}$$

Dans l'Équation 13, q_m est la quantité nécessaire pour former une monocouche de molécules sur toute la surface, c_{BET} est une constante du modèle qui compare l'affinité entre les molécules et la surface avec l'affinité des molécules entre elles. Donc si c_{BET} est grande devant 1, les molécules s'adsorbent prioritairement sur la surface nue avant de former des multicouches. Si c'est le cas, le modèle BET peut être approximé par l'Équation 14. Dans ce cas, le modèle BET tend vers le modèle de Langmuir aux faibles concentrations avec c_{BET} étant le produit de K et de la concentration saturante du COV.

$$q = q_m \frac{c_{BET} \frac{P}{P_{sat}}}{\left(1 - \frac{P}{P_{sat}}\right) \left(1 + c_{BET} \frac{P}{P_{sat}}\right)} \quad \text{Équation 14}$$

I.4.1.d Influence de l'humidité

L'humidité a une influence sur l'adsorption des COV sur TiO_2 . Cette influence est étudiée de plusieurs manières. Elle est parfois considérée comme une variation de ΔH avec l'humidité relative [82]. L'eau peut aussi être vue comme une molécule qui s'adsorbe sur la surface de TiO_2 et qui entre donc en compétition avec les COV. Dans le cadre du modèle de Langmuir, l'Équation 12 peut être utilisée pour modéliser l'influence de la présence d'humidité. Elle s'écrit alors dans ce cas avec l'Équation 15 où K (ppm^{-1}) et K_W (ppm^{-1} ou $\%_{\text{RH}}^{-1}$) sont respectivement les constantes d'adsorption du COV et de l'eau, et où C (ppm) et C_W (ppm ou $\%_{\text{RH}}$) sont respectivement les concentrations en COV et en eau.

$$q = q_m \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C + K_W \cdot C_W} \quad \text{Équation 15}$$

L'Équation 15 peut être réécrite sous la forme d'un modèle de Langmuir apparent, comme présenté sur l'Équation 16. K_H et q_{mH} sont les paramètres apparents.

$$q = q_{mH} \frac{K_H \cdot C}{1 + K_H \cdot C} \quad \text{Équation 16}$$

Le calcul montre que q_{mH} est égal à q_m . La compétition d'adsorption entre l'eau et le COV n'affecte donc pas la valeur apparente de q_m . La valeur de K_H est donnée dans l'Équation 17. La valeur de K_H est donc nécessairement inférieure à celle de K .

$$K_H = \frac{K}{1 + K_W \cdot C_W} \quad \text{Équation 17}$$

L'influence de l'humidité ne se manifeste pas uniquement par une compétition d'adsorption avec les COV. La présence d'eau modifie également l'état de surface du TiO_2 . En absence d'humidité, la surface est peu hydroxylée. Son exposition à de l'humidité provoque une hydroxylation du fait de l'adsorption dissociative de l'eau [42]. Il suffit de faibles humidités relatives pour que la surface soit entièrement hydroxylée. La surface peut être partiellement ou entièrement déshydroxylée par un traitement thermique sous air sec. Ceci affecte donc l'adsorption des COV qui est généralement différente sur la surface hydroxylée ou non [80].

I.4.1.e Réversibilité de l'adsorption

Après une adsorption, lorsque la surface est exposée à de l'air exempt de COV, il arrive qu'une partie des COV restent adsorbés. La part de la quantité adsorbée qui désorbe lorsque les COV gazeux sont évacués est appelée « fraction réversiblement adsorbée ». La quantité qui reste adsorbée à température ambiante et à concentration nulle est appelée « fraction irréversiblement adsorbée ». Ce comportement n'est pas prévu par le modèle de Langmuir. Il est dû à une désorption hors équilibre [45].

I.4.2 Méthodes expérimentales

Plusieurs méthodes sont utilisées pour étudier l'adsorption. Dans la plupart de ces méthodes, seules les états d'équilibre d'adsorption sont exploités. En effet, la cinétique apparente de l'adsorption est influencée par plusieurs phénomènes physiques qui n'affectent pas l'état d'équilibre.

I.4.2.a Partage à l'équilibre en système fermé

L'étude de l'adsorption peut être effectuée selon la méthode de partage à l'équilibre en système fermé (EPICS) [82]. Celle-ci consiste à introduire des vapeurs de COV dans un réacteur fermé contenant le matériau adsorbant [76,83]. On cherche à connaître, pour différentes concentrations C_e (ppm), la quantité adsorbée par gramme de matériau q_e

(mol.g⁻¹). La quantité adsorbée q_e peut être déterminée pour chaque concentration à l'équilibre C_e par un bilan matière. La quantité de matière adsorbée n_e (mol) est la différence entre la quantité de COV introduite n_0 (mol) et la quantité restante dans la phase gazeuse à la fin de l'adsorption n_g (mol). Ce bilan est formalisé par l'Équation 18.

$$n_e = n_0 - n_g \quad \text{Équation 18}$$

La quantité introduite n_0 est connue et dépend du mode de génération. Cette quantité pourrait être exprimée sous la forme d'une concentration présente dans le réacteur avant l'adsorption. Cependant, cette concentration n'a pas de réalité car l'adsorption a lieu simultanément au mélange dans la phase gazeuse lorsque le COV est introduit dans le réacteur. La quantité n_g est calculée en mesurant la concentration dans la phase gazeuse à l'équilibre d'adsorption C_e . Cette concentration peut être exprimée dans plusieurs unités. Le produit de cette concentration exprimée en mol.L⁻¹ et du volume du réacteur V (L) est égal à n_g . La quantité adsorbée par gramme de matériau est obtenue en divisant n_e par la masse m (g) de l'échantillon placé dans le réacteur. On obtient alors l'Équation 19.

$$q_e = \frac{n_0 - V \cdot C_e}{m} \quad \text{Équation 19}$$

En réalisant de cette façon des adsorptions avec différentes quantités introduites n_0 , on obtient des couples (C_e, q_e) qui permettent de tracer l'isotherme d'adsorption.

I.4.2.b Adsorption et désorption sous flux d'air

Courbes de percée

La courbe de percée est une méthode qui permet de déterminer la quantité d'une espèce adsorbée à l'équilibre sous une concentration donnée. Elle consiste à exposer le matériau étudié à un créneau de concentration et à suivre l'évolution de la concentration en cette espèce en sortie du réacteur d'adsorption. Au début de la courbe, la vitesse de désorption est faible car peu de matière est adsorbée (Équation 6). La vitesse d'adsorption est élevée car la surface présente un grand nombre de sites disponibles (Équation 5). La vitesse d'apport des COV en entrée du réacteur est généralement plus faible que la vitesse nette d'adsorption. Dans ce cas, toutes les molécules introduites dans le réacteur sont adsorbées et la concentration en sortie est donc nulle. Au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente, la vitesse d'adsorption diminue et la vitesse de désorption augmente. La vitesse d'adsorption nette diminue. La concentration en sortie augmente alors. Quand la vitesse de désorption devient égale à la vitesse d'adsorption, l'équilibre est atteint. La vitesse d'adsorption nette devient alors nulle. La concentration en sortie du réacteur est alors égale à la concentration d'entrée.

Si la traversée du réacteur n'occasionne pas de déformation du front de concentration, la vitesse nette d'adsorption peut être calculée à chaque instant par un bilan matière dans le réacteur. Elle est égale au produit du débit volumique traversant le réacteur et de la différence entre les concentrations en entrée et en sortie du réacteur. En réalité, le réacteur provoque un retard et une déformation du front de concentration liés aux volumes et à l'agitation de ses différentes parties. Cette courbe est appelée « courbe de mélange » du réacteur. La courbe de concentration en sortie du réacteur est donc la convolution de la courbe de mélange et de la courbe de concentration qui serait constatée en sortie du réacteur dans le cas d'une adsorption sans déformation due à la traversée du réacteur. Dans le cas où la courbe de mélange est beaucoup plus rapide que la courbe de percée, il peut être considéré que la vitesse nette d'adsorption est accessible en remplaçant dans le calcul la courbe de concentration en entrée du réacteur par la courbe de concentration en sortie dans le cas où le COV n'est pas adsorbé.

Désorption à température ambiante

La désorption à température ambiante (RTD) consiste en un balayage du réacteur par de l'air zéro après l'équilibre d'adsorption obtenu lors d'une percée. Lors de ce retour à une concentration nulle en entrée du réacteur, tout ou partie des COV précédemment adsorbés est désorbée. La désorption est responsable d'une augmentation de la concentration en sortie du réacteur par rapport à la concentration en entrée, qui se traduit par un retard de la chute de la concentration constatée en sortie du réacteur. La quantité désorbée est alors calculée comme pour les courbes de percée : par intégration de la différence entre la courbe de diminution de la concentration en sortie du réacteur contenant l'adsorbant et la courbe de mélange.

I.4.2.c Construction des isothermes

Les isothermes d'adsorption sont les représentations graphiques des quantités totales, réversiblement adsorbées et/ou irréversiblement adsorbées en fonction de la concentration du COV dans la phase gazeuse à l'équilibre. Elles sont utilisées pour calculer les paramètres réels ou apparents du modèle de Langmuir associées à chaque fraction, chaque COV et chaque humidité. Ce calcul est réalisé par ajustement de l'isotherme avec l'équation du modèle utilisé.

Calcul par les inverses

La manière la plus simple d'ajuster l'isotherme par la relation de Langmuir est basée sur le fait qu'il existe une relation affine entre l'inverse de la concentration et l'inverse de la quantité adsorbée (Équation 20). Une régression linéaire opérée sur les inverses des valeurs expérimentales permet d'obtenir une valeur numérique pour q_m ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) et K (ppm^{-1}), ainsi que leurs incertitudes respectives.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K} \frac{1}{C}$$

Équation 20

Lors d'une régression linéaire, les points expérimentaux ont d'autant plus de poids dans l'ajustement qu'ils correspondent à des valeurs hautes. Le fait de pratiquer une régression linéaire sur les inverses des valeurs donne donc une importance relative trop importante aux points bas de l'isotherme, tandis que les points hauts ne sont que très peu pris en compte. Dans le cas de valeurs expérimentales dispersées, il en résulte un ajustement de mauvaise qualité, comme le montre l'exemple donné en Figure 10.

Calcul direct

Afin d'améliorer la qualité de l'ajustement et donc la justesse des valeurs de K et q_m , il est plus efficace de chercher à minimiser l'erreur quadratique sur les valeurs elles-mêmes, plutôt que sur leurs inverses. Ce mode de détermination sera appelé « ajustement direct » par la suite. L'erreur quadratique est définie comme la racine carrée de la somme des carrés des différences entre les quantités adsorbées expérimentales et ajustées. Pour N points expérimentaux repérés par la variable i et correspondant à des couples (C_i, q_i) , elle s'écrit donc :

$$e^2 = \sum_{i=1}^N \left[\left(q_i - \frac{q_m \cdot K \cdot C_i}{1 + K \cdot C_i} \right)^2 \right] \quad \text{Équation 21}$$

Les valeurs de K et q_m peuvent donc être calculées en recherchant celles qui minimisent e . Pour cela, il s'agit de dériver e par rapport à chacune de ces variables, puis de calculer le couple (K, q_m) qui annule simultanément ces dérivées partielles.

$$\frac{\partial e^2}{\partial K} = \sum_{i=1}^N \left[2 \left(\frac{C_i}{(1 + K \cdot C_i)^2} \right) \left(q_i - \frac{q_m \cdot K \cdot C_i}{1 + K \cdot C_i} \right) \right] \quad \text{Équation 22}$$

$$\frac{\partial e^2}{\partial q_m} = \sum_{i=1}^N \left[2 \left(\frac{K \cdot C_i}{1 + K \cdot C_i} \right) \left(q_i - \frac{q_m \cdot K \cdot C_i}{1 + K \cdot C_i} \right) \right] \quad \text{Équation 23}$$

En remplaçant les dérivées partielles de l'Équation 22 et de l'Équation 23 par zéro, on obtient deux relations reliant K et q_m :

$$q_m = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{q_i \cdot C_i}{(1 + K \cdot C_i)^2} \right]}{\sum_{i=1}^N \left[\frac{K \cdot C_i^2}{(1 + K \cdot C_i)^3} \right]} \quad \text{Équation 24}$$

$$q_m = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\frac{q_i \cdot K \cdot C_i}{1 + K \cdot C_i} \right]}{\sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{K \cdot C_i}{1 + K \cdot C_i} \right)^2 \right]} \quad \text{Équation 25}$$

L'Équation 24 et l'Équation 25 ne donnent pas directement le couple de valeurs (K , q_m). Il peut néanmoins être déterminé en recherchant par dichotomie la valeur de K qui produit deux valeurs identiques de q_m . Pour comparaison avec l'ajustement utilisant les inverses, l'isotherme de la Figure 10 a également été ajustée de cette manière. On peut remarquer que l'ajustement direct est bien meilleur que l'ajustement réalisé par la méthode des inverses. Cette assertion est appuyée par le calcul de l'erreur quadratique e pour chacun des ajustements : il est de $0.17 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ pour l'ajustement direct contre $0.45 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ pour la méthode des inverses. Dans ce travail, les isothermes obtenues expérimentalement sont donc traitées par l'ajustement direct du modèle de Langmuir, afin d'obtenir les valeurs de q_m et K .

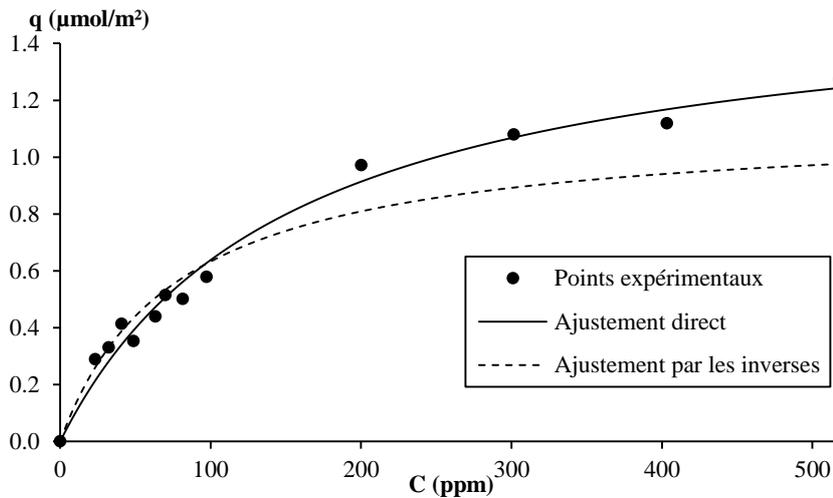


Figure 10 : Comparaison des ajustements d'une isotherme avec le modèle de Langmuir avec le calcul par les inverses et le calcul direct

I.4.2.d Désorption à température programmée

Principe de la désorption à température programmée

La désorption à température programmée appelée aussi TPD pour « Temperature-Programmed Desorption » consiste à chauffer le matériau adsorbant sur lequel des molécules sont adsorbées, afin de provoquer leur désorption. Cette technique a été adaptée [72] d'une méthode nommée «flash-filament» [84]. Le chauffage est opéré progressivement afin de distinguer les modes d'adsorption qui désorbent à des températures différentes. Cette procédure expérimentale est réalisée après une désorption à température ambiante pour éviter qu'une désorption massive de cette fraction en début de chauffage ne masque la désorption des autres modes. Le réacteur est donc soumis à une rampe de température et un balayage, tandis que les composés qui désorbent sont analysés. Le gaz utilisé est le diazote, afin de limiter l'oxydation des COV adsorbés lors du chauffage. Cependant, une partie des molécules adsorbées est potentiellement oxydée par les atomes d'oxygène de la surface du TiO_2 .

Exploitation de la désorption à température programmée

Les courbes de TPD sont d'abord analysées qualitativement. Le nombre de pics de désorption et leurs positions renseignent sur la variété des modes d'adsorption contenus dans la fraction irréversiblement adsorbée. Dans le cas d'adsorption dissociative et/ou de désorption réactive, les molécules émises lors de la TPD sont différentes du COV qui a été adsorbé initialement. Ces données qualitatives sont croisées avec les informations de la littérature sur la nature des modes d'adsorption.

Les TPD peuvent également être exploitées quantitativement afin d'estimer la valeur des enthalpies d'adsorption correspondant aux modes identifiés, ainsi que leur éventuelle variation avec le taux de recouvrement. Pour cela, la quantité de COV désorbée est calculée à partir de la courbe de concentration par un bilan-matière du réacteur. Cette quantité est ensuite retranchée à la quantité présente en surface à la fin de la désorption à température ambiante, afin d'obtenir la courbe de la quantité de COV restant adsorbée au cours de la TPD, q_{calc} . La quantité restante en fonction de la température est simulée en supposant que la désorption a lieu en état de quasi-équilibre. Cette hypothèse est appuyée par les travaux de Kanervo et al. [85]. Dans cet article, les auteurs tracent des courbes de TPD simulées sous plusieurs hypothèses. Lors de la TPD, le flux net de désorption est la différence entre les vitesses de désorption et de d'adsorption. La vitesse d'adsorption se situe entre deux cas limites. Dans le cas où elle est nulle, la désorption a lieu sans réadsorption. La courbe de TPD permet donc de déterminer l'énergie d'activation de la désorption. Dans le cas où la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption, le système est à l'équilibre d'adsorption. La désorption des COV a pourtant lieu car l'augmentation de la température déplace l'équilibre d'adsorption vers une situation où la quantité adsorbée est moindre. La courbe de TPD permet donc d'avoir accès à l'enthalpie de l'équilibre adsorption-désorption ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Les auteurs de l'étude précédemment citée [85] montrent que, si la TPD se trouve dans une situation intermédiaire entre ces cas limites, le cas à l'équilibre en permet une bonne approximation. La quantité simulée q_{sim} est donc calculée comme étant une somme de quantités adsorbées à l'équilibre et d'une quantité supplémentaire qui représente la quantité non désorbée lors des pics utilisés. Par exemple, dans le cas de deux pics notés A et B, la quantité simulée est donnée par l'Équation 26. La concentration en phase gazeuse C (ppm) est la concentration mesurée en sortie du réacteur. Les quantités q_{mA} , q_{mB} et $q_{restant}$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) sont des paramètres. K_A et K_B (ppm^{-1}) sont calculés en fonction de la température mesurée T et des enthalpies de chacun des modes (Équation 27). Pour caractériser une éventuelle dépendance de ΔH avec le recouvrement, les enthalpies sont calculées comme des fonctions affines du taux de recouvrement θ (Équation 28). Le taux de recouvrement est évalué à partir de la quantité adsorbée q_{calc} calculée avec la courbe de TPD. Les quantités adsorbées respectives des modes A et B sont calculées comme indiqué dans l'Équation 29 et l'Équation 30. La quantité simulée est donc une fonction de la concentration et de la température directement mesurées, ainsi que de q_{calc} calculée à partir de la concentration. Elle a comme paramètres q_{mA} , q_{mB} , $q_{restant}$, $\Delta H_{A,\theta=0}$, $\Delta H_{A,\theta=1}$, $\Delta H_{B,\theta=0}$, $\Delta H_{B,\theta=1}$. Ces paramètres sont ajustés pour obtenir des courbe $q_{sim}(t)$ et $q_{calc}(t)$ superposées.

$$q_{sim} = q_{mA} \frac{K_A \cdot C}{1 + K_A \cdot C} + q_{mB} \frac{K_B \cdot C}{1 + K_B \cdot C} + q_{restant} \quad \text{Équation 26}$$

$$K_i = K' \cdot e^{\frac{-\Delta H_i}{RT}} \quad i = A, B \quad \text{Équation 27}$$

$$\Delta H_i = \Delta H_{i,\vartheta=0} + \vartheta_i \cdot (\Delta H_{i,\vartheta=1} - \Delta H_{i,\vartheta=0}) \quad \text{Équation 28}$$

$$\vartheta_A = \frac{q_{calc} - q_{mB} - q_{restant}}{q_{mA}} \quad \text{Équation 29}$$

$$\vartheta_B = \frac{q_{calc} - q_{restant}}{q_{mB}} \quad \text{Équation 30}$$

1.4.3 Données de la littérature sur l'adsorption des COV choisis sur TiO₂

1.4.3.a Adsorption du formaldéhyde sur TiO₂

Les études de l'adsorption du formaldéhyde sur TiO₂ montrent que le formaldéhyde est adsorbé par chimisorption moléculaire sur les sites Tiⁿ⁺, et qu'une partie du formaldéhyde adsorbé subit des réactions qui forment de nombreuses molécules adsorbées [74]. Outre le formaldéhyde, les espèces adsorbées sont notamment des groupements formate, de l'acide formique, du dioxyméthylène (dimère du formaldéhyde) et du polyoxyméthylène (polymère du formaldéhyde) [86]. Une simulation numérique de l'adsorption du formaldéhyde indique quatre modes d'adsorption : deux modes chimisorbés et deux modes physisorbés. La chimisorption a lieu par une liaison chimique entre l'atome d'oxygène du formaldéhyde et un atome de titane de la surface, ainsi que par une liaison chimique entre l'atome de carbone du formaldéhyde et un atome d'oxygène de la surface [87]. Il est probable que ces quatre modes d'adsorption n'apparaissent que comme deux ou trois modes d'adsorption apparents. Ces caractérisations de l'adsorption du formaldéhyde sont réalisées pour des surfaces totalement déshydroxylées. De plus, l'étude spectroscopique est menée sous vide, tandis que la simulation numérique est calculée pour les faces (1 0 1) de l'anatase. Il est raisonnable de penser qu'en conditions réelles, les modes d'adsorption déterminés sont affectés et des modes d'adsorption supplémentaires existent.

I.4.3.b Adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂

L'acétaldéhyde s'adsorbe sur TiO₂ selon deux modes : un mode d'adsorption physique par liaison hydrogène sur les sites OH de la surface et un mode d'adsorption chimique par liaison chimique entre l'oxygène de l'acétaldéhyde et le titane de la surface [88]. Des réactions de surfaces conduisent à la formation de but-2-èneal (crotonaldéhyde) sur la surface par réaction entre deux molécules d'acétaldéhyde adsorbées [88,89]. Ces réactions sont représentées sur la Figure 11. Les auteurs indiquent qu'à température ambiante, tout l'acétaldéhyde chimisorbé est converti en but-2-èneal [89].

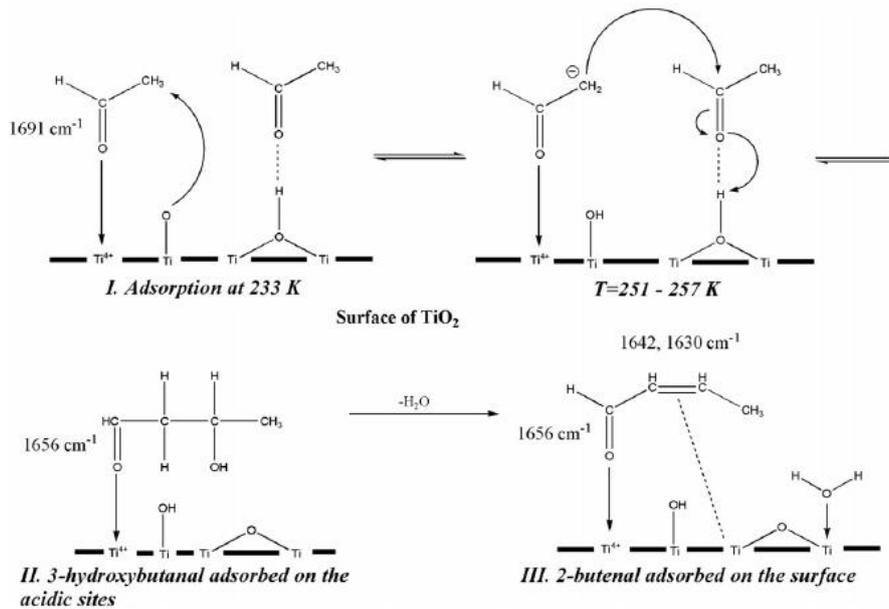


Fig. 5. Schematic of mechanism aldol condensation of acetaldehyde on TiO₂ surface.

Figure 11 : Adsorption et réactions de l'acétaldéhyde sur TiO₂ d'après [89]

Du point de vue quantitatif, l'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ a été caractérisée de manière globale sous air sec. Les paramètres de l'isotherme obtenue sont $q_m = 0,8 \text{ nm}^{-2}$ soit $1,3 \mu\text{mol.m}^{-2}$ et $K = 0,030 \text{ dm}^3.\mu\text{mol}^{-1}$ soit $0,0012 \text{ ppm}^{-1}$ [76]. Les quantités déterminées lors de ces travaux correspondent à de l'acétaldéhyde adsorbé sous plusieurs formes et plusieurs modes d'adsorption. Il serait préférable de connaître les paramètres d'adsorption de chacun séparément.

I.4.3.c Adsorption de l'acide acétique sur TiO₂

L'acide acétique s'adsorbe sur TiO₂ en absence d'humidité sous trois modes. Le premier mode est une adsorption de l'acide acétique par liaison hydrogène avec les groupements OH de la surface [90–92]. Le second mode est l'adsorption chimique de l'acide acétique sur les sites titane de la surface [92,93]. La constante d'adsorption de ce mode a été calculée : $K = 0,00921 \pm 0,00071 \text{ ppm}^{-1}$ et $\Delta H = -99,58 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [93]. Le troisième mode est l'adsorption dissociative de l'acide acétique en groupements acétate [90–92,94]. Différentes configurations des groupements acétate sur la surface sont proposées selon les auteurs [90,95]. Ces trois modes sont cohérents avec les trois pics d'acide acétique et d'autres COV observés lors de la TPD d'une surface couverte d'acide acétique [96].

En présence d'humidité, l'acide acétique chimisorbé est converti en groupements acétate [91]. Il y a donc moins de modes d'adsorption en condition humide.

I.4.3.d Adsorption du toluène sur TiO₂

Le toluène s'adsorbe sur TiO₂ en condition sèche selon deux modes : une adsorption irréversible par liaison entre les électrons π du cycle aromatique et les atomes de titane, ainsi qu'une adsorption réversible par liaison hydrogène entre le noyau aromatique et les groupements OH de la surface [80]. Les valeurs de q_m de ces modes varient avec l'hydroxylation de la surface. Pour l'adsorption réversible, elle est de $0,9 \text{ nm}^{-2}$ ($1,5 \text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$) pour une surface très peu hydroxylée à $1,8 \text{ nm}^{-2}$ ($3,0 \text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$) pour une surface totalement hydroxylée. Pour l'adsorption irréversible, elle est de $0,7 \text{ nm}^{-2}$ ($1,2 \text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$) pour une surface très peu hydroxylée à 0 pour une surface totalement hydroxylée.

L'adsorption du toluène sur TiO₂ a été quantifiée de manière globale en fonction de l'humidité relative [82]. En condition humide, la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration en phase gazeuse pour des concentrations inférieures à 300 ppm. La pente de l'isotherme passe de $2,15 \cdot 10^{-3} \text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{ppm}^{-1}$ sous 0 % d'humidité relative à $8,75 \cdot 10^{-5} \text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{ppm}^{-1}$ sous 58 % d'humidité relative [82].

I.4.3.e Adsorption du décane sur TiO₂

Peu d'informations ont été trouvées dans la littérature sur l'adsorption des alcanes sur TiO₂. L'absence de groupes fonctionnels laisse présumer que ces molécules ne forment pas de liaison chimique avec la surface. Le décane étant une molécule apolaire, on peut s'attendre à des interactions électrostatiques de faible énergie entre ces molécules et la surface. Cependant, les constantes d'adsorption peuvent être relativement élevées du fait de la masse moléculaire de ce COV. L'adsorption d'alcools primaires à quatorze et dix-huit atomes de carbone sur le graphite montre que les chaînes carbonées sont positionnées à plat sur la surface [97]. On peut supposer que le décane s'adsorbe de cette manière sur TiO₂, entraînant une valeur de q_m faible.

1.4.4 Données scientifiques manquantes

Deux champs disciplinaires produisent des recherches sur l'adsorption des COV sur TiO_2 : la science de surface et la photocatalyse. Ils apportent des informations complémentaires sur l'adsorption des COV sur TiO_2 . Il manque cependant d'études qui prennent en compte les deux aspects, c'est-à-dire qui identifient d'abord les modes d'adsorption des COV sur le TiO_2 P25 sous air humide et qui déterminent les paramètres d'adsorption de ces modes, afin d'obtenir des données qualitatives et quantitatives utilisables pour l'oxydation photocatalytique.

1.5 Conclusion du chapitre I

Une étude bibliographique de l'oxydation photocatalytique des COV pour le traitement de l'air intérieur a été réalisée dans ce chapitre. La présentation du contexte scientifique a permis de mettre en évidence plusieurs points qui restent encore mal connus. Ces questionnements concernent d'une part la compréhension des phénomènes physiques et chimiques ayant lieu lors de l'oxydation photocatalytique et d'autre part la maîtrise de l'influence des conditions de fonctionnement d'un système de traitement utilisant ce procédé. Parmi ceux-ci, il a été choisi de s'intéresser à l'influence des conditions du traitement susceptibles de varier dans une utilisation réelle, c'est-à-dire la composition de l'air à traiter (concentrations et multiplicité des COV) d'une part et les conditions opératoires du système (intensité lumineuse et débit) d'autre part. Ceci a permis de construire la problématique de ce travail, puis d'en tirer des objectifs. La démarche suivie pour atteindre ces objectifs en réponse à la problématique est présentée.

1.5.1 Problématique

L'étude bibliographique des travaux existants met en évidence des perspectives de recherches. Tout d'abord, de nombreux travaux sont réalisés à des concentrations peu représentatives de celles de l'air intérieur. Il est donc nécessaire de mener des recherches à des concentrations inférieures à la ppm et en présence d'humidité. Ensuite, avec pour objectif une application du procédé au traitement de l'air intérieur, plusieurs aspects doivent être mieux connus. Ces aspects concernent notamment (1) la production de sous-produits de dégradation, (2) l'influence de COV les uns sur les autres lorsqu'un mélange est dégradé et (3) les phénomènes de transport en phase gazeuse et de mise en contact des COV gazeux avec le photocatalyseur.

L'influence du mélange et celle des paramètres de fonctionnement du procédé sont étudiées ici. La problématique de ce travail est donc : comment relier l'influence des conditions opératoires et de la composition de l'air traité aux phénomènes et aux mécanismes physiques et chimiques correspondants ? Le but étant de mieux comprendre ces influences pour pouvoir améliorer les performances des systèmes de traitement de l'air intérieur par oxydation photocatalytique et pour prédire les variations de ces performances en fonction des conditions.

I.5.2 Objectifs

Pour répondre à la problématique de ce travail, des objectifs ont été fixés. Ces objectifs concernent les aspects scientifiques et les aspects applicatifs de ce travail.

I.5.2.a Objectifs scientifiques

Les objectifs scientifiques de ce travail concernent l'amélioration des connaissances sur les mécanismes physiques et chimiques ayant lieu lors de l'oxydation photocatalytique des COV à l'échelle de la réaction et à l'échelle du système de traitement. Il s'agit donc de :

- Compléter les connaissances existantes sur l'adsorption simple et en mélange des COV sur TiO₂.
- Relier les données d'adsorption aux cinétiques de dégradation des COV en mélange.
- Mettre en évidence l'influence des paramètres de fonctionnement d'un système de traitement sur ses performances.
- Mettre en relation ces influences avec les phénomènes physiques et chimiques, notamment en ce qui concerne le transport de matière et le contact entre la phase gazeuse et le photocatalyseur.

I.5.2.b Objectifs applicatifs

D'un point de vue applicatif, il s'agit d'interpréter les conséquences pratiques des aspects scientifiques étudiés, dans le but de :

- Prédire dans quelle mesure les performances d'un système réel peuvent être affectées par les facteurs extérieurs, en particulier la composition de l'air traité.
- Indiquer comment agir sur les paramètres de fonctionnement d'un système de traitement pour améliorer son efficacité.

I.5.3 Stratégie de recherche

Il est difficile d'étudier simultanément les effets de mélange et les influences des paramètres opératoires. Pour cette raison, ce travail a été décomposé en plusieurs parties. L'influence du mélange sur la dégradation a été étudiée séparément de celle des paramètres opératoires, à l'Ecole des Mines de Douai. Cette étude passe en partie par la caractérisation de l'adsorption des COV sur TiO_2 en utilisant un dispositif dédié. L'influence des paramètres opératoires a, quant à elle, été étudiée à l'Ecole des Mines de Nantes pour un seul COV. Le réacteur dynamique utilisé à l'Ecole des Mines de Nantes permet en effet d'étudier ces paramètres dans des conditions plus réalistes, tandis que le réacteur fermé de grand volume de l'Ecole des Mines de Douai est plus adapté pour l'étude des processus cinétiques de l'oxydation photocatalytique. Dans un troisième temps, la dégradation de plusieurs COV dans le réacteur dynamique a été réalisée pour observer l'influence du mélange dans un réacteur plus proche d'un système de traitement d'air réel. L'organisation de ce document est basée sur la démarche suivie. La présentation des résultats est divisée en trois chapitres.

I.5.3.a Adsorption des COV sur TiO_2

Les informations disponibles dans la littérature sont insuffisantes pour interpréter les perturbations des cinétiques du traitement d'un COV causées par la présence d'autres COV. Une étude de l'adsorption des COV sur TiO_2 est donc d'abord menée. Cette étude est réalisée en prenant en compte les modes d'adsorption et en cherchant à obtenir des données quantitatives sur des modes d'adsorption. Pour chacun des cinq COV sélectionnés, l'adsorption est d'abord étudiée en condition sèche, car cette condition permet une identification des modes d'adsorption plus aisée, et car les modes d'adsorption existant en absence d'humidité sont mieux renseignés dans la littérature. Elle est ensuite étudiée en condition humide afin de disposer de données adaptées à la réalité des phénomènes intervenant lors du traitement de l'air intérieur. Les modes d'adsorption sous air humide sont identifiés par comparaison de la réversibilité de l'adsorption et des paramètres d'adsorption dans les deux conditions hygrométriques.

I.5.3.b Effets du mélange sur la cinétique de dégradation

Le but de ce chapitre est d'interpréter les cinétiques de dégradation en mélange en termes de compétition d'adsorption. La compétition d'adsorption est donc d'abord étudiée pour deux COV afin de tester la validité des données d'adsorption individuelle pour l'adsorption de plusieurs COV. La cinétique de dégradation des cinq COV seuls et en mélanges sont ensuite comparés pour essayer de relier la perturbation des cinétiques en mélange aux données d'adsorption obtenues.

I.5.3.c Influence des paramètres opératoires

Les paramètres opératoires étudiés sont la géométrie du photocatalyseur, l'intensité lumineuse, la vitesse débitante et la concentration des COV. Les effets de la géométrie et de la vitesse sont liés au contact entre l'air et le photocatalyseur. Cette problématique est l'une des interrogations soulevées par les travaux existants. Les effets de l'intensité lumineuse et de la concentration sont mieux connus. Cependant leurs influences sont susceptibles d'être liées à celle de la vitesse. Elles doivent donc être étudiées simultanément à celle-ci.

Effet de la géométrie du photocatalyseur

Dans un réacteur dynamique multi-passages, le débit a deux influences principales: la fréquence de traversée du photocatalyseur et le temps de contact à chaque traversée. L'une des manières qui permet de séparer ces effets est de changer la géométrie du photocatalyseur. En effet, l'influence de la fréquence de traversée est liée à la vitesse moyenne de l'air, tandis que le temps de contact dépend de la vitesse locale [41] de l'air et de la distance sur laquelle l'air est en contact avec le photocatalyseur. Changer la géométrie du matériau photocatalytique permet pour un même débit de faire varier d'une part la distribution de la vitesse locale de l'air sur le photocatalyseur et d'autre part la longueur du contact entre l'air et le photocatalyseur. Ceci permet donc d'étudier l'effet du temps de contact indépendamment de la fréquence de traversée. La première partie de ce chapitre est donc une comparaison des cinétiques de dégradation pour un même débit est des géométries différentes.

Effet des paramètres opératoires

Pour étudier les influences croisées de l'intensité lumineuse, de la vitesse débitante et de la concentration initiale sur l'efficacité du traitement photocatalytique, un plan d'expérience a été utilisé. Les courbes de dégradation obtenues sont traitées pour en extraire les constantes cinétiques apparentes. La variation de ces constantes en fonction des paramètres appliqués est alors étudiée.

Dégradation d'un mélange dans le réacteur dynamique

Les cinq COV étudiés sont dégradés dans le réacteur dynamique. Ces essais permettent de déterminer si les effets du mélange des COV sur la cinétique observés dans le réacteur fermé agité existent dans un réacteur plus proche des systèmes de traitement réels. Ces essais sont également utilisés pour étudier la formation d'intermédiaires réactionnels et la minéralisation du mélange.

Références du chapitre I

- [1] J.D. Miller, Fungi as contaminants in indoor air, Fifth Int. Conf. Indoor Air Qual. Clim. Indoor Air 90 Charact. Indoor Air. 26 (1992) 2163–2172. doi:10.1016/0960-1686(92)90404-9.
- [2] H. Xiaofeng, W. Guosheng, Surface Radon Exhalation Rates of Building Material and Soil Affect on Indoor Air Radon Concentration, Second SREE Conf. Chem. Eng. CCE 2011. 18 (2011) 122–127. doi:10.1016/j.proeng.2011.11.019.
- [3] U. Schlink, A. Thiem, T. Kohajda, M. Richter, K. Strebel, Quantile regression of indoor air concentrations of volatile organic compounds (VOC), Sci. Total Environ. 408 (2010) 3840–3851.
- [4] Indoor Air Facts No.4 Sick Building Syndrome, (1991). http://www.epa.gov/iaq/pdfs/sick_building_factsheet.pdf.
- [5] Site web de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, (n.d.). <http://www.oqai.fr/ModernHomePage.aspx>.
- [6] Décret relatif aux valeurs-guides pour l'air intérieur pour le formaldéhyde et le benzène, 2011. <http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000024909119&fastPos=1&fastReqId=574289698&categorieLien=cid&oldAction=rechTexte>.
- [7] Sous-section 2 : Valeurs-guides pour l'air intérieur, 2011. http://www.legifrance.gouv.fr/affichCode.do?jsessionid=5828B6FA3CE90CA07F8E5A220230B57F.tpdjo17v_3?cidTexte=LEGITEXT000006074220&idSectionTA=LEGISCTA000024913175&dateTexte=20140922&categorieLien=id#LEGISCTA000024913175.
- [8] R. Kostiainen, Volatile organic compounds in the indoor air of normal and sick houses, Atmos. Environ. 29 (1995) 693–702. doi:10.1016/1352-2310(94)00309-9.
- [9] P. Wolkoff, G.D. Nielsen, Organic compounds in indoor air: their relevance for perceived indoor air quality?, Atmos. Environ. 35 (2001) 4407–4417.
- [10] W. Chan, S.-C. Lee, Y. Chen, B. Mak, K. Wong, C.-S. Chan, et al., Indoor air quality in new hotels' guest rooms of the major world factory region, Int. J. Hosp. Manag. 28 (2009) 26–32.
- [11] R.D. Edwards, J. Jurvelin, K. Saarela, M. Jantunen, VOC concentrations measured in personal samples and residential indoor, outdoor and workplace microenvironments in EXPOLIS-Helsinki, Finland, Atmos. Environ. 35 (2001) 4531–4543. doi:10.1016/S1352-2310(01)00230-8.
- [12] K. Sakai, D. Norback, Y. Mi, E. Shibata, M. Kamijima, T. Yamada, et al., A comparison of indoor air pollutants in Japan and Sweden: formaldehyde, nitrogen dioxide, and chlorinated volatile organic compounds, Environ. Res. 94 (2004) 75–85.
- [13] Y.Z. Jinhua Mo, Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review, Atmos. Environ. (2009) 2229–2246.
- [14] G. Vincent, A. Queffeuilou, P.M. Marquaire, O. Zahraa, Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK), J. Photochem. Photobiol. Chem. 191 (2007) 42–50.
- [15] O. Debono, F. Thevenet, P. Gravejat, V. Hequet, C. Raillard, L. Lecoq, et al., Toluene photocatalytic oxidation at ppbv levels: Kinetic investigation and carbon balance determination, Appl. Catal. B Environ. 106 (2011) 600–608.
- [16] O. Debono, F. Thévenet, P. Gravejat, V. Héquet, C. Raillard, L. Le Coq, et al., Gas phase photocatalytic oxidation of decane at ppb levels: Removal kinetics, reaction intermediates and carbon mass balance, J. Photochem. Photobiol. Chem. 258 (2013) 17–29. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.02.022.

- [17] Observatoire de la qualité de l'air intérieur, (n.d.). <http://www.oqai.fr/ModernHomePage.aspx> (accessed August 25, 2014).
- [18] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, X. Guardino, Experimental evaluation of VOC removal efficiency of a coconut shell activated carbon filter for indoor air quality enhancement, *Build. Environ.* 67 (2013) 14–25. doi:10.1016/j.buildenv.2013.05.003.
- [19] H. Matsumoto, M. Shimizu, H. Sato, The contaminant removal efficiency of an air cleaner using the adsorption/desorption effect, 6th Int. Conf. Indoor Air Qual. Vent. Energy Conserv. Build. IAQVEC 2007 Sendai Jpn. 28-31 Oct. 2007. 44 (2009) 1371–1377. doi:10.1016/j.buildenv.2008.09.006.
- [20] M.A. Sidheswaran, H. Destailats, D.P. Sullivan, S. Cohn, W.J. Fisk, Energy efficient indoor VOC air cleaning with activated carbon fiber (ACF) filters, *Int. Workshop Vent. Comf. Health Transp. Veh.* 47 (2012) 357–367. doi:10.1016/j.buildenv.2011.07.002.
- [21] Z. Wang, J. Pei, J.S. Zhang, Experimental investigation of the formaldehyde removal mechanisms in a dynamic botanical filtration system for indoor air purification, *J. Hazard. Mater.* 280 (2014) 235–243. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.07.059.
- [22] A. Kumar, X. Yuan, S. Ergas, J. Dewulf, H. Van Langenhove, Model of a polyethylene microporous hollow-fiber membrane biofilm reactor inoculated with *Pseudomonas putida* strain To1 1A for gaseous toluene removal, *Bioresour Technol.* 101 (2009) 2180–4.
- [23] J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove, Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge, *Chemosphere.* 68 (2007) 1821–1829. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.03.053.
- [24] S. Schmid, M.C. Jecklin, R. Zenobi, Degradation of volatile organic compounds in a non-thermal plasma air purifier, *Chemosphere.* 79 (2010) 124–130. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.01.049.
- [25] L. Sivachandiran, F. Thevenet, P. Gravejat, A. Rousseau, Isopropanol saturated TiO₂ surface regeneration by non-thermal plasma: Influence of air relative humidity, *Chem. Eng. J.* 214 (2013) 17–26. doi:10.1016/j.cej.2012.10.022.
- [26] F. Shiraishi, T. Ishimatsu, Toluene removal from indoor air using a miniaturized photocatalytic air purifier including a preceding adsorption/desorption unit, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 2466–2472. doi:10.1016/j.ces.2009.02.024.
- [27] D.F. Ollis, Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water, *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIC - Chem.* 3 (2000) 405–411. doi:10.1016/S1387-1609(00)01169-5.
- [28] B. Sanchez, M. Sanchez-Munoz, M. Munoz-Vicente, G. Cobas, R. Portela, S. Suarez, et al., Photocatalytic elimination of indoor air biological and chemical pollution in realistic conditions, *Chemosphere.* 87 (2012) 6.
- [29] Y. Paz, Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 448–460.
- [30] R. Konaka, E. Kasahara, W.C. Dunlap, Y. Yamamoto, K.C. Chien, M. Inoue, Irradiation of titanium dioxide generates both singlet oxygen and superoxide anion, *Free Radic. Biol. Med.* 27 (1999) 294–300. doi:10.1016/S0891-5849(99)00050-7.
- [31] T. Daimon, T. Hirakawa, M. Kitazawa, J. Suetake, Y. Nosaka, Formation of singlet molecular oxygen associated with the formation of superoxide radicals in aqueous suspensions of TiO₂ photocatalysts, *Appl. Catal. Gen.* 340 (2008) 169–175. doi:10.1016/j.apcata.2008.02.012.
- [32] M. Hegedüs, A. Dombi, Comparative study of heterogeneous photocatalytic decomposition of tetrachloroethene and trichloroethene in the gas phase, *Spec. Issue Catal. Dehalogenation.* 271 (2004) 177–184. doi:10.1016/j.apcata.2004.02.057.

- [33] O. Debono, Oxydation photocatalytique de composés organiques volatils et suivi de leurs intermédiaires réactionnels : mise en oeuvre de réacteurs fermés statique et dynamique à des concentrations typiques de l'air intérieur, Nantes Angers Le Mans, Ecole doctorale Sciences Pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture, 2011.
- [34] P.-A. Deveau, F. Arzac, P.-X. Thivel, C. Ferronato, F. Delpech, J.-M. Chovelon, et al., Different methods in TiO₂ photodegradation mechanism studies: Gaseous and TiO₂-adsorbed phases, *Sel. Pap. Proc. 5th Eur. Meet. Chem. Ind. Environ. EMChIE 2006 Held Vienna Austria 3-5 May 2006*. 144 (2007) 692–697. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.097.
- [35] C. Raillard, V. Hequet, P. Le Cloirec, J. Legrand, Kinetic study of ketones photocatalytic oxidation in gas phase using TiO₂-containing paper: effect of water vapor, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 163 (2004) 425–431.
- [36] W. Liang, J. Li, Y. Jin, Photo-catalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂/UV, Ag/TiO₂/UV and Ce/TiO₂/UV, *Build. Environ.* 51 (2012) 345–350. doi:10.1016/j.buildenv.2011.12.007.
- [37] F. Thevenet, C. Guillard, A. Rousseau, Acetylene photocatalytic oxidation using continuous flow reactor: Gas phase and adsorbed phase investigation, assessment of the photocatalyst deactivation, *Chem. Eng. J.* 244 (2014) 50–58. doi:10.1016/j.cej.2014.01.038.
- [38] S.O. Hay, T.N. Obee, C. Thibaud-Erkey, The deactivation of photocatalytic based air purifiers by ambient siloxanes, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 435–441.
- [39] A.A. Assadi, A. Bouzaza, D. Wolbert, Photocatalytic oxidation of trimethylamine and isovaleraldehyde in an annular reactor: Influence of the mass transfer and the relative humidity, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 236 (2012) 61–69. doi:10.1016/j.jphotochem.2012.03.020.
- [40] P. Avila, A. Bahamonde, J. Blanco, B. Sanchez, A.I. Cardona, M. Romero, Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds by monolithic titania catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 17 (1998) 75–88.
- [41] H. Destailats, M. Sleiman, D.P. Sullivan, C. Jacquiod, J. Sablayrolles, L. Molins, Key parameters influencing the performance of photocatalytic oxidation (PCO) air purification under realistic indoor conditions, *Heterog. Catal. Electron. Process. Photocatal. Spec. Issue Dedic. Jean-Marie Herrmann*. 128 (2012) 159–170. doi:10.1016/j.apcatb.2012.03.014.
- [42] V. Augugliaro, S. Coluccia, V. Loddo, L. Marchese, G. Martra, L. Palmisano, et al., Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation, *Appl. Catal. B Environ.* 20 (1999) 15–27.
- [43] M. Mehrvar, W.A. Anderson, M. Moo-Young, Preliminary analysis of a tellerette packed-bed photocatalytic reactor, *Adv. Environ. Res.* 6 (2002) 411–418. doi:10.1016/S1093-0191(01)00068-5.
- [44] M. Zhang, T. An, J. Fu, G. Sheng, X. Wang, X. Hu, et al., Photocatalytic degradation of mixed gaseous carbonyl compounds at low level on adsorptive TiO₂/SiO₂ photocatalyst using a fluidized bed reactor, *Chemosphere*. 64 (2006) 423–431.
- [45] W. Choi, J.Y. Ko, H. Park, J.S. Chung, Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone, *Appl. Catal. B Environ.* 31 (2001) 209–220. doi:10.1016/S0926-3373(00)00281-2.
- [46] F. Moulis, J. Krýsa, Photocatalytic degradation of several VOCs (n-hexane, n-butyl acetate and toluene) on TiO₂ layer in a closed-loop reactor, *Sel. Contrib. 7th Eur. Meet. Sol. Chem. Photocatal. Environ. Appl. SPEA 7*. 209 (2013) 153–158. doi:10.1016/j.cattod.2012.10.017.
- [47] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, *Catal. Today*. 24 (1995) 157–164.

- [48] Y. Ohko, D.A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, Autoxidation of Acetaldehyde Initiated by TiO₂ Photocatalysis under Weak UV Illumination, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 2699–2704. doi:10.1021/jp9732524.
- [49] T.N. Obee, Photooxidation of Sub-Parts-per-Million Toluene and Formaldehyde Levels on Titania Using a Glass-Plate Reactor, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 3578–3584. doi:10.1021/es9602713.
- [50] J. Lyu, L. Zhu, C. Burda, Considerations to improve adsorption and photocatalysis of low concentration air pollutants on TiO₂, *Recent Progresses Area Photocatal. Res.* 225 (2014) 24–33. doi:10.1016/j.cattod.2013.10.089.
- [51] W.-K. Jo, S.-H. Shin, Photocatalytic decomposition of mobile-source related pollutants using a continuous-flow reactor, *J. Environ. Sci.* 22 (2010) 460–466.
- [52] M. Sung, S. Kato, F. Kawanami, M. Sudo, Evaluation of an air-cleaning unit having photocatalytic sheets to remove acetaldehyde from indoor air, *Build. Environ.* 45 (2012) 2002–2007.
- [53] C. Raillard, A. Maudhuit, V. Hequet, L. Le Coq, J. Sablayrolles, L. Molins, Use of Experimental Designs to Establish a Kinetic Law for a Gas Phase Photocatalytic Process, *Int. J. Chem. React. Eng.* (2014) 1–10.
- [54] N.T. Nolan, M.K. Seery, S.C. Pillai, Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol–Gel-Synthesized TiO₂ Photocatalysts, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 16151–16157. doi:10.1021/jp904358g.
- [55] Y. Hu, H.-L. Tsai, C.-L. Huang, Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2003) 691–696.
- [56] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases, *J. Catal.* 203 (2001) 82–86. doi:10.1006/jcat.2001.3316.
- [57] T. Ohno, K. Tokieda, S. Higashida, M. Matsumura, Synergism between rutile and anatase TiO₂ particles in photocatalytic oxidation of naphthalene, *Appl. Catal. Gen.* 244 (2003) 383–391. doi:10.1016/S0926-860X(02)00610-5.
- [58] K.-P. Yu, G.W.M. Lee, W.-M. Huang, C. Wu, S. Yang, The correlation between photocatalytic oxidation performance and chemical/physical properties of indoor volatile organic compounds, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 11.
- [59] C.H. Ao, S.C. Lee, J.Z. Yu, J.H. Xu, Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂: effects on the presences of NO, SO₂ and VOCs, *Appl. Catal. B Environ.* 54 (2004) 41–50.
- [60] A.K. Boulamanti, C.J. Philippopoulos, Photocatalytic degradation of C5-C7 alkanes in the gas-phase, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 3168–3174.
- [61] Y. Luo, D.F. Ollis, Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene and Toluene Mixtures in Air: Kinetic Promotion and Inhibition, Time-Dependent Catalyst Activity, *J. Catal.* 163 (1996) 1–11.
- [62] V. Puddu, H. Choi, D.D. Dionysiou, G. Li Puma, TiO₂ photocatalyst for indoor air remediation: Influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation, *Appl. Catal. B Environ.* 94 (2010) 211–218.
- [63] D. Vildozo, R. Portela, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, Photocatalytic oxidation of 2-propanol/toluene binary mixtures at indoor air concentration levels, *Appl. Catal. B Environ.* 107 (2011) 347–354.
- [64] J. Shang, Y. Du, Z. Xu, Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over TiO₂, *Chemosphere.* 46 (2002) 93–99. doi:10.1016/S0045-6535(01)00115-1.
- [65] W. Chen, J.S. Zhang, UV-PCO device for indoor VOCs removal: Investigation on multiple compounds effect, *Build. Environ.* 43 (2008) 246–252.

- [66] C.S. Turchi, D.F. Ollis, Mixed reactant photocatalysis: Intermediates and mutual rate inhibition, *J. Catal.* 119 (1989) 483–496. doi:10.1016/0021-9517(89)90176-0.
- [67] M.E. Zorn, S.O. Hay, M.A. Anderson, Effect of molecular functionality on the photocatalytic oxidation of gas-phase mixtures, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 420–427.
- [68] L. Zhong, F. Haghghat, P. Blondeau, J. Kozinski, Modeling and physical interpretation of photocatalytic oxidation efficiency in indoor air applications, *Build. Environ.* 45 (2010) 2689–2697.
- [69] F. Pieri, A. Katsoyiannis, T. Martellini, D. Hughes, K.C. Jones, A. Cincinelli, Occurrence of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in indoor air samples (UK and Italy) and their isotopic characterization, *Environ. Int.* 59 (2013) 363–371. doi:10.1016/j.envint.2013.06.006.
- [70] L. Sivachandiran, F. Thevenet, P. Gravejat, A. Rousseau, Investigation of NO and NO₂ adsorption mechanisms on TiO₂ at room temperature, *Appl. Catal. B Environ.* 142–143 (2013) 196–204. doi:10.1016/j.apcatb.2013.04.073.
- [71] N. Abbas, M. Hussain, N. Russo, G. Saracco, Studies on the activity and deactivation of novel optimized TiO₂ nanoparticles for the abatement of VOCs, *Chem. Eng. J.* 175 (2011) 330–340. doi:10.1016/j.cej.2011.09.115.
- [72] R.J. Cvetanović, Y. Amenomiya, Application of a Temperature-Programmed Desorption Technique to Catalyst Studies, in: H.P. and P.B.W. D.D. Eley (Ed.), *Adv. Catal., Academic Press, 1967: pp. 103–149.* <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360056408606860>.
- [73] M.A. Henderson, A surface science perspective on photocatalysis, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011) 185–297. doi:10.1016/j.surfrep.2011.01.001.
- [74] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* (2003) 53–229.
- [75] R.M. Alberici, W.F. Jardim, Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide, *Appl. Catal. B Environ.* 14 (1997) 55–68.
- [76] I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 98 (1996) 79–86.
- [77] J.M. Coronado, M.E. Zorn, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, Photocatalytic oxidation of ketones in the gas phase over TiO₂ thin films: a kinetic study on the influence of water vapor, *Appl. Catal. B Environ.* 43 (2003) 329–344. doi:10.1016/S0926-3373(03)00022-5.
- [78] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* (1918) 1361–1403.
- [79] T. Chafik, O. Dulaurent, J.L. Gass, D. Bianchi, Heat of Adsorption of Carbon Monoxide on a Pt/Rh/CeO₂/Al₂O₃ Three-Way Catalyst Using in-Situ Infrared Spectroscopy at High Temperatures, *J. Catal.* 179 (1998) 503–514. doi:10.1006/jcat.1998.2245.
- [80] M. Nagao, Y. Suda, Adsorption of Benzene, Toluene, and Chlorobenzene on Titanium Dioxide, *Langmuir.* (1989) 42–47.
- [81] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [82] K. Demeestere, J. Dewulf, H.V. Langenhove, B. Sercu, Gas-solid adsorption of selected volatile organic compounds on titanium dioxide Degussa P25, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 13.
- [83] S.G. Ramalingam, L. Hamon, P. Pré, S. Giraudet, L.L. Coq, P.L. Cloirec, Global statistical predictor model for characteristic adsorption energy of organic vapors–solid interaction: Use in dynamic process simulation, *J. Colloid Interface Sci.* 377 (2012) 375–378.

- [84] P.A. Redhead, Thermal desorption of gases, *Vacuum*. 12 (1962) 203–211. doi:10.1016/0042-207X(62)90978-8.
- [85] J.M. Kanervo, T.J. Keskitalo, R.I. Slioor, A.O.I. Krause, Temperature-programmed desorption as a tool to extract quantitative kinetic or energetic information for porous catalysts, *J. Catal.* 238 (2006) 382–393.
- [86] J. Raskó, T. Kecskés, J. Kiss, Adsorption and reaction of formaldehyde on TiO₂-supported Rh catalysts studied by FTIR and mass spectrometry, *J. Catal.* 226 (2004) 183–191. doi:10.1016/j.jcat.2004.05.024.
- [87] H. Liu, M. Zhao, Y. Lei, C. Pan, W. Xiao, Formaldehyde on TiO₂ anatase (1 0 1): A DFT study, *Comput. Mater. Sci.* 51 (2012) 389–395. doi:10.1016/j.commatsci.2011.07.048.
- [88] J. Rasko, J. Kiss, Adsorption and surface reactions of acetaldehyde on TiO₂, CeO₂ and Al₂O₃, *Appl. Catal. Gen.* 287 (2005) 252–260.
- [89] M. Singh, N. Zhou, D.K. Paul, K.J. Klabunde, IR spectral evidence of aldol condensation: Acetaldehyde adsorption over TiO₂ surface, *J. Catal.* 260 (2008) 371–379.
- [90] L.-F. Liao, C.-F. Lien, J.-L. Lin, FTIR study of adsorption and photoreactions of acetic acid on TiO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 3831–3837.
- [91] M.J. Backes, A.C. Lukaski, D.S. Muggli, Active sites and effects of H₂O and temperature on the photocatalytic oxidation of ¹³C-acetic acid on TiO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 61 (2005) 21–35. doi:10.1016/j.apcatb.2005.03.012.
- [92] M.A. Hasan, M.I. Zaki, L. Pasupulety, Oxide-catalyzed conversion of acetic acid into acetone: an FTIR spectroscopic investigation, *Appl. Catal. Gen.* 243 (2003) 81–92. doi:10.1016/S0926-860X(02)00539-2.
- [93] C. Wang, H. Groenzin, M.J. Shultz, Comparative Study of Acetic Acid, Methanol, and Water Adsorbed on Anatase TiO₂ Probed by Sum Frequency Generation Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9736–9744. doi:10.1021/ja051996m.
- [94] K.S. Kim, M.A. Barteau, Structure and composition requirements for deoxygenation, dehydration, and ketonization reactions of carboxylic acids on TiO₂(001) single-crystal surfaces, *J. Catal.* 125 (1990) 353–375.
- [95] P.R. McGill, H. Idriss, DFT study of carboxylic acids modes of adsorption on rutile TiO₂(0 1 1) surfaces, *Surf. Sci.* 602 (2008) 3688–3695. doi:10.1016/j.susc.2008.10.010.
- [96] K.S. Kim, M.A. Barteau, Pathways for Carboxylic Acid Decomposition on TiO₂, *Langmuir*. 4 (1988) 945 – 953.
- [97] N. Elbel, W. Roth, E. Gunther, H. Von Seggern, STM imaging of coadsorption phenomena and molecular dynamics in mixed alcanol monolayers, *Surf. Sci.* 303 (1994) 424–432.

Chapitre II : Matériel et méthodes

Table des matières du chapitre II

Chapitre II : Matériel et méthodes.....	59
II.1 Introduction	60
II.2 Matériel et méthodes pour l'étude de l'adsorption des COV sur TiO ₂ P25 (Mines Douai)	60
II.2.1 Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption des COV sur TiO ₂ P25.....	60
II.2.2 Méthodologie	80
II.3 Matériel et méthodes pour l'adsorption sur média photocatalytique (Mines Nantes) ...	84
II.3.1 Méthodologie	84
II.3.2 Dispositif expérimental.....	85
II.4 Matériel et méthodes pour la dégradation sur P25 (Mines Douai)	88
II.4.1 Dispositif expérimental.....	88
II.4.2 Méthodologie	90
II.5 Matériel et méthodes pour l'étude de la dégradation des COV sur le média photocatalytique (Mines Nantes)	91
II.5.1 Dispositif expérimental.....	91
II.5.2 Méthodologie	103
II.6 Conclusion du chapitre II	105

II.1 Introduction

Ce chapitre présente les dispositifs expérimentaux et les méthodes mis en œuvre pour atteindre les objectifs fixés. La stratégie choisie à cette fin comprend l'étude de plusieurs aspects qui correspondent aux trois chapitres de présentation des résultats et aux parties en lesquelles ces chapitres sont subdivisés. Les dispositifs et méthodes utilisés sont développés en fonction des informations recherchées.

Une partie des essais est menée au laboratoire de réactivité du département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) de l'Ecole des Mines de Douai. L'autre partie l'est au Département Systèmes Energétiques et Environnement (DSEE) de l'Ecole des Mines de Nantes. Pour correspondre à la structure globale de ce document, ainsi qu'à la stratégie de recherche suivie, les matériels et méthodes utilisés sont regroupés non pas par laboratoire mais de manière thématique. Les dispositifs expérimentaux et les méthodes dédiés à la caractérisation de l'adsorption des COV sur les matériaux photocatalytiques employés (Mines Douai et Mines Nantes) sont d'abord présentés. Les dispositifs expérimentaux et les méthodes permettant l'étude des différents aspects de l'oxydation photocatalytique avec les deux types de réacteurs (Mines Douai et Mines Nantes) sont ensuite détaillés.

II.2 Matériel et méthodes pour l'étude de l'adsorption des COV sur TiO₂ P25 (Mines Douai)

L'étude de l'adsorption des COV sur le TiO₂ P25 a été réalisée à l'Ecole des Mines de Douai, dans le laboratoire de réactivité du département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE). Un dispositif expérimental a été mis en place spécifiquement pour cette étude.

II.2.1 Dispositif expérimental pour l'étude de l'adsorption des COV sur TiO₂ P25

II.2.1.a Ensemble du dispositif

Les essais d'adsorption et de désorption des COV sur TiO₂ sont réalisés sous écoulement. Les essais d'adsorption sous écoulement présentent l'avantage de maintenir constante la concentration pendant toute l'adsorption, contrairement aux adsorptions en réacteur statique où la concentration est plus élevée en début qu'en fin d'adsorption. Le dispositif expérimental consiste donc en un réacteur à lit fixe alimenté par un banc de génération d'air chargé en COV et dont la sortie est connectée à des systèmes analytiques. La Figure 12 présente un schéma général du dispositif. Ce dispositif est réalisé principalement en tubes et en éléments *Swagelok* en acier inoxydable 316, d'un diamètre extérieur d'un quart de pouce. Une partie des tubes est en PTFE, pour assurer une certaine souplesse entre les différentes parties du montage.

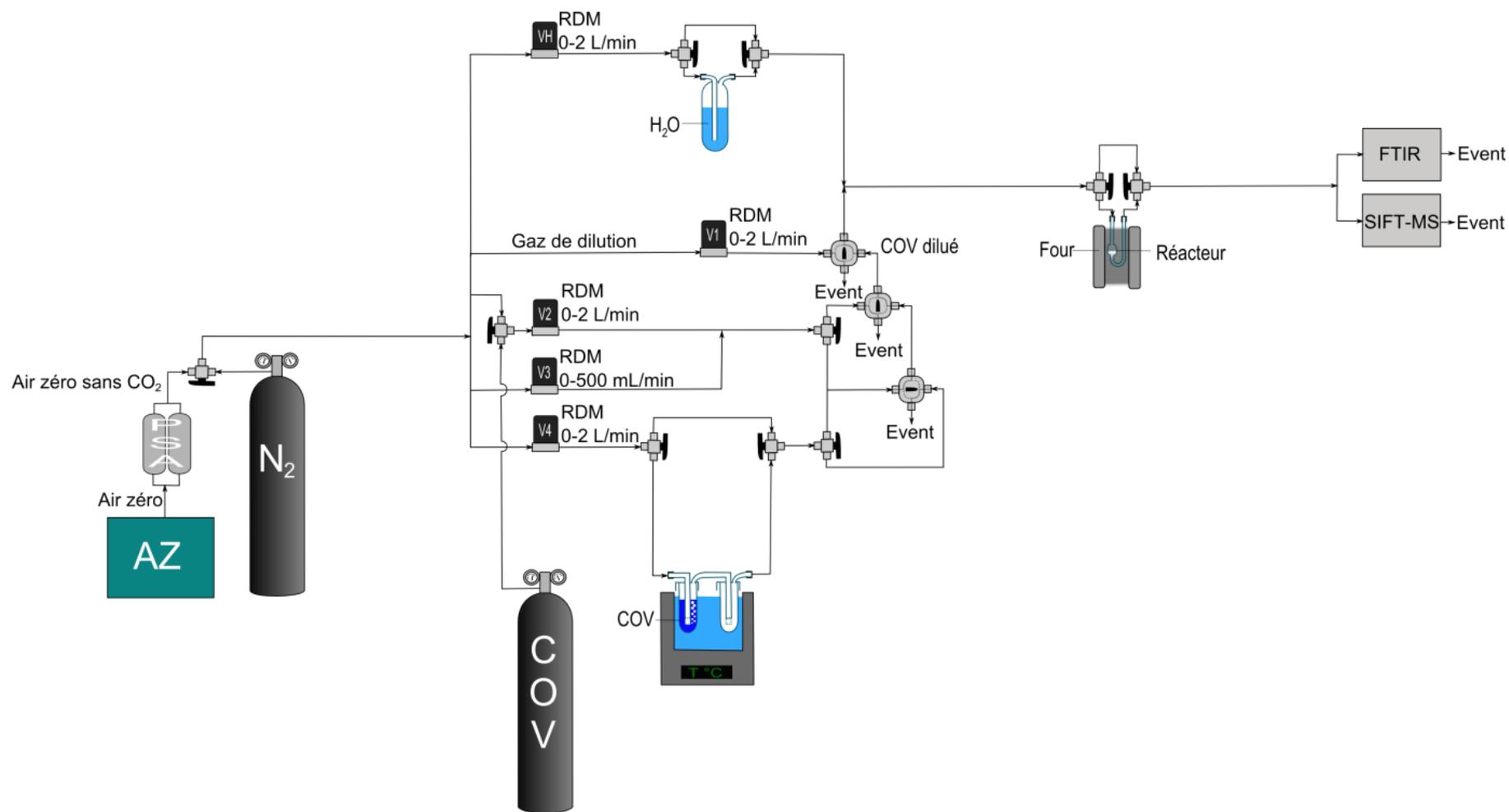


Figure 12 : Dispositif expérimental développé et validé à l'École des Mines de Douai pour les études de l'adsorption des COV sur TiO₂ P25, sous 0% et 50% d'humidité relative

II.2.1.b Génération des COV

Le banc de génération permet de produire un flux d'air chargé en COV, avec une concentration en COV, une humidité relative et un débit contrôlés. La génération est réalisée par dilution de vapeurs concentrées de COV dans de l'air ou du diazote. Pour les phases de désorption, l'air ou l'azote sont utilisés sans ajout de COV.

Air de dilution pour la génération des COV

L'air utilisé pour la dilution des COV ou pour la désorption est préalablement traité par plusieurs systèmes. Un compresseur délivre à tout le laboratoire de l'air prélevé à l'extérieur du bâtiment. Ce compresseur est équipé d'un sécheur, d'un déshuileur et d'un filtre à particules. L'air comprimé contient les gaz présents dans l'air à l'extérieur du bâtiment, dont des COV, de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone. Pour maîtriser la composition en COV du mélange généré, l'air comprimé est traité par un générateur *Claind AZ 2020*. Celui-ci permet d'éliminer les COV présents dans l'air par oxydation des COV sur un catalyseur Platine-Palladium à 250 °C, pour atteindre une qualité « air zéro » correspondant à une concentration totale en COV inférieure à 100 ppt. L'air atmosphérique contient environ 400 ppm de CO₂. Cette concentration doit être abaissée pour pouvoir détecter le CO₂ formé lors des essais menés pour l'étude de l'adsorption et de l'oxydation photocatalytique des COV. L'air zéro traverse donc un épurateur *Parker-Balston 75-52*. Cet épurateur utilise un procédé d'adsorption par variation de pression (PSA) pour extraire le CO₂ de l'air. Ce système de séparation est basé sur l'adsorption du CO₂ sous pression sur un matériau. Deux cartouches d'adsorbant sont utilisées alternativement. Pendant que l'une est sous une pression élevée pour adsorber le CO₂, la deuxième est remise sous pression atmosphérique pour provoquer la désorption du CO₂ hors du circuit. La concentration en CO₂ en sortie du système est inférieure à 10 ppb. Cette teneur a été mesurée par spectrométrie infrarouge. Afin de pouvoir choisir l'humidité relative lors de l'adsorption, l'air de dilution est séché puis éventuellement ré-humidifié. L'épurateur PSA permet également de sécher l'air pour atteindre une concentration en vapeur d'eau correspondant à un point de rosée de -73 °C.

Les désorptions programmées en température (TPD) nécessitent un chauffage du réacteur d'adsorption. Lors de ces étapes, l'air de dilution/désorption doit être remplacé par du diazote pour limiter les réactions d'oxydation. Le diazote utilisé provient de bouteilles Air Liquide Alphagaz-2 dont la concentration en eau est inférieure à 0,5 ppm, tandis que les concentrations en dioxygène, dioxyde de carbone et COV sont inférieures à 0,1 ppm.

COV concentrés alimentant le banc de dilution

Pour le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide acétique et le toluène, les vapeurs concentrées de COV utilisées proviennent de bouteilles certifiées. Dans le cas de l'acétaldéhyde, de l'acide acétique et du toluène, ces bouteilles sont fournies par *Prax'Air*. Elles contiennent chacune un mélange du COV gazeux et de diazote à une pression de 150 bars. Leurs concentrations en COV sont certifiées par le fournisseur avec une incertitude de

2 %. Les concentrations de ces bouteilles sont données dans le Tableau 4. Dans le cas du formaldéhyde, deux bouteilles sont utilisées. Ces bouteilles ayant passé la date de stabilité indiquée par les fabricants, les concentrations générées à l'aide de ces bouteilles ont été vérifiées par préconcentration sur un support adapté suivi d'une désorption chimique et d'une analyse par HPLC/UV. Ceci est détaillé plus loin.

COV	Concentration (ppm)	Pression (bar)	Gaz de remplissage
Acétaldéhyde	518 ± 10	150	N ₂
Acide acétique	106 ± 2	150	N ₂
Toluène	509 ± 10	150	N ₂

Tableau 4 : Caractéristiques des bouteilles des COV certifiées utilisées pour la génération de l'air chargé en COV pour le réacteur fermé agité

La faible volatilité du décane ne permet pas de préparer de bouteilles à de telles pressions et concentrations. La vapeur de décane est donc générée à partir de décane liquide avec un saturateur. L'air de dilution barbotte dans du décane liquide et se charge en vapeur de décane. La pression partielle de décane en sortie du saturateur est égale à la pression de vapeur saturante qui correspond à la température du décane liquide. Un cryothermostat *Huber Ministat 230* permet d'ajuster cette température. La plage de fonctionnement du cryothermostat s'étale de -40 °C à 200 °C. Ici, en fonction de la concentration souhaitée, la température est fixée entre -20 °C et 10 °C. En effet, la température de fusion du décane est de -29,6°C [1]. Une fiole de garde est placée après le saturateur pour piéger les gouttelettes de décane éventuellement entraînées dans le flux d'air. Cette fiole de garde est placée dans le cryothermostat avec le saturateur. Ceci permet de condenser le surplus de décane en cas de sursaturation. La concentration en sortie de ce système de génération est calculée d'après la relation de Clausius-Clapeyron (Équation 31). Celle-ci permet de calculer la pression saturante P_{sat} [Pa] à l'équilibre liquide-vapeur pour une température T [K] donnée entre le point triple et le point critique.

$$P_{sat}(T) = P_{ref} \cdot e^{\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right)} \quad \text{Équation 31}$$

Cette relation fait intervenir trois paramètres : P_{ref} , T_{ref} et ΔH_{vap} caractéristiques du corps pur. La pression et la température de référence, respectivement P_{ref} [Pa] et T_{ref} [K], sont celles d'un point connu de la courbe $P_{sat} = f(T)$. Il peut s'agir, par exemple, du point triple, du point d'ébullition à la pression atmosphérique, ou du point critique. ΔH_{vap} [J/mol] est l'enthalpie molaire de la transition liquide-vapeur à la température T . En introduisant la pression atmosphérique P_0 [Pa] pour adimensionner les pressions, l'Équation 31 peut être réécrite comme suit :

$$\ln \left(\frac{P_{sat}}{P_0} \right) = \ln \left(\frac{P_{ref}}{P_0} \right) + \frac{\Delta H_{vap}}{R \cdot T_{ref}} - \frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{1}{T} \quad \text{Équation 32}$$

Si ΔH_{vap} est constante sur la plage de température sur laquelle on travaille, l'Équation 32 est une relation linéaire entre $\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right)$ et $\frac{1}{T}$. Les valeurs de P_{sat} et T pour le point d'ébullition, le point critique et cinq pressions de vapeurs ont été relevées dans un Handbook [1]. Elles sont données dans le Tableau 5.

P (Pa)	T (°C)	ln (P/P₀)	1/T (K⁻¹)
1,01E+05	174,5	0,00	2,23E-03
1,01E+05	174,15	0,00	2,24E-03
2,11E+06	344,55	3,04	1,62E-03
10	-10,6	-9,22	3,81E-03
100	16,7	-6,92	3,45E-03
1000	52,3	-4,62	3,07E-03
10000	101,1	-2,32	2,67E-03
100000	173,7	-0,01	2,24E-03

Tableau 5 : Pressions de vapeur saturante du décane à différentes températures, d'après [1]

La grandeur $\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_0}\right)$ a donc été tracée en fonction de $\frac{1}{T}$ afin de pouvoir calculer par interpolation la pression de vapeur en décane générée à la température du cryothermostat. La courbe est donnée en Figure 13. L'enthalpie de vaporisation varie avec la température. La courbe a donc été ajustée avec un polynôme du second ordre. Elle permet ainsi de calculer pour une température donnée du cryothermostat, la pression partielle en décane en sortie du saturateur. En supposant que la pression totale dans cette partie du dispositif expérimental est proche de la pression atmosphérique, la concentration en décane est calculée en ppm. La gamme de température utilisée permet de générer des concentrations allant de 39 ppm à 590 ppm.

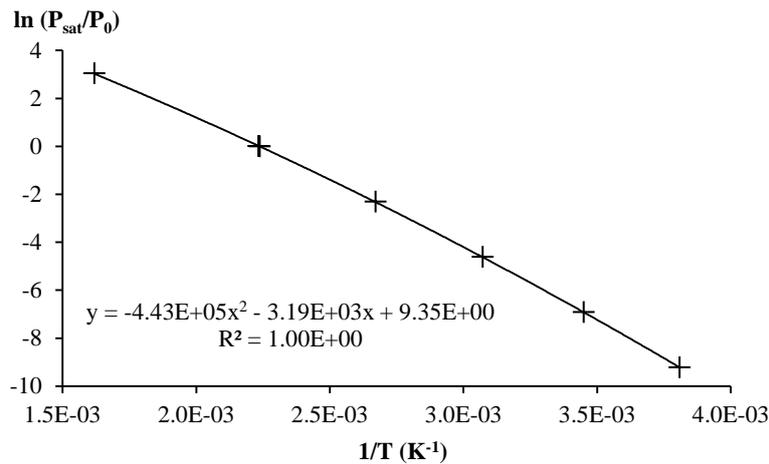


Figure 13 : Courbe d'interpolation de la pression saturante en décane en fonction de la température, d'après [1]

Système de dilution des COV pour la génération des COV

L'oxydation photocatalytique des COV est réalisée à des concentrations initiales de l'ordre de la ppm. En revanche, pour étudier l'adsorption des COV sur TiO_2 , les essais doivent être menés à des concentrations de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de ppm. Ces concentrations plus hautes sont en effet nécessaires, d'une part pour permettre l'adsorption de quantités de COV détectables, et d'autre part pour pouvoir extraire les paramètres q_m et K des isothermes. Le banc de dilution construit pour le dispositif d'adsorption a donc été conçu pour générer ces hautes concentrations.

La dilution des COV est effectuée par mélange des flux de COV gazeux concentrés et d'air zéro de dilution. La concentration et le débit du flux gazeux entrant dans le réacteur sont ajustés en imposant les débits dans les différentes voies du banc de génération. Ces débits sont fixés par des régulateurs de débit massique (RDM) MKS. La Figure 12 montre que le banc de génération permet de multiples configurations de dilution. Le Tableau 6 montre les concentrations maximales et minimales qui peuvent être produites avec ce banc de dilution avec un débit total inférieur à $1 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$.

COV	Air sec (0 % RH)		Air humide (50 % RH)	
	C_{\min} (ppm)	C_{\max} (ppm)	C_{\min} (ppm)	C_{\max} (ppm)
Formaldéhyde	5	81	5	41
Acétaldéhyde	31	518	31	259
Acide acétique	6	107	6	54
Toluène	31	509	31	255
Décane	2	586	2	293

Tableau 6 : Plages de concentrations pouvant être produites avec le banc de génération associé au réacteur fermé agité

Des vannes trois voies et quatre voies à boisseau sphérique permettent d'opérer des variations de concentration rapides en réunissant ou en divisant des flux d'air chargés ou non en COV. En effet, pour réaliser les courbes de percée et de mélange, les paliers de concentration doivent être effectués de manière suffisamment rapide et reproductible. Les vannes trois voies peuvent être utilisées en configuration « entrée commune » ou en configuration « sortie commune ». Les vannes quatre voies possèdent deux entrées et deux sorties. Les entrées et sorties sont reliées deux à deux. Une rotation de la poignée entraîne l'interversion des connections de ces entrées et sorties. Le fonctionnement et l'utilisation de ces vannes sont décrits sur la Figure 14. Ce type de vannes permet donc de ne pas arrêter l'écoulement de l'entrée qui n'est pas reliée à la sortie utilisée. Lors du passage d'un air « sans COV » à un air « avec COV », ou lors du passage d'une concentration à une autre, il est ainsi possible de préparer à l'avance un flux avec la concentration voulue et de l'orienter vers le réacteur que lorsque sa concentration s'est stabilisée. Une de ces vannes quatre-voies sert de sélection entre l'air chargé en COV issu des RDM notés V2 à V4 sur la Figure 12 et l'air de dilution seul issu du RDM noté V1.

Vannes 3 voies
(configuration entrée commune)



Vannes 3 voies
(configuration sortie commune)



Vannes 4 voies

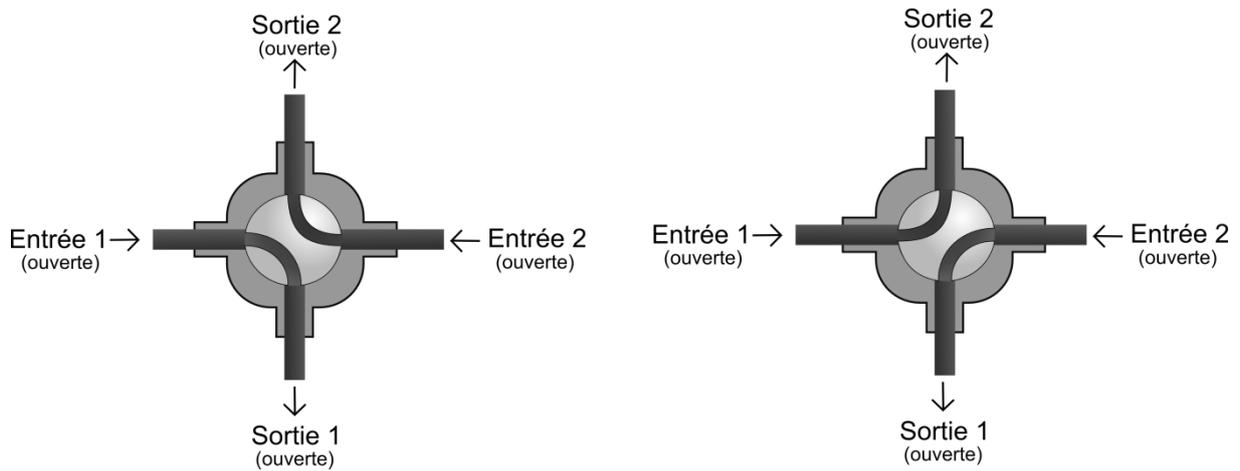


Figure 14 : Schéma d'utilisation des vannes 3 voies et 4 voies

Ajustement de l'humidité relative pour la génération des COV

L'humidité relative dans le réacteur est fixée en ajoutant de l'air saturé en vapeur d'eau au mélange gazeux. Une partie de l'air de dilution est chargée en humidité par barbotage dans un saturateur (Figure 12). L'eau du saturateur étant à la température du laboratoire, l'air en sortie du saturateur est à 100 % d'humidité relative. Comme montré sur la Figure 12, l'ajout de l'air humide au flux généré est fait après la sélection « avec COV » / « sans COV ». Le saturateur peut être contourné par un bypass, ce qui permet d'utiliser cette voie comme un complément de dilution.

II.2.1.c Réacteur d'adsorption sur TiO₂ seul

Le réacteur d'adsorption est représenté sur la Figure 15. Son volume est de 4 ml. Il s'agit d'un tube en quartz en forme de « U », possédant une partie renflée sur l'une de ses sections droites. Les diamètres internes et externes des tubes sont respectivement de 4 et 6 mm. La partie renflée du réacteur accueille le lit de TiO₂. Le volume de cette partie est de 2 mL. Son diamètre interne et sa longueur sont de 15 mm et 30 mm. Le lit de TiO₂ est épais de quelques millimètres. La masse de TiO₂ typiquement utilisée est de 80 mg. Cette quantité peut être adaptée en fonction des capacités d'adsorption du COV étudié. Elle ne peut néanmoins pas être inférieure à 20 mg afin de couvrir toute la section du réacteur. Pour éviter l'apparition d'un gradient de concentration dans le lit [2,3], l'épaisseur doit être la plus petite possible. L'épaisseur typique du lit est de deux millimètres.

L'entrée et la sortie du réacteur sont reliées au reste du dispositif par des raccords Ultra Torr. Ces raccords assurent l'étanchéité de la liaison par des joints toriques placés autour du tube en quartz et comprimés verticalement pour exercer une pression radiale sur le tube.

Un four tubulaire *Nabertherm P330* peut être placé autour du réacteur. Il permet de chauffer le réacteur avec une vitesse de chauffe contrôlée. La température du lit d'adsorbant est mesurée grâce à un thermocouple de type K placé dans le réacteur. Puisque la partie sensible d'un thermocouple est la soudure à son extrémité, le thermocouple est placé de sorte que son extrémité soit située au centre du lit de TiO₂.

Un tube et deux vannes trois-voies permettent de contourner le réacteur. Ce by-pass est notamment utilisé lors des courbes de mélange des essais d'adsorption et de désorption et lors de l'étalonnage des instruments analytiques.

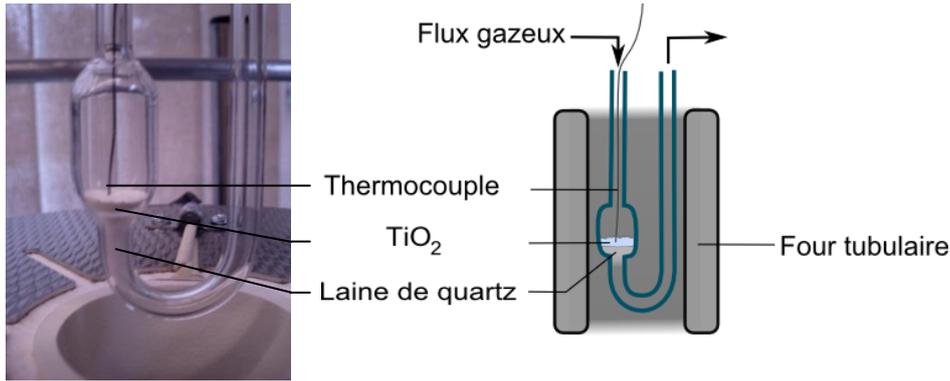


Figure 15 : Réacteur d'adsorption

Mise en œuvre du photocatalyseur P25

Le TiO₂ P25 utilisé est fourni directement par *Aerosil*, le fabricant du TiO₂ P25 *Degussa*. Il se présente sous forme pulvérulente de granulométrie fine. Un profilomètre laser a été utilisé pour réaliser la cartographie d'un échantillon de cette poudre posé sur une surface lisse. L'image tridimensionnelle obtenue a permis d'évaluer le diamètre moyen des particules de TiO₂ à 10 μm . Le photocatalyseur a d'abord été utilisé tel que fourni par le fournisseur, mais la compacité du lit due à cette granulométrie entraîne une perte de charge à la traversée du réacteur suffisamment importante pour perturber le fonctionnement des RDM.

De manière à limiter les pertes de charge, les particules de TiO₂ ont été agglomérées afin de trouver un compromis permettant le passage des gaz et leur diffusion vers chaque particule de TiO₂. Pour ce faire, le TiO₂ commercial a d'abord été pressé entre deux feuilles de papier, à l'aide d'un étai. Ce compactage a formé un disque de TiO₂ de quelques millimètres d'épaisseur. Ce disque est ensuite désagréé en granulats de tailles variées. Ceux-ci sont tamisés pour en isoler la gamme de taille souhaitée. Pour augmenter la quantité de cette fraction granulométrique, les granulats restant sur le tamis supérieur ont été brisés en morceaux plus petits - sans pour autant les extruder à travers la toile du tamis. Trois gammes de taille ont été testées sur le dispositif d'adsorption. Comme la poudre fine, la gamme de taille de grains 100 - 200 μm induit une forte perte de charge par compaction du lit. La gamme 1000 - 2000 μm forme, au contraire, un lit trop aéré. La conséquence est une déformation des courbes de percée du fait de la diffusion des gaz dans les granulats. La gamme de taille 200 - 500 μm a été testée et retenue car elle ne provoque pas les effets indésirables suscités. Il a été vérifié que la surface spécifique du TiO₂ tamisé est la même que celle du TiO₂ commercial : $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$.

II.2.1.d Instrumentation analytique

Deux outils analytiques permettent l'analyse des gaz sortant du réacteur d'adsorption. La concentration en COV est systématiquement mesurée par un spectromètre de masse SIFT. Cette mesure peut être complétée par celle de CO₂ et du CO grâce à un spectromètre infrarouge. En plus de ces deux analyseurs, l'humidité relative et les débits de gaz sont vérifiés en sortie du réacteur. L'humidité relative est mesurée ponctuellement lors de chaque manipulation avec une sonde de marque *Testo*, ce qui permet de s'assurer que les essais sont bien réalisés dans les conditions d'humidité annoncées. L'incertitude sur cette mesure est de 1%. Le débit en sortie du réacteur est contrôlé avec un débitmètre Bios Drycal de gamme 0 - 5 L/min. Ceci permet de vérifier l'absence de fuites en entrée et en sortie du réacteur, ainsi que de disposer de valeurs du débit fiables pour les calculs des quantités adsorbées et désorbées.

Spectromètre de masse SIFT : principe

La technologie de spectrométrie de masse *Selected Ion Flow Tube* (SIFT) repose sur une ionisation chimique des molécules par réaction avec un ion choisi parmi trois précurseurs possibles. En effet, une décharge plasma dans de l'air humide génère un ensemble d'ions conduisant principalement à la formation de trois précurseurs d'ionisation : les ions H₃O⁺, NO⁺ et O₂⁺. Un premier quadripôle permet de sélectionner l'un de ces trois précurseurs. Les réactions entre celui-ci et la molécule analysée conduisent à l'ionisation de cette dernière. Un second quadripôle sépare les molécules ionisées qui sont quantifiées par un détecteur. Les principales réactions pour chacun des précurseurs sont données dans le Tableau 7. La Figure 16 montre le principe de cet outil analytique en détaillant les ions formés pour une ionisation par l'ion H₃O⁺ et pour une molécule analysée X, de masse M. Les réactions d'ionisation ont lieu dans un tube parcouru par un flux d'hélium, ce qui permet de contrôler la durée de ces réactions.

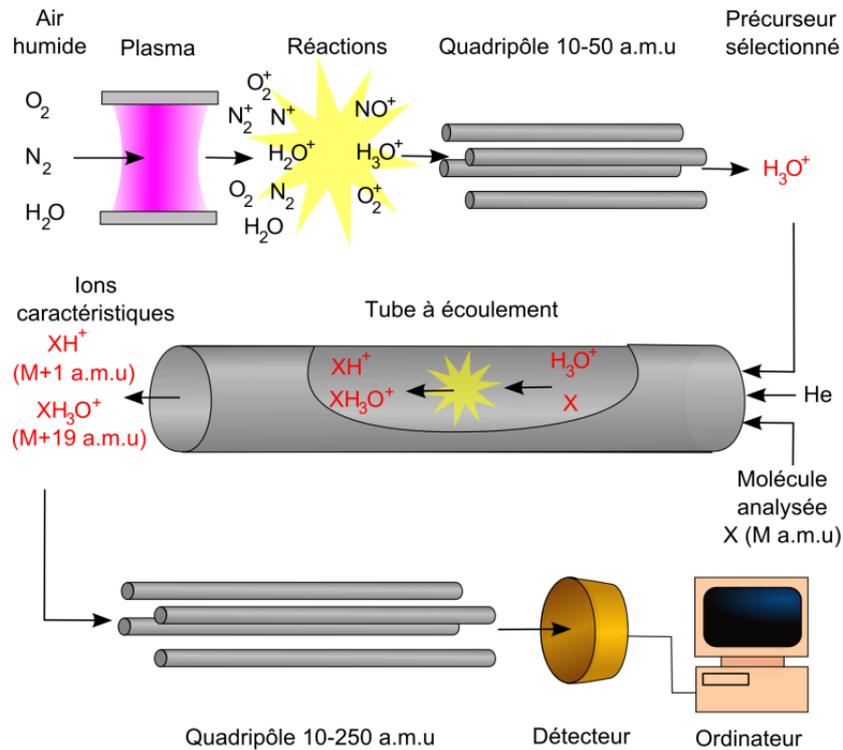


Figure 16 : Schéma de principe du spectromètre de masse SIFT, avec les ions formés dans le cas de l'ionisation avec le précurseur H_3O^+

Précurseur	Réaction	Masse formée (a.m.u)
H_3O^+	addition de H^+	$M + 1$
H_3O^+	addition de H_3O^+	$M + 19$
NO^+	addition de NO^+	$M + 30$
NO^+	transfert de charge	M
NO^+	arrachement d' H^+	$M - 1$
O_2^+	transfert de charge	M
O_2^+	Fragmentation	M'

Tableau 7 : Principales réactions d'ionisation du spectromètre de masse SIFT et masses formées pour une molécule de masse M , en unité de masse atomique (a.m.u)

Les molécules analysées sont ionisées alternativement par les trois précurseurs. Chacun des précurseurs peut conduire à une ou plusieurs réactions d'ionisation. Le mode *Full Scan* consiste à réaliser un spectre complet des ions formés par le mélange analysé avec chacun des trois précurseurs. Ce spectre peut être tracé avec une résolution en masse de 1 a.m.u ou de 0,1 a.m.u. Le mode *Sim Scan* permet le suivi d'une masse précise au cours du temps. Pour ce mode, la résolution n'est que de 1 a.m.u car les masses proposées pour le suivis sont des valeurs entières. Dans ce cas, l'appareil affiche en fonction du temps les concentrations théoriques correspondant à une série de couples (masse de l'ion formé ; précurseur). Ces couples correspondent donc aux couples de masses sélectionnées respectivement par le premier et le second quadripôle. A l'inverse, un couple de masses donné peut correspondre à l'ionisation de plusieurs COV différents. Lors de la construction d'une

méthode, l'utilisateur indique les molécules qu'il s'attend à trouver dans le mélange analysé. Le logiciel pilotant l'instrument lui propose alors pour chaque composé et chaque précurseur, une liste de masses d'ions formés. Les masses utilisées pour la quantification sont choisies dans cette liste d'après plusieurs critères. Premièrement, la constante cinétique doit être suffisamment élevée pour assurer une sensibilité suffisante. Deuxièmement, il faut veiller à ne pas sélectionner d'ions de même masse formés à partir d'un même précurseur et de molécules différentes. Si plus d'une masse par molécule respecte ces critères, ils peuvent être sélectionnés pour plusieurs calculs de la concentration d'un même COV. Ceci permet de mettre en évidence une interférence éventuelle due à un composé non identifié. En effet, la surveillance du rapport des signaux de ces masses peut permettre de mettre en évidence une interférence affectant l'une de ces masses.

Spectromètre de masse SIFT : étalonnage

Cette technologie permet théoriquement une quantification absolue, c'est-à-dire sans étalonnage. La concentration en analytes n'est pas calculée en supposant une ionisation totale des molécules, car ce mode de calcul nécessiterait un étalonnage pour relier le comptage du détecteur à la concentration de la molécule analysée. Le calcul est réalisé d'après la loi cinétique de la réaction d'ionisation. Cette loi permet de déterminer la concentration à partir du rapport entre le comptage des molécules ionisées et le comptage des précurseurs non consommés, de la constante cinétique de la réaction, et de sa durée. La durée de la réaction est le temps de séjour dans le tube à écoulement. L'appareil possède une bibliothèque des constantes cinétiques pour une liste de composés chimiques gazeux organiques.

L'analyseur affiche pour chaque masse suivie une concentration en ppm. Toutefois, un écart a été constaté entre les concentrations affichées et les concentrations réelles. Les constantes cinétiques utilisées par l'appareil ont pu être déterminées dans des conditions différentes des conditions d'utilisations, ce qui expliquerait cet écart. Les différences de condition concernent notamment la gamme de concentration des COV, la température et la composition du gaz porteur. Pour corriger cet écart, un étalonnage a été réalisé. Cet étalonnage a été réalisé dans deux conditions d'humidité : 0 % et 50 % d'humidité relative et à 23°C.

Le banc de génération a été utilisé pour produire les concentrations souhaitées par dilution dans de l'air zéro de gaz issus de bouteilles de mélanges de COV dans du diazote. La réponse de l'appareil est caractérisée par un coefficient de réponse :

$$\gamma = \frac{C_{\text{affichée}}}{C_{\text{réelle}}} \quad \text{Équation 33}$$

Un premier étalonnage a été réalisé entre 20 ppb et 2,5 ppm, sous 0 % d'humidité relative, en utilisant trois bouteilles étalon et le banc de dilution du dispositif d'adsorption. Ce premier étalonnage a principalement été effectué pour qualifier la gamme de COV analysables et la linéarité de cet outil nouvellement acquis. Les bouteilles utilisées sont :

- une bouteille contenant six COV (voir Tableau 8) à 1 ppm chacun,
- une bouteille contenant neuf COV (voir Tableau 8) chlorés à 10 ppm chacun,
- une bouteille contenant quatorze hydrocarbures (voir Tableau 8) à 100 ppm chacun.

Le Tableau 8 montre les valeurs de γ obtenues pour cet étalonnage. Elles varient de 0,12 à 2,51, mais la moitié d'entre elles est comprise entre 0,5 et 1. Deux composés testés ne sont pas détectables : l'éthylène et l'heptane.

Bouteille	Molécule (n° CAS)	précurseur [m/z]	γ
Bouteille 6 COV	Acétaldehyde (75-07-0)	H ₃ O ⁺ [45]	0,95
	2-propanol (67-63-0)	O ₂ ⁺ [45]	0,76
	2-propanol (67-63-0)	H ₃ O ⁺ [43]	0,81
	2-propanol (67-63-0)	NO ⁺ [59]	0,88
	Hexanal (66-25-1)	O ₂ ⁺ [56]	0,87
	Heptane (142-82-5)	H ₃ O ⁺ [57]	-
	Hexanal (66-25-1)	H ₃ O ⁺ [83]	0,42
	Hexanal (66-25-1)	H ₃ O ⁺ [101]	1,01
	Toluène (108-88-3)	NO ⁺ [92]	0,85
	Toluène (108-88-3)	O ₂ ⁺ [92]	0,63
	Toluène (108-88-3)	H ₃ O ⁺ [93]	0,79
	Butanone (78-93-3)	NO ⁺ [102]	0,93
Bouteille COV chlorés	Tétrachloroéthylène (127-18-4)	O ₂ ⁺ [168]	0,91
	Tétrachloroéthylène (127-18-4)	O ₂ ⁺ [166]	0,91
	Tétrachloroéthylène (127-18-4)	O ₂ ⁺ [164]	0,91
	Chloroéthylène (75-01-4)	H ₃ O ⁺ [63]	1,05
	Chloroéthylène (75-01-4)	H ₃ O ⁺ [65]	1,01
	Trichloroéthylène (79-01-6)	O ₂ ⁺ [132]	0,64
	Trichloroéthylène (79-01-6)	O ₂ ⁺ [130]	0,67
	1,4-dichlorobenzène (106-46-7)	NO ⁺ [146]	0,12
	1,4-dichlorobenzène (106-46-7)	O ₂ ⁺ [146]	0,12
	1,4-dichlorobenzène (106-46-7)	H ₃ O ⁺ [147]	0,12
	1,4-dichlorobenzène (106-46-7)	NO ⁺ [148]	0,12
	1,4-dichlorobenzène (106-46-7)	O ₂ ⁺ [148]	0,12
	1,4-dichlorobenzène (106-46-7)	H ₃ O ⁺ [149]	0,13
	Chlorobenzène (108-90-7)	NO ⁺ [112]	0,55
	Chlorobenzène (108-90-7)	O ₂ ⁺ [112]	0,48
	Chlorobenzène (108-90-7)	H ₃ O ⁺ [113]	0,61
	Chlorobenzène (108-90-7)	NO ⁺ [114]	0,52
	Chlorobenzène (108-90-7)	O ₂ ⁺ [114]	0,46
	Chlorobenzène (108-90-7)	H ₃ O ⁺ [115]	0,59
	Toluène (108-88-3)	O ₂ ⁺ [92]	0,63
	Toluène (108-88-3)	H ₃ O ⁺ [93]	0,79
	Dichlorométhane (75-09-2)	O ₂ ⁺ [84]	0,60
	Dichlorométhane (75-09-2)	O ₂ ⁺ [86]	0,54
	1,2-dichloroéthane (107-06-2)	H ₃ O ⁺ [81]	0,96
	1,1,1-trichloroéthane (71-55-6)	H ₃ O ⁺ [97]	0,81
	1,1,1-trichloroéthane (71-55-6)	NO ⁺ [97]	0,66
1,1,1-trichloroéthane (71-55-6)	O ₂ ⁺ [97]	0,60	
1,2-dichloroéthane (107-06-2)	H ₃ O ⁺ [117]	0,18	

	1,2-dichloroéthane (107-06-2)	H ₃ O ⁺ [119]	0,23
Bouteille Alcanes-alcènes	Acétylène (74-86-2)	O ₂ ⁺ [26]	0,47
	Ethylène (74-85-1)	H ₃ O ⁺ [29]	-
	Ethane (74-84-0)	O ₂ ⁺ [30]	0,12
	1,3-butadiène (106-99-0)	O ₂ ⁺ [39]	0,99
	2-butène (107-01-7)	O ₂ ⁺ [41]	1,39
	Propène (115-07-1)	H ₃ O ⁺ [43]	1,05
	Propane (74-98-6)	O ₂ ⁺ [44]	0,24
	1,3-butadiène (106-99-0)	NO ⁺ [54]	1,29
	1,3-butadiène (106-99-0)	O ₂ ⁺ [54]	1,83
	1-butène (106-98-9)	NO ⁺ [55]	0,93
	1-butène (106-98-9)	NO ⁺ [69]	0,35
	Isobutane (75-28-5)	O ₂ ⁺ [57]	1,69
	Butane (106-97-8)	O ₂ ⁺ [58]	1,21
	Méthane (74-82-8)	O ₂ ⁺ [47]	1,61
	1-butène (106-98-9)	NO ⁺ [86]	0,72
Isobutène (115-11-7)	NO ⁺ [86]	2,51	

Tableau 8 : Coefficients de réponse du SIFT-MS sous 0 % d'humidité relative obtenus lors de l'étalonnage effectué sur la gamme 20 ppb - 25 ppm

Les cinq COV étudiés ont été ensuite étalonnées à de plus fortes concentrations pour correspondre aux concentrations utilisées lors des essais d'adsorption et des traitements photocatalytiques de ces COV. Cet étalonnage a été réalisé avec des bouteilles individuelles des COV et le banc de dilution du dispositif d'adsorption. Il a été conduit sous 0 % et 50 % d'humidité relative pour correspondre aux conditions opératoires des essais dans lesquels cet analyseur est utilisé.

Pour le formaldéhyde, la concentration générée a été vérifiée par un autre moyen analytique pour vérifier sa concentration. La méthode utilisée est la dérivation par la 2,4 dinitrophénylhydrazine (DNPH) suivie d'analyse par chromatographie liquide HPLC. Cette méthode est utilisée couramment au laboratoire pour mesurer la concentration en composés carbonylés dans l'air. Les coefficients de réponse obtenus sont 0,76 sous 0 % d'humidité relative et 0,34 sous 50 % d'humidité relative.

Spectromètre de masse SIFT : stabilité de la mesure et limites de détection

L'étalonnage à basses concentrations a été utilisé pour tester la stabilité et la reproductibilité des mesures opérées avec cet analyseur. L'influence de la présence d'autres COV sur la mesure a d'abord été testée. Pour cela, le coefficient de réponse de cinq COV présents dans plusieurs bouteilles a été comparé. Pour toutes les comparaisons opérées, les réponses ne montrent pas de différences significatives : les écarts varient entre 1 % et 8 % selon les COV et masses. Ces différences sont inférieures à celles constatées pour un COV issu de la même bouteille mesuré à une semaine d'intervalle.

Pour surveiller une éventuelle dérive de l'analyseur, une carte de contrôle a été réalisée. Une dilution de la bouteille de six COV a été mesurée régulièrement. La Figure 17 montre cette carte de contrôle pour le toluène mesuré avec le précurseur H_3O^+ à la masse 93 a.m.u. La régression linéaire effectuée sur cette série indique un coefficient de détermination de 0,15. Cela signifie que les variations de γ observées ne sont pas corrélées au temps. On peut donc en déduire que la mesure est affectée de variations aléatoires, et qu'elle ne présente pas de dérive significative au cours du temps.

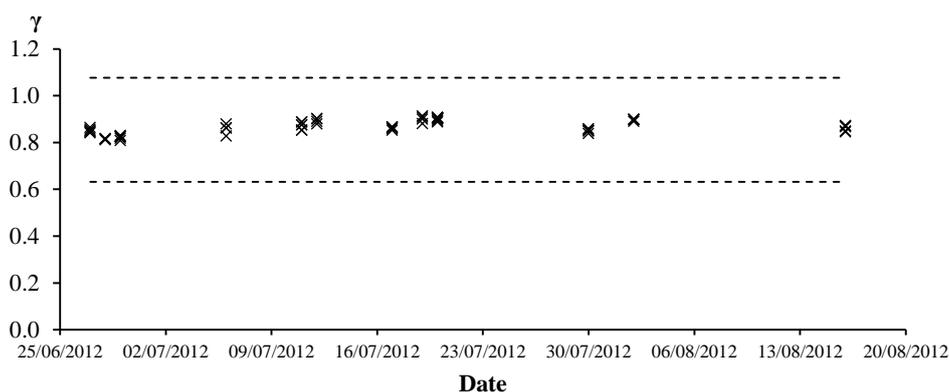


Figure 17 : Carte de contrôle du spectromètre de masse SIFT pour le toluène mesuré avec la masse 93 et le précurseur H_3O^+

Les limites de détection de l'appareil ont été déterminées. Lors d'une acquisition, la période de mesure de la concentration dans un échantillon (périodes dites *Sample*) est précédée d'une période de « blanc » où l'appareil acquiert un signal mais n'introduit pas l'échantillon gazeux dans le tube à écoulement (période dite *Background*). La limite de détection a été déterminée de deux manières.

La première (méthode 1) consiste à réaliser la mesure de concentrations en COV décroissantes, et à calculer pour chaque acquisition la moyenne et l'écart-type des valeurs affichées pour les périodes *Background* et *Sample*. Cette méthode a été appliquée pour les cinq COV de la bouteille de mélange 6-COV (Tableau 8) analysables par cet appareil. Ces acquisitions ont été réalisées sur une période de 60 s pour le *Background* et 100 s pour le *Sample*, ce qui représente respectivement 30 et 50 points de mesure. Les valeurs obtenues

pour l'acétaldéhyde sont présentées sur la Figure 18. Les barres d'erreur représentent les écarts-types caractérisant la dispersion des points pendant chaque acquisition. La limite de détection est déterminée comme la plus haute concentration réelle pour laquelle les barres d'erreur du *Background* et du *Sample* se chevauchent.

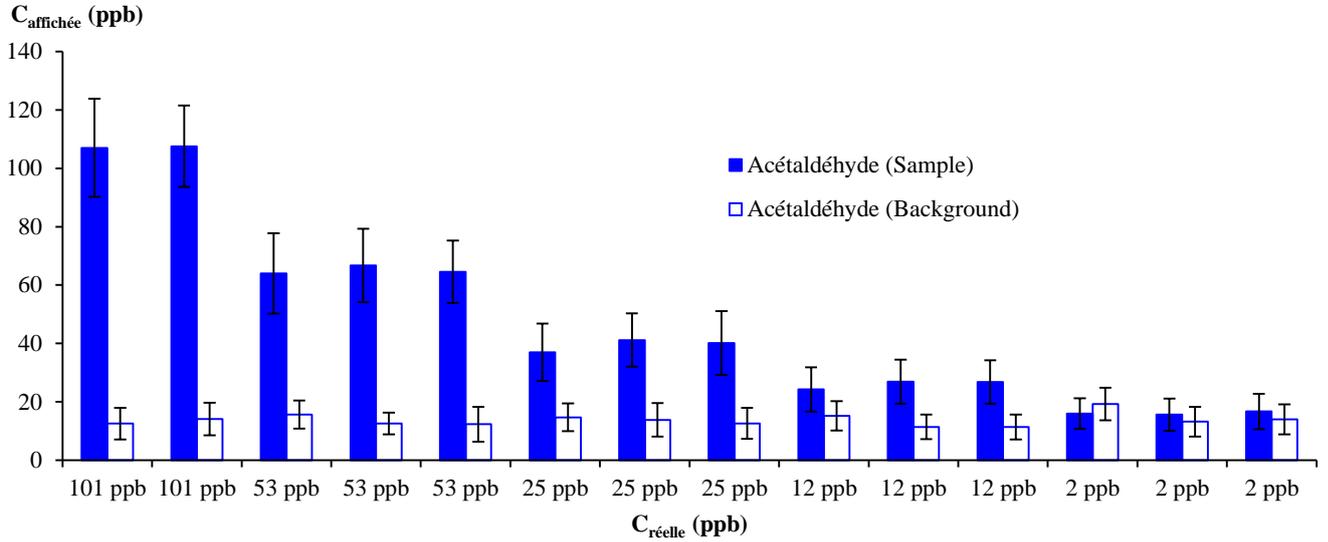


Figure 18 : Détermination de la limite de détection du SIFT-MS par la méthode 1 sous 0 % d'humidité relative: moyennes et écarts-types de la concentration affichée en *Sample* et en *Background* pour cinq concentrations réelles analysées

La seconde manière (méthode 2) utilisée pour déterminer la limite de détection est de multiplier par trois la valeur moyenne du *Background* pour les acquisitions réalisées. Les limites de détections obtenues par les deux méthodes sont présentées dans le Tableau 9. Elles sont comparables, au vu des variations dans la mesure du *Background*. La valeur finalement retenue est la plus grande des deux, pour chacun des COV et chacune des masses.

COV	m/z (a.m.u)	précurseur	LD [méthode 1] (ppb)	LD [méthode 2] (ppb)
Acétaldéhyde	45	H ₃ O ⁺	12	49
Isopropanol	43	H ₃ O ⁺	52	46
	59	NO ⁺	25	47
	45	O ₂ ⁺	52	68
Hexanal	83	H ₃ O ⁺	54	37
	101	H ₃ O ⁺	26	42
	56	O ₂ ⁺	103	107
Toluène	93	H ₃ O ⁺	102	42
	92	NO ⁺	102	58
	92	O ₂ ⁺	102	48
Butanone	102	NO ⁺	25	12

Tableau 9 : Limites de détection du SIFT-MS pour les cinq COV (méthode 1)

Spectromètre infrarouge FTIR

L'air en sortie du réacteur peut être également analysé par spectrométrie infrarouge. Celui-ci est principalement utilisé pour mesurer la concentration en CO₂. Toutefois, il permet également, si besoin, la quantification des COV en complément du spectromètre de masse SIFT. Le spectromètre infrarouge utilisé est le modèle *ThermoScientific Nicolet Antaris IGS Analyzer*. Il s'agit d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres sont donc réalisés par un interféromètre. Il est constitué des éléments suivants : une source de rayonnement infrarouge, une cellule, un interféromètre et un détecteur.

La cellule est une chambre balayée par le flux gazeux et traversée par le faisceau infrarouge. Les échantillons gazeux étant des milieux dilués, la sensibilité de la technique est augmentée en allongeant la longueur du trajet du faisceau dans la cellule. Les cellules multi-passages où le rayon parcourt des allers-retours permettent de longs trajets optiques dans des cellules de dimensions raisonnables. La cellule utilisée est de type *White*, sa longueur optique est de 10 m et son volume est de 2 L.

L'utilisation d'un interféromètre offre à la fois une résolution spectrale élevée (0,5 cm⁻¹) et une acquisition d'un spectre toutes les deux secondes, ce qui donne la possibilité de superposer plusieurs spectres à chaque mesure, diminuant ainsi le bruit du signal.

Le spectromètre utilisé est équipé d'un détecteur au mercure-cadmium-tellure. Ce détecteur nécessite d'être refroidi à l'azote liquide pour que le signal ne soit pas masqué par le rayonnement thermique émis par les objets présents autour du détecteur. Il offre une plus

grande sensibilité et une réponse plus rapide que les détecteurs DTGS fonctionnant à température ambiante.

L'analyse des gaz est réalisée en traçant des spectres infrarouges entre 600 et 4000 cm^{-1} . L'acquisition des spectres est effectuée avec le logiciel *Omnicon Result*. Les spectres sont ensuite traités avec le logiciel *TQ Analyst*. Des portions de spectre sont intégrées pour quantifier les gaz absorbant le rayonnement infrarouge. Les portions utilisées pour la quantification du CO_2 et de deux molécules organiques sont montrées sur la Figure 19. Celle-ci montre qu'il n'y a pas d'interférence entre le CO_2 , l'eau et les molécules organiques. Dans les travaux effectués ici, il est vérifié à chaque type d'essai que chaque zone d'intégration ne contienne que des bandes d'adsorption du composé quantifié.

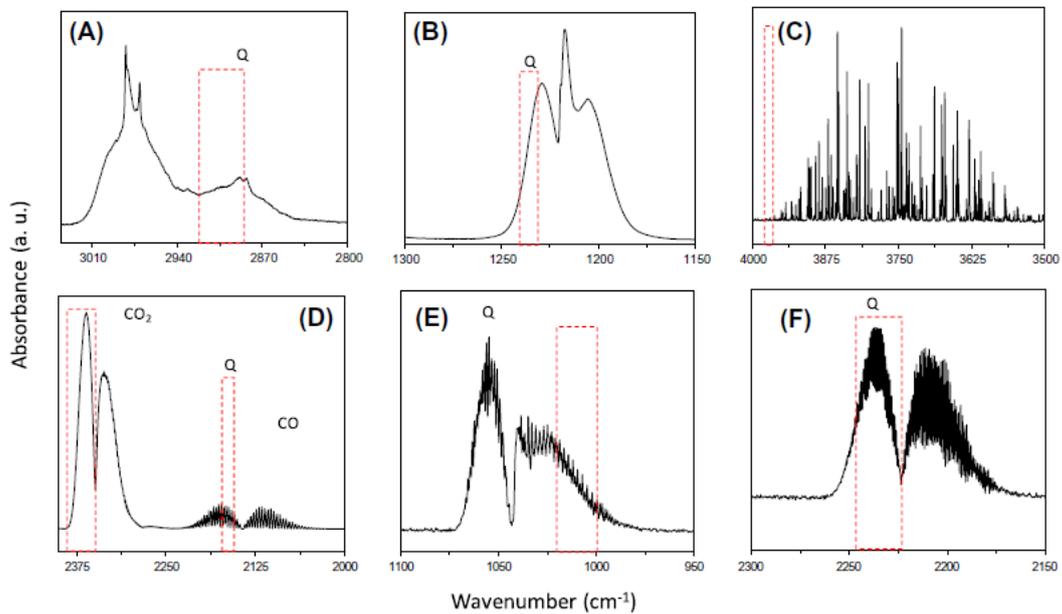


Figure 19 : Spectres infrarouge et gammes de nombres d'onde utilisées pour la quantification de l'isopropanol (A), de l'acétone (B), de l'eau (C), du dioxyde et du monoxyde de carbone (D), de l'ozone (E) et du protoxyde d'azote (F), d'après [4]

Le Tableau 10 indique les limites de détection de ce dispositif analytique, déterminées à partir de deux fois le rapport signal/bruit.

Composé	Limite de détection (ppb)
CO_2	10
CO	76
H_2O	2800
N_2O	50
Formaldéhyde	500

Tableau 10 : Limites de détection de la technique FTIR pour cinq molécules

Malgré le fait que l'acquisition de chaque spectre soit effectuée en deux secondes, la résolution temporelle des mesures infrarouge est d'environ 30 s. A cette résolution temporelle, il faut ajouter le fait que le remplissage du volume de la cellule conduit à une déformation des courbes de concentration.

II.2.2 Méthodologie

Trois méthodes complémentaires sont utilisées pour étudier l'adsorption des COV sur TiO_2 : les courbes de percées, la désorption à température ambiante et la désorption à température programmée. Les principes de ces méthodes et les calculs associés sont donnés dans le chapitre I. Ils sont brièvement rappelés ici. Ces méthodes sont ici décrites du point de vue de leur mise en œuvre lors des travaux réalisés.

II.2.2.a Courbes de percée

Les courbes de percée sont réalisées selon le principe décrit dans le chapitre I (I.4.2.b). La courbe de mélange peut être obtenue de trois manières. Un composé traceur peut être ajouté au flux gazeux. Il doit alors s'agir d'une espèce non adsorbée par TiO_2 . La quantification du COV et du traceur en sortie du réacteur donne simultanément les courbes respectives de la percée et de la courbe de mélange. Si le mélange est analysé par spectrométrie infrarouge, le protoxyde d'azote (N_2O) peut être utilisé comme traceur. Dans le cas d'une analyse par spectrométrie de masse SIFT, aucun gaz présent au laboratoire ne présente à la fois une bonne détection et une adsorption négligeable. Une deuxième solution consiste à utiliser le même mélange gazeux que pour la percée, mais en remplaçant le TiO_2 par un solide qui n'adsorbe pas le COV. Le carbure de silicium (SiC) peut être utilisé. La troisième alternative consiste à réaliser l'équivalent d'une courbe de percée en contournant le réacteur par le bypass. Si les volumes du bypass et du réacteur sont égaux, cette courbe permet de simuler la traversée du réacteur sans adsorption. Cette dernière façon de réaliser la courbe de mélange est préférée à la méthode du traceur car l'analyseur SIFT est utilisé pour quantifier les concentrations en COV. Elle est également préférée à l'utilisation du SiC car elle permet de réaliser une courbe de mélange avant chaque percée sans avoir à démonter le réacteur. Pour s'assurer de la représentativité des courbes obtenues avec le bypass, un essai comparatif est néanmoins réalisé. Les mêmes créneaux de concentration en toluène sont imposés d'une part au bypass et d'autre part au réacteur contenant un lit de SiC. Les réponses sont ensuite comparées. L'une de ces comparaisons est donnée en Figure 20. Les courbes obtenues montrent un retard en bypass de 3 s par rapport aux courbes tracées avec le réacteur contenant du SiC.

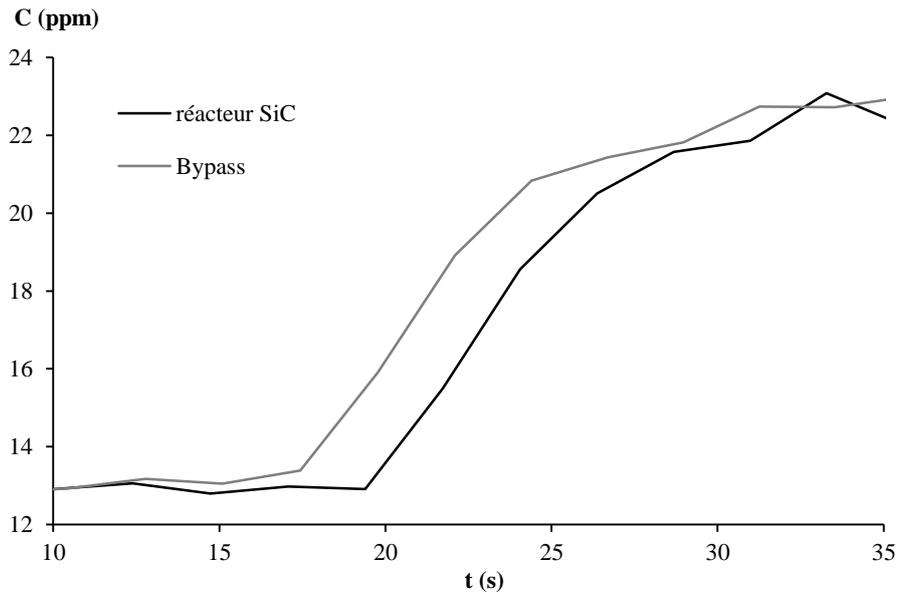


Figure 20 : Courbes de mélange du bypass et du réacteur contenant un lit de SiC, obtenues avec du toluène sous un débit de 350 L/min

Il existe également une erreur aléatoire sur le déclenchement d'une marche de concentration et sur sa forme. Pour estimer l'importance de cette erreur, douze courbes de bypass sont normalisées et superposées (Figure 21). Le décalage temporel des courbes de bypass est déterminé en lisant les temps auxquels les courbes atteignent 50% de leur valeur de palier. L'erreur aléatoire sur ce décalage est estimée en calculant l'écart-type de ces temps. La valeur obtenue est de 4 s. A cette incertitude-type correspond une incertitude élargie de 12 s. Pour une percée à 100 ppm avec un débit de 100 mL/min et pour 90 mg de TiO_2 , l'erreur correspondante sur la quantité adsorbée est de $0,015 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Cette valeur est très faible par rapport aux quantités attendues. A titre d'exemple, la quantité d'isopropanol irréversiblement adsorbée sur TiO_2 est de $7,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ [4].

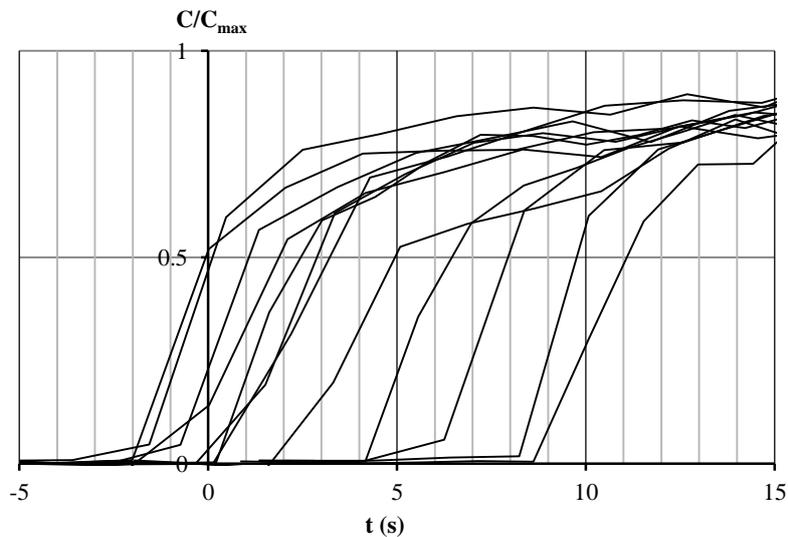


Figure 21 : Courbes de mélange lors de la réalisation d'un créneau de concentration en bypass

Ces données montrent deux choses. D'une part, les courbes de percées présentant un retard avec leur courbe de mélange inférieure à dix secondes ne devront pas être considérées comme présentant une adsorption significative. D'autre part, dans les cas considérés comme significatifs, les courbes de mélange peuvent être déterminées avec le by-pass, car l'erreur induite par la différence de temps de séjour dans le bypass et dans le réacteur est inférieure à celle due à l'incertitude sur le temps de montée des courbes de bypass.

Courbes de percées multiples

La méthode de la courbe de percée ne permet d'obtenir qu'un seul couple (concentration à l'équilibre C_e ; quantité adsorbée à l'équilibre q_e). Pour optimiser le temps expérimental et obtenir plusieurs couple (C_e ; q_e) en une seule expérience, la procédure de « percée multiple » a été utilisée. Elle consiste à soumettre le lit d'adsorbant à des paliers croissants de concentration. A chaque palier, la concentration en entrée du réacteur est augmentée, puis maintenue jusqu'à l'établissement de l'équilibre d'adsorption correspondant à la nouvelle concentration. La quantité supplémentaire de COV adsorbée à chaque étape est calculée de la même manière que pour la méthode de courbe de percée unique.

II.2.2.b Désorption à température ambiante

Une désorption à température ambiante est réalisée après chaque percée. Elle consiste à balayer le réacteur par de l'air zéro pour provoquer la désorption de la fraction réversiblement adsorbée. Le but de cette étape est de déterminer la quantité réversiblement adsorbée pendant la percée qui précède. Celle-ci est calculée en suivant l'évolution de la concentration en sortie du réacteur. De manière analogue à la percée, l'intégration de l'écart entre les cette courbe et la courbe obtenue avec le bypass dans les mêmes conditions permet de calculer la quantité désorbée.

Cas des percées multiples

Lors des percées multiples, les adsorptions ne sont suivies que d'une seule désorption à température ambiante, après le dernier palier d'adsorption. Le calcul des quantités réversiblement et irréversiblement adsorbées à chaque palier est donc basé sur des hypothèses de travail issues de la répartition des quantités totales adsorbées entre le premier palier de concentration et les paliers suivants, ainsi que sur la connaissance des modes d'adsorption impliqués dans les fractions réversiblement et irréversiblement adsorbées. Le choix entre le recours aux percées simples ou multiples, ainsi que la méthode de calcul des quantités réversiblement et irréversiblement adsorbées seront donc précisées et justifiés dans les parties de présentation des résultats, pour chacune des molécules et des conditions hygrométriques étudiées. Une courbe de percée multiple, ainsi que les quantités réversiblement et irréversiblement adsorbées correspondantes sont présentes sur la Figure 22.

II.2.2.c La désorption à température programmée (TPD)

Les TPD sont réalisées en chauffant le réacteur avec le four tubulaire à une vitesse fixée. Les COV qui désorbent sous l'effet de la température sont détectés en sortie du réacteur. L'identification et la quantification des COV en sortie de réacteur au cours du chauffage permettent d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur l'adsorption des COV présents sur la surface en début de TPD.

Les courbes de TPD (Figure 22) sont d'abord analysées qualitativement. Le nombre de pics de désorption et leurs positions renseignent sur la variété des modes d'adsorption contenus dans la fraction irréversiblement adsorbée. Dans le cas d'adsorption dissociative et/ou de désorption réactive, les molécules émises lors de la TPD sont différentes du COV qui a été adsorbé initialement. Ces données qualitatives sont croisées avec les informations de la littérature sur la nature des modes d'adsorption.

II.2.2.d Séquences expérimentales

Les trois méthodes sont réalisées successivement sous la forme de séquences expérimentales. La Figure 22 montre une séquence expérimentale formée d'une triple courbe de percée, d'une désorption à température ambiante et d'une désorption à température programmée. La première courbe correspond à l'évolution de la concentration en sortie du réacteur au cours de la séquence. La seconde courbe montre l'évolution de la quantité adsorbée calculée à partir de la première courbe. Elle permet en particulier d'illustrer le calcul des quantités réversiblement adsorbées lors de la percée multiple, dans les cas où il a été préalablement montré que la quantité irréversiblement adsorbée ne dépend pas de la concentration. Les autres informations extraites des deux courbes sont également précisées.

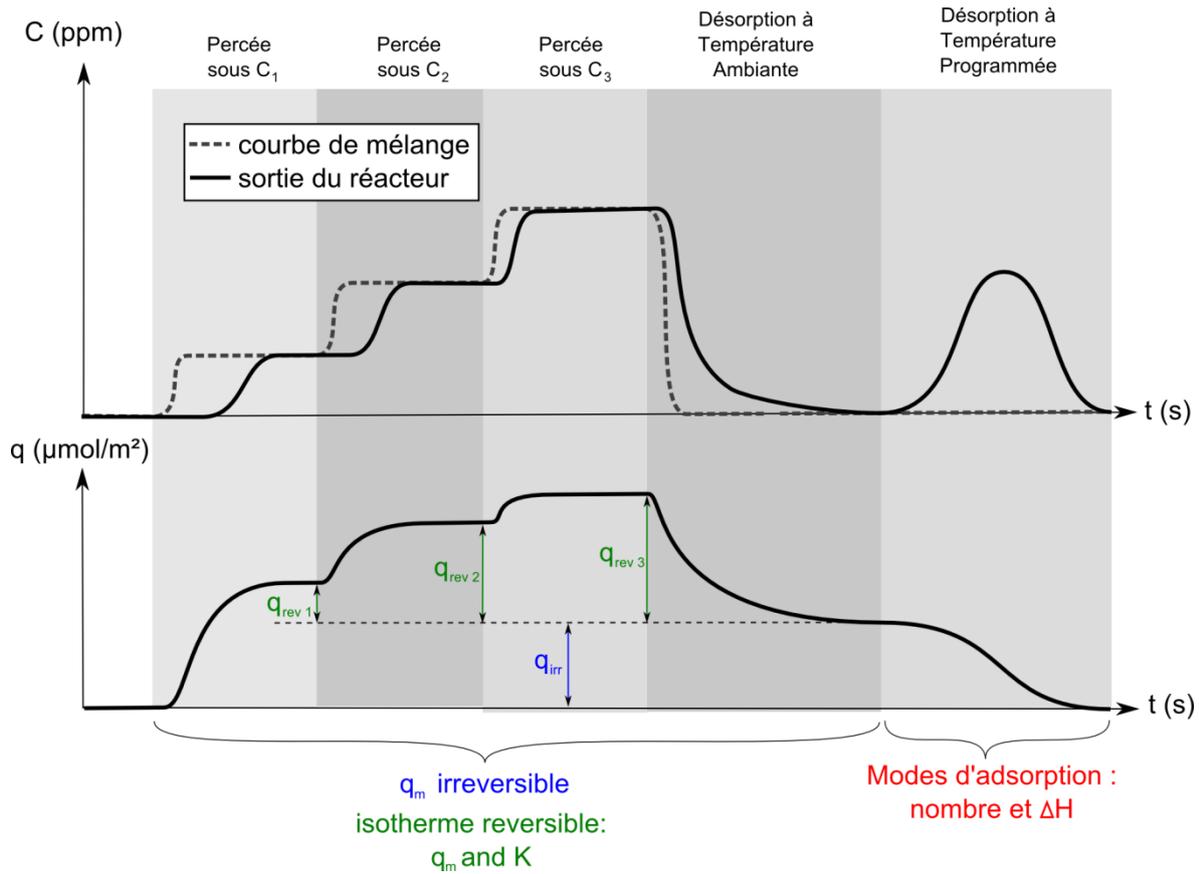


Figure 22 : Schéma des étapes de la séquence expérimentale utilisée pour l'étude de l'adsorption des COV sur TiO_2 P25

II.3 Matériel et méthodes pour l'adsorption sur média photocatalytique (Mines Nantes)

Des essais d'adsorption sont également menés à l'Ecole des Mines de Nantes, en tant qu'essais préliminaires aux traitements photocatalytiques, pour caractériser l'adsorption des COV sur le média photocatalytique utilisé. Ils sont réalisés avec un dispositif déjà présent au laboratoire et précédemment utilisé pour des études d'adsorption [5]. Ces essais ont été réalisés pour le toluène et l'acide acétique sous 50 % d'humidité relative.

II.3.1 Méthodologie

L'étude de l'adsorption est effectuée selon la méthode de partage à l'équilibre en système fermé (EPICS) décrite dans le paragraphe. Celle-ci consiste à introduire des vapeurs de COV dans un réacteur fermé contenant le matériau adsorbant. Plusieurs réacteurs sont utilisés pour réaliser plusieurs adsorptions en même temps. La quantité adsorbée par gramme de média q_e ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) peut être déterminée pour chaque réacteur avec la quantité de COV introduite n_0 (mol), concentration mesurée à l'équilibre C_e ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), le volume du réacteur V (L) et la masse de média dans le réacteur m (g) en utilisant l'Équation 34.

$$q_e = \frac{n_0 - V \cdot C_e}{m}$$

Équation 34

Les concentrations C_e sont converties en ppm. On obtient alors des couples $(C_e ; q_e)$ qui permettent de tracer l'isotherme d'adsorption. Un essai d'adsorption se déroule en quatre temps : le nettoyage du réacteur d'adsorption, l'injection des COV, l'adsorption des COV sur le média et la mesure de la concentration en phase gazeuse à l'équilibre.

Avant l'introduction du COV, les réacteurs d'adsorption sont préparés pour s'assurer de l'absence de traces organiques en phase gazeuse et en surface, ainsi que pour établir l'humidité relative voulue dans les réacteurs. Ils sont donc d'abord exposés une nuit à une lampe UV. Ils sont ensuite balayés pendant 20 minutes avec de l'air zéro à 50 % d'humidité relative. Les réacteurs sont ensuite fermés et un échantillon de l'air qu'ils renferment est prélevé et analysé pour vérifier l'absence de contamination.

Les vapeurs de COV introduites sont générées à partir des COV liquides. Pour les concentrations les plus élevées, le liquide est directement injecté dans le réacteur avec une seringue de 100 μ L. Pour des concentrations plus basses, le liquide est d'abord injecté dans un ballon en verre (Figure 23, à gauche). Après une demi-heure, le liquide injecté dans le ballon s'est entièrement évaporé. Une partie du contenu du ballon est prélevée et injectée dans le réacteur avec une seringue de 100 mL.

D'après les courbes de cinétique d'adsorption, il est considéré que l'équilibre d'adsorption est atteint en un temps inférieur à 24 h. Les réacteurs n'étant pas parfaitement étanches, les fuites entraînent une perte de COV à long terme. La durée de 24 heures est donc un compromis entre une durée suffisamment longue pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint et suffisamment courte pour minimiser l'impact des fuites. La durée laissée entre l'injection des COV et l'analyse de la phase gazeuse est alors de 24 heures.

Après ce temps, la concentration en COV dans le réacteur est mesurée. Cette mesure donne d'une part la concentration en phase gazeuse à l'équilibre C_e , et d'autre part la quantité adsorbée q_e . L'isotherme est tracée en introduisant dans des réacteurs différentes quantités de COV, afin d'obtenir plusieurs couples $(C_e ; q_e)$.

II.3.2 Dispositif expérimental

Génération d'air zéro

L'air utilisé est traité de manière similaire à celui utilisé à l'École des Mines de Douai. Les COV sont éliminés avec un générateur d'air zéro *Claind AZ 2020*. Le CO_2 et l'humidité sont éliminés par un épurateur PSA *F-DGSi*.

Réacteurs d'adsorption

Les réacteurs utilisés sont des enceintes en verre d'environ deux litres. L'un d'eux est représenté sur la Figure 23, à droite. Ces réacteurs possèdent trois ouvertures. L'une d'elles comporte un robinet. Celui-ci est seulement ouvert lors de son nettoyage. Les deux autres ouvertures sont des cols à rodage. Dans le col le plus étroit est emboîtée une pièce de verre sur laquelle est vissé un bouchon à septum. Lors du balayage, un septum est utilisé pour faire l'étanchéité entre le bouchon et le tube en téflon $\frac{1}{4}$ po par lequel le réacteur est alimenté en air propre. A la fin du balayage, le bouchon est dévissé pour remplacer le septum percé par un septum plein. Ce septum est utilisé pour l'injection et le prélèvement des COV. Le col le plus large est fermé par un bouchon en verre. Ce bouchon possède un crochet sur sa face inférieure. Ce crochet permet de suspendre une tige métallique à laquelle est accroché le média photocatalytique. Les deux rodages sont étanchéifiés d'une part par de la graisse de silicone disposée sur les rodages, et d'autre part par un film de paraffine enroulé autour du verre. Le volume de chaque réacteur est mesuré en pesant les réacteurs vides puis remplis d'eau. Un barreau aimanté est placé dans chaque réacteur pour agiter la phase gazeuse.

Les fuites et le piégeage des COV par les différents éléments du réacteur (parois, agitateur, graisse de silicone...) sont testés en réalisant des essais similaires aux essais d'adsorption, mais sans utiliser de média photocatalytique.

Lors de la phase d'adsorption, les réacteurs sont placés dans un bain thermostaté à 23°C. Ils sont homogénéisés: des agitateurs magnétiques sont placés sous le bain pour faire tourner des barreaux aimantés placés dans les réacteurs. L'ensemble est placé dans un caisson en bois pour abriter les réacteurs de la lumière, afin d'éviter l'activité photocatalytique du média, qui est ici non désirée pour déterminer ses paramètres d'adsorption.



Figure 23 : Ballon de préparation (à gauche) et réacteur d'adsorption (à droite) utilisés pour l'étude de l'adsorption des COV sur le média photocatalytique Ahlstrom

Mesure des concentrations en COV

La mesure de la concentration dans les réacteurs après l'adsorption est réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse *Agilent*. Celui-ci est équipé d'un injecteur chauffé. Les échantillons de phase gazeuse des réacteurs sont donc prélevés avec une seringue à gaz de 100 μL à travers un septum et injectés dans le chromatographe. Le détecteur à ionisation de flamme (FID) permet la quantification des COV. Les réglages du chromatographe sont donnés dans le Tableau 11.

Le chromatographe est étalonné pour le toluène et l'acide acétique. Pour cela, des réacteurs sans média photocatalytique sont utilisés pour générer des concentrations connues et les analyser. Les facteurs de réponse de cet outil analytique pour le toluène et l'acide acétique sont respectivement de 0,96 UA/ppm et 0,049 UA/ppm. Les coefficients de détermination des droites d'étalonnages sont respectivement 0,998 et 0,994. Il peut être remarqué que l'appareil possède une sensibilité bien moindre pour l'acide acétique que pour le toluène. Celle-ci est liée à la variabilité de la réponse du détecteur FID selon les molécules. Cette faible sensibilité pour l'acide acétique a une influence sur sa limite de détection, car aucune mesure utilisable n'a pu être réalisée en-dessous de 500 ppm.

Température de l'injecteur	200 °C
Mode d'injection	Split (1 :1)
Nature de la colonne	apolaire diméthylpolysiloxane, 5 % diphenyl
Longueur de la colonne	30 m
Température de la colonne	150 °C
Nature du gaz vecteur	Helium
Débit du gaz vecteur	1 mL/min
Température du détecteur	250 °C
Débit d'H ₂	35 mL/min
Débit d'air	350 mL/min

Tableau 11 : Paramètres de l'analyse chromatographique pour l'étude de l'adsorption des COV sur le média photocatalytique

II.4 Matériel et méthodes pour la dégradation sur P25 (Mines Douai)

L'étude de l'oxydation photocatalytique des COV sur le TiO_2 P25 est réalisée à l'Ecole des Mines de Douai, dans le laboratoire de réactivité du département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE). Le dispositif expérimental utilisé reprend certains éléments de celui utilisé par Olivier Debono dans la partie de son travail de thèse concernant les traitements de COV en réacteur statique [6].

II.4.1 Dispositif expérimental

L'ensemble du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'oxydation photocatalytique sur TiO_2 P25 de COV seuls ou en mélange est présenté sur la Figure 24. Ce dispositif est composé de trois parties : un banc de génération de l'air chargé en COV, le réacteur photocatalytique (représenté vu de dessus et en coupe sur la Figure 24) et le dispositif analytique.

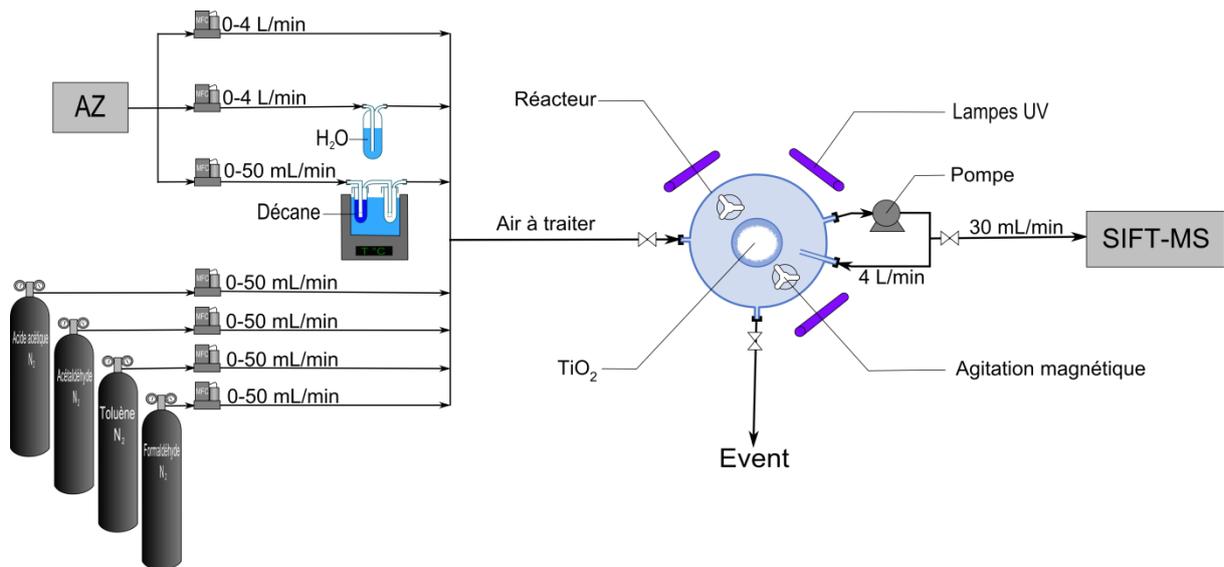


Figure 24 : Dispositif expérimental pour l'étude de l'oxydation photocatalytique sur TiO_2 P25 de COV seuls et en mélange

II.4.1.a Génération

Un banc de génération (Figure 24, partie de gauche) permet de produire l'air chargé en un ou plusieurs COV. Cette génération est réalisée par dilution de COV gazeux par de l'air zéro. L'air utilisé pour la dilution est préalablement traité par un générateur d'air zéro Claind 2020, afin d'en éliminer les traces de substances organiques. L'humidité relative de cet air de dilution est ajustée à 50 %. Pour cela, le flux d'air est divisé. Une partie est saturée en vapeur d'eau grâce à un barbotteur. Les débits des deux branches sont contrôlés par des Régulateurs de Débit Massique (RDM) Bronkhorst fonctionnant sur une gamme de 0 à 4 NL/min.

Les COV concentrés sont issus des mêmes bouteilles que pour l'étude de l'adsorption pour l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, l'acide acétique et le toluène (Tableau 4). Le décane est généré par évaporation de décane liquide, comme décrit dans le paragraphe II.2.1.b.

II.4.1.b Réacteur de photocatalyse

Les dégradations de polluant effectuées à l'Ecole des Mines de Douai sont menées dans un réacteur photocatalytique. Comme expliqué dans le premier chapitre, plusieurs types de réacteurs photocatalytiques existent. Les systèmes de traitement existants ou envisagés sont généralement des réacteurs à écoulement et à alimentation continue. Les réacteurs de laboratoire de ce type permettent d'évaluer et d'améliorer les performances des systèmes réels. Le réacteur employé à l'Ecole des Mines de Douai est un réacteur agité à alimentation discontinue. Ces réacteurs sont éloignés du fonctionnement des systèmes de traitement de l'air intérieur. En revanche, la limitation de la cinétique par le transfert des polluants dans la phase gazeuse rend les réactions plus lentes dans les réacteurs fermés. Ces réacteurs sont donc particulièrement adaptés pour étudier finement les variations de la cinétique de dégradation liées à la présence de plusieurs COV. En revanche, les valeurs absolues des vitesses de dégradations mesurées ne sont valables que pour ce réacteur. Seules les comparaisons entre dégradations sont des données exploitables pour prévoir les phénomènes cinétiques dans d'autres réacteurs.

Le réacteur photocatalytique est une chambre cylindrique de 120 L. La Figure 25 en montre une coupe latérale. La chambre est formée d'un corps et d'un couvercle en verre borosilicaté. L'étanchéité entre les deux pièces de verre est assurée par un joint en téflon. Le réacteur a été validé par Olivier Debono dans son travail de thèse. Il a montré notamment que les fuites représentent une diminution des concentrations inférieure à 5 % en 24h [6]. Les dégradations réalisées ici ont une durée inférieure à 12 h, les fuites peuvent donc être considérées comme négligeables durant ces manipulations. Le photocatalyseur est disposé dans un cristalliseur au fond du réacteur. Il s'agit de TiO₂ P25 Aeroxide, utilisé tel que fourni par le fabricant.

Le réacteur possède quatre points de piquage qui servent d'entrée ou de sortie pour les gaz. Ces points d'entrée ou de sortie sont utilisés comme présenté sur la Figure 24. Deux d'entre eux servent à l'entrée et à la sortie (évent) de l'air à traiter. Les deux autres servent d'entrée et de sortie à une boucle de recirculation. Celle-ci consiste en un prélèvement et un refoulement d'air en deux points éloignés du réacteur. La propulsion de l'air dans cette boucle à 2 L/min est assurée par une pompe à membrane KNF, à corps téflon. Le spectromètre de masse SIFT prélève dans cette boucle à un débit de 30 mL/min. Cette boucle contribue à l'homogénéisation du gaz dans le réacteur. Trois barreaux aimantés placés au fond du réacteur participent également à l'homogénéisation du contenu du réacteur.

Neuf lampes *Philips TUV PL-L* de 24 W sont placées autour du réacteur, comme représenté sur les Figure 24 et Figure 25. Le réacteur et les lampes sont placés dans un caisson en bois. Celui-ci permet d'une part d'éviter une activité photocatalytique due à la lumière extérieure en-dehors des périodes de fonctionnement des lampes UV, et d'autre part de protéger le personnel du rayonnement UV. De plus, les faces internes de ce caisson sont couvertes de feuilles d'aluminium. Les réflexions multiples sur cette surface permettent un éclairage dans le réacteur mieux réparti. L'éclairage reçu par le réacteur est caractérisé par Olivier Debono lors de son travail de thèse [6]. Au centre du réacteur, l'intensité lumineuse peut être considérée comme homogène et isotrope : elle varie entre 9 et 10 mW/cm². Le spectre du rayonnement UV reçu par le TiO₂ est également déterminé. Ce spectre ne présente que des longueurs d'ondes supérieures à 300 nm, car les parois du réacteur en verre borosilicaté absorbent les longueurs d'onde plus courtes. Le spectre présente un pic entre 350 et 400 nm, centré sur 368 nm. Ce pic est lié au spectre d'émission des lampes UV qui ont été choisies pour produire principalement des longueurs d'onde utilisables pour la photocatalyse avec TiO₂, c'est-à-dire inférieures à 400 nm [7].

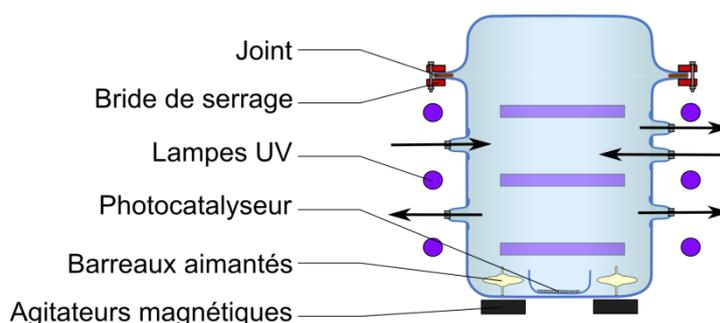


Figure 25 : Réacteur de 120 L pour l'étude de l'oxydation photocatalytique sur TiO₂ P25 de COV seuls et en mélange

II.4.2 Méthodologie

Pour étudier l'effet de la présence de plusieurs COV sur la cinétique de dégradation de chacun d'entre eux, l'oxydation photocatalytique est d'abord réalisée pour chacun des COV seuls, puis en mélange. Les COV étudiés sont les cinq molécules sélectionnées pour ce travail de thèse : le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide acétique, le toluène et le décane. Pour chaque COV, la cinétique est alors comparée entre les situations mono-COV et de mélange à cinq COV. Les dégradations des COV seuls sont réalisées à une concentration initiale de 1 ppm. Deux dégradations en mélange sont effectuées. Il s'agit de deux mélanges équimolaires des cinq COV avec deux concentrations initiales différentes : 1 ppm puis 200 ppb de chaque COV. La première dégradation permet de comparer pour chacun des COV les cinétiques en présence et en absence d'autres COV, lorsque la concentration initiale du COV est la même. La seconde dégradation en mélange permet de déterminer comment l'effet du mélange varie avec la concentration des COV.

Avant chaque dégradation, le réacteur est préparé. Il est balayé durant trois jours par de l'air zéro afin de purger la phase gazeuse des polluants restants. Durant ce nettoyage, la boucle de recirculation reste en fonction, afin qu'elle soit également purgée. Pendant la première journée de balayage, le réacteur est exposé aux UV pour éliminer les composés organiques de la surface du TiO₂ et de la phase gazeuse. Après le balayage par l'air zéro, les COV à traiter sont introduits dans le réacteur par circulation d'air chargé en COV dans celui-ci. Pour stabiliser la concentration générée dans le réacteur, le balayage est maintenu au minimum 12 heures.

Durant la dégradation, les concentrations en COV sont suivies par spectrométrie de masse SIFT et par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe prélève dans le réacteur à 100 mL/min pendant 10 min pour chaque analyse. Le spectromètre de masse prélève à 30 mL/min. Ces analyses sont destructives. L'air prélevé et analysé n'est donc pas réinjecté dans le réacteur. Pour limiter la dépression dans le réacteur, il a été choisi de ne pas prélever plus de 12 L d'air au total à chaque dégradation. Pour cela, moins de dix analyses chromatographiques sont effectuées à chaque essai. Pour la même raison, le spectromètre de masse n'est pas utilisé en continu, mais des acquisitions d'une minute sont réalisées. Moins de dix acquisitions sont réalisées par essai.

II.5 Matériel et méthodes pour l'étude de la dégradation des COV sur le média photocatalytique (Mines Nantes)

L'étude de l'oxydation photocatalytique des COV sur le média photocatalytique est réalisée à l'Ecole des Mines de Nantes, dans le Département Systèmes Energétiques et Environnement (DSEE).

II.5.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'oxydation photocatalytique des COV seuls et en mélanges sur le média photocatalytique consiste en un réacteur photocatalytique à écoulement en boucle et en ses équipements associés. Ces équipements permettent la génération du COV dans le réacteur, ainsi que les outils analytiques permettant de suivre la destruction et la formation d'espèces gazeuses dans le réacteur.

II.5.1.a Description du réacteur dynamique

Description du réacteur

Le réacteur photocatalytique est un pilote de traitement de l'air d'un volume de 420 L. Il a été construit et utilisé lors du travail de thèse de doctorat d'Audrey Maudhuit [5,8]. Il a aussi été utilisé lors du travail de thèse de doctorat d'Olivier Debono [6], pour la partie concernant les traitements photocatalytiques en réacteur dynamique. En comparaison du réacteur photocatalytique utilisé pour les dégradations sur TiO₂ P25, celui-ci a une conception plus proche d'un système de traitement réel pouvant être intégré à une gaine de ventilation

mécanique de bâtiment. Il s'agit d'un réacteur multi-passage en anneau. Cette configuration permet de s'approcher des systèmes de traitement réels simple-passage, tout en s'affranchissant des limitations techniques inhérentes à l'utilisation d'un réacteur à alimentation continue. Ces limitations concernent notamment la difficulté de produire avec un débit important un air épuré puis chargé d'une concentration faible en COV.

Le réacteur est présenté sur la Figure 26. Il est formé par deux caissons en acier connectés par des conduites souples en acier également. Le premier caisson est une canalisation de section carrée de 20 cm de côté représentant une gaine de ventilation. Sa longueur est de 80 cm. Il accueille le module photocatalytique responsable de l'oxydation photocatalytique des COV. Le second caisson est une chambre de tranquillisation de 250 L. Elle est utilisée pour réaliser les injections de COV à traiter, ainsi que les prélèvements pour les différents outils analytiques. Une structure de canaux parallèles disposés en nid d'abeilles est placée en entrée de la chambre de tranquillisation pour distribuer le flux d'air dans toute la largeur de celle-ci et éviter la formation de zones de stagnation de l'air à proximité des parois.

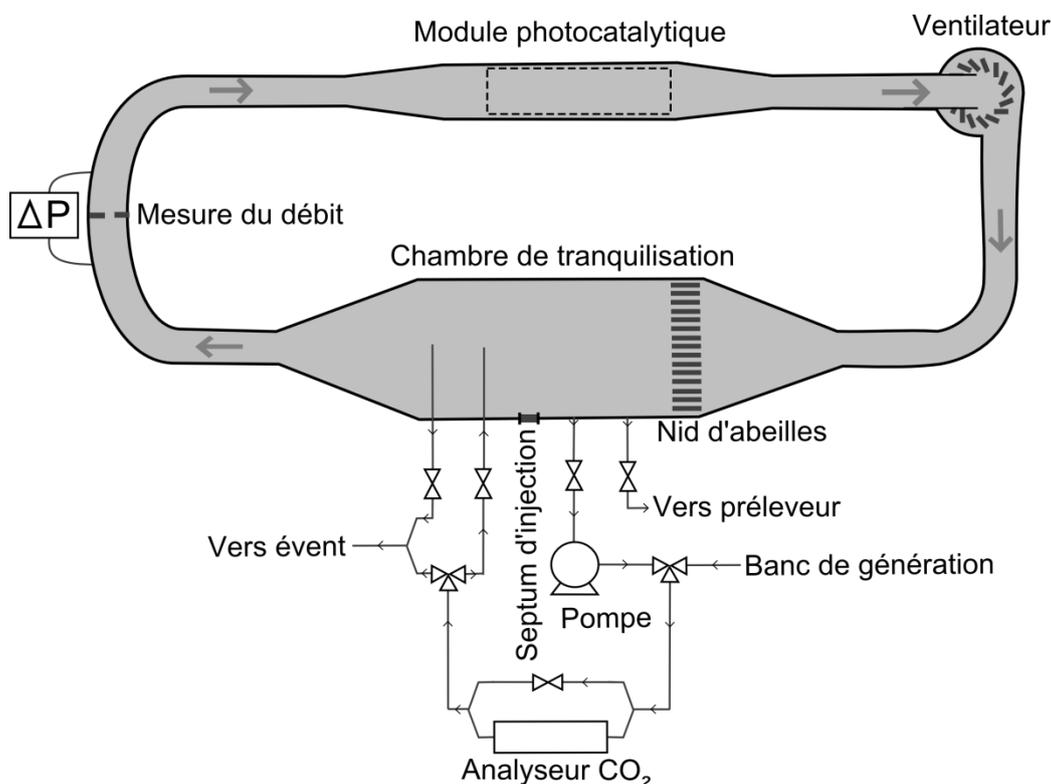


Figure 26 : Réacteur utilisé pour l'étude de l'oxydation photocatalytique des COV sur le média photocatalytique

Un ventilateur centrifuge est utilisé pour forcer l'écoulement dans le réacteur. Un asservissement permet d'imposer le débit souhaité à l'air dans le réacteur entre 10 et 300 $\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Pour cela, le débit est mesuré en un point de l'anneau et un circuit d'asservissement logiciel ajuste la tension d'alimentation du ventilateur pour que le débit mesuré soit égal à la consigne demandée. Il est réalisé par un instrument virtuel sous le logiciel *National*

Instrument Labview. Pour mesurer le débit, la différence de pression de part et d'autre d'un diaphragme est d'abord mesurée par un capteur de pression différentielle. Une courbe d'étalonnage permet de relier la différence de pression au débit d'air dans la conduite. Ce calcul est effectué en prenant en compte l'influence de la température, de la pression absolue et de l'humidité de l'air sur sa masse volumique. Des capteurs de ces trois grandeurs physiques sont donc implantés sur le réacteur et reliés au circuit d'asservissement. Une carte d'acquisition permet de gérer l'entrée des signaux des capteurs et la sortie de la commande du ventilateur.

II.5.1.b Modules photocatalytiques

Deux modules photocatalytiques sont utilisés. Tous deux sont constitués d'une feuille du même média photocatalytique et de lampes UV. Dans les deux cas, le média est placé de sorte que le flux d'air soit forcé de le traverser à chaque passage. Les différences entre les deux modules résident dans la géométrie de la feuille de média photocatalytique et dans la position des lampes relativement au matériau photocatalytique.

Matériau photocatalytique utilisé dans les modules photocatalytiques

Le matériau photocatalytique mis en œuvre dans ce réacteur est un média supporté. Il est fourni par *Ahlstrom Papergroup*. Il ne possède pas de référence de produit car il a été réalisé sur demande pour contenir la forme P25 du TiO_2 . Il se présente sous la forme d'une toile avec des mailles de plusieurs millimètres de largeur. Ceci en fait un matériau perméable qui n'occasionne donc qu'une faible perte de charge. Le réseau de cette toile n'est pas fait de larges fibres continues, mais d'un agglomérat de fibres fines. La Figure 27 est une photographie de ce média photocatalytique. Les fibres sont constituées de cellulose, de polyester et de polyamide. Elles sont recouvertes d'un mélange de SiO_2 et de TiO_2 P25 dans des proportions égales en masse.

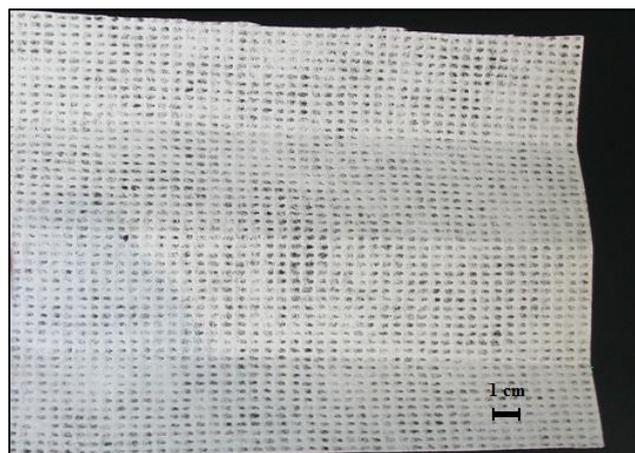


Figure 27 : Photographie du média photocatalytique

Les caractéristiques du média sont : une masse surfacique totale (TiO_2 , SiO_2 et fibres) de 60 g.m^{-2} , une épaisseur de $250 \text{ }\mu\text{m}$ et une charge en TiO_2 de 17 g.m^{-2} . La surface spécifique est mesurée avec un analyseur *Micrometrics ASAP 2010*. Cet appareil trace l'isotherme d'adsorption du diazote et calcule la surface spécifique du matériau en utilisant le modèle BET. La surface spécifique obtenue est de $31 \pm 1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. L'isotherme fournit également des informations sur la porosité pour certaines tailles de pores et pour de matériaux suffisamment poreux. Pour le média photocatalytique, l'isotherme ne donne pas accès à ces informations, du fait de la faible micro-porosité du matériau.

La distribution du volume poreux du matériau est tracée avec un porosimètre à mercure *Micrometrics*. Il indique une porosité totale de 83 % pour une gamme de diamètres de pores allant de 10 nm à 1 mm . La distribution du volume poreux est présentée en Figure 28. Elle représente le volume poreux en fonction du diamètre des pores. La courbe semble être la superposition de trois distributions. Une première distribution de tailles de pores s'étend de quelques μm à plus d' 1 mm , avec un maximum vers $100 \mu\text{m}$. Elle peut être due à la pénétration du mercure dans les trous de la trame du média. Une seconde distribution s'étend d' $1 \mu\text{m}$ à quelques dizaines de μm , avec un maximum situé à quelques μm . Des images du média en microscopie électronique (MEB) ont été réalisées par Olivier Debono. Elles sont présentées sur la Figure 29. L'image de gauche montre que l'espace entre les fibres est de l'ordre de $100 \mu\text{m}$. La seconde distribution de tailles de pores correspond probablement à l'espace entre les fibres du média. La photographie MEB de gauche sur la Figure 29 montre que la distance entre les fibres varie entre 10 et $100 \mu\text{m}$. Cependant, l'image de droite montre que les fibres sont prises dans une matrice dont les interstices sont d'une taille caractéristique inférieure à $10 \mu\text{m}$. La troisième distribution correspond à des tailles inférieures à $10 \mu\text{m}$, avec un maximum vers $1 \mu\text{m}$. Elle peut correspondre à l'espace entre les grains de TiO_2 . La photographie MEB de droite sur la Figure 29 montre que les grains ont une taille de l'ordre du μm , pouvant aller jusqu'à $10 \mu\text{m}$ environ comme le montre le grain situé au centre de l'image. La distribution montre que le volume poreux de ce matériau est principalement formé par les pores de plus grands diamètres. La porosité totale, ainsi que la distribution de cette porosité laissent supposer une perméabilité élevée du média photocatalytique.

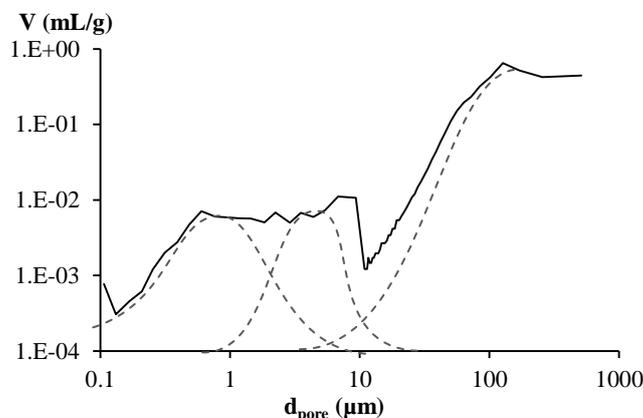


Figure 28 : Distribution du volume poreux du média photocatalytique

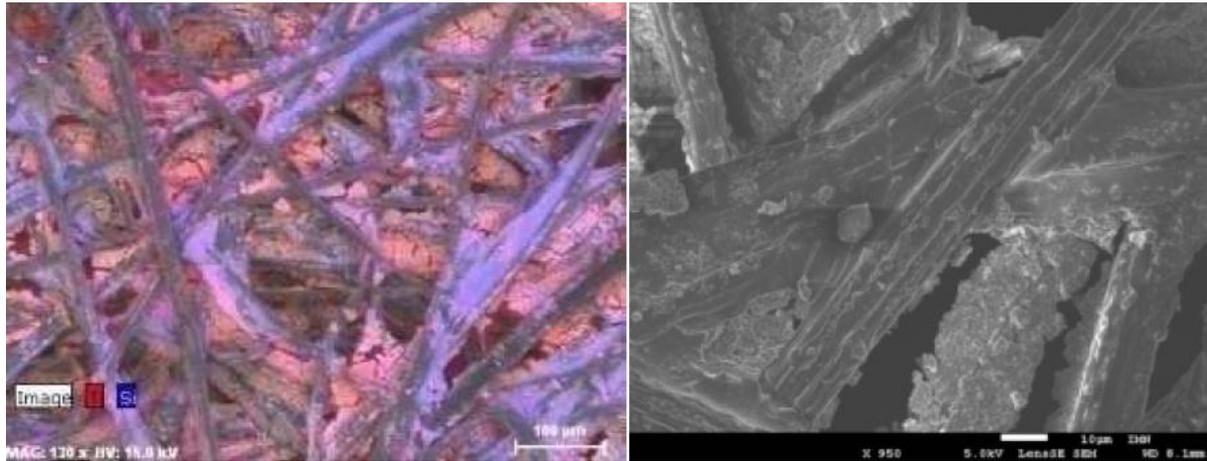


Figure 29 : Images du média photocatalytique en microscopie électronique à balayage d'après [6]

Géométries utilisées dans les modules photocatalytiques

La première géométrie de média photocatalytique utilisée est celle avec laquelle Olivier Debono a effectué ses travaux. Il s'agit d'une géométrie plane : le média photocatalytique est placé perpendiculairement à l'écoulement de l'air dans le réacteur. La surface de média photocatalytique mise en œuvre est donc la section de la conduite, soit $0,04 \text{ m}^2$. Dans ce module photocatalytique, le rayonnement ultraviolet est produit par quatre lampes *Philips TUV PL-S* de 9W. L'émission de ces lampes est maximale à $253,7 \text{ nm}$. Elles sont disposées dans un plan parallèle au média photocatalytique. L'intensité lumineuse reçue par le média est ajustée en faisant varier la distance entre le plan des lampes et le média. Dans tous les cas, les lampes sont suffisamment nombreuses et éloignées du média pour produire un éclairage uniforme de la surface. Cette homogénéité de l'éclairage est également due aux réflexions sur les quatre parois de la conduite en acier. Pour le débit de $28,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ utilisé par Olivier Debono, l'intensité reçue est de $0,5 \text{ mW/cm}^2$.

Le second module photocatalytique utilisé possède une géométrie de média plissée. La Figure 30 montre ce module photocatalytique. La feuille de matériau photocatalytique est pliée pour délimiter deux volumes à base trapézoïdale. L'air entre par la face correspondant à la grande base des trapèzes. Il ressort en traversant le média photocatalytique qui constitue les faces inclinées de ces volumes. Les faces correspondant aux petites bases des trapèzes sont fermées par des plaques d'acier. La surface de média exposée aux UV est de $0,110 \text{ m}^2$. Une lampe UV *Philips TUV PL-L* de 18W est située dans chacun des deux volumes délimités par le média. L'émission de ces lampes est maximale à $253,7 \text{ nm}$. L'intensité lumineuse reçue par le média est réglée à l'aide d'un variateur de tension d'alimentation des lampes.

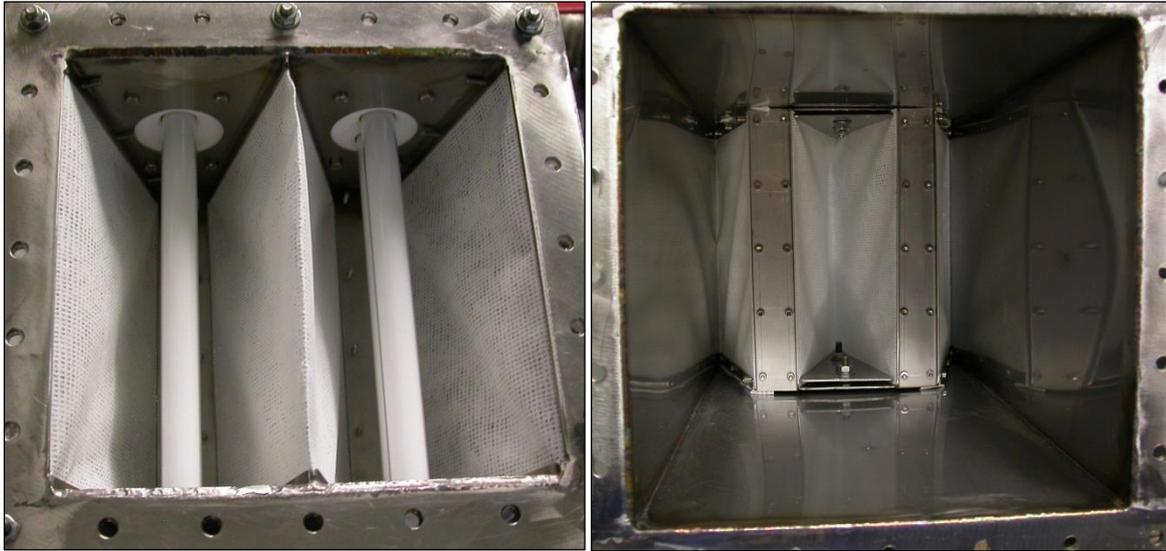


Figure 30 : Photographies du module photocatalytique à géométrie plissée vu du côté de l'entrée (photographie de gauche) et du côté de la sortie (photographie de droite)

Détermination de l'intensité lumineuse dans la géométrie plissée

L'intensité lumineuse moyenne reçue par le média en fonction du réglage des lampes UV est calculée. La distribution de l'intensité lumineuse sur le média est d'abord déterminée pour un réglage des lampes donné. Pour ce faire, les rayons émis par tous les points des lampes et reçus par tous les points du média sont calculés. Pour chaque rayon, l'intensité reçue est calculée en fonction de l'intensité émise, de la longueur du rayon et de l'angle d'incidence du rayon sur le média, comme conseillé par Taranto et al. [9]. Plusieurs aspects résultants de la configuration spatiale des lampes et du média sont pris en compte. Les lampes sont constituées de deux tubes cylindriques parallèles qui émettent une intensité qui varie avec la hauteur le long des tubes. Cette distribution de l'intensité émise est mesurée et intégrée au calcul. L'interception des rayons issus d'un tube par le tube adjacent est également prise en compte dans le calcul. Enfin, la réflexion des rayons lumineux sur les parois inférieure et supérieure de la conduite, ainsi que sur les plaques métalliques verticales est prise en compte en utilisant des lampes virtuelles, reflets des lampes réelles dans les surfaces réfléchissantes. La Figure 31 montre la distribution calculée pour un des quatre pans de média exposés aux UV. La coordonnée z représente la hauteur, tandis que la coordonnée x représente la position horizontale le long de la feuille de média. Les deux graphiques correspondent au même calcul dont les résultats sont représentés avec des résolutions différentes (résolution plus fine selon x que selon z et vice-versa) et des orientations du plan (Oxz) différentes.

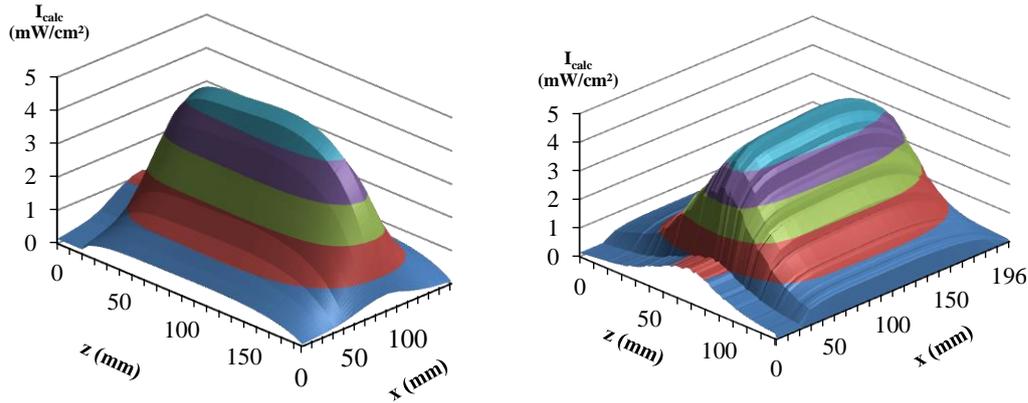


Figure 31 : Distribution calculée de l'intensité reçue par un pan de média photocatalytique

Pour vérifier la validité de ce calcul, des mesures d'intensité lumineuse sont réalisées avec un radiomètre *Vilber Laurmat VLX-3W* équipé d'un détecteur *CX-365* sensible aux rayonnements d'une longueur d'onde de 365 nm. Ces mesures sont prises sur une réplique du module photocatalytique possédant les mêmes lampes, le même support de média que le module photocatalytique. Cette réplique possède également une reproduction des parois horizontales de la conduite pour prendre en compte les réflexions sur celles-ci, mais pas des parois verticales pour pouvoir placer la sonde UV là où se trouve le média dans le module réel. Les mesures sont effectuées pour une alimentation de la lampe à 15 % de sa tension nominale. La Figure 32 montre la comparaison entre les intensités calculées et mesurées d'une part pour cinq mesures réalisées à une hauteur de 96 mm et différentes valeurs de x , et d'autre part pour dix mesures réalisées à des positions réparties sur la surface. Il peut être remarqué que les intensités calculées et mesurées ne sont pas égales, mais qu'il existe une relation affine entre elles. Ceci montre que le calcul est valide à condition que les intensités obtenues soient corrigées par la fonction affine obtenue.

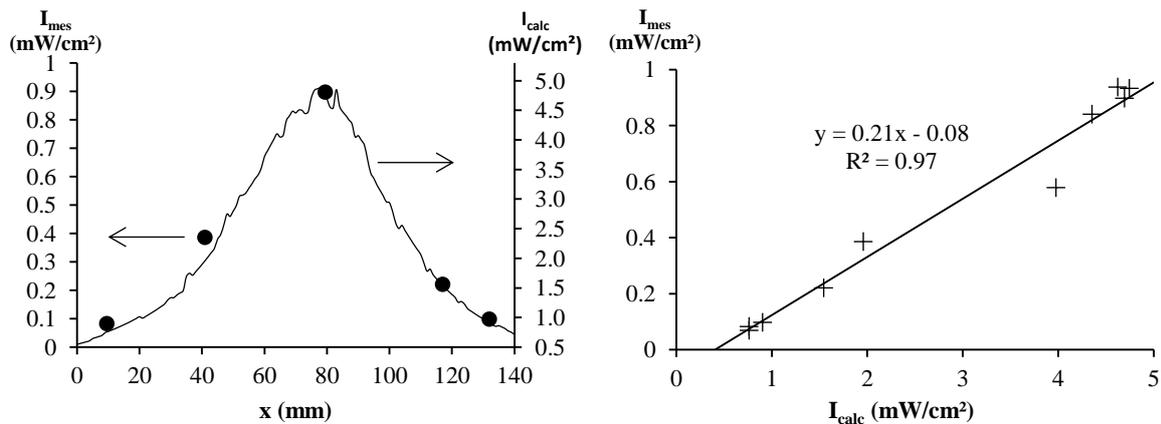


Figure 32 : Comparaison entre les intensités calculées et mesurées en divers points du média photocatalytique

Après correction, la distribution de l'intensité lumineuse sur la surface du média photocatalytique est donc obtenue pour une alimentation des lampes à 15% de leur tension nominale. Cette distribution peut alors être utilisée pour calculer l'intensité moyenne reçue par le média. Cependant, il peut être remarqué que cette distribution est inhomogène. Pour cette raison, une partie de la surface est alors définie comme la zone réellement éclairée, afin de calculer l'intensité moyenne sur une zone moins contrastée. Pour cela, une partie de la surface est exclue. Il s'agit des parties situées à moins de 20 mm du haut du module, à moins de 15 mm du bas et à moins de 10 mm de chaque côté du pan de média exposé. L'intensité cumulée sur cette zone ne représente que 10 % de l'intensité cumulée sur toute la surface. L'intensité moyenne sur la zone éclairée est donc de 0,38 mW/cm². La surface de média utilisée est alors réduite à 0,078 m².

Après avoir déterminé l'intensité lumineuse reçue par le média pour une alimentation des lampes à 15 % de leur tension nominale, il est nécessaire de déterminer comment cette intensité varie en fonction de l'alimentation. Il a été remarqué que l'intensité émise par les lampes ne dépend pas seulement de leur alimentation électrique, mais aussi de la vitesse de l'air à la surface des lampes. Cet effet est probablement dû à une dépendance de l'intensité lumineuse émise avec la température des lampes. L'intensité au point du média où elle est maximale est mesurée pour différentes tensions d'alimentation et différentes vitesses d'écoulement. Une relation en est tirée, permettant de calculer la tension d'alimentation à appliquer pour obtenir une intensité moyenne donnée, sous un débit d'air donné.

II.5.1.c Protocole de préparation du réacteur dynamique

Avant d'introduire les COV à dégrader dans le réacteur, celui-ci est nettoyé avec de l'air zéro afin d'évacuer les COV et le CO₂ présents. Cet air est produit à partir d'air extérieur comprimé et séché. Il est ensuite purifié avec un générateur d'air zéro *Claind 2020* pour éliminer les COV qu'il contient. Le CO₂ en est également éliminé à l'aide d'un système PSA *F-DGSi* afin d'en éliminer le CO₂. Il est finalement humidifié en faisant barboter une partie de l'air dans de l'eau à température ambiante. L'humidité souhaitée est ajustée en jouant sur les débits d'air humidifié et non humidifié à l'aide de RDM *Brooks*.

La génération des vapeurs de COV dans le pilote se fait par injection de gaz. Elle est réalisée en deux temps : un volume de COV liquide est d'abord injecté dans un réacteur en verre avec une seringue à liquides de 50 µL. La quantité de matière du COV présente dans le réacteur est calculée à partir du volume de liquide injecté, de sa masse volumique et de sa masse molaire. Pour faciliter l'évaporation du COV dans le réacteur en verre, un vide partiel peut être créé avant l'injection du liquide, en prélevant plusieurs fois 50 mL d'air avec une seringue à gaz. Quand l'évaporation est terminée, le réacteur est laissé trente minutes au repos pour attendre l'homogénéisation des vapeurs. Une fraction du volume de ces vapeurs est prélevée avec une seringue à gaz de 50 mL et est injectée dans le réacteur photocatalytique dynamique. La quantité de COV introduite est calculée d'après la quantité dans le réacteur en verre, le volume du réacteur en verre et le volume prélevé dans ce réacteur et injecté dans le réacteur en anneau. Le volume du réacteur en verre est de 1,17 L. Ces calculs permettent de déterminer le volume de COV liquide injecté dans le réacteur en verre et le volume de vapeur injecté dans le réacteur dynamique en fonction de la concentration visée dans ce dernier.

Dans le cas du formaldéhyde, la génération est pratiquée différemment. Un banc de génération est utilisé pour diluer le formaldéhyde issu d'une bouteille certifiée. Le flux généré est introduit en continu dans le réacteur photocatalytique pendant une nuit pour y établir la concentration générée.

Dans le cas du traitement de plusieurs COV en mélange, la génération et le balayage du réacteur par le flux d'air chargé en formaldéhyde sont opérés en premier. Une fois que les entrées et sorties du réacteur sont fermées, les vapeurs des autres COV sont introduites tour à tour.

II.5.1.d Outils analytiques

Différents outils analytiques sont utilisés pour analyser l'air du réacteur avant et pendant les dégradations photocatalytiques. Ces appareils sont complémentaires, ils permettent de détecter et de quantifier des composés gazeux différents. Une partie des COV présents sont identifiés et quantifiés par préconcentration sur cartouche d'adsorbant suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse. Une autre partie des COV, les composés gazeux carbonylés, peut être quantifiée par la méthode DNPH-HPLC. Enfin, un analyseur spécifique permet de mesurer la concentration en CO₂.

Analyse des COV par chromatographie en phase gazeuse

Les COV présents dans le réacteur sont identifiés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse. Les échantillons d'air du pilote ne sont pas directement injectés dans le chromatographe. En effet, pour améliorer la sensibilité et les limites de détection de cet outil, l'échantillonnage est réalisé par préconcentration des COV sur des cartouches contenant trois adsorbants. Un préleveur *Markes FLEC Air Pump 1001* pompe de l'air du réacteur durant une durée donnée, qui peut être réglée par l'utilisateur. Ce préleveur est constitué d'une électrovanne, d'une pompe et d'un RDM. Une carte électronique permet de démarrer et d'arrêter la pompe, de réguler le débit et d'ouvrir ou fermer la vanne selon une séquence programmée et des intervalles de temps donnés. L'air prélevé traverse une cartouche d'adsorbant sur laquelle les COV sont piégés. Cet échantillonnage est réalisé à température ambiante. Les cartouches contiennent trois charbons actifs : Carbopack C, Carbopack B et Carbopack X. La combinaison de ces trois adsorbants aux propriétés différentes permet d'étendre la gamme de COV qui peuvent être piégés sur ces cartouches.

Un thermodésorbiteur *Perkin Elmer Turbomatrix* permet d'extraire les COV des cartouches d'adsorbant et de les introduire dans le chromatographe. Cette extraction se fait par désorption thermique. La cartouche est chauffée à 250 °C sous un flux d'hélium à 40 mL/min. Cette désorption dure dix minutes. Cette durée est trop longue pour une injection dans une colonne chromatographique. Les COV désorbés sont donc d'abord adsorbés sur un piège de cryofocalisation. Cette adsorption a lieu à -30 °C. Le piège est ensuite chauffé à 250 °C pour désorber les COV et les injecter dans le chromatographe. La taille du piège bien plus petite que celle des cartouches d'adsorbant permet son chauffage rapide à 40 °C/s. La faible quantité d'adsorbant dans le piège est compensée par la basse température d'adsorption.

Les COV sont ensuite séparés par une colonne chromatographique *Rxi-624Sil MS* de 60 m. La séparation a lieu sous une pression constante de 20 bar d'hélium. La température de la colonne est augmentée au cours de la séparation : elle n'est que de 0°C au début pour bien séparer les COV les plus légers et elle atteint 250°C au bout de 30 min afin d'accélérer la traversée des composés les plus retenus par la colonne.

En sortie de colonne, les COV séparés sont identifiés et quantifiés grâce à deux détecteurs. L'identification est réalisée par un spectromètre de masse à impact électronique *Perkin Elmer TurboMass Gold*. La quantification est effectuée avec un détecteur à ionisation de flamme. Il est alimenté par de l'air synthétique et du dihydrogène à des débits respectifs de 450 mL/min et 45 mL/min. Sa température est de 250°C.

La plupart des paramètres du préleveur, du thermodésorbiteur et du chromatographe utilisés résultent d'une optimisation réalisée par Olivier Debono lors de son travail de thèse. Les principales différences résident dans le volume d'air échantillonné dans le réacteur par analyse et dans l'utilisation ou non des splits. Olivier Debono utilisait le thermodésorbiteur en mode Splitless-Split pour réduire la quantité d'eau injectée dans la colonne. Ici, le mode Splitless-Splitless est utilisé. Ces dénominations correspondent à une division (Split) ou non

(Splitless) de l'échantillon entre la désorption de la cartouche et le piège de cryofocalisation (premier mot) et entre le piège et la colonne chromatographique (second mot). Le volume d'air prélevé dépend de la durée et du débit de prélèvement. Du fait des limitations du préleveur, et pour ne pas défavoriser l'adsorption sur cartouche de certains COV, le débit utilisé est de 100 mL/min. La durée du prélèvement varie entre les essais et au cours d'un même essai. La durée de chaque prélèvement est un compromis entre le temps disponible et la sensibilité voulue. Au début d'un essai, la vitesse de dégradation est rapide. Pour pouvoir réaliser suffisamment de prélèvements tant que la concentration est encore élevée, la durée de prélèvement est donc généralement de deux minutes. En fin de dégradation, la vitesse de réaction diminue. La durée des prélèvements est alors augmentée pour pouvoir analyser les faibles concentrations avec une meilleure sensibilité.

Le chromatographe est étalonné en utilisant le banc de dilution et une bouteille étalon de 12 COV. Comme lors d'une analyse de l'air du réacteur, les COV sont piégés sur des cartouches d'adsorbant qui sont ensuite désorbées thermiquement pour injecter les COV dans le chromatographe. Sur ces 12 COV, le méthanol, l'éthanol et le propanal ne produisent pas de droites d'étalonnage utilisables. En effet, ces courbes présentent un plateau probablement dû à un phénomène de percée lié à la faible affinité des molécules légères avec de l'adsorbant à température ambiante. Les facteurs de réponse des neuf autres COV sont donnés dans le Tableau 12. Comme volumes prélevés varient d'une analyse à l'autre, l'étalonnage est effectué en déterminant la réponse du chromatographe en fonction de la quantité de matière adsorbée sur la cartouche au lieu de la concentration. Lors des analyses, la quantité adsorbée est calculée avec la droite d'étalonnage et l'aire du pic mesurée. La concentration est ensuite calculée avec la quantité adsorbée et le volume prélevé.

Les limites de détection et de quantification pour ces COV sont estimées par rapport à la fluctuation de la ligne de base des chromatogrammes. Ces fluctuations sont intégrées. L'aire obtenue est convertie en quantité de COV équivalente en utilisant l'étalonnage. Les quantités sont ensuite converties en concentration en considérant un prélèvement effectué pendant 10 minutes. Pour chacun des neuf COV, les limites de détection et de quantification sont considérées comme étant respectivement égales à trois fois et dix fois la concentration qui produirait une aire de pic chromatographique égale à l'aire correspondant à la fluctuation de la ligne de base. Les valeurs de ces limites sont données dans le Tableau 12.

COV	réponse (UA/mol)	LD (ppb)	LQ (ppb)
Acétaldéhyde	$7,07.10^{12}$	1536	5121
Butanal	$1,31.10^{13}$	829	2764
Pentanal	$6,22.10^{12}$	1746	5820
Benzaldéhyde	$6,00.10^{13}$	181	603
Benzène	$1,83.10^{14}$	59	198
Toluène	$2,12.10^{14}$	51	171
Décane	$1,70.10^{14}$	64	213
Acétone	$2,87.10^{13}$	378	1261
Butanone	$3,09.10^{13}$	351	1172

Tableau 12 : Coefficients de réponse, limites de détection et de quantification de l'étalonnage du chromatographe en phase gazeuse

Analyse des composés gazeux carbonylés par chromatographie liquide

Les composés carbonylés sont analysés par la méthode de dérivation par la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) et analyse en chromatographie liquide haute performance (HPLC). Celle-ci consiste à faire réagir les composés organiques carbonylés avec la DNPH pour former une solution d'hydrazones. Cette solution est ensuite analysée par HPLC pour assurer la séparation des espèces carbonylées et leur quantification. Les résultats permettent ensuite de calculer les quantités de matière des espèces carbonylées piégées sur la cartouche pour en déduire les concentrations dans l'air du réacteur photocatalytique en prenant en compte le volume échantillonné. La dérivation est réalisée grâce à des cartouches commerciales imprégnées d'une solution de DNPH *Waters*. La solution d'hydrazone formée est extraite des cartouches par élution des espèces à l'aide d'acétonitrile. La solution obtenue est filtrée et injectée dans le chromatographe à l'aide d'une boucle à gaz.

L'étalonnage du chromatographe est réalisé à partir de solutions standard de 100 µg/mL ou 1000 µg/mL d'hydrazones dans l'acétonitrile fournies par *Sigma-Aldrich*. Ces solutions sont diluées avec de l'acétonitrile, qui est le solvant utilisé pour l'extraction des hydrazones des cartouches imprégnées. Elles sont ensuite analysées. Les aires des pics chromatographiques sont tracées en fonction des quantités de matière d'hydrazones. Lors de l'analyse d'échantillons réels, la quantité d'hydrazones introduite dans l'HPLC est calculée d'après cet étalonnage. La concentration en aldéhydes dans la phase gazeuse est ensuite calculée en connaissant le volume de gaz échantillonné sur la cartouche imprégnée, la quantité d'acétonitrile utilisée pour extraire la solution d'hydrazones de la cartouche et le volume de solution injecté dans le chromatographe.

Analyse du CO₂

La concentration en CO₂ dans le réacteur peut être mesurée avec un analyseur *Ecotech EC9820T*. Il s'agit d'un spectromètre infrarouge spécifique au CO₂. La source est une résistance chauffante qui émet un rayonnement infrarouge à large spectre. Le faisceau traverse une cellule à gaz où le CO₂ analysé absorbe une partie du rayonnement. La cellule est d'une longueur optique de cinq mètres grâce à des miroirs dans la cellule qui font que le faisceau traverse plusieurs fois le gaz. En sortie de la cellule, le faisceau traverse un filtre optique. Sa bande passante est centrée sur 4,5 μm, soit 2200 cm⁻¹. La largeur de la bande passante n'est pas précisée par le constructeur, mais elle a été choisie pour assurer une bonne sensibilité et une faible interférence, notamment par l'eau. Un détecteur au séléniure de plomb refroidi à -20 °C permet de convertir l'intensité du faisceau en signal électrique. Une roue de corrélation est placée entre la source et la cellule. Dans celle-ci, le faisceau traverse alternativement une chambre contenant du CO₂ et une autre contenant du diazote. La soustraction des signaux correspondant à la traversée des deux chambres permet de s'affranchir de l'absorption du rayonnement infrarouge par d'autres molécules que le CO₂. Il a été vérifié que l'eau et les COV utilisés n'ont pas d'influence sur la mesure. Il est étalonné en utilisant le banc de dilution et une bouteille à 20% de CO₂ dans du diazote.

II.5.2 Méthodologie

II.5.2.a Organisation expérimentale

Avant chaque dégradation de COV, le réacteur est nettoyé. Ce nettoyage est opéré en deux temps. Les lampes UV sont d'abord allumées à leur puissance maximale pendant huit à dix heures afin d'éliminer les traces organiques présentes en phase gazeuse et en phase adsorbée sur le média. Cette phase est effectuée sous balayage à 1 NL/min d'air zéro humidifié à 50% d'humidité relative. Les lampes sont ensuite éteintes et le balayage est maintenu pendant quelques heures pour évacuer les produits d'oxydation éventuellement formés et pour ajuster la température et l'humidité relative dans le réacteur.

L'entrée et la sortie du réacteur sont fermées. Les COV sont introduits dans le réacteur. Le réacteur est laissé une nuit lampes éteintes, entrée et sortie fermées et sous circulation pour homogénéiser les concentrations des COV introduits et pour atteindre l'équilibre d'adsorption sur le TiO₂ du média.

Avant de déclencher l'oxydation photocatalytique, deux prélèvements sont réalisés afin de connaître la concentration initiale en COV. La concentration en CO₂ est également mesurée pour déterminer le fond de CO₂ présent avant l'oxydation. Le traitement photocatalytique est ensuite initié en allumant les lampes UV. Au cours de la réaction, des mesures sont réalisées avec les outils analytiques à intervalles réguliers. Les cartouches d'adsorbant et les cartouches imprégnées sont ensuite analysées.

II.5.2.b Stratégie d'étude multi-paramètres

Trois aspects de l'oxydation photocatalytique en réacteur dynamique sont étudiés avec ce dispositif expérimental. Les deux premiers concernent l'influence de la géométrie du média et des paramètres opératoires : l'intensité lumineuse, le débit et la concentration initiale sur les performances du traitement photocatalytique. Ces aspects sont étudiés pour la dégradation du toluène seul, pour s'affranchir des effets de mélange.

La cinétique de dégradation est d'abord comparée à celle précédemment obtenue avec un module photocatalytique à géométrie plane, en utilisant la même intensité lumineuse reçue par le média et le même débit d'air. Le but de cette comparaison est de mettre en évidence l'influence du temps de contact entre l'air et le photocatalyseur sur la vitesse de réaction.

Ensuite, les influences de l'intensité lumineuse, du débit et de la concentration initiale sur la vitesse de réaction sont étudiées avec la géométrie plissée. Comme ces trois paramètres opératoires sont susceptibles d'avoir des effets croisés, des essais pour lesquels les trois paramètres sont différents sont menés. Pour réduire le nombre de manipulations, un plan d'expérience est utilisé. Le traitement des courbes obtenues est effectué en plusieurs étapes. Dans un premier temps, la cinétique apparente est caractérisée pour sélectionner le ou les paramètres cinétiques pertinents. La dépendance de ces paramètres cinétiques avec les paramètres opératoires est analysée par des traitements statistiques. Ces traitements permettent de déterminer si les variations des paramètres cinétiques en fonction des paramètres opératoires sont significatifs ou non. A partir des résultats obtenus et de la littérature, des relations entre les paramètres cinétiques et opératoires sont établies. Ces relations sont alors utilisées pour écrire une loi de vitesse donnant la vitesse de dégradation en fonction de la concentration, l'intensité lumineuse et le débit.

II.5.2.c Stratégie d'étude multi-COV

L'oxydation photocatalytique du mélange des cinq COV dans le réacteur dynamique est finalement étudiée. Des dégradations de mélanges des COV sont réalisées. Les produits de réaction intermédiaires et finaux sont suivis. Dans un premier temps, la cinétique de dégradation du toluène est comparée entre les essais en mélange et la dégradation du toluène seul effectuée dans les mêmes conditions opératoires. La variation éventuelle de la cinétique est alors interprétée à l'aide de l'étude de l'effet du mélange dans le réacteur fermé. Dans un second temps, cette dégradation est utilisée pour caractériser la minéralisation dans la situation la plus réaliste, c'est-à-dire des COV en mélange à des concentrations inférieures à la ppm, en présence d'humidité et dans un réacteur dynamique à travers un média photocatalytique.

II.6 Conclusion du chapitre II

Pour les différentes parties de ce travail, quatre dispositifs expérimentaux sont utilisés. Deux dispositifs permettent d'étudier l'adsorption des COV sur le TiO_2 et sur le média photocatalytique. Deux autres permettent l'étude de l'oxydation photocatalytique des COV, l'un dans un réacteur fermé agité et l'autre dans un réacteur dynamique multi-passages. Ces dispositifs complémentaires permettent d'étudier plusieurs aspects de l'oxydation photocatalytique et de l'adsorption des COV sur TiO_2 . Dans les chapitres qui suivent, les résultats obtenus avec ces dispositifs sont présentés et interprétés dans le cadre de la stratégie de recherche dans laquelle ces études séparées sont intégrées pour atteindre les objectifs fixés et ainsi répondre à la problématique de ce travail.

Références du Chapitre II

- [1] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics - 84th Edition, CRC Press, CRC Press, n.d.
- [2] R.A. Demmin, R.J. Gorte, J. Catal. 90 (1984) 32.
- [3] J.M. Kanervo, T.J. Keskitalo, R.I. Slioor, A.O.I. Krause, J. Catal. 238 (2006) 382.
- [4] L. Sivachandiran, F. Thevenet, P. Gravejat, A. Rousseau, Chem. Eng. J. 214 (2013) 17.
- [5] A. Maudhuit, C. Raillard, V. Hequet, L. Le Coq, J. Sablayrolles, L. Molins, Chem. Eng. J. 170 (2011) 464.
- [6] O. Debono, Oxydation Photocatalytique de Composés Organiques Volatils et Suivi de Leurs Intermédiaires Réactionnels : Mise En Oeuvre de Réacteurs Fermés Statique et Dynamique À Des Concentrations Typiques de L'air Intérieur, Nantes Angers Le Mans, Ecole doctorale Sciences Pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture, 2011.
- [7] J.M. Herrmann, Catal. Today 24 (1995) 157.
- [8] A. Maudhuit, Purification de L'air Intérieur - Elimination Des Micro-Polluants Par Procédé Photocatalytique, Université de Nantes, 2010.
- [9] J. Taranto, D. Frochot, P. Pichat, Catal. Today 122 (2007) 66.

Chapitre III : Etude de l'adsorption individuelle des COV sur TiO₂ P25

Table des matières du chapitre III

III.1 Introduction.....	108
III.2 Adsorption du toluène sur TiO ₂	108
III.2.1 Adsorption du toluène sur TiO ₂ en condition sèche (0% RH)	108
III.2.2 Adsorption du toluène sur TiO ₂ en condition humide (50% RH)	113
III.2.3 Conclusion sur l'adsorption du toluène sur TiO ₂ P25	114
III.3 Adsorption du formaldéhyde sur TiO ₂	116
III.3.1 Adsorption du formaldéhyde sur TiO ₂ en condition sèche (0% RH)	116
III.3.2 Conclusion sur l'adsorption du formaldéhyde sur TiO ₂	119
III.4 Adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO ₂	119
III.4.1 Adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO ₂ en condition sèche (0 % RH)	119
III.4.2 Adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO ₂ en condition humide (50 % RH)	126
III.4.3 Conclusion sur l'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO ₂	133
III.5 Adsorption de l'acide acétique sur TiO ₂	134
III.5.1 Acide acétique sur TiO ₂ en condition sèche (0 % RH)	134
III.5.2 Adsorption de l'Acide acétique sur TiO ₂ en condition humide (50 % RH)	139
III.5.3 Conclusion sur l'adsorption de l'acide acétique sur TiO ₂	145
III.6 Adsorption du décane sur TiO ₂	146
III.6.1 Adsorption du décane sur TiO ₂ en condition sèche (0 % RH)	146
III.6.2 Adsorption du décane sur TiO ₂ en condition humide (50 % RH)	151
III.6.3 Conclusion sur l'adsorption du décane sur TiO ₂	151
III.7 Conclusion du chapitre III.....	152
III.7.1 Résumé des informations obtenues	152
III.7.2 Conséquences sur l'oxydation photocatalytique des COV.....	153

III.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est de déterminer des données qualitatives et quantitatives sur l'adsorption des COV sur le TiO₂ P25 en poudre. Ces données seront utilisées ensuite pour interpréter la cinétique de dégradation du mélange de COV sur cette forme du photocatalyseur.

L'adsorption est étudiée à 23°C pour représenter les conditions de l'oxydation photocatalytique. Pour cette raison, les courbes de percée et les désorptions à température ambiante sont réalisées à la température du laboratoire qui est régulée. La température du lit de TiO₂ a été surveillée pendant ces essais. Elle se trouvait toujours entre 22°C et 24°C. L'adsorption est étudiée sous 50 % car cette humidité relative est utilisée pour les dégradations photocatalytiques. Elle est également étudiée sous air sec. En effet, les essais sous 0 % d'humidité relative apportent des informations complémentaires sur l'adsorption en condition humide, notamment sur les modes d'adsorption. En particulier, la méthode de désorption à température programmée (TPD) n'est utilisable que sous air sec (voir le paragraphe I.4.2.d). L'adsorption sur TiO₂ P25 en poudre est donc étudiée en deux temps pour chacun des cinq COV. Les modes d'adsorption et leurs paramètres q_m et K correspondants sont d'abord déterminés sous air sec. L'adsorption du COV est ensuite étudiée sous air humide (50 % RH). La comparaison de la réversibilité et des paramètres obtenus dans les deux conditions d'humidité est utilisée pour comprendre comment les modes d'adsorption identifiés sous air sec sont impactés par la présence d'eau.

Les COV dont l'adsorption sur TiO₂ est étudiée sont les cinq composés sélectionnés pour ce travail. Le toluène est d'abord étudié, car cette molécule est utilisée comme COV modèle pour l'adsorption des COV sur TiO₂ [1]. L'adsorption du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde sont étudiées ensuite car ces COV sont des intermédiaires réactionnels de nombreux COV et sont donc susceptibles d'affecter la dégradation des COV primaires qui les ont formé. L'adsorption de l'acide acétique est ensuite étudiée, car ce COV peut être formé en surface du photocatalyseur par l'oxydation de l'acétaldéhyde. Le décane est enfin étudié pour avoir une molécule apolaire dans la liste des COV étudiés.

III.2 Adsorption du toluène sur TiO₂

III.2.1 Adsorption du toluène sur TiO₂ en condition sèche (0% RH)

III.2.1.a Réversibilité de l'adsorption du toluène sur TiO₂

Cinq courbes de percée multiples du toluène à la surface de 88 mg de TiO₂ P25 ont été réalisées en atmosphère sèche. Chacune a été suivie d'une désorption à température ambiante (RTD). Pour chaque séquence expérimentale, la quantité désorbée à température ambiante est plus faible que la quantité totale adsorbée lors des adsorptions successives. L'adsorption du

toluène sur TiO₂ présente donc deux fractions adsorbées sous 0 % d'humidité relative, l'une réversiblement, l'autre irréversiblement. La quantité irréversiblement adsorbée est calculée pour chaque séquence comme la différence entre la quantité adsorbée lors de la percée multiple et la quantité désorbée à température ambiante.

La Figure 33 montre les différentes valeurs déterminées pour la quantité irréversiblement adsorbées en fonction de la concentration du dernier palier de chaque percée multiple. La quantité irréversiblement adsorbée présente des valeurs dispersées comprises entre 0,4 et 1,2 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, sans dépendance claire vis-à-vis de la concentration en toluène en phase gazeuse. Ce comportement indique une adsorption caractérisée par une constante d'adsorption élevée. En effet, dans le modèle de Langmuir, la constante d'adsorption caractérise la dépendance de la quantité adsorbée avec la concentration en phase gazeuse. Une constante d'adsorption basse se traduit par une augmentation lente de la quantité adsorbée avec la concentration. A l'inverse, une constante d'adsorption élevée correspond à une augmentation de la quantité adsorbée sur une faible plage de concentrations et un plateau pour les concentrations plus élevées. La valeur de la quantité maximale irréversiblement adsorbée ($q_{m\text{ irr}}$) a donc été calculée comme la moyenne des cinq valeurs obtenues. L'incertitude sur cette valeur est estimée par leur écart-type. On obtient donc $q_{m\text{ irr}} = 0,77 \pm 0,29 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ pour la quantité de toluène irréversiblement adsorbée sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative.

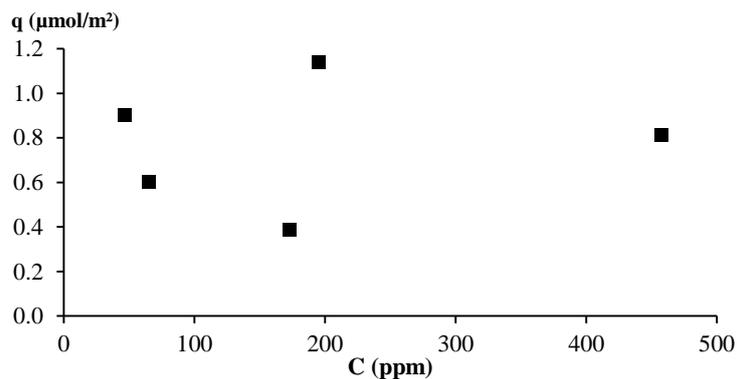


Figure 33 : Quantité de toluène irréversiblement adsorbée sur TiO₂ P25, en fonction de la concentration imposée en toluène, sous 0% d'humidité relative

III.2.1.b Isotherme d'adsorption de la fraction de toluène réversiblement adsorbée sur TiO₂

Comme la quantité irréversiblement adsorbée ne présente pas de dépendance particulière avec la concentration en toluène, elle a été retranchée aux quantités totales adsorbées de chaque palier des multi-percées réalisées. Une série de quantités réversiblement adsorbées en fonction des concentrations des paliers ont ainsi été obtenues. Les points expérimentaux ne sont pas uniformément répartis sur la plage de concentration des essais réalisés. En effet, la majorité des paliers de concentration a été effectuée à des concentrations inférieures à 100 ppm. Dans certains cas, une distribution inhomogène des points expérimentaux peut affecter le traitement de la courbe. Pour pallier à cela, neuf points moyens

ont été calculés. L'isotherme ainsi obtenue est présentée sur la Figure 34. Cette isotherme a été ajustée avec le modèle de Langmuir pour déterminer les paramètres d'adsorption de cette fraction. Les valeurs obtenues sont $K_{rev\ 0\%} = 0,0061 \pm 0,0009\ \text{ppm}^{-1}$ et $q_{m\ rev\ 0\%} = 2,90 \pm 0,19\ \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

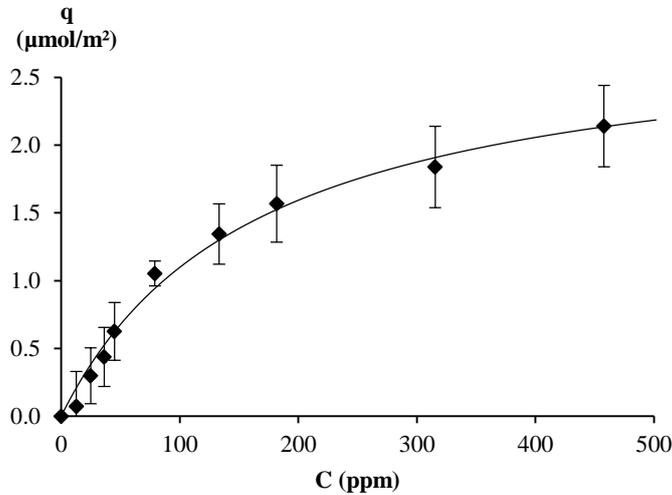


Figure 34 : Isotherme d'adsorption de la fraction réversiblement adsorbée du toluène sur TiO₂ sous 0% d'humidité relative

Dans la littérature, les valeurs des constantes sont déterminées de manière globale. Demeestere et al. indiquent une valeur du produit $q_m \cdot K$ pour l'ensemble des deux fractions de 2,53 L/g [1], ce qui correspond à $2,15 \cdot 10^{-3}\ \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ppm}^{-1}$. La valeur correspondante $K_{rev}(q_{mrev} + q_{mirr})$ est de $0,0224 \pm 0,0038\ \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ppm}^{-1}$. Un ordre de grandeur sépare la valeur déterminée ici de celle de la littérature. L'écart peut être dû aux méthodes très différentes à partir desquelles ces paramètres sont calculés.

Des valeurs de q_m sont données par Nagao et al. pour les fractions réversiblement et irréversiblement adsorbées [2]. Ces valeurs sont déterminées par les auteurs sous vide, sur des surfaces de rutile plus ou moins hydroxylées. Les valeurs correspondantes à une surface deshydroxylée sont $q_{mrev} = 0,9\ \text{nm}^{-2}$ et $q_{mirr} = 0,7\ \text{nm}^{-2}$. Ces quantités correspondent respectivement à $1,50\ \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ et $1,29\ \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$. Pour la fraction irréversiblement adsorbée, la valeur de la littérature entre dans l'intervalle d'erreur de q_{mirr} déterminé ici. Pour la fraction réversiblement adsorbée, la quantité de la littérature est environ deux fois plus faible que celle obtenue ici. Les différences constatées peuvent être dues – entre autres – au fait que la surface ne soit pas totalement deshydroxylée dans les conditions des manipulations réalisées ici. En effet, les mêmes auteurs montrent que q_{mrev} augmente avec l'hydroxylation de la surface, tandis que q_{mirr} diminue. Ceci pourrait également expliquer les fortes variations de q_{mirr} d'une séquence expérimentale à une autre : le prétraitement thermique pourrait conduire à des quantités de sites hydroxyle sur la surface peu reproductibles.

III.2.1.c Identification des modes d'adsorption du toluène sur TiO₂

La désorption programmé en température (TPD) a été utilisée pour identifier les modes d'adsorption correspondant aux fractions réversiblement et irréversiblement adsorbées. La TPD est réalisée après une désorption à température ambiante. Les molécules qui désorbent durant la TPD font donc partie de la fraction irréversiblement adsorbée. Elles peuvent toutefois permettre d'obtenir indirectement des informations sur les modes de la fraction réversiblement adsorbée.

La Figure 35 montre l'évolution de la concentration en toluène en sortie du réacteur et de la température du lit d'adsorbant (TiO₂) au cours de la TPD. Cette courbe ne présente qu'un seul pic de désorption. La quantité de toluène désorbée qui correspond à ce pic n'est que de 0,022 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, alors que la quantité irréversiblement adsorbée lors de cette séquence expérimentale est de 1,14 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Le reste des molécules adsorbées est dégradé lors de la TPD, sous l'effet de la température et des atomes d'oxygène de la surface. La possibilité d'une adsorption réactive du toluène à température ambiante, formant d'autres espèces en surface a été rejetée car aucune mention à ce type de réactions n'a pas été trouvée dans la littérature. Il peut être remarqué sur l'insert de la Figure 35 que la désorption du toluène débute dès que la température dépasse la température ambiante. Ceci laisse supposer que ce pic de désorption correspond à la désorption des traces restantes de la fraction réversiblement adsorbée.

L'adsorption du toluène sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative a donc lieu sous la forme d'au moins deux modes. Le premier correspond principalement à l'adsorption réversiblement adsorbée. Une petite partie de ce mode se trouve également présent dans la fraction irréversiblement adsorbée. La grande majorité de la fraction irréversiblement adsorbée correspond à un ou plusieurs modes fortement adsorbés. Les modes d'adsorption du toluène sur le rutile sont décrits par Nagao et al. [2]. Les auteurs indiquent deux modes : une adsorption réversible et une adsorption irréversible dues à l'interaction entre les électrons π du cycle aromatique et respectivement aux groupements hydroxyle de la surface et aux sites Ti⁴⁺. Le mode d'adsorption qui correspond à la fraction réversiblement adsorbée et au pic de la TPD correspond donc à l'adsorption du toluène sur les sites hydroxyle. La plus grande partie de la fraction irréversiblement adsorbée ne désorbe pas lors de la TPD. Elle correspond au mode d'adsorption du toluène sur les sites Ti⁴⁺ de la surface de TiO₂.

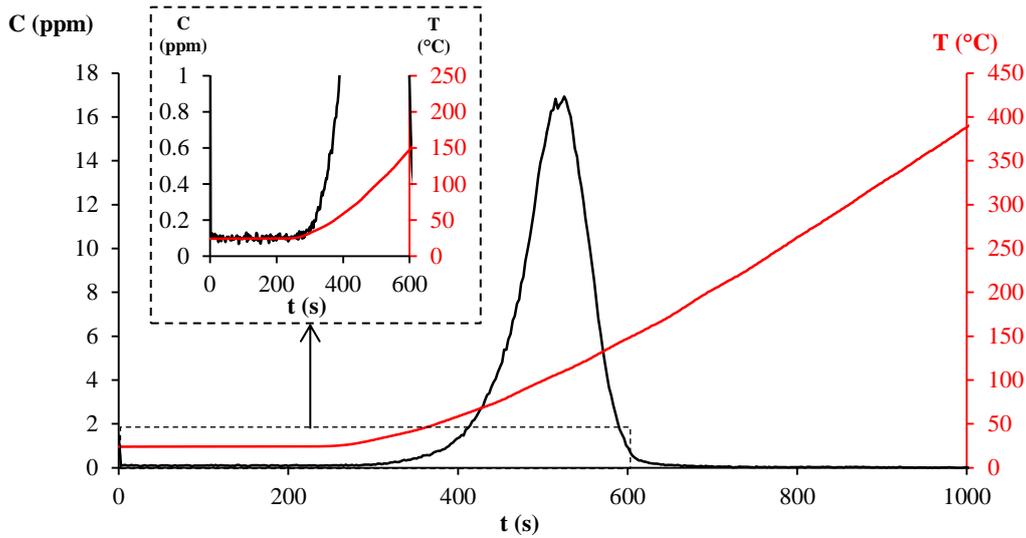


Figure 35 : Désorption à température programmée (TPD) du toluène sur TiO₂, sous 0 % d'humidité relative

La courbe de TPD a été utilisée pour calculer l'enthalpie d'adsorption du mode concerné. Le calcul a été réalisé comme décrit dans le chapitre Matériel et Méthodes, en considérant un mode d'adsorption unique et une quantité restante fixe. Les courbes des quantités adsorbées de cet ajustement sont données en Figure 36. Elles représentent l'évolution de la quantité adsorbée au cours de la TPD. La courbe en pointillés correspond à la quantité calculée à partir de la courbe de concentration. La courbe en trait plein est la quantité simulée. Les deux courbes présentent un écart pour les plus faibles températures. Ceci est dû au fait que la désorption à température ambiante ne s'arrête pas vraiment mais diminue fortement. En effet, la fin de la désorption à température ambiante peut être une situation hors équilibre [3]. A la fin de celle-ci et au début de la TPD, l'adsorption n'est pas exactement à l'équilibre. La simulation de la quantité désorbée au cours de la TPD ne prend pas en compte ce phénomène. Pour cette raison, les points pris en compte pour l'ajustement sont ceux correspondant à des températures comprises entre 50 °C et 170 °C. Les valeurs obtenues sont les suivantes : $\Delta H_{\vartheta=0} = -89 \pm 2$ kJ/mol et $\Delta H_{\vartheta=1} = -90 \pm 1$ kJ/mol. Le pic de TPD correspond à la désorption de $0,02 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ alors que le $q_{m,rev}$ de ce mode est de $2,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ d'après l'isotherme de la fraction réversiblement adsorbée. La TPD ne concerne qu'un recouvrement passant de 1 % à 0 %. La TPD ne permet donc pas d'extrapoler la variation de ΔH avec ϑ de manière fiable sur toute la gamme de recouvrements. Pour cette raison, la valeur de ΔH retenue comme celle déterminée avec la TPD est de -90 ± 2 kJ/mol et ne correspond qu'aux faibles recouvrements.

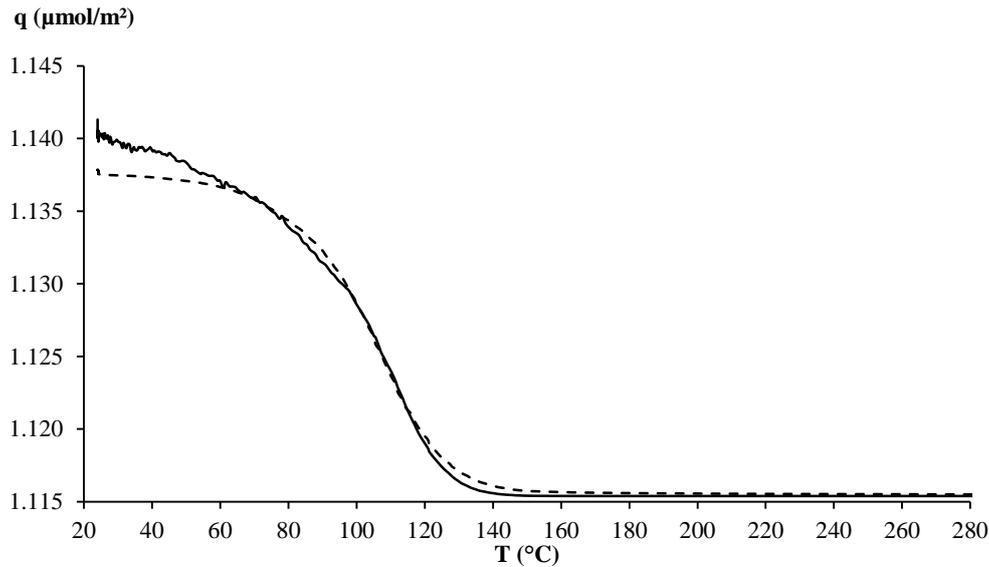


Figure 36 : Ajustement de l'évolution de la quantité adsorbée au cours de la TPD du toluène sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative. Quantité calculée à partir de la concentration mesurée (pointillés) et du modèle (trait plein)

L'enthalpie d'adsorption qui correspond à la valeur de K_{rev} déterminée avec l'isotherme est $-63,8 \pm 0,8$ kJ/mol. L'écart entre les enthalpies déterminées à partir de l'isotherme et de la TPD peut être expliqué par une variation avec le recouvrement. En effet, une augmentation de ΔH quand le recouvrement diminue peut expliquer pourquoi un mode d'adsorption se scinde entre les fractions réversiblement et irréversiblement adsorbées : Au cours de la désorption à température ambiante, la quantité adsorbée diminue et l'enthalpie augmente alors. Par conséquent, la vitesse de désorption diminue jusqu'à être indétectable. La désorption semble alors être terminée alors qu'une partie du toluène adsorbé sous ce mode n'a pas désorbé.

III.2.2 Adsorption du toluène sur TiO₂ en condition humide (50% RH)

En condition humide, les quantités adsorbées ne sont pas suffisantes pour être quantifiées avec le dispositif expérimental utilisé. En effet, les quantités de toluène adsorbées sur TiO₂ sous 50% d'humidité relative sont inférieures à $0,25 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ entre 0 et 350 ppm. Elles sont également inférieures à $10^{-3} \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{ppm}$, ce qui représente une diminution de 96 % par rapport à la condition sèche. Une diminution comparable est rapportée par Demeestere et al. : Le produit $K.q_m$ diminue de 96 % entre l'adsorption du toluène sur TiO₂ P25 sous 0 % et sous 57,8 % d'humidité relative.

Il est donc impossible de déterminer les paramètres d'adsorption du toluène dans ces conditions. Il n'est également pas possible de déterminer si cette adsorption est partiellement irréversible ou non. Cependant, les informations obtenues des essais en conditions sèches et de la littérature permettent d'avancer quelques hypothèses. L'effet de l'humidité sur la surface de TiO₂ se traduit de deux manières [4]. D'une part, la présence d'eau augmente le taux d'hydroxylation de la surface. D'autre part, elle donne lieu à l'adsorption de molécules d'eau

sur la surface hydroxylée. L'hydroxylation a lieu pour des humidités relatives inférieures à 10 %. Au-delà, la surface est considérée comme totalement hydroxylée. L'adsorption de l'eau sur les sites hydroxyle suit le modèle BET [5]. Une monocouche d'eau adsorbée est atteinte pour une humidité relative située entre 30 % [6] et 57 % [5].

L'influence de l'hydroxylation sur l'adsorption réversible et irréversible du toluène sur le rutile est décrite par Nagao et al. [2]. Les auteurs montrent que la valeur de $q_{m\ rev}$ augmente avec le taux d'hydroxylation. Elle prend une valeur environ deux fois plus importante pour une surface totalement hydroxylée que pour une surface faiblement hydroxylée. Au contraire, la valeur de $q_{m\ irr}$ diminue avec l'hydroxylation de la surface. La fraction irréversiblement adsorbée n'existe plus quand la surface est totalement hydroxylée. Dans notre cas, sous 50% d'humidité relative, la surface est totalement hydroxylée. Il est donc très probable que seule la fraction réversiblement adsorbée soit présente, et que la valeur de $q_{m\ rev}$ associée soit environ le double de celle déterminée en condition sèche. Le fait que les quantités adsorbées ne sont pas quantifiables est donc dû à une faible constante d'adsorption en pas à la valeur de $q_{m\ rev}$.

L'eau adsorbée à la surface de TiO₂ sous 50 % d'humidité relative est susceptible d'entrer en compétition avec le toluène. Dans ce cas, la valeur apparente de la constante d'adsorption sera plus faible que celle mesurée en condition sèche. Il est possible d'estimer une valeur de $K_{Tol\ 50\%}$. Si le produit $K_{Tol\ 50\%} \cdot q_{m\ rev}$ est inférieur à 10^{-3} $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{ppm}$ et que $q_{m\ rev}$ est environ égal à $2 \times 2,9$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, la valeur de $K_{Tol\ 50\%}$ est alors inférieure à $2 \cdot 10^{-4}$ ppm^{-1} .

La constante d'adsorption apparente K_{rev} diminue d'un facteur supérieur à 30 lors du passage du cas sec au cas humide. La variation de K avec l'humidité a été étudiée par Yu et al. à partir de la cinétique de l'oxydation photocatalytique du toluène sous 50 % et 80 % d'humidité relative [7]. L'influence de l'eau y est caractérisée en utilisant un modèle cinétique bimoléculaire qui considère une compétition d'adsorption entre le toluène et l'eau. La constante d'adsorption de l'eau ainsi calculée par les auteurs est de $2,41 \cdot 10^{-3}$ ppm^{-1} . En utilisant le modèle de compétition d'adsorption, (voir paragraphe I.4.1.b), cette valeur correspond à une diminution de K entre les conditions sèche et humide d'un facteur 32, ce qui est proche de la valeur déterminée ici.

III.2.3 Conclusion sur l'adsorption du toluène sur TiO₂ P25

Le Tableau 13 résume les informations obtenues sur l'adsorption du toluène sur TiO₂ en condition sèche et humide. Les deux fractions correspondant aux deux modes d'adsorption décrits dans la littérature [2] ont été observées. Ces données qualitatives sont été complétées par une partie des valeurs des paramètres du modèle de Langmuir de chaque mode d'adsorption et chacune des deux conditions hygrométriques. Les quantités adsorbées en condition humide sont plus de trente fois inférieures aux quantités adsorbées en condition sèche. Cette différence est imputée à une compétition d'adsorption entre l'eau et le toluène sur les sites hydroxyle. Cette compétition est représentée sur la Figure 37. On y voit que le

toluène et l'eau s'adsorbent tous deux sur les sites hydroxyle qui couvrent la surface de TiO₂ sous 50 % d'humidité relative. Les deux adsorptions sont des interactions entre lesdits sites et d'une part les électrons π du cycle aromatique du toluène et d'autre part l'eau. Ces interactions sont représentées en gris sur la Figure 37.

Humidité relative		0 %	50 %
Adsorption sur OH	q_m ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	2,90	5,8 ⁽²⁾
	K (ppm^{-1})	0,0061	> 0,0002 ⁽²⁾
Adsorption sur Ti ⁴⁺	q_m ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	0,77	nd ⁽³⁾
	K (ppm^{-1})	nd ⁽¹⁾	nd ⁽³⁾

Tableau 13 : Données obtenues pour l'adsorption du toluène sur TiO₂ P25 sous 0 % et 50 % d'humidité relative. nd : non déterminé. ⁽¹⁾ valeur trop élevée. ⁽²⁾ valeur estimée, quantités adsorbées trop faibles pour la mesure. ⁽³⁾ mode probablement inexistant dans cette condition, quantités adsorbées trop faibles pour la mesure

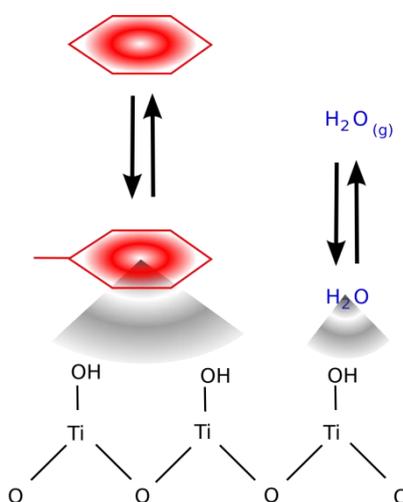


Figure 37 : Représentation de l'adsorption du toluène sur TiO₂ en condition humide

III.3 Adsorption du formaldéhyde sur TiO₂

L'adsorption du formaldéhyde n'a pu être étudiée qu'en condition sèche et pour trois concentrations différentes en formaldéhyde seulement. Les méthodes expérimentales utilisées sont les mêmes que pour les autres COV.

III.3.1 Adsorption du formaldéhyde sur TiO₂ en condition sèche (0% RH)

III.3.1.a Réversibilité de l'adsorption du formaldéhyde sur TiO₂

L'adsorption du formaldéhyde en condition sèche est partiellement réversible. Pour les concentrations testées, la quantité réversiblement adsorbée représente entre un tiers et la moitié de la quantité totale adsorbée.

III.3.1.b Isothermes d'adsorption du formaldéhyde sur TiO₂

Deux essais d'adsorption du formaldéhyde sur TiO₂ ont été effectués : une percée simple à 1 ppm et une double percée à 6 et 13 ppm. Les quantités réversiblement et irréversiblement adsorbées sous les trois concentrations ont été calculées. Les isothermes sont présentées sur la Figure 38. La double percée montre que le plateau de l'isotherme est atteint lors de cet essai. Ceci permet de déterminer les valeurs des quantités maximales adsorbées des deux fractions : $q_{m\ rev} = 5,4 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ et $q_{m\ irr} = 6,18 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$. Les deux isothermes ont une allure qui correspond au modèle de Langmuir. Cependant, il a été observé pour les autres COV que les quantités adsorbées peuvent présenter de fortes variations d'une séquence expérimentale à l'autre. On ne peut donc pas accorder une grande confiance à la position relative des points à 1 ppm par rapport aux autres points. Les isothermes ne sont donc pas utilisées pour calculer des constantes d'adsorption. Les deux fractions observées peuvent correspondre à des modes d'adsorption différents de l'acétaldéhyde sur TiO₂. Une TPD est donc réalisée pour mettre en évidence les modes contenus dans la fraction irréversiblement adsorbée.

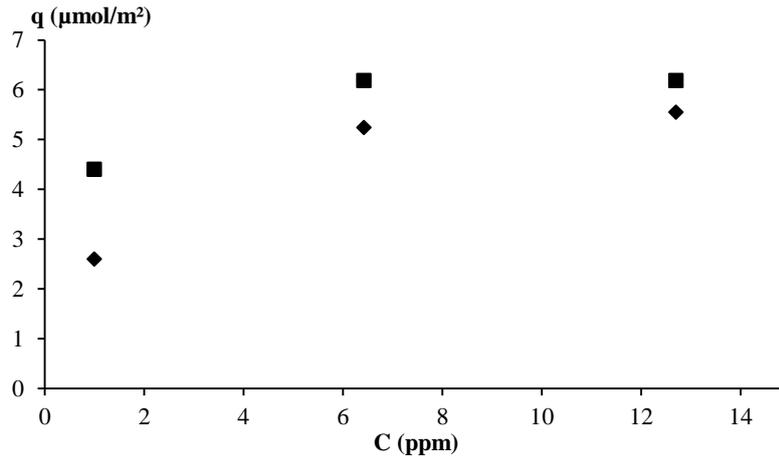


Figure 38 : Isothermes d'adsorption des fractions réversiblement (diamants) et irréversiblement (carrés) adsorbées du formaldéhyde sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative

III.3.1.c Identification des modes d'adsorption du formaldéhyde sur TiO₂

Une TPD a été réalisée pour étudier les modes d'adsorption. La courbe de la concentration en formaldéhyde et de la température en fonction du temps est donnée en Figure 39. Cette courbe présente deux pics de désorption. Le premier débute dès le début du chauffage, comme le montre le premier insert sur la Figure 39. Le premier pic est donc dû à la désorption de formaldéhyde adsorbé selon le même mode que la fraction réversiblement adsorbée. Le second insert montre que l'apparition du second pic n'est pas provoquée par l'arrêt du chauffage. Il semblerait au contraire que ce pic soit seulement le début de la désorption d'un mode fortement adsorbé et que cette désorption soit interrompue par l'arrêt du chauffage à partir de 380 °C. Le formaldéhyde s'adsorbe donc sur TiO₂ en condition sèche sous la forme de deux modes. Le premier correspond à la fraction réversiblement adsorbée et à la partie de la fraction irréversiblement adsorbée responsable du premier pic de la TPD. Le second mode est bien plus fortement adsorbé puisqu'il provoque un pic de désorption en TPD à des températures supérieures à 300 °C. Les quantités désorbées qui durant le premier et le second pic correspondent respectivement à 37 % et 7 % de la quantité irréversiblement adsorbée lors de cette séquence expérimentale. Le fait que la fraction irréversiblement adsorbée contienne plus d'un tiers du mode d'adsorption responsable de la fraction réversiblement adsorbée explique pourquoi les isothermes des deux fractions ont des allures proches.

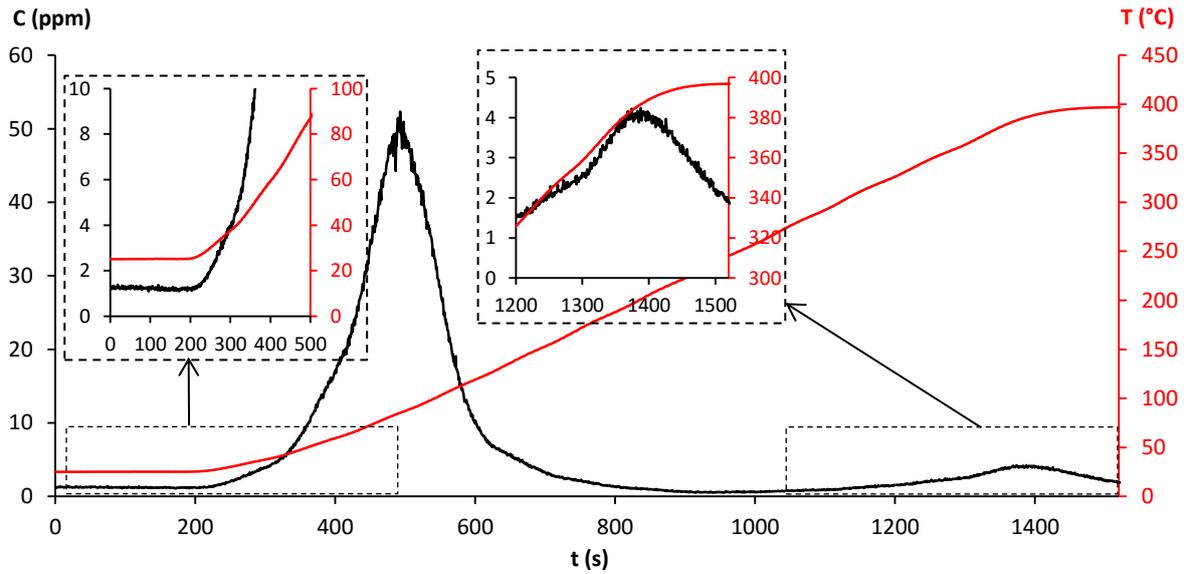


Figure 39 : TPD du formaldéhyde sur TiO₂ P25, sous 0% d'humidité relative

La courbe de TPD a été utilisée pour estimer les enthalpies d'adsorption des deux modes observés. Pour le second pic, le calcul a d'abord été réalisé en permettant une variation de ΔH avec le taux de recouvrement. Les valeurs obtenues ne présentaient pas de différence significative entre les enthalpies à recouvrement nul et à recouvrement maximal. Le calcul a donc ensuite été effectué en considérant une valeur fixe de ΔH . Les enthalpies obtenues pour le premier et le second pic sont respectivement $-77,1 \pm 0,8$ kJ/mol et -166 ± 8 kJ/mol.

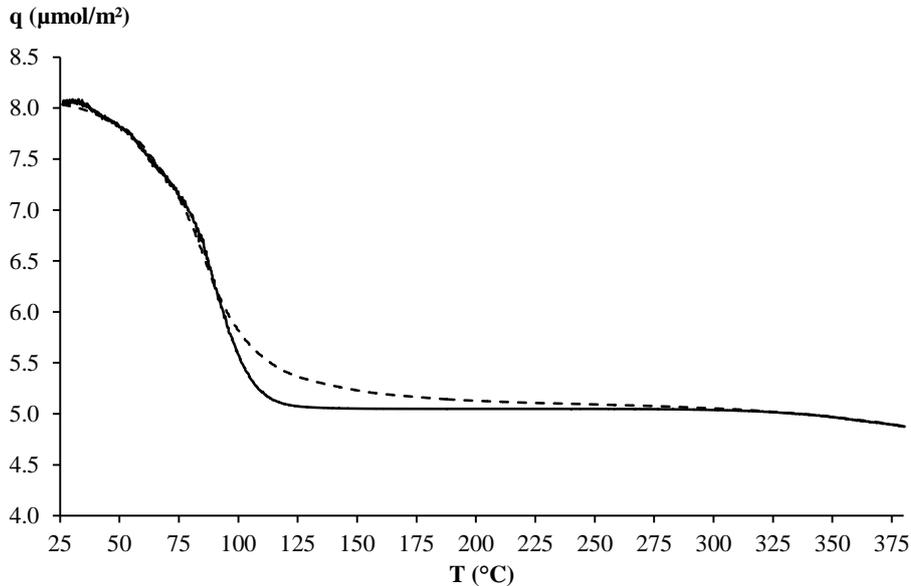


Figure 40 : Ajustement de l'évolution de la quantité adsorbée au cours de la TPD du formaldéhyde sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative (quantité calculée à partir de la concentration mesurée (pointillés) et du modèle (trait plein))

III.3.2 Conclusion sur l'adsorption du formaldéhyde sur TiO₂

L'adsorption du formaldéhyde sur TiO₂ a été étudiée sous 0 % d'humidité relative. Cette adsorption présente une fraction réversiblement adsorbé et une fraction irréversiblement adsorbée. Deux modes d'adsorption ont été observés. Pour les autres COV, le mode faiblement adsorbé est présent en quantité négligeable dans la fraction irréversiblement adsorbée. Ce n'est pas le cas pour le formaldéhyde. Cela signifie que la valeur de q_m déterminée pour la fraction réversiblement adsorbée ne peut être attribuée au mode d'adsorption le plus faiblement adsorbé.

III.4 Adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂

III.4.1 Adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ en condition sèche (0 % RH)

III.4.1.a Réversibilité de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ (0 % RH)

Huit courbes de percée multiples de l'acétaldéhyde sur TiO₂ ont été réalisées. Chacune était suivie d'une désorption à température ambiante. Pour chaque séquence expérimentale, la quantité désorbée est plus faible que la quantité totale adsorbée lors des adsorptions successives. L'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ est donc partiellement irréversible sous 0 % d'humidité relative. La quantité irréversiblement adsorbée est calculée pour chaque séquence comme la différence entre la quantité adsorbée lors de la percée multiple et la quantité désorbée à température ambiante. La Figure 41 montre la quantité irréversiblement adsorbée calculée pour le dernier palier de concentration de chacune des huit courbes de percées multiples. Il peut être remarqué que l'écart entre les quantités irréversiblement adsorbées sous 97 ppm et sous 518 ppm d'acétaldéhyde est comparable à l'écart entre les quantités irréversiblement adsorbées sous une même concentration. On peut alors émettre l'hypothèse que la quantité d'acétaldéhyde irréversiblement adsorbée sur TiO₂ en condition sèche ne varie plus significativement avec la concentration en phase gazeuse au-delà de 100 ppm.

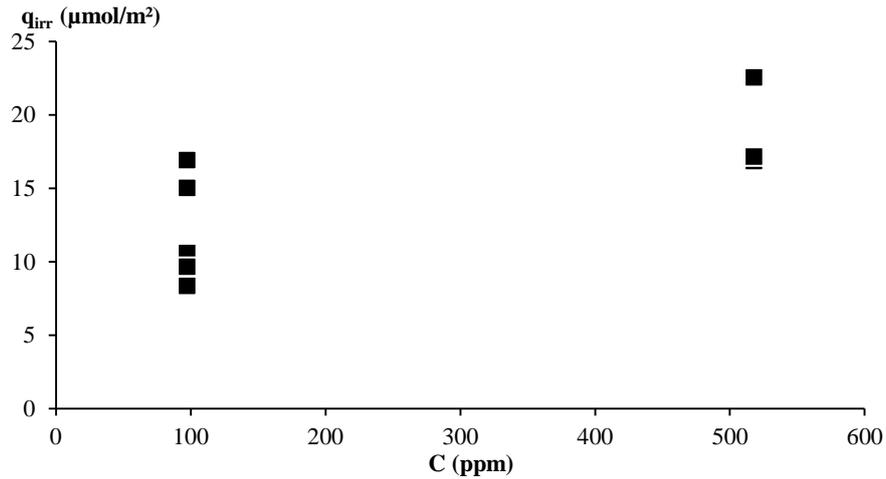


Figure 41 : Acétaldéhyde irréversiblement adsorbé sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative

Un second argument soutient cette hypothèse. La Figure 42 montre l'une des séquences expérimentales. La courbe noire représente l'évolution de la concentration en acétaldéhyde en sortie du réacteur. La courbe grise représente l'évolution de la concentration en sortie du *bypass* lorsque les mêmes paliers de concentrations sont imposés en entrée. La courbe rouge représente la quantité totale adsorbée, calculée à partir des deux précédentes. Lors de cette percée multiple la quantité adsorbée durant le premier palier est très supérieure à celle adsorbée durant les paliers suivants. Ceci a été constaté pour les huit manipulations, alors que les concentrations du premier palier varient entre 20 ppm et 200 ppm. Les quantités désorbées lors des désorptions à température ambiante ne représentent que 4 % de la quantité adsorbée lors du premier palier. Ceci indique que la fraction irréversiblement adsorbée l'a été uniquement lors du premier palier de concentration. En effet, si la quantité irréversiblement adsorbée avait augmenté avec la concentration, la différence constatée entre le premier palier et les suivants aurait pu avoir lieu pour des séquences pour lesquelles la concentration du premier palier serait la même, mais cet effet n'aurait pas été observé pour des essais où la concentration du premier palier varie entre 20 ppm et 200 ppm.

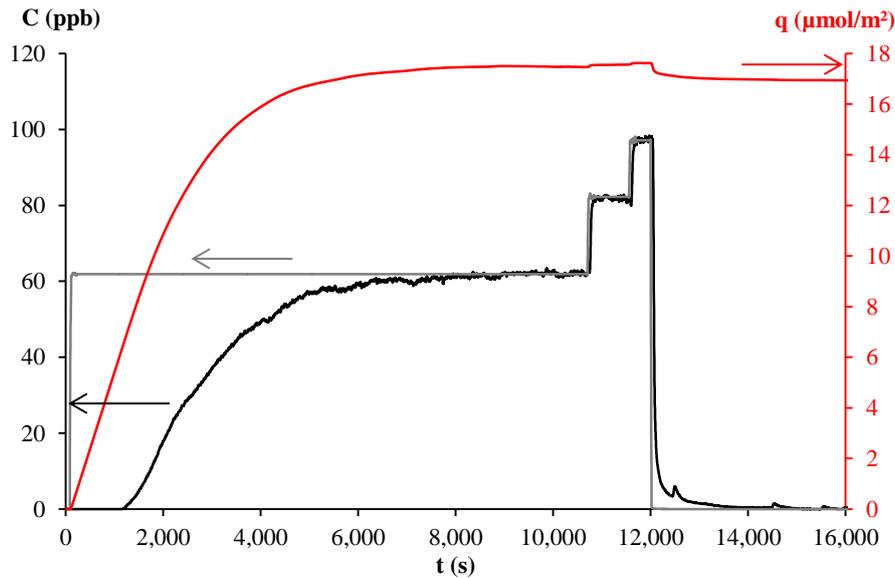


Figure 42 : Evolution de la concentration et de la quantité adsorbée lors d'une percée multiple suivie d'une désorption à température ambiante pour l'acétaldéhyde sur TiO₂, sous 0% d'humidité relative.

La valeur du paramètre $q_{m\text{ irr}}$ a donc été calculée comme la moyenne des huit valeurs obtenues. L'incertitude sur cette valeur est estimée par leur écart-type. On a donc $q_{m\text{ irr}} = 14,6 \pm 4,8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ pour la quantité d'acétaldéhyde irréversiblement adsorbée sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative.

III.4.1.b Isotherme de la fraction en acétaldéhyde réversiblement adsorbée sur TiO₂ (0 % RH)

La quantité d'acétaldéhyde réversiblement adsorbée a été calculée pour chaque palier de chaque percée multiple en retranchant la quantité irréversiblement adsorbée à la quantité totale adsorbée. Les valeurs obtenues ont permis de tracer l'isotherme de la fraction réversiblement adsorbée. Comme pour le toluène, et pour les mêmes raisons, les quantités correspondant à des concentrations identiques ont été moyennées. L'isotherme obtenue est présentée en Figure 43. Cette isotherme a été ajustée avec le modèle de Langmuir pour déterminer les paramètres d'adsorption de la fraction réversiblement adsorbée. Les valeurs obtenues sont $q_{m\text{ rev}} = 1,61 \pm 0,10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ et $K_{rev} = 0,0066 \pm 0,0008 \text{ ppm}^{-1}$.

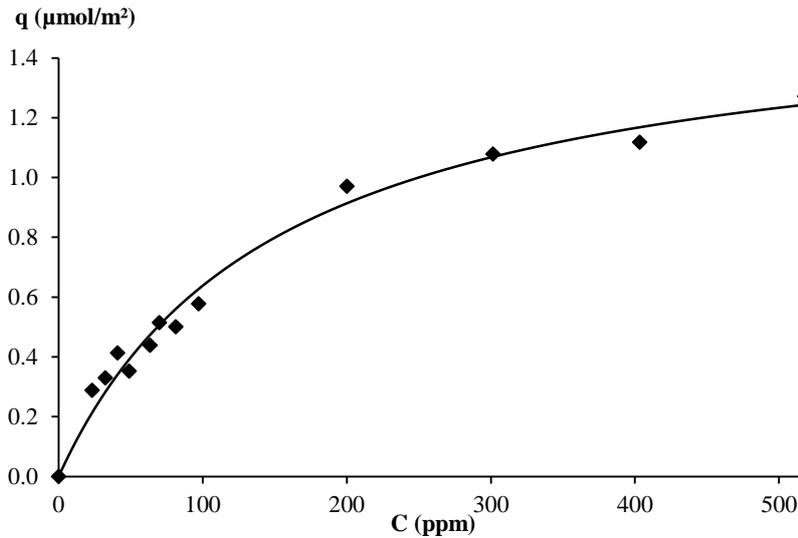


Figure 43 : Isotherme d'adsorption de la fraction réversiblement adsorbée de l'acétaldéhyde sur TiO₂ sous 0% d'humidité relative

Pour l'acétaldéhyde sous 0 % d'humidité relative, la fraction irréversiblement adsorbée représente 90 % de la quantité totale adsorbée. Cette répartition est très différente de celle du toluène pour lequel la fraction irréversiblement ne représente que 20 % de la quantité totale. Il semble donc que la répartition entre les fractions réversiblement et irréversiblement adsorbée varie d'un COV à l'autre.

Une valeur de K de $0,03 \text{ L} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ est donnée par Sopyan et al. [8]. Cette valeur correspond à $0,001 \text{ ppm}^{-1}$. Cependant, les auteurs déterminent cette grandeur en traçant l'isotherme de la quantité totale adsorbée. Leur valeur de K est donc difficilement comparable à celle de K_{rev} .

III.4.1.c Identification des modes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ (0 % RH)

Les modes d'adsorption correspondant aux fractions réversiblement et irréversiblement adsorbées sont identifiés à l'aide de la désorption programmée en température (TPD). La Figure 44 montre l'évolution de la concentration en acétaldéhyde en sortie du réacteur et de la température du lit d'adsorbant (TiO₂) au cours de la TPD. Cette courbe présente deux pics de désorption. De la même manière que pour le toluène, l'insert de la Figure 44 montre que la désorption débute dès l'instant où la température dépasse la température ambiante. On peut donc également supposer dans le cas de l'acétaldéhyde que le premier pic correspond à la désorption des traces restantes de la fraction réversiblement adsorbée.

La quantité désorbée sous forme d'acétaldéhyde lors de la TPD n'est que de 0,26 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, alors que la quantité irréversiblement adsorbée lors de cette séquence expérimentale est de 10,59 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. La quantité désorbée sous forme d'acétaldéhyde lors des deux pics observés en TPD ne représente donc que 2 % de l'acétaldéhyde irréversiblement adsorbé. Cette proportion est inférieure à 1 % dans le cas du toluène. Pour les deux COV, la TPD ne permet de désorber qu'une faible partie de la quantité adsorbée. Cependant, les causes peuvent être différentes. Dans le cas du toluène, le peu qui désorbe durant la TPD correspond uniquement au mode le plus faiblement adsorbé. Le second mode est soit trop fortement adsorbé, soit trop sensible à la température pour former un pic de toluène. Dans le cas de l'acétaldéhyde, en plus d'un premier pic dû au mode d'adsorption responsable de la fraction réversiblement adsorbée, un second pic est observé.

De plus, l'émission d'autres composés a été détectée durant la TPD : de l'éthanol, de l'acide acétique, du but-2-èneal (ou crotonaldéhyde), du benzène, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone. Ceci peut être expliqué soit par des réactions de surface qui forment du but-2-èneal lors de l'adsorption [9,10], et du benzène lors du chauffage [9]. L'acétaldéhyde chimisorbé peut également subir une oxydation ou une réduction par la surface et ainsi former des groupements acétate ou ethoxy sur la surface [9] qui pourraient être responsable de l'éthanol, de l'acide acétique et des oxydes de carbone observés durant la TPD. Ces réactions permettent d'expliquer pourquoi une quantité aussi faible désorbe lors de la TPD sous forme d'acétaldéhyde. La formation de but-2-èneal permet d'expliquer la valeur de $q_{m\text{ irr}}$ bien plus important que celle du toluène : l'aldolisation permet la chimisorption de deux molécules d'acétaldéhyde par site. Dans le cas du toluène, rien ne permet de penser que des réactions aient lieu lors de l'adsorption. Lors du chauffage, le toluène le plus fortement adsorbé est vraisemblablement oxydé en CO₂ par l'oxygène de la surface.

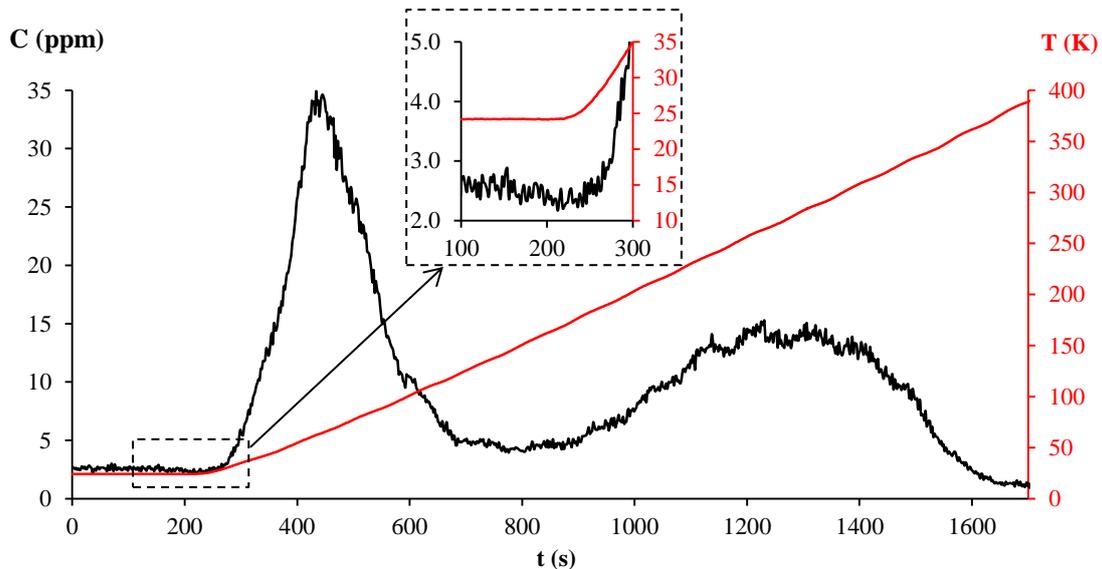


Figure 44 : Désorption à température programmée (TPD) de l'acétaldéhyde sur TiO₂, sous 0 % d'humidité relative

La courbe de TPD a été utilisée pour estimer l'enthalpie d'adsorption des deux modes d'adsorption observés. Les deux pics ont été traités séparément.

Les enthalpies d'adsorption obtenues pour le premier pic sont $\Delta H_{q=0} = -65,1 \pm 1,4$ kJ/mol et $\Delta H_{q=1} = -64,7 \pm 6,6$ kJ/mol. Ce calcul montre qu'il n'y a pas de variation significative de ΔH avec le recouvrement pour ce mode. L'enthalpie de ce mode d'adsorption est donc considérée comme constante et égale à -65 ± 4 kJ/mol est donc considérée. La courbe de l'ajustement de l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la température lors du premier pic de TPD est donnée en Figure 45. L'enthalpie correspondant à la valeur de K_{rev} déterminée d'après l'isotherme de la fraction réversiblement adsorbée est de -61 ± 1 kJ/mol. Les enthalpies d'adsorption déterminées d'une part avec l'isotherme de la fraction réversiblement adsorbée, et d'autre part avec le premier pic de la TPD sont égales aux incertitudes près. Ceci confirme que le premier pic observé sur la TPD correspond au même mode d'adsorption que le mode responsable de la fraction réversiblement adsorbée. La valeur de $q_{m,rev}$ estimée pour le premier pic de TPD est $1,65 \pm 0,17$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$. Cette valeur correspond à celle déterminée avec l'isotherme de la fraction réversiblement adsorbée.

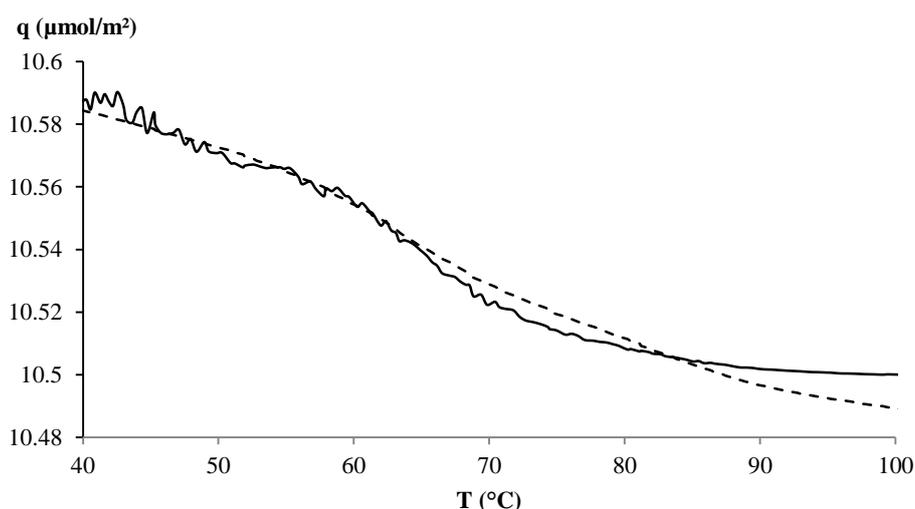


Figure 45 : Ajustement de l'évolution de la quantité adsorbée au cours du premier pic la TPD de l'acétaldéhyde sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative. Quantité calculée à partir de la concentration mesurée (pointillés) et du modèle (trait plein)

Les valeurs obtenues pour le second pic sont $q_{m, \text{pic } 2} = 0,14 \pm 0,02$ $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, $\Delta H_{\text{pic } 2, q=0} = -150 \pm 41$ kJ/mol et $\Delta H_{\text{pic } 2, q=1} = -123 \pm 35$ kJ/mol. Ces valeurs ne sont valables que pour la chimisorption moléculaire de l'acétaldéhyde sans réaction car le modèle utilisé pour le calcul suppose une désorption sous la forme de molécules identiques à celles adsorbées. La faible valeur de $q_{m, \text{pic } 2}$ par rapport à la quantité irréversiblement adsorbée indique qu'une grande partie de l'acétaldéhyde chimisorbé est converti en but-2-ène lors de l'adsorption et/ou qu'une partie de l'acétaldéhyde chimisorbé s'est décomposé avant de désorber lors de la TPD.

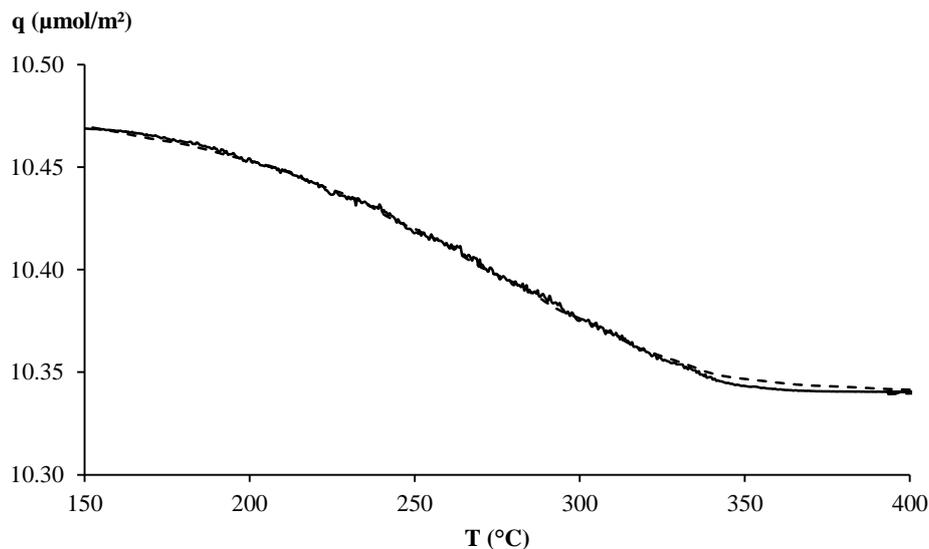


Figure 46 : Ajustement de l'évolution de la quantité adsorbée au cours du second pic la TPD de l'acétaldéhyde sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative. Quantité calculée à partir de la concentration mesurée (pointillés) et du modèle (trait plein)

Les modes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ sont décrits dans la littérature. Ces informations de la littérature sont cohérentes avec les observations faites en TPD et permettent d'identifier les deux modes mis en évidence. La fraction réversiblement adsorbée, ainsi que le premier pic observé en TPD correspondent à l'adsorption de l'acétaldéhyde sur les sites hydroxyle de la surface. Ce mode d'adsorption est en grand partie réversible. Le second pic de la TPD correspond (1) à la désorption de l'acétaldéhyde chimisorbé, (2) à la désorption du but-2-èneal et des autres espèces formées lors de l'adsorption et (3) à la formation et/ou la désorption des molécules formées sous chauffage à partir de l'acétaldéhyde et des autres composés chimisorbés. Les différentes molécules chimisorbées peuvent être considérées comme étant un seul mode d'adsorption irréversible, du point de vue de notre objectif applicatif. Cette adsorption forte du mode constituant la majeure partie de la fraction irréversiblement adsorbée explique pourquoi cette fraction forme une monocouche pour toutes les concentrations de la plage étudiée.

L'adsorption des fractions réversiblement et irréversiblement adsorbée en majorité sur les sites hydroxyle et Ti⁴⁺ respectivement permet de proposer une hypothèse expliquant la différence d'ordre de grandeur entre les valeurs de q_m de ces deux fractions. En effet, pour chaque mode d'adsorption, la valeur de q_m dépend de la densité à la surface de TiO₂ des sites d'adsorption correspondant au mode concerné [2]. La surface du TiO₂ utilisé serait donc très déshydroxylé. Cet état de surface serait dû à son prétraitement opéré à 400 °C en absence d'humidité.

La Figure 47 résume les modes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂, sous 0 % d'humidité relative.

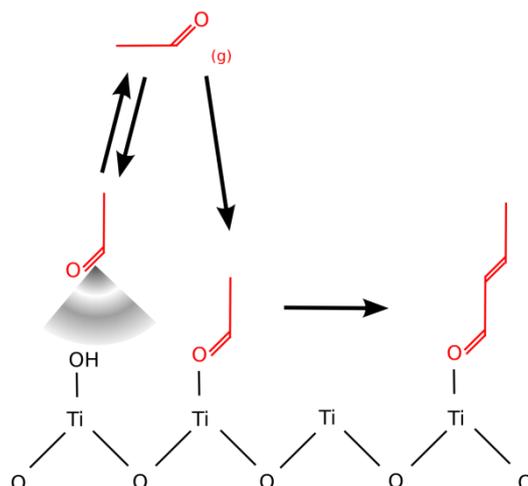


Figure 47 : Modes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ P25 sous 0 % d'humidité relative d'après [9,10]

III.4.2 Adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ en condition humide (50 % RH)

III.4.2.a Réversibilité de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ (50% RH)

Puisqu'en condition humide la surface de TiO₂ est complètement hydroxylée, on peut s'attendre à ce que le mode d'adsorption correspondant à la chimisorption de l'acétaldéhyde n'existe pas sous 50% d'humidité relative. En effet, ces modes d'adsorption irréversibles ont lieu sur les sites déshydroxylés de la surface. Si une fraction irréversiblement adsorbée existe, elle ne correspond donc pas aux modes de l'adsorption irréversible observée en condition sèche. On ne sait alors pas a priori si sa quantité adsorbée dépend de la concentration. Pour cette raison, des percées simples ont été opérées, suivies chacune par une désorption à température ambiante. Sur la gamme 2-260 ppm, les quantités adsorbées lors des percées ne sont pas significativement différentes des quantités désorbées lors des désorptions à température ambiante qui suivent chacune de ces adsorptions. L'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ P25 est donc complètement réversible sous 50 % d'humidité relative. Cette observation est cohérente avec les modes d'adsorptions existant en condition sèche. En effet, la surface du TiO₂ est complètement hydroxylée en présence d'humidité [5] alors que l'adsorption irréversible en condition sèche a lieu sur les sites déshydroxylés de la surface.

III.4.2.b Isotherme d'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ (50% RH)

Les quantités adsorbées lors des percées ont été calculées et l'isotherme tracée. Elle est présentée en Figure 48. La forme de cette isotherme correspond à celle du modèle de Langmuir. Les paramètres de l'adsorption de l'acétaldéhyde en condition humide ont donc été déterminés en ajustant l'isotherme par ce modèle. Les valeurs obtenues sont $q_{m\text{ rev}} = 0,488 \pm 0,069 \mu\text{mol/m}^2$ et $K_{\text{rev}} = 0,0113 \pm 0,0034 \text{ ppm}^{-1}$.

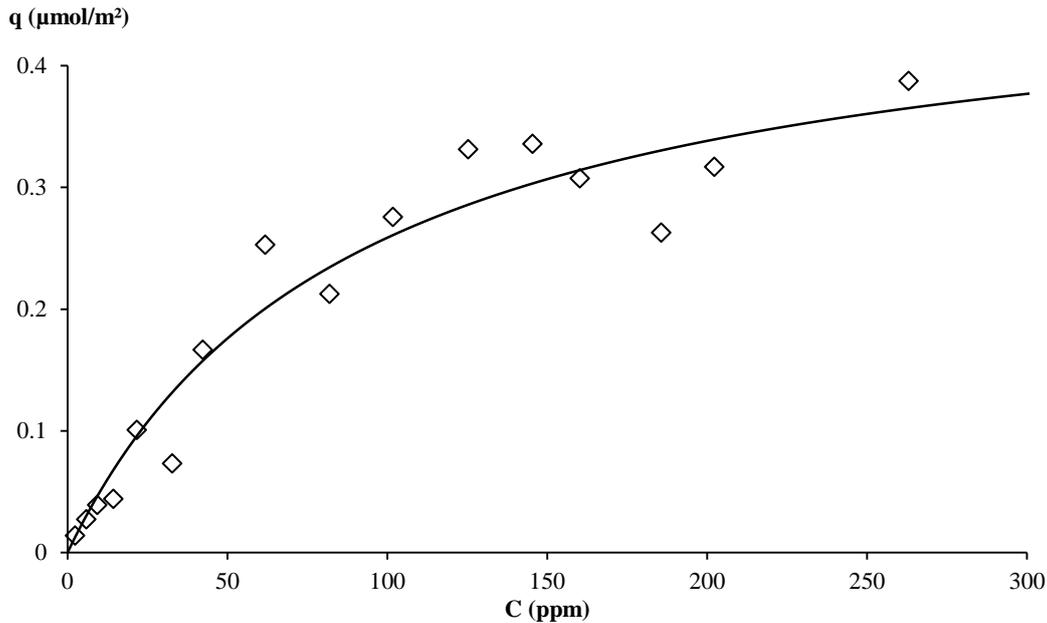


Figure 48 Isotherme d'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ sous 50 % d'humidité relative

III.4.2.c Modes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ et influence de l'humidité

L'adsorption de l'acétaldéhyde sous 50 % d'humidité relative a lieu sur les sites hydroxyle de la surface. Le mode d'adsorption en condition humide est donc le même que celui constituant l'adsorption de la fraction réversiblement adsorbée sous air sec. Les isothermes des fractions réversiblement adsorbées sous les deux humidités, 0 % et 50 % RH, sont donc comparées pour connaître l'influence de l'eau sur ce mode d'adsorption. La Figure 49 superpose les isothermes de ces deux adsorptions. Les paramètres correspondants sont rappelés dans le Tableau 14.

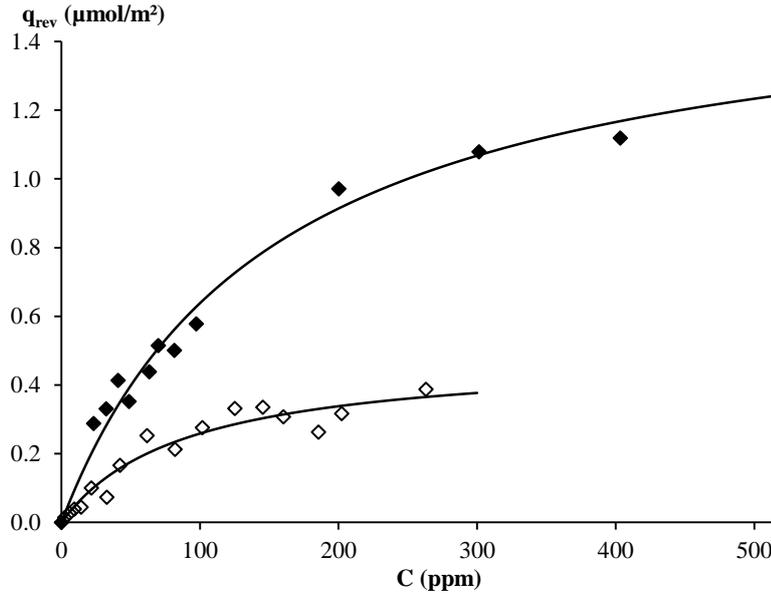


Figure 49 : Isothermes d'adsorption de la fraction réversiblement adsorbée de l'acétaldéhyde sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative (diamants noirs) et sous 50 % d'humidité relative (diamants blanc)

Humidité relative (%)	q _{m rev} (μmol/m ²)	K _{rev} (ppm ⁻¹)
0	1,61 ± 0,13	0,0066 ± 0,0012
50	0,488 ± 0,074	0,0113 ± 0,0036

Tableau 14 : Comparaison des paramètres d'adsorption de l'acétaldéhyde réversiblement adsorbé sur TiO₂, pour 0 % et 50 % d'humidité relative

La présence de vapeur d'eau dans la phase gazeuse diminue la valeur de $q_{m rev}$. En revanche, la constante d'adsorption ne présente pas de différence significative entre les deux conditions d'humidité relative.

III.4.2.d Modélisation classique de l'influence de l'humidité par une compétition d'adsorption eau-acétaldéhyde sur TiO₂

Pour mieux comprendre l'influence de l'humidité sur l'adsorption de l'acétaldéhyde, les observations ont été comparées au modèle classique d'adsorption compétitive entre l'eau et un COV. Ce modèle est décrit dans le chapitre I (I.4.1.d). Il suppose l'adsorption de l'eau et de l'acétaldéhyde sur les mêmes sites. Il est donc utilisé pour modéliser l'adsorption réversible de l'acétaldéhyde en condition humide, car l'acétaldéhyde réversiblement adsorbé et l'eau s'adsorbent tous deux sur les sites hydroxyle de la surface. L'équation de la quantité d'acétaldéhyde en condition humide est donnée en Équation 35.

$$q = q_{mHum} \frac{K_{rev} \cdot C}{1 + K_{rev} \cdot C + K_W C_W} \quad \text{Équation 35}$$

Dans l'Équation 35, q est la quantité d'acétaldéhyde adsorbée, q_{mHum} et K_{rev} sont les paramètres d'adsorption du COV en absence de compétition. C est la concentration en COV. K_W et C_W sont respectivement la constante d'adsorption de l'eau et sa concentration en phase gazeuse. Pour une valeur donnée de C_W , l'Équation 35 peut être réécrite pour lui donner la forme d'un modèle de Langmuir apparent :

$$q = q_{mHum} \frac{K_H C}{1 + K_H C} \quad \text{Équation 36}$$

Dans l'Équation 36, K_H est la constante d'adsorption apparente du COV en présence d'humidité. Elle est donnée par :

$$K_H = \frac{K}{1 + K_W C_W} \quad \text{Équation 37}$$

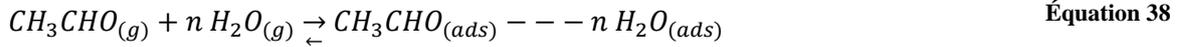
L'Équation 36 et l'Équation 37 prévoient l'évolution des deux paramètres d'adsorption entre l'adsorption de l'acétaldéhyde seul et l'adsorption de l'acétaldéhyde en présence de vapeur d'eau, sur la même surface. Dans le cadre de ce modèle, K_H est sensé être inférieur à $K_{rev sec}$. La valeur de $q_{m rev}$ ne devrait pas affectée par l'adsorption de l'eau, pour une même surface. Les valeurs de K_{rev} dans les deux conditions ne présentent pas de différence significative. Le modèle utilisé indique pourtant que la valeur de K_{rev} devrait être plus faible en présence d'humidité, du fait de la compétition entre l'eau et l'acétaldéhyde pour l'adsorption sur les sites hydroxyle.

Comme la surface est totalement hydroxylée sous 50% d'humidité relative et partiellement déshydroxylée sous 0% d'humidité relative, la valeur de $q_{m rev}$ devrait être plus importante en présence d'humidité. Les résultats montrent au contraire que la valeur de $q_{m rev}$ dans le cas sec est plus de trois fois supérieure à celle dans le cas humide.

Les résultats obtenus montrent donc que le modèle de compétition d'adsorption simple ne permet pas de représenter les différences entre l'adsorption de l'acétaldéhyde sous 0 % et 50 % d'humidité relative. Ce modèle suppose une adsorption de l'eau sur la surface hydroxylée et une adsorption de l'acétaldéhyde sur la même surface sans influence de ces adsorptions l'une envers l'autre et sans la prise en compte d'interaction particulière entre l'eau et l'acétaldéhyde adsorbées. Or, l'acétaldéhyde est une molécule polaire. Une évolution du modèle d'adsorption en présence d'humidité est donc proposée pour tenir compte de l'interaction entre l'eau et l'acétaldéhyde adsorbés, ainsi que pour expliquer les paramètres d'adsorption obtenus. A l'effet de la compétition eau-COV avec une interaction entre les molécules adsorbées, doit être ajouté celui de l'hydroxylation de la surface pour prévoir l'évolution de $q_{m rev}$ et K_{rev} lors du passage d'une adsorption sous air sec à une adsorption sous air humide.

III.4.2.e Proposition d'un nouveau modèle pour l'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ en présence d'humidité

Un nouveau modèle est proposé pour expliquer que la valeur de $q_{m\ rev}$ est plus faible sous 50 % d'humidité relative que sous 0 %, et que les constantes d'adsorptions sont comparables dans les deux conditions. Dans ce modèle, il est supposé que la diminution de $q_{m\ rev}$ est dû à des interactions électrostatiques entre l'eau et l'acétaldéhyde adsorbés. Cette interaction serait responsable de l'adsorption de l'acétaldéhyde sous forme de structures polymoléculaires composées d'une molécule d'acétaldéhyde et de n molécules d'eau formant alors des clusters d'acétaldéhyde solvaté par n molécules d'eau. Ce type d'interaction entre une molécule d'aldéhyde et l'eau existe. Par exemple, le formaldéhyde peut former un cluster avec les molécules d'eau qui l'entourent [11]. Auraient donc lieu sur la surface d'une part l'adsorption et la désorption de ces clusters, et d'autre part l'adsorption et la désorption de molécules d'eau non impliquées dans ces structures.



Les lois cinétiques régissant la quantité de clusters adsorbés q_l et d'eau q_w sont tirées de ces réactions (Équation 38 et Équation 39). La Figure 50 est une représentation de ces réactions. Les constantes cinétiques associées y sont indiquées. Les interactions électrostatiques entre les molécules adsorbées et la surface, ainsi qu'entre les molécules adsorbées entre elles sont représentées en gris. La vitesse d'évolution de q_l est liée à l'adsorption multimoléculaire d'eau et d'acétaldéhyde et à la désorption des structures adsorbées. La vitesse d'adsorption est donc le produit d'une constante d'adsorption k_A' , de la concentration d'acétaldéhyde en phase gazeuse C , de celle de la vapeur d'eau C_w , et du nombre de sites disponibles. La vitesse de désorption des clusters est le produit de la quantité de clusters adsorbés q_l et d'une constante de désorption k_D' . La vitesse d'évolution de la quantité d'eau adsorbée seule est la différence entre la vitesse d'adsorption et la vitesse de désorption de ces molécules d'eau. La vitesse d'adsorption de l'eau est le produit d'une constante cinétique k_{AW} , de la concentration en vapeur d'eau C_w et du nombre de sites hydroxyle libres. La vitesse de désorption est le produit d'une constante k_{DW} et de la quantité d'eau adsorbée non impliquée dans les clusters. Le nombre de sites hydroxyle libres est le nombre total de sites q_m' auquel est retranché le nombre de molécules d'eau adsorbées seules q_w et le nombre de sites occupés par les agrégats. Pour ce dernier, il est compté un site pour l'acétaldéhyde et un site pour chacune des n molécules d'eau.

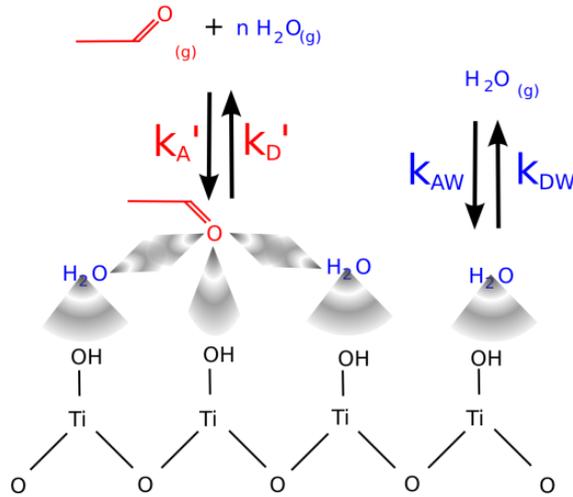


Figure 50 : Réactions d'adsorption et de désorption considérées dans le nouveau modèle d'adsorption de l'acétaldéhyde en condition humide

En réalité, l'eau et l'acétaldéhyde n'occupent pas forcément un site hydroxyle chacun, mais ceci est compris dans les valeurs données à n et à q_m' . q_m' et $q_m'/(n+1)$ sont donc en réalité les quantités adsorbées nécessaires pour former une monocouche d'eau et de clusters respectivement. Les lois cinétiques obtenues s'écrivent donc :

$$q_1' = k_A' \cdot C \cdot C_W [q_m' - (n + 1)q_1 - q_W] - k_D' \cdot q_1 \quad \text{Équation 40}$$

$$q_W = k_{AW} \cdot C_W [q_m' - (n + 1)q_1 - q_W] - k_{DW} \cdot q_W \quad \text{Équation 41}$$

Il est à noter que les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption des clusters sont écrites avec un « prime » pour indiquer qu'il s'agit de valeurs a priori différentes des constantes cinétiques d'adsorption et de désorption de la molécule d'acétaldéhyde seule. A l'équilibre d'adsorption, l'Équation 40 et l'Équation 41 s'annulent. Les constantes d'équilibres K' et K_W sont définies comme les quotients respectifs de k_A' et k_D' et de k_{AW} et k_{DW} . La quantité de clusters q_1 peut alors être exprimée en fonction de la concentration en acétaldéhyde C :

$$q_1 = \frac{q_m' \cdot K' \cdot C \cdot C_W}{1 + (n + 1)K' \cdot C \cdot C_W + K_W \cdot C_W} \quad \text{Équation 42}$$

L'Équation 42 peut être réécrite sous la forme d'un modèle de Langmuir apparent. Ceci est en accord avec le fait que l'isotherme déterminée en condition humide a pu être ajustée à l'aide de ce modèle. Celui-ci suppose que les clusters ne contiennent qu'une seule molécule d'acétaldéhyde. La quantité adsorbée d'acétaldéhyde est donc égale à la quantité de clusters adsorbés q_1 .

$$q_1 = q_{mH2} \frac{K_{H2} \cdot C}{1 + K_{H2} \cdot C} \quad \text{Équation 43}$$

Cette fonction d'isotherme fait intervenir deux paramètres apparents : q_{mH2} et K_{H2} . Ces paramètres sont ceux qui décrivent la forme de l'isotherme. Le premier est donné par :

$$q_{mH2} = \frac{q_m'}{n + 1} \quad \text{Équation 44}$$

La valeur de q_m' dépend des tailles relatives des molécules d'eau et d'acétaldéhyde et du nombre de sites hydroxyle sous 50 % d'humidité relative. Nagao et al. [2] ont montré pour plusieurs COV de tailles et de polarité différentes que la valeur de $q_{m rev}$ sur une surface totalement hydroxylée est moins de deux fois supérieure à celle sur une surface très peu hydroxylée. Si le nombre de sites occupés par une molécule d'eau et par une molécule d'acétaldéhyde sont du même ordre de grandeur, q_m' est donc un peu supérieure au $q_{m rev}$ déterminé en condition sèche pour la fraction réversiblement adsorbée. Pour que le rapport entre les $q_{m rev}$ en condition sèche et humide soit celui observé, n doit être de l'ordre de quatre. K_{H2} est donné par :

$$K_{H2} = \frac{(n + 1)K' \cdot C_W}{1 + K_W \cdot C_W} \quad \text{Équation 45}$$

La valeur de K_{H2} ne peut pas être directement comparée à celle de K_{rev} de l'adsorption de l'acétaldéhyde seul. En effet, la différence entre les deux humidités est due à trois effets.

- Le fait que l'acétaldéhyde s'adsorbe en interaction avec des molécules d'eau a tendance à augmenter la valeur de la constante d'adsorption apparente à travers le facteur $n+1$. La comparaison des $q_{m rev}$ dans les deux conditions permet d'estimer l'ordre de grandeur de ce facteur.
- La compétition d'adsorption entre les clusters et l'eau a, au contraire, tendance à diminuer K_{H2} à travers le facteur $1 + K_W \cdot C_W$. En absence d'acétaldéhyde, l'eau forme une couche complète de molécules adsorbées sous 50 % d'humidité relative. Le produit $K_W \cdot C_W$ est donc égal à plusieurs fois l'unité dans cette condition hygrométrique. C'est pour cette raison que le toluène est très peu adsorbé en condition humide.
- L'adsorption multimoléculaire de l'acétaldéhyde avec des molécules d'eau est caractérisée par une constante d'équilibre K' différente de la constante d'équilibre K_{rev} . Le produit $K' \cdot C_W$ a la même dimension que K_{rev} .

Dans le cas où $K' \cdot C_W$ est de l'ordre de grandeur de K_{rev} , les estimations de $n + 1$ et de $1 + K_W \cdot C_W$ sont compatibles avec les valeurs proches de K_{rev} observées en condition humide et en condition sèche. Ce second modèle rend donc mieux compte du comportement observé sur les isothermes des deux conditions étudiées que le modèle de compétition classique. Les différents paramètres du modèle ne peuvent pas être déterminés individuellement avec précision, mais les tendances observées sont compatibles avec celles prédites par l'évolution du modèle proposée. Comme ce modèle se comporte comme un modèle de Langmuir apparent pour une humidité donnée, on peut montrer que lors d'une compétition d'adsorption entre plusieurs COV, les paramètres apparents peuvent être utilisés de la même manière que des paramètres d'adsorption réels.

III.4.3 Conclusion sur l'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂

L'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ a été étudiée en condition sous 0 % et 50 % d'humidité relative. Les paramètres d'adsorption des modes identifiés sous les deux humidités sont donnés dans le Tableau 15. En condition sèche, l'acétaldéhyde s'adsorbe sur les sites hydroxyle et sur les sites Ti (IV) de surface. L'adsorption sur les sites hydroxyle a lieu sous la forme d'une liaison hydrogène. Elle est en grande partie réversible. Ses paramètres q_m et K ont pu être déterminés. L'adsorption sur les sites Ti (IV) a lieu sous forme d'une liaison forte avec la surface. Elle est irréversible à température ambiante. Une réaction de condensation aldolique lors de cette adsorption fait que l'acétaldéhyde adsorbé sur ces sites est sous forme de but-2-énal. Sous 50 % d'humidité relative, l'acétaldéhyde est adsorbé sur les sites hydroxyle seulement car la surface est totalement hydroxylée. Les paramètres d'adsorption q_m et K apparents ont été calculés. Ils montrent que la présence d'eau affecte ce mode d'adsorption. Cependant, la différence entre les valeurs des paramètres de l'adsorption sur les sites hydroxyle dans les deux conditions hygrométriques ne correspond pas au comportement prévu dans le cas d'une simple compétition d'adsorption entre l'eau et l'acétaldéhyde. Une évolution du modèle d'adsorption a donc été proposée pour expliquer les résultats expérimentaux. Le nouveau modèle suppose une co-adsorption de l'acétaldéhyde et de l'eau sous forme de clusters.

Humidité relative		0 %	50 %
Adsorption sur OH	q_m ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	1,61	0,492
	K (ppm^{-1})	0,0066	0,0109
Adsorption sur Ti ⁴⁺	q_m ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	14,6	- ⁽²⁾
	K (ppm^{-1})	nd ⁽¹⁾	- ⁽²⁾

Tableau 15 : Données obtenues pour l'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ P25 sous 0 % et 50 % d'humidité relative. nd : non déterminé. ⁽¹⁾ valeur trop élevée. ⁽²⁾ mode inexistant dans ces conditions.

L'évolution proposée du modèle d'adsorption de l'acétaldéhyde en condition humide montre que les quantités adsorbées en conditions humide sont plus faibles que celles adsorbées en condition sèche sous les mêmes concentrations en acétaldéhyde. Cette diminution est due à la disparition du mode d'adsorption sur les sites déshydroxylés et à la

diminution du paramètre $q_{m\ rev}$ en présence d'eau. Le modèle classique d'adsorption en condition humide prévoyait une augmentation de $q_{m\ rev}$ du fait de l'augmentation de la quantité de sites hydroxyle et une diminution de K_{rev} du fait de la compétition d'adsorption avec l'eau. Les deux modèles indiquent une diminution de la quantité adsorbée. Cette diminution peut entraîner une réduction de la vitesse de dégradation en condition humide [12]. Cette diminution peut être réduite ou compensée par la différence entre les mécanismes d'oxydation photocatalytique de l'acétaldéhyde adsorbé sur les sites hydroxylés et déshydroxylés. La différence entre le comportement observé et le modèle classique d'adsorption en condition humide se situe au niveau de la constante d'adsorption K_{rev} . Le modèle classique prévoit une forte diminution de cette constante, alors qu'elle est peu affectée dans le cas de l'acétaldéhyde. La compétition d'adsorption entre deux COV qui présentent des constantes d'adsorption proches sous air sec pourrait être favorable à l'oxydation de l'acétaldéhyde si celui-ci suit le modèle de co-adsorption avec l'eau et si l'autre COV voit sa constante d'adsorption très diminuée par la présence de l'eau.

III.5 Adsorption de l'acide acétique sur TiO₂

III.5.1 Acide acétique sur TiO₂ en condition sèche (0 % RH)

III.5.1.a Réversibilité de l'adsorption de l'acide acétique sur TiO₂ (0 % RH)

Cinq courbes de percée multiples ont été réalisées. Deux d'entre elles étaient suivies d'une désorption à température ambiante. Pour ces deux séquences, la quantité désorbée est plus faible que la quantité totale adsorbée lors des adsorptions successives. L'adsorption de l'acide acétique sur TiO₂ est donc partiellement irréversible sous 0 % d'humidité relative. La quantité totale adsorbée ne montre pas de variation significative avec la concentration en acide acétique dans la phase gazeuse. La fraction réversiblement adsorbée ne représente par ailleurs que 10% environ de la quantité totale adsorbée quelle que soit la concentration en acide acétique en phase gazeuse. Les quantités irréversiblement adsorbées sont donc considérées comme indépendantes de la concentration sur la gamme de concentration étudiée. Pour les deux doubles percées suivies d'une désorption à température ambiante, les quantités réversiblement adsorbées sont donc calculées d'après cette hypothèse.

III.5.1.b Isothermes d'adsorption de l'acide acétique sur TiO₂ (0% RH)

Les isothermes des quantités totale et irréversiblement adsorbée sont présentées en Figure 51. La quantité totale adsorbée moyenne est $8,1 \pm 0,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. L'isotherme de la fraction réversiblement adsorbée ne présente que quatre points, mais il peut être remarqué que ces points sont situés entre $0,6$ et $0,9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Les quantités adsorbées varient donc peu sur cet intervalle de concentration. Il peut être noté que ces concentrations sont basses par rapport aux gammes de concentration des isothermes des autres COV étudiés. Une faible variation de la quantité adsorbée sur un tel intervalle indique une constante d'adsorption élevée pour la fraction réversiblement adsorbée de l'acide acétique sous 0 % d'humidité relative. Le manque de points aux basses concentrations ne permet pas de déterminer les valeurs de K pour les deux fractions. Les isothermes permettent toutefois de déterminer les quantités maximales adsorbées : $q_{m\text{ rev}} = 0,75 \pm 0,12 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ et $q_{m\text{ irr}} = 7,39 \pm 0,60 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

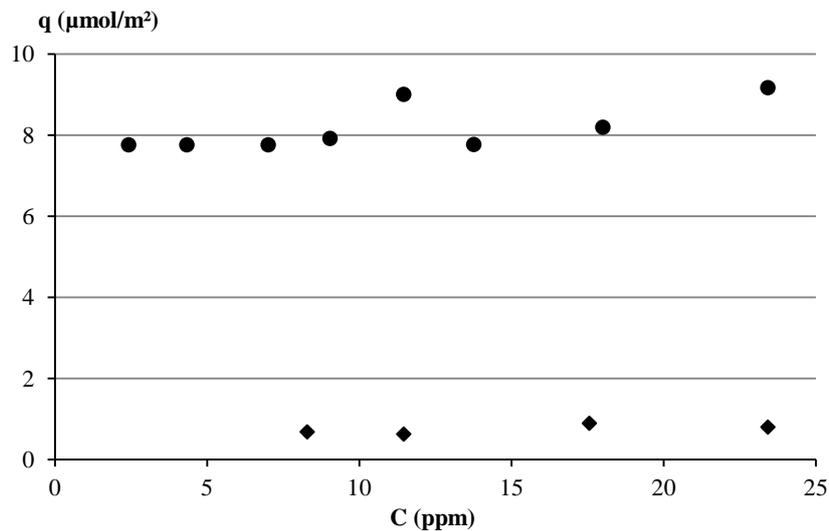


Figure 51 : Isothermes d'adsorption de la quantité totale (disques) et de la fraction réversiblement adsorbée (losanges) de l'acide acétique sur TiO₂ sous 0% d'humidité relative

III.5.1.c Identification des modes d'adsorption de l'acide acétique sur TiO₂ (0% RH)

La désorption programmée en température (TPD) a été utilisée pour identifier les modes d'adsorption correspondant aux fractions réversiblement et irréversiblement adsorbées. En effet, l'un des modes de la fraction irréversiblement adsorbée peut être aussi le mode responsable de la fraction réversiblement adsorbée. La quantité d'acide acétique désorbée ne représente que 15 % de la quantité irréversiblement adsorbée avant la TPD. Cette proportion est comparable aux proportions désorbées lors de la TPD du toluène (2 %) et de l'acétaldéhyde (20 %), alors que celle du formaldéhyde est plus élevée (42 %).

Cette TPD présente deux pics de désorption : un pic d'acide acétique et un pic d'acétone. La formation d'acétone explique en partie pourquoi seulement 15 % de la quantité irréversiblement adsorbée désorbe sous forme d'acide acétique, mais la quantité d'acétone observée n'est pas suffisante pour expliquer l'écart constaté. Celui-ci est en grande partie dû à la décomposition thermique des espèces adsorbées, comme c'est le cas pour le toluène. La Figure 52 montre l'évolution de la concentration en acide acétique et en acétone en sortie du réacteur, ainsi que la température du lit d'adsorbant (TiO₂) au cours de la TPD. La formation d'acétone signifie soit que l'acide acétique s'est adsorbé de manière réactive en formant de l'acétone qui désorbe lors du chauffage, soit que de l'acide acétique adsorbé est converti en acétone lors du chauffage. Une combinaison des deux possibilités peut également être envisagée : l'acide acétique est adsorbé sous la forme d'une espèce qui forme de l'acétone lors d'un chauffage. La formation d'acétone lors de l'adsorption de l'acide acétique à température ambiante n'est pas rapportée dans la littérature [4,13,14]. La première possibilité est donc exclue. L'acétone observée est donc formé lors du chauffage à partir d'acide acétique ou d'une espèce sous la forme de laquelle l'acide acétique est adsorbé. La fraction irréversiblement adsorbée contient donc soit un seul soit deux modes d'adsorption qui n'ont pas forcément lieu sous forme d'acide acétique en surface.

Contrairement aux trois premiers COV étudiés, il peut être remarqué sur l'insert de la Figure 52 que la désorption de l'acide acétique ne débute pas au moment où la température dépasse la température ambiante. Ceci laisse supposer que le premier pic ne correspond pas à la désorption du même mode que la fraction réversiblement adsorbée. Cette hypothèse explique pourquoi le premier pic persiste à des températures plus élevées que le premier pic de désorption du toluène, du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde qui débutent dès le début du chauffage et finissent avant 150 °C.

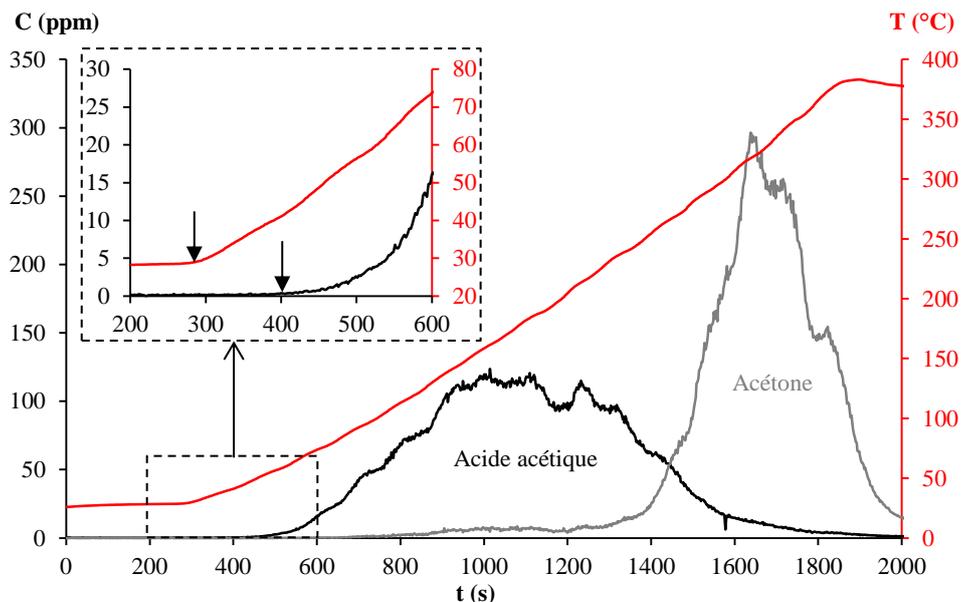


Figure 52 : Désorption à température programmée (TPD) de l'acide acétique sur TiO₂, sous 0 % d'humidité relative

L'adsorption de l'acide acétique sur TiO₂ est décrite dans la littérature. Elle a lieu sous la forme de trois modes d'adsorption :

- Une physisorption par liaison hydrogène sur les sites hydroxyle [13,15],
- Une chimisorption non dissociative sous la forme d'une liaison entre l'acide acétique et un site Ti⁴⁺ [15] et,
- Une chimisorption dissociative sous la forme de groupements acétate liés aux sites Ti⁴⁺ de la surface [13,15].

Ces trois modes d'adsorption sont représentés sur la Figure 53.

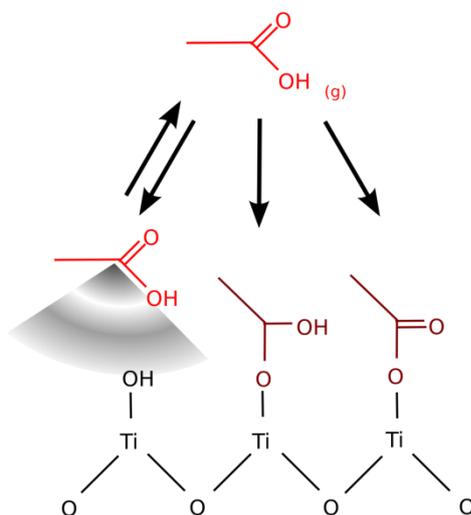


Figure 53 : Modes d'adsorption de l'acide acétique sur TiO₂ P25 sous 0 % d'humidité relative, d'après [13,15]

Pour faire la correspondance entre les modes décrits dans la littérature et les fractions et pics observés, la TPD réalisée ici a été comparée à celle rapportée par Kim et al. [16]. Les auteurs observent deux pics d'acide acétique et un pic formé de plusieurs composés dont de l'acétone. Ils indiquent que le premier pic d'acide acétique a lieu pour une température inférieure à 130 °C et que ce pic disparaît lorsqu'ils balayent leur surface suffisamment longtemps avant de commencer la TPD. Ce pic correspond donc à la fraction réversiblement adsorbée. On peut l'associer à la physisorption de l'acide acétique sur les sites hydroxyle. Le second pic d'acide acétique observé par les auteurs est centré sur 130 °C, il est donc cohérent avec celui observé lors de notre TPD. Les auteurs le considèrent comme une voie réactionnelle de désorption recombinative des groupements acétate de la surface. Ils ne mentionnent pas l'existence d'acide acétique chimisorbé en plus des groupements acétate. Si ce mode existe, sa désorption un peu avant ou après la désorption des groupements acétate en

acide acétique pourrait expliquer la largeur de ce pic. Le troisième pic décrit par les auteurs est cohérent avec le pic d'acétone observé vers 350 °C. Les auteurs l'interprètent comme des réactions de surface formant diverses molécules à partir des groupements acétate.

Pour la fraction irréversiblement adsorbée, il y a donc deux possibilités :

- La chimisorption de l'acide acétique a seulement lieu sous forme de groupements acétate. Ces groupements désorbent en reformant de l'acide acétique vers 130°C puis en formant d'autres composés vers 350 °C. Dans ce cas, la largeur du premier pic de la TPD pourrait être expliquée par une variation de l'enthalpie d'adsorption avec le recouvrement. Ce pic a été utilisé pour estimer ΔH et sa variation avec le recouvrement les valeurs obtenues sont $\Delta H_{\theta=0} = -114 \pm 18$ kJ/mol et $\Delta H_{\theta=1} = -90 \pm 21$ kJ/mol.
- La chimisorption de l'acide acétique a lieu sous forme d'acide acétique et de groupements acétate. Ces deux modes désorbent sous forme d'acide acétique pour former un pic large de TPD vers 130 °C. Seul le second mode est responsable de la formation du pic d'acétone vers 350 °C. Le premier pic a été utilisé pour ajuster la désorption simultanée de deux modes sur le premier pic. Les valeurs obtenues ont montré que pour chacun des modes, la variation de ΔH avec le recouvrement est négligeable. L'ajustement a donc été ensuite réalisé pour des valeurs fixes de ΔH . Les valeurs obtenues sont $\Delta H = -94 \pm 6$ kJ/mol et $\Delta H = -115 \pm 8$ kJ/mol.

Les deux ajustements sont présentés sur la Figure 52. Ils permettent tous les deux un ajustement correct de la courbe expérimentale. En revanche, seule une variation de ΔH avec le recouvrement permet d'expliquer pourquoi une partie des groupements acétate ne désorbe pas lors du pic d'acide acétique et restent en surface en quantité suffisante pour être responsable du pic d'acétone.

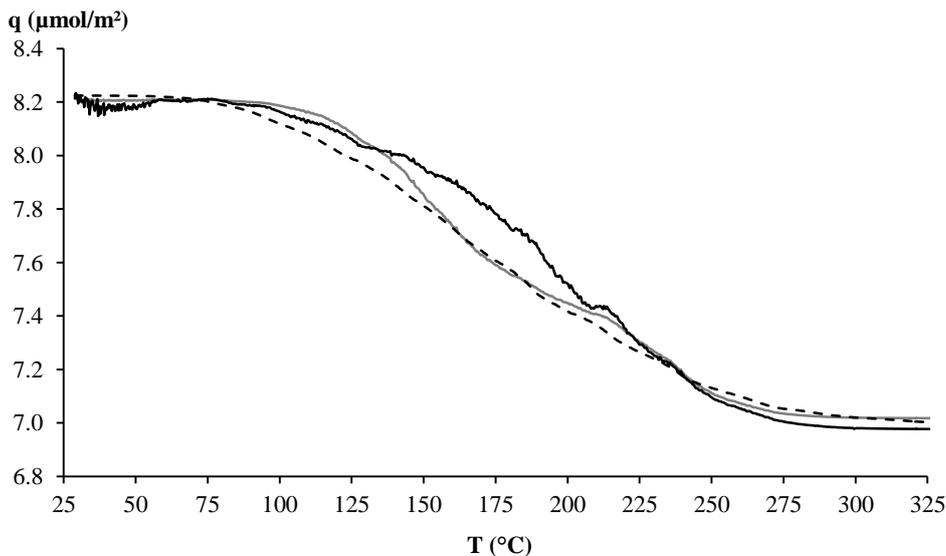


Figure 54 : Ajustement de l'évolution de la quantité adsorbée au cours du second pic la TPD de l'acétaldéhyde sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative. Quantité calculée à partir de la concentration mesurée (pointillés) et du modèle (trait plein)

III.5.2 Adsorption de l'Acide acétique sur TiO₂ en condition humide (50 % RH)

III.5.2.b Réversibilité de l'adsorption de l'acide acétique sur TiO₂ (50% RH)

En condition humide la surface de TiO₂ est complètement hydroxylée. Les modes d'adsorption correspondant à la chimisorption de l'acide acétique observés en condition sèche n'existent donc pas sous 50% d'humidité relative. Si une partie de l'acide acétique s'adsorbe irréversiblement, le mode correspondant est différent de ceux de la fraction irréversiblement adsorbée en condition sèche. On ne peut donc pas être sûr a priori que la quantité irréversiblement adsorbée dépende de la concentration. Pour cette raison, des percées simples ont été opérées, suivies chacune par une désorption à température ambiante. Sur la gamme 0 - 60 ppm, les quantités adsorbées lors des percées sont supérieures aux quantités désorbées lors des désorptions qui suivent chacune de ces adsorptions. L'adsorption de l'acide acétique sur TiO₂ P25 est donc partiellement irréversible sous 50 % d'humidité relative comme sous air sec (0% RH). L'adsorption de l'acétaldéhyde a montré que les modes d'adsorption correspondant aux sites de la surface déshydroxylée n'existent pas sous 50 % d'humidité relative. La fraction irréversiblement adsorbée de l'acide acétique en condition humide résulte donc d'un mécanisme différent de ceux des modes irréversiblement adsorbés en condition sèche. L'analyse des isothermes d'adsorption des deux fractions peut apporter des éléments d'explication à ce constat.

III.5.2.c Isothermes d'adsorption de l'acide acétique sur TiO₂ (50 % RH)

Sept percées sont réalisées à des concentrations croissantes. Chacune est suivie d'une désorption à température ambiante pour déterminer les quantités réversiblement et irréversiblement adsorbées. Cette manipulation est effectuée trois fois. Ceci permet d'obtenir trois valeurs des quantités réversiblement et irréversiblement adsorbées pour chaque concentration. Ces trois valeurs sont moyennées pour tracer une isotherme de la fraction réversiblement adsorbée et une isotherme de la fraction irréversiblement adsorbée. Ces isothermes sont présentées sur la Figure 55. Les deux isothermes sont ajustées avec le modèle de Langmuir. Les paramètres obtenus sont $q_{m\text{ rev}} = 3,2 \pm 0,2 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$ et $K_{\text{rev}} = 0,14 \pm 0,03 \text{ ppm}^{-1}$ pour la fraction réversiblement adsorbée et $q_{m\text{ irr}} = 2,4 \pm 0,4 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$ et $K_{\text{irr}} = 0,11 \pm 0,06 \text{ ppm}^{-1}$ pour la fraction irréversiblement adsorbée. Les quantités des deux fractions varient de la même manière avec la concentration, comme le montrent les valeurs de K proches pour les deux fractions. Ceci appuie l'idée que l'adsorption irréversible en condition humide est un mode différent de celui de la fraction irréversiblement adsorbée en condition sèche. En effet, il a été montré en condition sèche que les fractions réversiblement et irréversiblement adsorbées correspondent à des modes d'adsorption distincts ayant des enthalpies d'adsorption différentes.

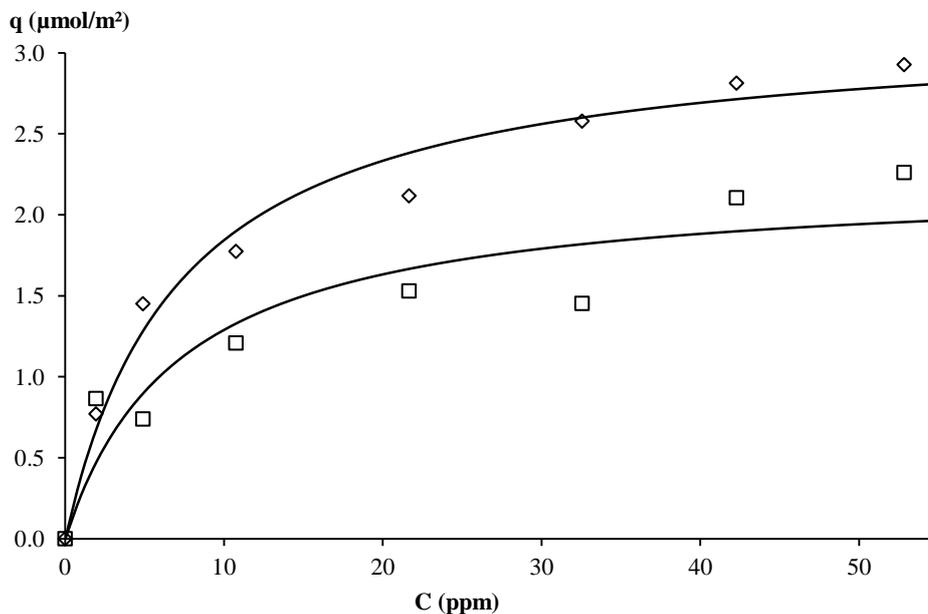


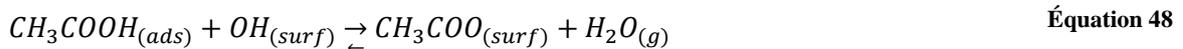
Figure 55 : Isothermes des fractions réversiblement adsorbée (diamants) et irréversiblement adsorbée (carrés) de l'acide acétique sur TiO₂, sous 50 % d'humidité relative

III.5.2.d Modes d'adsorption de l'acide acétique sur TiO₂ et influence de l'humidité

Un modèle est proposé pour expliquer la présence d'une fraction irréversiblement adsorbée et le fait que les quantités réversiblement et irréversiblement adsorbées sont proportionnelles. La présence d'une fraction irréversiblement adsorbée ne peut être expliquée que par le fait que des molécules d'acide acétique s'adsorbent sous la forme de groupements acétate sur les sites Ti⁴⁺ en remplaçant un groupement hydroxyle.

Il a été montré que la présence de vapeur d'eau permet une réaction formant un groupement acétate en surface à partir d'acide acétique physisorbé [13]. La réaction entre l'eau et un groupement acétate a aussi été mise en évidence [15]. Il y a donc un échange entre l'acide acétique physisorbé et les groupements acétate, ce qui explique que les quantités réversiblement et irréversiblement adsorbées soient proportionnelles. Un équilibre similaire entre le méthanol et les groupements methoxy a été observé par Wang et al. [4]. L'acide acétique adsorbé sur les groupements hydroxyle est en compétition avec l'eau adsorbée sur les mêmes sites.

Le modèle proposé correspond donc à trois réactions : l'adsorption de l'acide acétique sur les sites hydroxyle, l'échange entre l'acide acétique et les groupements acétate, et l'adsorption de l'eau sur les sites hydroxyle. Ces réactions sont données dans l'Équation 46, l'Équation 47 et l'Équation 48. Elles sont également représentées sur le schéma de la Figure 56 avec leurs constantes cinétiques.



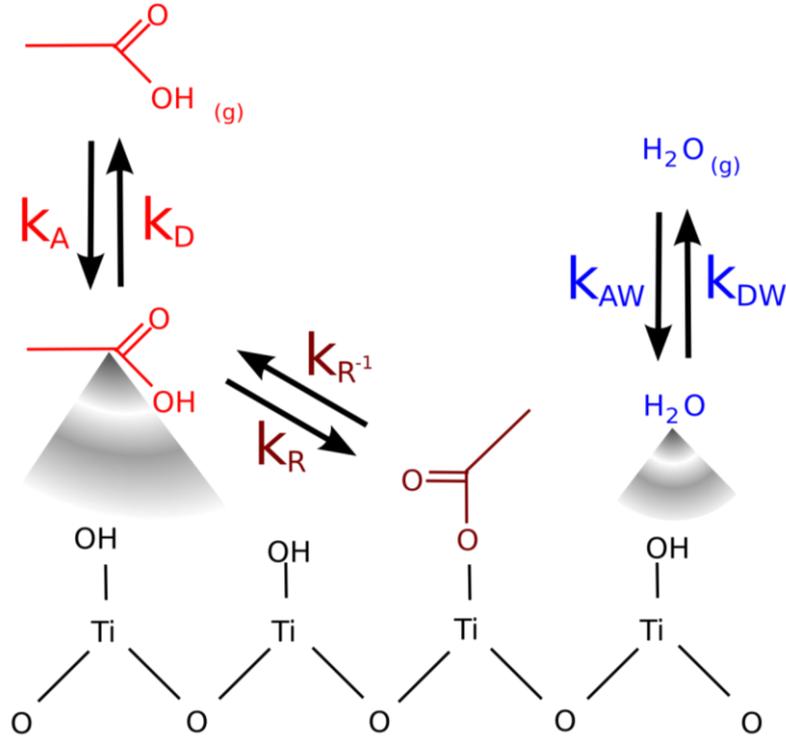


Figure 56 : Représentation schématique des modes d'adsorption de l'acide acétique sur TiO₂ sous 50% d'humidité relative

On notera q_{rev} la quantité d'acide acétique adsorbé sur les sites hydroxyle et q_{irr} la quantité de groupements acétate liés à la surface. La quantité de sites hydroxyle disponibles pour l'adsorption de l'eau et de l'acétaldéhyde est le nombre de sites hydroxyle présent sur la surface q_{OH} auquel on retranche la quantité d'eau et d'acide acétique physisorbés. Les équations cinétiques des équations présentées sont donc :

$$q_{rev} = k_A \cdot C (q_{OH} - q_{rev} - q_W) - k_D \cdot q_{rev} - q_{irr} \quad \text{Équation 49}$$

$$q_W = k_{AW} \cdot C_W (q_{OH} - q_{rev} - q_W) - k_{DW} \cdot q_W \quad \text{Équation 50}$$

$$q_{irr} = k_R \cdot q_W \cdot q_{rev} - k_{R^{-1}} \cdot q_W \cdot q_{irr} \quad \text{Équation 51}$$

Les rapports des constantes cinétiques de ces équations seront notés $\alpha = \frac{k_R}{k_{R^{-1}}}$, $K_{rev} = \frac{k_A}{k_D}$ et $K_W = \frac{k_{AW}}{k_{DW}}$. L'Équation 51 montre qu'à l'équilibre, les quantités q_{rev} et q_{irr} sont proportionnelles. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux (Figure 57). La quantité de sites OH présents sur la surface q_{OH} peut être exprimée comme la différence entre la quantité maximale de ces sites notée q_{mOH} et le nombre de sites ayant été remplacés par des groupements acétate q_{irr} , comme indiqué Équation 52.

$$q_{OH} = q_{mOH} - q_{irr} = q_{mOH} - \alpha q_{rev} \quad \text{Équation 52}$$

En combinant l'Équation 49, l'Équation 50, l'Équation 51 et l'Équation 52, on obtient l'Équation 53 et l'Équation 54 qui expriment les quantités réversiblement et irréversiblement adsorbées.

$$q_{rev} = q_{mOH} \frac{K_{rev} \cdot C}{1 + (1 + \alpha)K_{rev} \cdot C + K_W \cdot C_W} \quad \text{Équation 53}$$

$$q_{irr} = \alpha q_{rev} \quad \text{Équation 54}$$

L'Équation 53 peut être réécrite sous la forme d'un modèle de Langmuir apparent donné en Équation 55. Ceci est en accord avec le fait que les isothermes ont pu être ajustées avec ce modèle.

$$q_{rev} = q_{mH} \frac{K_H C}{1 + K_H C} \quad \text{Équation 55}$$

Dans l'Équation 55, les paramètres q_{mH} et K_H sont définis tels que donné dans l'Équation 56 et l'Équation 57 :

$$q_{mH} = \frac{q_{mOH}}{1 + \alpha} \quad \text{Équation 56}$$

$$K_H = \frac{(1 + \alpha)K_{rev}}{1 + K_W C_W} \quad \text{Équation 57}$$

Ici, K_{rev} est le même que celui de l'adsorption réversible en condition sèche car il s'agit de la même molécule s'adsorbant sur le même type de site. Sa valeur n'a pas pu être calculée sous 0 % d'humidité relative car l'isotherme montrait une quantité réversiblement adsorbée constante dans la gamme de concentration des essais effectués. Dans le but de mettre en évidence la variation proportionnelle des deux fractions avec la concentration, et de calculer la valeur de α , la quantité irréversiblement adsorbée a été tracée en fonction de la quantité réversiblement adsorbée sur la Figure 57.

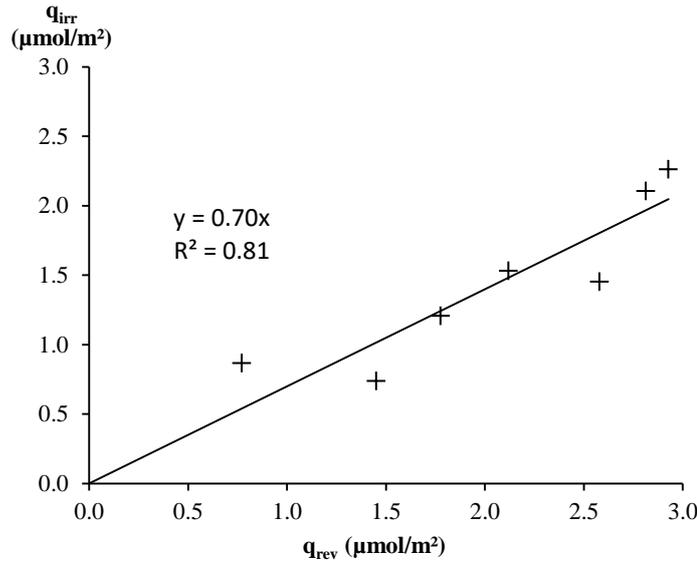


Figure 57 : Quantité irréversiblement adsorbée en fonction de la quantité réversiblement adsorbée d'acide acétique sur TiO₂ sous 50 % d'humidité relative

La valeur de la constante α obtenue est de $0,70 \pm 0,49$. Son incertitude est importante car elle a été calculée en prenant en compte l'incertitude sur l'ajustement linéaire et les incertitudes dues aux variations de q_{rev} et q_{irr} . L'ajustement de l'isotherme de la fraction réversiblement adsorbée (Figure 55) permet d'obtenir $q_{mH} = 3,18 \pm 0,29 \mu\text{mol/m}^2$ et $K_H = 0,138 \pm 0,039 \text{ ppm}^{-1}$. Les valeurs de q_{mH} et α permettent de calculer $q_{mOH} = 5,4 \pm 1,8 \mu\text{mol/m}^2$. La densité de sites hydroxyle sur une surface de TiO₂ totalement hydroxylée est de $7,88 \text{ nm}^{-2}$ [2], soit $13 \mu\text{mol/m}^2$.

Pour simplifier les calculs, ainsi que l'explication du principe du modèle proposé, il a été considéré jusqu'à ce point que les quantités adsorbées au maximum d'eau et d'acétaldéhyde sont égales à la densité de sites OH sur la surface. Ceci revient à dire que les valeurs de q_m de l'eau et de l'acétaldéhyde seuls sur une surface hydroxylée sont les mêmes. En réalité, les valeurs de q_m ne dépendent pas uniquement du nombre de sites OH, mais sont également liées à la taille des molécules adsorbées [2]. Ce fait change un peu l'interprétation des paramètres du modèle mais ne remet pas en cause sa validité. Il suffit seulement de considérer que les rapports entre les surfaces occupées par les différentes espèces adsorbées et le nombre de sites OH sont inclus dans les paramètres du modèle. Ces considérations expliquent pourquoi la valeur de q_{mOH} calculée est inférieure à la densité de sites OH indiquée dans la littérature.

III.5.3 Conclusion sur l'adsorption de l'acide acétique sur TiO₂

L'adsorption de l'acide acétique sur TiO₂ a été étudiée sous 0 % et 50 % d'humidité relative. Les paramètres correspondants à l'adsorption sur les deux types de sites sont donnés dans le Tableau 16. En condition sèche, l'acide acétique s'adsorbe sur les sites Ti (IV) et les sites hydroxyle. Les essais réalisés n'ont pas permis de déterminer avec certitude si l'adsorption sur les sites titane correspond à un ou deux modes. En condition humide, une partie de l'acide acétique est irréversiblement adsorbée. Cette adsorption irréversible est différente de celle observée en condition sèche car la surface est totalement hydroxylée sous 50 % d'humidité relative. De plus, les constantes d'adsorption des deux fractions adsorbées en condition humide sont égales. Un mécanisme d'adsorption a été proposé pour expliquer ces observations. Il suppose une réaction de l'acide acétique adsorbé sur les sites hydroxyle en présence d'eau, qui donne lieu à la formation de groupements acétate sur la surface de TiO₂.

Humidité relative		0 %	50 %
Adsorption sur OH	q_m ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	7,36	3,2
	K (ppm^{-1})	nd	0,14
Adsorption sur Ti ⁴⁺	q_m ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	0,75	2,4 ⁽³⁾
	K (ppm^{-1})	ΔH de -114 à -90 kJ/mol ⁽¹⁾ $\Delta H = -94$ et -115 kJ/mol ⁽²⁾	0,11 ⁽³⁾

Tableau 16 : Données obtenues pour l'adsorption de l'acide acétique sur TiO₂ P25 sous 0 % et 50 % d'humidité relative. nd : non déterminé. ⁽¹⁾ si un mode d'adsorption sur ces sites. ⁽²⁾ si deux modes d'adsorption sur ces sites. ⁽³⁾ adsorption indirecte et liée à l'adsorption sur OH.

Le modèle proposé pour expliquer l'adsorption irréversible de l'acide acétique en condition humide est en accord avec les observations. Dans le cas d'une adsorption en présence d'autres COV, les COV s'adsorbant sur les sites OH entrent en compétition avec l'eau et l'acide acétique physisorbés. Cette adsorption en deux étapes doit être prise en compte lors de la modélisation de la cinétique de la dégradation photocatalytique d'un mélange de COV contenant de l'acide acétique. Le mécanisme particulier de l'adsorption de l'acide acétique en condition humide a des conséquences sur la sensibilité du système à l'ordre dans lequel les COV sont mis au contact de la surface. En effet, si la surface est d'abord exposée à de l'acide acétique, une partie des molécules s'adsorbent sous forme d'acétate. Dans cette situation, les sites d'adsorption occupés par les groupements acétate ne sont pas disponibles pour l'adsorption d'un autre COV. Les sites hydroxyle non consommés par la formation des acétate sont l'objet d'une compétition d'adsorption entre l'acide acétique réversiblement adsorbé et l'autre COV. Dans ce cas, la fraction irréversiblement adsorbée de l'acide acétique n'est pas impactée par la présence de l'autre COV. En revanche, si l'autre COV est introduit en premier, la quantité d'acide acétique réversiblement adsorbée peut être diminuée par la compétition d'adsorption entre les deux COV sur les sites OH. La quantité d'acide acétique irréversiblement adsorbée est liée à la quantité réversiblement adsorbée. Elle sera donc inférieure à la quantité irréversiblement adsorbée dans le cas où l'acide acétique est introduit en premier.

III.6 Adsorption du décane sur TiO₂

III.6.1 Adsorption du décane sur TiO₂ en condition sèche (0 % RH)

III.6.1.a Réversibilité de l'adsorption du décane sur TiO₂ (0 %RH)

Trois séquences de percées du décane sur TiO₂, suivies de désorptions à température ambiante sont réalisées. Deux séquences sont réalisées en opérant uniquement des percées simples entrecoupées de désorptions à température ambiante. La troisième est une percée multiple de quatre paliers de concentrations suivie d'une désorption. Les percées et les désorptions à température ambiante montrent que l'adsorption du décane sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative présente deux fractions adsorbées, l'une réversiblement, l'autre irréversiblement. Pour tester la variation de la quantité irréversiblement adsorbée avec la concentration, les quantités irréversiblement adsorbées déterminées pour chaque désorption des séquences réalisées sont tracées sur la Figure 58. De manière globale, les quantités irréversiblement adsorbées semblent augmenter avec la concentration, mais la première séquence expérimentale montre que les quantités irréversiblement adsorbées semblent indépendantes de la concentration en décane à l'intérieur d'une séquence. Il est donc difficile de déterminer si les fractions correspondent à des modes d'adsorption distincts ou non.

La quantité de décane irréversiblement adsorbée sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative, calculée pour l'ensemble des séquences expérimentales est de $1,1 \pm 0,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. Cette valeur est un peu supérieure à celle du toluène ($0,77 \pm 0,29 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) et bien plus élevée que celle du formaldéhyde ($0,16 \mu\text{mol}/\text{m}^2$).

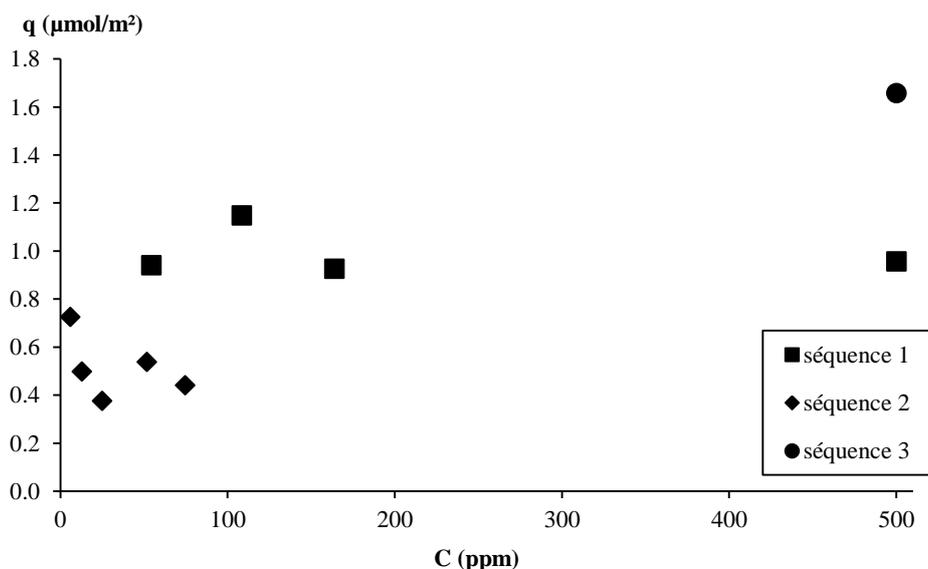


Figure 58 : Variation de la quantité de décane irréversiblement adsorbée sur TiO₂ avec la concentration lors de trois séquences de percées simples sous 0 % d'humidité relative

III.6.1.b Isothermes d'adsorption du décane sur TiO₂ (0% RH)

Comme la première séquence semble indiquer que la quantité irréversiblement adsorbée ne varie pas avec la concentration au cours d'une même séquence, les quantités réversiblement adsorbées sont calculées à chaque palier de concentration de la percée multiple. L'isotherme de la fraction réversiblement adsorbée est donnée en Figure 59.

Pour les autres COV, les isothermes sont ajustées avec le modèle de Langmuir car les gammes de concentrations explorées sont inférieures aux concentrations saturantes. D'après la courbe présentée en Figure 2 du chapitre *Matériel et Méthodes*, la pression de vapeur saturante du décane à 23°C est de 156,6 Pa. Cette pression partielle correspond à une concentration en décane de 1545,2 ppm à pression atmosphérique. Il a été vérifié que la courbure de la surface n'affecte pas cette pression saturante de manière significative. En effet, en utilisant la loi de Kelvin, il a été calculé que grâce à la faible tension de surface du décane (23.37 mN/m à 25 °C [17]), la variation de sa pression saturante dépasse 1 % pour des rayons de courbure inférieurs à 1 nm. Les concentrations utilisées ici ne sont pas négligeables devant la concentration de saturation du décane. Le modèle BET doit donc être utilisé. Ce modèle est décrit dans le chapitre I. Le fait que le modèle BET s'applique pour ce COV explique la forme de l'isotherme. En effet, dans le modèle de Langmuir, l'adsorption a lieu jusqu'à la formation d'une monocouche. La quantité adsorbée tend donc vers un plateau. En revanche, dans le modèle BET, l'adsorption a lieu sous forme de plus d'une seule couche. L'isotherme correspondante à ce modèle ne présente donc pas de plateau, mais une augmentation continue de la quantité adsorbée avec la concentration.

L'ajustement avec le modèle BET donne les paramètres suivants : $q_{mBET} = 0,92 \pm 0,05 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ et $c_{BET} = 389 \pm 233$. La constante d'adsorption K_{BET} est reliée aux paramètres du modèle BET. En effet, un développement limité de celui-ci produit une équation de la forme du modèle de Langmuir, avec le même paramètre q_{mBET} et avec une constante d'adsorption égale au rapport de c_{BET} et de la concentration saturante. K_{BET} a donc été calculé ainsi et prend la valeur de $0,252 \pm 0,151 \text{ ppm}^{-1}$.

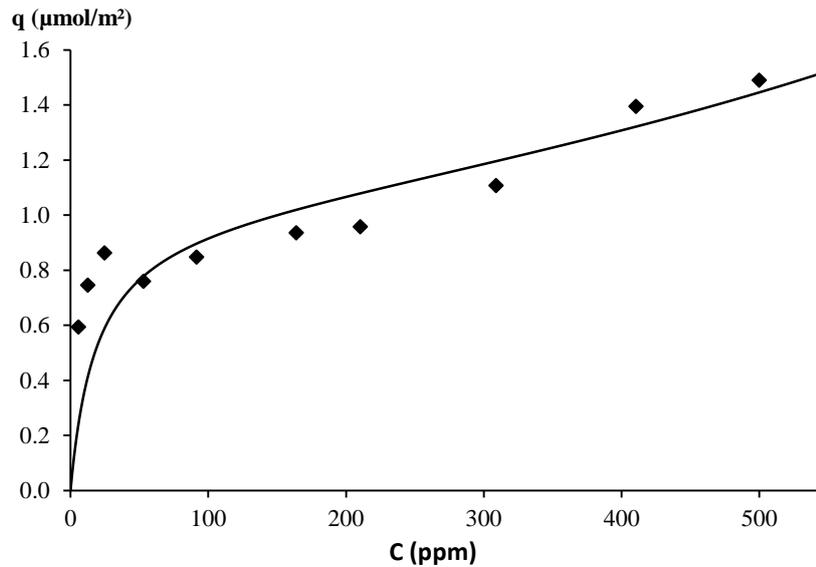


Figure 59 : Isotherme d'adsorption de la fraction réversiblement adsorbée du décane sur TiO₂, sous 0% d'humidité relative ajustée avec le modèle BET

III.6.1.c Identification des modes d'adsorption du décane sur TiO₂ (0% RH)

Pour déterminer si les fractions réversiblement et irréversiblement adsorbées correspondent à des modes d'adsorption différents, une TPD a été réalisée. Elle est présentée en Figure 60. La courbe de TPD ne présente qu'un seul pic de désorption qui commence dès le début du chauffage (insert de la Figure 60). Ce pic correspond donc au même mode d'adsorption que la fraction réversiblement adsorbée. La quantité désorbée lors de ce pic ne représente que 37 % de la quantité adsorbée en début de TPD. Cette proportion est bien plus importante que pour les autres COV étudiés. Cela signifie que, par rapport aux autres COV, une plus grande partie du COV irréversiblement adsorbé l'est avec une enthalpie d'adsorption assez faible. Le reste du décane adsorbé a probablement été dégradé sous l'effet du chauffage. Il est difficile de dire si cette dégradation a lieu en même temps que la désorption responsable du pic observé ou si elle a lieu à des températures plus importantes. La différence entre les isothermes des fractions réversiblement et irréversiblement adsorbées semble indiquer deux modes d'adsorption. A l'inverse, l'analyse de la courbe de TPD semble indiquer un mode commun aux deux fractions. Les fortes variations des quantités irréversiblement adsorbées rendent la comparaison des isothermes moins fiable que la TPD. De plus, la taille de la molécule et son absence de fonction nucléophile font que l'adsorption du décane est susceptible d'avoir lieu sous la forme d'interactions électrostatiques non localisées et distribuées sur plusieurs sites, dont potentiellement des sites Ti⁴⁺ et OH simultanément. Il est donc considéré que le décane ne présente qu'un seul mode d'adsorption sur TiO₂ en condition sèche.

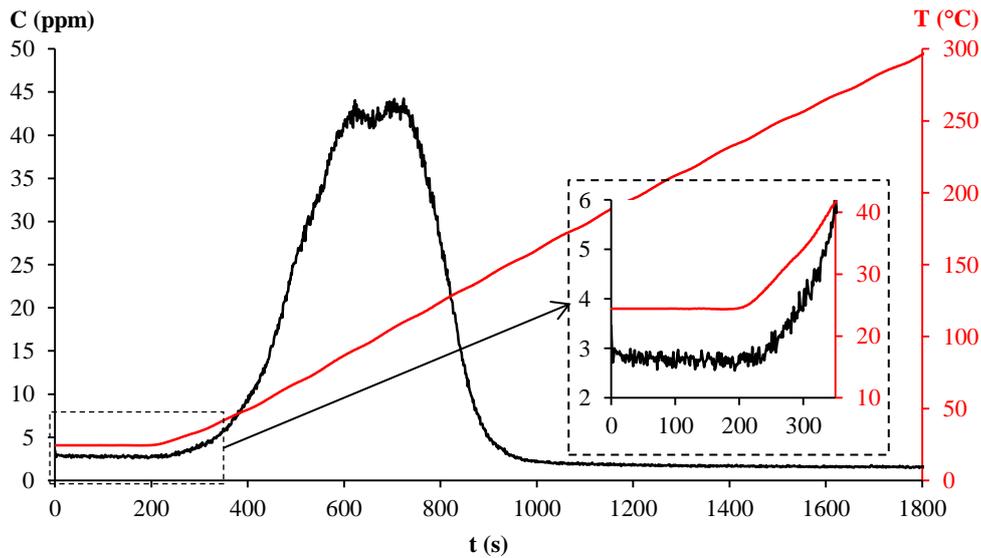


Figure 60 : Courbe de la TPD du décane sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative.

Le pic de désorption de la TPD a été utilisé pour estimer la valeur de l'enthalpie du mode d'adsorption responsable de ce pic. Le modèle de Langmuir a été utilisé pour ce calcul, car les concentrations ne dépassent pas 50 ppm lors de la TPD. La Figure 61 montre l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la température durant la TPD, dans le cas où le décane non désorbé n'est pas dégradé avant 150 °C. Si le contraire se produit, l'évolution de la quantité adsorbée est plus rapide que la courbe présentée car elle est due à la fois à la désorption et aux réactions de surface. Dans ce second cas, il n'est pas possible de tracer cette courbe.

Sur la Figure 61, la courbe en pointillés représente la quantité calculée à partir de la quantité présente en surface en début de TPD et de l'intégration du pic de désorption. La courbe en trait plein représente la quantité simulée. Les enthalpies d'adsorption correspondantes sont de -93 ± 10 kJ/mol à recouvrement nul et -86 ± 3 kJ/mol à recouvrement total. La différence entre ces deux valeurs n'est pas significative, compte tenu des incertitudes associées. Une valeur moyenne de -90 ± 7 kJ/mol est donc considérée comme celle du mode d'adsorption responsable du pic observé. L'enthalpie correspondant à la valeur de K_{rev} déterminée avec l'isotherme est de $-74,9 \pm 0,4$ kJ/mol. Les valeurs de ΔH déterminées avec l'isotherme d'adsorption de la fraction réversibles et avec la TPD sont éloignées, mais la dispersion des points de l'isotherme ne permet pas d'écarter la possibilité d'une valeur commune. L'hypothèse d'un seul mode d'adsorption est donc conservée.

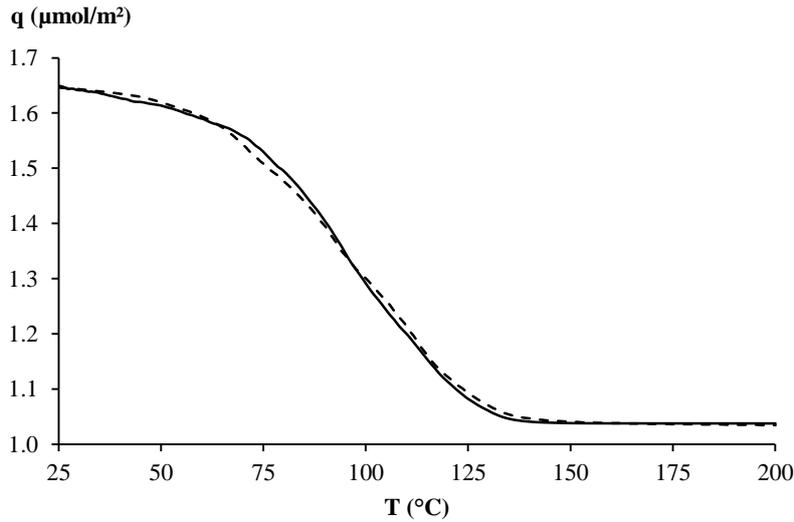


Figure 61 : Ajustement de l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la température durant la TPD. Quantité calculée (pointillés) et quantité simulée (trait plein)

Les paramètres q_{mBET} et K_{BET} sont donc déterminés par l'ajustement de l'isotherme de la quantité totale adsorbée par le modèle BET. L'isotherme et son ajustement sont donnés sur la Figure 62. Les valeurs obtenues sont $q_{mBET} = 1,97 \pm 0,12 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ et $K_{BET} = 0,113 \pm 0,060 \text{ppm}^{-1}$. La Figure 62 et l'incertitude sur K_{BET} montrent que cet ajustement n'est pas fiable. Ceci est principalement dû aux fortes variations des quantités irréversiblement adsorbées. Comme il est considéré qu'un seul mode d'adsorption existe, les isothermes des deux fractions et l'isotherme de la quantité totale adsorbée devraient donner les mêmes valeurs de K_{BET} . La valeur calculée avec l'isotherme réversible est donc considérée comme bonne, tandis que la valeur retenue pour q_{mBET} est celle de l'isotherme totale.

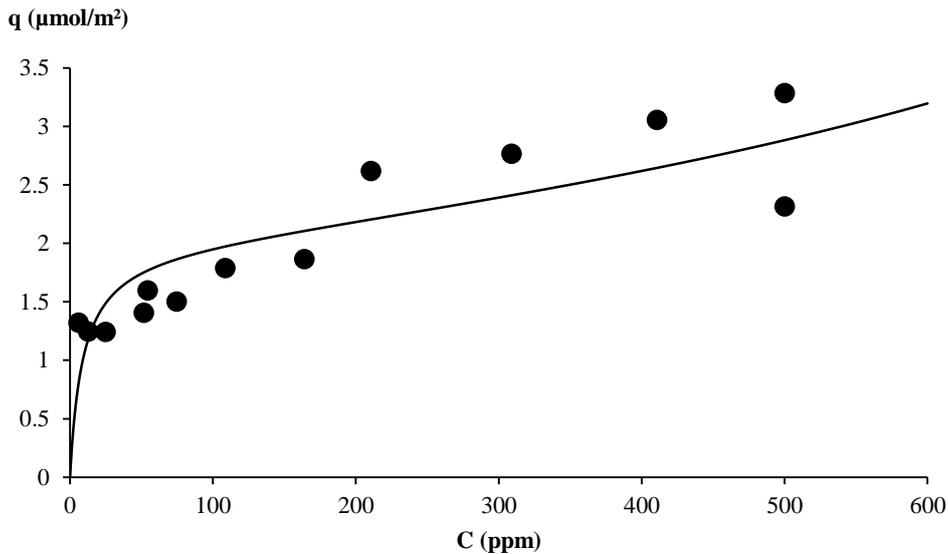


Figure 62 : Isotherme d'adsorption de la quantité totale adsorbée du décane sur TiO₂, sous 0% d'humidité relative, ajustée avec le modèle BET

III.6.2 Adsorption du décane sur TiO₂ en condition humide (50 % RH)

En condition humide, les quantités adsorbées ne sont pas suffisantes pour pouvoir être quantifiées avec le dispositif expérimental utilisé. Les quantités de décane adsorbées sur TiO₂ sous 50% d'humidité relative sont inférieures à 0,2 μmol/m² entre 0 et 250 ppm. Il est donc impossible de déterminer les paramètres d'adsorption du décane sous 50% d'humidité relative. Il n'est également pas possible de déterminer si cette adsorption est partiellement irréversible ou non. Sur les cinq COV étudiés, les quantités adsorbées sous 50% d'humidité relative ne sont pas accessibles avec les méthodes et le matériel utilisés pour le toluène et pour le décane. Ces composés sont moins polaires que les trois autres COV étudiés. Il est donc possible que l'adsorption des COV peu polaires voire apolaires soit fortement défavorisée par la présence de la couche d'eau adsorbée sous une humidité relative de 50 %. Des analyses spectroscopiques de la matière adsorbée pourraient confirmer cette hypothèse. Il s'agirait de déterminer si du décane en interaction avec la surface est présent en condition humide, et comment la répartition décane/eau adsorbés évolue avec la concentration en décane en phase gazeuse. La spectrométrie infrarouge à réflexion diffuse (DRIFTS) pourrait, par exemple, être employée.

III.6.3 Conclusion sur l'adsorption du décane sur TiO₂

Les informations quantitatives obtenues pour l'adsorption du décane sur TiO₂ sous air sec et sous 50 % d'humidité relative sont résumées dans le Tableau 17. En condition sèche, les essais réalisés n'ont pas permis de mettre clairement en évidence la présence de deux modes d'adsorption distincts pour le décane sur TiO₂. Du fait de la taille de la molécule, et de l'absence de groupes fonctionnels susceptibles de former des liaisons fortes avec la surface, le décane s'adsorbe probablement simultanément sur plusieurs sites de natures différentes. En condition humide, les quantités adsorbées n'étaient pas détectables. Du fait du type d'adsorption du décane, il peut être supposé que sa valeur de q_m soit peu affectée par l'humidité. La forte diminution des quantités adsorbées est attribuée à la compétition d'adsorption avec l'eau. La forte diminution de K_{rev} pour le décane qui est apolaire, alors que cette constante est peu affectée pour l'acétaldéhyde est cohérente avec le modèle d'adsorption de l'acétaldéhyde en condition humide qui suppose une interaction entre le COV et l'eau adsorbée.

Humidité relative		0 %	50 %
Adsorption sur plusieurs sites ?	q_m (μmol/m ²)	1,97	nd ⁽¹⁾
	K (ppm ⁻¹)	0,275	nd ⁽¹⁾

Tableau 17 : Données obtenues pour l'adsorption du décane sur TiO₂ P25 sous 0 % et 50 % d'humidité relative. nd : non déterminé. ⁽¹⁾ quantités adsorbées trop faibles pour la mesure.

III.7 Conclusion du chapitre III

L'adsorption des cinq COV a été étudiée en condition sèche et humide. Les modes d'adsorption et les paramètres associés ont été déterminés dans la mesure des possibilités d'exploitation des résultats obtenus. Les résultats et interprétations portant sur l'adsorption individuelle de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique en conditions sèches et humides ont été utilisés pour écrire un article intitulé "Acetaldehyde and acetic acid adsorption on TiO₂ under dry and humid conditions" et accepté pour publication dans la revue scientifique *Chemical Engineering Journal*.

III.7.1 Résumé des informations obtenues

Le Tableau 18 résume les données qualitatives et quantitatives obtenues sur l'adsorption des COV en condition humide. La plupart des COV testés s'adsorbent à la fois réversiblement sur les sites hydroxyle et irréversiblement sur les sites Ti (IV). Pour le toluène, l'acétaldéhyde et l'acide acétique, une faible partie du mode d'adsorption responsable de la fraction réversiblement adsorbée est trouvée dans la fraction irréversiblement adsorbée. En revanche, dans le cas du formaldéhyde, plus du tiers de la fraction irréversiblement adsorbée est formée par le mode d'adsorption responsable de la fraction réversiblement adsorbée. A l'inverse, pour l'acide acétique, la fraction irréversiblement adsorbée correspond à deux modes d'adsorption sur les sites Ti (IV). Le décane ne présente qu'un seul mode d'adsorption qui est divisé en des fractions réversiblement et irréversiblement adsorbées. La répartition entre les fractions réversiblement et irréversiblement adsorbées ne correspond donc pas forcément à celle des modes d'adsorption.

COV	Site d'adsorption	Réversibilité	q _m (μmol/m ²)	K (ppm ⁻¹)
Toluène	OH	Réversible	2,9	0,0061
	Ti (IV)	Irréversible	0,77	nd ⁽¹⁾
Formaldéhyde	OH ?	Rév. + Irr.		ΔH = -77 kJ/mol
	Ti (IV)	Irréversible		ΔH = -166 kJ/mol
Acétaldéhyde	OH	Réversible	1,61	0,0066
	Ti (IV) ⁽²⁾	Irréversible	14,6	nd ⁽¹⁾
Acide acétique	OH	Réversible		
	Ti (IV) ⁽³⁾	Irréversible		
	Ti (IV) ⁽⁴⁾	Irréversible		
Décane	OH et Ti (IV)	Rév. + Irr.		

Tableau 18 : Données obtenues sur l'adsorption des cinq COV sur TiO₂ sous 0 % d'humidité relative, ⁽¹⁾ non déterminée car trop élevée, ⁽²⁾ sous forme de but-2-ène, ⁽³⁾ adsorption moléculaire, ⁽⁴⁾ adsorption dissociative

Le Tableau 19 résume les données qualitatives et quantitatives obtenues sur l'adsorption des COV en condition humide. La surface de TiO₂ est complètement hydroxylée sous ce niveau d'humidité. L'adsorption des COV sur les sites hydroxyle est affectée par l'humidité car l'eau s'adsorbe sur les mêmes sites. Pour les COV apolaires (décane) ou peu polaires (toluène), la compétition d'adsorption est largement en faveur de l'eau. Les quantités

adsorbées et les constantes d'adsorption apparentes de ces COV sont alors très faibles et parfois impossible à déterminer dans nos conditions expérimentales. Pour l'acétaldéhyde, un comportement différent a été mis en évidence. Sa constante d'adsorption est peu affectée par l'humidité. Un modèle a été proposé pour expliquer et modéliser l'adsorption de l'acétaldéhyde en présence d'eau. Il implique une co-adsorption du COV et de l'eau. Dans le cas de l'acide acétique, des fractions réversiblement et irréversiblement adsorbées sont observées en condition humide. Leurs constantes d'adsorption sont proches. Un modèle est proposé pour expliquer l'adsorption irréversible de l'acide acétique malgré l'hydroxylation de la surface. Dans ce modèle, une partie de l'acide acétique faiblement adsorbé réagit avec le groupement hydroxyle pour former un groupement acétate sur la surface. L'adsorption du formaldéhyde en condition humide n'a pas pu être étudiée. On peut cependant proposer comme hypothèse que ce COV présente un comportement proche de celui de l'acétaldéhyde avec une adsorption sur les sites OH qui serait caractérisée par une constante d'adsorption peu différente de celle de l'adsorption réversible du formaldéhyde en condition sèche.

COV	Site d'adsorption	Réversibilité	q _m (μmol/m ²)	K (ppm ⁻¹)
Toluène	OH ⁽¹⁾	Réversible	5,8 ⁽¹⁾	< 0,002 ⁽¹⁾
	∅	Irréversible	∅	∅
Formaldéhyde	OH ?	Réversible	nd	nd
	∅	Irréversible	∅	∅
Acétaldéhyde	OH	Réversible	0,492	0,109
	∅	Irréversible	∅	∅
Acide acétique	OH	Réversible	3,2	0,14
	Ti ⁴⁺ ⁽²⁾	Irréversible	2,4	0,11
Décane	OH ⁽¹⁾	Réversible	nd ⁽³⁾	nd ⁽³⁾

Tableau 19 : Données obtenues sur l'adsorption des cinq COV sur TiO₂ sous 50 % d'humidité relative, ⁽¹⁾ données estimées car quantités adsorbées indétectables, ⁽²⁾ adsorption indirecte et liée à l'adsorption sur OH, ⁽³⁾ non déterminée car quantités adsorbées indétectables

III.7.2 Conséquences sur l'oxydation photocatalytique des COV

En condition humide, la surface de TiO₂ est hydroxylée. Tous les COV sont donc susceptibles de s'adsorber sur les sites hydroxyle selon leurs affinités respectives pour ce type de site. Lors de l'oxydation photocatalytique des COV en mélange, la compétition d'adsorption de ces COV pour les sites hydroxyle est susceptible d'affecter la cinétique de la réaction. Il a été observé que les COV ne sont pas tous affectés par l'humidité de la même manière. Les COV apolaires ou peu polaires ont une constante d'adsorption très faible en condition humide. Leur oxydation photocatalytique est donc susceptible d'être ralentie par la présence de COV plus polaires. L'acide acétique a montré un comportement particulier. Une partie des molécules adsorbées sur les sites OH forme des groupements acétate fortement adsorbés sur la surface. On peut supposer que cette portion de l'acide acétique adsorbée n'est pas affectée par la compétition d'adsorption.

Références du chapitre

- [1] K. Demeestere, J. Dewulf, H.V. Langenhove, B. Sercu, Gas-solid adsorption of selected volatile organic compounds on titanium dioxide Degussa P25, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 13.
- [2] M. Nagao, Y. Suda, Adsorption of Benzene, Toluene, and Chlorobenzene on Titanium Dioxide, *Langmuir.* (1989) 42–47.
- [3] E.A. Redekop, G.S. Yablonsky, D. Constales, P.A. Ramachandran, C. Pherigo, J.T. Gleaves, The Y-Procedure methodology for the interpretation of transient kinetic data: Analysis of irreversible adsorption, *Nov. Gas Convers. Symp.- Lyon 2010 C1-C4 Catal. Process. Prod. Chem. Fuels.* 66 (2011) 6441–6452. doi:10.1016/j.ces.2011.08.055.
- [4] C. Wang, H. Groenzin, M.J. Shultz, Comparative Study of Acetic Acid, Methanol, and Water Adsorbed on Anatase TiO₂ Probed by Sum Frequency Generation Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9736–9744. doi:10.1021/ja051996m.
- [5] J.M. Coronado, M.E. Zorn, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson, Photocatalytic oxidation of ketones in the gas phase over TiO₂ thin films: a kinetic study on the influence of water vapor, *Appl. Catal. B Environ.* 43 (2003) 329–344. doi:10.1016/S0926-3373(03)00022-5.
- [6] L. Sivachandiran, F. Thevenet, P. Gravejat, A. Rousseau, Isopropanol saturated TiO₂ surface regeneration by non-thermal plasma: Influence of air relative humidity, *Chem. Eng. J.* 214 (2013) 17–26. doi:10.1016/j.cej.2012.10.022.
- [7] K.-P. Yu, G.W.M. Lee, W.-M. Huang, C. Wu, S. Yang, The correlation between photocatalytic oxidation performance and chemical/physical properties of indoor volatile organic compounds, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 11.
- [8] I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 98 (1996) 79–86.
- [9] J. Rasko, J. Kiss, Adsorption and surface reactions of acetaldehyde on TiO₂, CeO₂ and Al₂O₃, *Appl. Catal. Gen.* 287 (2005) 252–260.
- [10] M. Singh, N. Zhou, D.K. Paul, K.J. Klabunde, IR spectral evidence of aldol condensation: Acetaldehyde adsorption over TiO₂ surface, *J. Catal.* 260 (2008) 371–379.
- [11] Y. Mochizuki, Y. Komeiji, T. Ishikawa, T. Nakano, H. Yamataka, A fully quantum mechanical simulation study on the lowest n-π* state of hydrated formaldehyde, *Chem. Phys. Lett.* 437 (2007) 66–72. doi:10.1016/j.cplett.2007.02.016.
- [12] M.A. Henderson, A surface science perspective on photocatalysis, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011) 185–297. doi:10.1016/j.surfrep.2011.01.001.
- [13] M.J. Backes, A.C. Lukaski, D.S. Muggli, Active sites and effects of H₂O and temperature on the photocatalytic oxidation of ¹³C-acetic acid on TiO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 61 (2005) 21–35. doi:10.1016/j.apcatb.2005.03.012.
- [14] P.R. McGill, H. Idriss, DFT study of carboxylic acids modes of adsorption on rutile TiO₂(0 1 1) surfaces, *Surf. Sci.* 602 (2008) 3688–3695. doi:10.1016/j.susc.2008.10.010.
- [15] L.-F. Liao, C.-F. Lien, J.-L. Lin, FTIR study of adsorption and photoreactions of acetic acid on TiO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 3831–3837.
- [16] K.S. Kim, M.A. Barteau, Pathways for Carboxylic Acid Decomposition on TiO₂, *Langmuir.* 4 (1988) 945 – 953.
- [17] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics - 84th Edition*, CRC Press, CRC Press, n.d.

Chapitre IV : Etude des phénomènes de compétition d'adsorption et de leurs conséquences sur la cinétique d'oxydation photocatalytique d'un mélange de COV

Table des matières du chapitre IV

IV.1 Introduction du chapitre IV	156
IV.2 Adsorption des COV en mélange sur TiO ₂	156
IV.2.1 Adsorption d'un mélange d'acétaldéhyde et d'acide acétique sur TiO ₂	156
IV.3 Oxydation photocatalytique des COV en mélange.....	163
IV.3.1 Comparaison des cinétiques mono/multi COV	163
IV.3.2 Interprétation de l'influence du mélange sur la cinétique de l'oxydation photocatalytique des COV à 1 ppm chacun, à l'aide des données sur l'adsorption	176
IV.3.3 Modélisation des profils de vitesse	179
IV.4 Conclusion du chapitre IV	183

IV.1 Introduction du chapitre IV

Le but de ce chapitre est d'interpréter la cinétique de la dégradation d'un mélange de COV par les phénomènes de compétition d'adsorption, en utilisant les modes et les constantes d'adsorption déterminés dans le chapitre III. Dans un premier temps, la compétition d'adsorption entre les COV sélectionnés est étudiée en absence d'activité photocatalytique. Cette partie sert à vérifier que les informations qualitatives et quantitatives sur l'adsorption individuelle des COV, déterminées dans le chapitre III, sont nécessaires et suffisantes pour expliquer la compétition d'adsorption entre ces COV en mélange. Dans un second temps, l'oxydation photocatalytique est réalisée pour chacun des cinq COV pris individuellement, puis pour des mélanges de ces cinq COV. Pour chaque COV, les vitesses de dégradation des traitements individuels et en mélange seront comparées. Les différences observées seront confrontées aux données sur l'adsorption simple et multiple des COV afin de tenter de relier les phénomènes de compétition d'adsorption à la perturbation des cinétiques en mélange.

IV.2 Adsorption des COV en mélange sur TiO₂

IV.2.1 Adsorption d'un mélange d'acétaldéhyde et d'acide acétique sur TiO₂

L'adsorption de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique en mélange est réalisée sur TiO₂ P25. Ces deux COV ont été choisis parmi les cinq COV étudiés pour deux raisons. Premièrement, ces COV présentent un intérêt particulier dans le contexte de l'oxydation photocatalytique de l'air intérieur. En effet, l'acétaldéhyde est un polluant majeur de l'air intérieur. Il est aussi un intermédiaire formé lors de l'oxydation photocatalytique de nombreux COV. L'acide acétique étant la forme oxydée de l'acétaldéhyde, sa formation est attendue [1,2] et observée en phase adsorbée [3] lors de l'oxydation photocatalytique de l'acétaldéhyde. La seconde raison est que ce sont les deux COV pour lesquels le plus d'information a été obtenue, notamment en condition humide. En particulier, ils ont tous deux montré des comportements d'adsorption imprévus sous air humide : l'adsorption de l'acétaldéhyde n'est pas affectée par l'humidité de la même manière que les autres COV, et l'acide acétique possède une adsorption irréversible indirecte sous cette condition. L'acide acétique a un comportement en condition humide qui laisse présager une compétition d'adsorption en sa faveur et donc potentiellement très pénalisante pour l'adsorption des autres COV. Il est donc intéressant d'étudier les conséquences de ces comportements lors d'une compétition d'adsorption.

Choix des concentrations en acétaldéhyde et en acide acétique

Le but de cette étude est de déterminer si les quantités adsorbées en mélange peuvent être calculées à partir des modes et des paramètres d'adsorption obtenus lors de l'étude des adsorptions individuelles des deux COV. Deux manipulations sont effectuées, caractérisées par des concentrations différentes. Les concentrations en acétaldéhyde et en acide acétique

utilisées sont respectivement de 43 ppm et 35 ppm pour la première et de 84 ppm et 31 ppm pour la seconde. Ces concentrations ont été choisies en fonction des isothermes (voir paragraphes III.4.2.b et III.5.2.c) de l'adsorption individuelle de ces deux molécules : les plateaux et les parties linéaires des isothermes sont évitées. En effet, on peut s'attendre à ce que la compétition ne soit pas visible pour les concentrations de la partie linéaire des isothermes car elles correspondent à des recouvrements faibles.

Ordre d'introduction des COV

Les adsorptions en mélange sont réalisées sous 50 % d'humidité relative. Ceci permet d'une part de pouvoir utiliser les informations obtenues via l'étude de l'adsorption individuelles des COV, et d'autre part de se placer dans des conditions réalistes vis-à-vis du traitement de l'air intérieur. Il a été observé dans le chapitre précédent que l'adsorption de l'acide acétique est partiellement irréversible en condition humide. De manière générale, les phénomènes non réversibles sont dépendants de l'ordre dans lequel les paramètres influents sont modifiés. Ici, du fait de l'irréversibilité partielle de l'adsorption de l'acide acétique, l'adsorption de ce COV – et par conséquent l'influence de cette adsorption sur l'adsorption de l'acétaldéhyde – est susceptible d'être différente, selon que l'acétaldéhyde est introduit dans le flux gazeux avant ou après l'acide acétique. L'introduction de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique est donc faite de manière séquentielle. Dans le souci de représenter au mieux la réalité des phénomènes d'adsorption ayant lieu lors du traitement photocatalytique de l'air intérieur, la surface est donc d'abord exposée à de l'acétaldéhyde, puis à un mélange d'acide acétique et d'acétaldéhyde. Ceci permet en effet de simuler la formation d'acide acétique sur la surface lors de l'oxydation photocatalytique de l'acétaldéhyde.

Les manipulations ont été réalisées en trois étapes :

- L'air humide traversant le réacteur ne contient d'abord que de l'acétaldéhyde. Une percée est réalisée dans ces conditions. Elle permet de déterminer la quantité d'acétaldéhyde adsorbée en absence d'acide acétique.
- Dans un deuxième temps, tout en maintenant constante la concentration en acétaldéhyde, l'acide acétique est ajouté au flux d'air. L'enregistrement des concentrations des deux COV en sortie du réacteur permet de calculer la quantité d'acide acétique adsorbée et la quantité d'acétaldéhyde éventuellement désorbée du fait de l'adsorption de l'acide acétique.
- Dans un troisième temps, le réacteur est balayé par seulement de l'air humide pour provoquer la désorption de la fraction réversiblement adsorbée des COV.

Les quantités d'acide acétique adsorbées lors de la deuxième étape et désorbées lors de la troisième permettent de calculer les quantités d'acide acétique réversiblement et irréversiblement adsorbées en présence d'acétaldéhyde. La quantité d'acétaldéhyde présente

sur la surface en présence d'acide acétique peut être calculée de deux manières : (1) en soustrayant la quantité désorbée lors de la deuxième étape à celle adsorbée lors de la première étape ou (2) en considérant que la quantité désorbée lors de la troisième étape est l'intégralité de celle présente en surface à la fin de la deuxième étape. La première méthode est assez peu fiable. En effet, la quantité désorbée lors de la deuxième étape est calculée à partir de l'augmentation temporaire de la concentration en acétaldéhyde en sortie du réacteur. Cette augmentation est de l'ordre de 2 ppm, tandis que les concentrations en acétaldéhyde sont de 43 ppm et 84 ppm pour les deux séquences réalisées. La détermination de la quantité d'acétaldéhyde désorbée lors de l'ajout de l'acide acétique ne présente donc pas une qualité métrologique suffisante. Ce mode de calcul ne sera donc pas utilisé. La quantité d'acétaldéhyde sur la surface en fin de deuxième étape est alors déterminée par la seconde manière. Celle-ci implique l'hypothèse que tout l'acétaldéhyde restant en fin de deuxième étape soit désorbé lors de la troisième étape. Cette hypothèse est justifiée par le chapitre précédent où il a été montré que l'adsorption de l'acétaldéhyde en condition humide est totalement réversible.

Influence de la situation de mélange sur les quantités adsorbées

Les quantités d'acide acétique et d'acétaldéhyde présentes sur la surface pour les trois compositions du flux d'air sont données dans le Tableau 20 pour la première séquence, et dans le Tableau 21 pour la seconde séquence. Les résultats des deux séquences sont présentés séparément dans un souci de clarté. La variation des quantités avec la concentration est présentée plus loin. Pour comparaison, les quantités adsorbées en situation mono-COV ont été calculées pour les concentrations utilisées, en utilisant les ajustements des isothermes d'adsorption des deux COV sous 50 % d'humidité relative. Ces quantités sont notées entre parenthèses en-dessous de chaque quantité mesurée. Les quantités d'acétaldéhyde et d'acide acétique réversiblement et irréversiblement adsorbées en situation de mélange ont été placées sur les isothermes correspondantes (Figure 63). Sur la Figure 63 a), les quantités d'acétaldéhyde adsorbées lors de l'étape 1 sont représentées en gris.

Chapitre IV : Etude des phénomènes de compétition d'adsorption et de leurs conséquences sur la cinétique d'oxydation photocatalytique d'un mélange de COV

	Etape 1 Acétaldéhyde 43 ppm	Etape 2 Acétaldéhyde 43 ppm Acide acétique 35 ppm	Etape 3 Air zéro
Acétaldéhyde ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	0,122	0,015 (0,157 \pm 0,077)	Ø
Acide acétique ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Ø	3,62 (4,48 \pm 0,87)	1,20 (1,84 \pm 0,47)

Tableau 20 : Quantités d'acétaldéhyde et d'acide acétique présentes sur la surface lors de la première séquence d'adsorption binaire séquentielle d'acétaldéhyde et d'acide acétique sur TiO₂ sous 50 % d'humidité relative. Les valeurs entre parenthèse sont les quantités adsorbées à la même concentration en exposition individuelle, calculées à partir des isothermes du chapitre précédent.

	Etape 1 Acétaldéhyde 84 ppm	Etape 2 Acétaldéhyde 84 ppm Acide acétique 31 ppm	Etape 3 Air zéro
Acétaldéhyde ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	0,139	0,020 (0,235 \pm 0,099)	Ø
Acide acétique ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Ø	3,38 (4,38 \pm 0,88)	2,06 (2,58 \pm 0,37)

Tableau 21 : Quantités d'acétaldéhyde et d'acide acétique présentes sur la surface lors de la seconde séquence d'adsorption binaire séquentielle d'acétaldéhyde et d'acide acétique sur TiO₂ sous 50 % d'humidité relative. Les valeurs entre parenthèse sont les quantités adsorbées à la même concentration en exposition individuelle, calculées à partir des isothermes du chapitre précédent.

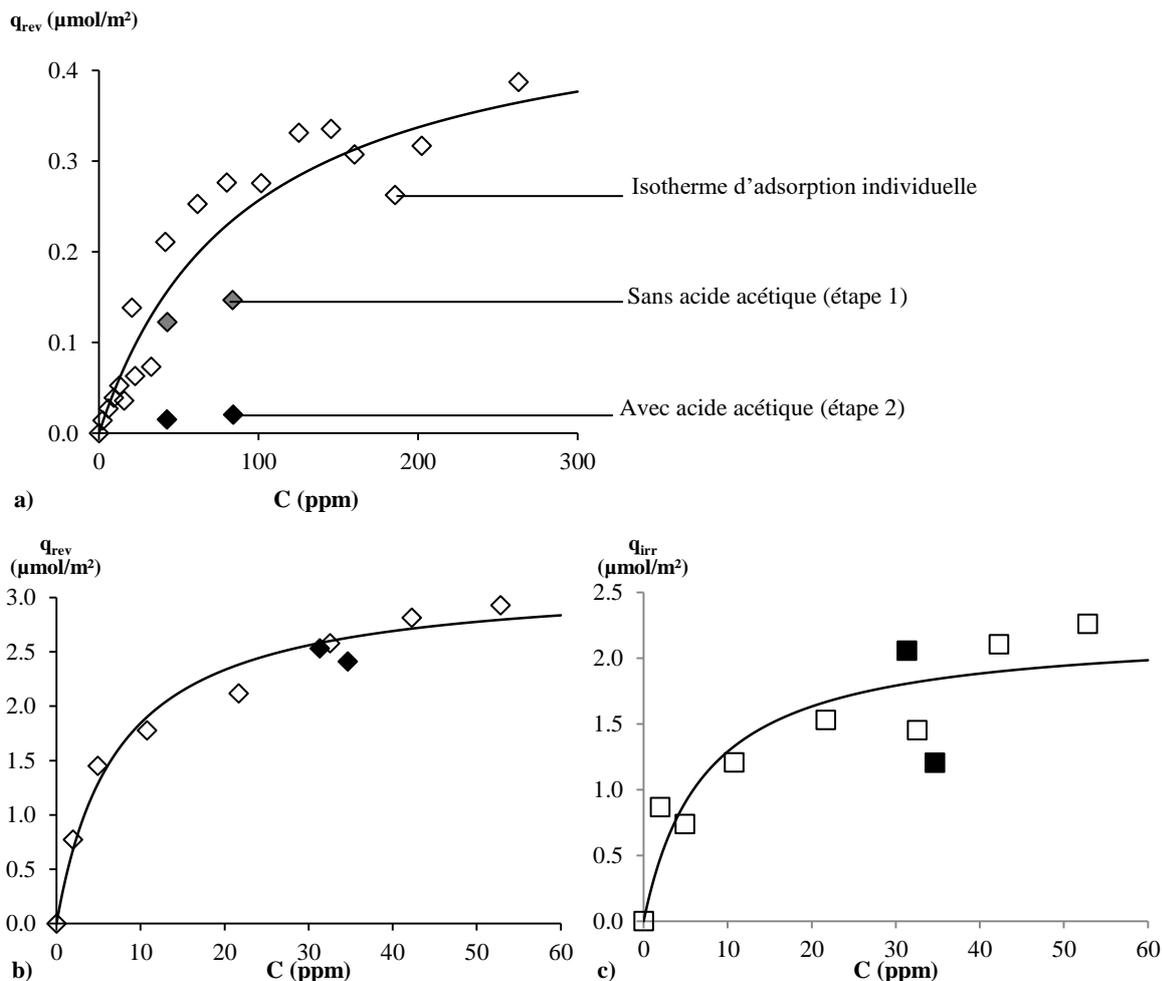


Figure 63 : Quantités d'acétaldéhyde (a) et d'acide acétique réversiblement (b) et irréversiblement (c) adsorbées sur TiO_2 sous 50 % d'humidité relative en absence (points blancs obtenus lors des adsorptions individuelles et points gris qui représentent les quantités d'acétaldéhyde adsorbées lors de la première étape) et en présence (points noirs) de l'autre COV (l'acide acétique pour l'isotherme d'adsorption de l'acétaldéhyde et vis-versa)

Les deux séquences réalisées montrent les mêmes tendances pour l'effet de la présence d'acétaldéhyde sur l'adsorption de l'acide acétique et vice-versa. L'adsorption de l'acétaldéhyde est très affectée par la présence d'acide acétique. En effet, pour les deux séquences, les quantités d'acétaldéhyde adsorbées chutent respectivement de 88 % et de 85 % lors de l'ajout d'acide acétique dans le flux gazeux. L'adsorption réversible de l'acide acétique n'est pas affectée de manière significative (Figure 63). Ces deux adsorptions ont lieu sur les sites hydroxyle de la surface. Une compétition d'adsorption explique donc pourquoi la présence d'acide acétique réversiblement adsorbé diminue la quantité d'acétaldéhyde adsorbée sur les mêmes sites. Le fait que l'adsorption de l'acétaldéhyde soit très impactée alors que celle de l'acide acétique ne l'est pas de manière détectable peut être relié aux valeurs respectives des constantes d'adsorption de ces deux COV sur ces sites. En effet, la constante d'adsorption apparente de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique sur TiO_2 sous 50 % d'humidité relative sont respectivement de $0,0109 \text{ ppm}^{-1}$ et $0,138 \text{ ppm}^{-1}$. Avec cette différence d'un ordre de grandeur entre les constantes d'adsorption, il est cohérent que la compétition

soit largement en faveur de l'adsorption de l'acide acétique et au détriment de l'adsorption de l'acétaldéhyde.

La quantité d'acide acétique irréversiblement adsorbée n'est pas affectée par la présence d'acétaldéhyde. Cette quantité est liée à celle réversiblement adsorbée, comme il a été montré dans le chapitre précédent. Il est donc normal que la fraction irréversiblement adsorbée ne soit pas plus affectée que la fraction réversiblement adsorbée par la présence d'acétaldéhyde.

Il a ensuite été testé si les quantités mesurées en situation de mélange sont compatibles avec le modèle de compétition d'adsorption et avec les informations obtenues lors de l'étude des adsorptions individuelles des deux COV.

Modélisation de l'adsorption de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique en mélange à partir des données mono-COV

La compatibilité des résultats obtenus en mélange et les données de l'adsorption individuelle des COV est ensuite testée. Les quantités adsorbées des deux COV sont ainsi calculées en utilisant les paramètres d'adsorption obtenus lors de l'étude des adsorptions individuelles de ces COV en condition humide (voir paragraphe III.7.1), ainsi que le modèle de compétition d'adsorption. Ceci permettra de déterminer si les données d'adsorption individuelle des COV obtenues dans le chapitre I sont utilisables pour prévoir la compétition d'adsorption de ces COV mise en évidence expérimentalement.

L'acétaldéhyde et la fraction réversiblement adsorbée de l'acide acétique sont en compétition pour l'adsorption sur les sites hydroxyle. Il est donc tenu compte de cette compétition dans le dénominateur de l'équation modèle de Langmuir. En effet, dans ce modèle, la somme au dénominateur provient de l'équation cinétique de l'adsorption où intervient le nombre de sites disponibles qui est calculé comme la différence entre le nombre total de sites et le nombre de sites occupés. Dans le cas de plusieurs molécules adsorbées sur un même type de sites, le nombre de sites libres est la différence entre le nombre total de sites et le nombre de sites occupés par chacune des espèces adsorbées. Ceci se traduit dans l'équation d'équilibre par un terme supplémentaire dans la somme qui forme le dénominateur.

L'adsorption irréversible de l'acide acétique consomme une partie des sites hydroxyle qui ne sont alors plus utilisables pour l'adsorption de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique réversiblement adsorbé. Ceci est pris en compte en multipliant la valeur de $q_{mAcé}$ de l'acétaldéhyde par la grandeur $1/(1 + \alpha)$ qui représente la proportion des sites non affectés par l'adsorption irréversible de l'acide acétique. Pour l'acide acétique réversiblement adsorbé, cet effet est déjà pris en compte dans la valeur de $q_{mAcé-Rev}$. Pour alléger les notations, l'indice *Acé* a été utilisé pour l'acétaldéhyde, l'indice *Acé-Rev* pour l'acide acétique réversiblement adsorbé et l'indice *Acé-Irr* pour l'acide acétique irréversiblement adsorbé. Les constantes d'adsorption utilisées sont les celles de l'adsorption individuelle des COV, déterminées en condition humide.

$$q_{Acé} = \frac{q_{mAcé} K_{Acé} C_{Acé}}{(1 + \alpha) 1 + K_{Acé} C_{Acé} + K_{Aci-Rev} C_{Aci-Rev}} \quad \text{Équation 58}$$

$$q_{Aci-Rev} = q_{mAci-Rev} \frac{K_{Aci-Rev} C_{Aci-Rev}}{1 + K_{Acé} C_{Acé} + K_{Aci-Rev} C_{Aci-Rev}} \quad \text{Équation 59}$$

$$q_{Aci-Irr} = \alpha \cdot q_{Aci-Rev} \quad \text{Équation 60}$$

L'Équation 58, l'Équation 59 et l'Équation 60 ont été utilisées pour simuler l'isotherme de l'adsorption de l'acétaldéhyde sous 33 ppm d'acide acétique (Figure 64.a, en pointillés), celle de l'adsorption réversible de l'acide acétique sous 43 ppm et 84 ppm d'acétaldéhyde (Figure 64.b, en pointillés) et celles de l'adsorption irréversible de l'acide acétique également sous 43 ppm et 84 ppm d'acétaldéhyde (Figure 64.c, en pointillés).

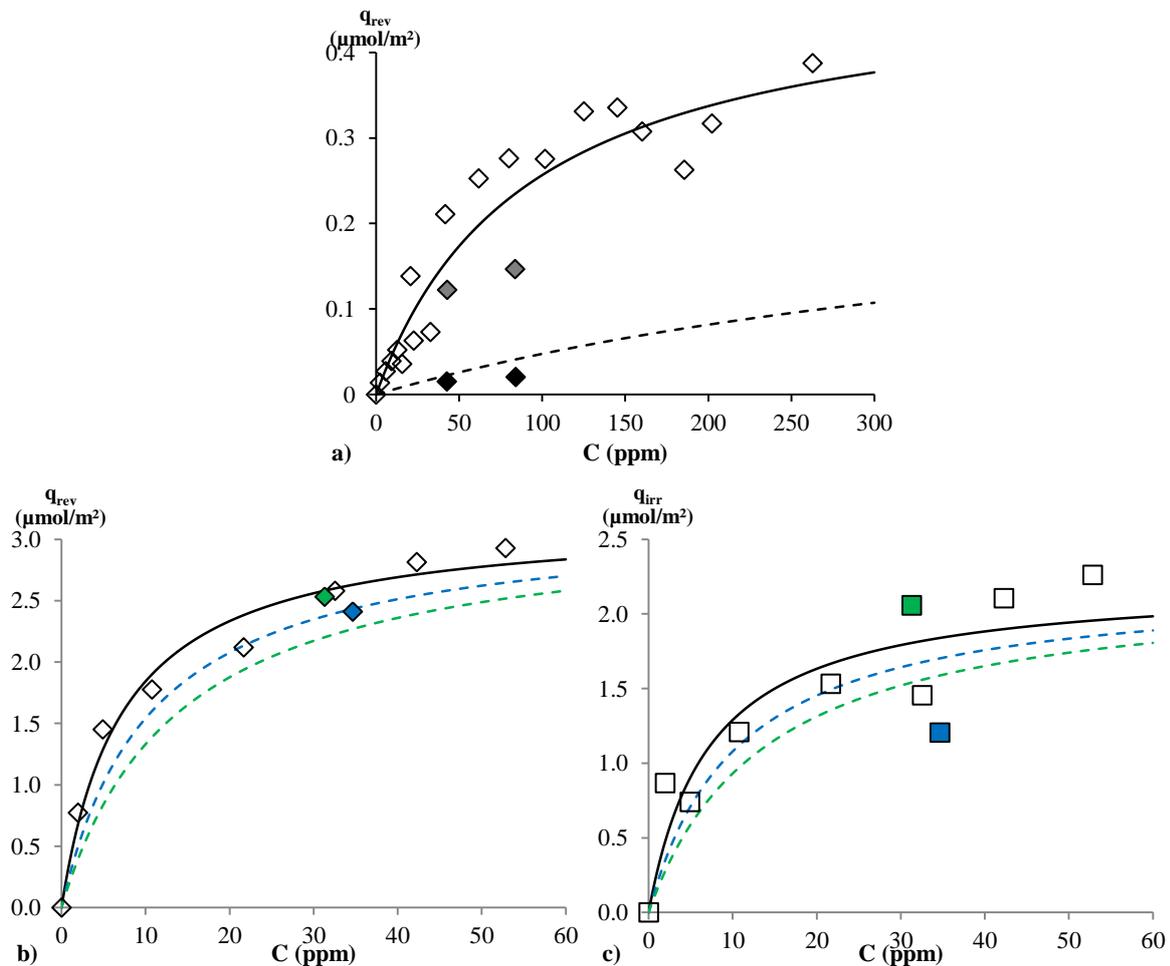


Figure 64 : Quantités d'acétaldéhyde (a) et d'acide acétique réversiblement (b) et irréversiblement (c) adsorbées sur TiO_2 sous 50 % d'humidité relative, en absence d'autre COV (points blancs et gris) et en présence de 33 ppm d'acide acétique (points noirs) et de 43 ppm (points bleus) et 84 ppm d'acétaldéhyde (points verts), accompagnées des isothermes obtenues pour les adsorptions individuelles des COV (traits pleins) et calculées à partir des paramètres de ces dernières et du modèle de compétition d'adsorption (traits pointillés)

La Figure 64 montre que les isothermes modélisées à partir des paramètres d'adsorption individuels s'ajustent avec les valeurs expérimentales obtenues pour les deux COV en situation de mélange. Pour l'acétaldéhyde, les quantités mesurées sont inférieures de moitié à celles calculées (Figure 64.a). Cependant, l'écart constaté entre les quantités mesurées et calculées est comparable à l'écart entre les valeurs expérimentales et l'ajustement pour l'adsorption de l'acétaldéhyde seul. Le calcul effectué permet donc de modéliser efficacement la diminution de la quantité d'acétaldéhyde adsorbée en présence d'acide acétique. Pour l'acide acétique, l'écart entre les quantités calculées et mesurées est comparable à la dispersion des points de l'isotherme. On peut en conclure que les modes d'adsorption mis en évidence, ainsi que les grandeurs numériques déterminées lors de l'étude des adsorptions individuelles des COV sont utilisables pour prévoir l'adsorption en situation de mélange de COV caractérisés par des paramètres d'adsorption contrastés.

Si l'adsorption individuelle des COV avait été caractérisée globalement, la diminution du $q_{mAcéRev}$ de l'acétaldéhyde due à la présence d'acide acétique irréversiblement adsorbé n'aurait pas été prise en compte. Le calcul des quantités adsorbées en mélange aurait donc donné des valeurs trop grandes. Ceci montre bien l'importance de prendre en compte les modes d'adsorption des COV et leurs spécificités lors de la modélisation de l'adsorption en mélange.

IV.3 Oxydation photocatalytique des COV en mélange

Les cinq COV ont été traités simultanément par oxydation photocatalytique. Le but de cette dégradation est d'étudier l'influence de la situation de mélange sur la cinétique de ce traitement, afin de mettre en relation les effets observés aux phénomènes d'adsorption compétitive. Pour cela, chacun des COV a été traité seul, puis deux mélanges identiques présentant des concentrations en COV différentes ont été traités pour mettre en évidence la perturbation de la cinétique de dégradation de chacun des COV par la présence des autres. Cette perturbation a ensuite été quantifiée et mise en relation avec les phénomènes d'adsorption étudiés précédemment.

IV.3.1 Comparaison des cinétiques mono/multi COV

Cinétiques des dégradations individuelles des COV sur TiO₂

La Figure 65 montre les profils temporels de dégradation de l'acétaldéhyde, de l'acide acétique, du décane, du formaldéhyde et du toluène traités séparément. Les concentrations sont mesurées toutes les heures par spectrométrie de masse SIFT. Chaque mesure est obtenue par la moyenne d'environ 300 points obtenus par l'acquisition du spectromètre de masse durant 10 minutes.

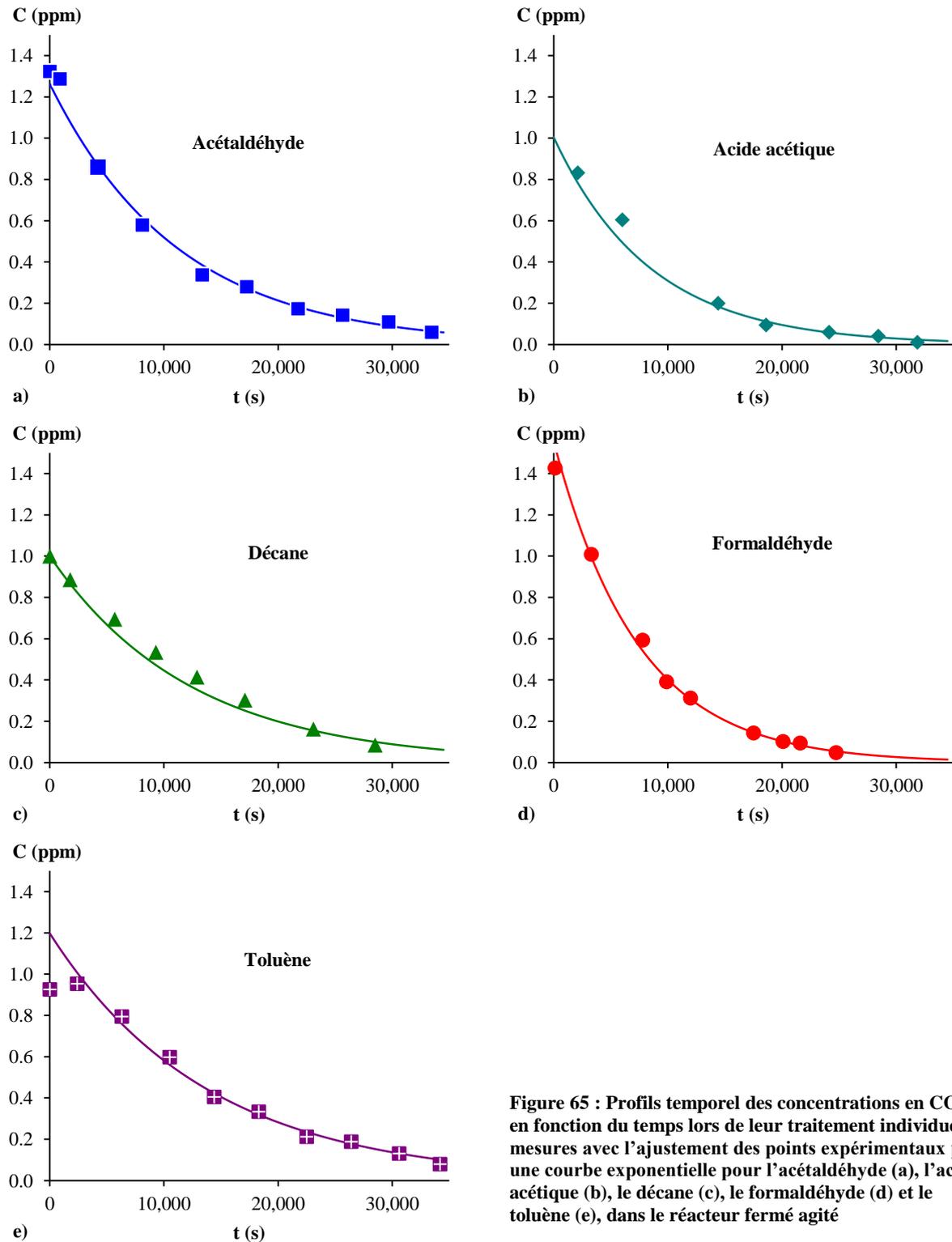


Figure 65 : Profils temporel des concentrations en COV en fonction du temps lors de leur traitement individuel : mesures avec l'ajustement des points expérimentaux par une courbe exponentielle pour l'acétaldéhyde (a), l'acide acétique (b), le décane (c), le formaldéhyde (d) et le toluène (e), dans le réacteur fermé agité

La cinétique de l'oxydation photocatalytique est régie par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Cependant, si les concentrations sont faibles devant l'inverse de la constante d'adsorption, ce modèle tend vers une cinétique du premier ordre. Les profils temporels de la concentration pour les dégradations réalisées à basse concentration peuvent donc être ajustés par des courbes exponentielles. Pour tester si cette approximation est valable ici, le logarithme

népérien des concentrations a été tracé en fonction du temps. Ces graphiques sont présentés sur la Figure 66. Les régressions linéaires opérées sur ces courbes présentent des coefficients de détermination r^2 supérieurs à 0,98. On peut en déduire que les cinétiques apparentes de ces dégradations sont toutes du premier ordre.

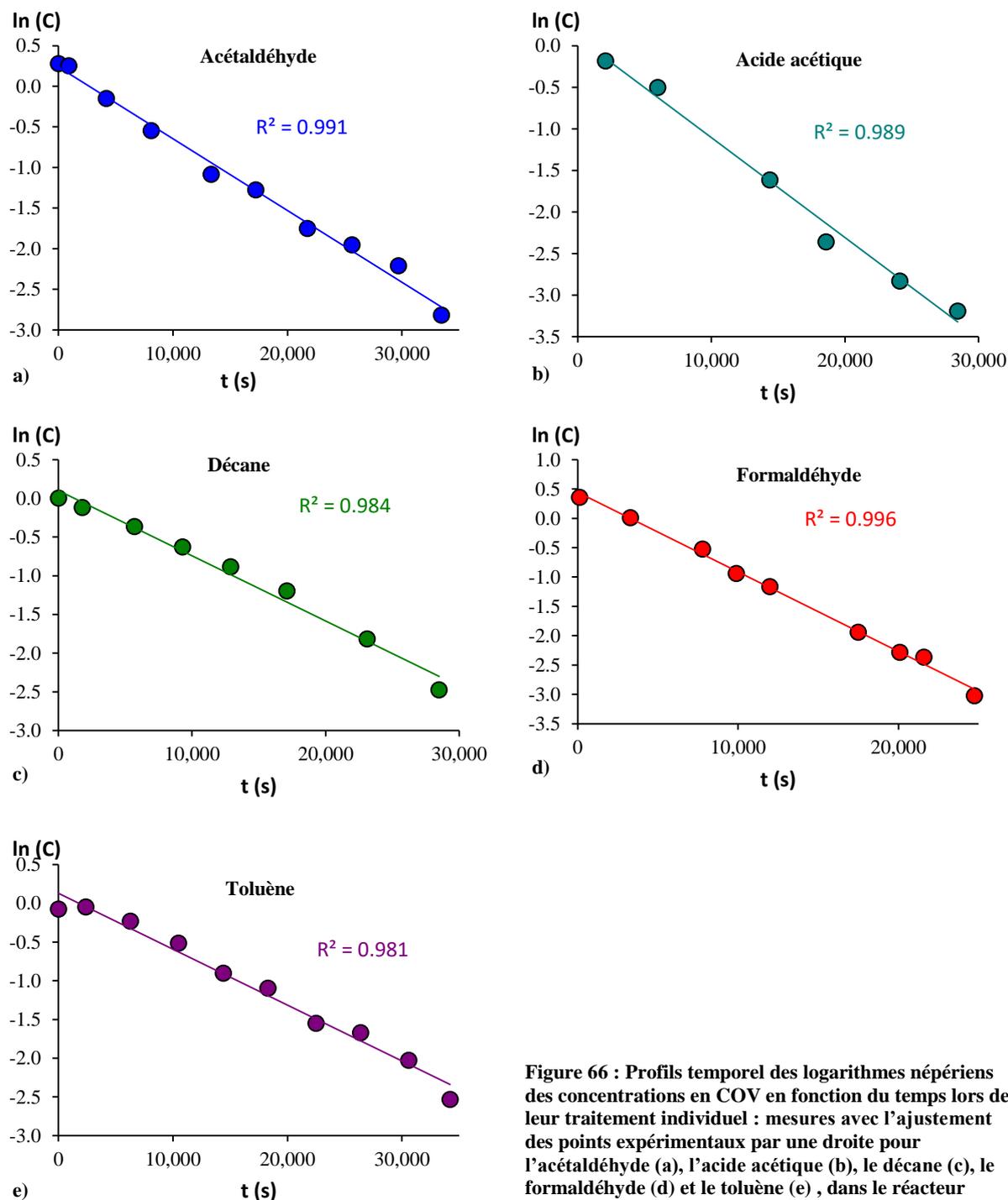


Figure 66 : Profils temporel des logarithmes népériens des concentrations en COV en fonction du temps lors de leur traitement individuel : mesures avec l'ajustement des points expérimentaux par une droite pour l'acétaldéhyde (a), l'acide acétique (b), le décane (c), le formaldéhyde (d) et le toluène (e), dans le réacteur fermé agité

Les cinq dégradations individuelles ont donc été ajustées avec des courbes exponentielles. Ceci a permis de déterminer les constantes de temps apparentes k' de ces dégradations. Elles sont présentées dans la Figure 67. Olivier Debono lors de son travail de thèse avait réalisé la dégradation du toluène et du décane dans le même réacteur, avec la même humidité et la même intensité lumineuse [4]. Il avait également mis en évidence une cinétique apparente d'ordre 1 [4–6] avec une constante de temps de $0,31 \pm 0,09 \text{ h}^{-1}$ [4] pour le toluène et de $0,26 \pm 0,13 \text{ h}^{-1}$ pour le décane [4,6]. Ces valeurs sont cohérentes avec les résultats trouvés ici. Les paramètres cinétiques obtenus avec ce réacteur ne peuvent pas être comparés avec des travaux effectués avec des réacteurs différents. En effet, ce réacteur a été conçu pour ralentir les réactions en limitant la cinétique par le transfert de matière. Les vitesses de réactions sont donc particulières à ce réacteur.

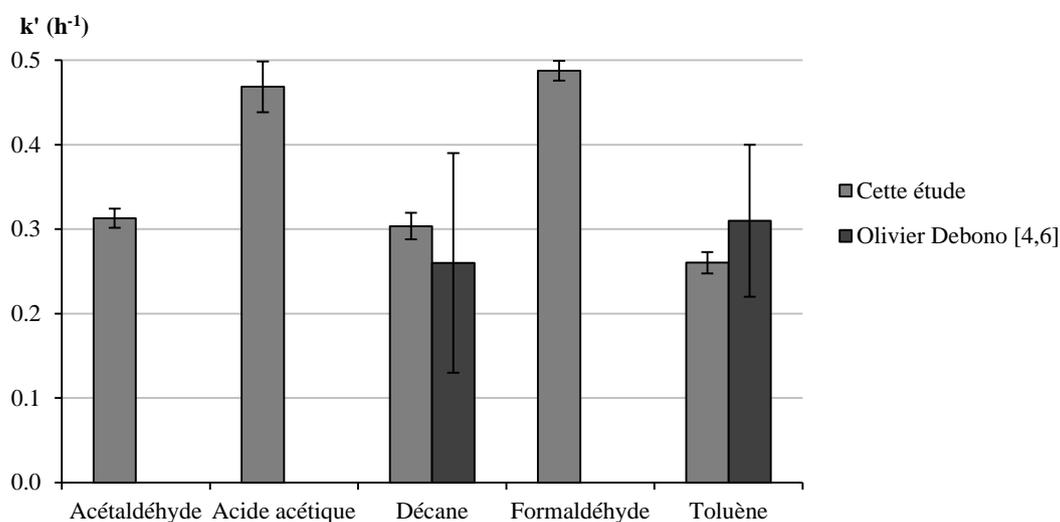


Figure 67 : Constantes cinétiques apparentes de premier ordre des COV traités séparément dans le réacteur fermé agité et incertitudes associées aux régressions ayant fourni ces résultats, pour cette étude et lors des travaux d'Olivier Debono [4,6] effectués avec le même réacteur et dans les mêmes conditions

Cinétiques de dégradation multi COV : mélange de cinq COV à 1 ppm chacun

Le traitement des COV en mélange a d'abord été réalisé pour une concentration initiale d'1 ppm de chaque COV. Les courbes de dégradation des COV de ce mélange sont données en Figure 68. Les symboles colorés représentent l'évolution des concentrations des COV traités en mélange, tandis que les symboles vides correspondent aux courbes de dégradation des mêmes COV dégradés séparément.

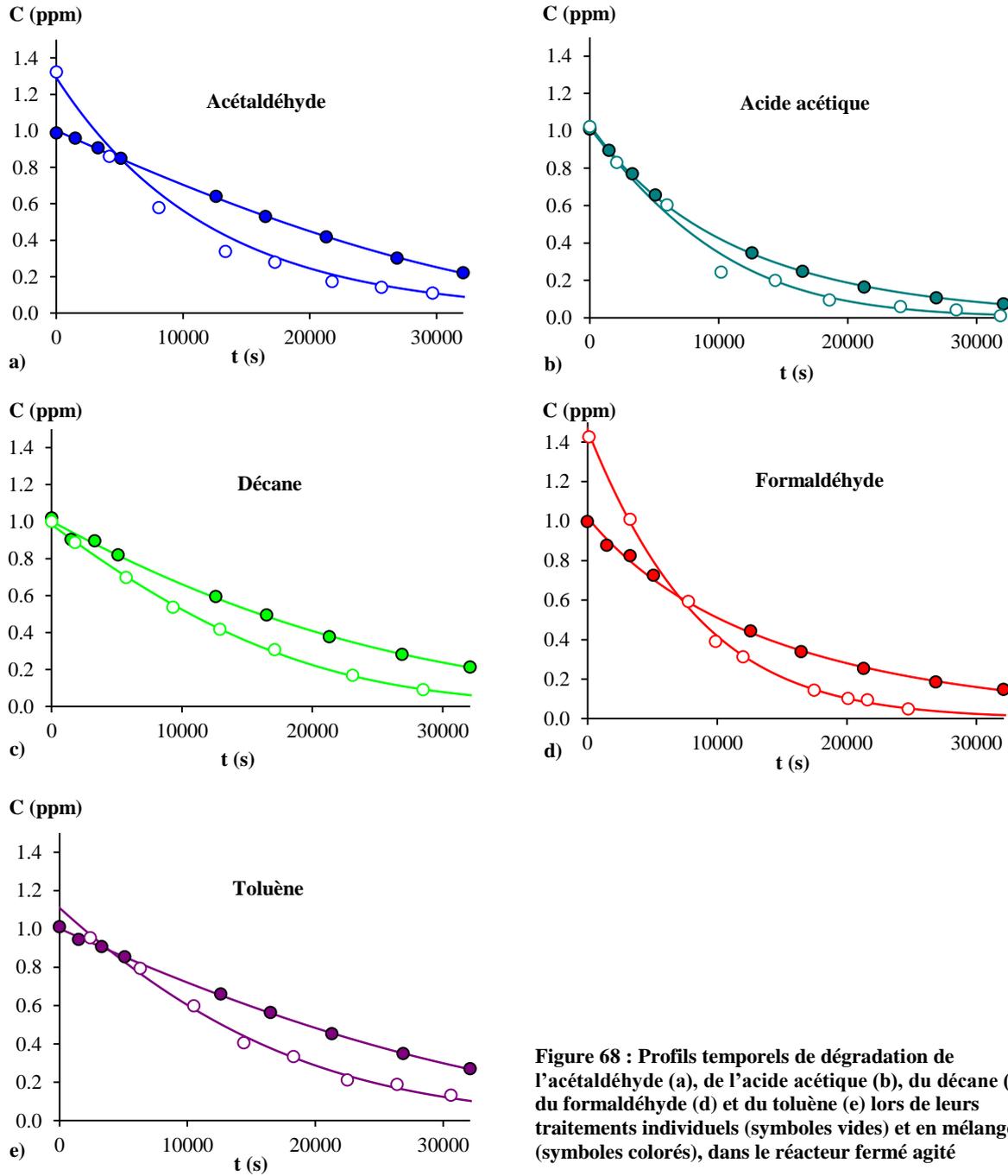


Figure 68 : Profils temporels de dégradation de l'acétaldéhyde (a), de l'acide acétique (b), du décane (c), du formaldéhyde (d) et du toluène (e) lors de leurs traitements individuels (symboles vides) et en mélange (symboles colorés), dans le réacteur fermé agité

Pour étudier l'effet de la présence des autres COV sur la cinétique de traitement, les vitesses de dégradation des dégradations individuelles et en mélange sont comparées. Les dégradations en mélange sont plus lentes que les dégradations individuelles. L'oxydation photocatalytique d'un COV donné est donc affectée par la présence d'autres COV. Les courbes de dégradation en mélanges ne sont pas exponentielles. L'effet du mélange ne peut donc pas être quantifié en comparant les constantes cinétiques apparentes des dégradations individuelles et en mélange. Elle a donc été étudiée en comparant les vitesses de réaction. Pour cela, les vitesses de dégradation dans les deux situations ont été calculées. Pour la situation d'oxydation photocatalytique des COV séparément, il a été montré que les cinétiques apparentes sont du premier ordre. Les vitesses sont donc calculées avec les constantes apparentes et les concentrations mesurées (Figure 65). Pour calculer les vitesses de réaction en mélange, les courbes de concentration sont ajustées. L'équation de l'ajustement est ensuite utilisée pour déterminer la vitesse de réaction pour chaque point expérimental. La forme de la fonction utilisée ne nécessite donc pas de reposer sur un modèle physique adapté à la situation. Il suffit seulement qu'elle permette un bon ajustement des points expérimentaux. C'est pour cette raison que le résultat de l'ajustement n'est utilisé ni entre les points, ni après le dernier point. Parmi les fonctions testées, celle de l'Équation 61 donne les meilleurs ajustements. Cette fonction est la solution analytique de l'équation du modèle de Langmuir-Hinshelwood.

$$t = A \left[B(C - C_0) + \ln \frac{C}{C_0} \right] \quad \text{Équation 61}$$

Pour calculer ces vitesses, les courbes de dégradation des COV seuls en en mélange sont ajustées par des fonctions. Ces fonctions sont ensuite dérivées pour déterminer la vitesse à chaque point expérimental. Ces vitesses peuvent ensuite être tracées en fonction du temps ou de la concentration.

Les dégradations individuelles sont ajustées par des décroissances exponentielles car il a été montré que ces cinétiques sont du premier ordre. Les courbes de dégradation en mélange ont été ajustées avec la solution analytique de l'équation différentielle du modèle de Langmuir-Hinshelwood sans compétition. Le fait d'utiliser des fonctions différentes pour les ajustements est lié aux allures différentes des courbes. Le fait que les fonctions utilisées ne correspondent pas à des modèles choisis en fonction des phénomènes attendus n'est pas un problème dans le sens où ces ajustements ne sont pas utilisés pour déterminer des constantes cinétiques, mais seulement comme un moyen de calculer les vitesses de réaction à chaque point.

Pour mieux apprécier l'effet de la présence des autres COV sur la cinétique de chacun, il vaut mieux comparer les vitesses à une concentration égale plutôt qu'à un temps égal. En effet, la vitesse de dégradation d'un COV dépend en premier lieu de sa concentration. Les courbes de vitesse en fonction du temps sont donc difficiles à comparer, car elles correspondent à des concentrations du COV différentes.

Les courbes de vitesse sont présentées sur la Figure 69. Elles montrent l'évolution de la vitesse de dégradation de chaque COV en fonction de sa concentration lors du traitement du COV seul et en mélange. Pour les cinq COV étudiés, la vitesse de dégradation en mélange est inférieure à celle du traitement du COV seul. L'acétaldéhyde, le décane et le toluène présentent des profils de vitesse concaves. Cette allure est cohérente avec l'effet sur la cinétique attendu en cas de compétition d'adsorption. En effet, cette forme des courbes indique que la vitesse est diminuée d'un facteur plus important quand les concentrations des COV sont plus fortes.

L'acide acétique et le formaldéhyde présentent en mélange des courbes $r(C)$ convexes. Cette forme indique qu'un autre phénomène de ralentissement qui s'ajoute à l'effet de la compétition d'adsorption. Cet autre effet est probablement la formation de formaldéhyde et d'acide acétique. En effet, la formation de ces COV lors de l'oxydation des autres COV se traduit par une diminution de la vitesse de disparition des COV secondaires. Comme cette formation n'a pas lieu lors du traitement des COV secondaires seuls, elle provoque une augmentation de la différence de vitesse entre les dégradations individuelles et en mélange des COV secondaires. Ce ralentissement supplémentaire des vitesses de dégradation a un comportement différent de l'effet de la compétition d'adsorption. En effet, ce dernier dépend fortement de la concentration des COV présents. Comme les cinq COV sont dégradés simultanément, la concentration en un COV est représentative de l'évolution de l'ensemble des COV et donc de la compétition d'adsorption. En revanche, la production de COV secondaire varie avec la concentration des COV de manière moins brutale que la compétition d'adsorption. L'effet de cette dernière augmente rapidement aux fortes concentrations, mais devient négligeable aux plus faibles concentrations. Cette hypothèse explique les allures différentes de courbes de vitesses. Elle permet aussi d'expliquer pourquoi l'acétaldéhyde, qui est aussi un composé secondaire, présente une courbe de même forme que celles du toluène et du décane. En effet, si l'acétaldéhyde est moins fortement adsorbé que l'acide acétique et le formaldéhyde, l'effet de sa production peut être masqué par l'effet de la compétition d'adsorption, ce qui n'a pas lieu pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde plus fortement adsorbés donc moins sensibles à la compétition d'adsorption.

Chapitre IV : Etude des phénomènes de compétition d'adsorption et de leurs conséquences sur la cinétique d'oxydation photocatalytique d'un mélange de COV

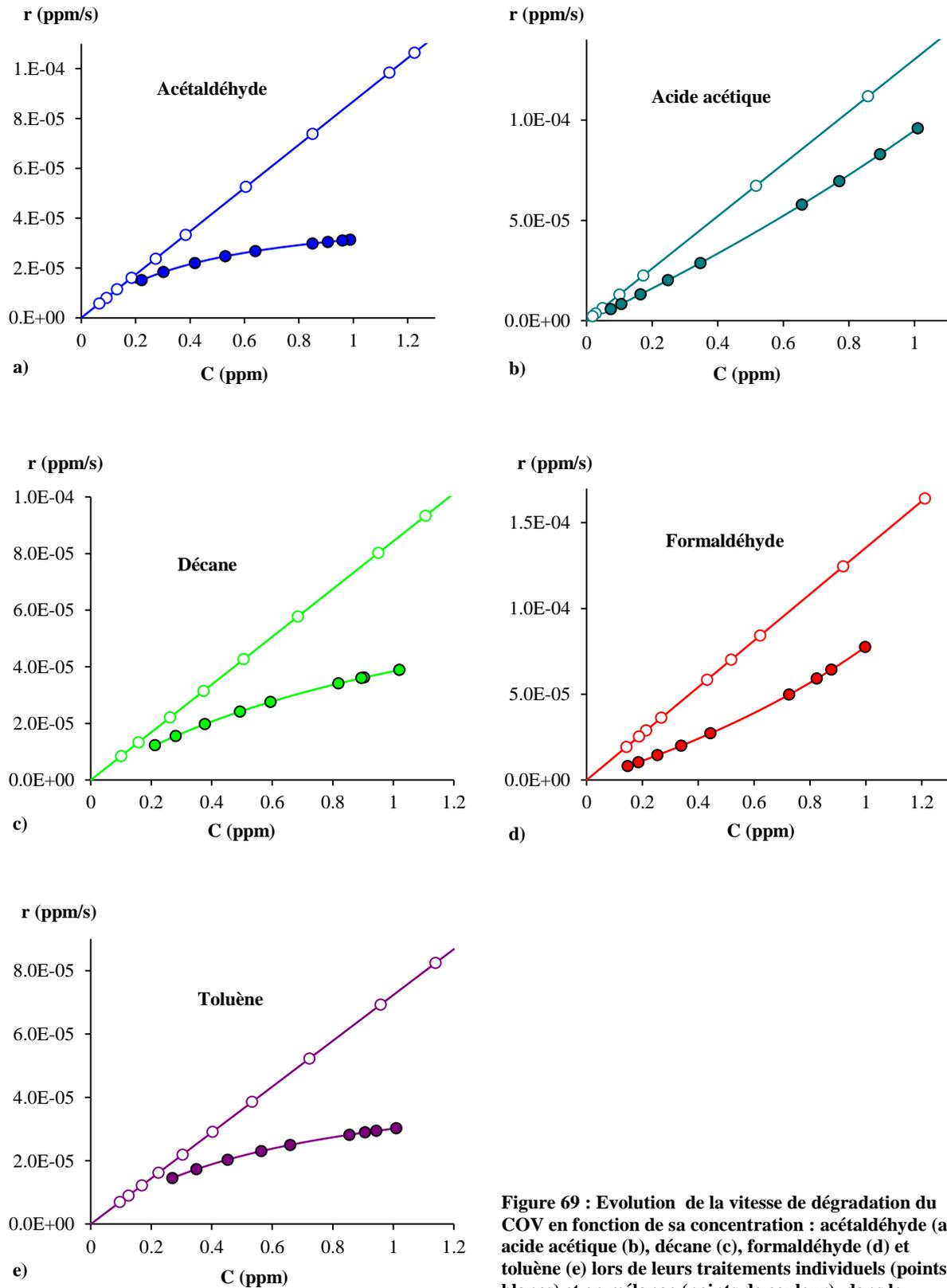


Figure 69 : Evolution de la vitesse de dégradation du COV en fonction de sa concentration : acétaldéhyde (a), acide acétique (b), décane (c), formaldéhyde (d) et toluène (e) lors de leurs traitements individuels (points blancs) et en mélange (points de couleur), dans le réacteur fermé agité

La Figure 69 montre que l'influence du mélange disparaît en-dessous d'une concentration seuil variable selon les COV. Pour l'acétaldéhyde, le décane et le toluène, l'effet de mélange est peu visible en-dessous de 200 ppb. Pour l'acide acétique et le formaldéhyde, l'effet se prolonge pour des concentrations inférieures à 100 ppb. Cette différence peut être reliée aux deux effets observés : la compétition d'adsorption et la production de COV secondaires. L'effet lié à la compétition d'adsorption dépend de la concentration de tous les COV présents. Cet effet diminue donc au fur et à mesure de la diminution des concentrations pour devenir peu perceptible en-dessous de 200 ppb. L'effet de la production de COV secondaires diminue moins rapidement avec la diminution de concentration des COV puisque chaque COV contribue potentiellement au cours de sa dégradation à la production des COV secondaires. Ainsi, cet effet resterait observable même aux basses concentrations. Dans le contexte de l'oxydation photocatalytique de l'air intérieur, ceci indique que la compétition d'adsorption est peu susceptible d'impacter la cinétique de dégradation. Néanmoins, si les COV sont particulièrement nombreux et si plusieurs d'entre eux entre en compétition pour le même type de site, alors la concentration seuil observée ici pourrait présenter une valeur plus faible. Pour confirmer les observations concernant les basses concentrations, une dégradation est réalisée avec des concentrations initiales inférieures à 400 ppb.

Cinétiques de dégradation multi COV : mélange de cinq COV à moins de 400 ppb chacun

Le mélange des cinq COV à des concentrations initiales allant de 60 ppb à 400 ppb est dégradé sous 50 % d'humidité relative. Ceci permet d'étudier la vitesse de formation des COV secondaires plus facilement que lorsque cet effet est superposé à celui de la compétition d'adsorption. Les courbes de dégradation sont traitées de la même manière que celles de la première dégradation en mélange. La Figure 70 montre pour les cinq COV l'évolution de la vitesse de dégradation en mélange en fonction de la vitesse de dégradation des COV seuls. Les courbes de l'acétaldéhyde et du toluène montrent qu'à concentrations égales, les vitesses en mélange et lors du traitement individuel sont proches. Ceci confirme le résultat de la dégradation en mélange à plus fortes concentrations : pour ces deux COV, l'influence du mélange n'existe que pour des concentrations supérieures à 300 ppb. Pour le décane, on retrouve un profil de vitesse correspondant à un ralentissement lié à la compétition d'adsorption. Ceci peut être expliqué par le fait que le décane a une concentration beaucoup plus faible que les autres COV. En effet, si un COV est présent à une concentration basse par rapport aux autres constituants du mélange, il est plus affecté par la compétition d'adsorption. Pour l'acide acétique et le formaldéhyde, la vitesse de dégradation en mélange est environ deux fois plus faible en mélange que pour les dégradations individuelles. Ce résultat est cohérent avec la première dégradation en mélange où l'écart entre la vitesse en mélange et la vitesse en situation 1-COV de poursuit en-dessous de 200 ppb, contrairement aux trois autres COV. Ceci confirme bien que dans cette gamme de concentration, seule la production d'acide acétique et de formaldéhyde affecte la cinétique en mélange. Ces courbes permettent d'étudier le ralentissement des cinétiques de ces deux COV par leur production, dans une situation où la compétition d'adsorption n'est pas présente.

Chapitre IV : Etude des phénomènes de compétition d'adsorption et de leurs conséquences sur la cinétique d'oxydation photocatalytique d'un mélange de COV

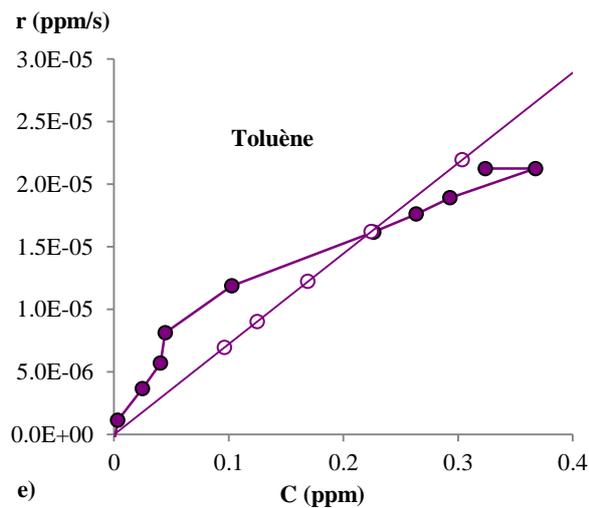
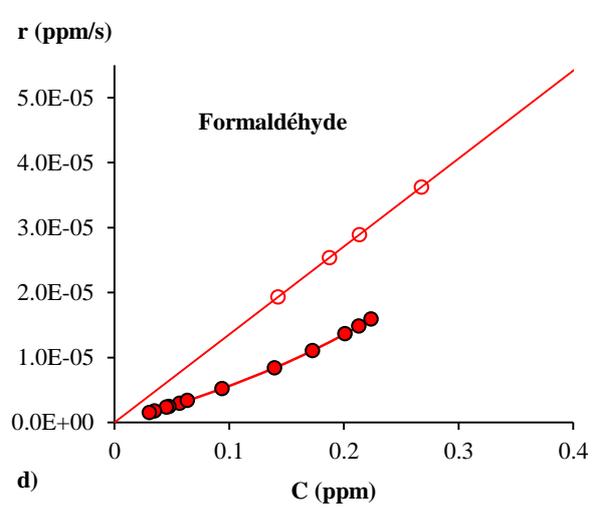
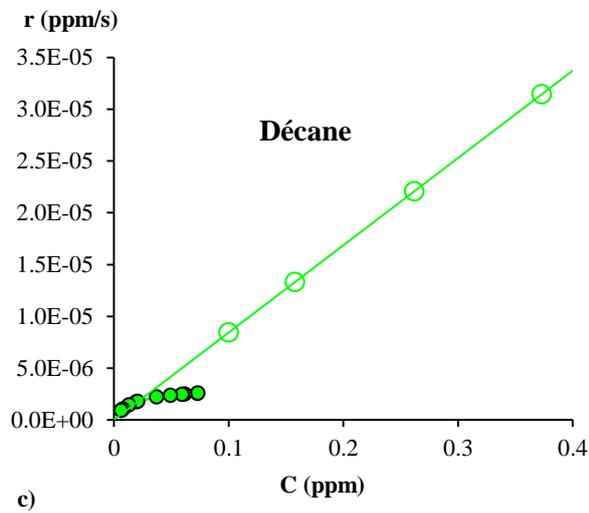
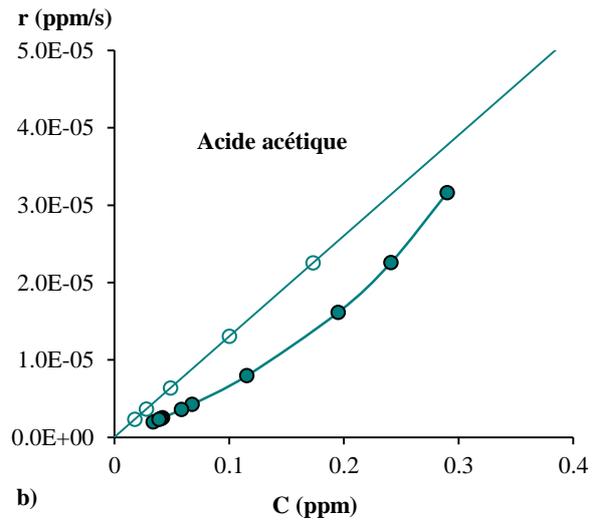
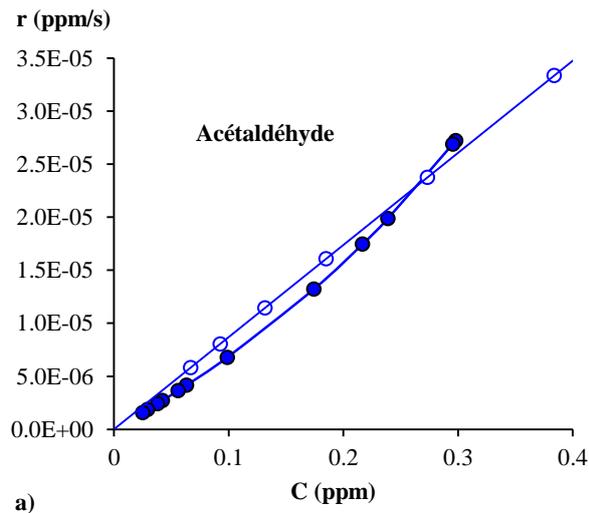


Figure 70 : Vitesses de dégradation des COV en mélange et traités séparément, pour des concentrations initiales de 60 ppb à 400 ppb, en fonction de concentration des COV, pour l'acétaldéhyde (a), l'acide acétique (b), le décane (c), le formaldéhyde (d) et le toluène (e)

La formation d'acide acétique et de formaldéhyde est susceptible d'être causée, au moins en partie, par la dégradation de l'acétaldéhyde. Les vitesses de production de l'acide acétique et du formaldéhyde ont donc été calculées comme la différence entre les vitesses de dégradation des COV seuls et en mélange. Elles ont ensuite été tracées en fonction de la vitesse de dégradation de l'acétaldéhyde en mélange, comme présenté sur la Figure 71.

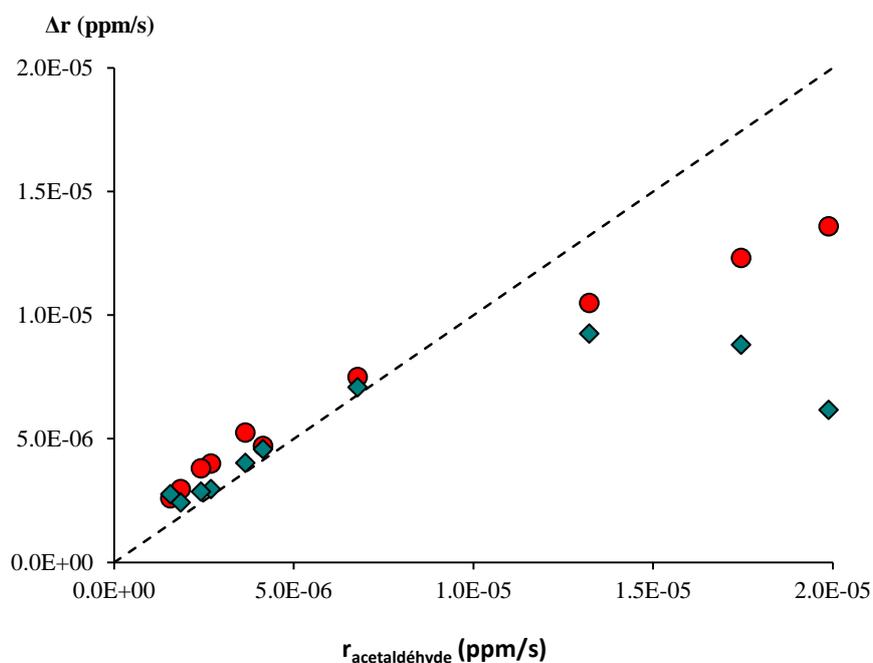


Figure 71 : Vitesse de production de l'acide acétique (diamants) et du formaldéhyde (disques) en fonction de la vitesse de consommation de l'acétaldéhyde lors de la dégradation du mélange de cinq COV à des concentrations inférieures à 400 ppb

Sur la Figure 71, pour les sept points de plus faible vitesse, les courbes sont sur la bissectrice des axes du graphique. Les vitesses de formation de l'acide acétique et du formaldéhyde sont donc égales à la vitesse de dégradation de l'acétaldéhyde sur la seconde partie de la manipulation. Il est possible que durant cette phase l'un de ces deux COV soit formé directement à partir de la dégradation de l'acétaldéhyde. Il est en effet connu que l'acide acétique et le formaldéhyde sont des intermédiaires réactionnels de l'oxydation photocatalytique de l'acétaldéhyde [2,3]. Toutefois, l'acétaldéhyde ne peut pas se dégrader simultanément en acide acétique et en acétaldéhyde, sinon la vitesse de formation de chacun serait inférieure à la vitesse de dégradation de l'acétaldéhyde. Il est reporté dans la littérature que lors de l'oxydation photocatalytique de l'acétaldéhyde, l'acide acétique est formé par l'oxydation de l'acétaldéhyde [1], tandis que le formaldéhyde est lui formé en partie à partir de l'acétaldéhyde et en partie à partir de l'acide acétique [7]. Cependant, la voie de formation du formaldéhyde à partir de l'acétaldéhyde passe par la formation d'acétate et de crotonaldéhyde en surface lors de la phase d'adsorption [8]. Il a été montré dans le chapitre III que l'adsorption de l'acétaldéhyde n'a lieu sous forme fortement liée à la surface qu'en absence d'humidité. On peut donc en déduire que dans les essais menés ici, le formaldéhyde

n'est produit que via la formation d'acide acétique. Pour appuyer cette hypothèse, la Figure 72 montre la vitesse de formation du formaldéhyde en fonction de la vitesse de dégradation de l'acide acétique.

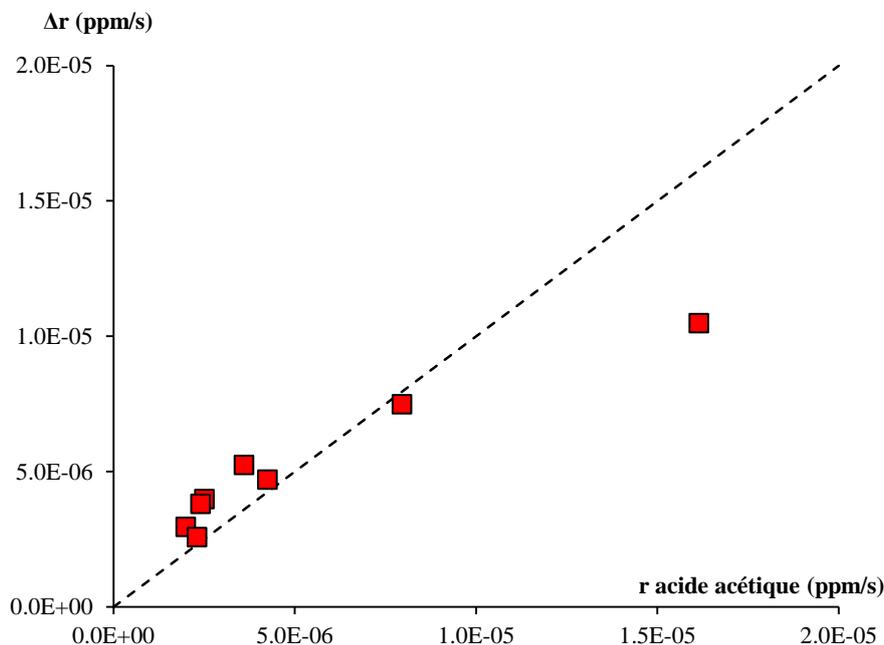


Figure 72 : Vitesse de production du formaldéhyde en fonction de la vitesse de consommation de l'acide acétique lors de la dégradation du mélange de cinq COV à des concentrations inférieures à 400 ppb

La Figure 72 montre que la vitesse de production de formaldéhyde est égale à la vitesse de dégradation de l'acide acétique. Cette correspondance est compatible avec une conversion de l'acide acétique en formaldéhyde. La seconde dégradation en mélange a donc permis de mieux caractériser l'effet de la formation d'acide acétique et de formaldéhyde. Les vitesses de production d'acide acétique et de formaldéhyde sont en accord avec un mécanisme d'oxydation de l'acétaldéhyde en acide acétique suivi de la dégradation de l'acide acétique en formaldéhyde. Cependant, ces correspondances entre les vitesses de formation et de dégradation des COV ne sont pas des preuves absolues, car plusieurs COV présentes les mêmes vitesses de dégradation.

La dégradation des deux mélanges des cinq COV étudiés a montré que les cinétiques de traitement sont ralenties en condition de mélange. Ce ralentissement est dû d'une part à la compétition d'adsorption, et d'autre part à la production de COV secondaires. Le ralentissement des cinétiques par la compétition d'adsorption est attesté par le fait que cet effet est d'autant plus important que les concentrations des COV sont importantes et devient négligeable en-deçà d'une certaine concentration. Cette concentration varie en fonction de la composition du mélange, c'est-à-dire du nombre, de la nature et des concentrations relatives des COV traités. Ceci rejoint les résultats des travaux de Chen et al. qui montrent que le

ralentissement des cinétiques ne peut apparaître que pour des mélanges contenant un nombre suffisant de COV [9].

IV.3.2 Interprétation de l'influence du mélange sur la cinétique de l'oxydation photocatalytique des COV à 1 ppm chacun, à l'aide des données sur l'adsorption

Comparaison de l'effet du mélange sur les cinq COV

Les influences de la situation de mélange sur la vitesse de dégradation de chacun des cinq COV lors de leur oxydation photocatalytique à 1 ppm sont comparées. L'effet de la compétition d'adsorption sur la cinétique affecte plus les courbes aux concentrations les plus élevées. La comparaison entre les sensibilités des COV à la compétition d'adsorption se fait donc plus en comparant la tendance des courbes à s'éloigner aux plus fortes concentrations. Le tracé des vitesses ne permet pas une comparaison directe entre les COV. En effet, si on superpose les courbes de la Figure 69, la diminution de la vitesse de dégradation due à la présence des autres COV ne sera pas comparable directement car les vitesses des dégradations individuelles sont différentes d'un COV à l'autre. La comparaison est plus aisée en traçant la vitesse de dégradation en mélange en fonction de la vitesse de dégradation du COV seul pour les cinq polluants étudiés. La Figure 73 est ainsi la superposition de ces courbes de vitesses.

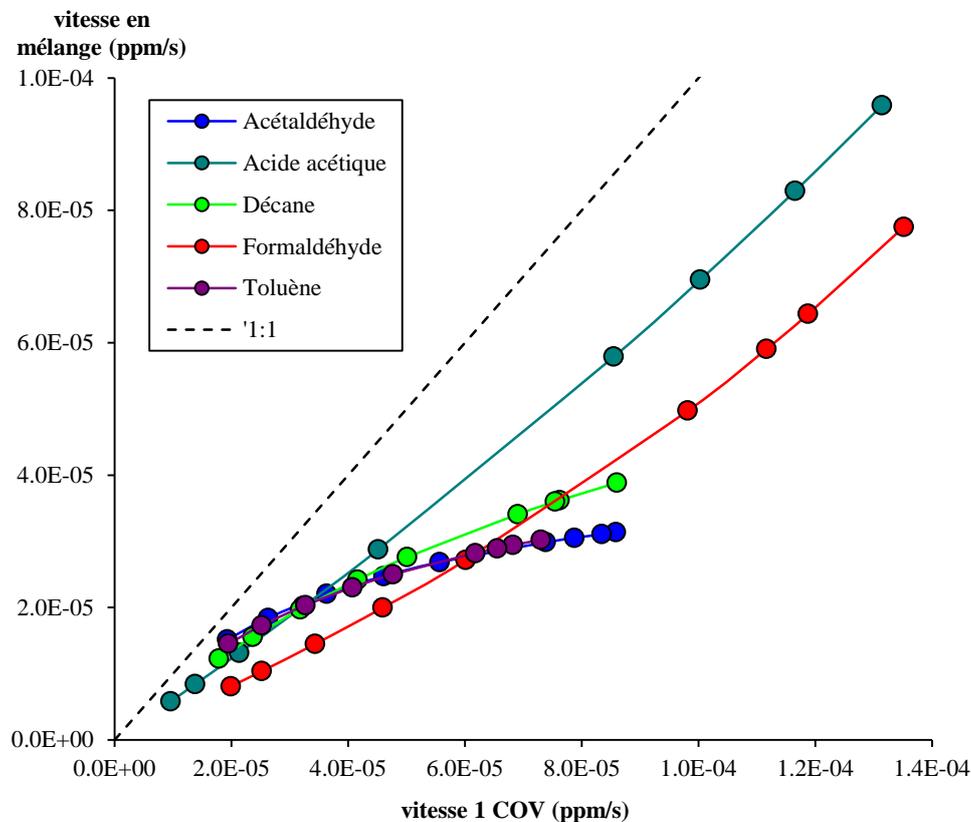


Figure 73 : Vitesses de dégradation des COV en mélange en fonction de leurs vitesses de dégradation lors de leurs traitements individuels respectifs

La Figure 73 montre que les COV ne sont pas tous affectés de la même manière par l'effet de mélange. La comparaison des pentes des courbes aux vitesses les plus élevées permet de comparer la sensibilité des COV à la présence d'autres COV. L'acétaldéhyde et le toluène sont les plus affectés par les effets de mélange. Vient ensuite le décane, puis le formaldéhyde et enfin l'acide acétique. Cette sensibilité est due à la fois à la compétition d'adsorption et à la formation des COV secondaires. Ces deux effets sont cependant difficiles à séparer complètement.

Cette sensibilité est ensuite comparée avec les valeurs de K obtenues pour chacun des COV, ainsi qu'aux modes d'adsorption observés sous 50 % d'humidité relative. En effet, plus un COV a une constante d'adsorption élevée, moins il est sensible à la compétition d'adsorption. Les modes d'adsorption permettent de déterminer quels COV partagent un même site d'adsorption et entrent ainsi en compétition.

Données d'adsorption utiles pour caractériser la compétition d'adsorption des COV en condition humide

En condition humide, la plupart des COV s'adsorbent sur les sites hydroxyle de la surface. Une partie de l'acide acétique s'adsorbe néanmoins à la place des sites hydroxyle. Les constantes d'adsorption des COV pour les modes d'adsorption sur ces sites devraient donc être liées à la sensibilité de chaque COV à la compétition d'adsorption. Les constantes d'adsorption obtenues sous 0 % et 50 % d'humidité relative sont présentées dans le Tableau 22. Elles ont pu être déterminées sous 50 % d'humidité relative pour seulement deux des cinq COV. Pour le décane et le toluène, les quantités adsorbées sous cette humidité étaient trop faibles pour être quantifiées. Il est probable que les valeurs de K en condition humide pour ces deux COV soient inférieures à celles déterminées en condition sèche, du fait de la compétition de ces COV avec l'eau pour l'adsorption sur les sites hydroxyle.

COV	K_0 % (ppm⁻¹)	K_{50} % (ppm⁻¹)
Acétaldéhyde	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Acide acétique		$1,4 \cdot 10^{-1}$
Décane	$2,8 \cdot 10^{-1}$	
Formaldéhyde	$6,1 \cdot 10^0$	
Toluène	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$< 2 \cdot 10^{-3}$

Tableau 22 : Valeurs des constantes d'adsorption K (ppm⁻¹) obtenues lors de l'étude de l'adsorption des COV sur TiO₂ P25, sous 0 % et 50 % d'humidité relative

En plus de ces constantes d'adsorption, il faut tenir compte de l'adsorption particulière de l'acide acétique qui s'adsorbe en partie irréversiblement en condition humide. Cette

adsorption irréversible a lieu sur les sites titane de la surface, elle n'est donc pas soumise à la compétition d'adsorption avec les autres COV.

Comparaison du ralentissement de la dégradation en mélange avec les constantes d'adsorption des COV

Dans un premier temps, les sensibilités relatives des COV à la compétition d'adsorption peuvent être comparées aux constantes d'adsorption des COV sur les sites hydroxyle en condition sèche, car plus de résultats ont été obtenus sous 0 % d'humidité relative. Les sensibilités des COV sont cohérentes avec les valeurs de K . L'acétaldéhyde et le toluène sont les plus impactés par la présence des autres COV. Leurs constantes d'adsorption sont les plus basses et sont proches l'une de l'autre. Le décane est un peu moins affecté que l'acétaldéhyde et le toluène, ce qui est en accord avec sa constante d'adsorption plus élevée. Le formaldéhyde est moins influencé que le décane par la présence des autres COV. Sa constante d'adsorption est également plus élevée. L'acide acétique est encore moins impacté. La forme de l'isotherme de sa fraction réversiblement adsorbée suggère une valeur de K plus élevée que celles des autres COV. De plus, une partie de l'acide acétique s'adsorbe différemment et n'est donc pas soumise à la compétition d'adsorption. Les constantes d'adsorption déterminées en condition sèche sont en accord avec l'ampleur de l'influence du mélange sur chacun des COV. Cependant, il a été montré que l'humidité a une influence sur les constantes d'adsorption des COV, et que cette influence est différente d'un COV à l'autre.

La Figure 73 montre que le toluène et l'acétaldéhyde sont affectés de la même manière par la compétition d'adsorption. Les constantes d'adsorption du toluène et de l'acétaldéhyde sous 0 % d'humidité relative sont proches (Tableau 22). Sous 50 % d'humidité relative, l'acétaldéhyde a une constante d'adsorption apparente comparable à celle en condition sèche. Le toluène a probablement une constante d'adsorption bien plus faible, car les quantités adsorbées en présence d'humidité sont très inférieures à celles en condition sèche. Ce fait est en désaccord avec les perturbations similaires des deux COV. Cependant, le manque de données sur l'adsorption du toluène en condition humide ne permet pas d'être sûr que la constante d'adsorption du toluène sous cette condition est aussi faible qu'on le suppose.

Le décane a une constante d'adsorption sous 0 % d'humidité relative plus grande d'un ordre de grandeur que celles de l'acétaldéhyde et du toluène. La Figure 73 montre que la valeur de K en condition humide est supérieure à celles de l'acétaldéhyde et du toluène dans cette condition. La valeur de K pour le décane est probablement plus faible en condition humide qu'en condition sèche du fait de la compétition d'adsorption avec l'eau. En effet, le décane étant un composé apolaire, il ne peut pas s'adsorber sous forme groupée avec des molécules d'eau.

Le formaldéhyde et l'acide acétique sont bien moins impactés par la compétition d'adsorption que les trois autres COV. En effet, les vitesses de dégradation en mélange présentent un écart avec les vitesses de dégradation des COV seuls réparti de manière

homogène sur la courbe, alors que la compétition d'adsorption est sensée produire un écart qui augmente rapidement avec la concentration, et donc avec la vitesse de dégradation des COV seuls, comme c'est le cas pour l'acétaldéhyde, le toluène et le décane. Il semblerait d'après la Figure 73 que la vitesse de production du formaldéhyde secondaire soit environ deux fois plus importante que celle de l'acide acétique. Le ralentissement de la dégradation de l'acide acétique et du formaldéhyde est donc principalement dû à la formation de ces COV au cours de l'oxydation photocatalytique du mélange. Le formaldéhyde a donc une constante d'adsorption plus élevée que l'acétaldéhyde en condition humide. En condition sèche, la constante d'adsorption du formaldéhyde est mille fois plus élevée que celle de l'acétaldéhyde. Même si la valeur de K du formaldéhyde en condition humide est inférieure à celle en condition sèche du fait de la compétition d'adsorption avec l'eau, elle reste donc probablement très supérieure à celle de l'acétaldéhyde. La faible sensibilité de l'acide acétique à la compétition d'adsorption n'est pas seulement due à sa valeur de K en condition humide, mais aussi au fait qu'une partie de l'acétaldéhyde n'est pas adsorbée sur les sites hydroxyle.

La réduction de la vitesse de dégradation des COV due à la compétition d'adsorption est donc en accord avec les constantes d'adsorptions déterminées auparavant en condition sèche et en condition humide, ainsi qu'avec les modes d'adsorption et les mécanismes d'adsorption en condition humides propres à chaque COV.

IV.3.3 Modélisation des profils de vitesse

Modélisation des profils de dégradation

Pour déterminer si le modèle de compétition d'adsorption, les modes d'adsorption identifiés et les constantes d'adsorption calculées permettent d'expliquer les profils temporels obtenus en mélange, les vitesses de dégradation de chaque COV ont été modélisées. L'acétaldéhyde, le décane, le formaldéhyde et le toluène s'adsorbent a priori sur les sites hydroxyle en condition humide. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec compétition d'adsorption a donc été utilisé :

$$r_i = \frac{k_i \cdot K_i \cdot C_i}{1 + \sum_{j=1}^5 (K_j \cdot C_j)} \quad \text{Équation 62}$$

Dans l'Équation 62, r_i représente la vitesse de dégradation du COV i en mélange, tandis que C_i représente sa concentration. Le paramètre $k_i \cdot K_i$ est la constante cinétique apparente d'ordre 1 de la dégradation du COV i traité individuellement (Figure 67). Au dénominateur, l'indice j correspond à chacun des cinq COV du mélange.

Pour l'acide acétique, l'adsorption a lieu sous la forme de deux modes d'adsorption ayant la même constante d'adsorption. Un seul de ces modes est en compétition d'adsorption avec les autres COV. Les réactions photocatalytiques de ces deux modes d'adsorption n'ont a priori pas la même constante de vitesse k . La vitesse de dégradation de l'acide acétique a donc été modélisée ainsi :

$$r_i = \frac{k_{i1} \cdot K_i \cdot C_i}{1 + \sum_{j=1}^5 (K_j \cdot C_j)} + \frac{k_{i2} \cdot K_i \cdot C_i}{1 + K_i \cdot C_i} \quad \text{Équation 63}$$

Les vitesses de dégradation des COV ont donc été ajustées avec l'Équation 62 et l'Équation 63 en cherchant les valeurs des cinq constantes d'adsorption qui donnent les vitesses de dégradation r_i les plus proches de celles mesurées. Pour l'acide acétique, la constante cinétique apparente k' calculée pour la dégradation de ce COV seul est la somme de $k_{i1} \cdot K$ et $k_{i2} \cdot K$. La répartition de k' entre les deux est donc aussi un paramètre de l'ajustement. Les courbes de vitesse obtenues sont présentées en Figure 74.

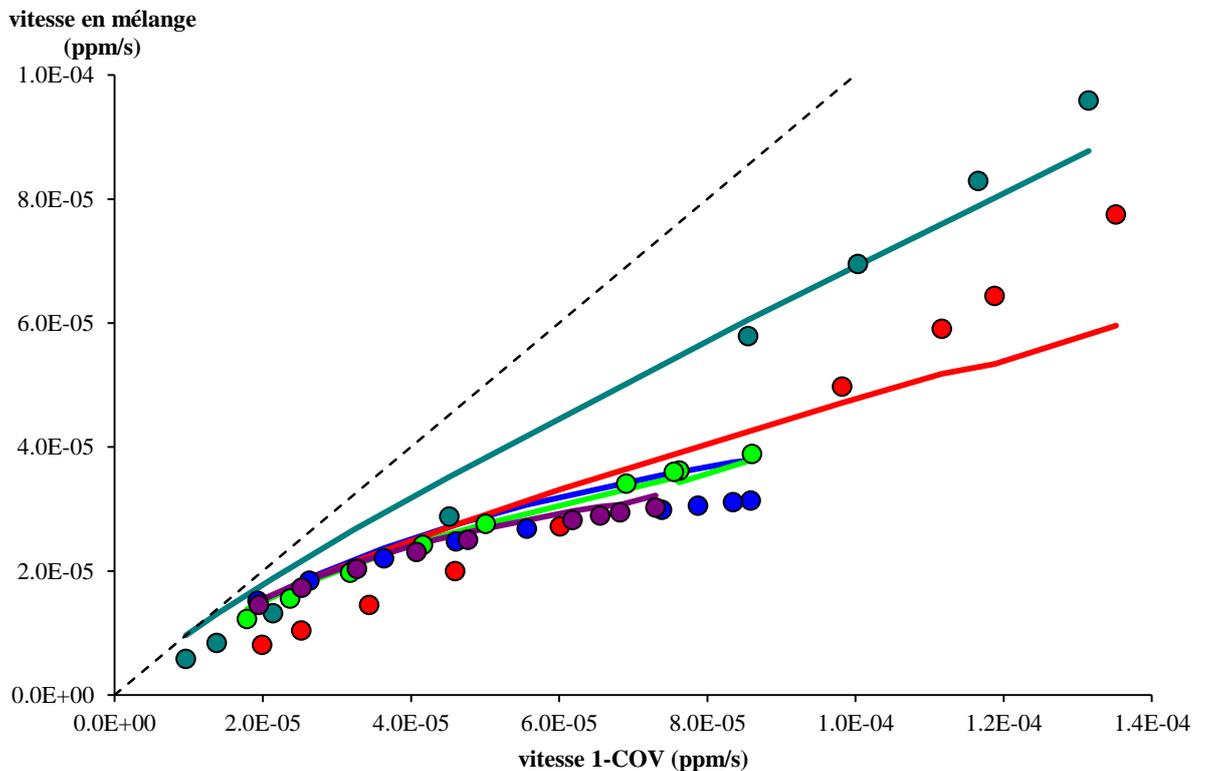


Figure 74 : Vitesses de dégradation des COV en mélange en fonction des vitesses de dégradation des COV seuls : valeurs mesurées (points) et modélisées (traits pleins) pour l'acétaldéhyde (bleu), l'acide acétique (cyan), le décane (vert), le formaldéhyde (rouge) et le toluène (violet).

Le modèle de compétition d'adsorption utilisé permet un ajustement pour l'acétaldéhyde, le décane et le toluène qui donne des vitesses en mélange modélisées proches des valeurs déterminées expérimentalement. De plus, elles présentent la même allure. Les courbes de vitesse modélisées de l'acide acétique et du formaldéhyde présentent un écart allant de 0 à 90 % selon les points. De plus, la courbe modélisée ne reproduit pas l'allure des

courbes expérimentales. Ceci est dû au fait que la production de ces COV n'est pas prise en compte dans l'ajustement. Les valeurs de K_i obtenues par l'ajustement des vitesses mesurées par l'Équation 62 et l'Équation 63 sont présentées sur la Figure 75 et comparées à celles obtenues lors de l'étude de l'adsorption individuelle des COV en condition sèche et en condition humide. Les valeurs obtenues sont différentes de celles déterminées lors de l'étude de l'adsorption de plusieurs ordres de grandeur. Le classement des COV en fonction des constantes d'adsorption est également différent. L'ajustement réalisé n'est donc pas le meilleur, même s'il produit des courbes de vitesses proches des valeurs expérimentales, car il est affecté par la production des COV secondaire qui n'est pas prise en compte dans son modèle. De plus, il a été montré que les constantes d'adsorption sont influencées par l'éclairement UV de la surface [10]. Cependant, les paramètres d'adsorption sous UV ne sont accessibles que par la cinétique de l'oxydation photocatalytique et leur détermination est donc susceptible d'être perturbée par les réactions ayant lieu sur la surface du photocatalyseur.

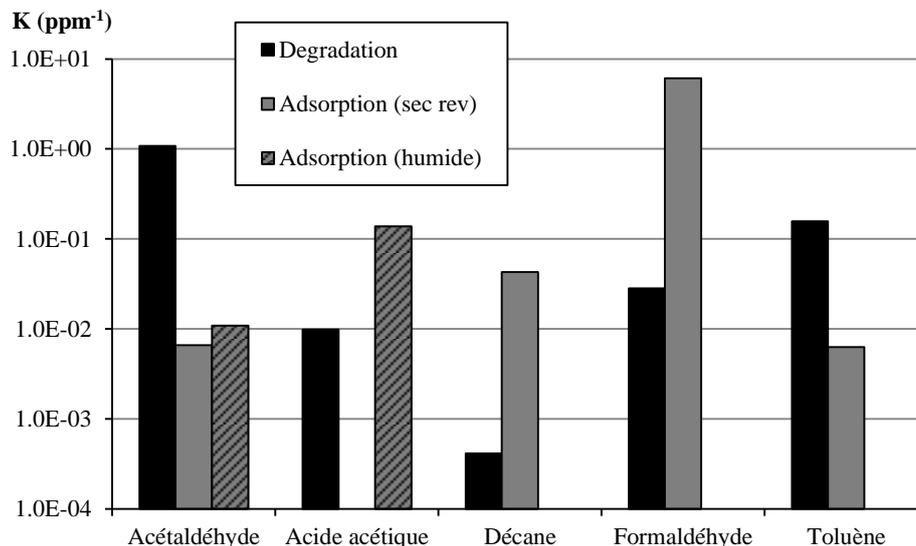


Figure 75 : Constantes d'adsorption des COV déterminées lors de l'étude de leur adsorption individuelle sous 0 % et 50 % d'humidité relative, ainsi que par l'ajustement des courbes de vitesse de l'oxydation photocatalytique du mélange de COV

La production des COV secondaire au cours de la dégradation peut être mise en évidence par la différence entre les vitesses calculées et modélisées. Cette différence est présentée pour les cinq COV sur la Figure 76. Ces courbes présentent deux comportements : une pente et un décalage vertical sur la durée de la dégradation qui correspond au fait que la modélisation par la compétition d'adsorption n'a pas pu exactement ajuster les courbes expérimentales. Cette tendance est présente pour tous les COV. Un second comportement correspond à la formation des COV secondaires. Il est visible pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde qui ont des courbes différentes des autres COV. Les deux effets ne peuvent pas être facilement séparés car les deux ont lieu en même temps. Ceci explique en partie les différences observées sur la Figure 75. La prise en compte de la production aurait permis un

meilleur ajustement mais n'était pas possible car l'évolution de la vitesse de production des COV secondaires dans le système n'est pas suffisamment connue.

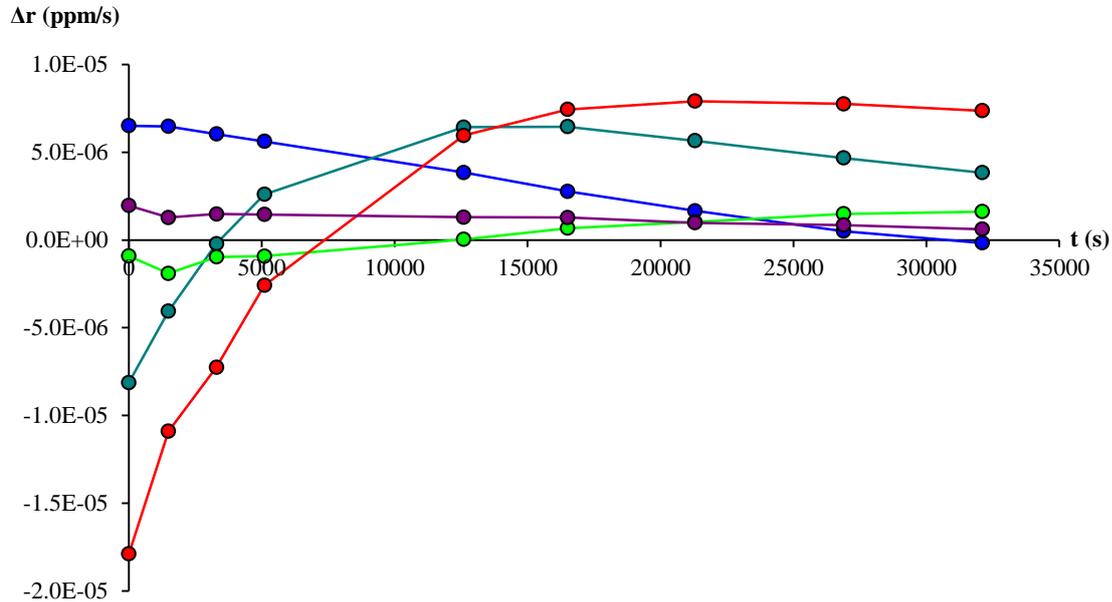


Figure 76 : Différences entre les vitesses de dégradation mesurées et modélisées lors du traitement du mélange des cinq COV à 1 ppm chacun, pour l'acétaldéhyde (bleu), l'acide acétique (cyan), le décane (vert), le formaldéhyde (rouge) et le toluène (violet).

La correspondance entre la sensibilité des COV à la compétition d'adsorption a été observée qualitativement, mais la confirmation quantitative de cette relation a échoué. La modélisation de cet effet sur la cinétique aurait peut-être été plus facile et efficace si plus de dégradations en mélange avaient été conduites, avec des rapports entre les concentrations des COV variant d'un essai à l'autre. L'effet de la production des COV secondaires a été observé, mais reste difficile à modéliser sans le mécanisme complet des réactions d'oxydation photocatalytique du mélange.

IV.4 Conclusion du chapitre IV

Ce chapitre a permis d'étudier la compétition d'adsorption des COV sur TiO₂ P25 et ses conséquences sur la cinétique de dégradation des COV en mélange, à la fois d'un point de vue expérimental et d'un point de vue modélisation.

Il a ainsi d'abord été montré que les informations quantitatives et qualitatives sur l'adsorption individuelle des COV sont pertinentes pour prévoir dans quelle mesure l'adsorption de chaque COV est influencée par la présence d'un ou plusieurs autres COV. Les résultats et interprétations portant sur l'adsorption de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique en mélange et en condition humide ont été utilisés pour compléter les résultats sur l'adsorption individuelle de ces deux COV, dans l'article intitulé "Acetaldehyde and acetic acid adsorption on TiO₂ under dry and humid conditions" accepté pour publication dans la revue scientifique *Chemical Engineering Journal*.

Ce chapitre a également permis de confirmer que le modèle de compétition d'adsorption compétitive utilisé est applicable. Les vitesses de dégradation des COV seuls et en mélange ont ensuite été comparées. La forme des courbes de vitesse obtenues est cohérente avec le modèle cinétique de dégradation avec compétition d'adsorption.

La sensibilité des COV à la présence d'autres COV a pu être reliée aux valeurs des constantes d'adsorption obtenues au chapitre précédent. Bien que ces données soient incomplètes pour l'adsorption sous 50 % d'humidité relative, leurs ordres de grandeurs peuvent être estimés d'après les valeurs obtenues sous 0 % d'humidité relative.

Le fait d'avoir relié la cinétique de dégradation des COV en mélange à la compétition d'adsorption et la compétition d'adsorption aux modes et paramètres d'adsorption permettra d'interpréter les cinétiques de dégradations réalisées dans un dispositif expérimental plus proche des systèmes de traitement d'air existants ou à venir.

Références du chapitre IV

- [1] I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 98 (1996) 79–86.
- [2] Y. Ohko, D.A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima, Autoxidation of Acetaldehyde Initiated by TiO₂ Photocatalysis under Weak UV Illumination, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 2699–2704. doi:10.1021/jp9732524.
- [3] X. Ye, D. Chen, J. Gossage, K. Li, Photocatalytic oxidation of aldehydes: Byproduct identification and reaction pathway, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 183 (2006) 35–40. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.02.019.
- [4] O. Debono, Oxydation photocatalytique de composés organiques volatils et suivi de leurs intermédiaires réactionnels : mise en oeuvre de réacteurs fermés statique et dynamique à des concentrations typiques de l'air intérieur, Nantes Angers Le Mans, Ecole doctorale Sciences Pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture, 2011.
- [5] O. Debono, F. Thevenet, P. Gravejat, V. Hequet, C. Raillard, L. Lecoq, et al., Toluene photocatalytic oxidation at ppbv levels: Kinetic investigation and carbon balance determination, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 600–608.
- [6] O. Debono, F. Thévenet, P. Gravejat, V. Héquet, C. Raillard, L. Le Coq, et al., Gas phase photocatalytic oxidation of decane at ppb levels: Removal kinetics, reaction intermediates and carbon mass balance, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 258 (2013) 17–29. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.02.022.
- [7] C.L. Bianchi, S. Gatto, C. Pirola, A. Naldoni, A. Di Michele, G. Cerrato, et al., Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO₂, *Appl. Catal. B Environ.* (2013). doi:10.1016/j.apcatb.2013.02.047.
- [8] B. Hauchecorne, D. Terrens, S. Verbruggen, J.A. Martens, H. Van Langenhove, K. Demeestere, et al., Elucidating the photocatalytic degradation pathway of acetaldehyde: An FTIR in situ study under atmospheric conditions, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 630–638.
- [9] W. Chen, J.S. Zhang, UV-PCO device for indoor VOCs removal: Investigation on multiple compounds effect, *Build. Environ.* 43 (2008) 246–252.
- [10] Y. Xu, C.H. Langford, Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 133 (2000) 67–71. doi:10.1016/S1010-6030(00)00220-3.

Chapitre V : Influence des paramètres opératoires sur les performances du traitement photocatalytique des COV

Table des matières du chapitre V

Chapitre V : Influence des paramètres opératoires sur les performances du traitement photocatalytique des COV	185
V.1 Introduction	186
V.2 Essais préliminaires.....	186
V.2.1 Caractérisation du réacteur dynamique: étanchéité	186
V.2.2 Adsorption des COV sur le média photocatalytique	187
V.3 Influence de la géométrie du média photocatalytique	190
V.4 Influences de l'intensité lumineuse, de la concentration et de la vitesse débitante sur la cinétique de l'oxydation photocatalytique dans le réacteur dynamique	193
V.4.1 Traitement des courbes de dégradation du toluène dans le réacteur photocatalytique dynamique	195
V.4.2 Influences des conditions sur les constantes cinétiques.....	200
V.4.3 Loi de vitesse	205
V.4.4 Conclusion sur l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de l'oxydation photocatalytique	214
V.5 Traitement d'un mélange de COV en conditions réalistes.....	215
V.5.1 Cinétique de dégradation	216
V.5.2 Intermédiaires réactionnels	218
V.5.3 Minéralisation	219
V.5.4 Conclusion sur l'oxydation photocatalytique en mélange.....	220
V.6 Conclusion du chapitre V	221

V.1 Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier l'oxydation photocatalytique des COV dans un réacteur plus représentatif des systèmes de traitement de l'air réels. Dans ce chapitre, l'effet des conditions expérimentales sur la cinétique de l'oxydation photocatalytique des COV est donc étudié. Ces conditions sont d'une part les paramètres réglables du système de traitement : l'intensité lumineuse et le débit d'air, et d'autre part les conditions qui concernent la composition de l'air à traiter : la concentration initiale des COV et le nombre de COV traités simultanément.

Les deux premières parties de ce chapitre s'intéressent au rôle de l'intensité lumineuse, du débit, et de la concentration initiale. L'influence du débit est liée à plusieurs phénomènes. Ceux-ci sont étudiés de deux manières complémentaires. Dans un premier temps, la dégradation du toluène est comparée à une dégradation effectuée lors de travaux précédents avec une géométrie du média photocatalytique différente. Ceci permet de mettre en évidence l'influence du temps de contact entre l'air et le photocatalyseur. Cette partie permet de proposer des moyens d'améliorer l'efficacité du traitement en agissant seulement sur la géométrie du média photocatalytique. Dans un second temps, les effets du débit, de l'intensité lumineuse et de la concentration initiale sur la cinétique sont caractérisés. Comme ces effets sont possiblement liés, ils doivent être étudiés simultanément.

La troisième partie de ce chapitre concerne l'effet du mélange sur la cinétique. Ces effets ont préalablement été étudiés en détail dans un réacteur dédié dans le chapitre IV (voir paragraphe IV.3). Ici, la dégradation du mélange de cinq COV est réalisée dans le réacteur dynamique. Les cinétiques sont interprétées à l'aide des résultats du chapitre IV.

V.2 Essais préliminaires

V.2.1 Caractérisation du réacteur dynamique: étanchéité

L'étanchéité du réacteur dynamique utilisé pour les traitements photocatalytiques de ce chapitre est testée. Ce test de fuite est réalisé en introduisant du toluène dans le réacteur et en suivant l'évolution de sa concentration pendant dix heures. La génération et l'homogénéisation du toluène dans le réacteur sont réalisées de la même manière que les essais de dégradation photocatalytique. Les données obtenues sont présentées sur la Figure 77. La régression linéaire des points expérimentaux montre que la concentration ne diminue pas de manière significative pendant cet essai. Le réacteur est donc considéré comme étanche pour des traitements d'une durée inférieure à dix heures. Les essais réalisés avec ce réacteur ont une durée inférieure à trois heures.

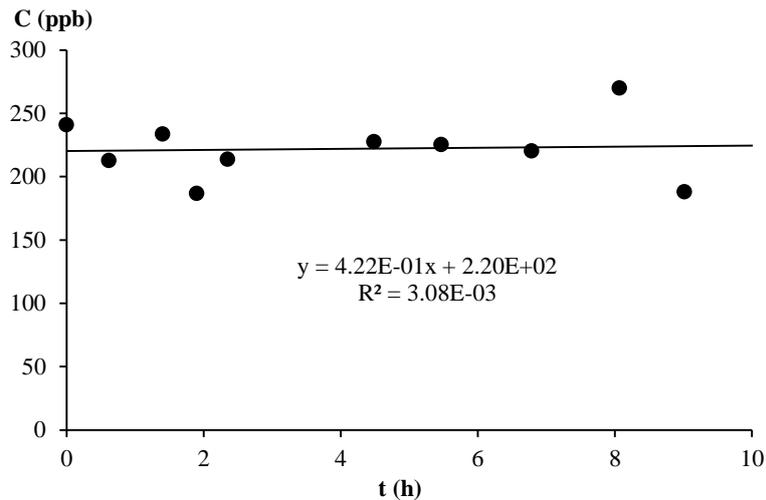


Figure 77 : Evolution de la concentration en toluène durant le test d'étanchéité du réacteur dynamique

V.2.2 Adsorption des COV sur le média photocatalytique

L'adsorption des COV sur le média photocatalytique ne peut être caractérisée dans le réacteur photocatalytique dans lequel ce média est mis en œuvre. Des essais d'adsorption sont donc réalisés avec un dispositif expérimental dédié (voir paragraphe 0). Ces essais sont menés en utilisant la méthode d'adsorption en réacteur fermé EPICS (voir paragraphe I.4.2.a). Le média photocatalytique contient du TiO_2 P25, mais aussi de la silice (SiO_2) et des polymères constituant les fibres du support. L'objectif est de caractériser l'adsorption sur le média en déterminant les isothermes d'adsorption de deux COV. Le toluène et l'acide acétique ont été choisis pour trois raisons. D'abord, le toluène est le COV utilisé pour les dégradations à un composé menées avec ce média. Ensuite, les données sur leur adsorption sur TiO_2 sont plus complètes que celles sur le décane et le formaldéhyde (voir paragraphe III.7.1). Enfin, ces COV présentent des capacités d'adsorptions très différentes en condition humide (voir paragraphe III.7.1). Les essais sont menés sous 50 % d'humidité relative pour correspondre aux conditions des dégradations photocatalytiques réalisées avec ce photocatalyseur. Les isothermes sont utilisées pour comparer les quantités adsorbées sur le média et sur le TiO_2 seul. Cette comparaison doit permettre de dire si les capacités d'adsorption sur TiO_2 seul sont transposables au média photocatalytique.

V.2.2.a Adsorption du toluène sur le média photocatalytique sous 50 % d'humidité relative

Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption du toluène est tracée en mesurant la quantité adsorbée pour sept concentrations. Pour chaque concentration, les adsorptions sont réalisées dans trois réacteurs d'adsorption. L'isotherme obtenue est présentée sur la Figure 78. Cette isotherme est ajustée pour obtenir les paramètres du modèle de Langmuir. Les valeurs obtenues sont $q_{m\ total} = 8,81 \cdot 10^{-6} \pm 7,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol.g}^{-1}$ et $K_{total} = 3,8 \cdot 10^{-3} \pm 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$. Les incertitudes sont importantes du fait de la forte dispersion des points. Cette dispersion provient des faibles quantités adsorbées par rapport aux quantités introduites dans les réacteurs. Elle provient également en partie à l'hétérogénéité du média photocatalytique.

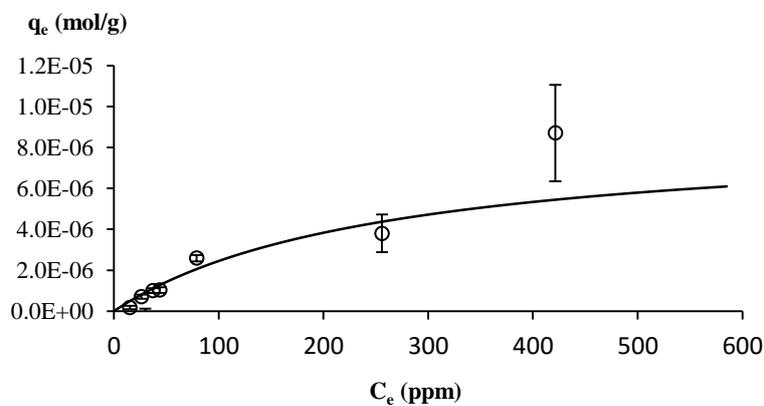


Figure 78 : Isotherme d'adsorption du toluène sur le média photocatalytique, sous 50 % d'humidité relative

Comparaison avec l'adsorption sur TiO_2 seul

Lors de l'étude de l'adsorption du toluène sur TiO_2 seul sous 50% d'humidité relative, les quantités adsorbées étaient trop faibles pour être quantifiées (voir paragraphe III.2.2). On peut cependant être sûr que ces quantités sont inférieures à $0,25 \mu\text{mol.m}^{-2}$ entre 0 et 350 ppm. Les quantités q_e adsorbées sur le média sous les mêmes concentrations sont inférieures à $4 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Le média a une surface spécifique de $31 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les quantités adsorbées sur le média sont donc inférieures à $0,13 \mu\text{mol.m}^{-2}$. Ces quantités sont donc cohérentes avec la limite haute de la quantité adsorbée sur le TiO_2 seul. Par contre, les informations obtenues sont insuffisantes pour calculer quelles proportions du toluène adsorbé sur le média le sont sur le TiO_2 et sur les autres matériaux qui constituent le média photocatalytique.

V.2.2.b Adsorption de l'acide acétique sur le média photocatalytique sous 50 % d'humidité relative

L'adsorption de l'acide acétique sur le média, sous 50 % d'humidité relative n'a pas donné de résultats utilisables pour construire une isotherme d'adsorption. En effet, les concentrations en acide acétique restant dans le réacteur après l'adsorption ne sont plus significatives. Les quantités introduites ont été calculées pour obtenir des concentrations entre 500 et 4000 ppm dans le cas où il n'y ait pas d'adsorption. Dans tous les cas, les concentrations après adsorption étaient inférieures à la limite de détection.

Le fait que la quasi-totalité de la quantité introduite soit adsorbée indique que l'adsorption n'est pas à l'équilibre dans ces conditions expérimentales. En effet, si la quantité d'acide acétique gazeux disponible pour l'adsorption avait été plus importante, la quantité adsorbée aurait été plus grande. Les valeurs des quantités adsorbées calculées avec ces essais ne peuvent donc pas être utilisées pour construire une isotherme d'adsorption. Des essais ont été réalisés avec des quantités de média dix fois inférieures. Les concentrations après adsorption étaient comparables à celles des autres essais. Ceci confirme que les quantités adsorbées ne sont pas les quantités qui seraient adsorbées à l'équilibre.

Les essais réalisés permettent seulement d'affirmer que la quantité d'acide acétique adsorbée à l'équilibre par gramme de média photocatalytique sous 50 % d'humidité relative est supérieure à $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$, ce qui correspond à $13 \text{ } \mu\text{mol.m}^{-2}$. Pour le TiO_2 seul, les quantités totales adsorbées sous cette humidité varient entre 1 et $6 \text{ } \mu\text{mol.m}^{-2}$. Les quantités adsorbées sur le média sont donc supérieures à celles adsorbées sur le TiO_2 seul. Ceci est probablement dû à l'adsorption de l'acide acétique sur les autres constituants du média photocatalytique.

V.2.2.c Conclusion sur l'adsorption des COV sur le média photocatalytique

Quoiqu'incomplètes, des données ont été obtenues sur l'adsorption des COV sur le média photocatalytique. Une isotherme a été tracée pour le toluène, ce qui a permis d'obtenir des valeurs de q_m et de K . Ces valeurs sont compatibles avec les quantités de toluène adsorbées sur le TiO_2 seul sous la même humidité et la même gamme de concentration. Pour l'acide acétique, il a été montré que les quantités adsorbées sont supérieures à celles adsorbées sur le TiO_2 seul. Ce résultat met en évidence que les COV s'adsorbent sur les autres constituants du média photocatalytique en quantités non négligeables. Il est cependant difficile de dire si les COV adsorbés sur les parties non actives du média photocatalytique sont dégradés ou non. On retrouve pour les deux photocatalyseurs une adsorption en quantité beaucoup plus faible pour le toluène que pour l'acide acétique en condition humide, comme c'est le cas pour l'adsorption sur le TiO_2 seul.

V.3 Influence de la géométrie du média photocatalytique

Dans un réacteur dynamique multi-passages, plusieurs phénomènes liés à l'écoulement de l'air ont une influence sur la cinétique de l'oxydation photocatalytique. L'un de ces effets est le temps de contact entre l'air et le photocatalyseur. Pour un module photocatalytique donné, le temps de contact diminue lorsque le débit d'air augmente. Cependant, les autres effets dépendants du débit s'ajoutent à celui du temps de contact. L'une des manières d'étudier séparément les effets liés à l'écoulement de l'air dans le réacteur est de comparer les performances du système avec plusieurs géométries du média photocatalytique. En effet, le nombre de fois qu'un élément de volume d'air traverse le média par unité de temps dépend du volume total du réacteur et du débit. Le temps de contact entre l'air et le média à chaque traversée dépend de la vitesse locale de l'air dans le média et de la longueur du contact lors de la traversée. Pour deux dégradations opérées avec le même débit et des géométries de média différentes, la fréquence de traversée du média est la même mais le temps de contact à chaque traversée peut être différent.

Durant ses travaux de thèse, Olivier Debono a réalisé deux dégradations du toluène avec le même réacteur qu'utilisé dans ce chapitre [1]. Le média et les lampes UV étaient placés différemment. Le média photocatalytique était placé perpendiculairement à l'écoulement, sous la forme d'un seul pan de média. Pour comparer les géométries, une dégradation du toluène est réalisée avec la géométrie deux plis, avec le même débit et la même intensité lumineuse moyenne reçue que les essais effectués par Olivier Debono avec la géométrie plane. La Figure 79 est un schéma des deux géométries dont les efficacités ont été comparées. L'intensité lumineuse moyenne reçue par le média pour le module photocatalytique en géométrie plane était de $0,5 \text{ mW/cm}^2$. La puissance des lampes est donc réglée sur le module à géométrie plissée pour produire la même intensité moyenne sur le média.

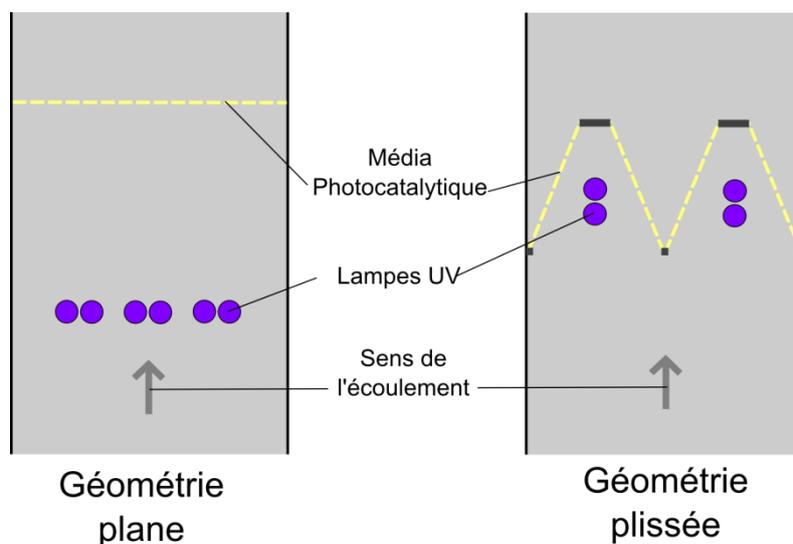


Figure 79 : Schéma des géométries plane et plissée du média photocatalytique dans le réacteur dynamique

Olivier Debono a montré que les cinétiques des dégradations du toluène qu'il a réalisées sont d'un ordre apparent de un. Pour déterminer si c'est le cas pour l'essai en géométrie plissée, le logarithme népérien des concentrations est tracé en fonction du temps sur la Figure 80. Les régressions linéaires calculées sur ces courbes montrent que les deux profils de dégradation peuvent être modélisés par une cinétique du premier ordre. Ces profils et leurs ajustements exponentiels sont présentés en Figure 81.

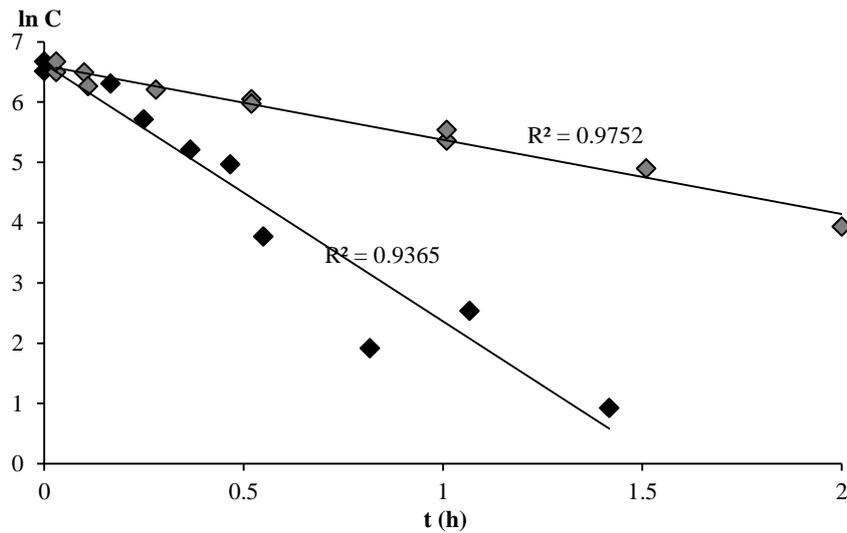


Figure 80 : Cinétiques de dégradation du toluène avec le média en géométrie plane (points gris, d'après [1]) et plissée (points noirs) pour un débit de $28,8 \text{ Nm}^3/\text{h}$ et une intensité lumineuse de $0,5 \text{ mW}/\text{cm}^2$: logarithmes népériens des concentrations en fonction du temps

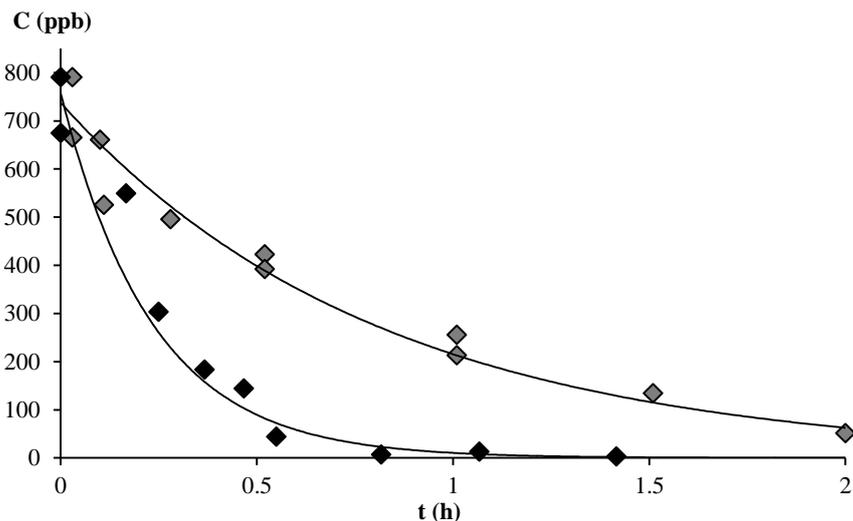


Figure 81 : Cinétiques de dégradation du toluène avec le média en géométrie plane (points gris, d'après [1]) et plissée (points noirs) pour un débit de $28,8 \text{ Nm}^3/\text{h}$ et une intensité lumineuse de $0,5 \text{ mW}/\text{cm}^2$: concentrations en fonction du temps

La dégradation réalisée avec la géométrie plissée est bien plus rapide que celle effectuée avec la géométrie plane. Pour caractériser cette différence de cinétique, les constantes cinétiques sont calculées. Du fait de l'ordre apparent des cinétiques, celles-ci sont caractérisées par une seule constante cinétique. Cette constante, notée k' , est donnée pour chacune des géométries dans le Tableau 23. La constante cinétique de la dégradation avec la géométrie plissée est 3,5 fois plus importante que celle de la dégradation en géométrie plane. Cet écart est en partie dû au fait qu'une quantité de photocatalyseur plus importante est utilisée dans la géométrie plissée. Pour s'affranchir de ceci, les constantes cinétiques sont divisées par les surfaces de média photocatalytique éclairées dans les deux géométries. Ces quotients k'/S sont donnés dans le Tableau 23.

Géométrie	k' (h^{-1})	S (m^2)	k'/S ($\text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)
Plane	$1,23 \pm 0,07$	0,040	$30,8 \pm 1,6$
Plissée	$4,27 \pm 0,39$	0,077	$55,6 \pm 5,1$

Tableau 23 : Constantes cinétiques k' de la dégradation du toluène calculées en géométries plane et plissée du média photocatalytique dans le réacteur dynamique, et surfaces de média éclairées S dans chaque cas

Les constantes cinétiques corrigées des surfaces de média utilisées présentent une différence non négligeable. L'efficacité de la dégradation est donc supérieure dans le cas du filtre plissé que dans le filtre plan à débit, intensité lumineuse et quantité de média égaux. Du point de vue applicatif, ce résultat montre que les performances d'un système de traitement photocatalytique peuvent être améliorées en agissant uniquement sur la géométrie du matériau photocatalytique. Du point de vue scientifique, ce résultat permet de mettre en évidence l'effet du temps de contact sur la cinétique. En effet, le contact entre l'air et le média photocatalytique est différent dans les deux géométries. Il est supposé que le temps de contact est globalement augmenté en géométrie plissée.

L'une des différences entre les deux géométries concerne l'angle entre le média et l'écoulement. Dans la géométrie plane, le média est perpendiculaire à l'écoulement, tandis que dans la géométrie plissée, le média forme un angle de $14,5^\circ$ avec la paroi du réacteur. Dans un premier temps, du fait de la structure aérée du média, on peut supposer que le champ de vitesse n'est pas affecté par la présence du média et que les lignes de courant sont parallèles à la conduite dans les deux géométries. Cette hypothèse est appuyée par la forte porosité du média photocatalytique mesurée par porosimétrie au mercure. Dans ce cas, la différence entre les temps de contact dans les deux géométries peut être expliquée par l'angle entre le média et la direction de l'écoulement. En effet, comme le montre la Figure 82, la longueur de contact entre le média et l'air est plus importante dans la géométrie plissée. L'angle de $14,5^\circ$ provoque une longueur de traversée du média en géométrie plissée quatre fois plus élevée que celle de la géométrie plane. Une simulation numérique de l'écoulement et de l'éclairement dans les deux configurations permettrait de relier l'augmentation de k' au changement de géométrie de manière plus juste.

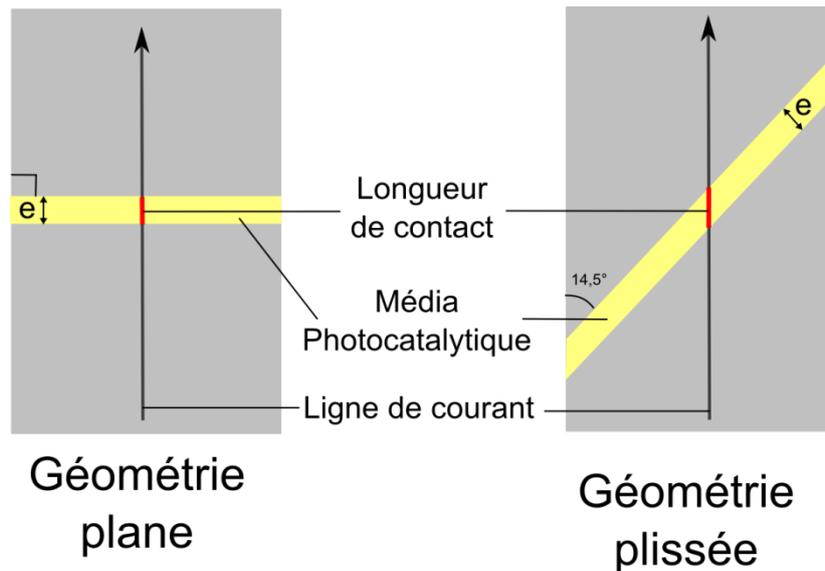


Figure 82 : Différence de la longueur de contact entre les géométries plane et plissée du fait de l'inclinaison du média, dans le cas d'un écoulement non perturbé par le média

V.4 Influences de l'intensité lumineuse, de la concentration et de la vitesse débitante sur la cinétique de l'oxydation photocatalytique dans le réacteur dynamique

L'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de dégradation du toluène est étudiée en réalisant des dégradations sous trois intensités lumineuses, trois concentrations initiales et trois vitesses débitantes. Ces variations des paramètres représentent 27 combinaisons. Le plan d'expérience de Box-Behnken permet de réduire le nombre d'essais à 15. Dans l'espace formé par I , v et C_0 , les conditions retenues pour les essais se trouvent au milieu des arêtes d'un cube et en son centre, comme présenté sur la Figure 83. Ces positions permettent de réduire le nombre d'essais par rapport à un plan complet, tout en conservant une sensibilité du plan aux effets croisés des paramètres et à la courbure de la réponse à chaque paramètre. Trois essais sont réalisés aux conditions qui correspondent au centre du cube, afin d'estimer la part des variations aléatoires dans l'évolution des constantes cinétiques avec les paramètres.

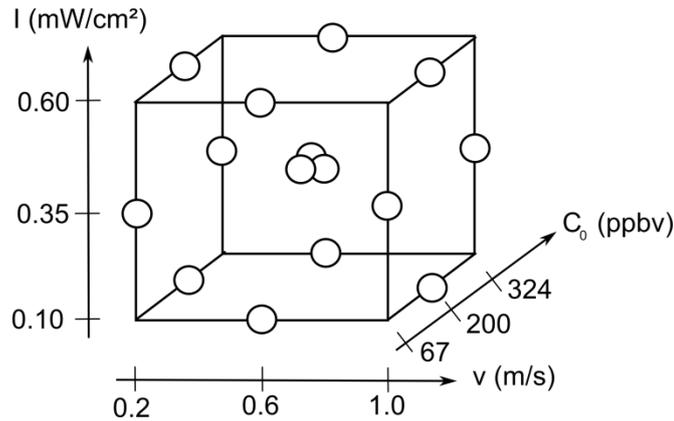


Figure 83 : Représentation du plan d'expérience utilisé pour évaluer l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de l'oxydation photocatalytique du toluène dans le réacteur dynamique

Aux 15 essais du plan d'expérience sont ajoutés des essais à des valeurs plus élevées des trois paramètres. Des dégradations sont réalisées sous 1 mW/cm² et 2 mW/cm² ; elles sont notées respectivement I⁺ et I⁺⁺. Une dégradation est effectuée avec une vitesse débitante de 1,9 m/s ; elle est notée v⁺. Une dégradation est menée pour une concentration initiale de 3886 ppb ; elle est notée C₀⁺. Les conditions des 19 dégradations, ainsi que les notations les désignant sont récapitulées dans le Tableau 24. L'ordre dans lequel ces essais ont été menés est tiré au hasard, afin de s'affranchir d'éventuelles variations de l'efficacité de la dégradation au cours de la série de manipulations.

Essai	I (mW/cm ²)	v (m/s)	C ₀ (ppb)
(-1 -1 +0)	0,10	0,2	692
(-1 +0 -1)	0,10	0,6	198
(-1 +0 +1)	0,10	0,6	1049
(-1 +1 +0)	0,10	1,0	581
(+0 -1 -1)	0,35	0,2	222
(+0 -1 +1)	0,35	0,2	1183
(+0 +1 -1)	0,35	1,0	180
(+0 +1 +1)	0,35	1,0	799
(+1 -1 +0)	0,60	0,2	610
(+1 +0 -1)	0,60	0,6	234
(+1 +0 +1)	0,60	0,6	1018
(+1 +1 +0)	0,60	1,0	503
(+0 +0 +0)	0,35	0,6	670
I ⁺	1,00	0,6	584
I ⁺⁺	2,00	0,6	616
v ⁺	0,35	1,9	468
C ₀ ⁺	0,35	0,6	3886

Tableau 24 : Paramètres opératoires imposés pour les dégradations du toluène

La stratégie suivie pour étudier l'influence des paramètres opératoires sur l'oxydation photocatalytique du toluène comprend trois étapes. Dans un premier temps, les cinétiques des dégradations sont analysées pour déterminer les paramètres pertinents qui les décrivent. Ensuite, la dépendance de ces constantes cinétiques avec les paramètres opératoires est étudiée. Enfin, une loi de vitesse est proposée.

V.4.1 Traitement des courbes de dégradation du toluène dans le réacteur photocatalytique dynamique

Détermination des constantes cinétiques

La courbe de dégradation est tracée pour chaque condition. Il s'agit de l'évolution de la concentration en toluène mesurée par chromatographie en phase gazeuse, en un point du réacteur, en fonction du temps écoulé depuis l'allumage des lampes UV. Une de ces courbes est donnée sur la Figure 84 a). Pour évaluer l'influence des conditions sur la rapidité de la dégradation, les courbes sont traitées pour en extraire une ou plusieurs grandeurs caractéristiques. Pour cela, il faut préalablement déterminer le type de cinétique apparente. Le logarithme népérien de la concentration est tracé en fonction du temps, comme montré sur la Figure 84 b). Cette dernière montre que les courbes de dégradation ne sont pas systématiquement des décroissances exponentielles car le logarithme de la concentration de varie pas avec le temps de manière affine. La fin des dégradations tend cependant vers une cinétique d'ordre 1. Le début des courbes de dégradation présente plutôt une allure linéaire, comme le montre la Figure 84 c). Ces deux comportements impliquent donc que l'ordre apparent des cinétiques de dégradation est de zéro pour les concentrations les plus élevées et de un pour les concentrations les plus basses. Cette variation de l'ordre apparent est similaire à celui du modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce modèle a donc été utilisé pour ajuster les courbes de dégradation. La solution analytique de l'équation différentielle de ce modèle est donnée dans l'Équation 64. Ce modèle permet un bon ajustement des courbes de dégradations, comme le montre la Figure 84 d).

$$t = A \left[B(C - C_0) + \ln \frac{C}{C_0} \right] \quad \text{Équation 64}$$

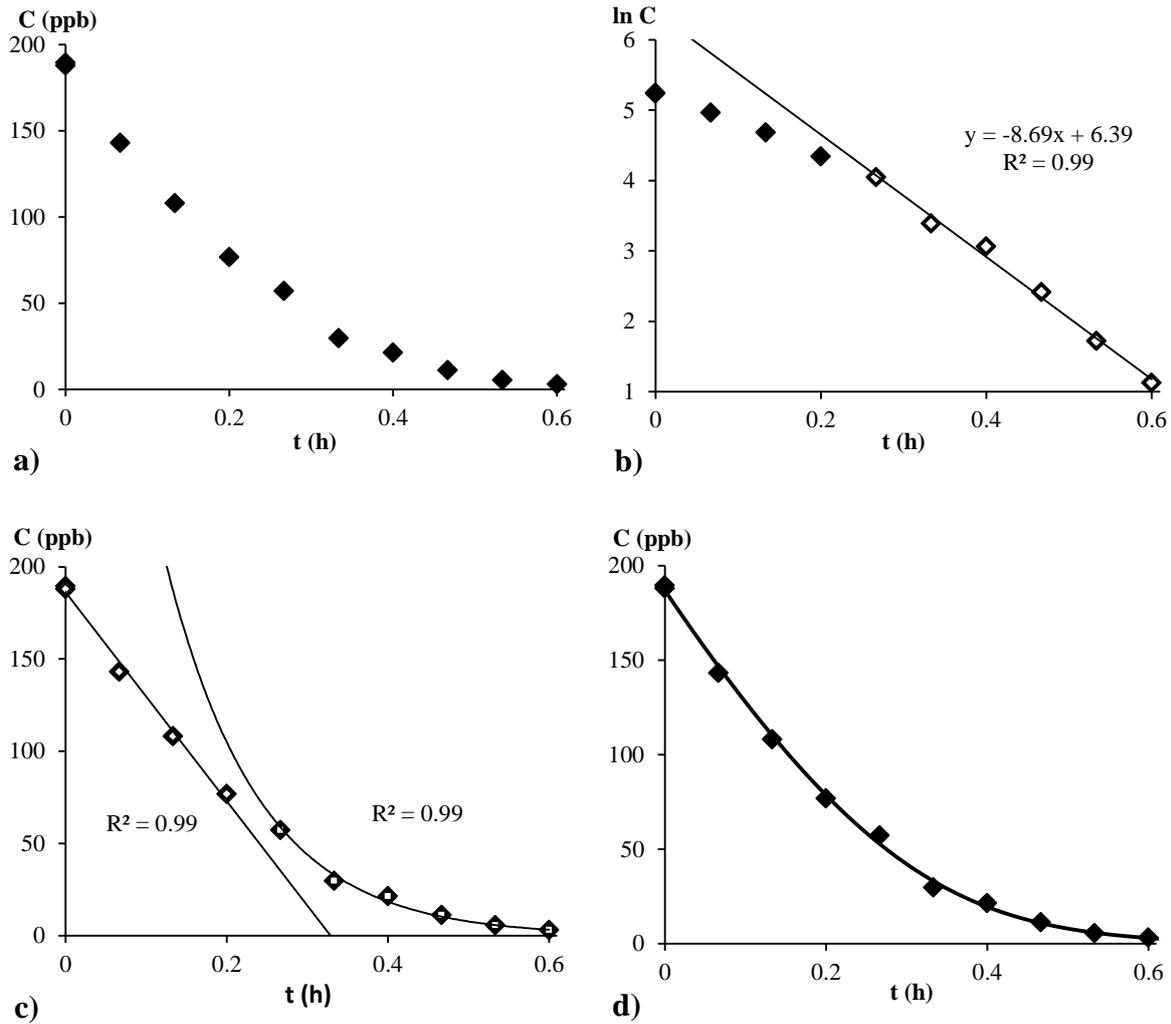


Figure 84 : Courbe de dégradation du toluène dans le réacteur photocatalytique dynamique: points expérimentaux seuls (a), logarithmes népériens des points ajustés par une droite dans la partie d'ordre 1, points ajustés par des lois cinétique d'ordre 1 et d'ordre 0 (c) et points ajustés par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (d)

L'Équation 64 est utilisée pour ajuster les courbes de dégradations. Ces ajustements fournissent pour chaque courbe trois paramètres A , B et C_0 qui définissent entièrement la courbe. La concentration initiale est déterminée à la fois par les mesures de concentration avant l'allumage des lampes et par les ajustements. Les valeurs issues des deux méthodes diffèrent de moins de 2 % pour la moitié des essais, l'écart maximum étant de 17 %. Les concentrations calculées par l'ajustement sont tracées en fonction de celles mesurées en début de dégradation sur la Figure 85. Ces écarts sont inférieurs à ceux constatés entre les deux mesures réalisées avant le début de chaque dégradation. Les valeurs de la concentration initiale utilisées sont celles issues de l'ajustement car le fait de se servir de tous les points de la courbe permet de réduire l'influence de l'incertitude sur les mesures de concentration.

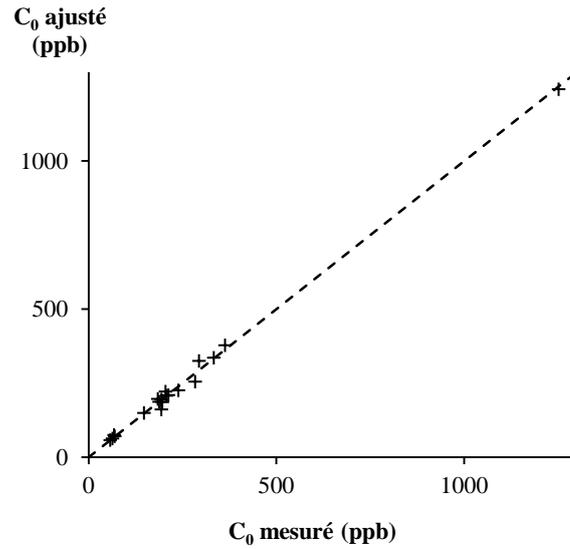


Figure 85 : Comparaison des concentrations initiales issues de l'ajustement et de la mesure avant l'allumage des lampes : points expérimentaux (+) et droite bissectrice (ligne pointillée)

Les paramètres A , B et C_0 peuvent être utilisés pour calculer des grandeurs cinétiques qui caractérisent les courbes de dégradation. On peut notamment calculer la vitesse initiale de dégradation r_0 (Équation 65) et la constante cinétique k' qui correspond à la limite d'ordre 1 des courbes (Équation 66). Ces paramètres sont utilisés pour évaluer l'influence des conditions I , ν et C_0 sur la cinétique. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 25.

$$r_0 = \frac{-1}{A} \frac{C_0}{1 + B \cdot C_0} \quad \text{Équation 65}$$

$$k' = \frac{-1}{A} \quad \text{Équation 66}$$

I (mW/cm²)	V (m/s)	A (h)	B (ppb⁻¹)	C₀ (ppb)	k' (h⁻¹)	r₀ (ppb.h⁻¹)	η (%)
0,35	0,6	-0,153	2,41E-03	655,8	6,54	1662	3,18
0,10	0,2	-0,361	5,19E-04	692,1	2,77	1411	4,04
0,60	0,6	-0,111	1,95E-03	1017,5	9,01	3072	4,38
0,60	1,0	-0,154	1,45E-03	503,0	6,49	1890	1,89
1,00	0,6	-0,099	3,43E-03	584,2	10,13	1972	4,93
0,60	0,2	-0,161	1,24E-03	609,6	6,21	2154	9,06
0,10	1,0	-0,340	1,91E-03	581,4	2,94	809	0,86
0,35	1,0	-0,117	1,04E-02	179,5	8,55	534	2,49
0,60	0,6	-0,131	-2,35E-03	233,8	7,63	3964	3,71
0,35	0,6	-0,142	2,76E-03	647,4	7,04	1636	3,42
0,35	0,2	-0,222	1,89E-03	1182,6	4,50	1646	6,57
0,35	0,6	-0,158	2,70E-03	3885,6	6,33	2140	3,08
0,10	0,6	-0,352	3,50E-03	1049,1	2,84	638	1,38
0,10	0,6	-0,228	1,53E-02	198,3	4,39	215	2,13
2,00	0,6	-0,085	7,26E-04	616,1	11,81	5027	5,74
0,35	0,2	-0,178	1,12E-02	221,9	5,62	357	8,19
0,35	1,0	-0,149	3,67E-03	798,7	6,71	1363	1,96
0,35	1,9	-0,162	2,90E-03	468,0	6,17	1224	0,94
0,35	0,6	-0,165	1,28E-03	705,5	6,06	2251	2,95

Tableau 25 : Constantes cinétiques obtenues pour les dégradations du toluène dans le réacteur photocatalytique dynamique sous différentes intensités lumineuses, vitesses débitantes et concentrations initiales

Taux d'abattement par tour

Dans les réacteurs en boucle, le débit a un effet sur la cinétique qui n'existe pas pour les réacteurs à un seul passage. En effet, plus le nombre de fois que l'air traverse le média photocatalytique par unité de temps est élevé, plus la dégradation est rapide car les polluants sont au contact du photocatalyseur un plus grand nombre de fois par unité de temps. Il s'agit donc d'un effet linéaire de la vitesse d'écoulement sur la vitesse de réaction. Il existe plusieurs façons équivalentes de s'affranchir de cet effet pour mettre en évidence celui du temps de contact. Les courbes de dégradation peuvent être tracées en fonction du nombre de tours effectués par l'air au lieu du temps écoulé. Une autre manière est de diviser la vitesse apparente de dégradation par la vitesse débitante. Ce rapport peut être exprimé sous la forme d'un taux d'abattement correspondant à une seule traversée du média photocatalytique.

La conversion du temps écoulé en nombre de tours comme la conversion de la vitesse de dégradation en taux d'abattement par tour reposent sur une hypothèse. Ces calculs considèrent en effet implicitement que la vitesse de variation de la concentration en un point du réacteur est égale à la vitesse de variation de la concentration d'une d'un volume élémentaire d'air au cours de son déplacement dans le réacteur (hypothèse 1). Cette hypothèse est vraie dans le cas d'un réacteur-piston où la concentration n'évolue pas durant le

déplacement du volume élémentaire d'air hors du module photocatalytique. Des essais réalisés dans le cadre d'autres travaux avec ce réacteur ont montré que la durée d'homogénéisation après une injection est de l'ordre de l'heure, tandis que la durée d'un tour est de 10,5 s dans les conditions de ces essais. En un tour, les échanges entre une tranche d'air et les tranches adjacentes sont donc négligeables. L'hypothèse 1 est donc utilisable avec ce réacteur.

Notons $C_{IN}(t)$ la concentration en entrée du média et $C_{OUT}(t)$ la concentration en sortie (Figure 86). La concentration en sortie est égale à la concentration qui sera en entrée au bout du temps T nécessaire à parcourir la boucle (Équation 67).

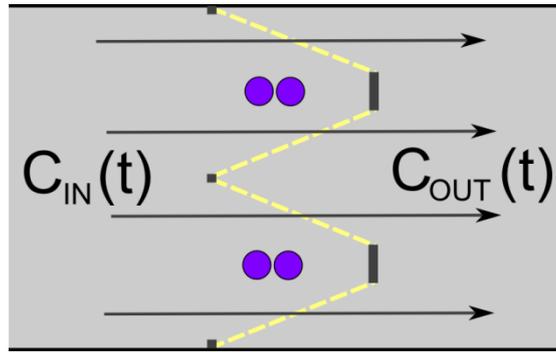


Figure 86 : Variation de la concentration en COV lors de la traversée du média photocatalytique

$$C_{OUT}(t) = C_{IN}(t + T) \quad \text{Équation 67}$$

Le temps T peut être calculé à partir du volume du réacteur V et du débit volumique de la circulation de l'air Q_V (Équation 68). Ce dernier est relié à la vitesse débitante v et à la section du réacteur où cette vitesse est définie. Dans notre cas, les vitesses débitantes ont été calculées pour la partie du réacteur de section carrée de 20 cm de côté. Le volume du réacteur est de 420 L.

$$T = \frac{V}{Q_V} = \frac{1}{v} \frac{V}{S} \quad \text{Équation 68}$$

La concentration C_{IN} en entrée du module photocatalytique à un temps $t+T$ peut être reliée à la concentration au même point au temps t et à vitesse de dégradation à ce point. Pour cela, on peut utiliser la définition de la vitesse de dégradation en un point donné qui est la variation de la concentration en ce point pendant une durée dt divisée par cette durée (Équation 69).

$$\frac{dC_{IN}}{dt} = \frac{C_{IN}(t + dt) - C_{IN}(t)}{dt} \quad \text{Équation 69}$$

Si la concentration varie peu à chaque traversée du média (hypothèse 2), l'intervalle de temps T peut être utilisé comme élément de temps dt . La vitesse de dégradation instantanée alors peut être assimilée à la variation de C_{IN} durant le temps T divisée par cette durée. On peut alors utiliser l'Équation 67 pour remplacer $C_{IN}(t+T)$ (Équation 70).

$$\frac{dC_{IN}}{dt} = \frac{C_{IN}(t+T) - C_{IN}(t)}{T} = \frac{C_{OUT}(t) - C_{IN}(t)}{T} \quad \text{Équation 70}$$

Le taux d'abattement par tour est défini comme la variation relative de concentration lors de chaque traversée du média (Équation 71).

$$\eta(t) = \frac{C_{IN}(t) - C_{OUT}(t)}{C_{IN}(t)} \quad \text{Équation 71}$$

En utilisant l'Équation 68, Équation 70 et Équation 71, on peut exprimer le taux d'abattement par tour en fonction de la vitesse apparente de dégradation en entrée du module photocatalytique. L'hypothèse 1 permet d'affirmer que la vitesse de dégradation est la même en tout point de la boucle. On obtient alors l'Équation 72.

$$\eta(t) = \frac{-1}{v \cdot C(t)} \frac{V}{S} \frac{dC(t)}{dt} \quad \text{Équation 72}$$

Le taux d'abattement varie au cours de chaque dégradation. Cependant, il tend vers une valeur constante quand l'ordre de la cinétique tend vers 1. Dans ce cas limite, le rapport de la vitesse de dégradation et de la concentration vaut k' . Pour chaque essai, le taux d'abattement dans la partie exponentielle des courbes est calculé à partir de k' et de v en utilisant l'Équation 73. Ce taux d'abattement est considéré comme une caractéristique cinétique des courbes de dégradation. Par la suite, seule cette valeur du taux d'abattement est utilisée. Elle est notée η . Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau 25. Les valeurs obtenues sont inférieures à 10 %, ce qui justifie l'hypothèse 2.

$$\eta = \frac{1}{v} \frac{V}{S} k' \quad \text{Équation 73}$$

V.4.2 Influences des conditions sur les constantes cinétiques

Il a été montré que les cinétiques des dégradations peuvent être décrites par les paramètres cinétiques A et B . A partir de ceux-ci, on peut calculer k' et η , afin de mettre en évidence l'effet du temps de contact. Il s'agit à présent de déterminer pour chaque paramètre cinétique de quel paramètre opératoire il dépend. Pour cela, ces variations sont d'abord caractérisées pour les paramètres opératoires séparément en utilisant les essais qui ne diffèrent que par la variation d'un seul des trois paramètres. Les influences croisées sont ensuite étudiées en utilisant un traitement statistique des résultats. Une fois que les paramètres

d'influence sont identifiés, ces influences sont caractérisées sur la base des phénomènes physiques qui en sont responsables.

Reproductibilité des dégradations

Avant de s'intéresser aux variations des constantes cinétiques avec les paramètres opératoires, les essais au centre du plan d'expérience (+0 +0 +0) sont utilisés pour évaluer les variations aléatoires des paramètres cinétiques. Ces variations correspondent aux incertitudes associées à la détermination de chacun des trois paramètres cinétiques. Ceci permet de mieux apprécier la significativité des variations des constantes cinétiques avec les conditions expérimentales. Trois dégradations ont été effectuées sous une intensité lumineuse de $0,35 \text{ mW/cm}^2$, une vitesse d'écoulement de $0,6 \text{ m/s}$ et une concentration initiale visée de 600 ppb . Les profils de dégradation sont donnés sur la Figure 87. Ils montrent que les profils de dégradation sont reproductibles.

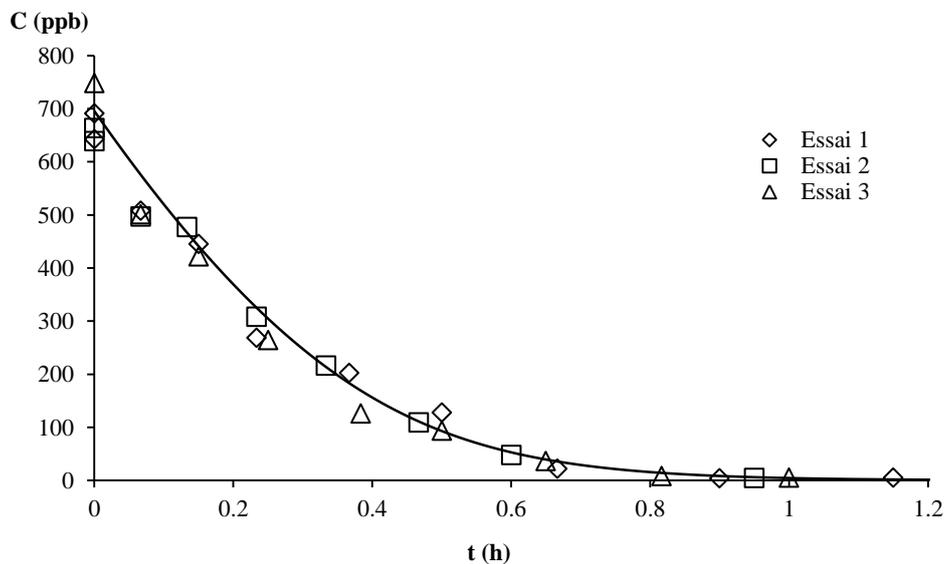


Figure 87 : Comparaison des trois profils de dégradation du toluène dans le réacteur dynamique obtenus pour la condition (+0 +0 +0)

Les constantes cinétiques sont calculées pour les trois essais par ajustement. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau 26. Les valeurs de la constante A sont cohérentes entre elles, puisque leur coefficient de variation est de 8 %. En revanche, la détermination de B souffre d'une incertitude assez élevée car le coefficient de variation sur les trois essais est de 36 %. La détermination de cette grandeur donne des valeurs assez différentes pour des courbes pourtant reproductibles. Elle est donc très sensible aux faibles variations des courbes expérimentales induites par l'erreur aléatoire sur la mesure de la concentration. Cette variabilité sur B affecte le calcul de r_0 , mais pas k' et η qui sont calculés seulement avec A .

	A (h)	B (ppb ⁻¹)	C ₀ (ppb)
Essai 1	-0,153	0,00241	655,8
Essai 2	-0,142	0,00276	647,4
Essai 3	-0,165	0,00128	705,5

Tableau 26 : Constantes cinétiques déterminées par ajustement des trois essais menés sous les mêmes conditions (+0 +0 +0)

Influences individuelles des paramètres opératoires

Les influences des trois paramètres opérationnels I , ν et C_0 sur les constantes cinétiques des dégradations sont d'abord étudiées séparément. Pour ceci, les essais supplémentaires au plan d'expérience sont utilisés. En effet, les conditions de ces dégradations ne diffèrent de celles des trois dégradations (+0 +0 +0) que par un seul paramètre à la fois.

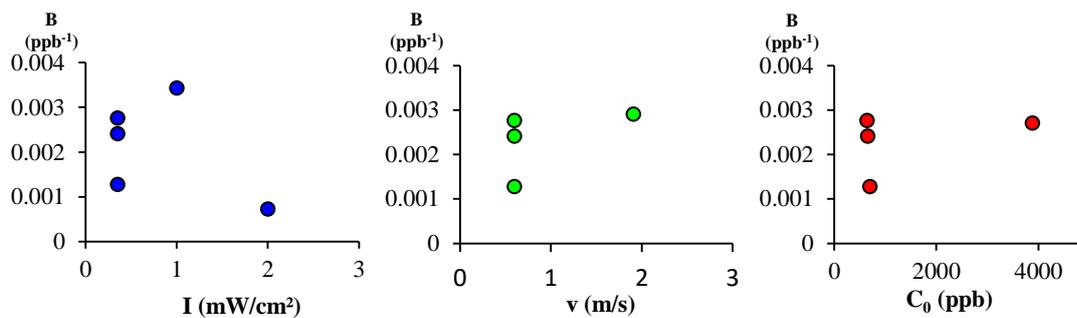


Figure 88 : Evolution de la constante cinétique B en fonction des trois paramètres opératoires lors de la variation des paramètres un par un

La Figure 88 montre l'évolution du paramètre cinétique B en fonction des trois paramètres opératoires. Le paramètre cinétique B présente de fortes variations qui ne semblent pas corrélées aux paramètres I , ν et C_0 . Ces variations sont dues à la forte incertitude sur la détermination de B à partir des courbes, comme l'a montré la comparaison des trois essais (+0 +0 +0).

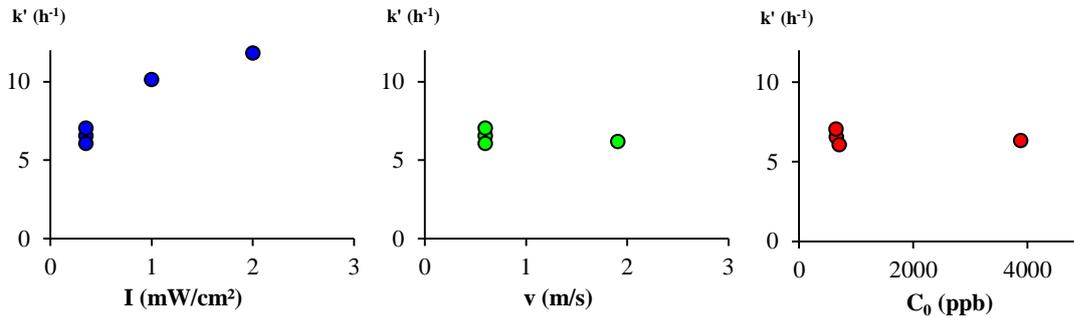


Figure 89 : Evolution de la constante cinétique k' en fonction des trois paramètres opératoires lors de la variation des paramètres un par un

La Figure 89 montre l'évolution du paramètre cinétique k' en fonction des trois paramètres opératoires. Le paramètre k' augmente avec I , mais ne semble pas dépendre de v et C_0 . Le fait que k' ne dépende pas de C_0 est compréhensible car la variation de la vitesse de réaction avec la concentration est déjà incluse dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood apparent utilisé (Équation 65 et Équation 66). Les paramètres k' et B ne dépendent donc pas nécessairement de la concentration. Le paramètre v ne semble pas avoir d'influence sur k' .

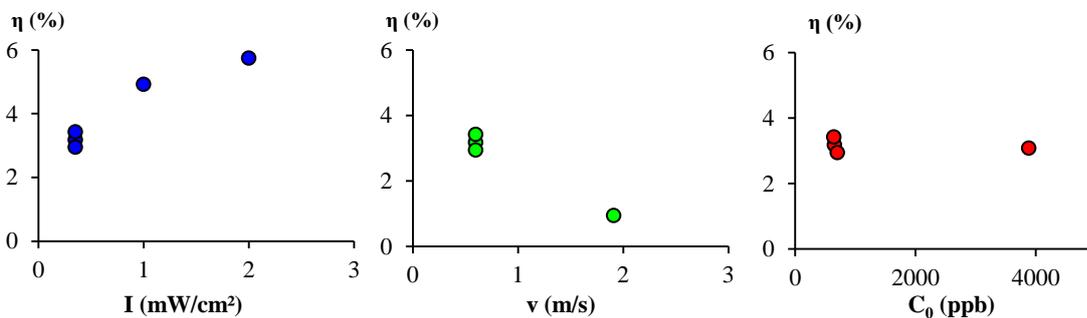


Figure 90 : Evolution de la constante cinétique η en fonction des trois paramètres opératoires lors de la variation des paramètres un par un

La Figure 90 montre l'évolution du paramètre cinétique η en fonction des trois paramètres opératoires. Contrairement à k' , le taux d'abattement η diminue clairement lorsque la vitesse augmente. On peut relier cet effet au temps de contact entre l'air et le photocatalyseur à chaque tour. Le fait que k' ne varie pas avec v s'explique par la superposition d'un effet positif de v dû à la fréquence de traversée et d'un effet négatif dû au temps de contact. Ces considérations montrent l'intérêt de calculer η pour dissocier les deux effets de la vitesse. Comme η est calculé seulement à partir de k' et v , on retrouve pour η les dépendances avec I et C_0 observées pour k' .

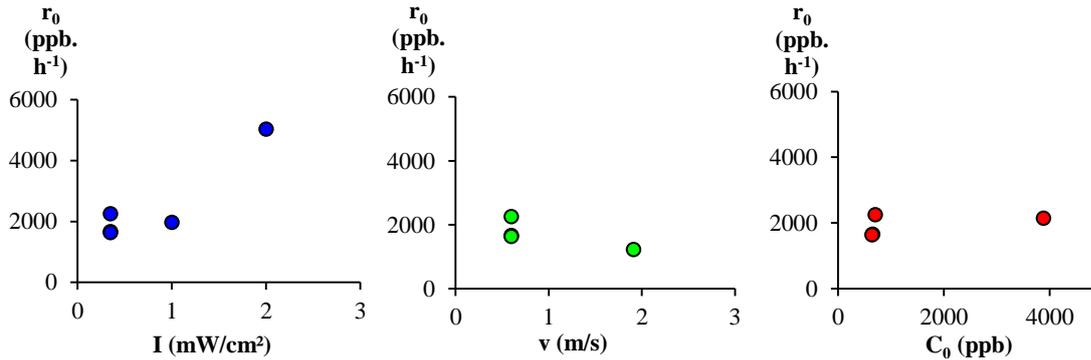


Figure 91 : Evolution de la constante cinétique r_0 lors du changement d'un seul paramètre

La Figure 91 montre l'évolution de r_0 en fonction des trois paramètres opératoires. La constante cinétique r_0 présente des variations avec I , v et C_0 proches de celles de k' , mais avec des variations aléatoires dues à B .

Influences simples et croisées des paramètres : traitement statistique

L'influence des paramètres I , v et C_0 sur les constantes cinétiques est étudié par un traitement statistique du plan d'expérience. Ce traitement est effectué avec le logiciel *Statgraphics Centurion*. Le traitement est réalisé sur la base d'une loi quadratique de la forme de l'Équation 74. Cette relation pourrait faire office de loi de vitesse, mais elle ne permet pas un ajustement de r_0 en fonction de I , v et C_0 satisfaisant. De plus, il est préférable de rechercher une loi de vitesse semi-empirique basée sur des phénomènes physiques plutôt qu'une loi totalement empirique polynomiale. Ceci permettra d'étudier les phénomènes impliqués, comme le temps de contact entre l'air et le photocatalyseur, et d'apporter ainsi des informations plus générales qu'une loi de vitesse utilisable seulement sur le système étudié et sur les plages de variation qui sont celles des essais réalisés.

$$Y = a_0 + a_1 \cdot I + a_2 \cdot v + a_3 \cdot C_0 + a_{11} \cdot I^2 + a_{12} \cdot I \cdot v + a_{13} \cdot I \cdot C_0 + a_{22} \cdot v^2 + a_{23} \cdot v \cdot C_0 + a_{33} \cdot C_0^2 \quad \text{Équation 74}$$

Le logiciel indique la significativité de l'influence des paramètres sur la constante cinétique choisie. Il l'évalue pour chacun des trois paramètres, ainsi que pour les paires de ces paramètres afin de déterminer s'il existe des influences croisées, et pour les carrés des paramètres afin de prendre en compte une éventuelle courbure dans la dépendance des trois effets individuels. Les significativités sont évaluées par un test d'hypothèse. Le logiciel calcule donc la probabilité que chaque effet soit dû au hasard plutôt qu'à la variation du ou des paramètres correspondants. Les probabilités obtenues sont présentées dans le Tableau 27. Plus la probabilité associée à un effet est faible, plus l'effet est significatif. Au-dessus de 10 %, il est généralement considéré que l'effet n'est pas significatif.

Effets	r_0	k'	η
I	2,3%	0,25%	0,020%
v	56%	20%	0,000%
C_0	80%	47%	39%
I^2	43%	9,0%	3,6%
I.v	95%	85%	0,56%
I. C_0	54%	23%	16%
v^2	17%	20%	0,11%
v. C_0	54%	90%	12%
C_0^2	45%	65%	19%

Tableau 27 : Traitement du plan d'expérience : probabilités que les effets soient dûs au hasard.

La constante cinétique η montre une dépendance significative à plus de 10 % à l'intensité lumineuse I , à la vitesse v , ainsi qu'à leurs combinaisons. Ces effets peuvent être reliés à l'augmentation de l'activité du photocatalyseur avec l'éclairement et à l'effet du temps de contact. La constante k' ne présente qu'une influence significative : celle de I . Ceci peut être dû au fait que la vitesse a deux effets antagonistes sur k' , ce qui peut donner l'illusion sur une plage de vitesses limitée que la vitesse n'a pas d'effet. La constante r_0 ne dépend significativement qu'avec l'intensité lumineuse. L'influence de la vitesse s'explique par le même raisonnement que pour k' . Le fait que r_0 ne semble pas dépendre de C_0 est lié aux fortes variations aléatoires des valeurs de B .

Un travail similaire d'établissement d'une loi de vitesse avait été effectué par Audrey Maudhuit [2,3] pour les mêmes paramètres opératoires, mais pour un média photocatalytique différent et des concentrations en COV supérieures. La démarche suivie ici est un peu différente de celle d'Audrey Maudhuit. Dans son travail, les courbes de dégradation avaient une cinétique d'ordre 1. Les courbes étaient donc entièrement définies par la vitesse de dégradation initiale. Une loi de vitesse sur r_0 avait alors été établie. Ici, les courbes de dégradations sont caractérisées par au moins deux paramètres cinétiques, ce qui permet d'étudier l'effet des paramètres opératoires sur chacun des paramètres cinétiques séparément.

V.4.3 Loi de vitesse

La mise en évidence des influences des trois paramètres sur les différentes constantes cinétiques est utilisée pour établir une loi de vitesse du système de traitement. Cette loi est une relation permettant de calculer la vitesse de dégradation à partir des paramètres opératoires. La loi de vitesse peut ensuite être utilisée pour prévoir la durée de la dégradation en connaissant la concentration initiale. Elle permet également de mettre en évidence des voies d'optimisation du dispositif de traitement.

La loi de vitesse est basée sur l'observation que les courbes de dégradation suivent un modèle de Langmuir-Hinshelwood apparent. L'Équation 75 est donc utilisée.

$$r(I, v, C_0) = \frac{k'(I, v, C_0) \cdot C}{1 + B(I, v, C_0) \cdot C} \quad \text{Équation 75}$$

Dans l'Équation 75, k' et B sont susceptibles de dépendre des trois paramètres opératoires. L'analyse du plan d'expérience et des valeurs obtenues pour les essais complémentaires permettent de déterminer de quels paramètres dépendent k' et B . Il a ainsi été mis en évidence que k' ne dépend que de l'intensité lumineuse. Or, les résultats ont montré que la variable η permet de modéliser l'influence de v sur k' , du fait des deux phénomènes antagonistes que sont la fréquence de traversée et le temps de contact. La variation de k' avec I et v est donc donnée à partir de l'Équation 73. Cette équation est réécrite sous la forme de l'Équation 76. Il a été montré que η dépend de I et de v . Il faut alors déterminer de quelle manière. Ceci est fait en utilisant les résultats expérimentaux.

$$k'(I, v) = v \frac{S}{V} \eta(I, v) \quad \text{Équation 76}$$

Evolution du taux d'abattement avec I et v

L'évolution de η avec l'intensité et la vitesse de dégradation est donc étudiée. La Figure 92 montre comment η varie avec ces deux paramètres. Cette constante cinétique augmente avec l'intensité lumineuse et diminue avec la vitesse. Dans la littérature, des courbes d'évolution du taux d'abattement en fonction du temps de contact montrent une allure exponentielle croissante qui tend vers 100 % quand le temps de contact tend vers l'infini [4,5]. Le temps de contact est proportionnel à l'inverse de la vitesse d'écoulement. La courbe de la Figure 93 montre l'évolution de η en fonction de v pour trois valeurs de I . Cette figure montre que le comportement décrit dans la littérature se retrouve également ici. Comme le taux d'abattement est faible, les courbes sont presque linéaires. Ceci explique pourquoi k' ne semble pas dépendre de v .

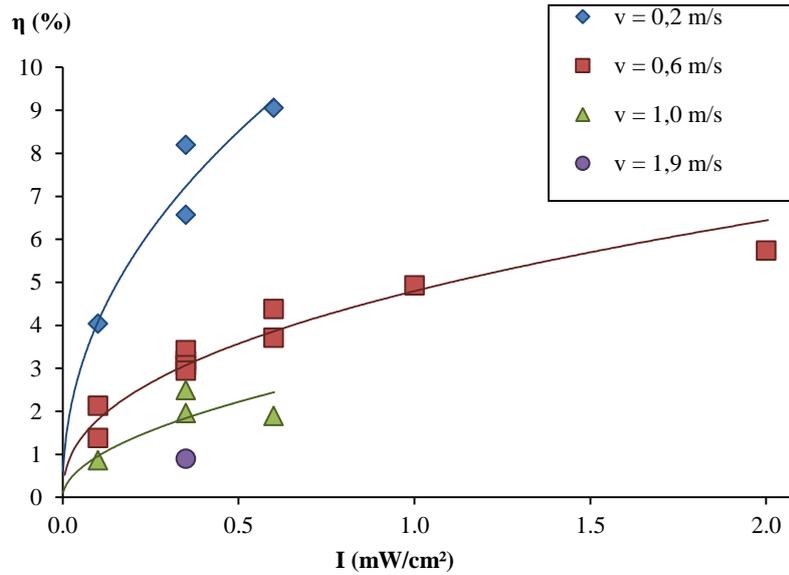


Figure 92 : Evolution du taux d'abatement par tour du toluène en fonction de l'intensité lumineuse pour quatre vitesses d'écoulement

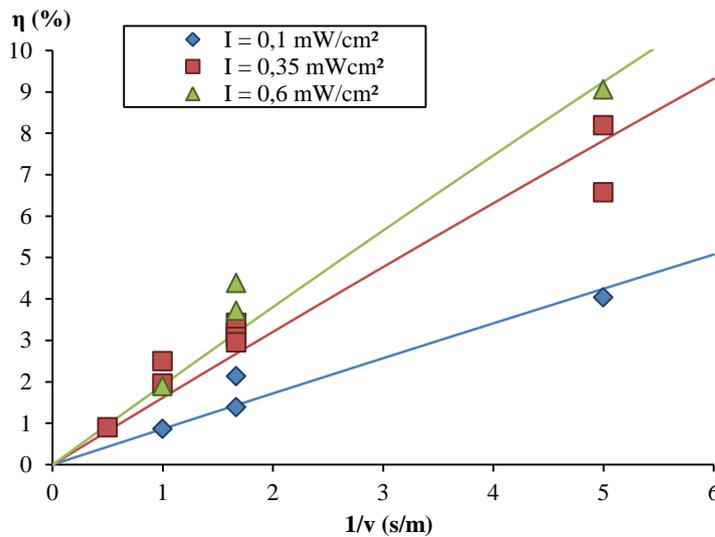


Figure 93 : Evolution du taux d'abatement par tour du toluène en fonction de l'inverse de la vitesse d'écoulement pour trois intensités lumineuses

La variation de η avec I et v est donc modélisée avec l'Équation 77. Le coefficient $f(I)$ augmente avec l'intensité, comme le montre la Figure 92 et la Figure 93. Ce coefficient représente l'activité du média photocatalytique. Elle est modélisée par une loi de puissance, car l'influence de l'intensité lumineuse sur l'efficacité des réactions photocatalytiques sont généralement modélisées ainsi [6]. On obtient alors l'Équation 78 qui modélise la variation de η avec v et I .

$$\eta(I, v) = 1 - e^{-\frac{f(I)}{v}} \quad \text{Équation 77}$$

$$\eta(I, v) = 1 - e^{-\frac{a \cdot I^n}{v}} \quad \text{Équation 78}$$

Écriture de la loi de vitesse

Il a été observé que B ne varie pas significativement avec les paramètres I , v et C_0 . Il est donc considéré comme constant sur le domaine où ces paramètres varient lors des essais réalisés. En combinant l'Équation 75, l'Équation 76 et l'Équation 78, on obtient l'Équation 79 qui donne la vitesse de dégradation pour une intensité lumineuse, une vitesse d'écoulement et une concentration données. Cette relation est valable aussi bien pour décrire l'évolution de la concentration au cours du temps lors d'un traitement que pour modéliser la dépendance de la vitesse de dégradation initiale r_0 avec la concentration initiale C_0 et les paramètres I et v de plusieurs essais.

$$r(I, v, C) = \frac{v \cdot \frac{S}{V} \left(1 - e^{-\frac{a \cdot I^n}{v}} \right) \cdot C}{1 + B \cdot C} \quad \text{Équation 79}$$

La loi de vitesse est utilisée pour modéliser l'influence des paramètres expérimentaux I (mW/cm²), v (m/s) et C_0 (ppb) sur les cinétiques de dégradation des 19 essais. Les valeurs expérimentales de r_0 (ppb/h) sont ajustées par l'Équation 79, à l'aide du module complémentaire *Solveur* du logiciel *Microsoft Excel*. Les paramètres de cet ajustement sont a (m/s), B (ppb⁻¹) et n . Les valeurs de r_0 obtenues par cet ajustement sont représentées sur la Figure 94. Une régression linéaire du diagramme de parité est calculée pour évaluer la qualité de l'ajustement.

Deux dégradations sont utilisées comme essais de validation. La première est celle effectuée pour comparer la géométrie du média mise en œuvre avec celle utilisée lors de la comparaison des géométries du média photocatalytique (voir paragraphe V.3). L'intensité lumineuse, la vitesse et la concentration initiale sont respectivement de 0,5 mW/cm², 0,2 m/s et 839 ppb. La seconde est un essai réalisé sous 0,91 mW/cm², 0,6 m/s et 642 ppb.

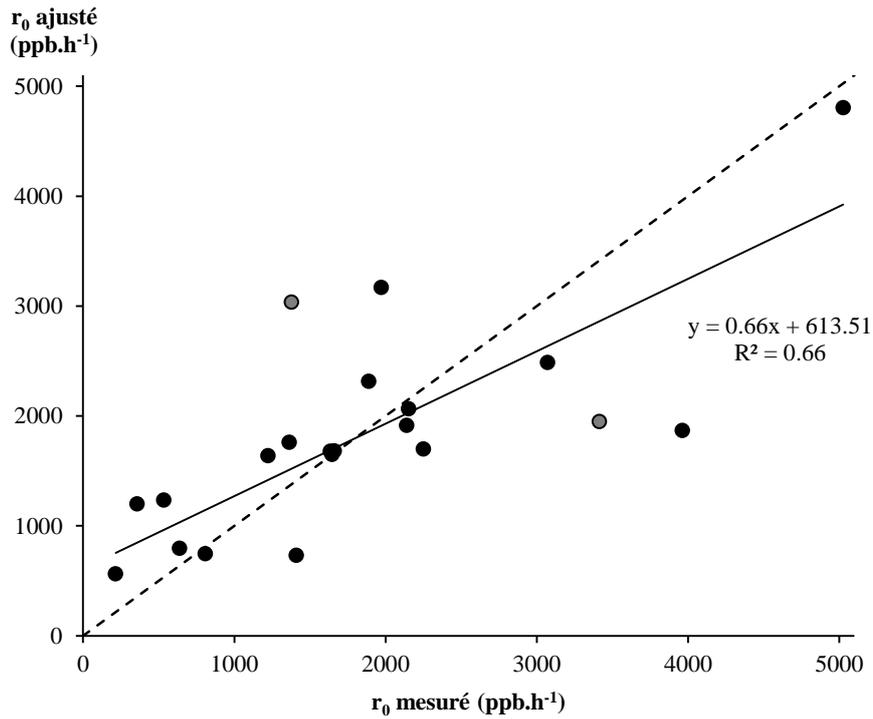


Figure 94 : Diagramme de parité de l'ajustement des vitesses de dégradation initiales avec la loi de vitesse (Essais utilisés pour l'ajustement (points noirs) et essais de validation (points gris))

La valeur de k' est calculée avec les valeurs de a , B et n obtenues. Elle est comparée aux valeurs expérimentales. Cette comparaison est présentée sur la Figure 95.

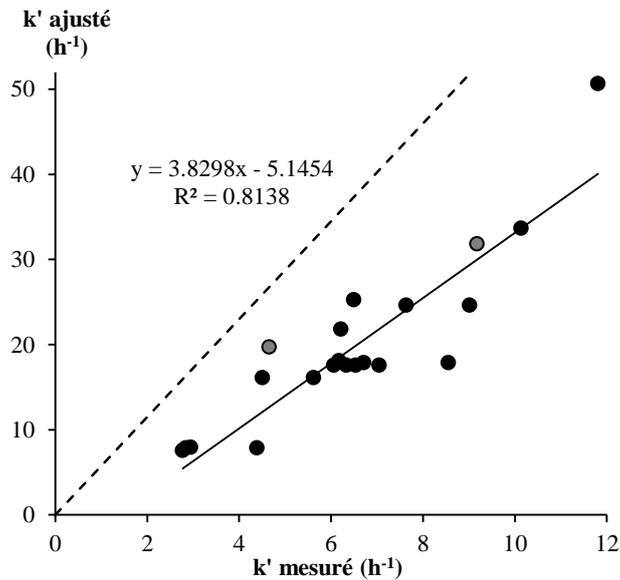


Figure 95 : Diagramme de parité de la constante cinétique k' calculée avec l'ajustement sur r_0 (Essais utilisés pour l'ajustement (points noirs) et essais de validation (points gris))

Les valeurs de k' calculées avec la loi de vitesse ne correspondent pas à celles mesurées. Cet ajustement ne permet donc pas une bonne modélisation des courbes de dégradation. En effet, les cinétiques n'étant pas du premier ordre, elles ne sont pas entièrement définies par r_0 . Cet ajustement donne donc des courbes de dégradation simulées dont la vitesse initiale est correcte, mais qui ne correspond pas aux points expérimentaux dans la partie exponentielle de la courbe.

L'ajustement est donc réalisé en deux temps. Un premier ajustement est réalisé sur η avec l'Équation 78 pour déterminer les constantes a et n . Il consiste à rechercher les valeurs pour lesquelles la valeur de η calculée avec l'Équation 78 sont les plus proches des valeurs calculées d'après les courbes de dégradation. Cet ajustement permet de déterminer des valeurs de a et n en accord avec la partie exponentielle des courbes de dégradation, tandis que l'ajustement sur r_0 ne tient compte que du début des courbes. La Figure 96 montre le résultat de cet ajustement.

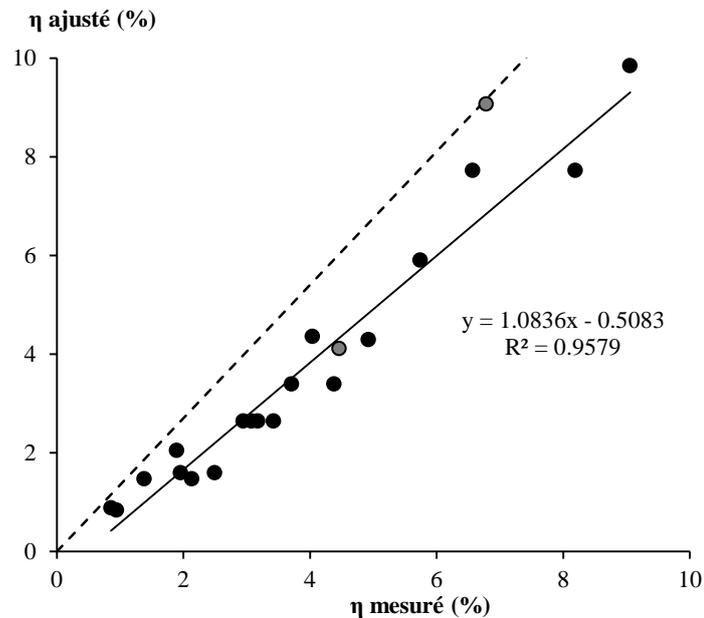


Figure 96 : Diagramme de parité de la constante cinétique η calculée avec l'ajustement sur celle-ci (essais utilisés pour l'ajustement (points noirs) et essais de validation (points gris))

L'ajustement sur η donne des bons résultats. Une autre manière de les présenter est de tracer les valeurs expérimentales de η en fonction de v pour les différentes valeurs de I et de superposer les courbes correspondantes calculées avec a et n . La Figure 97 montre ces courbes.

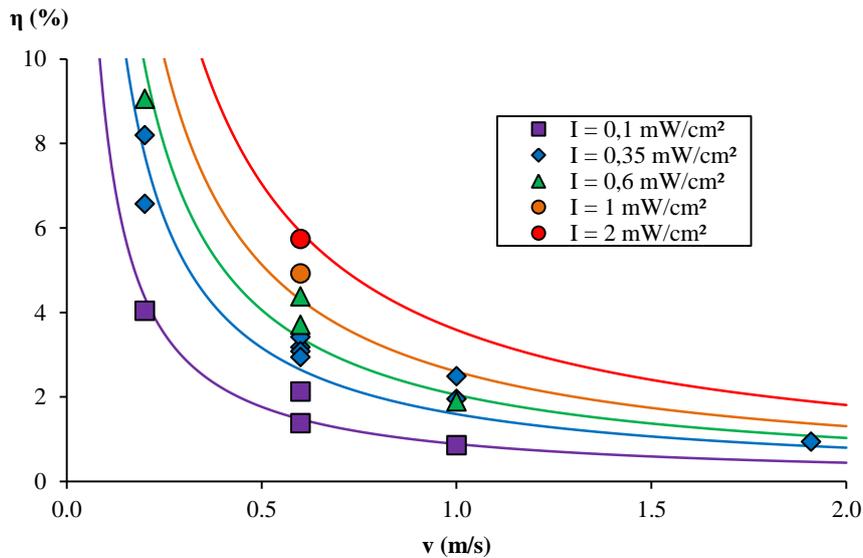


Figure 97 : Variation de η avec la vitesse d'écoulement et l'intensité lumineuse. Valeurs expérimentales (points) et courbes paramétriques calculées d'après la loi de vitesse.

L'ajustement selon η a permis de déterminer des valeurs de a et n qui sont en accord avec la partie exponentielle des courbes. Pour que la loi de vitesse corresponde à l'ensemble des dégradations, un second ajustement est réalisé pour déterminer la valeur de B . Cet ajustement est effectué sur la vitesse initiale r_0 en imposant les valeurs de a et n déterminées. Il consiste donc à rechercher la valeur de B pour laquelle les valeurs de r_0 calculées avec l'Équation 79 et les valeurs de a et n issues de l'ajustement sur η soient les plus proches possibles des valeurs de r_0 déterminées à partir des courbes de dégradation. Le résultat de cet ajustement est présenté sur la Figure 98.

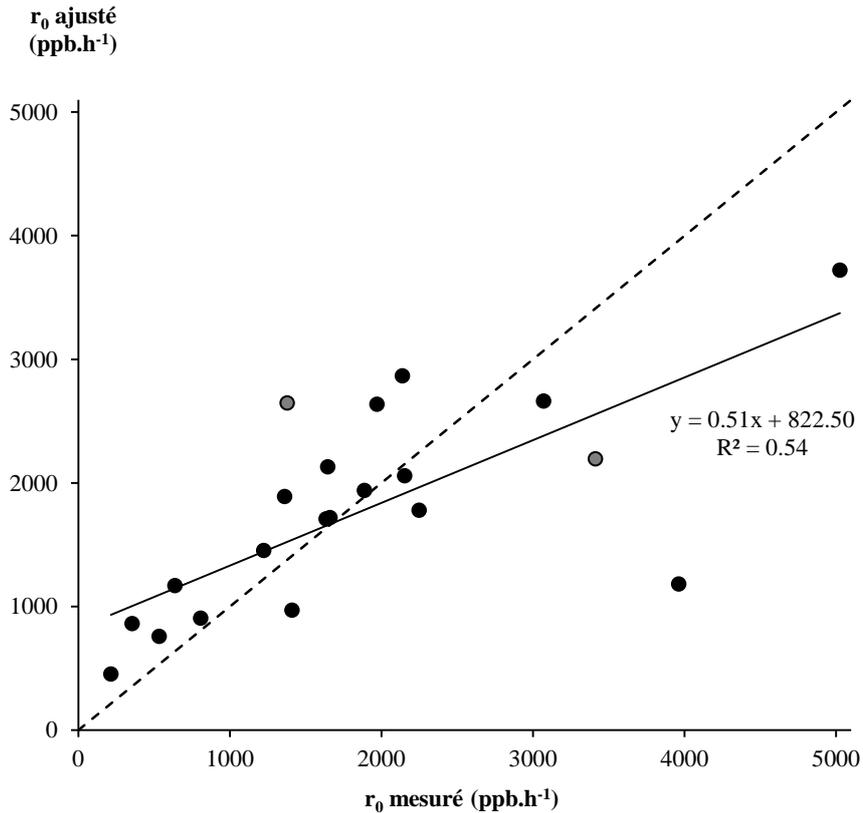


Figure 98 : Diagramme de parité de l'ajustement des vitesses de dégradation initiales avec la loi de vitesse en recherchant la valeur de B et en fixant a et n aux valeurs déterminées avec l'ajustement de η (essais utilisés pour l'ajustement (points noirs) et essais de validation (points gris))

L'ajustement de r_0 est de moindre qualité que celui de η . Cet écart est en partie dû aux variations aléatoires sur la détermination de B à partir des courbes de dégradation. Le coefficient de corrélation du diagramme de parité indique que l'ajustement en deux temps produit des valeurs de r_0 moins représentatives que l'ajustement opéré seulement sur r_0 pour déterminer a , n et B . Cependant, cette détermination des paramètres de la loi de vitesse est plus juste car elle permet de rendre compte à la fois de la vitesse initiale des dégradations et de la forme des courbes dans leur partie exponentielle. Les valeurs de a , n et B obtenues sont données dans le Tableau 28. La valeur de n obtenue n'est pas significativement différente de 0,5 qui est la valeur parfois proposée dans la littérature [7].

a (m/s)	$0,0264 \pm 0,0011$
n	$0,471 \pm 0,045$
B (ppb⁻¹)	$0,0016 \pm 0,0004$

Tableau 28 : Paramètres de la loi de vitesse obtenus par ajustement de η et de r_0 .

Afin de tester l'applicabilité des résultats obtenus, la loi de vitesse est utilisée pour simuler les dégradations réalisées. La Figure 99 montre les trois dégradations effectuées pour la condition (+0 +0 +0). Aux points expérimentaux sont superposées d'une part la courbe de l'ajustement de ces points par le modèle de Langmuir-Hinshelwood apparent et d'autre part la courbe de la simulation d'une dégradation dans ces conditions calculée avec la loi de vitesse. Ces deux courbes sont obtenues de manières très différentes. La première est un ajustement des points de ces trois essais. La seconde issue de la loi de vitesse qui a été déterminée en utilisant l'ensemble des dégradations. Elle est la solution à l'équation différentielle sur la concentration en fonction du temps formée par la loi de vitesse. On peut remarquer que la courbe simulée reproduit bien la courbe de dégradation car l'écart entre la courbe ajustée et la courbe simulée est comparable à l'écart entre les points expérimentaux entre eux et entre les points expérimentaux et la courbe ajustée.

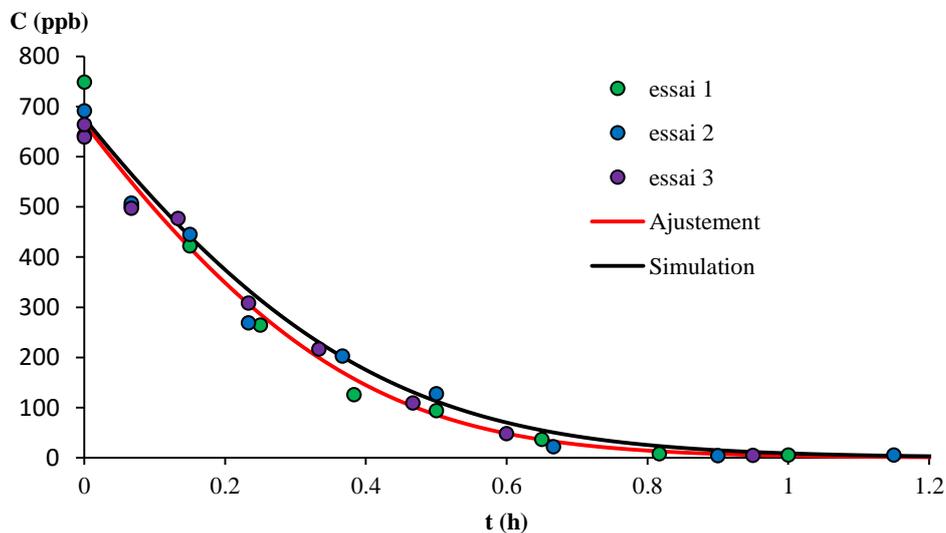


Figure 99 : Dégradations (+0 +0 +0) ajustées avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood apparent et simulées avec la loi de vitesse

La simulation des essais (+0 +0 +0) montre que la loi de vitesse permet de prédire la cinétique de dégradation pour ces conditions. Cependant, dans le cadre de la validation de cette loi de vitesse, il est préférable de tester aussi la loi de vitesse sur une dégradation qui n'a pas été utilisée pour la détermination de cette loi. La Figure 100 montre la courbe de dégradation du toluène réalisée pour comparer les géométries. Les points expérimentaux sont ajustés avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les paramètres cinétiques obtenus n'ont pas été utilisés pour la détermination de a , n et B de la loi de vitesse. La loi de vitesse est ensuite utilisée pour simuler cette dégradation. Les courbes ajustée et simulée sont proches et sont cohérentes avec les points expérimentaux. La loi de vitesse est donc prédictive pour un ensemble de conditions qui n'a pas été utilisé pour l'établissement de cette loi.

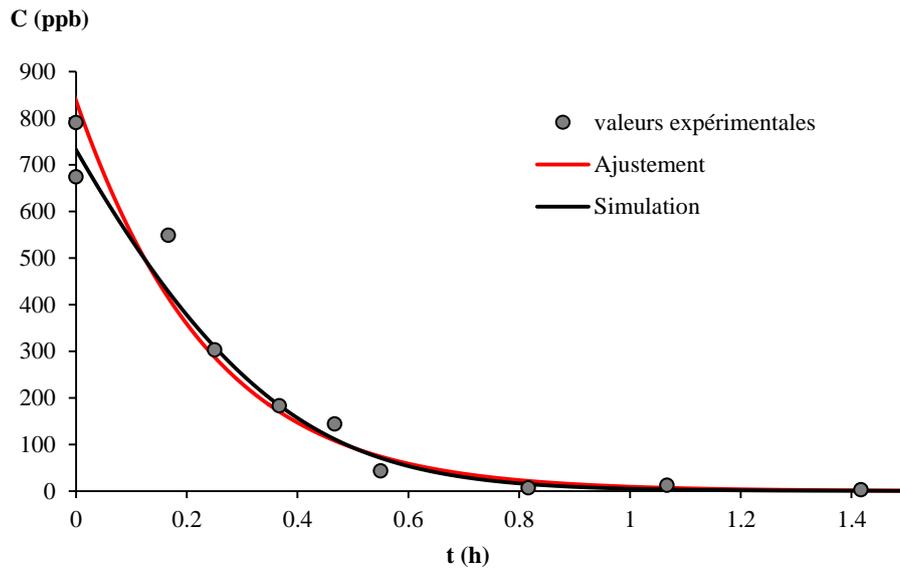


Figure 100 : Dégradation du toluène utilisée pour la comparaison des géométries du média, ajustée avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood apparent et simulée avec la loi de vitesse

La loi de vitesse permet donc pour une intensité, une vitesse d'écoulement et une concentration initiale données de prévoir l'évolution de la concentration en polluant dans le système de traitement. Elle peut notamment être utilisée pour déterminer au bout de combien de temps la concentration aura diminué d'un certain pourcentage ou deviendra inférieure à un certain seuil.

V.4.4 Conclusion sur l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de l'oxydation photocatalytique

Dans cette partie, la cinétique de dégradation du toluène dans le réacteur dynamique a été étudiée en fonction des conditions opératoires. Le but était d'une part d'écrire une loi de vitesse rendant compte de la dépendance de la vitesse de dégradation avec les paramètres opératoires, et d'autre part d'utiliser cette dépendance pour mettre en évidence des phénomènes physiques et leur impact sur la cinétique. En particulier, l'un des objectifs était de mettre en évidence l'effet du temps de contact sur la vitesse de dégradation.

Une approche semi-empirique a été utilisée. Dans un premier temps, les courbes de dégradations ont été analysées. Il a été mis en évidence que la cinétique des dégradations correspond à un modèle de Langmuir-Hinshelwood apparent. Des constantes cinétiques ont donc été déterminées pour chaque essai. Les variations de ces paramètres cinétiques avec les paramètres opératoires ont été étudiées en utilisant un traitement statistique. Les résultats de ce traitement ont permis de proposer la forme de la loi de vitesse. Les paramètres de cette loi ont enfin été calculés par ajustement des paramètres cinétiques avec cette loi.

La loi de vitesse est une équation différentielle de la concentration au cours du temps pour une intensité lumineuse et une vitesse d'écoulement donnée. Cette loi de vitesse peut être utilisée pour évaluer la performance du traitement photocatalytique en fonction des réglages du système. Les principales informations que l'on peut retenir de cette étude sont les suivants :

- Les dégradations suivent une cinétique apparente qui correspond au modèle de Langmuir-Hinshelwood. Elles ne sont donc pas décrites par une seule constante cinétique. Au moins deux constantes sont nécessaires. Celles-ci peuvent être la vitesse de dégradation initiale et la constante qui caractérise la cinétique d'ordre un en fin de dégradation.
- Les cinétiques de dégradation du toluène ne sont pas d'ordre un. La constante cinétique B permet de caractériser le fait que la cinétique de dégradation soit plus ou moins éloignée de la cinétique d'ordre un. Cette constante varie d'une dégradation à l'autre, mais ne dépend pas des paramètres opératoires.
- L'influence du temps de contact sur la cinétique a été mise en évidence par le calcul du taux d'abattement. Ce phénomène se superpose à l'effet de l'augmentation de la fréquence de traversée du média photocatalytique quand la vitesse d'écoulement augmente. Dans les conditions testées, le taux d'abattement par tour est faible. Globalement, il en résulte que la cinétique de dégradation dépend peu de la vitesse d'écoulement dans le réacteur. Dans un système de traitement à un seul passage, l'effet de la fréquence de traversée n'existe pas. Dans ce cas, la vitesse d'écoulement aura une forte influence sur l'efficacité du traitement photocatalytique.

Dans cette partie, la cinétique de l'oxydation photocatalytique du toluène dans le réacteur dynamique a été étudiée. Pour se rapprocher des conditions réelles du traitement de l'air intérieur, des dégradations de mélanges de COV sont ensuite réalisées, afin de déterminer comment varie la cinétique en mélange par rapport à celle du toluène seul qui a été bien caractérisée dans cette partie. La formation d'intermédiaires et la minéralisation seront également étudiées en mélange.

V.5 Traitement d'un mélange de COV en conditions réalistes

Trois traitements photocatalytiques de mélanges de COV sont réalisés avec le réacteur dynamique. Le but de ces essais est d'étudier l'oxydation photocatalytique de COV en se rapprochant des conditions réelles, notamment par le type de réacteur et le traitement de plusieurs COV simultanément. En effet, dans les parties précédentes de ce travail, des dégradations ont été effectuées soit en mélange soit dans un réacteur dynamique. Elles ont permis d'une part d'étudier la cinétique de dégradation en mélange dans un réacteur plus adapté pour observer ces phénomènes, et d'autre part d'étudier les particularités du réacteur

dynamique liées à la cinétique de dégradation. Les essais en mélange dans le réacteur dynamique permettent d'observer ces effets simultanément.

Lors de ces essais, la formation d'intermédiaires et la minéralisation sont étudiés. Il est choisi de s'intéresser à ces aspects uniquement dans cette partie car il s'agit des manipulations effectuées dans les conditions les plus réalistes.

Les COV traités lors de ces manipulations sont les mêmes que dans le reste de ce travail. Une première dégradation est menée pour un mélange de quatre COV : l'acétaldéhyde, l'acide acétique, le toluène et le décane. Les deux autres essais sont effectués avec ces quatre COV et le formaldéhyde. Les deux essais à cinq COV ont été effectués en injectant les mêmes quantités de chaque COV. Cette reproduction sert alors à compléter les courbes et à évaluer la reproductibilité des essais.

V.5.1 Cinétique de dégradation

La Figure 101 montre l'évolution des concentrations des COV lors des trois essais. Pour le toluène, la courbe de la dégradation de ce COV seul sous la même intensité lumineuse et le même débit est superposée aux trois autres. Malgré la dispersion des points, les profils de dégradation du toluène indiquent une dégradation plus lente en mélange que pour la dégradation du toluène seul. La qualité des courbes ne permet pas d'analyse plus poussée des cinétiques. Pour l'acide acétique, les concentrations sont données en unités arbitraires, car ce COV n'a pas pu être étalonné. Les mesures effectuées donnent peu de points et des valeurs assez dispersées. Il semblerait que la tendance du profil de dégradation de l'acide acétique lors du second traitement à cinq COV indique une cinétique proche de celle du toluène lors de cet essai. Le décane donne des courbes de meilleure qualité. Les deux essais à cinq COV sont assez reproductibles pour ce COV. Il ne semble pas y avoir de différences notables entre la cinétique de dégradation du décane en présence de trois autres ou quatre autres COV. Les courbes de dégradation de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde sont peu reproductibles. Les deux premiers essais semblent indiquer une augmentation de la concentration en acétaldéhyde en début de dégradation. Elle peut être due à la formation d'acétaldéhyde par oxydation photocatalytique du décane et du toluène. Le formaldéhyde montre la même tendance. Pour l'essai à quatre COV, le formaldéhyde n'a pas été introduit dans le réacteur. La courbe d'évolution de sa concentration semble montrer une augmentation puis une diminution qui peut être due à la formation de formaldéhyde lors de l'oxydation photocatalytique des autres COV, et à sa dégradation.

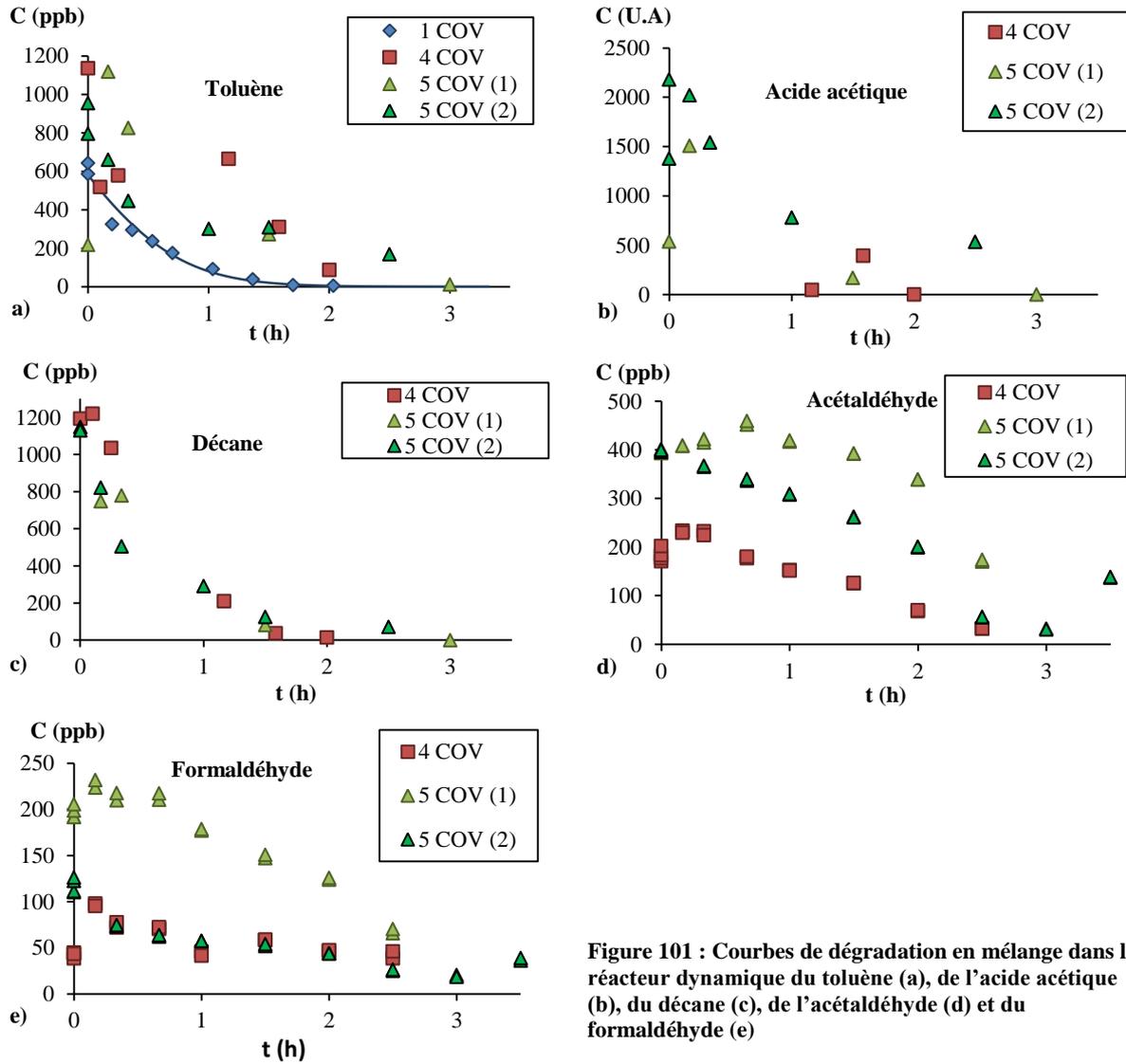


Figure 101 : Courbes de dégradation en mélange dans le réacteur dynamique du toluène (a), de l'acide acétique (b), du décane (c), de l'acétaldéhyde (d) et du formaldéhyde (e)

V.5.2 Intermédiaire réactionnels

La phase gazeuse a été analysée durant les trois essais pour identifier et quantifier des COV non introduits dans le réacteur. La Figure 102 montre l'évolution de la concentration en cinq COV détectés. Quatre de ces COV sont des alcanes ayant de huit à dix atomes de carbone. Sur au moins deux des trois essais, les concentrations les plus élevées se trouvent avant le début de la dégradation. Il s'agit donc probablement d'impuretés présentes au début de la réaction et dégradées en même temps que les autres COV. Ces molécules sont peut-être présentes dans le décane liquide utilisé pour la génération. Le benzaldéhyde est un intermédiaire couramment observé durant l'oxydation photocatalytique du toluène [8,9]. Dans ces essais, il ne présente pas un profil différent des quatre alcanes détectés. Le benzaldéhyde formé peut provenir d'une contamination du toluène. Il peut également être simultanément formé et dégradé durant la réaction, et ainsi avoir un profil de concentration peu identifiable. Les essais réalisés n'ont donc pas permis de détecter les intermédiaires réactionnels. Il est possible que les conditions de prélèvement sur cartouche d'adsorbant soient inadaptées au piégeage des composés intermédiaires.

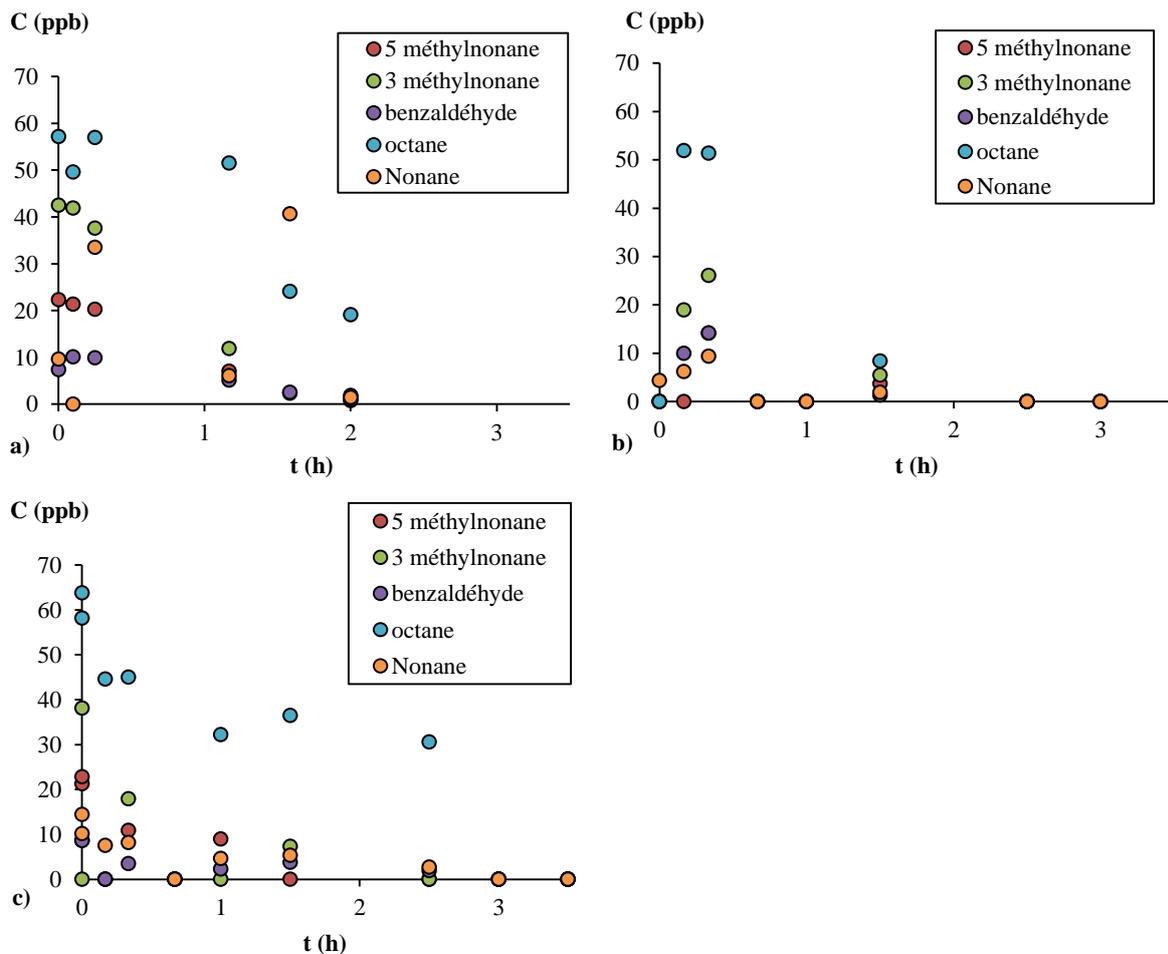


Figure 102 : Autres COV détectés en phase gazeuse durant les dégradations en mélange (dégradation à 4 COV (a), première (b) et seconde (c) dégradation à cinq COV)

V.5.3 Minéralisation

Un autre moyen de déterminer si les COV dégradés forment une quantité importante d'intermédiaires est d'étudier la minéralisation. Il s'agit de mesurer la concentration en CO_2 au cours des dégradations et de comparer la quantité produite à la quantité qui serait produite par l'oxydation complète des COV introduits. La Figure 103 montre l'évolution de la concentration en CO_2 lors de l'essai à quatre COV et lors du second essai à cinq COV. On peut remarquer que lors de la dégradation à quatre COV, la concentration en CO_2 augmente plus lentement que lors de la dégradation à cinq COV. De plus, lors de l'essai à quatre COV, la concentration en CO_2 n'augmente qu'après une demi-heure, contrairement à celui à cinq COV où l'augmentation de la concentration en CO_2 a lieu dès le début de la dégradation. Cette différence peut être expliquée par la présence du formaldéhyde. En effet, dans la dégradation à cinq COV, le formaldéhyde présent en début de traitement forme rapidement du CO_2 . En revanche, durant la dégradation à quatre COV, il n'y a pas de formaldéhyde en début de réaction. La latence à la formation de CO_2 peut donc être due au temps nécessaire pour former du formaldéhyde, qui se dégrade ensuite en CO_2 . Cette hypothèse est appuyée par les courbes de dégradation des COV. En effet, sur la Figure 101, la concentration en formaldéhyde augmente durant la première demi-heure de réaction et diminue ensuite.

Pour les dégradations de quatre et cinq COV, les concentrations en CO_2 en fin de réaction sont respectivement de 33 ppm et 35 ppm. Les concentrations générées sont théoriquement de 1 ppm de chacun des COV pour les deux manipulations. Les concentrations en CO_2 formé dans le cas d'une minéralisation complète de ces mélanges sont donc de 21 ppm et 22 ppm. On peut donc supposer que la minéralisation est totale en fin de réaction. L'écart entre les concentrations en CO_2 mesurées et attendues peut être dû à une dérive de la réponse de l'analyseur CO_2 au cours de la dégradation.

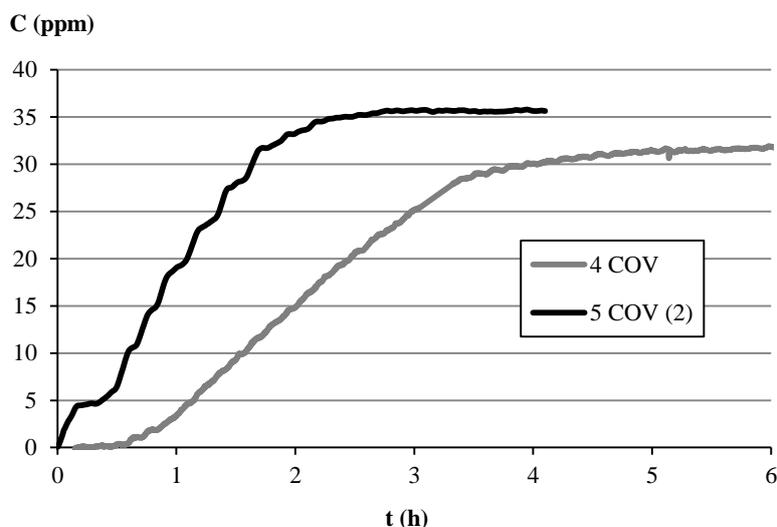


Figure 103 : Concentrations en CO_2 au cours de l'oxydation photocatalytique de mélanges de quatre et de cinq COV dans le réacteur dynamique

Pour mieux comparer les profils de disparition des COV primaires et de formation du CO₂ sont superposés. La Figure 104 montre l'évolution des concentrations des COV primaires rapportées aux concentrations initiales de chacun, ainsi que la concentration en CO₂ rapportée à la concentration lorsqu'un plateau est atteint. Ces graphiques confirment que pour la dégradation du mélange de quatre COV, les réactions ayant lieu pendant la première demi-heure sont l'oxydation photocatalytique du toluène et du décane en intermédiaires réactionnels, dont l'acétaldéhyde et le formaldéhyde. Ensuite, le décane et le toluène continuent d'être dégradés en intermédiaires, mais les intermédiaires sont à leur tour dégradés en CO₂. Durant la manipulation à cinq COV, la dégradation des COV primaires et secondaires a lieu en même temps car une partie des intermédiaires sont présents parmi les COV primaires.

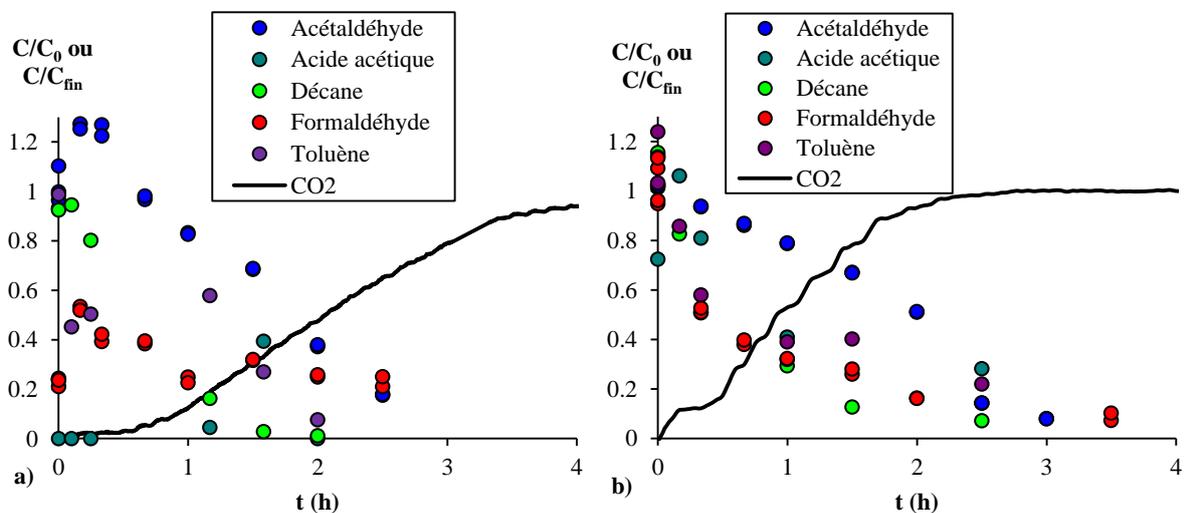


Figure 104 : Concentrations en COV primaires rapportées aux concentrations initiales, et concentration en CO₂ rapportée à la concentration finale (dégradation des mélanges de quatre (a) et cinq (b) COV)

V.5.4 Conclusion sur l'oxydation photocatalytique en mélange

L'oxydation photocatalytique des COV en mélange dans le réacteur dynamique a permis d'étudier la cinétique de dégradation et la minéralisation des COV traités. Les courbes de concentration des COV primaires et secondaires n'ont pas pu donner lieu à des analyses poussées. Cependant, plusieurs informations ont été obtenues. D'abord, il a été observé que la dégradation du toluène est plus lente en présence d'autres COV. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus lors de l'oxydation photocatalytique du mélange dans le réacteur fermé agité. Ensuite, il a été montré que l'oxydation photocatalytique des COV en mélange est complète. Enfin, il a été mis en évidence que la minéralisation est plus rapide si les COV traités sont des molécules courtes partiellement oxydées.

V.6 Conclusion du chapitre V

Dans ce chapitre, il a été montré comment les conditions de fonctionnement et d'alimentation ont un impact sur les performances du système de traitement photocatalytique. Ces résultats permettent d'une part de prévoir comment les performances d'un système de traitement seront dégradées lors du traitement d'un air réel par rapport aux performances évaluées dans des conditions plus contrôlées, et d'autre part de déterminer des moyens pour améliorer l'efficacité du système de traitement.

La première partie de ce chapitre a mis en évidence le fait que l'efficacité du traitement photocatalytique est supérieure avec un média disposé sous forme de plis, plutôt que sous forme d'un plan perpendiculaire à l'écoulement. Cet effet est imputé à l'augmentation du temps de contact entre l'air et le photocatalyseur lors de chaque traversée du média. Dans la perspective de l'optimisation du procédé, il est donc plus intéressant d'utiliser le média dans une configuration qui augmente le contact entre l'air et la surface active. Dans la perspective de la compréhension des phénomènes qui influencent les performances du système, cette partie met en évidence l'effet du temps de contact, ce qui ne pouvait être directement observé en faisant varier le débit.

La deuxième partie de ce chapitre a permis d'établir une loi de vitesse qui décrit la cinétique apparente de la dégradation du toluène et l'effet de l'intensité lumineuse, du débit et de la concentration sur celle-ci. Cette loi de vitesse est en partie basée sur des phénomènes physiques. En particulier, elle intègre l'effet du temps de contact mis en évidence dans la partie précédente. Cette loi de vitesse permet de dire que la rapidité de la dégradation augmente avec l'intensité lumineuse. Cependant, comme cette augmentation n'est pas linéaire, l'augmentation de l'efficacité devient moins rentable pour les valeurs élevées. Pour les intensités lumineuses utilisées, le débit n'a globalement pas d'effet sur la vitesse de dégradation, car les deux effets liés au débit se compensent. La loi de vitesse prédit cependant une amélioration de l'efficacité avec le débit pour les situations où l'efficacité à chaque traversée devient élevée.

La troisième partie a permis d'étudier l'oxydation photocatalytique de mélanges de COV dans un réacteur dynamique. Un ralentissement de la cinétique par rapport au traitement individuel des COV a été constaté. La minéralisation du mélange a également été étudiée dans cette partie. Selon la composition du mélange traité, l'élimination des COV primaires et la formation de CO₂ à partir des intermédiaires peuvent être simultanées ou légèrement décalés. Dans ce dernier cas, les COV primaires sont d'abord convertis en intermédiaires sans formation de CO₂, puis les intermédiaires sont à leur tour convertis en CO₂.

Références du chapitre V

- [1] O. Debono, Oxydation photocatalytique de composés organiques volatils et suivi de leurs intermédiaires réactionnels : mise en oeuvre de réacteurs fermés statique et dynamique à des concentrations typiques de l'air intérieur, Nantes Angers Le Mans, Ecole doctorale Sciences Pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture, 2011.
- [2] A. Maudhuit, Purification de l'air intérieur - Elimination des micro-polluants par procédé photocatalytique, Université de Nantes, 2010.
- [3] C. Raillard, A. Maudhuit, V. Hequet, L. Le Coq, J. Sablayrolles, L. Molins, Use of Experimental Designs to Establish a Kinetic Law for a Gas Phase Photocatalytic Process, *Int. J. Chem. React. Eng.* (2014) 1–10.
- [4] H., A. T., Destailats, H., Sullivan, D. P. and Fisk, W. J. T, Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications, *Indoor Air.* (2007) 305–316.
- [5] N. Quici, M.L. Vera, H. Choi, G.L. Puma, D.D. Dionysiou, M.I. Litter, et al., Effect of key parameters on the photocatalytic oxidation of toluene at low concentrations in air under 254 + 185 nm UV irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 95 (2010) 312–319. doi:10.1016/j.apcatb.2010.01.009.
- [6] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, *Catal. Today.* 24 (1995) 157–164.
- [7] Y.Z. Jinhan Mo, Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review, *Atmos. Environ.* (2009) 2229–2246.
- [8] V. Augugliaro, S. Coluccia, V. Loddo, L. Marchese, G. Martra, L. Palmisano, et al., Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation, *Appl. Catal. B Environ.* 20 (1999) 15–27.
- [9] O. Debono, F. Thevenet, P. Gravejat, V. Hequet, C. Raillard, L. Lecoq, et al., Toluene photocatalytic oxidation at ppbv levels: Kinetic investigation and carbon balance determination, *Appl. Catal. B Environ.* 106 (2011) 600–608.

Conclusion générale

Les COV constituent l'une des familles de polluants qui affectent la qualité de l'air intérieur. L'oxydation photocatalytique des COV est l'un des moyens de traitement envisagés pour améliorer la qualité de l'air intérieur. Malgré la commercialisation déjà effective de ce procédé, plusieurs questions doivent trouver des réponses. Ces questions concernent notamment la sensibilité des performances du procédé aux conditions de la dégradation telles que la diversité des polluants de l'air à traiter et les paramètres procédé du système utilisé. En effet, les COV sont dégradés plus lentement lorsqu'ils sont en mélange que lorsqu'ils sont traités seuls. Cet effet du mélange est généralement imputé à la compétition d'adsorption des COV sur le photocatalyseur. Parmi les paramètres procédés, certains sont liés au contact entre l'air et le photocatalyseur, notamment la vitesse d'écoulement de l'air. Les objectifs de ce travail étaient donc d'étudier d'une part l'adsorption des COV sur TiO_2 et le rôle que jouent les phénomènes d'adsorption dans la cinétique de dégradation des COV en mélange, et d'autre part l'effet du temps de contact entre l'air et le média photocatalytique sur la cinétique du traitement dans un réacteur dynamique, à travers l'influence de la géométrie du média, de la vitesse d'écoulement de l'air, de l'intensité lumineuse et de la concentration initiale des COV sur la vitesse de dégradation. Cinq COV ont été choisis pour l'ensemble de ce travail : le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acide acétique, le toluène et le décane. Ces molécules ont été sélectionnées en fonction de leur présence dans l'air intérieur ou parmi les intermédiaires réactionnels les plus courants de l'oxydation photocatalytique des COV, ainsi que pour représenter des familles de COV susceptibles de présenter des comportements variés en présence d'eau.

L'adsorption individuelle des cinq COV sur TiO_2 a été caractérisée qualitativement et quantitativement en conditions sèche et humide. Pour cela, un dispositif expérimental dédié a été mis en place. Des méthodes adaptées à l'étude de l'adsorption ont été utilisées : la courbe de percée, la désorption à température ambiante (RTD) et la désorption à température programmée (TPD). Ces méthodes ont été améliorées dans leur mise en œuvre (percées multiples), ainsi que dans le traitement des données qu'elles fournissent (ajustement des isothermes, exploitation des TPD). Ces développements novateurs se sont révélés efficaces pour obtenir des informations qualitatives et quantitatives. Différents modes d'adsorption ont été observés pour chaque COV en condition sèche. Les paramètres d'adsorption q_m et K correspondant à ces modes ont été déterminés. En condition humide, il a été observé que le toluène et le décane s'adsorbent en quantités très faibles, du fait de la compétition avec l'eau. L'acétaldéhyde et l'acide acétique présentent individuellement des comportements d'adsorption en condition humide non prévus par le modèle classique d'adsorption compétitive eau-COV. De nouveaux modèles ont été proposés pour expliquer les comportements observés. Ces modèles permettent d'expliquer les comportements observés. Ce sont des évolutions du modèle classique, auquel des phénomènes particuliers à l'adsorption de ces deux COV ont été ajoutés. Dans le cas de l'acétaldéhyde, le nouveau modèle implique une interaction entre l'eau et l'acétaldéhyde adsorbés, afin d'expliquer que q_m est plus faible en condition humide qu'en condition sèche. Dans le cas de l'acide acétique, une la réaction formant un groupement acétate à partir d'une molécule d'acide acétique

physisorbée est ajoutée au modèle classique pour expliquer la présence d'acide acétique irréversiblement adsorbée, ainsi que les valeurs de K proches pour les fractions réversiblement et irréversiblement adsorbées en condition humide. Ces évolutions du modèle montrent que l'adsorption de ces deux COV en condition humide ne peut être modélisée par le modèle classique. Il est envisageable que ces comportements particuliers affectent l'oxydation photocatalytique de ces COV seuls et en mélange. L'adsorption compétitive de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique a été étudiée en condition humide. Cette condition a été choisie pour correspondre à l'hygrométrie des oxydations photocatalytiques réalisées. Les quantités adsorbées en mélange sont cohérentes avec les données d'adsorption individuelles de ces COV. Elle montre que la connaissance de l'adsorption individuelle des COV permet de prédire leur comportement en mélange. Pour cela, l'adsorption de chacun des COV doit être caractérisée en s'intéressant aux modes et aux mécanismes d'adsorption particuliers à chaque COV. Les résultats obtenus sur l'adsorption individuelle et en mélange de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique, ainsi que leurs interprétations, ont donné lieu à la rédaction d'un article intitulé « Acetaldehyde and acetic acid adsorption on TiO_2 under dry and humid conditions » et publié dans le *Chemical Engineering Journal*.

La dégradation des COV seuls et en mélange a été effectuée pour étudier l'effet du mélange sur la cinétique. Celle-ci est effectivement plus lente en mélange que lors du traitement individuel. Ceci a été observé à la fois dans le réacteur fermé agité et dans le réacteur dynamique. Le ralentissement des cinétiques a été relié aux propriétés d'adsorption des COV. La modélisation des courbes de dégradation en mélange a montré que les données d'adsorption permettent d'expliquer les variations de vitesse de dégradation constatées entre les dégradations des COV seuls et en mélange. Cependant, si une partie des COV traités sont également des intermédiaires de l'oxydation photocatalytique, le ralentissement des cinétiques est également causé par la formation de ces molécules. L'objectif qui concerne l'étude de l'effet de mélange sur la cinétique a donc été atteint.

Pour étudier l'influence du temps de contact entre l'air et le photocatalyseur, les effets d'un changement de géométrie et d'un changement de la vitesse d'écoulement ont été étudiés. Les cinétiques de deux dégradations réalisées avec le même débit et deux géométries du photocatalyseur différentes ont été comparées. La géométrie plissée permet une dégradation plus rapide que la géométrie plane. Cette différence peut être la conséquence de deux effets : la modification du champ de vitesse de l'air autour du média photocatalytique, ainsi que la position du média photocatalytique par rapport aux lignes de courants, qu'elles soient déviées ou non par le média. Dans le cas étudié, du fait de la porosité du média, il est très probable que les lignes de courant soient peu déviées et que le changement de géométrie induise uniquement à une augmentation de la longueur de contact liée à l'angle entre le média et la direction de l'écoulement.

L'influence de l'intensité lumineuse, de la vitesse d'écoulement et de la concentration initiale des COV a également été étudiée. Des dégradations ont été effectuées pour des valeurs

différentes de ces trois paramètres en utilisant un plan d'expérience de type Box-Behnken. La comparaison des cinétiques de dégradation a permis d'étudier le rôle de chacun. L'intensité lumineuse agit sur la vitesse de dégradation selon une loi de puissance, comme cela est habituellement indiqué dans la littérature. La vitesse de dégradation dépend de la concentration initiale en suivant un modèle de Langmuir-Hinshelwood apparent. Pour une géométrie donnée, la vitesse débitante imposée a peu d'effet sur la vitesse de dégradation. Toutefois, il a été montré que cette absence apparente d'influence de la vitesse débitante est liée au fonctionnement du réacteur en multi-passages. Un réacteur à simple passage aurait une efficacité de traitement qui diminuerait avec l'augmentation du débit, du fait de la diminution du temps de contact entre l'air et le photocatalyseur. Ceci est cohérent avec l'influence de la géométrie du média. Les effets de l'intensité lumineuse, du débit et de la concentration ont été utilisés pour établir une loi de vitesse du réacteur dynamique. Pour ceci, les courbes cinétiques ont été étudiées pour déterminer les constantes cinétiques pertinentes pour les décrire. La dépendance de chacun des paramètres cinétiques avec les trois paramètres opératoires a été analysée. Cette analyse a permis d'écrire une loi de vitesse en établissant l'équation de chacun des paramètres cinétiques en fonction des paramètres opératoires, puis de la vitesse de dégradation en fonction aussi des paramètres opératoires. Cette loi permet une bonne modélisation de l'effet des paramètres opératoires, et permet de simuler une dégradation réalisée avec des valeurs des paramètres opératoires proches de celles utilisées lors de cette étude.

Les résultats obtenus répondent aux objectifs de la thèse. Ils permettent de mieux comprendre les phénomènes ayant lieu lors du traitement d'un mélange de COV dans un réacteur dynamique et comment ces phénomènes influencent les performances du système de traitement. Ceci permet d'une part de pouvoir prévoir comment un système sera affecté par les variations des paramètres procédés et de la composition de l'air, et d'autre part de proposer des voies d'amélioration du procédé.

L'étude de l'adsorption des COV sur TiO_2 fournit des données à la fois qualitatives et quantitatives. Une partie de ces données reste inaccessible, en particulier en condition humide. L'adsorption du décane et du toluène n'a pas pu être caractérisée avec le dispositif à disposition. L'adsorption de l'acétaldéhyde et de l'acide acétique ont montré des comportements inattendus. Des modèles ont été proposés pour les expliquer. Ces modèles pourraient être améliorés en réalisant des adsorptions sous différentes humidités relatives, par exemple. Des analyses spectroscopiques de la phase adsorbée permettraient également de compléter ces modèles en identifiant les espèces adsorbées, ainsi que la répartition des quantités d'eau et de COV en fonction des concentrations en COV et de l'humidité. La présence de plusieurs COV diminue la vitesse de dégradation. Pour cinq COV, l'effet du mélange n'est pas sensible aux concentrations de l'air intérieur. Cependant, l'air intérieur contient un grand nombre de polluants. Ce nombre pourrait être suffisant pour avoir un effet négatif sur le traitement. La vitesse de dégradation pourrait alors être plus faible que dans les travaux qui évaluent l'efficacité de l'oxydation photocatalytique avec un seul COV.

Dans un réacteur multi-passage où le taux d'abattement est faible à chaque traversée, la vitesse d'écoulement a peu d'influence. Dans un réacteur simple-passage, l'efficacité diminuerait quand la vitesse d'écoulement augmente, du fait du temps de contact. Le contact est aussi modifié lors d'un changement de géométrie. L'amélioration du contact entre l'air et le photocatalyseur est donc un bon moyen d'augmenter l'efficacité du traitement en limitant la consommation énergétique. Cette amélioration peut passer par l'optimisation de la géométrie du média. Dans cette perspective, d'autres géométries pourraient être testées. En particulier, des dégradations avec une géométrie plissée présentant des caractéristiques géométriques différentes permettraient peut-être de mieux comprendre le lien entre la géométrie et la longueur et la durée de contact. Des simulations numériques de l'écoulement à travers les différentes géométries permettraient également une meilleure compréhension. L'effet du mélange a été bien caractérisé et relié aux phénomènes d'adsorption des COV dans le réacteur statique. Peu de dégradations en mélange ont pu être menées dans le réacteur dynamique pour déterminer si les effets mis en évidence en réacteur statiques sont transposables dans le réacteur dynamique. Des dégradations supplémentaires pourraient permettre de mieux connaître l'influence des effets de mélange dans un réacteur plus proches de système de traitement de l'air réels.

Liste des figures

Figure 1 : Etapes des réactions de catalyse hétérogène.....	20
Figure 2 : Mécanismes de l'oxydation photocatalytique des COV gazeux par un semi-conducteur	22
Figure 3 : Réacteur photocatalytique agité à alimentation discontinue d'après Raillard et al. [35]	23
Figure 4 : Réacteur à alimentation continue et à géométrie plane, d'après Hay et al. [38]	24
Figure 5 : Réacteur à alimentation continue et à géométrie annulaire, d'après Assadi et al. [39]	24
Figure 6 : Réacteur à alimentation continue et à photocatalyseur déposé sur un monolithe, d'après Avila et al. [40].....	25
Figure 7 : Réacteur multi-passage d'après Moulis et al. [46]	26
Figure 8 : Influence de la concentration en dioxygène sur l'efficacité de l'oxydation photocatalytique du formaldéhyde, d'après Liang et al. [36]	32
Figure 9 : Concentrations en éthanol (étoiles), acétaldéhyde (cercles) et propanone (carrés) lors de l'injection d'éthanol 25 minutes (ligne verticale en pointillés) après le début de l'oxydation photocatalytique de la propanone, d'après Zorn et al. [67]	33
Figure 10 : Comparaison des ajustements d'une isotherme avec le modèle de Langmuir avec le calcul par les inverses et le calcul direct	44
Figure 11 : Adsorption et réactions de l'acétaldéhyde sur TiO ₂ d'après [89].....	47
Figure 12 : Dispositif expérimental développé et validé à l'Ecole des Mines de Douai pour les études de l'adsorption des COV sur TiO ₂ P25, sous 0% et 50% d'humidité relative.....	61
Figure 13 : Courbe d'interpolation de la pression saturante en décane en fonction de la température, d'après [1]	65
Figure 14 : Schéma d'utilisation des vannes 3 voies et 4 voies	67
Figure 15 : Réacteur d'adsorption.....	69
Figure 16 : Schéma de principe du spectromètre de masse SIFT, avec les ions formés dans le cas de l'ionisation avec le précurseur H ₃ O ⁺	71
Figure 17 : Carte de contrôle du spectromètre de masse SIFT pour le toluène mesuré avec la masse 93 et le précurseur H ₃ O ⁺	76
Figure 18 : Détermination de la limite de détection du SIFT-MS par la méthode 1 sous 0 % d'humidité relative: moyennes et écarts-types de la concentration affichée en <i>Sample</i> et en <i>Background</i> pour cinq concentrations réelles analysées	77
Figure 19 : Spectres infrarouge et gammes de nombres d'onde utilisées pour la quantification de l'isopropanol (A), de l'acétone (B), de l'eau (C), du dioxyde et du monoxyde de carbone (D), de l'ozone (E) et du protoxyde d'azote (F), d'après [4]	79
Figure 20 : Courbes de mélange du bypass et du réacteur contenant un lit de SiC, obtenues avec du toluène sous un débit de 350 L/min	81
Figure 21 : Courbes de mélange lors de la réalisation d'un créneau de concentration en bypass	81
Figure 22 : Schéma des étapes de la séquence expérimentale utilisée pour l'étude de l'adsorption des COV sur TiO ₂ P25.....	84

Figure 23 : Ballon de préparation (à gauche) et réacteur d'adsorption (à droite) utilisés pour l'étude de l'adsorption des COV sur le média photocatalytique Ahlstrom.....	86
Figure 24 : Dispositif expérimental pour l'étude de l'oxydation photocatalytique sur TiO ₂ P25 de COV seuls et en mélange.....	88
Figure 25 : Réacteur de 120 L pour l'étude de l'oxydation photocatalytique sur TiO ₂ P25 de COV seuls et en mélange	90
Figure 26 : Réacteur utilisé pour l'étude de l'oxydation photocatalytique des COV sur le média photocatalytique	92
Figure 27 : Photographie du média photocatalytique.....	93
Figure 28 : Distribution du volume poreux du média photocatalytique	94
Figure 29 : Images du média photocatalytique en microscopie électronique à balayage d'après [6]	95
Figure 30 : Photographies du module photocatalytique à géométrie plissée vu du côté de l'entrée (photographie de gauche) et du côté de la sortie (photographie de droite).....	96
Figure 31 : Distribution calculée de l'intensité reçue par un pan de média photocatalytique .	97
Figure 32 : Comparaison entre les intensités calculées et mesurées en divers points du média photocatalytique	97
Figure 33 : Quantité de toluène irréversiblement adsorbée sur TiO ₂ P25, en fonction de la concentration imposée en toluène, sous 0% d'humidité relative	109
Figure 34 : Isotherme d'adsorption de la fraction réversiblement adsorbée du toluène sur TiO ₂ sous 0% d'humidité relative.....	110
Figure 35 : Désorption à température programmée (TPD) du toluène sur TiO ₂ , sous 0 % d'humidité relative	112
Figure 36 : Ajustement de l'évolution de la quantité adsorbée au cours de la TPD du toluène sur TiO ₂ sous 0 % d'humidité relative. Quantité calculée à partir de la concentration mesurée (pointillés) et du modèle (trait plein).....	113
Figure 37 : Représentation de l'adsorption du toluène sur TiO ₂ en condition humide.....	115
Figure 38 : Isothermes d'adsorption des fractions réversiblement (diamants) et irréversiblement (carrés) adsorbées du formaldéhyde sur TiO ₂ sous 0 % d'humidité relative	117
Figure 39 : TPD du formaldéhyde sur TiO ₂ P25, sous 0% d'humidité relative.....	118
Figure 40 : Ajustement de l'évolution de la quantité adsorbée au cours de la TPD du formaldéhyde sur TiO ₂ sous 0 % d'humidité relative (quantité calculée à partir de la concentration mesurée (pointillés) et du modèle (trait plein))	118
Figure 41 : Acétaldéhyde irréversiblement adsorbé sur TiO ₂ sous 0 % d'humidité relative .	120
Figure 42 : Evolution de la concentration et de la quantité adsorbée lors d'une percée multiple suivie d'une désorption à température ambiante pour l'acétaldéhyde sur TiO ₂ , sous 0% d'humidité relative.	121
Figure 43 : Isotherme d'adsorption de la fraction réversiblement adsorbée de l'acétaldéhyde sur TiO ₂ sous 0% d'humidité relative	122
Figure 44 : Désorption à température programmée (TPD) de l'acétaldéhyde sur TiO ₂ , sous 0 % d'humidité relative	123

Figure 45 : Ajustement de l'évolution de la quantité adsorbée au cours du premier pic la TPD de l'acétaldéhyde sur TiO ₂ sous 0 % d'humidité relative. Quantité calculée à partir de la concentration mesurée (pointillés) et du modèle (trait plein).....	124
Figure 46 : Ajustement de l'évolution de la quantité adsorbée au cours du second pic la TPD de l'acétaldéhyde sur TiO ₂ sous 0 % d'humidité relative. Quantité calculée à partir de la concentration mesurée (pointillés) et du modèle (trait plein).....	125
Figure 47 : Modes d'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO ₂ P25 sous 0 % d'humidité relative d'après [9,10]	126
Figure 48 Isotherme d'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO ₂ sous 50 % d'humidité relative	127
Figure 49 : Isothermes d'adsorption de la fraction réversiblement adsorbée de l'acétaldéhyde sur TiO ₂ sous 0 % d'humidité relative (diamants noirs) et sous 50 % d'humidité relative (diamants blanc)	128
Figure 50 : Réactions d'adsorption et de désorption considérées dans le nouveau modèle d'adsorption de l'acétaldéhyde en condition humide.....	131
Figure 51 : Isothermes d'adsorption de la quantité totale (disques) et de la fraction réversiblement adsorbée (losanges) de l'acide acétique sur TiO ₂ sous 0% d'humidité relative	135
Figure 52 : Désorption à température programmée (TPD) de l'acide acétique sur TiO ₂ , sous 0 % d'humidité relative	136
Figure 53 : Modes d'adsorption de l'acide acétique sur TiO ₂ P25 sous 0 % d'humidité relative, d'après [13,15]	137
Figure 54 : Ajustement de l'évolution de la quantité adsorbée au cours du second pic la TPD de l'acétaldéhyde sur TiO ₂ sous 0 % d'humidité relative. Quantité calculée à partir de la concentration mesurée (pointillés) et du modèle (trait plein).....	139
Figure 55 : Isothermes des fractions réversiblement adsorbée (diamants) et irréversiblement adsorbée (carrés) de l'acide acétique sur TiO ₂ , sous 50 % d'humidité relative.....	140
Figure 56 : Représentation schématique des modes d'adsorption de l'acide acétique sur TiO ₂ sous 50% d'humidité relative	142
Figure 57 : Quantité irréversiblement adsorbée en fonction de la quantité réversiblement adsorbée d'acide acétique sur TiO ₂ sous 50 % d'humidité relative.....	144
Figure 58 : Variation de la quantité de décane irréversiblement adsorbée sur TiO ₂ avec la concentration lors de trois séquences de percées simples sous 0 % d'humidité relative	146
Figure 59 : Isotherme d'adsorption de la fraction réversiblement adsorbée du décane sur TiO ₂ , sous 0% d'humidité relative ajustée avec le modèle BET	148
Figure 60 : Courbe de la TPD du décane sur TiO ₂ sous 0 % d'humidité relative.....	149
Figure 61 : Ajustement de l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la température durant la TPD. Quantité calculée (pointillés) et quantité simulée (trait plein)	150
Figure 62 : Isotherme d'adsorption de la quantité totale adsorbée du décane sur TiO ₂ , sous 0% d'humidité relative, ajustée avec le modèle BET.....	150
Figure 63 : Quantités d'acétaldéhyde (a) et d'acide acétique réversiblement (b) et irréversiblement (c) adsorbées sur TiO ₂ sous 50 % d'humidité relative en absence (points blancs obtenus lors des adsorptions individuelles et points gris qui représentent les quantités	

d'acétaldéhyde adsorbées lors de la première étape) et en présence (points noirs) de l'autre COV (l'acide acétique pour l'isotherme d'adsorption de l'acétaldéhyde et vis-versa)	160
Figure 64 : Quantités d'acétaldéhyde (a) et d'acide acétique réversiblement (b) et irréversiblement (c) adsorbées sur TiO ₂ sous 50 % d'humidité relative, en absence d'autre COV (points blancs et gris) et en présence de 33 ppm d'acide acétique (points noirs) et de 43 ppm (points bleus) et 84 ppm d'acétaldéhyde (points verts), accompagnées des isothermes obtenues pour les adsorptions individuelles des COV (traits pleins) et calculées à partir des paramètres de ces dernières et du modèle de compétition d'adsorption (traits pointillés).....	162
Figure 65 : Profils temporel des concentrations en COV en fonction du temps lors de leur traitement individuel : mesures avec l'ajustement des points expérimentaux par une courbe exponentielle pour l'acétaldéhyde (a), l'acide acétique (b), le décane (c), le formaldéhyde (d) et le toluène (e), dans le réacteur fermé agité.....	164
Figure 66 : Profils temporel des logarithmes népériens des concentrations en COV en fonction du temps lors de leur traitement individuel : mesures avec l'ajustement des points expérimentaux par une droite pour l'acétaldéhyde (a), l'acide acétique (b), le décane (c), le formaldéhyde (d) et le toluène (e) , dans le réacteur fermé agité.....	165
Figure 67 : Constantes cinétiques apparentes de premier ordre des COV traités séparément dans le réacteur fermé agité et incertitudes associées aux régressions ayant fourni ces résultats, pour cette étude et lors des travaux d'Olivier Debono [4,6] effectués avec le même réacteur et dans les mêmes conditions	166
Figure 68 : Profils temporels de dégradation de l'acétaldéhyde (a), de l'acide acétique (b), du décane (c), du formaldéhyde (d) et du toluène (e) lors de leurs traitements individuels (symboles vides) et en mélange (symboles colorés), dans le réacteur fermé agité	167
Figure 69 : Evolution de la vitesse de dégradation du COV en fonction de sa concentration : acétaldéhyde (a), acide acétique (b), décane (c), formaldéhyde (d) et toluène (e) lors de leurs traitements individuels (points blancs) et en mélange (points de couleur), dans le réacteur fermé agité.....	170
Figure 70 : Vitesses de dégradation des COV en mélange et traités séparément, pour des concentrations initiales de 60 ppb à 400 ppb, en fonction de concentration des COV, pour l'acétaldéhyde (a), l'acide acétique (b), le décane (c), le formaldéhyde (d) et le toluène (e) 173	173
Figure 71 : Vitesse de production de l'acide acétique (diamants) et du formaldéhyde (disques) en fonction de la vitesse de consommation de l'acétaldéhyde lors de la dégradation du mélange de cinq COV à des concentrations inférieures à 400 ppb	174
Figure 72 : Vitesse de production du formaldéhyde en fonction de la vitesse de consommation de l'acide acétique lors de la dégradation du mélange de cinq COV à des concentrations inférieures à 400 ppb	175
Figure 73 : Vitesses de dégradation des COV en mélange en fonction de leurs vitesses de dégradation lors de leurs traitements individuels respectifs.....	177
Figure 74 : Vitesses de dégradation des COV en mélange en fonction des vitesses de dégradation des COV seuls : valeurs mesurées (points) et modélisées (traits pleins) pour l'acétaldéhyde (bleu), l'acide acétique (cyan), le décane (vert), le formaldéhyde (rouge) et le toluène (violet).	180

Figure 75 : Constantes d'adsorption des COV déterminées lors de l'étude de leur adsorption individuelle sous 0 % et 50 % d'humidité relative, ainsi que par l'ajustement des courbes de vitesse de l'oxydation photocatalytique du mélange de COV	181
Figure 76 : Différences entre les vitesses de dégradation mesurées et modélisées lors du traitement du mélange des cinq COV à 1 ppm chacun, pour l'acétaldéhyde (bleu), l'acide acétique (cyan), le décane (vert), le formaldéhyde (rouge) et le toluène (violet).	182
Figure 77 : Evolution de la concentration en toluène durant le test d'étanchéité du réacteur dynamique	187
Figure 78 : Isotherme d'adsorption du toluène sur le média photocatalytique, sous 50 % d'humidité relative	188
Figure 79 : Schéma des géométries plane et plissée du média photocatalytique dans le réacteur dynamique	190
Figure 80 : Cinétiques de dégradation du toluène avec le média en géométrie plane (points gris, d'après [1]) et plissée (points noirs) pour un débit de 28,8 Nm ³ /h et une intensité lumineuse de 0,5 mW/cm ² : logarithmes népériens des concentrations en fonction du temps	191
Figure 81 : Cinétiques de dégradation du toluène avec le média en géométrie plane (points gris, d'après [1]) et plissée (points noirs) pour un débit de 28,8 Nm ³ /h et une intensité lumineuse de 0,5 mW/cm ² : concentrations en fonction du temps.....	191
Figure 82 : Différence de la longueur de contact entre les géométries plane et plissée du fait de l'inclinaison du média, dans le cas d'un écoulement non perturbé par le média	193
Figure 83 : Représentation du plan d'expérience utilisé pour évaluer l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de l'oxydation photocatalytique du toluène dans le réacteur dynamique	194
Figure 84 : Courbe de dégradation du toluène dans le réacteur photocatalytique dynamique: points expérimentaux seuls (a), logarithmes népériens des points ajustés par une droite dans la partie d'ordre 1, points ajustés par des lois cinétique d'ordre 1 et d'ordre 0 (c) et points ajustés par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (d)	196
Figure 85 : Comparaison des concentrations initiales issues de l'ajustement et de la mesure avant l'allumage des lampes : points expérimentaux (+) et droite bissectrice (ligne pointillée)	197
Figure 86 : Variation de la concentration en COV lors de la traversée du média photocatalytique	199
Figure 87 : Comparaison des trois profils de dégradation du toluène dans le réacteur dynamique obtenus pour la condition (+0 +0 +0).....	201
Figure 88 : Evolution de la constante cinétique B en fonction des trois paramètres opératoires lors de la variation des paramètres un par un	202
Figure 89 : Evolution de la constante cinétique k' en fonction des trois paramètres opératoires lors de la variation des paramètres un par un	203
Figure 90 : Evolution de la constante cinétique η en fonction des trois paramètres opératoires lors de la variation des paramètres un par un	203
Figure 91 : Evolution de la constante cinétique r_0 lors du changement d'un seul paramètre	204
Figure 92 : Evolution du taux d'abattement par tour du toluène en fonction de l'intensité lumineuse pour quatre vitesses d'écoulement.....	207

Figure 93 : Evolution du taux d'abattement par tour du toluène en fonction de l'inverse de la vitesse d'écoulement pour trois intensités lumineuses.....	207
Figure 94 : Diagramme de parité de l'ajustement des vitesses de dégradation initiales avec la loi de vitesse (Essais utilisés pour l'ajustement (points noirs) et essais de validation (points gris))	209
Figure 95 : Diagramme de parité de la constante cinétique k' calculée avec l'ajustement sur r_0 (Essais utilisés pour l'ajustement (points noirs) et essais de validation (points gris)).....	209
Figure 96 : Diagramme de parité de la constante cinétique η calculée avec l'ajustement sur celle-ci (essais utilisés pour l'ajustement (points noirs) et essais de validation (points gris)).....	210
Figure 97 : Variation de η avec la vitesse d'écoulement et l'intensité lumineuse. Valeurs expérimentales (points) et courbes paramétriques calculées d'après la loi de vitesse.	211
Figure 98 : Diagramme de parité de l'ajustement des vitesses de dégradation initiales avec la loi de vitesse en recherchant la valeur de B et en fixant a et n aux valeurs déterminées avec l'ajustement de η (essais utilisés pour l'ajustement (points noirs) et essais de validation (points gris))	212
Figure 99 : Dégradations (+0 +0 +0) ajustées avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood apparent et simulées avec la loi de vitesse	213
Figure 100 : Dégradation du toluène utilisée pour la comparaison des géométries du média, ajustée avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood apparent et simulée avec la loi de vitesse	214
Figure 101 : Courbes de dégradation en mélange dans le réacteur dynamique du toluène (a), de l'acide acétique (b), du décane (c), de l'acétaldéhyde (d) et du formaldéhyde (e)	217
Figure 102 : Autres COV détectés en phase gazeuse durant les dégradations en mélange (dégradation à 4 COV (a), première (b) et seconde (c) dégradation à cinq COV).....	218
Figure 103 : Concentrations en CO_2 au cours de l'oxydation photocatalytique de mélanges de quatre et de cinq COV dans le réacteur dynamique	219
Figure 104 : Concentrations en COV primaires rapportées aux concentrations initiales, et concentration en CO_2 rapportée à la concentration finale (dégradation des mélanges de quatre (a) et cinq (b) COV)	220

Liste des tableaux

Tableau 1 : Valeurs-guides réglementaires des concentrations en formaldéhyde et en benzène dans l'air intérieur aux horizons 2015 et 2023 [6,7]	16
Tableau 2 : Concentrations en ppb et fréquence de présences de COV dans l'air intérieur d'après [3,9–11]	17
Tableau 3 : COV utilisés pour ce travail	18
Tableau 4 : Caractéristiques des bouteilles des COV certifiées utilisées pour la génération de l'air chargé en COV pour le réacteur fermé agité	63
Tableau 5 : Pressions de vapeur saturante du décane à différentes températures, d'après [1].	64
Tableau 6 : Plages de concentrations pouvant être produites avec le banc de génération associé au réacteur fermé agité.....	65
Tableau 7 : Principales réactions d'ionisation du spectromètre de masse SIFT et masses formées pour une molécule de masse M, en unité de masse atomique (a.m.u)	71
Tableau 8 : Coefficients de réponse du SIFT-MS sous 0 % d'humidité relative obtenus lors de l'étalonnage effectué sur la gamme 20 ppb - 25 ppm	75
Tableau 9 : Limites de détection du SIFT-MS pour les cinq COV (méthode 1)	78
Tableau 10 : Limites de détection de la technique FTIR pour cinq molécules.....	79
Tableau 11 : Paramètres de l'analyse chromatographique pour l'étude de l'adsorption des COV sur le média photocatalytique	87
Tableau 12 : Coefficients de réponse, limites de détection et de quantification de l'étalonnage du chromatographe en phase gazeuse	102
Tableau 13 : Données obtenues pour l'adsorption du toluène sur TiO ₂ P25 sous 0 % et 50 % d'humidité relative. nd : non déterminé. ⁽¹⁾ valeur trop élevée. ⁽²⁾ valeur estimée, quantités adsorbées trop faibles pour la mesure. ⁽³⁾ mode probablement inexistant dans cette condition, quantités adsorbées trop faibles pour la mesure.....	115
Tableau 14 : Comparaison des paramètres d'adsorption de l'acétaldéhyde réversiblement adsorbé sur TiO ₂ , pour 0 % et 50 % d'humidité relative	128
Tableau 15 : Données obtenues pour l'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO ₂ P25 sous 0 % et 50 % d'humidité relative. nd : non déterminé. ⁽¹⁾ valeur trop élevée. ⁽²⁾ mode inexistant dans ces conditions.	133
Tableau 16 : Données obtenues pour l'adsorption de l'acide acétique sur TiO ₂ P25 sous 0 % et 50 % d'humidité relative. nd : non déterminé. ⁽¹⁾ si un mode d'adsorption sur ces sites. ⁽²⁾ si deux modes d'adsorption sur ces sites. ⁽³⁾ adsorption indirecte et liée à l'adsorption sur OH.	145
Tableau 17 : Données obtenues pour l'adsorption du décane sur TiO ₂ P25 sous 0 % et 50 % d'humidité relative. nd : non déterminé. ⁽¹⁾ quantités adsorbées trop faibles pour la mesure.	151
Tableau 18 : Données obtenues sur l'adsorption des cinq COV sur TiO ₂ sous 0 % d'humidité relative, ⁽¹⁾ non déterminée car trop élevée, ⁽²⁾ sous forme de but-2-ène, ⁽³⁾ adsorption moléculaire, ⁽⁴⁾ adsorption dissociative	152
Tableau 19 : Données obtenues sur l'adsorption des cinq COV sur TiO ₂ sous 50 % d'humidité relative, ⁽¹⁾ données estimées car quantités adsorbées indétectables, ⁽²⁾ adsorption indirecte et liée à l'adsorption sur OH, ⁽³⁾ non déterminée car quantités adsorbées indétectables.....	153

Tableau 20 : Quantités d'acétaldéhyde et d'acide acétique présentes sur la surface lors de la première séquence d'adsorption binaire séquentielle d'acétaldéhyde et d'acide acétique sur TiO ₂ sous 50 % d'humidité relative. Les valeurs entre parenthèse sont les quantités adsorbées à la même concentration en exposition individuelle, calculées à partir des isothermes du chapitre précédent.	159
Tableau 21 : Quantités d'acétaldéhyde et d'acide acétique présentes sur la surface lors de la seconde séquence d'adsorption binaire séquentielle d'acétaldéhyde et d'acide acétique sur TiO ₂ sous 50 % d'humidité relative. Les valeurs entre parenthèse sont les quantités adsorbées à la même concentration en exposition individuelle, calculées à partir des isothermes du chapitre précédent.	159
Tableau 22 : Valeurs des constantes d'adsorption K (ppm ⁻¹) obtenues lors de l'étude de l'adsorption des COV sur TiO ₂ P25, sous 0 % et 50 % d'humidité relative.....	177
Tableau 23 : Constantes cinétiques k' de la dégradation du toluène calculées en géométries plane et plissée du média photocatalytique dans le réacteur dynamique, et surfaces de média éclairées S dans chaque cas	192
Tableau 24 : Paramètres opératoires imposés pour les dégradations du toluène	194
Tableau 25 : Constantes cinétiques obtenues pour les dégradations du toluène dans le réacteur photocatalytique dynamique sous différentes intensités lumineuses, vitesses débitantes et concentrations initiales	198
Tableau 26 : Constantes cinétiques déterminées par ajustement des trois essais menés sous les mêmes conditions (+0 +0 +0)	202
Tableau 27 : Traitement du plan d'expérience : probabilités que les effets soient dûs au hasard.	205
Tableau 28 : Paramètres de la loi de vitesse obtenus par ajustement de η et de r_0	212

Articles dans des journaux internationaux

F. BATAULT, F. THEVENET, V. HEQUET, C. RAILLARD, L. LE COQ, N. LOCOGE, Acetaldehyde and acetic acid adsorption on TiO₂ under dry and humid conditions, Chemical Engineering Journal, In press available online.

Communications orales dans congrès ou conférences internationaux avec comités de sélection et actes

L. OLIVIER, F. BATAULT, O. DEBONO, A. SUBRENAT, V. HEQUET, C. RAILLARD, F. THEVENET, L. LE COQ, N. LOCOGE, Optimization of Photocatalytic Media Geometry for the Improvement of Indoor Air PCO Treatment, SPEA-8 : 8th european meeting on solar chemistry and photocatalysis, Thessalonique, Grèce, June 25-28, 2014

F. THEVENET, V. GAUDION, F. BATAULT, N. LOCOGE, Calibration and validation of SIFT-MS : VOC measurements at ppb levels ?, European Symposium on Advances in SIFT-MS, Breda (Pays-Bas), February 3-4, 2014

Communications par affiche dans congrès international ou national

F. BATAULT, F. THEVENET, P. GRAVEJAT, V. HEQUET, N. LOCOGE, L. LE COQ, Characterization of VOC Adsorption on TiO₂ for Indoor Air Treatment Applications, poster, XIth European Congress on Catalysis (Europacat), Lyon, France - September 1-6 2013

F. BATAULT, O. DEBONO, C. RAILLARD, V. HEQUET, F. THEVENET, N. LOCOGE, L. LE COQ, Influence of Operating Parameters of Photocatalytic Systems on the Degradation of Indoor VOCs Mixture, Indoor Air 2014, Hong-Kong, China, July 7-12, 2014

F. BATAULT, F. THEVENET, V. HEQUET, L. LE COQ, N. LOCOGE, Characterization of acetaldehyde and acetic acid adsorption on TiO₂ under dry and humid conditions for indoor air treatment photocatalytic applications, SPEA-8 : 8th european meeting on solar chemistry and photocatalysis, Thessalonique, Grèce, June 25-28, 2014

Autres communications

F. THEVENET, F. BATAULT, V. GAUDION, N. LOCOGE, Etalonnage du spectromètre de masse SIFT et exemple d'application, Colloque Analyse de Gaz, Ecole des Mines, Douai, France, 14 mai 2014