

Développement de films minces à base de TiO₂ par le procédé sol-gel pour l'oxydation avancée de composés pharmaceutiques en phase aqueuse

Auteur : Hardy, Wendy

Promoteur(s) : Lambert, Stephanie

Faculté : Faculté des Sciences appliquées

Diplôme : Master en ingénieur civil en chimie et science des matériaux, à finalité spécialisée

Année académique : 2016-2017

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/2578>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.

Développement de films minces à base de TiO_2 par le procédé sol-gel pour l'oxydation avancée de composés pharmaceutiques en phase aqueuse

HARDY Wendy

Travail de fin d'études présenté en vue de l'obtention
du grade de :

**Ingénieur civil en Chimie et Sciences des
Matériaux**

Promoteur :

LAMBERT Stéphanie

Année Académique **2016 – 2017**

Remerciements

Je tiens à remercier le professeur Stéphanie LAMBERT, chercheur qualifié FRS-FNRS, d'avoir accepté d'être ma promotrice, de m'avoir proposé ce sujet de recherche qui correspond à mes attentes malgré quelques difficultés anecdotiques, et d'avoir supervisé mon travail.

Je voudrais également remercier Monsieur Cédric WOLFS pour son encadrement, son aide à la réalisation des manipulations, à la compréhension des phénomènes physico-chimiques et pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de ce travail.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à l'ensemble de l'équipe du *Department of Chemical Engineering : Nanomaterials, Catalysis and Electrochemistry* de m'avoir agréablement accueillie et fait profiter de nombreux conseils. Plus particulièrement, je remercie Messieurs Artium BELET, Julien MAHY, Jérémy GEENS, Carlos MENDOZA et Vincent CERFONTAINE pour leur disponibilité, leur aide précieuse et leur bonne humeur inébranlable.

Ensuite, je remercie les Centres de Recherches CELABOR (Dr. Christelle VREULS) et CER (Dr. Nathalie GILLARD), partenaires du projet TOCEP, sans qui rien n'aurait été possible.

Enfin, j'adresse mes remerciements aux laboratoires de recherches extérieurs qui ont participé à l'élaboration des résultats comme le CRM Group pour les mesures de profilométrie, GreenMAT pour les mesures de diffraction aux rayons X, ArGenCo/GeMME pour les mesures de spectrométrie à plasma à couplage inductif et Lumilab avec le sympathique Prof. Dirk POELMAN pour les mesures de réflectance diffuse.

Résumé

La présence de composés pharmaceutiques dans notre environnement est nocive pour la faune et la flore aquatiques ainsi que pour l'Homme. Elle doit donc être empêchée. Cependant, les systèmes de traitement d'épuration des eaux ne sont toujours pas suffisamment efficaces pour dégrader entièrement ces molécules. C'est pourquoi le projet "Traitement Oxydatif de Composés Pharmaceutiques, TOCEP" a été créé : il consiste à l'élaboration d'un traitement de finition des eaux en sortie de stations d'épuration à partir d'un traitement oxydatif avancé, soit une combinaison d'ozonation et de photocatalyse hétérogène. Ce travail de fin d'études s'inscrit dans la lignée de ce projet et plus particulièrement dans la participation à la mise au point du photocatalyseur idéal, principalement à base de dioxyde de titane, pour la dégradation de composés pharmaceutiques en phase aqueuse. L'influence de différents paramètres opératoires sur l'efficacité de dégradation de ces composés pharmaceutiques est également étudiée.

Abstract

The presence of pharmaceutical compounds in our environment is harmful for the aquatic fauna and flora as well as to humans. Therefore, it has to be prevented. However, wastewater treatment systems are still not efficient enough to fully degrade these molecules. The "Oxidative Treatment of Pharmaceutical Compounds, TOCEP" project was created in this context. It consists of the development of a finishing treatment of wastewater at the outlet of sewage treatment plants by an advanced oxidative treatment, meaning a combination of ozonation and heterogeneous photocatalysis steps. This master's thesis is in the continuity of the project and more particularly in the participation in the development of the ideal photocatalyst, mainly based on titanium dioxide, for the degradation of pharmaceutical compounds in aqueous phase. The influence of different operating parameters on the degradation efficiency of these pharmaceutical compounds is also studied.

Table des matières

Remerciements	i
Résumé	ii
Abstract	iii
1 Introduction	1
1.1 Contexte	1
1.1.1 Projet TOCEP	3
1.2 Objectifs	8
2 État de l'art	10
2.1 Procédé sol-gel	10
2.2 Formation de films minces	12
2.3 Ozonation	13
2.3.1 Réaction directe	14
2.3.2 Réaction indirecte	15
2.4 Photocatalyse	16
2.4.1 Aspect "photo"	17
2.4.1.1 Théorie des bandes	17
2.4.1.2 Interaction lumière/semi-conducteur	20
2.4.2 Aspect "catalyse"	23
2.4.3 Application à la dépollution de l'eau à partir du dioxyde de titane	26
2.4.3.1 Dioxyde de titane	26
2.4.3.2 Dégradation de composés organiques par photocatalyse	28
3 Synthèses des photocatalyseurs	32
3.1 Synthèse par voie aqueuse	32
3.1.1 TiO ₂ pur	32
3.1.2 TiO ₂ dopé aux Zn ²⁺	33
3.2 Synthèse par voie alcoolique	34
3.2.1 TiO ₂ pur	34
3.2.2 TiO ₂ dopé au P25	34
3.2.3 TiO ₂ dopé avec MnO ₂	35
3.2.4 TiO ₂ dopé avec des nanoparticules d'argent	36
3.2.4.1 Synthèse NEW	37
3.2.5 ZnO	38
3.3 Mise en forme de films minces	38
3.4 Mise en forme de poudre	41

4	Caractérisation des photocatalyseurs	43
4.1	Caractérisation des films	43
4.1.1	Profilométrie	43
4.1.2	Diffraction des rayons X	45
4.2	Caractérisation sur les poudres	50
4.2.1	Spectrométrie à plasma à couplage inductif	50
4.2.2	Diffraction aux rayons X	52
4.2.3	Spectroscopie à réflectance diffuse	55
5	Essais de dégradation	59
5.1	Dégradation des produits pharmaceutiques	59
5.1.1	Résultats et interprétations	61
5.2	Dégradation du bleu de méthylène	69
5.2.1	Résultats et interprétations	72
5.2.1.1	Influence du nombre de couches de photocatalyseur	75
5.2.1.2	Influence de la température	76
5.2.1.3	Influence de la concentration en bleu de méthylène	77
5.2.1.4	Influence du pH	79
6	Conclusions et perspectives	81
	Bibliographie	82
A	Annexes	90

1 Introduction

1.1 Contexte

L'usage de produits pharmaceutiques s'est largement amplifié depuis de nombreuses années à travers le monde et cela n'est pas sans conséquence pour la faune et la flore aquatique. Les sources de contamination de l'environnement sont diverses : les rejets des entreprises pharmaceutiques, les ruissellements d'eau sur les zones agricoles, les eaux usées provenant des particuliers avec 0.394 g/jour EH (équivalent-habitant) de micropolluants rejetés dont 0.059 g/jour EH [1] de produits pharmaceutiques, des élevages industriels et plus encore des centres de soins avec des charges de pollution de 500 à 1000 EH. En effet, les organismes qui métabolisent partiellement les produits pharmaceutiques en rejettent une certaine quantité via leurs excréta. Ainsi, des méthodes sensibles d'analyses ont permis la détection de différents produits pharmaceutiques dans les eaux usées, les eaux de source et les eaux potables, bien que leur concentration soit généralement inférieure à 100 ng/L [1].

Si les produits pharmaceutiques se retrouvent dans l'environnement après traitements des eaux usées, c'est parce que les rendements d'abattement ne sont que très faibles en sortie de stations d'épuration. Ils sont de l'ordre de 20 à 50 % selon le composé [2] et sont principalement dus à de la volatilisation, de la biodégradation ou de l'adsorption sur les boues. Seule la biodégradation est un phénomène d'élimination alors que la volatilisation et l'adsorption sur les boues ne font que disperser le problème. L'épandage des boues d'épuration sur les exploitations agricoles pour lesquelles il n'existe actuellement pas de limites de concentration en produits pharmaceutiques en Région wallonne en est un bon exemple.

Les produits pharmaceutiques étant développés pour être actifs à faibles doses peuvent avoir diverses conséquences sur notre environnement :

- Menacer la faune et la flore. Par exemple, un recensement de la féminisation des espèces locales de poisson a pu être réalisé et être mis en relation avec la présence d'œstrogènes dans les eaux des rivières.
- Menacer la santé humaine sur le long terme avec l'accumulation des produits pharmaceutiques dans les eaux potables et le développement de souches bactériennes multi-résistantes.

Ces problématiques perturbent l'application de la directive européenne 2000/60/CE [3] sur la préservation, la protection et l'amélioration de la qualité de l'environnement ainsi que l'utilisation prudente et rationnelle des ressources naturelles telles que l'eau et pourraient amener à l'augmentation des coûts de traitement et de potabilisation de l'eau.

Afin de pallier à ce danger, une nouvelle directive européenne 2008/105/CE a vu le jour en 2008 [4], améliorée en 2013 [5], pour mettre en place une liste de 45 composés chimiques prioritaires, dont beaucoup de produits pharmaceutiques, afin d'atteindre un objectif de bonne qualité écologique de l'eau en 2015. Parallèlement, un arrêté du Gouvernement wallon [6] portant sur les conditions sectorielles des rejets en eau relative à l'industrie pharmaceutique a été voté en janvier 2003.

Ainsi, les industries du secteur pharmaceutique, de traitement des eaux, des centres de recherche et bien d'autres se mobilisent à travers divers projets de recherche afin de dégrader ces polluants. Étant donné que les techniques de traitements conventionnels sont insuffisantes, il faut nécessairement les coupler à d'autres techniques d'oxydation avancée plus énergétiques comme la photocatalyse. Par exemple, deux sociétés françaises, "Résolution" et la "Société Agro-Environnement" ont développé et commercialisé des systèmes de traitement photocatalytique capables de traiter jusqu'à 12 m³ d'effluents phytosanitaires annuellement [7]. Il s'agit respectivement des systèmes Phytocat et Phytomax illustrés à la Figure 1.1.

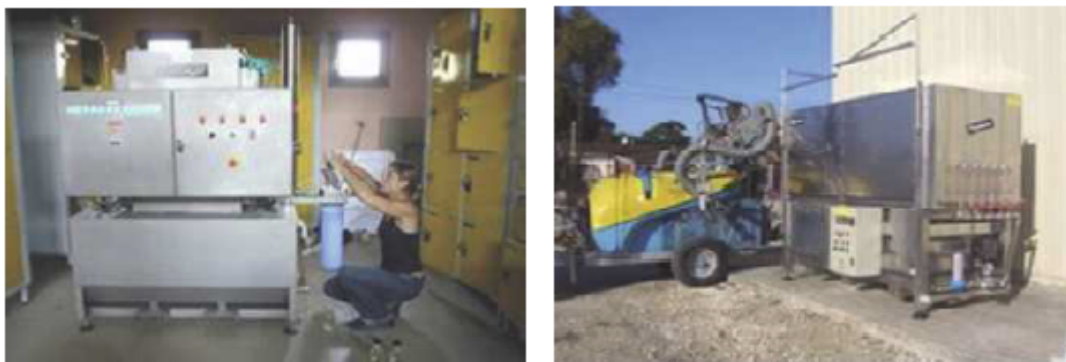


FIGURE 1.1: Systèmes de traitement photocatalytique d'effluents phytosanitaires : à gauche "Phytocat" et à droite "Phytomax" [7].

1.1.1 Projet TOCEP

Le projet TOCEP, acronyme de *traitement oxydatif catalysé pour eaux usées contaminées en produits pharmaceutiques*, fait partie de ces projets de recherche pour pallier la problématique de la présence de polluants organiques dans l'environnement et, plus particulièrement, la présence des produits pharmaceutiques. Ce projet, coordonné par le Centre de recherches Celabor avec comme partenaires le Centre de Recherches CER et le "Department of Chemical Engineering" à l'Université de Liège, se focalise sur un traitement physico-chimique pour les produits pharmaceutiques toujours présents dans les eaux en sortie des stations d'épuration conventionnelles de type boues activées ou bioréacteur à membrane. Il s'agit de substances hydrophiles et non biodégradables.

L'objectif de ce projet est de proposer une solution de traitement de finition qui consiste en l'oxydation avancée des produits pharmaceutiques à partir d'une ozonation suivie d'une exposition aux rayons UV en présence d'un photocatalyseur. Une étape supplémentaire d'adsorption sur un filtre à charbon actif pourrait éventuellement être ajoutée. La solution serait ainsi adaptable aux stations d'épuration publiques et industrielles déjà existantes tout en restant facilement maîtrisable.

Les différentes étapes de ce projet sont brièvement détaillées dans cette section :

La **première** étape de ce projet est l'identification de 15 molécules pharmaceutiques cibles qui servent de modèles aux expériences et peuvent représenter au mieux l'ensemble des molécules pharmaceutiques présentes en sortie des stations d'épuration. Ces molécules sont

sélectionnées à partir de divers critères tels que :

- Molécules plus solubles dans l'eau que dans les boues.
- Molécules faiblement biodégradables.
- Molécules retrouvées régulièrement en sortie des stations d'épuration.
- Molécules retrouvées dans la littérature scientifique et autres projets de recherche.
- Molécules présentes dans la liste des composés chimiques prioritaires par la directive européenne 2013/39/UE [5].

Ainsi, les 15 molécules pharmaceutiques ciblées sont l'anti-inflammatoire Diclofenac, les hormones 17-alpha-ethinyl-estradiol et 17-beta-oestradiol, les antibiotiques Furosémide et Sulfaméthoxazole, l'antidépresseur Carbamazépine et les macrolides Erythromycine, Clarithromycine, Azithromycine, Lorazépam, Tramadol, Alprazolam, Ibuprofène, Triméthropime et Metformine.

La **deuxième** étape du projet TOCEP consiste en la mise au point d'une méthode de dosage analytique des produits pharmaceutiques ciblés. Celle-ci est réalisée sur des échantillons où tous les composés sont, initialement, concentrés individuellement à $\sim 10 \mu\text{g/L}$, et ensuite dilués (1/10 et 1/100) pour la calibration de l'instrument, puis analysés à partir d'UHPLC-MS/MS [8].

Ensuite, la **troisième** étape du projet est l'étude cinétique de la dégradation des molécules cibles via ozonation pendant 60 min. Les résultats de cette étude sont présentés à la Figure 1.2.

Il apparaît que l'ozonation est efficace après quelques minutes pour la majorité des composés. Seuls le Tramadol, l'Ibuprofen, le Lorazépam, l'Alprazolam et la Metformine sont encore présents après 10 min d'ozonation. Ainsi, afin de minimiser les dépenses énergétiques liées à la consommation d'ozone, le temps utile d'ozonation retenu dans le projet TOCEP est de 30 min. Dans le but de dégrader les 5 molécules cibles récalcitrantes, une étape d'exposition photocatalytique sous lumière UV est donc bien nécessaire.

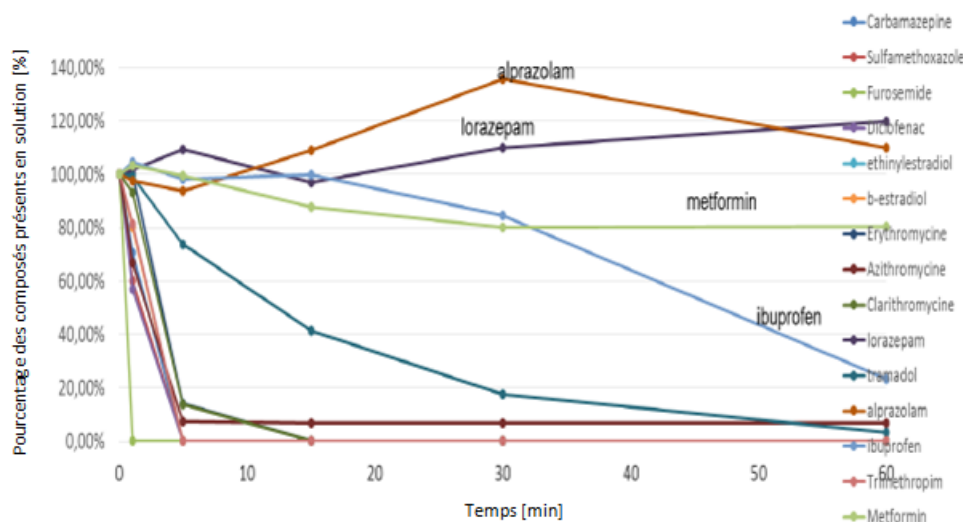


FIGURE 1.2: Cinétique d'ozonation des 15 molécules pharmaceutiques cibles à 10 $\mu\text{g/L}$ [9].

La **quatrième** étape de ce projet consiste à l'élaboration et à la mise en forme d'un photocatalyseur destiné à améliorer la dégradation des molécules cibles sous lumière UV. Différents photocatalyseurs, principalement à base de dioxyde de titane, ont été synthétisés par voie sol-gel et testés :

- TiO_2 synthétisé par voie aqueuse.
- TiO_2 dopé avec des ions Zn^{2+} (0.5 %mol) synthétisé par voie aqueuse.
- TiO_2 dopé avec des nanoparticules de Pt (0.1 %mol) synthétisé par voie aqueuse.
- TiO_2 dopé avec des nanotubes de carbone (4 % en masse) synthétisé par voie aqueuse.
- TiO_2 synthétisé par voie alcoolique.
- TiO_2 dopé avec du P25 (10 %mol) synthétisé par voie alcoolique. Le composé P25 Degussa est le nom commercial de nanoparticules de TiO_2 cristallisées (85 % anatase – 15 % rutile).
- TiO_2 dopé avec un colloïde de MnO_2 (5 %mol) synthétisé par voie alcoolique.
- TiO_2 dopé avec des nanoparticules d'Ag (0.5, 1, 5 et 10 % en masse) synthétisé par voie alcoolique.
- TiO_2 dopé avec des nanotubes de carbone (4 % en masse) synthétisé par voie alcoolique.
- ZnO synthétisé par voie alcoolique.

La forme choisie du photocatalyseur est un film fin nanostructuré pouvant être déposé sur un support afin d'éviter un post-traitement de purification de l'eau dépolluée. Les films

sont ainsi déposés par *dip-coating* sur des lames de verre sans alcalins. En effet, la présence d'ions alcalins (Na^+ ,...) perturbe la cristallisation de la phase anatase du TiO_2 amorphe sous lumière UV.

Afin de discriminer ces différents photocatalyseurs, ces derniers sont testés sur des solutions contenant les 15 molécules cibles ($10 \mu\text{g/L}$) ozonées préalablement pendant 30 min. Les tests sont réalisés sous lumière UVa (365 nm) et UVc (248 nm) et des prélèvements sont effectués après 30 min et 4 h.

Les résultats de ces tests ont montré que l'utilisation d'une lampe UVc est préférable à celle d'une lampe UVa. Ils ont également montré que les photocatalyseurs TiO_2 dopés avec des nanoparticules d'argent (1 et 5 % en masse) et avec du P25 présentent une meilleure efficacité. Les résultats sont présentés au Tableau 1.1.

Des tests de délaminage des films ont été réalisés sur les trois meilleurs candidats et ont montré qu'une quantité importante d'argent était relarguée dans les solutions, soit 14 %, pour le photocatalyseur $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (5 % en masse). Il a donc été mis au point une nouvelle synthèse de ce photocatalyseur qui consiste à la pré-hydrolyse du complexant de l'argent afin de l'incorporer plus profondément au sein du réseau de TiO_2 . Cette nouvelle synthèse $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (2 % en masse) NEW a permis un relargage inférieur à 1 % d'argent tout en gardant une bonne efficacité de dégradation des composés pharmaceutiques. Des essais de durabilité sur 3 jours ont également été réalisés et se sont avérés positifs.

La **cinquième** étape du projet comprend la caractérisation des produits de dégradation et des mesures d'écotoxicité. L'identification de composés inconnus basée sur leur masse moyenne a révélé la présence d'une dizaine de produits de dégradation. Toutefois, les mesures d'écotoxicité réalisées sur les microcrustacés *Daphnia Magma* ont démontré la faible toxicité des molécules cibles ainsi que de leurs produits de dégradation compte tenu de leur faible concentration dans les eaux traitées.

La **sixième** étape du projet est le *scaling-up* du système précédemment développé. Ainsi, le pilote disponible au Centre de Recherche Celabor traite 150 L de solution contenant les molécules cibles concentrées individuellement à $10 \mu\text{g/L}$ qui sont ozonées pendant 30

TABLEAU 1.1: Pourcentages de dégradation (μ) et écart type (σ) des molécules cibles récalcitrantes après 4 h d'exposition sous UVc [9].

Molécules cibles	TiO _{2aq}		TiO _{2aq} + Zn ²⁺		TiO _{2aq} + Pt	
Metformine	$\mu = 4 \%$	$\sigma = 2 \%$	$\mu = 16 \%$	$\sigma = 14\%$	$\mu = 10 \%$	$\sigma = 3 \%$
Ibuprofène	$\mu = 64 \%$	$\sigma = 1 \%$	$\mu = 20 \%$	$\sigma = 14\%$	$\mu = 59 \%$	$\sigma = 8\%$
Alprazolam	$\mu = 0 \%$	$\sigma = 4 \%$	$\mu = 0 \%$	$\sigma = 19\%$	$\mu = 0 \%$	$\sigma = 0\%$
Tramadol	$\mu = 81 \%$	$\sigma = 6 \%$	$\mu = 74 \%$	$\sigma = 5\%$	$\mu = 88 \%$	$\sigma = 8\%$
Lorazépam	$\mu = 95 \%$	$\sigma = 2 \%$	$\mu = 80 \%$	$\sigma = 5\%$	$\mu = 92 \%$	$\sigma = 6\%$
Molécules cibles	TiO _{2aq} + CNT		TiO _{2org}		TiO _{2org} + P25	
Metformine	$\mu = 3 \%$	$\sigma = 3 \%$	$\mu = 24 \%$	$\sigma = 9 \%$	$\mu = 52 \%$	$\sigma = 4 \%$
Ibuprofène	$\mu = 80 \%$	$\sigma = 9\%$	$\mu = 62 \%$	$\sigma = 8 \%$	$\mu = 82 \%$	$\sigma = 7 \%$
Alprazolam	$\mu = 0 \%$	$\sigma = 1 \%$	$\mu = 8 \%$	$\sigma = 2 \%$	$\mu = 14 \%$	$\sigma = 4 \%$
Tramadol	$\mu = 91 \%$	$\sigma = 7 \%$	$\mu = 91 \%$	$\sigma = 4 \%$	$\mu = 97 \%$	$\sigma = 2 \%$
Lorazépam	$\mu = 98 \%$	$\sigma = 2\%$	$\mu = 97 \%$	$\sigma = 1 \%$	$\mu = 95 \%$	$\sigma = 1 \%$
Molécules cibles	TiO _{2org} + MnO ₂		TiO _{2org} + Ag(0.5% <i>m</i>)		TiO _{2org} + Ag(1% <i>m</i>)	
Metformine	$\mu = 29 \%$	$\sigma = 9 \%$	$\mu = 8 \%$	$\sigma = 1 \%$	$\mu = 53 \%$	$\sigma = 17 \%$
Ibuproène	$\mu = 59 \%$	$\sigma = 12 \%$	$\mu = 69 \%$	$\sigma = 5 \%$	$\mu = 44 \%$	$\sigma = 10 \%$
Alprazolam	$\mu = 7 \%$	$\sigma = 3 \%$	$\mu = 5 \%$	$\sigma = 0 \%$	$\mu = 41 \%$	$\sigma = 22 \%$
Tramadol	$\mu = 94 \%$	$\sigma = 3 \%$	$\mu = 84 \%$	$\sigma = 3 \%$	$\mu = 91 \%$	$\sigma = 7 \%$
Lorazépam	$\mu = 95 \%$	$\sigma = 4 \%$	$\mu = 91 \%$	$\sigma = 2 \%$	$\mu = 94 \%$	$\sigma = 5 \%$
Molécules cibles	TiO _{2org} + Ag(5% <i>m</i>)		TiO _{2org} + Ag(10% <i>m</i>)		TiO _{2org} + CNT	
Metformine	$\mu = 98 \%$	$\sigma = 1 \%$	$\mu = 13 \%$	$\sigma = 3 \%$	$\mu = 4 \%$	$\sigma = 2 \%$
Ibuprofène	$\mu = 51 \%$	$\sigma = 6 \%$	$\mu = 45 \%$	$\sigma = 4 \%$	$\mu = 82 \%$	$\sigma = 7 \%$
Alprazolam	$\mu = 52 \%$	$\sigma = 21 \%$	$\mu = 0 \%$	$\sigma = 2 \%$	$\mu = 20 \%$	$\sigma = 5 \%$
Tramadol	$\mu = 95 \%$	$\sigma = 3 \%$	$\mu = 91 \%$	$\sigma = 3\%$	$\mu = 94 \%$	$\sigma = 5 \%$
Lorazépam	$\mu = 93 \%$	$\sigma = 5 \%$	$\mu = 83\%$	$\sigma = 5 \%$	$\mu = 96 \%$	$\sigma = 4 \%$
Molécules cibles	ZnO					
Metformine	$\mu = 0 \%$	$\sigma = 5 \%$				
Ibuprofène	$\mu = 52 \%$	$\sigma = 9 \%$				
Alprazolam	$\mu = 1 \%$	$\sigma = 3 \%$				
Tramadol	$\mu = 92 \%$	$\sigma = 6 \%$				
Lorazépam	$\mu = 71 \%$	$\sigma = 7 \%$				

min à 100 mg O₃/L puis exposées, sous un flux recirculant dans un tube en quartz revêtu du film de TiO₂ + Ag (2 % en masse) NEW, pendant 30 min également sous UVc (248 nm).

Le *scaling-up* est réalisé avec succès au vu de divers résultats qui montrent que les pourcentages de dégradation entre l'échelle pilote et l'échelle du laboratoire sont généralement similaires.

La **septième** et dernière étape de ce projet est l'évaluation environnementale et économique du système développé. L'analyse de cycle de vie comparant une station d'épuration comportant le système de finition développé dans le projet TOCEP à une station d'épuration

conventionnelle à révélé que 0.14 kg d'oxygène et 0.27 kWh supplémentaires par m³ d'eau traitée sont nécessaires pour la production d'ozone ainsi que 0.163 kWh supplémentaires par m³ d'eau traitée aux UVc. Ces impacts négatifs ne sont cependant pas mis en relation avec la contribution positive de la dégradation des produits pharmaceutiques par manque d'informations comparatives.

Concernant l'analyse économique, celle-ci met en évidence un coût de fonctionnement supplémentaire estimé de 0.026 €/m³ comprenant les étapes d'ozonation et d'exposition aux UVc. De plus, le prix estimé du revêtement du tube est de 23.48 €.

1.2 Objectifs

Ce travail de fin d'études s'inscrit dans la lignée de la quatrième étape du projet TO-CEP, soit l'élaboration et la mise en forme d'un photocatalyseur dans le but d'améliorer la dégradation des molécules cibles sous lumière UVc.

Le premier objectif de ce travail est de recommencer les essais de dégradation des 15 produits pharmaceutiques cibles par ozonation puis par photocatalyse sous UVc avec les photocatalyseurs les plus efficaces du projet TOCEP, soit les photocatalyseurs TiO₂ dopés avec du P25 et avec des nanoparticules d'Ag. Ces essais sont également réalisés avec des photocatalyseurs TiO₂ dopés avec des nanoparticules d'Ag synthétisés avec le nouveau mode opératoire développé lors du projet qui permet de limiter le relargage de l'argent en solution (synthèses NEW). Ces catalyseurs sont synthétisés avec un plus large éventail de concentrations en argent (0.5 ; 1 ; 2 et 5 % en masse) que lors du projet. Les résultats obtenus sont ensuite discutés afin de mettre en évidence le ou les photocatalyseur(s) le(s) plus efficace(s).

Le deuxième objectif de ce travail est de réaliser des essais de dégradation uniquement par photocatalyse (sans ozonation préalable) à partir des mêmes catalyseurs que pour le premier objectif ; mais, cette fois, c'est la dégradation d'une molécule modèle régulièrement étudiée dans la littérature scientifique, le bleu de méthylène, qui est testée. Pour ces essais, l'influence de différentes variables opératoires telles que le nombre de couches de photocatalyseur déposées sur la lame, la concentration en bleu de méthylène, le *pH* de la solution

et la température est étudiée.

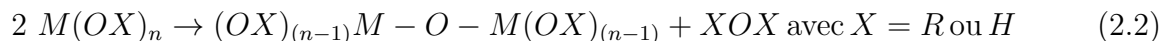
En plus de ces essais photocatalytiques, une série de caractérisations sur ces photocatalyseurs sous forme de films et de poudres est réalisée dans le but de pouvoir comprendre les résultats catalytiques obtenus. Les mesures de caractérisations effectuées sont des mesures de profilométrie et de diffraction aux rayons X pour les films et des mesures de spectrométrie à plasma à couplage inductif, de diffraction aux rayons X et de réflectance diffuse pour les poudres.

2 État de l'art

L'état des connaissances actuelles sur les différentes matières abordées dans le cadre de ce travail de fin d'études est décrit dans ce chapitre afin d'aider à la compréhension des synthèses, expériences et résultats. Ainsi, la technique du procédé sol-gel utilisée lors des synthèses, la formation de films minces, mais également les deux techniques d'oxydation avancée utilisées pour dégrader les composés pharmaceutiques, soit l'ozonation et la photocatalyse, sont détaillées.

2.1 Procédé sol-gel

La technique du procédé sol-gel, autrefois appelée "chimie douce" pour les conditions de faibles températures et pressions dans lesquelles elle agit, consiste en une polymérisation inorganique de précurseurs moléculaires en solution. Ces précurseurs sont souvent des alcoxydes métalliques M , qui permettent la transformation d'un "sol" en "gel" à partir de réactions d'hydrolyse (2.1), où des groupements hydroxyles sont formés, et de réactions de condensation (2.2) qui consistent à l'accroissement des chaînes, c'est-à-dire la polymérisation [10]. Les différentes étapes du procédé sol-gel sont présentées à la Figure 2.1.



Un "sol" est une solution liquide qui contient des particules en suspensions partiellement hydrolysées selon l'avancement de la réaction sol-gel. Au fur et à mesure de cette réaction,

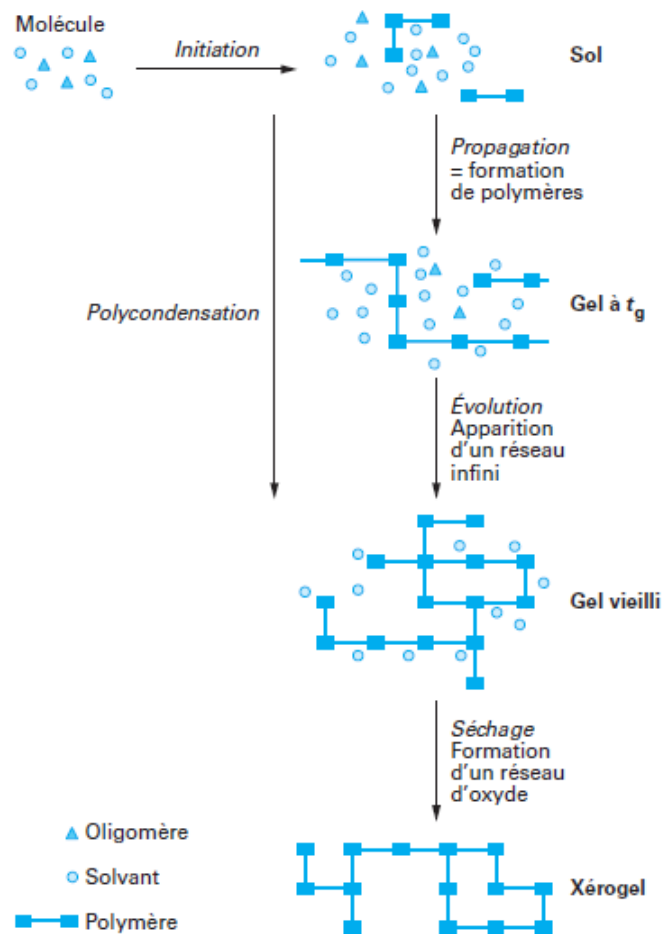


FIGURE 2.1: Schéma du procédé sol-gel [11].

un "gel" se forme, c'est-à-dire un réseau rigide et poreux gonflé par un solvant. Cette formation commence lorsqu'au moins une macromolécule est suffisamment longue que pour joindre les extrémités du récipient qui contient le sol et entraîne alors une augmentation exponentielle de la viscosité et de l'élasticité de la solution par un ensemble complexe de réactions concurrentes. Celles-ci peuvent durer parfois plusieurs mois : il s'agit du vieillissement, ou encore de la synérèse du gel, qui provoque le durcissement et rétrécissement de celui-ci tout en expulsant le solvant. Un séchage supplémentaire du gel peut ensuite être effectué sous conditions atmosphériques (xérogel) ou supercritiques (aérogel) [12].

De nombreux paramètres peuvent influencer une réaction sol-gel [12] :

- La nature du groupement alkyle peut ralentir l'hydrolyse en cas d'encombrement stérique.
- La nature du métal et son caractère électropositif influencent la force des liaisons établies.

-
- Une catalyse acide induit un réseau de polymères inorganiques linéaires. A contrario, une catalyse basique forme un réseau fortement ramifié.
 - Un solvant protique favorise l'hydrolyse en libérant un proton labile contrairement à un solvant aprotique plus inerte.
 - Le solvant joue également un rôle sur la viscosité du *sol* et donc la densité et la porosité du *gel*.
 - Le taux de dilution ($D = [\text{solvant}]/[\text{alcoxyde}]$) et le taux d'hydrolyse ($H = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{alcoxyde}]$) influencent la vitesse des réactions d'hydrolyse et condensation.
 - La température influence la cinétique de réaction.

2.2 Formation de films minces

Différentes techniques sont bien connues pour la formation de films minces à partir d'un procédé sol-gel telles que le *spin-coating* et le *dip-coating*, qui sont utilisées dans des conditions de température et pression ambiantes, et contrôlent l'épaisseur du film en faisant varier la vitesse de dépôt. Dans le cadre de ce travail de fin d'études, seule la méthode du *dip-coating* est décrite.

Le *dip-coating*, ou encore la technique de trempage-retrait, est une méthode de déposition de films minces à partir de solutions liquides, et utilisée pour le recouvrement de structures non planes ou encore creuses [13]. La méthode consiste à immerger dans un *sol*, un substrat puis à le retirer à vitesse contrôlée. Une fine couche du sol se dépose sur le substrat.

Lors du retrait du substrat, une évaporation du solvant, relativement rapide compte tenu de l'épaisseur de la couche, se produit. Cette évaporation concentre le *sol* et rapproche les molécules de précurseur, ce qui a pour conséquence d'accélérer les réactions sol-gel. Les réactions de condensation qui s'y produisent et rigidifient le réseau augmentent alors la résistance à la compaction et entrent en compétition avec l'évaporation qui densifie le réseau.

La viscosité des sols étant généralement faible, les films obtenus sont souvent fins et homogènes. L'écoulement du liquide dû à la gravité, l'évaporation et l'adhérence au substrat sont tout à la fois les causes des contraintes de cisaillement induites au sein du film et de son épaisseur. Les films, ainsi formés par *dip-coating*, mesurent en général quelques nm à 1

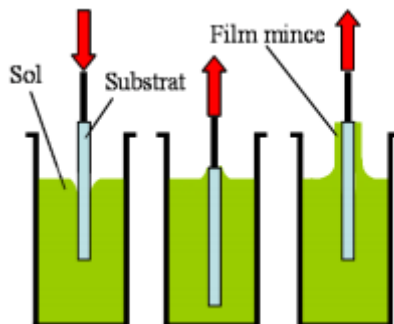


FIGURE 2.2: Dip-coating.

μm . D'après la loi de Landeau et Levich [14], l'épaisseur (e) d'un film formé par *dip-coating* peut être prédite à partir de la viscosité du sol (η), de la vitesse de retrait du substrat (ν), de la tension de surface liquide/vapeur (γ_{LV}), de la masse volumique du sol (ρ) et de la gravité (g) :

$$e = 0.94 \times \frac{(\nu \times \eta)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \times (\rho \times g)^{1/2}}$$

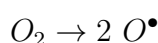
Contrairement aux poudres formées à partir d'une solution sol-gel, les films minces produits ont une vitesse de gélification et de séchage beaucoup plus élevée. Ainsi, un plus lent séchage des poudres favorise les réactions de réticulation et le vieillissement du gel en le durcissant. Ce durcissement limite sa densification. Il en résulte que les films sont plus denses que les poudres [15].

2.3 Ozonation

Les techniques utilisées traditionnellement pour la dépollution de l'eau sont quasiment toujours basées sur des techniques d'oxydo-réduction, qu'il s'agisse de la préparation d'eaux de consommation ou industrielles ou de l'épuration des effluents urbains et industriels. Les oxydants utilisés sont nombreux. Dans le cadre de ce travail de fin d'études, deux oxydations sont étudiées : l'oxydation à partir de l'ozone qui est décrite dans cette section et l'oxydation photochimique qui est décrite à la section 2.4.

L'ozone O_3 est un composé naturellement présent dans l'atmosphère en faible concentration. Dans la stratosphère, il joue un rôle de filtre des rayons UVc nuisibles. Il se présente sous forme d'un triangle isocèle et peut donc agir comme un dipôle, un agent électrophile ou nucléophile [16].

L'ozone étant un gaz instable, il doit être produit sur le lieu de son utilisation par dissociation du dioxygène en radical monoatomique et réaction avec un autre dioxygène. L'énergie nécessaire pour la radicalisation du dioxygène est fournie par photolyse de l'oxygène, électrolyse de l'eau, radiolyse de l'oxygène ou par décharge électrique [16].



Lorsque l'ozone est dissout dans l'eau pour provoquer une ozonation de composés organiques, deux voies de dégradation existent : l'ozonation directe et l'ozonation indirecte faisant appel à un radical hydroxyle OH^\bullet . En général, une des deux voies prédomine selon les conditions opératoires.

2.3.1 Réaction directe

Deux voies de dégradation sont principalement connues pour la dégradation directe des composés organiques : la réaction de cycloaddition et l'attaque électrophile.

Réaction de cycloaddition. En tant que dipôle, l'ozone peut réaliser une cycloaddition sur une liaison insaturée et former un cycle aromatique pour, à terme, ouvrir le cycle en dissociant la molécule à dégrader. Ce mécanisme est illustré à la Figure 2.3.

Attaque électrophile. En tant qu'agent électrophile, l'ozone peut réaliser une attaque électrophile sur un composé aromatique qui possède un substituant électrodonneur, une amine ou mercaptant. La substitution se produit ainsi sur un carbone en position *ortho* ou *para* comme illustré à la Figure 2.4. Les composés hydroxylés produits sont alors très réactifs vis-à-vis de l'ozonation.

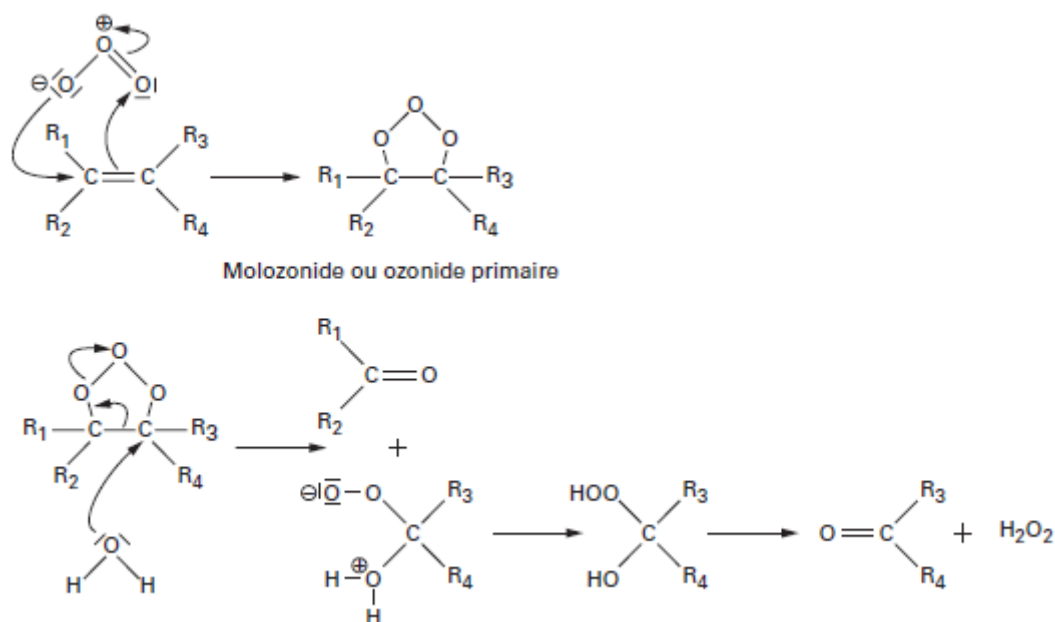


FIGURE 2.3: Exemple de mécanisme d'ozonation par cycloaddition [16].

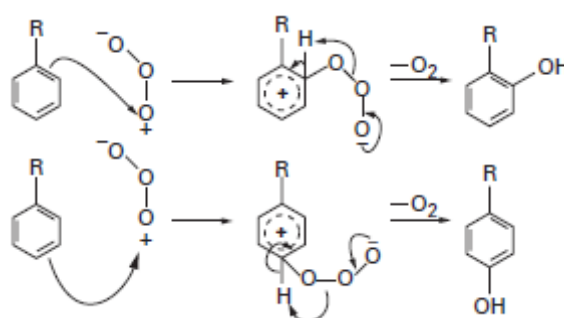


FIGURE 2.4: Exemple de mécanisme d'ozonation par attaque électrophile [16].

2.3.2 Réaction indirecte

Lorsque l'ozone se dissout dans l'eau, celui-ci peut réagir selon le mécanisme présenté à la Figure 2.5 pour former des radicaux hydroxyles OH^\bullet .

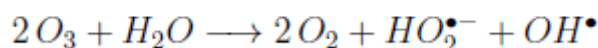
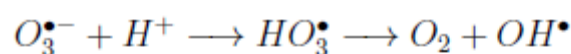
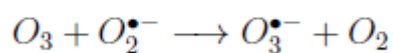
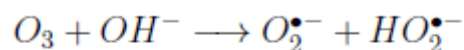


FIGURE 2.5: Mécanisme de réaction de l'ozone en phase aqueuse pour la production de radicaux hydroxyles [16].

Les radicaux ainsi formés ont un pouvoir oxydant bien plus fort que l'ozone, mais sont peu sélectifs. Ce principe de former un oxydant fort à partir d'un oxydant plus faible

est appelé "oxydation avancée". Un radical hydroxyle est capable d'initier un cycle de réaction radicalaire, comme illustré à la Figure 2.6, qui va alors oxyder un grand nombre de composés organiques jusqu'à leur minéralisation, c'est-à-dire jusqu'à formation d'eau, dioxyde de carbone et les éléments atomiques restant dans leur formulation moléculaire la plus simple.

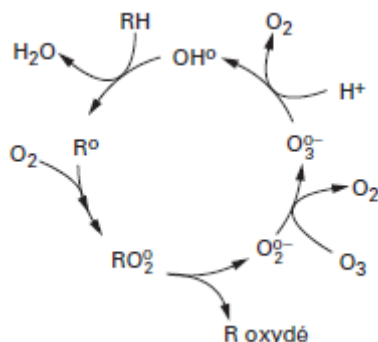


FIGURE 2.6: Cycle oxydatif des composés organiques initié par un radical hydroxyle [16].

Cependant, la minéralisation complète des composés dégradables n'est que l'étape ultime du mécanisme. De nombreux intermédiaires se forment et peuvent se trouver en concentration importante. Il convient donc de réaliser des études de toxicologie pour vérifier que les intermédiaires ne sont pas plus dangereux que le composé de départ ainsi que de dimensionner les installations de façon à permettre la minéralisation complète.

2.4 Photocatalyse

La photocatalyse est également une technologie d'oxydation avancée qui trouve de nombreux domaines d'application comme les surfaces autonettoyantes, la scission photocatalytique de l'eau pour la production d'hydrogène, le stockage de l'énergie solaire, la purification de l'air (NOx, COV...) et de l'eau (produits organiques de synthèse, solvants, pesticides, colorants, produits pharmaceutiques et médicaux...) ... [7]

La photocatalyse consiste à augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible par diminution de son énergie d'activation à l'aide d'un rayonnement électromagnétique. Deux phénomènes interviennent : l'activation du photocatalyseur par la lumière et la catalyse hétérogène de la réaction à partir du photocatalyseur activé.

2.4.1 Aspect "photo"

La photocatalyse résulte donc de l'interaction entre la lumière et un semi-conducteur. Afin de comprendre les phénomènes mis en jeu, un rappel succinct de la théorie des bandes est d'abord effectué.

2.4.1.1 Théorie des bandes

Lorsque deux atomes s'associent, pourvu que leurs N orbitales présentent des symétries et des niveaux énergétiques proches, ceux-ci forment N orbitales moléculaires : $N/2$ orbitales liantes d'énergie inférieure aux orbitales atomiques et $N/2$ orbitales antiliantes d'énergie supérieure aux orbitales atomiques. Les électrons provenant des orbitales atomiques se répartissent sur les orbitales moléculaires par ordre d'énergie croissant et en respectant le critère d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire qu'un maximum de deux électrons à spins inverses peuvent se placer sur une orbitale. Ainsi, les électrons présents sur les orbitales liantes participent à la liaison des atomes alors que les électrons présents sur les orbitales antiliantes participent à la conductivité de l'espèce moléculaire formée. Lorsque le nombre N augmente, les niveaux d'énergie entre les orbitales moléculaires se rapprochent [17].

La théorie des bandes appliquées à un cristal parfait est plus complexe. En effet, un cristal est un solide constitué d'un réseau régulier d'un grand nombre d'atomes ($\sim 10^{23}/\text{cm}^3$ [17]). La mise en jeu d'autant d'orbitales a comme effet de rapprocher fortement leurs niveaux énergétiques au point qu'ils ne soient plus discernables expérimentalement : ils ont l'apparence d'un continuum d'énergie. On parle alors de bandes d'énergie regroupant l'ensemble des niveaux énergétiques des orbitales liantes d'un côté et des orbitales anti-liantes de l'autre. Il s'agit respectivement de la bande de valence et de la bande de conduction séparée par une bande interdite, appelée gap [17].

À partir de ces explications, il est possible de définir ce qu'est un semi-conducteur en le distinguant d'un conducteur et d'un isolant. En effet, un matériau conducteur est un matériau dont la bande de valence n'est pas entièrement remplie d'électrons et la bande de conduction est partiellement occupée même à 0 K. Un matériau isolant, quant à lui, a sa bande de valence remplie d'électrons et sa bande de conduction vide, mais son gap est trop important que pour permettre le passage des électrons d'une bande à l'autre même avec un apport

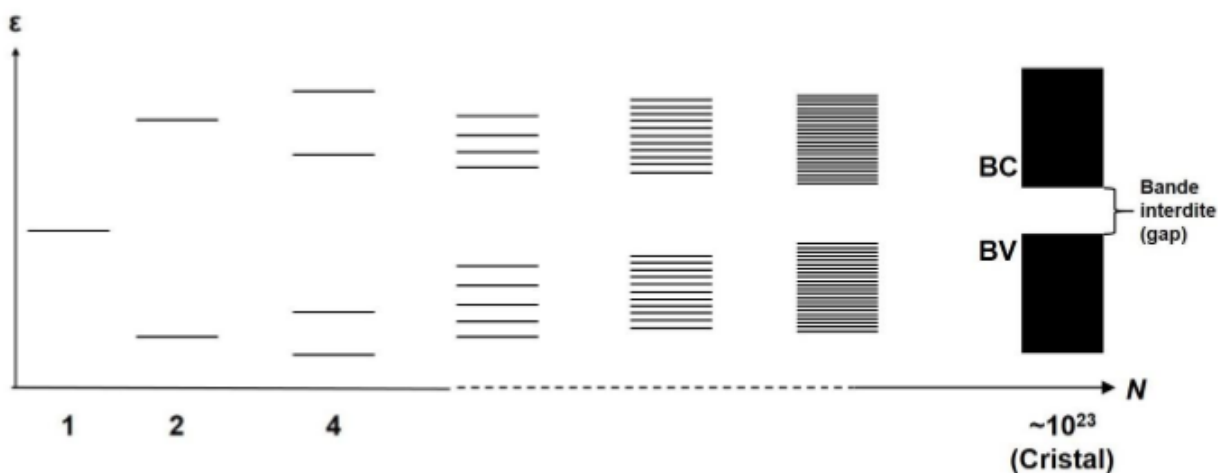


FIGURE 2.7: Évolution du niveau énergétique des orbitales en fonction du nombre d'orbitales [17].

énergétique [17].

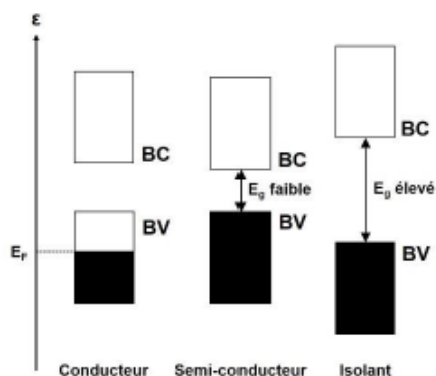


FIGURE 2.8: Distinction entre un conducteur, un semi-conducteur et un isolant [17].

Un matériau semi-conducteur est à mi-chemin entre ces deux extrêmes : sa bande de valence est remplie et sa bande de conduction est vide. Le matériau agit donc comme un isolant à 0 K. Cependant, le gap est relativement faible ($\leq 5 \text{ eV}$) [17] et permet, à partir d'un apport d'énergie, le passage d'un nombre significatif d'électrons de la bande de valence à celle de conduction.

Lorsqu'un électron e^- est promu par absorption énergétique de la bande de valence à la bande de conduction, celui-ci crée un trou h^+ dans la bande de valence. La bande de conduction restant toutefois peu dense en électrons et ses niveaux d'énergie étant très proches, l'électron peut s'y déplacer facilement, d'où l'appellation "électron libre", en prenant la place d'un autre trou. Il y a de cette façon un déplacement des paires "électron e^- / trou h^+ " formées où chacun se déplace en sens opposé [17].

Plus un électron se situe sur une orbitale haute en énergie, plus il est énergétique et présente un potentiel d'oxydo-réduction élevé. A contrario, un trou est une lacune en électron et est donc assimilable à une espèce oxydante dont le potentiel d'oxydo-réduction augmente lorsque le trou se situe sur une orbitale de faible énergie. C'est l'exploitation de ces potentiels d'oxydo-réduction qui sont la base de la photocatalyse [17].

Les bandes de valence et conduction se déterminent à partir de l'équation de Schrödinger et sont en réalité plus complexes. Elles se représentent sous forme de parabole par rapport au vecteur d'onde k des électrons, dépendant de leur quantité de mouvement comme présenté à la Figure 2.9. On distingue ainsi 2 gaps, direct et indirect, selon la symétrie des bandes [17]. Cette distinction a une importance fondamentale dans la durée de vie d'une paire "électron/trou" formée. En effet, un gap direct favorise leur formation, mais également leur recombinaison. Au contraire, un gap indirect défavorise leur formation et recombinaison.

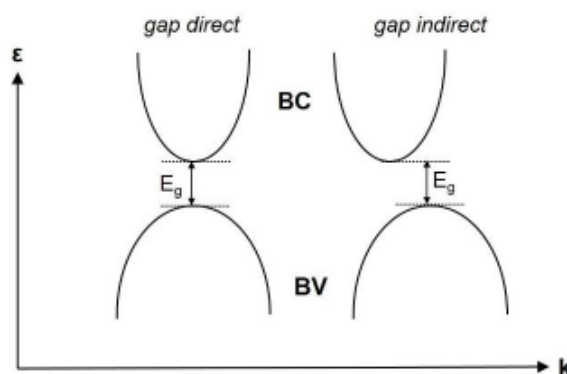


FIGURE 2.9: Distinction entre un gap direct et indirect [17].

Dans le cas d'un cristal réel, des défauts (lacune, atome interstitiel ou substitutionnel, dislocation, joint de grain...) sont présents et viennent perturber la théorie des bandes expliquée précédemment. En effet, ceux-ci apportent des orbitales moléculaires qui ne sont pas incluses dans les bandes de valence et de conduction. On peut en distinguer deux types : (1) les orbitales peu profondes dont le niveau d'énergie est proche de celui d'une des deux bandes. Dans ce cas, les paires "électron/trou" sont libres de se mouvoir entre la bande et l'orbitale moléculaire par simple agitation thermique, (2) les orbitales profondes dont le niveau d'énergie se situe plus ou moins au centre du gap. Dans ce cas, lors de la désexcitation des électrons de la bande de conduction, ceux-ci viennent se piéger dans cette orbitale et ne peuvent continuer à se mouvoir qu'en se désexcitant encore et en retombant ainsi dans la bande de valence. L'agitation thermique n'est pas suffisante pour promouvoir un électron de cette orbitale à la bande de conduction. Ainsi, les impuretés et défauts d'un cristal auront

pour conséquence de diminuer le temps de vie d'une paire "électron/trou" [17].

2.4.1.2 Interaction lumière/semi-conducteur

Les différents phénomènes d'interaction entre la lumière et un semi-conducteur sont expliqués dans cette partie et résumés à la Figure 2.10. Neuf phénomènes sont mis en jeu : (1) l'absorption de photons, (2) la thermalisation, (3) la recombinaison directe, (4) le piégeage réversible, (5) le piégeage irréversible, (6) la recombinaison indirecte, (7) la diffusion et le piégeage en surface, (8) la recombinaison en surface et (9) les réactions d'oxydo-réduction [17].

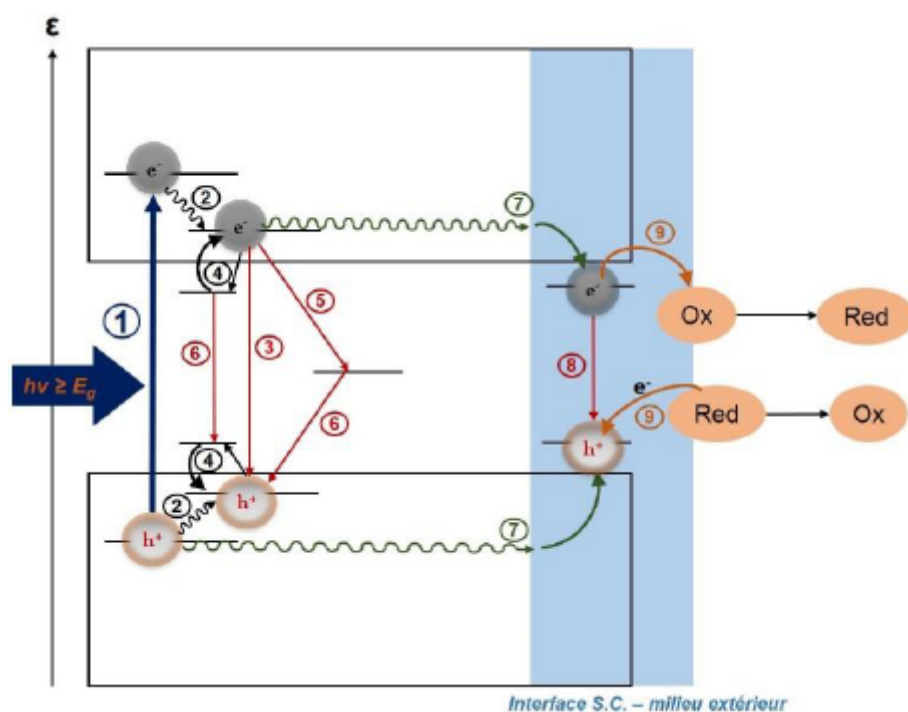


FIGURE 2.10: Mécanismes de formation et de relaxation d'une paire "électron/trou" [17].

- **L'absorption de photons** ((1) sur la Figure 2.10). Lorsqu'un photon incident d'énergie $h\nu$ entre en contact avec un électron, celui-ci peut en absorber l'énergie et s'exciter. La quantité de photons absorbés dépend uniquement du coefficient d'absorption du matériau α et de la quantité de photons incidents. Dans le cas où l'énergie absorbée $h\nu$ est inférieure au gap E_g , cas typique des rayonnements infrarouges ou micro-ondes, il y a formation d'une paire "électron/trou" au sein d'une des bandes. Il s'agit d'une transition électronique intrabande. A contrario, dans le cas où l'énergie absorbée $h\nu$ est supérieure au gap E_g , il y a formation d'une paire "électron/trou"

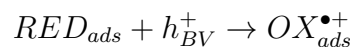
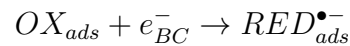
qui promeut un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Il s'agit d'une transition électronique interbande. La durée de vie moyenne d'un électron et d'un trou est respectivement de 30 ps et 250 ns.

- **La thermalisation** ((2) sur la Figure 2.10). Après leur excitation, la première étape des paires "électron/trou" est la thermalisation : il s'agit de leur faible relaxation jusqu'au niveau d'énergie le plus faible de la bande de conduction et le plus élevé de la bande de valence respectivement.
 - **La recombinaison directe** ((3) sur la Figure 2.10). Lorsque la paire "électron/trou" se relaxe complètement, il y a dégagement d'un photon ou de chaleur. Cette recombinaison peut toutefois se distinguer de deux manières : (1) lorsque l'électron formé vient se recombiner avec le trou qu'il a formé, on parle alors de recombinaison géminée, ce qui n'est possible que lorsque le gap est direct, (2) lorsque l'électron formé se recombine avec un trou quelconque, on parle de recombinaison non géminée qui a lieu lorsque le gap est indirect.
 - **Le piégeage réversible** ((4) sur la Figure 2.10). Lors de la présence de défauts et impuretés, les électrons peuvent se piéger dans des orbitales peu profondes. Dans ce cas, les paires "électron/trou" sont libres de se mouvoir entre la bande et l'orbitale moléculaire peu profonde par simple agitation thermique.
 - **Le piégeage irréversible** ((5) sur la Figure 2.10). Lors de la présence de défauts et impuretés, les électrons peuvent également se piéger dans des orbitales profondes. Dans ce cas, lors de la désexcitation des électrons de la bande de conduction, ceux-ci viennent se piéger dans cette orbitale et ne peuvent remonter dans la bande de conduction. En effet, l'agitation thermique n'est pas suffisante.
 - **La recombinaison indirecte** ((6) sur la Figure 2.10). Lorsqu'un électron se retrouve piégé dans une orbitale profonde, il ne peut continuer de se mouvoir qu'en se désexcitant encore et retombant ainsi dans la bande de valence pour se relaxer avec un trou.
-

-
- **La diffusion et le piégeage en surface** ((7) sur la Figure 2.10). Par mouvement des paires "électron/trou", ceux-ci peuvent diffuser vers la surface du semi-conducteur et s'y piéger dans des orbitales profondes ou peu profondes.

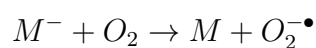
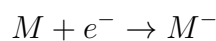
 - **La recombinaison à la surface** ((8) sur la Figure 2.10). Une fois piégées et selon le type de piégeage, les paires "électron/trou" ont la possibilité de se recombiner.

 - **Les réactions d'oxydo-réduction** ((9) sur la Figure 2.10). Une fois piégées et selon le type de piégeage, les paires "électron/trou" ont la possibilité de réagir électrochimiquement avec les espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur, un oxydant et un réducteur respectivement. Ces réactions ne sont réalisables que pour des potentiels d'oxydo-réduction situés entre le potentiel des bandes de valence ($E_{oxydation} \leq E_{BV}$) et de conduction ($E_{reduction} \geq E_{BC}$) [7]. Cette étape correspond à la réaction superficielle décrite à la section 2.4.2.

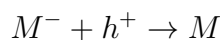


Dans le but d'étendre la photoactivité d'un catalyseur aux rayonnements moins énergétiques comme le rayonnement visible ou d'optimiser le rendement et la durée de vie des paires "électron/trou" formées, de nombreuses recherches sont à l'œuvre sur le dopage des semi-conducteurs. On distingue ainsi le dopage cationique à base de métaux, le dopage anionique (N, C, S, F, P, B ...) et le dopage avec d'autres semi-conducteurs.

Le dopage cationique forme des matériaux de seconde génération en y incluant des métaux de transition. Cela a pour but de faciliter la formation de paires "électron/trou" par diminution du gap [18], favoriser la diffusion des paires vers la surface du catalyseur, modifier les propriétés de surface du photocatalyseur [19, 20] et surtout éviter la relaxation des électrons en les piégeant et, donc, en prolongeant leur temps de vie :



Cependant, l'ajout d'un dopant a comme conséquence d'augmenter les impuretés d'un cristal et donc de favoriser la recombinaison indirecte. De plus, une étude [21] attribue une diminution des effets photocatalytiques lorsque la concentration en dopant est trop élevée à l'absorption et la réflexion du rayonnement par le dopant plutôt que par le semi-conducteur ainsi qu'à la réaction suivante :



Une trop grande quantité de dopant peut également nuire à la cristallisation du réseau photocatalytique.

Le dopage anionique forme des matériaux de troisième génération en y incluant des non-métaux. Cela a pour but de faciliter la formation de paires "électron/trou" par diminution du gap [18, 22] et ainsi permettre l'activation des photocatalyseur avec la lumière visible.

Le dopage avec d'autres semi-conducteurs est utilisé pour diminuer le gap permettant l'activation du catalyseur. Si le semi-conducteur utilisé comme dopant a un gap de plus faible énergie, ses électrons peuvent être promus à la bande de conduction avec un rayonnement moins énergétique puis se transférer vers la bande de conduction du semi-conducteur de base dont le gap plus élevé ralentit leur relaxation [7]. Le principe est illustré à la Figure 2.11.

2.4.2 Aspect "catalyse"

La catalyse est une technique qui consiste à augmenter la vitesse d'une réaction thermodynamiquement possible en abaissant son énergie d'activation tout en ne participant pas au bilan global de cette réaction, c'est-à-dire que le catalyseur est régénéré et peut être théoriquement utilisé à l'infini. Ainsi, un catalyseur est régulièrement utilisé pour son activité catalytique, mais également sa sélectivité pour certaines réactions chimiques.

L'aspect "catalyse" de la photocatalyse fait référence à la catalyse hétérogène : il s'agit d'un catalyseur solide, généralement poreux, placé au sein d'un fluide (liquide ou gazeux)

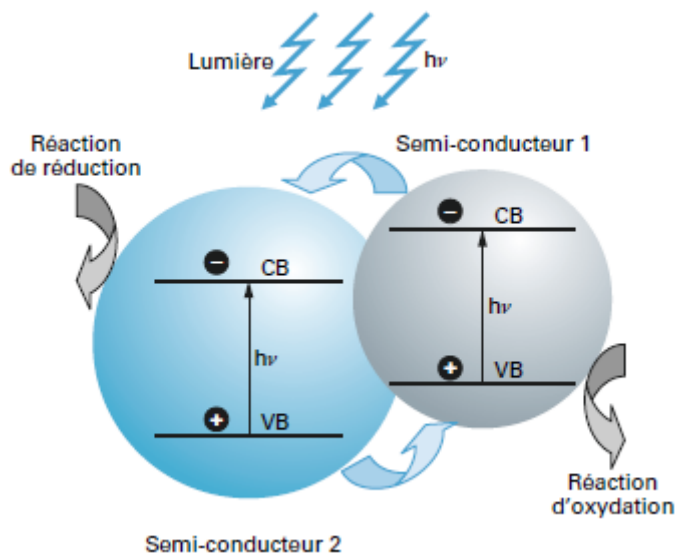


FIGURE 2.11: Principe de dopage d'un semi-conducteur couplé à un autre semi-conducteur [7].

soumis à divers phénomènes comme ceux présentés à la Figure 2.12 : (1,7) la diffusion externe, (2,6) la diffusion interne, (3) l'adsorption, (4) une réaction superficielle et (5) la désorption [23].

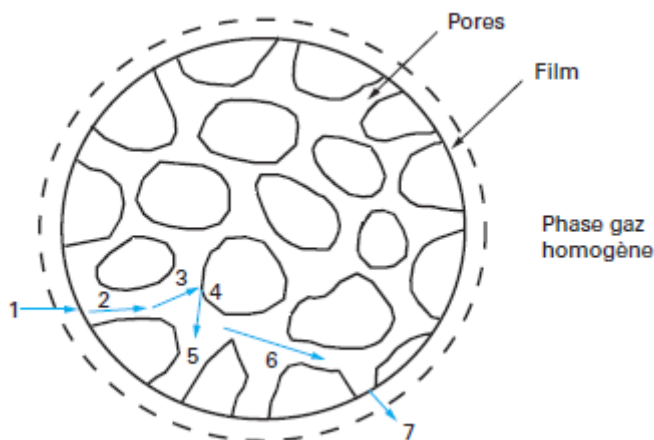


FIGURE 2.12: Phénomènes au sein d'un catalyseur solide [24].

- **La diffusion externe.** Pour des raisons hydrodynamiques, un film présentant un gradient de concentration s'établit autour du catalyseur. La diffusion externe des réactifs vers le catalyseur et des produits vers le fluide tend à égaliser les concentrations entre les différentes phases. Cette diffusion est régie par la loi de Fick qui tient compte des chocs moléculaires.
- **La diffusion interne** des réactifs vers les sites actifs et des produits vers la surface du catalyseur tend à égaliser les concentrations intraparticulaires. Cette diffusion est régie par la loi de Fick, mais également par la diffusion de Knudsen qui tient compte

des chocs entre les espèces présentes et les parois des pores.

- **L'adsorption** des réactifs à la surface d'un site actif peut se distinguer en deux mécanismes : (1) la physisorption qui correspond à un simple changement d'état des réactifs liés faiblement à la surface des sites actifs à l'aide de liaisons de Van der Waals, (2) la chimisorption qui correspond à une véritable réaction chimique entre les réactifs et les sites actifs. Comme toute réaction chimique, elle est donc sélective et représente la majeure partie des mécanismes catalytiques.
- **La réaction superficielle** est la transformation chimique des espèces adsorbées. Cette réaction est facilitée par l'adsorption des espèces qui diminue l'énergie d'activation de la réaction comme illustré à la Figure 2.13.

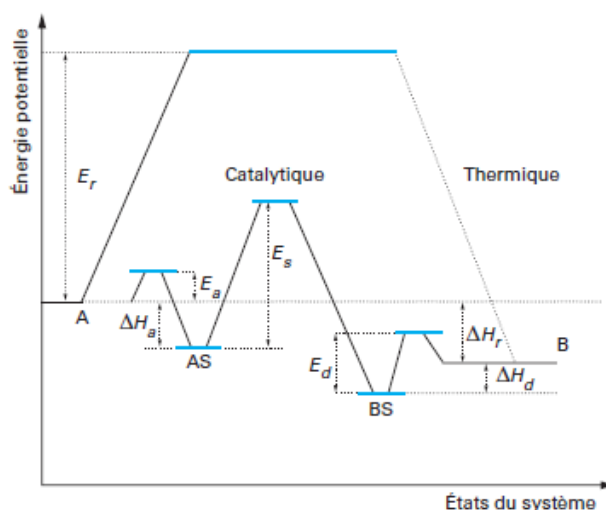


FIGURE 2.13: Évolution de l'énergie d'activation d'une réaction catalysée $A \rightarrow B$ sur un site actif S [24].

- **La désorption** est simplement l'inverse des réactions de physisorption et chimisorption des produits de la réaction superficielle.

À partir de ces phénomènes, deux types de régime sont à distinguer : le régime catalytique où il n'y a pas de limitation diffusionnelle, c'est-à-dire que l'étape cinétiquement limitante est la réaction superficielle. A contrario, le régime diffusionnel attribue la limite cinétique du mécanisme aux phénomènes de diffusion [24]. Ainsi, ces limitations au transfert de matière, mais également de chaleur, peuvent fortement influencer l'efficacité apparente d'un catalyseur, sa sélectivité et sa stabilité qu'elles diminuent dans la plupart des cas. Ces inconvénients sont toutefois largement compensés par la séparation facile du catalyseur et

du fluide et la mise en œuvre aisée de procédés continus en comparaison avec la catalyse homogène.

2.4.3 Application à la dépollution de l'eau à partir du dioxyde de titane

Dans cette partie, la théorie expliquée précédemment est appliquée au cas concret qui concerne ce travail de fin d'études, la dégradation de composés organiques en phase aqueuse par photocatalyse sur du dioxyde de titane.

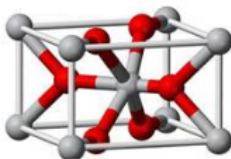
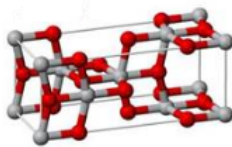
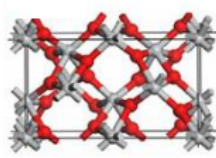
2.4.3.1 Dioxyde de titane

Le titane est le 10^e élément le plus abondant de la croûte terrestre où il est majoritairement présent sous forme d'oxyde. Le dioxyde de titane est vendu en grande quantité à travers le monde, soit plus de 3.5 millions de tonnes par an dont les principaux producteurs sont le Canada, la Norvège, l'Australie et l'Afrique du Sud [25]. 70% du dioxyde de titane mis sur le marché sont utilisés comme pigment blanc [26]. Cependant, ses secteurs d'application restent variés comme la cosmétique où il est utilisé en tant que principe actif dans les crèmes solaires, l'industrie alimentaire et pharmaceutique où il sert de colorant alimentaire et bien sûr la photocatalyse pour le traitement de l'air, la dépollution de l'eau... puisqu'il s'agit d'un semi-conducteur.

Le dioxyde de titane existe sous sept variétés cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, la forme $\text{TiO}_2\text{-II}$, la hollandite, la forme ramsdellite et la forme $\text{TiO}_2\text{-B}$. Étant donné que ces 4 dernières variétés ne sont synthétisables que par hydrolyse du tétratitanate de potassium ou par voie hydrothermique sous haute pression, elles ne sont pas discutées dans ce travail de fin d'études. Le rutile, l'anatase et la brookite sont des phases photoactives du dioxyde de titane. Toutefois, l'anatase et la brookite sont des phases métastables qui tendent à se transformer irréversiblement en rutile à température élevée 400-1200 °C [27]. Les propriétés cristallographiques et électroniques de ces trois phases sont présentées au Tableau 2.1.

En raison de la difficulté à isoler la phase brookite, , celle-ci est nettement moins étudiée dans la littérature scientifique. L'anatase, quant à elle, est le réseau cristallin avec la plus

TABLEAU 2.1: Propriétés cristallographiques et physiques des structures cristallines du dioxyde de titane [26].

	Rutile	Anatase	Brookite
Structure	quadratique P	quadratique I	orthorhombique P_{bca}
Symétrie	D_{4h}^{14}	D_{4h}^{19}	D_{2h}^{15}
Nombre de TiO_2 par maille	2	4	8
Paramètres de maille (Å)	a = 4.5994 b = 2.958	a = 3.785 b = 9.514	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.145
Rayon atomique (Å)	$r(Ti^{4+}) = 0.605$ $r(O_2^-) = 1.36$	$r(Ti^{4+}) = 0.605$ $r(O_2^-) = 1.36$	$r(Ti^{4+}) = 0.605$ $r(O_2^-) = 1.36$
$d(Ti^{4+} - O_2^-)$ (Å)	1.95-1.99	1.93-1.98	1.86-2.04
Coordinance	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O_2^-] = 3$	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O_2^-] = 3$	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O_2^-] = 3$
Compacité	0.705	0.645	0.655
			
Gap (eV)	3.02 (411 nm)	3.23 (384 nm)	3.14 (395 nm)

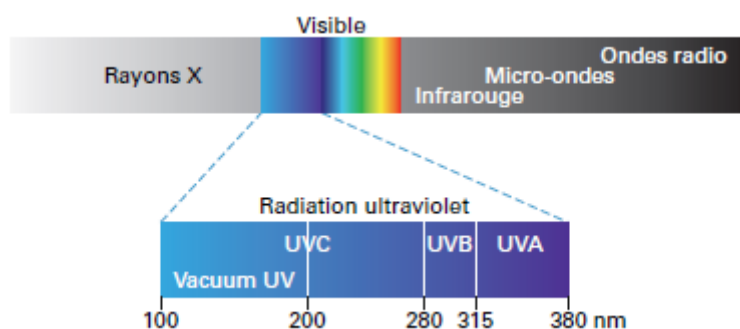


FIGURE 2.14: Définition des domaines spectraux [7].

grande efficacité catalytique [28]. Cela s'explique, notamment, par une valeur du gap plus élevée. Ainsi, bien que cela réduise la lumière absorbée, les paires "électron/trou" formées sont moins susceptibles de se relaxer et ont un potentiel d'oxydo-réduction plus important.

Ainsi, plusieurs raisons font du dioxyde de titane un photocatalyseur de choix : sa disponibilité sur le marché, son prix, sa stabilité, son insolubilité dans l'eau, sa faible toxicité bien que ses effets au niveau des voies respiratoires restent controversés en raison de l'inhalation de nanoparticules, mais surtout son activité catalytique étant donné que les positions absolues de ces bandes de conduction et de valence se situent à -4 et -7.5 eV approximativement, ce qui correspond à des potentiels d'oxydo-réduction de -0.5 et +3 V/ENH¹ respectivement

1. Électrode normale à hydrogène

(Figure 2.15). Les électrons formés sont donc des réducteurs performants et les trous correspondants d'excellents oxydants ce qui fait du dioxyde de titane un choix idéal pour un grand nombre de réactions, dont l'oxydation de composés organiques.

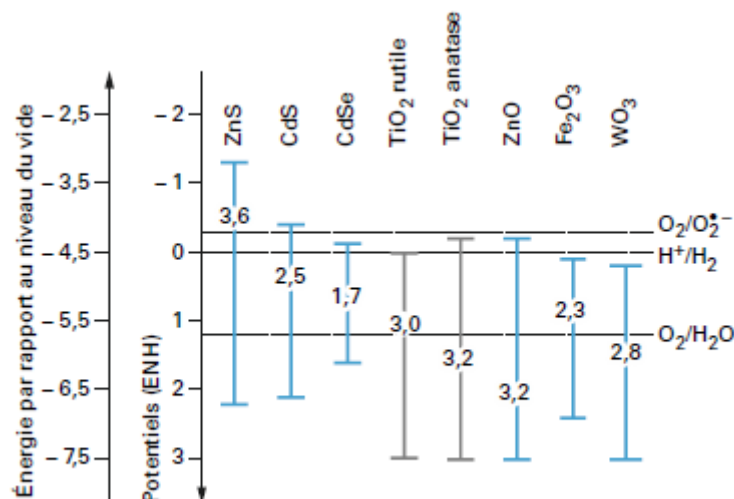


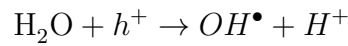
FIGURE 2.15: Comparaison du potentiel énergétique des bandes de valence et conduction de différents semi-conducteurs [7].

Cette activité photocatalytique du dioxyde de titane dépend tout de même d'un grand nombre de facteurs : ses phases cristallines, sa surface spécifique liée à sa porosité, l'acidobasicité de sa surface, le taux de recouvrement de sa surface par le fluide, mais également d'autres paramètres liés aux conditions opératoires telles que la quantité de catalyseur, la longueur d'onde et la puissance du faisceau incident, la concentration en réactif, le pH , la température ...

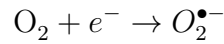
2.4.3.2 Dégradation de composés organiques par photocatalyse

Dans le cadre de ce travail de fin d'études, seule la dégradation de composés organiques dans l'eau est étudiée. Il faut cependant savoir que la photocatalyse permet également la dégradation de certains polluants minéraux comme les métaux lourds et les nitrates.

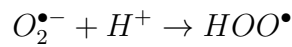
La dégradation de composés organiques est effectuée par oxydation à partir des radicaux hydroxyles OH^\bullet extrêmement oxydants. Ces radicaux sont produits directement par oxydation d'une molécule d'eau adsorbée à la surface du semi-conducteur



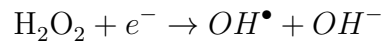
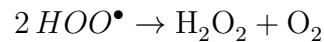
dont le potentiel $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\bullet}^\circ$ est compris entre 1.8 et 2.7 V/ENH [7] selon le pH . Des radicaux sont également indirectement produits par réduction du dioxygène en radical anion superoxyde



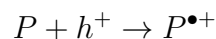
dont le potentiel $E_{\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}}^\circ$ est compris entre -0.284 et 0.33 V/ENH [7] selon le pH . On peut produire la forme protonée de $\text{O}_2^{\bullet-}$, le radical hydroperoxyde, HOO^\bullet , à pH acide



Ces radicaux peuvent ensuite se recombiner entre eux pour produire un radical hydroxyle selon les réactions :



Une fois ces radicaux créés, ceux-ci attaquent les molécules organiques à dégrader jusqu'à leur minéralisation complète, c'est à dire jusqu'à leur transformation en CO_2 et H_2O par un cycle d'oxydation comme cela est expliqué à la section 2.3. Toutefois, un autre mécanisme peut également mener à cette minéralisation ; il s'agit de l'oxydation directe des composés organiques P adsorbés à la surface du semi-conducteur par les trous photogénérés :

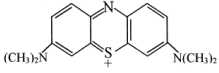
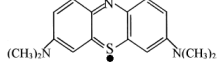
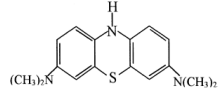
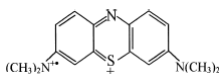


dont le potentiel $E_{\text{P}/\text{P}^{\bullet+}}^\circ$ est compris entre 2 et 2.5 V/ENH [7]. Ces espèces oxydées réagissent ensuite avec H_2O , O_2 ou $\text{O}_2^{\bullet-}$ pour se minéraliser.

Ainsi, la photocatalyse comme technique de dépollution de l'eau est idéale et répond aux demandes industrielles sur plusieurs points : les réactions se produisent à température et pression ambiante, les réactifs (eau et oxygène) sont présents en grande quantité naturellement, les coûts opératoires restent faibles même si une lumière UV est nécessaire et le procédé est efficace sur un large panel de polluants organiques, mais également inorganiques [7].

Particularité du bleu de méthylène. Le chlorhydrate de tétraméthylthionine, plus communément appelé bleu de méthylène, est un colorant organique qui a été largement étudié dans la littérature comme molécule modèle lors de divers essais de dégradation par photocatalyse. Ce colorant existe sous différentes formes (Tableau 2.2), telles que celle de base BM^+ mais aussi celle semi-réduite BM^\bullet , réduite appelée forme Leuco LBM et oxydées $BM^{\bullet 2+}$ selon les caractéristiques du milieu dans lequel il est solubilisé. La formation de dimères $(BM^+)_2$ et de trimères $(BM^+)_3$, appelée métacromasie, a également lieu lorsque la concentration en bleu de méthylène augmente [29]. Les pics d'absorbance du bleu de méthylène BM^+ sont présentés à la Figure 2.16

TABLEAU 2.2: Structure et caractéristiques des différentes formes du bleu de méthylène [29, 30].

Nom	Structure	$E^\circ [V \text{ vs } ENH]$	Pics d'absorption [nm]	Remarques
BM^+		-	665,614,292	Bleu
BM^\bullet		$(BM^+/BM^\bullet) = -0.23$	420	- instable - incolore
LBM		$(BM^\bullet/LBM) = 0.011$ à $pH = 7$ $(BM^\bullet/LBM) = 0.532$ à $pH = 0$	2562	- incolore
$BM^{\bullet 2+}$		$(BM^{\bullet 2+}/BM^+) = 1.08$	52012	- incolore - irréversible - stable à pH acide - instable à pH 9
$(BM^+)_2$		-	605,697	
$(BM^+)_3$		-	580	

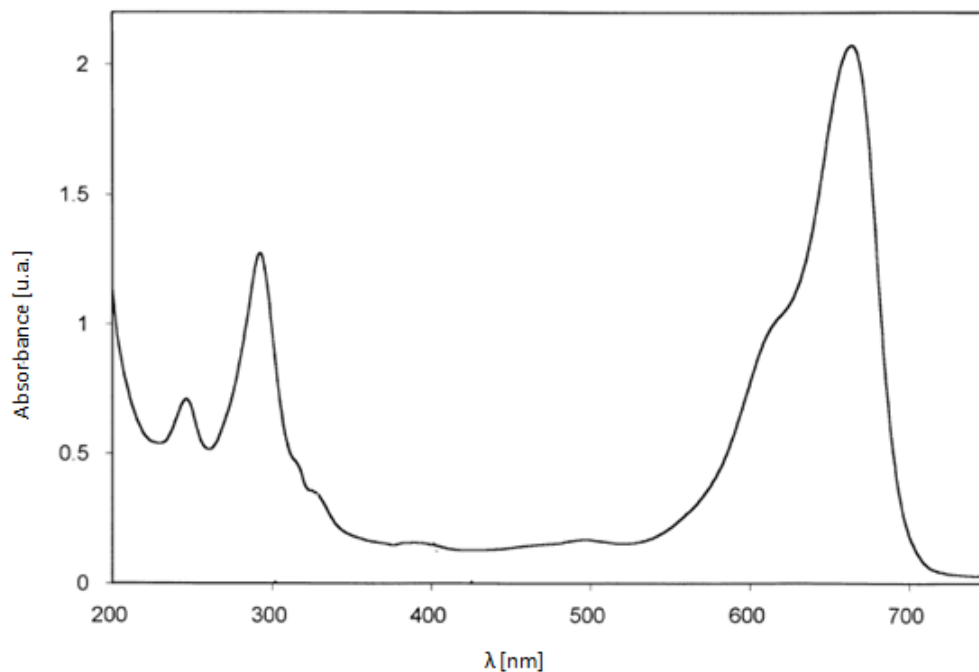


FIGURE 2.16: Spectre d'absorption du bleu de méthylène [30].

La dégradation du bleu de méthylène par photocatalyse se divise en deux mécanismes : (1) la réduction du bleu de méthylène BM^+ en sa forme Leuco LBM lorsque la solution est en défaut d'oxygène et à pH acide et (2) l'oxydation du bleu de méthylène BM^+ en $\text{BM}^{\bullet 2+}$ lorsque la solution est en excès d'oxygène [30]. Cette espèce oxydée réagit ensuite avec H_2O , O_2 ou $\text{O}_2^{\bullet -}$ pour se minéraliser complètement en HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O et CO_2 .

Cependant, dans de nombreuses études, le blanchissement du bleu de méthylène est uniquement attribué, à tort, à sa minéralisation en négligeant la part de réduction qui s'y effectue. Toutefois, pour des raisons de simplicité étant donné la difficulté de doser la production de CO_2 , cette hypothèse est gardée dans ce travail de fin d'études.

3 Synthèses des photocatalyseurs

3.1 Synthèse par voie aqueuse

Les synthèses sol-gel par voie aqueuse ont comme particularité de mettre le précurseur de la réaction, soit le TIPT¹, en contact avec de l'eau en grand excès. Ce taux d'hydrolyse important provoque une hydrolyse très rapide par effet de cinétique et donc la précipitation soudaine d'un réseau amorphe perdant toutes ses propriétés photocatalytiques. Afin d'éviter cela, un chélatant tel que l'acide acétique, l'acide nitrique, l'acétylacétone... peut être utilisé pour une peptisation. En effet, en se coordonnant au métal, ces particules chargées se repoussent en compensant l'attraction due aux forces de Van der Waals et augmente la solubilité du métal. De plus, la peptisation ralentit la cristallisation de sorte qu'elle soit régie par des lois thermodynamiques plutôt que cinétiques, ce qui provoque la formation de phases cristallines plus stables, comme le rutile au lieu de la brookite.

Stabilité : rutile > anatase > brookite

Cependant, la phase cristalline la plus photoactive étant l'anatase, la peptisation en voie aqueuse est effectuée à température plus élevée que l'ambient pour accélérer cette cristallisation et, donc, produire la phase intermédiairement stable [31].

3.1.1 TiO₂ pur

La procédure expérimentale de la synthèse du TiO₂ pur par voie aqueuse est la suivante :

1. tétraisopropoxyde de titane, Ti(O-CH(CH₃)₂)₄

-
- Une solution contenant 29.7 mL de TIPT et 5.7 mL d'acide acétique glacial (100 %) est préparée et agitée pendant 15 min.
 - Cette solution est versée dans 200 mL d'eau Milli-Q² sous forte agitation. Une odeur de colle à bois se fait sentir. Il s'agit d'une réaction d'estérification entre l'acide acétique et le 2-propanol produit lors de l'hydrolyse du TIPT.
 - L'agitation est stoppée après 5 min et les particules de TiO₂ amorphes formées décantent pendant 15 min.
 - Le surnageant est retiré.
 - Les 3 dernières opérations sont répétées 3x afin de laver la solution des impuretés et sous-produits formés.
 - Une solution de 200 mL d'eau Milli-Q et de 20 mL d'HNO₃ 1 M est ajoutée à la solution initiale et le mélange agité à 45 °C pendant 16 h. Il s'agit de l'étape de peptisation permettant la dissolution du TiO₂ amorphe suivie de sa cristallisation.
 - Les éventuelles particules surnageantes restantes sont enlevées.
 - Le *sol* est prêt.

3.1.2 TiO₂ dopé aux Zn²⁺

Le dopage cationique du TiO₂ permettant de ralentir la relaxation des électrons en les piégeant peut se réaliser avec divers ions comme Fe³⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, et Al³⁺. Pour des raisons d'efficacité [18] et de coût, les ions Cu²⁺ et Zn²⁺ semblent être les plus appropriés. Dans le cadre du projet TOCEP, le choix s'est porté sur le dopage du TiO₂ avec Zn²⁺ (0.5 %mol). La procédure expérimentale est la suivante :

- Une solution contenant 5.4 mL de TIPT et 15 mL d'isopropanol est mise sous agitation. Si la solution tend à se troubler, le TIPT utilisé est trop vieux et a déjà réagi avec l'humidité présente dans l'air.
- Une solution contenant 1 L d'eau Milli-Q et 8 mL d'HNO₃ 65 % en masse est préparée. L'apport du métal dopant, soit le zinc, se fait par l'ajout de 0.1085 g de nitrate de zinc hexahydraté. Tant que le dopage reste faible, la quantité de nitrate apporté par le dopant est négligeable face à l'acide nitrique.
- 250 mL de cette solution aqueuse sont versés dans un ballon préchauffé à 80 °C.

Puis, la première solution est rapidement ajoutée au ballon. Le mélange vieillit une

2. L'eau Milli-Q est une eau purifiée par un système de filtre/résine/membrane dont la résistivité est de 18.2 MΩ.cm. Il s'agit d'une marque déposée par la société Millipore Corporation [32].

nuit entière à 80 °C. Cette étape combine les réactions sol-gel et de peptisation en même temps.

- Le sol est prêt.

3.2 Synthèse par voie alcoolique

3.2.1 TiO₂ pur

La procédure expérimentale de la synthèse du TiO₂ par voie alcoolique est la suivante :

- Une solution de 45 mL de 2-méthoxyéthanol et 7.8 mL de TIPT est préparée et agite pendant 30 min sous atmosphère azotée.
- Une seconde solution de 45 mL de 2-méthoxyéthanol et 1.03 mL d'eau Milli-Q est préparée et agite pendant 30 min.
- La deuxième solution est versée doucement dans la première et le mélange agite 30 min sous atmosphère azotée.
- Le sol transparent avec de légers reflets jaunes est prêt.

3.2.2 TiO₂ dopé au P25

Le P25 Degussa-Evonik [33] est un catalyseur commercial composé de 85 % d'anatase et de 15 % de rutile, avec des tailles de particules de 20 nm. Ce produit s'est avéré très efficace en photocatalyse et a été essayé dans de nombreux laboratoires du monde entier. Cependant, le produit se présente sous forme de poudre, ce qui pose problème au niveau des étapes de séparation du catalyseur avec la solution. Il a donc été développé [34] une méthode de synthèse permettant la déposition du P25 sous forme de film mince en l'imbriquant au sein d'une synthèse sol-gel classique. Étant donné que le but de cette synthèse est d'immobiliser de la poudre sur un substrat, on cherche à maximiser la quantité de P25 déposé. Cependant, la décantation des particules lors du dépôt par *dip-coating* qui provoque des films non homogènes ne permet généralement pas de dépasser les 10 % en mole. Ainsi, le protocole expérimental utilisé est le suivant :

-
- Une solution de 45 mL de 2-méthoxyéthanol et 7.8 mL de TIPT est préparée et agite pendant 30 minutes sous atmosphère azotée.
 - Une seconde solution de 45 mL de 2-méthoxyéthanol et 1.03 mL d'eau Milli-Q est préparée et agite pendant 30 min.
 - 0.207 g de P25 est ajouté à cette solution et le mélange agite 16 h à 45 °C pour une bonne dispersion.
 - Ce mélange est versé doucement dans la première et l'ensemble agite 30 min sous atmosphère azotée.
 - Le sol d'apparence blanche et laiteuse est prêt.

3.2.3 TiO₂ dopé avec MnO₂

Le dioxyde de manganèse étant également connu comme semi-conducteur avec un gap énergétique de 2.4 eV [35], il a été décidé de le tester au sein du projet TOCEP. Pour immobiliser une poudre de MnO₂ sur un substrat, la même méthode de synthèse a été utilisée que pour le dépôt du P25 à la section 3.2.2. Cependant, étant donné que cette synthèse implique des particules de MnO₂ imbriquées dans un réseau de TiO₂, le produit obtenu peut être également vu comme un dopage du TiO₂ couplé à un autre semi-conducteur, comme expliqué à la section 2.4.1.2 : le plus faible gap du MnO₂ facilite la formation de paires "électron/trou" qui vont ensuite se piéger dans le réseau du TiO₂ où leur recombinaison est ralentie par le gap plus important. La procédure expérimentale de la synthèse du TiO₂ dopé avec un colloïde de MnO₂ (5 %mol) par voie alcoolique est la suivante :

- Une solution de 45 mL de 2-méthoxyéthanol et 7.8 mL de TIPT est préparée et agite pendant 30 min sous atmosphère azotée.
 - Une seconde solution de 45 mL de 2-méthoxyéthanol et 1.03 mL d'eau Milli-Q est préparée et agite pendant 30 min.
 - 0.104 g de MnO₂ est ajouté à la solution aqueuse et le mélange agite 16 h à 45 °C pour une bonne dispersion.
 - Ce colloïde de MnO₂ est versé doucement dans la première solution et l'ensemble agite 30 min sous atmosphère azotée.
 - Le sol préparé de couleur gris-noir et opaque est prêt.
-

3.2.4 TiO₂ dopé avec des nanoparticules d'argent

Le dopage cationique du TiO₂ permettant de ralentir la relaxation des paires "électron/trou" en les piégeant peut également se réaliser avec des métaux de transition, comme l'argent. Plusieurs concentrations en argent ont été utilisées (0.5 ; 1 ; 2 ; 5 et 10 % en masse). Ainsi, la procédure expérimentale de la synthèse du TiO₂ dopé avec des nanoparticules d'argent par voie alcoolique est la suivante :

- X g d'acétate d'argent sont ajoutés dans la moitié du volume V de 2-méthoxyéthanol. La suspension agite 30 min.
- Y mL d'EDAS³, pouvant complexer de l'argent grâce au groupement "ethylènediamine" et précurseur d'une réaction sol-gel à partir des groupements méthoxy- attachés au silicium, sont ajoutés à la suspension et celle-ci agite 30 min.
- Z mL de TIPT sont ajoutés au mélange et le tout agite pendant 30 min sous atmosphère azotée.
- La seconde moitié du volume V de 2-méthoxyéthanol et W mL d'eau Milli-Q sont mélangés et agitent pendant 30 min.
- Cette dernière solution est versée doucement dans la première et l'ensemble agite 30 min sous atmosphère azotée pour former un réseau sol-gel combiné comme illustré à la Figure 3.1.

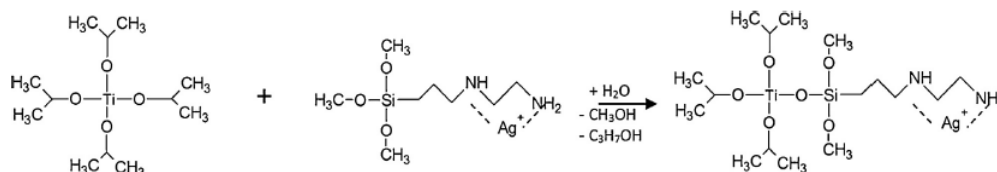


FIGURE 3.1: Formation d'un réseau sol-gel combiné à partir de TIPT et EDAS [36].

- Le sol préparé, transparent avec de légers reflets jaunes, est prêt.

Les quantités V, X, Y, Z et W utilisées sont déterminées à partir d'un système d'équations où V, soit le volume de solvant, et le pourcentage massique d'argent sont fixés :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taux d'hydrolyse :} \\ \text{Taux de dilution :} \\ \% \text{ en masse d'argent} \\ \text{Rapport :} \end{array} \right. = \left\{ \begin{array}{l} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{TIPT}} + 0.75n_{\text{EDAS}}} = 2.2 \\ \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{TIPT}} + n_{\text{EDAS}}} = 40 \\ \frac{n_{\text{Acetate d'Ag}} M_{\text{M}_{\text{Ag}}}}{n_{\text{Acetate d'Ag}} M_{\text{M}_{\text{Ag}}} + n_{\text{TIPT}} M_{\text{M}_{\text{TiO}_2}} + n_{\text{EDAS}} M_{\text{M}_{\text{SiO}_2}}} \\ \frac{n_{\text{EDAS}}}{n_{\text{Acetate d'Ag}}} = 2 \end{array} \right.$$

3. [3-(2-Aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane, (CH₃O)₃Si(CH₂)₃NHCH₂CH₂NH₂

Avec $X = MM_{Acetate\ d'Ag} \times n_{Acetate\ d'Ag}$, $Y = \frac{MM_{EDAS} \times n_{EDAS}}{\rho_{EDAS}}$, $Z = \frac{MM_{TIPT} \times n_{TIPT}}{\rho_{TIPT}}$ et $W = \frac{MM_{H_2O} \times n_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}$ où MM est la masse molaire (g/mol), n est le nombre de mol (mol) et ρ est la masse volumique (g/mL). Ces quantités sont répertoriées pour chaque synthèse au Tableau A.1 en annexes.

3.2.4.1 Synthèse NEW

Lors des tests de délaminage réalisés au sein du projet TOCEP, il a été mis en évidence que les films de $TiO_2 + Ag$ relarguent une quantité importante d'argent, soit près de 14 % en masse d'Ag. Afin de pallier ce problème, une nouvelle synthèse $TiO_2 + Ag$ (0.5 ; 1 ; 2 et 5 % en masse) a été mise au point :

- X g d'acétate d'argent sont ajoutés dans $\frac{9}{20}V$ mL de 2-méthoxyéthanol. La suspension agite 30 min.
- Y mL d'EDAS sont ajoutés à la suspension et celle-ci agite 30 min.
- Une solution contenant $\frac{1}{20}V$ mL de 2-méthoxyéthanol et U mL d' NH_3 0.18 M est préparée et agite 15-30 min.
- Cette dernière solution est versée dans la première afin de pré-hydrolyser l'EDAS avec l'eau de la solution alors que l'ammoniac sert de catalyseur à la réaction sol-gel. De cette façon, cette réaction sol-gel pour la formation de SiO_2 est accélérée et permettra d'incorporer l'argent plus profondément dans le réseau de TiO_2 par de nombreuses liaisons Ti-O-Si. Le nouveau mélange agite 2 h.
- Z mL de TIPT sont ajoutés au mélange et le tout agite pendant 30 minutes sous atmosphère azotée.
- Une autre solution de $\frac{1}{2}V$ mL de 2-méthoxyéthanol et W mL d'eau Milli-Q est préparée et agite pendant 30 min.
- Cette dernière solution est versée doucement dans la première et l'ensemble agite 30 min sous atmosphère azotée.
- Le sol préparé, transparent avec de légers reflets jaunes, est prêt.

Les quantités V, X, Y, Z, W et U utilisées sont déterminées à partir d'un système d'équations où V, soit le volume de solvant, et le pourcentage massique d'argent sont fixés :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taux d'hydrolyse :} \\ \text{Taux de dilution :} \\ \text{\% en masse d'argent} \\ \text{Rapport :} \\ \text{Rapport :} \end{array} \right. \begin{array}{l} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{TIPT}}} = 2.2 \\ \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{TIPT}} + n_{\text{EDAS}}} = 40 \\ \frac{n_{\text{Acetate d'Ag}} \cdot \text{MM}_{\text{Ag}}}{n_{\text{Acetate d'Ag}} \cdot \text{MM}_{\text{Ag}} + n_{\text{TIPT}} \cdot \text{MM}_{\text{TiO}_2} + n_{\text{EDAS}} \cdot \text{MM}_{\text{SiO}_2}} \\ \frac{n_{\text{EDAS}}}{n_{\text{Acetate d'Ag}}} = 2 \\ \frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{EDAS}}} = 3 \end{array}$$

Avec $X = \text{MM}_{\text{Acetate d'Ag}} \times n_{\text{Acetate d'Ag}}$, $Y = \frac{\text{MM}_{\text{EDAS}} \times n_{\text{EDAS}}}{\rho_{\text{EDAS}}}$, $Z = \frac{\text{MM}_{\text{TIPT}} \times n_{\text{TIPT}}}{\rho_{\text{TIPT}}}$, $W = \frac{\text{MM}_{\text{H}_2\text{O}} \times n_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}$ et $U = \frac{\text{MM}_{\text{NH}_3} \times n_{\text{NH}_3}}{\rho_{\text{NH}_3}}$ où MM est la masse molaire (g/mol), n est le nombre de mol (mol) et ρ est la masse volumique (g/mL). Ces quantités sont répertoriées pour chaque synthèse au Tableau A.2 en annexes.

Un nouveau test de délaminage a été réalisé lors du projet TOCEP sur un film de $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (2 % en masse) NEW et il s'est avéré que la quantité d'argent relargué est inférieure à 1 % en masse avec cette nouvelle formulation.

3.2.5 ZnO

Un essai est également réalisé avec le semi-conducteur d'oxyde de zinc dont le gap est de 3.2 eV pour sa phase zincite [7]. La procédure expérimentale de la synthèse de ZnO par voie alcoolique est la suivante :

- 16.16 g d'acétate de zinc dihydraté sont versés dans 250 mL d'éthanol absolu.
- 4.49 mL de monoéthanolamine, complexant du zinc, sont ajoutés à la solution. Le mélange agite pendant 1 h à 70 °C.
- Le *sol* final est transparent.

3.3 Mise en forme de films minces

Pour une industrialisation plus aisée les catalyseurs sont synthétisés sous forme de films minces nanostructurés. Dans le cadre des synthèses réalisées au laboratoire, les films sont déposés par *dip-coating* sur des lames sans alcalins AF32ECO [37]. En effet, la diffusion des ions Na^+ empêche la cristallisation du TiO_2 amorphe en anatase en augmentant

la température de cristallisation. De plus, les ions Na^+ agissent comme des centres de recombinaison en photocatalyse [38].

Cette mise en forme de catalyseurs comprend 3 étapes : (1) le lavage des lames, (2) le *dip-coating* et (3) le traitement thermique. Lorsque plusieurs couches sont déposées sur une lame dans le but d'augmenter l'épaisseur du film, les étapes du *dip-coating* et du traitement thermique sont répétées pour chaque couche. Généralement, 2 couches sont appliquées pour chaque photocatalyseur à l'exception du TiO_2 dopé avec les ions Zn^{2+} et avec le P25 où le nombre de couches déposées est respectivement 4 et 3. Dans le but d'étudier l'influence du nombre de couches sur l'efficacité de dégradation photocatalytique, le photocatalyseur $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (2 % en masse) NEW est déposé en 1, 2 et 3 couches.

Seuls les photocatalyseurs de $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (synthèses initiales et NEW) sont synthétisés sous forme de films minces dans le cadre de ce travail de fin d'études avec 5 répliques pour chaque lot. Les essais photocatalytiques et les caractérisations effectués sur les autres catalyseurs sont réalisés à partir des films déjà produits lors du projet TOCEP.



FIGURE 3.2: Exemple de films minces déposés.

Lavage des lames. Les lames sont frottées avec un chiffon imbibé de savon RBS, rincées à l'eau puis à l'éthanol dénaturé. Uniquement pour la synthèse du photocatalyseur ZnO , les lames sont rincées à l'acétone plutôt qu'à l'éthanol pour améliorer l'accroche du film au substrat. Le séchage des lames est ensuite accéléré à l'aide d'un flux d'air comprimé. Sans attendre, les lames sont alors prêtes pour être directement revêtues. Cependant, il s'est avéré que le dépôt des films de photocatalyseurs synthétisés par voie aqueuse n'était pas homogène avec ce traitement. Un autre traitement a donc été réalisé pour permettre

la création de groupements silanols et améliorer l'accroche du film par des réactions de condensation à la surface de la lame. Cette procédure s'appelle le traitement "piranha" et son mode opératoire est présenté ci-dessous :

- 400 mL d'acide sulfurique concentré (95-98 % en masse) sont versés dans un berlin préalablement déposé dans un cristalliseur rempli de glace.
- Une fois l'acide sulfurique refroidi, 100 mL de peroxyde d'hydrogène glacial 30 % en masse sont ajoutés.
- Une apparition de bulles a lieu et une forte chaleur se dégage. Il s'agit de la formation d'un acide de Caro : un acide peroxymonosulfurique. La réaction est finie lorsqu'il n'y a plus de bulles.
- Les lames sont plongées au sein de la solution et y reposent 48 h.
- Elles sont ensuite récupérées avec des pinces, rincées à l'eau Milli-Q et séchées à l'air comprimé.
- Les lames sont alors prêtes pour être directement revêtues.

Dip-coating. Le *dip-coating* des lames est réalisé avec le *Dip-coater RDC 21-K* de chez *Bungard-Elektronik GmbH & Co* [39]. Les paramètres d'utilisation sont les suivants :

- Vitesse de trempage : 200 mm/min ;
- Temps de repos : 30 s ;
- Vitesse de remontée : 10 mm/min pour les synthèses aqueuses et 60 mm/min pour les synthèses alcooliques.

La vitesse de retrait est plus faible pour les synthèses aqueuses car, à vitesse identique, les films sont moins homogènes à cause des particules de TiO_2 déjà formées lors de la synthèse. Pour obtenir des films plus homogènes, il a donc été décidé de former des films plus fins avec une vitesse de retrait plus faible.

Traitement thermique. Le traitement thermique appliqué a de multiples objectifs : (1) terminer les réactions de condensation, (2) évaporer le solvant et ainsi libérer la porosité du film, (3) dans le cas des synthèses avec de l'argent, réduire l'argent sous atmosphère alcoolique [36] et (4) dans le cadre des synthèses alcooliques, transformer le TiO_2 amorphe en TiO_2 anatase. Ce traitement diffère selon la voie de synthèses des photocatalyseurs. En

effet, les échantillons issus des synthèses aqueuses sont chauffées à 120 °C pendant 2 h alors que les échantillons issus des synthèses alcooliques sont calcinées sous air à 500 °C pendant 1 heure avec une rampe de température de 10 °C/min.

3.4 Mise en forme de poudre

Bien que pour l'objectif principal du projet TOCEP, les catalyseurs doivent être synthétisés sous forme de films minces, la synthèse des poudres respectives peut permettre l'obtention d'informations supplémentaires à partir de diverses caractérisations comme des mesures de spectrométrie à plasma à couplage inductif pour la connaissance des pourcentages effectifs de dopants, des mesures de diffraction aux rayons X dans le cas où celles réalisées sur les films en incidence rasante ne soient pas suffisantes et des mesures de réflectance diffuse pour évaluer le gap énergétique de chaque photocatalyseur.

Étant donné qu'aucune poudre n'a été produite lors du projet TOCEP, tous les catalyseurs utilisés pour les essais photocatalytiques sont synthétisés sous forme de poudre dans le cadre de ce travail de fin d'études.

Pour cela, les *sols* synthétisés sont exposés à un flux d'air comprimé pendant 2 jours avant de recevoir un traitement thermique qui diffère selon la voie de synthèse des photocatalyseurs : les échantillons issus des synthèses aqueuses sont chauffés 3 jours à 120 °C alors que les échantillons issus des synthèses alcooliques sont calcinés à 500 °C pendant 4 h. La quantité de matière étant plus importante que lors de la synthèse de films minces, les temps de traitement thermique sont plus longs. Enfin, les poudres obtenues sont broyées à l'aide d'un mortier.



FIGURE 3.3: *Screening* des poudres produites (avant broyage)

Il faut toutefois noter que les poudres ont une efficacité photocatalytique plus importante que les films en raison d'une plus grande surface spécifique. Cependant, l'avantage des films qui consiste à éviter une étape de séparation entre la solution à traiter et le catalyseur compense bien cette perte d'efficacité pour les industriels. En effet, il serait malvenu pour des applications environnementales de relarguer des nanoparticules dans la nature.

4 Caractérisation des photocatalyseurs

4.1 Caractérisation des films

4.1.1 Profilométrie

Un profilomètre est un outil mesurant le relief d'une surface. Ainsi, cela permet de déterminer l'épaisseur d'une couche et la rugosité d'une surface. Les profilomètres les plus couramment utilisés sont ceux à contact : il s'agit d'un contact physique entre une fine pointe en diamant et la surface balayée. La position de la pointe est alors relevée par un capteur inductif qui établit un profil de la surface.

Dans le cadre de la photocatalyse, l'épaisseur d'un film peut donner des informations globales sur la quantité de surface disponible d'un catalyseur mise en jeu lors d'un essai photocatalytique, si toutefois le film est poreux. Cependant, la mesure exacte de la surface spécifique de films si minces reste à ce jour un défi technologique.

Pour des raisons techniques, une partie des mesures ont été réalisées au *Department of Chemical Engineering* avec l'instrument *Dektak 150* [40] et une autre partie des mesures ont été sous-traitées à la société CRM Group. Les résultats, moyennés sur plusieurs mesures (3 à 5) sur une même lame, sont présentés au Tableau 4.1.

À partir de ces résultats, on observe que l'épaisseur des films est de l'ordre de 50 à 200 nm selon le photocatalyseur, à l'exception du $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (5 %) qui semble anormalement élevé et du $\text{TiO}_2 + \text{Zn}^{2+}$ qui est extrêmement faible pour des raisons inconnues, bien que 4 couches aient été déposées. Malgré les deux couches déposées de TiO_{2aq} , l'épaisseur de ce film, soit 57 nm, reste réduite à cause de la faible vitesse de retrait utilisé lors du dépôt

TABLEAU 4.1: Épaisseur des films photocatalytiques.

Photocatalyseurs	Épaisseur du film [nm]
TiO _{2aq}	57 ± 1
TiO _{2aq} + Zn ²⁺	9 ± 8
TiO _{2org}	57 ± 13
TiO _{2org} + P25	97 ± 24
TiO _{2org} + MnO ₂	89 ± 23
TiO _{2org} + Ag (0.5 %)	183 ± 9
TiO _{2org} + Ag (1 %)	129 ± 9
TiO _{2org} + Ag (2 %)	134 ± 17
TiO _{2org} + Ag (5 %)	252 ± 15
TiO _{2org} + Ag (10 %)	154 ± 8
TiO _{2org} + Ag (0.5 %) NEW	194 ± 14
TiO _{2org} + Ag (1 %) NEW	109 ± 25
TiO _{2org} + Ag (2 %) NEW - 1 couche	53 ± 2
TiO _{2org} + Ag (2 %) NEW - 2 couches	156 ± 16
TiO _{2org} + Ag (2 %) NEW - 3 couches	233 ± 40
TiO _{2org} + Ag (5 %) NEW	88 ± 11
ZnO	56 ± 13

par *dip-coating*, soit 10 mm/min. L'épaisseur du film de TiO_{2org}, soit 57 nm également, est aussi plus faible que pour les autres films organiques : cela pourrait s'expliquer par la viscosité plus élevée des *sols* dopés comparés à la viscosité du *sol* de TiO₂ pur. Malengraux et al.[38] ont montré que 80 nm semblait être l'épaisseur optimale d'un revêtement TiO_{2org} pour maximiser sa cristallinité.

On observe aussi que l'évolution de l'épaisseur d'un film de TiO₂ + Ag en fonction du pourcentage d'argent ne semble pas montrer de tendance précise. A contrario, l'épaisseur d'un film augmente bien avec le nombre de couches déposées comme cela est observé pour le TiO_{2org} + Ag (2 %) NEW déposé en 1, 2 et 3 couches.

Pour des raisons techniques toujours, une seule lame de chaque revêtement n'a pu être analysée par profilométrie. Toutefois, afin de savoir si les résultats obtenus sur une seule lame sont représentatifs de toutes les lames revêtues d'un même catalyseur avec le même nombre de couches, des mesures de profilométrie sont tout de même réalisées sur un lot entier de films comprenant 5 lames. Les résultats sont présentés à la Table 4.2.

On observe une disparité des résultats assez importante, d'autant plus que les écarts-types des différentes mesures sur une même lame sont également importants. Divers paramètres

TABLEAU 4.2: Épaisseur des films de TiO₂+ Ag (1 %) NEW.

Numéro de lame	Épaisseur du film [nm]
1	92 ± 20
2	126 ± 20
3	93 ± 15
4	144 ± 13
5	88 ± 7
Moyenne	109 ± 25

peuvent expliquer ces écarts : la précision de l'instrument, les effets de bord du dépôt par *dip-coating*, l'atmosphère ambiante lors du dépôt qui peut facilement impacter des films de taille nanométrique ou encore l'erreur humaine lors du choix de la ligne de base. Ainsi, les interprétations des résultats de dégradation liées aux mesures de profilométrie seront discutables.

4.1.2 Diffraction des rayons X

La détermination et la quantification des phases cristallines, et plus particulièrement des phases photocatalytiques, présentes dans les films synthétisés sont indispensables pour la compréhension des essais de photocatalyse. Pour cela, la technique de mesure de diffraction aux rayons X (DRX) est idéale : il s'agit de l'observation d'interférences constructives résultant de la diffraction de rayons X monochromatiques et de longueur d'onde λ émise avec un angle θ vers une phase cristalline. Lorsque ce rayon entre en contact avec une famille de plans cristallins (hkl), celui-ci est réémis avec le même angle θ comme décrit par la loi de Braag [41] :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda$$

Avec d_{hkl} la distance entre deux plans d'une même phase cristalline et n l'ordre de diffraction. La position de pics sur le diffractogramme enregistré correspond à l'angle 2θ de chaque diffraction et l'aire sous les pics est proportionnelle à l'intensité diffractée. Ensuite, à partir de bases de données, les phases cristallines présentes peuvent être déterminées par comparaison.

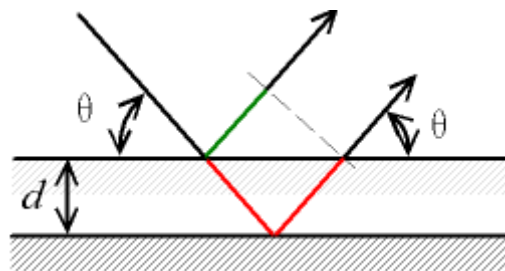


FIGURE 4.1: Diffraction des rayons X [42].

Les mesures sont réalisées au laboratoire GreenMAT à l'aide du diffractomètre *D8 DISCOVER* de chez *Bruker* [43] avec la routine suivante :

- Incidence rasante : angle incident à 1° fixe, seul le détecteur se déplace ;
- Range 2θ : $20 - 60^\circ$;
- Vitesse de balayage : 4 s/pas ;
- Taille de pas : 0.04° .

Les mesures en incidence rasante sont nécessaires pour ne détecter que le film mince déposé sur une lame et non la cristallinité de la lame elle-même. Cependant, ce type d'analyse a comme inconvénient de ne détecter que de faibles signaux par rapport au bruit, même avec une vitesse de balayage plus importante. Une solution pour tenter d'y remédier serait d'analyser un grand nombre de fois la même lame afin d'améliorer la résolution du diffractogramme.

À partir des diffractogrammes enregistrés, le programme Profex [44] permet de déterminer le pourcentage d'une phase cristalline spécifique par rapport à la quantité de phases cristallines totale. Pour cela, le programme utilise la méthode de *Rietvelt* : à partir de modèles cristallographiques de différents échantillons, le programme ajuste des paramètres pour les faire correspondre le plus précisément possible au diffractogramme enregistré.

Dans un premier temps, les diffractogrammes générés comparés aux pics de références [45] de l'anatase, la brookite, le rutile et la zincite sont présentés aux Figures 4.2, 4.3, 4.4 et 4.5.

On observe tout d'abord que les diffractogrammes générés présentent des signaux de faible intensité pour tous les échantillons. En effet, seuls 1 ou 2 pics sont généralement visibles, correspondant à l'anatase ou la brookite. Ces observations peuvent avoir plusieurs causes :

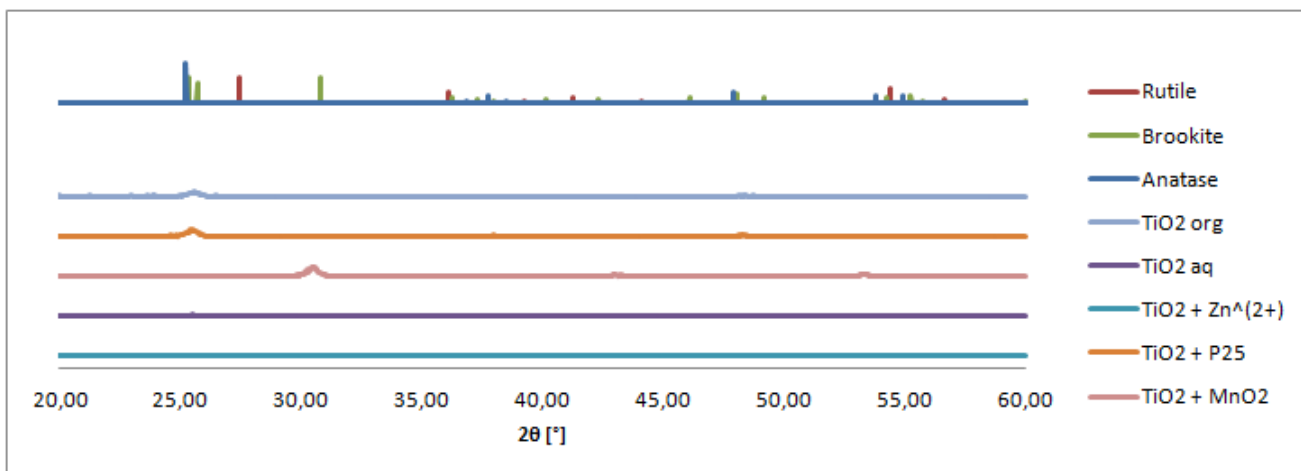


FIGURE 4.2: Résultats de diffraction des rayons X sur des films à base de TiO₂.

(1) le mode d'analyse utilisé en incidence rasante et (2) la présence d'un substrat qui perturbe la migration des particules de TiO₂ et, par conséquent, leur cristallisation [36].

Néanmoins, il semble que les films obtenus à partir des synthèses par voie alcoolique soient plus cristallins que ceux obtenus à partir de synthèses par voie aqueuse, au point que ces films ne présentent aucune cristallinité visible. Cette différence peut probablement s'expliquer par le mode opératoire. En effet, lors d'une synthèse aqueuse, la peptisation permet la dissolution des particules amorphes et une cristallisation plus lente qui induit la formation de phases cristallines plus stables. Il se pourrait alors que la température et le temps assignés lors des essais n'aient pas été suffisants pour une cristallisation suffisamment avancée. Par contre, lors d'une synthèse organique, la cristallisation a lieu au moment de la calcination à haute température et permet la croissance des cristallites de TiO₂.

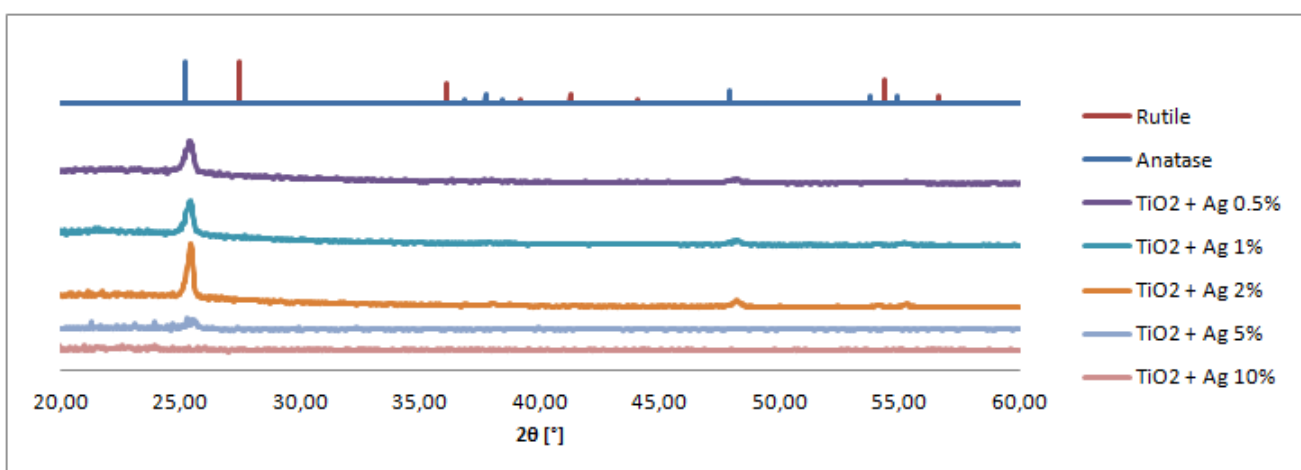


FIGURE 4.3: Résultats de diffraction des rayons X sur des films à base de TiO₂.

Lorsque l'on observe les diffractogrammes du TiO_2 dopé avec de l'argent, quelle que soit la méthode de synthèse (initiale ou NEW), on remarque qu'un faible dopage augmente la cristallinité du film alors qu'au contraire, un dopage plus important la réduit. En effet, les échantillons de $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (10 % en masse) et $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (5 % en masse) NEW ne présentent visiblement plus aucune cristallinité. Ces résultats sont plus ou moins en accord avec l'étude de Braconnier et al.[46] qui met en évidence que pour une faible concentration en SiO_2 (< 10 %mol), provenant de la réaction de condensation entre l'EDAS et le TIPT, l'EDAS stabilise le réseau cristallin par formation de liaisons Ti-O-Si. A contrario, une concentration en SiO_2 plus élevée retarde la transition de la phase amorphe du TiO_2 en anatase en limitant sa nucléation. De plus, la présence de particules d'argent bloque la croissance des grains de TiO_2 [36].

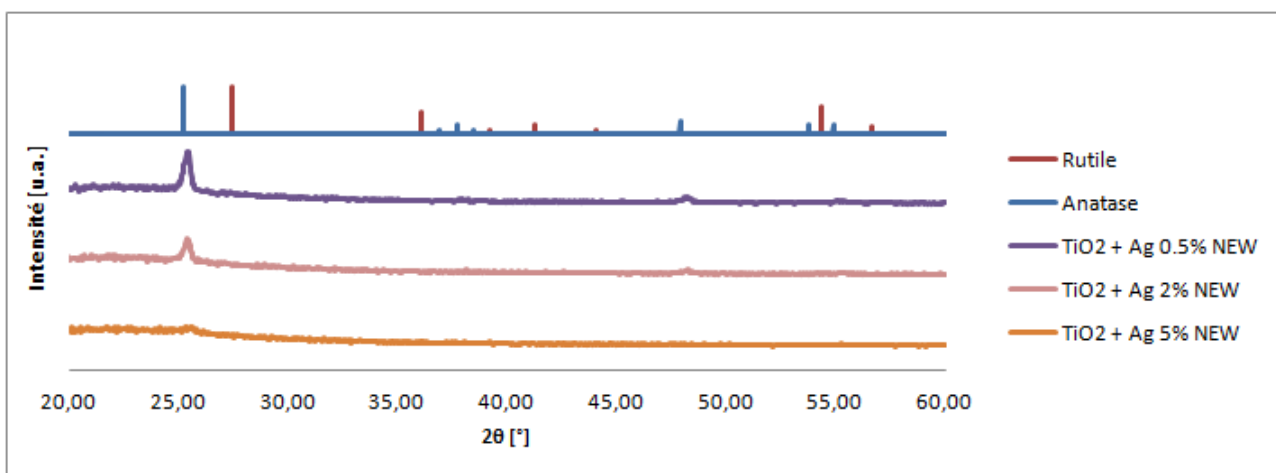


FIGURE 4.4: Résultats de diffraction des rayons X sur des films à base de TiO_2 .

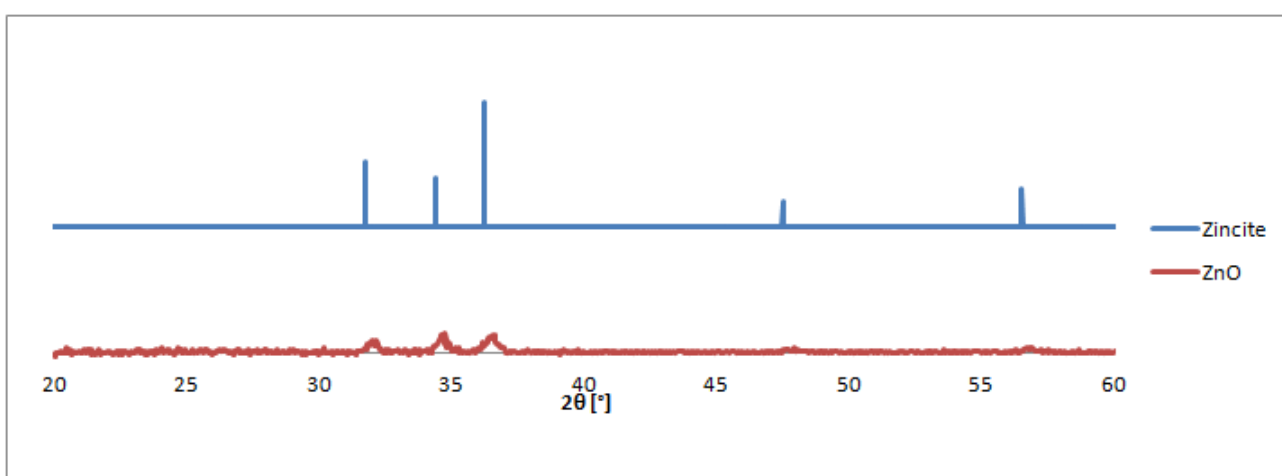


FIGURE 4.5: Résultats de diffraction des rayons X sur un film de ZnO .

Sur la Figure 4.5, on observe que ZnO cristallise en zincite, bien que le signal détecté ne soit pas très intense.

Les pourcentages relatifs des phases cristallines présentes déterminés par le programme Profex sont présentés au Tableau 4.3.

TABLEAU 4.3: Pourcentages des phases cristallines présentes dans les films.

Photocatalyseurs	% Anatase	% Rutile	% Brookite	% Quartz	X ² Affinage (idéalement = 1)
TiO _{2aq}	78.3 ± 5.8	21.7 ± 5.8	-	-	1.33
TiO _{2aq} + Zn ²⁺	87.2 ± 7.5	12.8 ± 7.5	-	-	1.03
TiO _{2org}	95.8 ± 1.7	4.2 ± 1.7	-	-	3.52
TiO _{2org} + P25	97.0 ± 2.4	3.0 ± 2.4	-	-	1.95
TiO _{2org} + MnO ₂	-	-	100.0 ± 0.0	-	3.93
TiO _{2org} + Ag (0.5 %)	99.0 ± 1.2	1.0 ± 1.2	-	-	3.13
TiO _{2org} + Ag (1 %)	100.0 ± 0.0	-	-	-	2.83
TiO _{2org} + Ag (2 %)	100.0 ± 0.0	-	-	-	1.59
TiO _{2org} + Ag (5 %)	92.0 ± 4.6	2.8 ± 2.5	-	5.2 ± 4	1.92
TiO _{2org} + Ag (10 %)	18.0 ± 10.0	-	-	82.0 ± 15.0	1.21
TiO _{2org} + Ag (0.5 %) NEW	100.0 ± 0.0	-	-	-	3.02
TiO _{2org} + Ag (1 %) NEW	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a	- ^a
TiO _{2org} + Ag (2 %) NEW	100.0 ± 0.0	-	-	-	1.79
TiO _{2org} + Ag (5 %) NEW	80.0 ± 15.0	8.8 ± 5.6	-	11.2 ± 16.0	1.25
Photocatalyseurs	% Zincite				
ZnO	100±0	-	-	-	2.16

a : non mesuré

On observe que la phase anatase semble être majoritairement formée lors des différentes synthèses, à l'exception des échantillons TiO₂ + MnO₂ et TiO₂ + Ag (10 %). Concernant les synthèses comprenant une plus grande quantité d'argent et donc de SiO₂ (TiO₂ + Ag (5 et 10 %) et TiO₂ + Ag (5 %) NEW), la phase cristalline quartz est détectée.

Cependant, pour pallier aux faibles signaux des diffractogrammes réalisés en incidence rasante, des mesures de diffractions aux rayons X sont réalisées sur les poudres de photocatalyseurs correspondants.

4.2 Caractérisation sur les poudres

4.2.1 Spectrométrie à plasma à couplage inductif

Afin de connaître la composition exacte des photocatalyseurs synthétisés, des analyses élémentaires de spectrométrie à plasma à couplage inductif couplées à des analyses de spectrométrie d'émission atomique (ICP/AES) sont réalisées sur les poudres ayant préalablement subi une étape de fusion alcaline.

La fusion alcaline. La fusion alcaline est une technique de préparation de l'échantillon où celui-ci est mélangé à un fondant, ici du peroxyde de sodium (Na_2O_2) et du potassium sodium carbonate (NaKCO_3), afin de diminuer la température de fusion de la poudre. Cette émulsion est ensuite dissoute dans une solution d'acide nitrique.

La spectrométrie à plasma à couplage inductif. Cette technique consiste à injecter l'échantillon dans un plasma d'argon ou d'hélium afin que les atomes de la matière soient ionisés dans une flamme chaude, jusqu'à 8000 K [47]. En fonction de l'état dans lequel les échantillons sont amenés (liquide ou solide), ceux-ci sont soumis à différents changements d'état : fusion, vaporisation et puis ionisation.

La spectrométrie d'émission atomique. Lorsque les électrons d'un atome excité (ionisé) reviennent à leur état fondamental, l'énergie est dissipée sous forme de photons dont l'énergie est caractéristique de l'atome en question. Cette lumière est ensuite détectée et comparée avec un échantillon étalon pour caractériser et quantifier relativement les espèces métalliques présentes dans la poudre.

Les mesures ont été sous-traitées au laboratoire ArGenCo/GeMME et les résultats sont présentés au Tableau 4.4.

TABLEAU 4.4: Composition des poudres photocatalytiques déterminée par ICP-AES.

Photocatalyseurs	% TiO ₂	% SiO ₂	% dopant	% total	% dopant th.
TiO _{2aq} + Zn ²⁺	78.2 % en masse	-	0.6 %mol	78.6 % en masse	0.5 %mol
TiO _{2org} + MnO ₂	88.5 % en masse	-	2.1 %mol	91.7 % en masse	5 %mol
TiO _{2org} + Ag (0.5 %)	89.8 % en masse	N/D	0.4 % en masse	90.2 % en masse	0.5 % en masse
TiO _{2org} + Ag (1 %)	88.2 % en masse	N/D	0.4 % en masse	88.6 % en masse	1 % en masse
TiO _{2org} + Ag (2 %)	85.6 % en masse	N/D	1.7 % en masse	87.3 % en masse	2 % en masse
TiO _{2org} + Ag (5 %)	79.8 % en masse	N/D	5 % en masse	84.8 % en masse	5 % en masse
TiO _{2org} + Ag (10 %)	69.8 % en masse	10.1 % en masse	5.7 % en masse	85.6 % en masse	10 % en masse
TiO _{2org} + Ag (0.5 %) NEW	89.8 % en masse	N/D	0.4 % en masse	90.2 % en masse	0.5 % en masse
TiO _{2org} + Ag (1 %) NEW	89.7 % en masse	N/D	0.9 % en masse	90.6 % en masse	1 % en masse
TiO _{2org} + Ag (2 %) NEW	87.1 % en masse	N/D	1.6 % en masse	88.7 % en masse	2 % en masse
TiO _{2org} + Ag (5 %) NEW	80.7 % en masse	3.9 % en masse	3.5 % en masse	88.1 % en masse	5 % en masse

N/D : en dessous du seuil de détection.

Tout d'abord, on observe que la somme totale des pourcentages massiques détectés est inférieure à 100 %. En effet, cette erreur est probablement attribuée à la fusion alcaline qui n'est pas complète. On observe également que les proportions expérimentales des dopants correspondent plutôt bien avec celles théoriquement attendues à l'exception des échantillons $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$, $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (1 %), $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (10 %) et $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (5 %) NEW.

4.2.2 Diffraction aux rayons X

Que ce soit pour les poudres ou pour les films, la théorie de la diffraction des rayons X demeure identique, comme cela est expliqué à la sous-section 4.1.2. Ces mesures ont été réalisées au laboratoire GreenMAT sur l'instrument *D8 DISCOVER* de chez *Bruker* [43] avec la routine suivante :

- Range de 2θ : 5 - 70 ° ;
- Durée du pas : 0.2 s ;
- Vitesse de balayage : 0.2 s/pas ;
- Taille de pas : 0.02 °.

Les diffractogrammes sont présentés aux Figures 4.6 et 4.7.

On observe que les diffractogrammes générés sur les poudres présentent des signaux beaucoup plus importants que sur les films. On observe donc plusieurs pics correspondant aux phases cristallines anatase et rutile du TiO_2 .

La majorité des informations tirées sur les diffractogrammes des films se répète ici, c'est-à-dire que les photocatalyseurs issus des synthèses aqueuses sont moins cristallins que les photocatalyseurs issus des synthèses organiques, qu'on retrouve bien la phase anatase, avec même un peu de rutile pour les échantillons TiO_{2org} et $\text{TiO}_2 + \text{P25}$ et que l'augmentation du dopage en argent tend à diminuer la cristallisation du TiO_2 .

On remarque que l'échantillon $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ semble bien cristalliser en anatase sous la forme de poudre alors qu'il cristallise plutôt en brookite sous la forme de film. Toutefois,

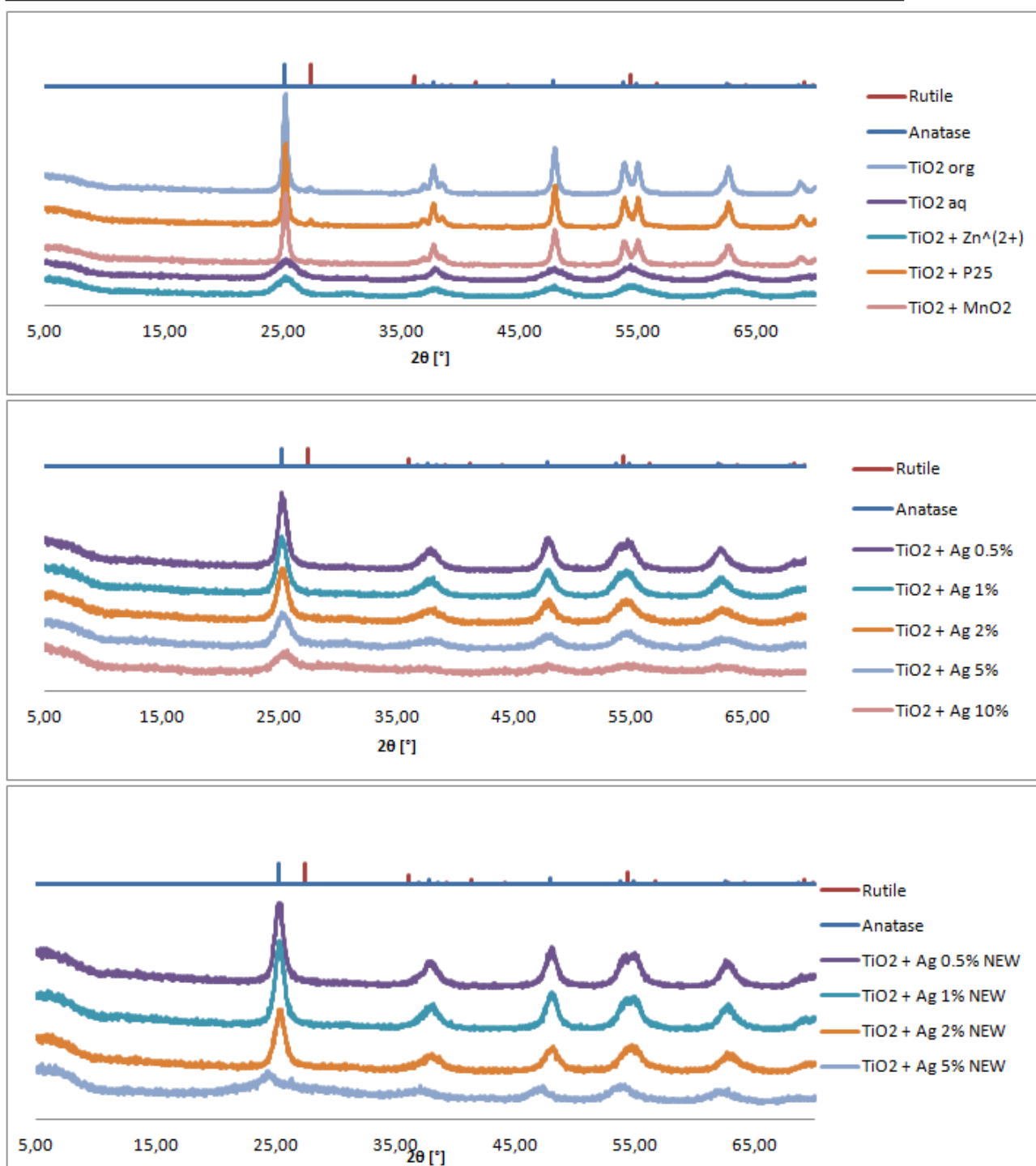


FIGURE 4.6: Résultats de diffraction des rayons X sur poudre à base de TiO₂.

ce dernier résultat plutôt étrange trouve probablement une explication dans le fait que le film et la poudre de ce catalyseur ne proviennent pas du même *sol*. En effet, le film de TiO₂ + MnO₂ a été produit lors du projet TOCEP alors que la poudre a été synthétisée dans le cadre de ce travail. Bien que le mode opératoire soit théoriquement identique, l'hypothèse d'une différence non identifiée peut être émise, éventuellement engendrée par le vieillissement du *sol*. Comme dans le cadre du film TiO₂ + MnO₂, on n'observe pas de pic caractéristique du MnO₂ dans la poudre de TiO₂ + MnO₂.

Sur les diffractogrammes des échantillons $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$, aucun pic d'Ag ou AgO n'est détecté, conséquence des très petites tailles des particules d'argent incorporées au sein de la matrice de TiO_2 , comme expliqué dans [36].

Pour une même quantité d'argent, la cristallisation du TiO_2 est légèrement plus impactée pour les synthèses NEW par rapport aux synthèses initiales. En effet, le réseau de silice étant imbriqué plus profondément dans le réseau de TiO_2 , contrairement à la synthèse initiale où il se trouvait plus en surface, il retarde la cristallisation du TiO_2 amorphe en TiO_2 anatase [48].

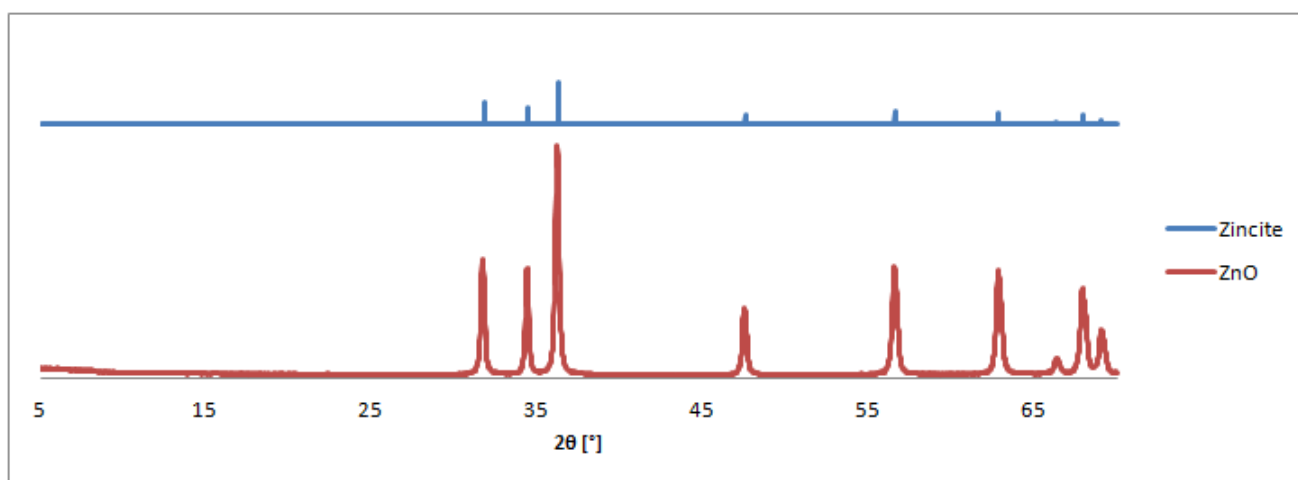


FIGURE 4.7: Résultats de diffraction des rayons X sur la poudre de ZnO.

Tout comme pour les films, le ZnO cristallise en zincite lorsqu'il est sous forme de poudre.

Les pourcentages relatifs des phases cristallines présentes déterminés par le programme Profex sont mis à disposition au Tableau 4.5.

Tout d'abord, on remarque que les paramètres d'affinage X^2 sont généralement plus proches de 1 pour ces mesures que pour les films. De plus, les résultats sont plus ou moins différents selon l'échantillon, d'où l'intérêt d'avoir réalisé ces mesures supplémentaires. Étant donné qu'une étude [36] a montré que les phases dans lesquelles le TiO_2 cristallise ne changent pas, qu'il soit sous forme de films ou de poudre, les différences entre ces résultats et ceux présentés au Tableau 4.3 sont attribuées uniquement à une meilleure résolution du diffractogramme.

TABLEAU 4.5: Pourcentages des phases cristallines présentes dans les poudres.

Photocatalyseurs	% Anatase	% Rutile	% Quartz	χ^2 Affinage (idéalement = 1)
TiO _{2aq}	97.7 ± 16.0	2.3 ± 13.0	-	1.21
TiO _{2aq} + Zn ²⁺	99.9 ± 0.3	0.1 ± 0.3	-	2.62
TiO _{2org}	93.9 ± 0.3	6.1 ± 0.3	-	1.23
TiO _{2org} + P25	92.7 ± 0.3	7.3 ± 0.3	-	1.22
TiO _{2org} + MnO ₂	96.1 ± 1.1	3.9 ± 1.1	-	1.36
TiO _{2org} + Ag (0.5 %)	97.3 ± 0.3	2.7 ± 0.3	-	1.20
TiO _{2org} + Ag (1 %)	97.6 ± 0.3	2.4 ± 0.3	-	1.14
TiO _{2org} + Ag (2 %)	100.0 ± 3.0	0.0 ± 3.0	-	1.88
TiO _{2org} + Ag (5 %)	98.3 ± 0.5	1.7 ± 0.5	-	1.24
TiO _{2org} + Ag (10 %)	92.6 ± 1.1	0.0 ± 0.9	7.4 ± 1.0	1.17
TiO _{2org} + Ag (0.5 %) NEW	97.0 ± 0.3	3.0 ± 0.3	-	1.25
TiO _{2org} + Ag (1 %) NEW	99.0 ± 0.2	1.0 ± 0.2	-	1.23
TiO _{2org} + Ag (2 %) NEW	98.9 ± 0.3	1.1 ± 0.3	-	1.23
TiO _{2org} + Ag (5 %) NEW	78.0 ± 20.0	17.0 ± 16.0	5.0 ± 4.41	1.18
Photocatalyseurs	% Zincite			
ZnO	100	-	-	2.27

Ainsi, la phase anatase est la phase cristalline principale dans les échantillons à base de TiO₂. Ce résultat est très positif puisqu'il s'agit de la phase la plus photoactive. On retrouve également toujours du quartz pour les synthèses de TiO₂ dopé avec une grande quantité d'argent.

4.2.3 Spectroscopie à réflectance diffuse

La spectroscopie à réflectance diffuse est une technique standard permettant la détermination de certaines propriétés optiques d'un semi-conducteur, comme le gap énergétique. Cette technique se base sur le pourcentage de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide par rapport au nombre de photons incidents à cette surface. À partir de la formule de Kubelka-Munk [49], ce pourcentage R peut être converti en pseudo-coefficient d'absorption α , comme illustré graphiquement à la Figure 4.8 :

$$\alpha(h\nu) \sim \frac{(1 - R_\infty(h\nu))^2}{2R_\infty(h\nu)}$$

Cette équation est établie si on considère que l'épaisseur de l'échantillon soit infinie, c'est-à-dire que toute la lumière soit absorbée ou diffusée avant d'avoir traversé tout l'échantillon.

Généralement, l'épaisseur de l'échantillon doit être de 1 à 3 mm pour la mesure. Le band-gap E_g peut ensuite être déterminé par la relation de Tauc [50], comme illustré graphiquement à la Figure 4.9 :

$$\alpha(h\nu)h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/r}$$

avec h la constante de Planck $\approx 6.63 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$, ν la fréquence de l'onde lumineuse émise en Hz, B une constante et r un paramètre tel que :

$$\left\{ \begin{array}{ll} r = 1/2 & \text{pour la transition directe permise} \\ r = 3/2 & \text{pour la transition directe interdite} \\ r = 2 & \text{pour la transition indirecte permise} \\ r = 3 & \text{pour la transition indirecte interdite} \end{array} \right.$$

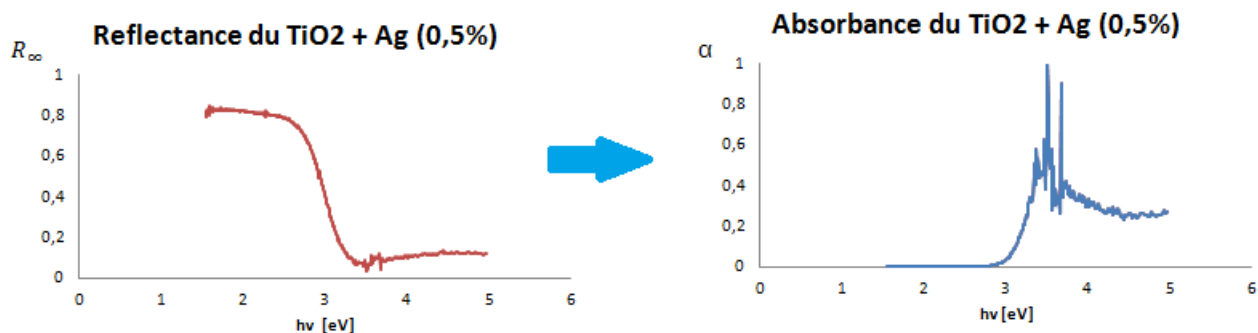


FIGURE 4.8: Exemple de la formule de Kubelka-Munk pour l'échantillon $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (0.5 %).

Cette transition n'étant pas bien connue pour TiO_2 , une moyenne des résultats pour chaque transition est effectuée. Ces mesures ont été réalisées à l'Université de Gand, au laboratoire de Lumilab, à l'aide d'un spectrophotomètre *Varian Cary 500* avec la routine suivante :

- Mode : réflexion ;
- Range : 800 - 250 nm ;
- Vitesse de balayage : 300 nm/min en UV-Visible et 1200 nm/min en infrarouge ;
- Taille de pas : 1 nm en UV-Visible et 4 nm en infrarouge.

Les résultats sont présentés au Tableau 4.6.

Tout d'abord, on observe que tous les photocatalyseurs sont bien actifs sous UVc car toutes les valeurs E_g sont inférieures à 4.88 eV ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$).

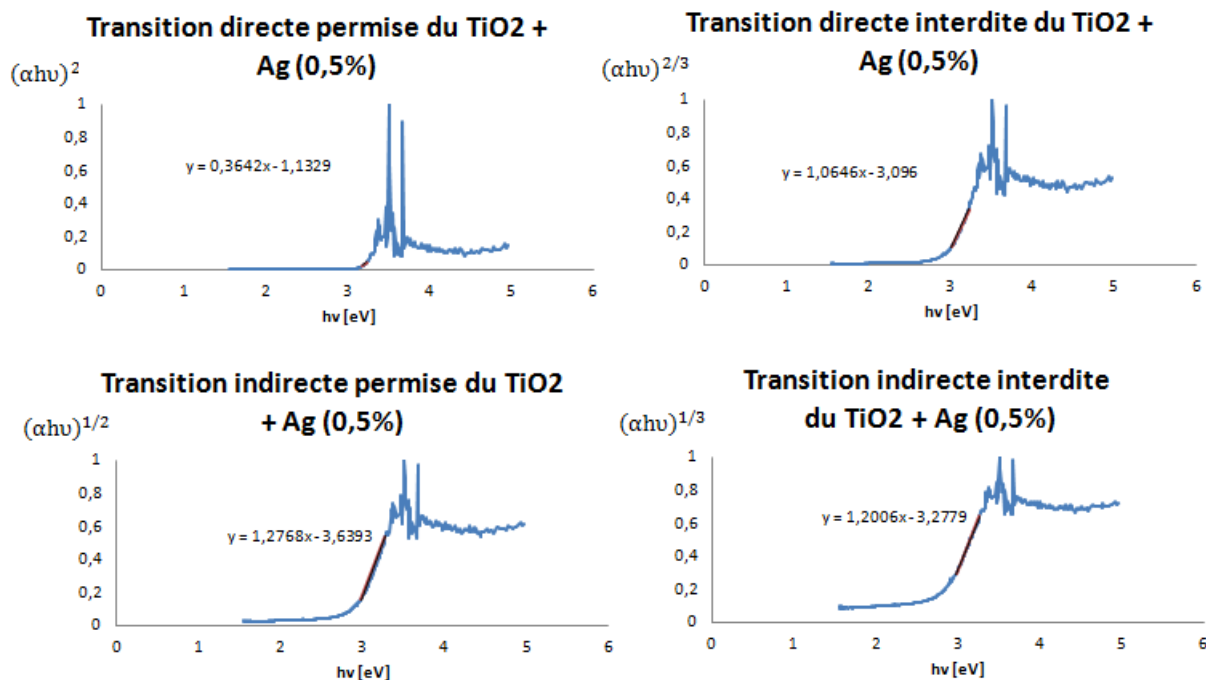


FIGURE 4.9: Exemple de détermination du band-gap par la loi de Tauc pour l'échantillon $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (0.5 %).

TABLEAU 4.6: Band-gap des photocatalyseurs synthésés

Photocatalyseurs	E_g [eV]
TiO_{2aq}	2.95 ± 0.24
$\text{TiO}_{2aq} + \text{Zn}^{2+}$	2.99 ± 0.23
TiO_{2org}	2.99 ± 0.11
$\text{TiO}_{2org} + \text{P25}$	2.97 ± 0.07
$\text{TiO}_{2org} + \text{MnO}_2$	-
$\text{TiO}_{2org} + \text{Ag}$ (0.5 %)	2.90 ± 0.16
$\text{TiO}_{2org} + \text{Ag}$ (1 %)	2.88 ± 0.22
$\text{TiO}_{2org} + \text{Ag}$ (2 %)	2.70 ± 0.28
$\text{TiO}_{2org} + \text{Ag}$ (5 %)	2.72 ± 0.30
$\text{TiO}_{2org} + \text{Ag}$ (10 %)	2.82 ± 0.21
$\text{TiO}_{2org} + \text{Ag}$ (0.5 %) NEW	2.85 ± 0.18
$\text{TiO}_{2org} + \text{Ag}$ (1 %) NEW	2.80 ± 0.22
$\text{TiO}_{2org} + \text{Ag}$ (2 %) NEW	2.75 ± 0.28
$\text{TiO}_{2org} + \text{Ag}$ (5 %) NEW	2.75 ± 0.17
ZnO	3.06 ± 0.08

Au vu de ces résultats, le band-gap du TiO_2 pur, aqueux ou organique, est plus faible que celui prédit par la théorie, soit 3.2 eV pour l'anatase et 3.02 eV pour le rutile [26]. En effet, le type de transition qui se déroule lors de la photocatalyse en présence de TiO_2 n'est pas encore bien connu. Cependant, il semblerait d'après de nombreuses études qu'il s'agisse d'une transition directe ou indirecte permise [50]. Or, les résultats présentés dans ce travail sont une moyenne des 4 transitions possibles. Les transitions directe et indirecte interdites présentant généralement un band-gap plus faible, il se pourrait que la moyenne réalisée sur

les quatre valeurs de band-gap soit tirée vers le bas.

Les variations du band-gap lors du dopage du TiO_2 avec Zn^{2+} et P25 ne sont pas assez significatives pour être discutées. Toutefois, une légère tendance à la baisse du band-gap peut être observée lors du dopage du TiO_2 avec de l'argent. En effet, un dopage cationique a comme effet désiré de diminuer le band-gap en favorisant la formation d'impuretés au sein du cristal et donc en produisant des orbitales moléculaires plus ou moins profondes [18]. Aucune différence n'est significativement observée entre les synthèses au dopage d'argent initiales et NEW. Probablement en raison de la couleur foncée de la poudre de TiO_2 dopée avec du MnO_2 , les mesures de réflectance ne sont pas exploitables.

Concernant le band-gap de l'échantillon ZnO, celui-ci est également plus faible par rapport au band-gap théorique, soit 3.2 eV [7]. Encore une fois, cela peut probablement s'expliquer par le choix des transitions.

Il peut être intéressant de rappeler qu'une diminution du band-gap a comme effet positif de faciliter la formation de paires "électron/trou". En contrepartie, la recombinaison de ces paires est également facilitée.

5 Essais de dégradation

Le cœur de ce travail consiste à tester la dégradation des composés pharmaceutiques cibles à partir d'un traitement oxydatif avancé, c'est-à-dire une ozonation suivie d'une photocatalyse et mettre en évidence le ou les photocatalyseurs les plus efficaces.

Ensuite, une deuxième série d'essais de dégradation, cette fois juste de la photocatalyse, est réalisée sur le bleu de méthylène, une molécule organique modèle régulièrement étudiée dans la littérature scientifique. Pour ces essais, l'influence de certains paramètres comme le nombre de couches de catalyseur déposées, la concentration en bleu de méthylène, la température et le pH de la solution est étudiée.

5.1 Dégradation des produits pharmaceutiques

Le protocole des essais de dégradation utilisés sur les produits pharmaceutiques est le suivant :

- 250 mL d'une solution contenant les 15 produits pharmaceutiques cibles concentrés individuellement à $10 \mu\text{g/L}$ est préparée à partir d'une solution 10x plus concentrée. La solution est recouverte de papier aluminium afin d'empêcher sa dégradation. 1.5 mL de cette solution est versé dans trois viales pour former trois échantillons initiaux avant ozonation et celles-ci sont serties.
- Cette solution est ensuite ozonée à raison de $200 \text{ mg d'O}_3/\text{h}$ pendant 30 min avec l'ozonisateur *AQUA MEDIC Ozone 200* [51] comme présenté à la Figure 5.1. 1.5 mL de cette solution est versé dans trois viales pour former trois échantillons après ozonation et celles-ci sont serties.



FIGURE 5.1: Ozonation des produits pharmaceutiques.

- 100 mL de cette solution sont ensuite versés dans 5 boîtes de pétri en verre, soit 20 mL/boîte de pétri.
- 4 lames revêtues d'un même photocatalyseur sont immergées dans ces boîtes de pétri. Il en reste donc une sans catalyseur : il s'agit du blanc qui permet d'observer l'effet de la photolyse sur les molécules cibles.
- Toutes les boîtes de pétri sont recouvertes d'un couvercle en quartz perméable à la lumière UVc, pour empêcher toute évaporation.
- 3 des boîtes de pétri contenant une lame et le blanc sont déposés sur un agitateur orbital *Grant Bio POS 300* au sein d'un caisson muni d'un thermostat à 15 °C . Il s'agit d'une cave à vin *CLPP190 Climadiff* (Figure 5.12) [52].



FIGURE 5.2: Essais photocatalytiques de dégradation des composés pharmaceutiques dans une cave à vin.

- La boîte de pétri restante contenant une lame est recouverte de papier aluminium puis déposée sur un autre agitateur orbital de même marque au sein du même caisson : il s'agit du noir qui permet d'observer l'effet de l'adsorption sur les films.

- Une boîte en carton vient également recouvrir cet agitateur orbital pour empêcher au maximum l'accès des rayons UVc jusqu'à la solution de produits pharmaceutiques.
- Les agitateurs orbitaux sont lancés avec une vitesse de 50 rpm.
 - Rapidement, la porte du caisson est fermée et la lampe UVc F17T8 (253.7 nm) [53] est allumée.
 - Après 30 min, la lampe UVc et les agitateurs orbitaux sont éteints.
 - 1.5 mL de solution contenue dans chaque boîte de pétri est prélevé et versé dans des viales serties numérotées.
 - Les boîtes de pétri sont repositionnées identiquement comme avant la mesure. L'agitation des plaques et la lampe UVc sont rallumées.
 - Une seconde mesure après 3h30 supplémentaires d'agitation est réalisées identiquement à la mesure précédente.
 - Enfin, les viales serties sont envoyées au CER pour être dosées par UHPLC-MS/MS.

5.1.1 Résultats et interprétations

Les concentrations en composés pharmaceutiques avant et après ozonation sont présentés au Tableau 5.1.

TABLEAU 5.1: Concentrations initiales et après ozonation des composés pharmaceutiques.

Composés	concentration initiale [$\mu\text{g/L}$]	concentration après ozonation [$\mu\text{g/L}$]
Carbamazépine	1.62 ± 0.22	N/D
Sulfaméthoxazole	6.30 ± 1.11	N/D
Furosémide	8.28 ± 1.14	N/D
Diclofenac	6.00 ± 0.83	N/D
Ethinylestradiol	2.24 ± 0.40	N/D
B-oestradiol	1.88 ± 0.57	N/D
Erythromycine	1.60 ± 0.38	N/D
Azithromycine	1.52 ± 0.77	N/D
Clarithromycine	4.86 ± 1.26	N/D
Lorazépam	1.33 ± 0.21	1.07 ± 0.20
Tramadol	5.75 ± 0.86	N/D
Alprazolam	1.27 ± 0.19	1.07 ± 0.19
Ibuprofène	9.04 ± 1.18	7.06 ± 0.89
Triméthropime	4.98 ± 0.80	N/D
Metformine	5.67 ± 0.79	5.31 ± 0.82

N/D : non détecté

On observe que les solutions de départ étaient fortement sous-concentrées et comportent moins de 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ de chaque composé pharmaceutique. Cela peut s'expliquer probablement par le vieillissement de la solution qui avait été préparée depuis plusieurs mois au CELABOR.

On remarque également que seuls le Lorazépam, l'Aprozolam, l'Ibuprofène et la Metformine ne sont pas entièrement dégradés après 30 min d'ozonation. En comparaison avec les premiers essais réalisés au CELABOR lors du projet TOCEP, le Tramadol est cette fois-ci totalement dégradé et n'est plus détecté par UHPLC-MS/MS. Cela est probablement la conséquence d'une plus faible concentration en Tramadol avant ozonation. De plus, les écarts-types correspondant aux moyennes sont très élevés.

Ainsi, seules les 4 molécules résistantes sont étudiées lors des essais de dégradation par ozonation puis photocatalyse à l'aide des résultats présentés aux Figures 5.3, 5.4, 5.5 et 5.6 et exprimés en pourcentage d'une molécule P éliminée en solution après un temps i (ozonation ou 30 min ou 4 h sous UVc en contact avec un photocatalyseur j) à l'aide de la formule suivante :

$$\% P \text{ éliminé}_{i,j} = \left(1 - \frac{\bar{m}_{P,i,j}}{\bar{m}_{P \text{ initial}}}\right) \times 100$$

avec m la masse exprimée en ng/L .

Concernant l'élimination du Lorazépam, on remarque, à la Figure 5.3, que quelques essais sortent du lot avec plus de 80 % d'efficacité. Dans l'ordre décroissant, on cite les essais avec les échantillons $\text{TiO}_2 + \text{P25}$ qui élimine 100 % de la molécule, TiO_{2aq} , $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (1 %) NEW, $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ et $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (0.5 %). L'étape d'ozonation qui est censée dégrader la molécule de la même façon pour tous les essais, agit avec une efficacité de 22 ± 6 %.

Les résultats d'élimination de l'Alprazolam, à la Figure 5.4, sont plus tranchés. En effet, d'un côté, certains essais permettent l'élimination à 100 % de la molécule. Il s'agit des essais avec les catalyseurs TiO_{2aq} , TiO_{2org} , $\text{TiO}_2 + \text{P25}$, $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ et $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (1 %) NEW. De l'autre côté, des essais ont une efficacité d'élimination de la molécule plutôt médiocre (< 30 %). On cite par ordre croissant ceux avec le catalyseur $\text{TiO}_2 + \text{Zn}^{2+}$, TiO_2

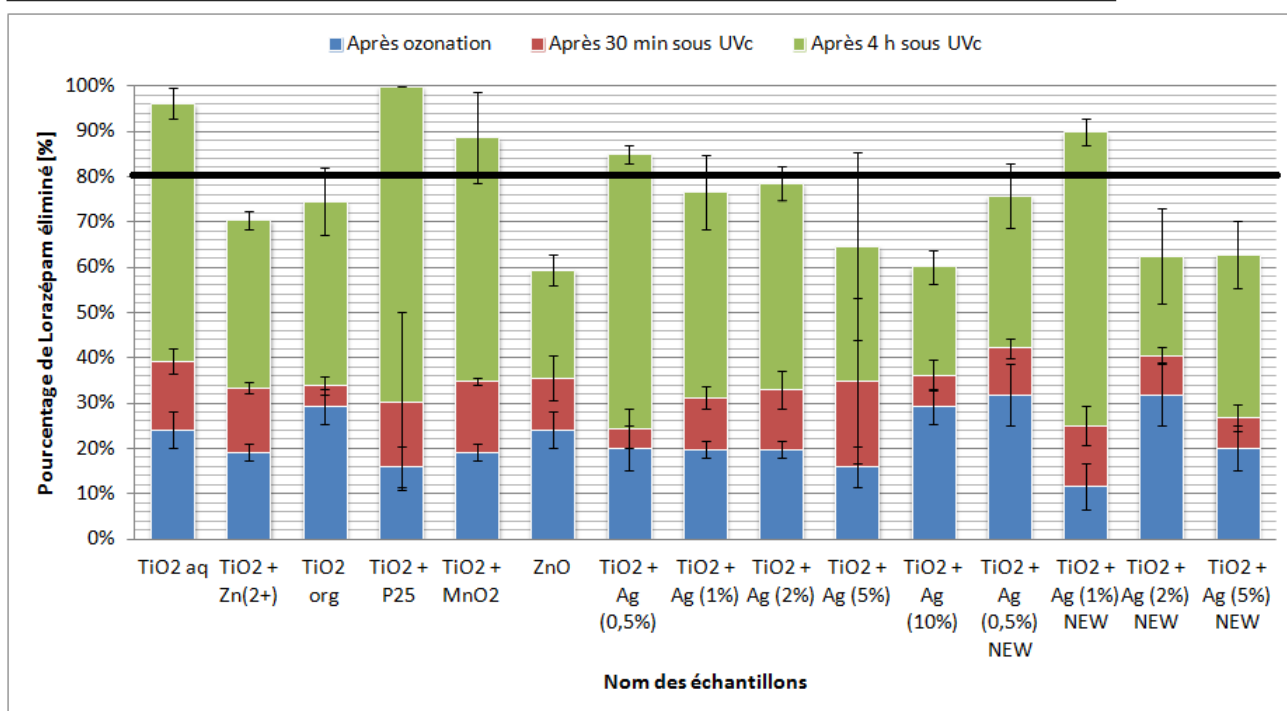


FIGURE 5.3: Pourcentage de Lorazépam éliminé en solution après ozonation, 30 min et 4 h sous UVc en contact avec un photocatalyseur.

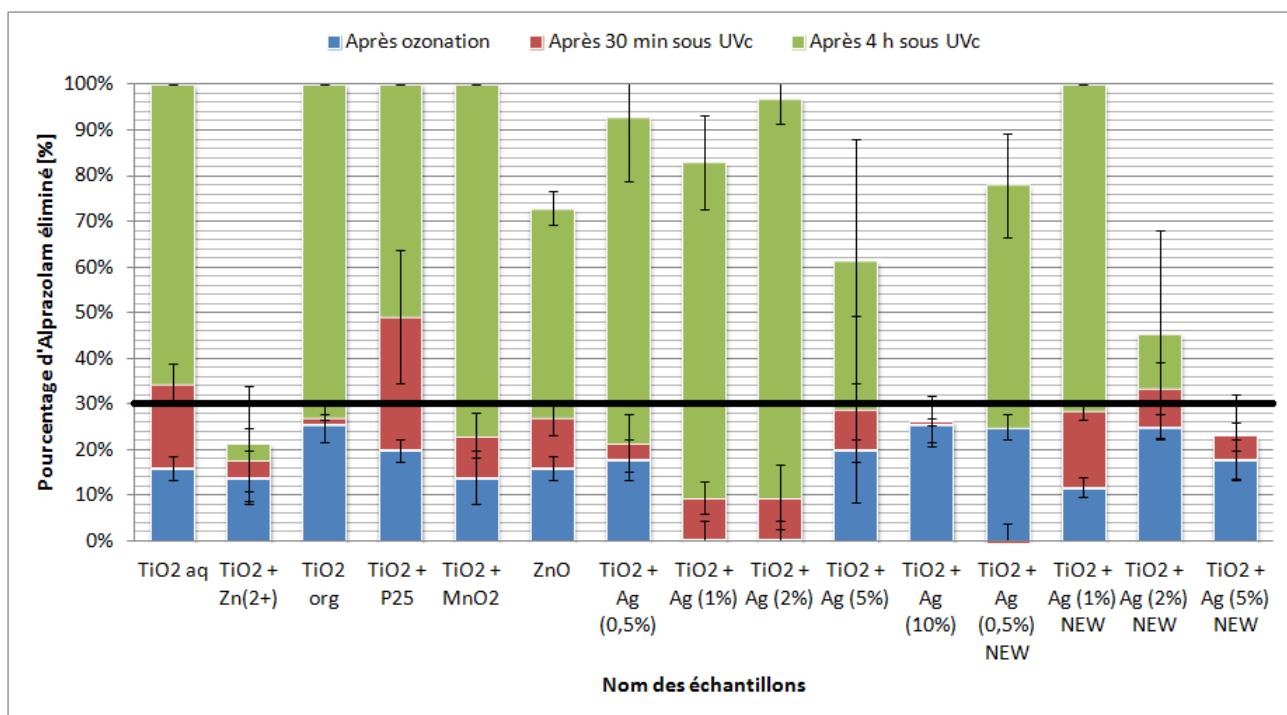


FIGURE 5.4: Pourcentage d'Alprazolam éliminé en solution après ozonation, 30 min et 4 h sous UVc en contact avec un photocatalyseur.

+ Ag (5 %) NEW et TiO₂ + Ag (10 %) pour lequel seule l'ozonation semble avoir joué un rôle. L'ozonation élimine en moyenne 17 ± 8 % de la molécule.

Concernant les résultats de l'élimination de l'Ibuprofène, on observe, à la Figure 5.5, que le pourcentage éliminé est plus constant avec les différents catalyseurs, mais moins important

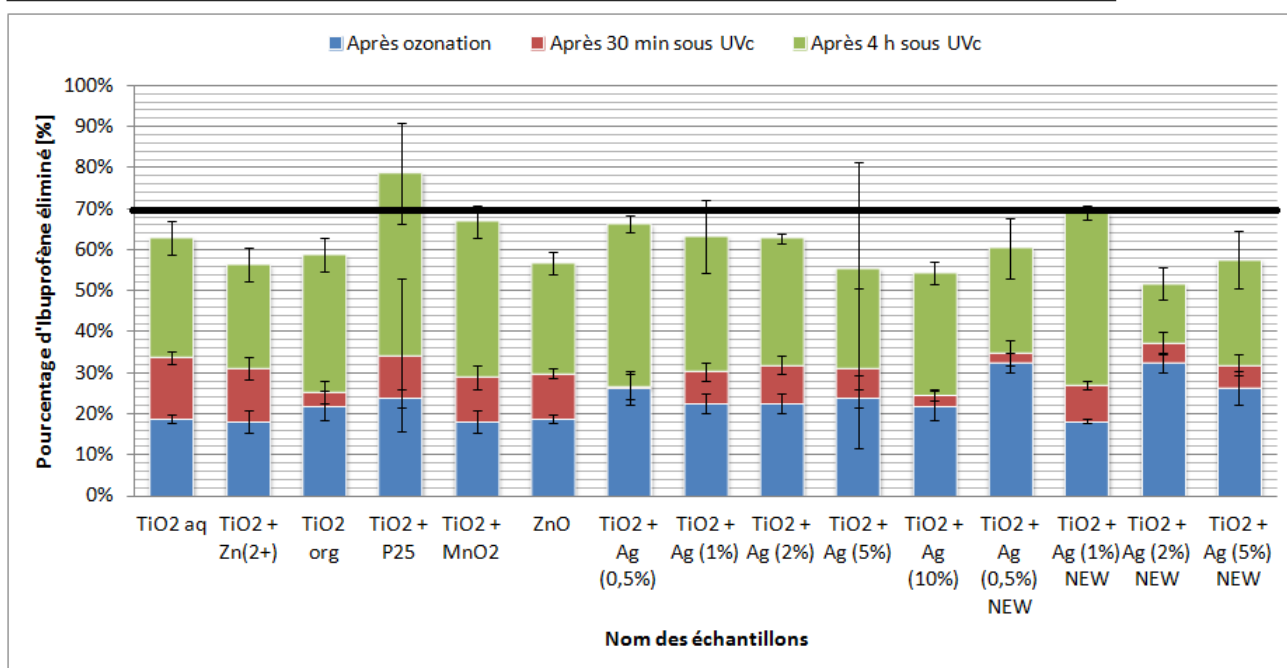


FIGURE 5.5: Pourcentage d'Ibuprofène éliminé en solution après ozonation, 30 min et 4 h sous UVc en contact avec un photocatalyseur.

que pour les autres molécules : il semble que l'Ibuprofène soit la molécule la plus difficile à éliminer. Toutefois, les essais avec les échantillons $\text{TiO}_2 + \text{P25}$ et $\text{TiO}_2 + \text{Ag} (1 \%) \text{NEW}$ sont tout de même un peu plus efficaces que les autres avec un pourcentage d'élimination de 70 à 80 %. L'étape d'ozonation élimine en moyenne $23 \pm 5 \%$ de la molécule.

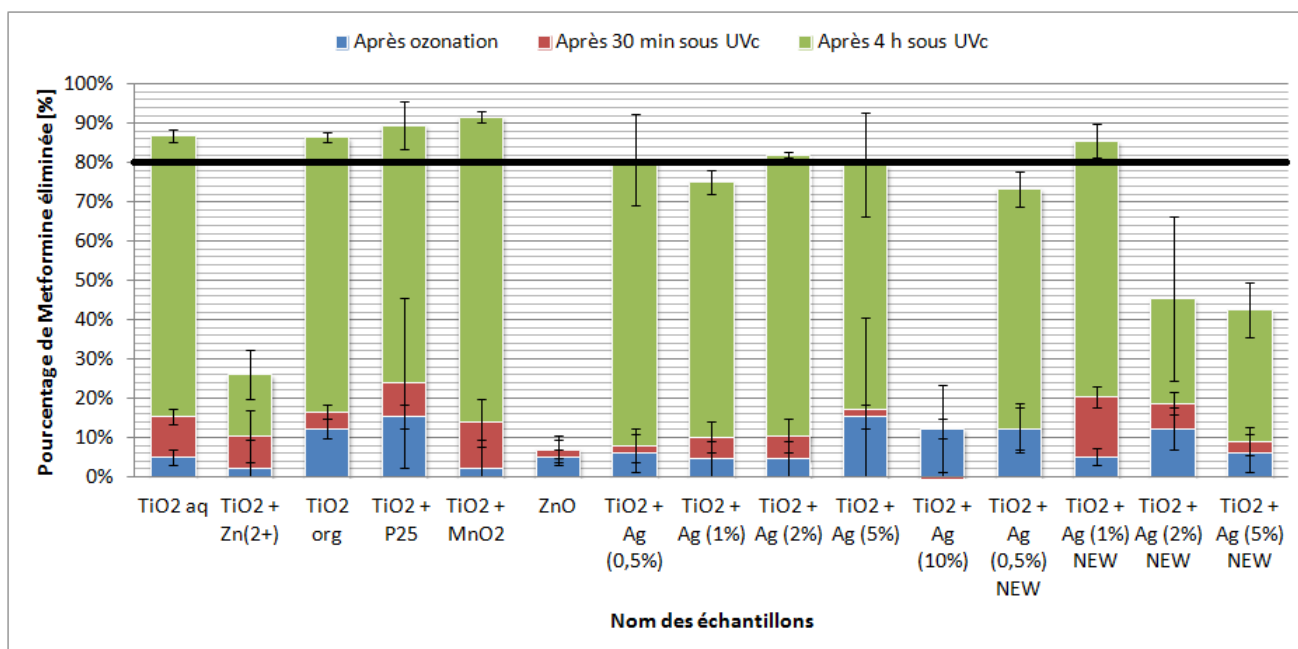


FIGURE 5.6: Pourcentage de Metformine éliminée en solution après ozonation, 30 min et 4 h sous UVc en contact avec un photocatalyseur.

Enfin, à partir des résultats de dégradation de la Metformine, on observe, à la Figure 5.6, que certains d'entre eux ont un pourcentage d'élimination élevé, soit plus de 80 %, pour les

essais avec les échantillons TiO_{2aq} , TiO_{2org} , $\text{TiO}_2 + \text{P25}$, $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$, $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (0.5, 2 et 5 %) et $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (1 %) NEW. Par contre, tout comme pour la molécule d'Alprazolam, certains essais ont totalement échoué, comme ceux avec les échantillons $\text{TiO}_2 + \text{Zn}^{2+}$, ZnO et $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (10 %). En moyenne, 8 ± 5 % de l'élimination de la molécule sont attribués à l'ozonation.

Ainsi, au regard de ces observations, certains essais semblent avoir été concluants pour toutes les molécules, même avec l'Ibuprofène plus résistant. Il s'agit des essais avec les échantillons $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (1 %) NEW et $\text{TiO}_2 + \text{P25}$. Ces résultats peuvent s'expliquer par les raisons suivantes : l'échantillon $\text{TiO}_2 + \text{P25}$ est l'un des plus cristallins avec TiO_{2aq} et $\text{TiO}_2 + \text{MnO}_2$ mais le film déposé est plus épais par rapport aux deux autres. Par conséquent, sous l'hypothèse que le film soit poreux, il offre une plus grande surface réactive. Concernant l'échantillon $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (1 %) NEW, il semble qu'il s'agisse d'un bon compromis entre la quantité d'argent insérée dans le réseau afin de jouer son rôle de piège à électrons [19] et la quantité de SiO_2 néfaste à la cristallisation du TiO_2 [46].

Il faut toutefois garder à l'esprit que ces résultats présentent des écarts-types importants. Réaliser ces mêmes essais à plusieurs reprises pourrait permettre de s'assurer de la véracité des observations réalisées dans ce travail de fin d'études.

Ensuite, dans le but de comprendre pourquoi un essai a mieux fonctionné par rapport à un autre, les résultats sont décortiqués selon les différents effets qui participent à l'élimination d'une molécule : l'adsorption des molécules sur la lame, la photolyse et la photocatalyse. Seul l'effet de l'ozonation n'est plus pris en compte dans les résultats qui suivent.

Ainsi, à partir des résultats des molécules cibles éliminées dans les échantillons blancs et noirs, les effets de l'adsorption des molécules P sur le film de photocatalyseur, de leur dégradation due aux UVc seuls et de leur dégradation due à un photocatalyseur j après 4 h peuvent être dissociés à partir des formules suivantes :

$$\% P \text{ éliminé}_{4H,j} = \left(1 - \frac{m_{P,4H,j}}{\bar{m}_{P,\text{après ozonation}}}\right) \times 100$$

$$\% P \text{ adsorbé}_{4H,j} = \left(1 - \frac{m_{P,4H,j, \text{ noir}}}{\bar{m}_{P, \text{ après ozonation}}}\right) \times 100$$

$$\% P \text{ dégradé par UV}_{4H} = \left(1 - \frac{m_{P,4H, \text{ blanc}}}{\bar{m}_{P, \text{ après ozonation}}}\right) \times 100$$

$$\% P \text{ dégradé par photocatalyse}_{4H,j} = \% P \text{ éliminé} - P \text{ adsorbé} - \% P \text{ dégradé par UV}$$

Les résultats sont présentés aux Figures 5.7, 5.8, 5.9 et 5.10.

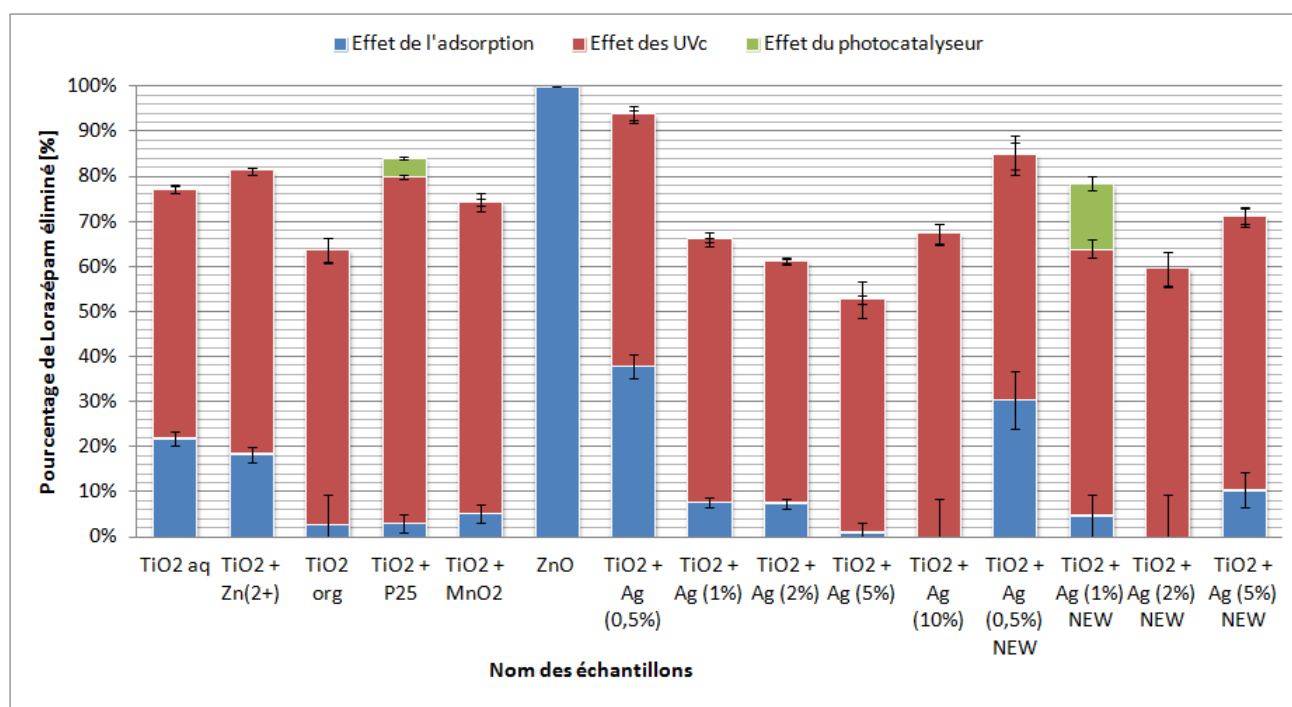


FIGURE 5.7: Pourcentage de Lorazépam éliminé en solution après 4 h sous UVc en contact avec un photocatalyseur.

Avant de regarder ces résultats plus en détails, il est important de noter que l'effet de la photolyse est censé être identique sur tous les essais pour une même molécule. Cependant, tout comme l'effet de l'adsorption, ceux-ci ne sont déterminés qu'à partir d'une seule mesure du blanc et du noir pour chaque essai. La population d'échantillons étant donc très faible, il n'est pas étonnant de trouver des résultats aberrants. Par exemple, l'essai sur la molécule de Lorazépam avec le photocatalyseur ZnO montre que 100 % de la molécule est éliminée par adsorption à la Figure 5.7 alors que les résultats présentés à la Figure 5.3 montrent que seulement 59 % de la molécule est dégradée en fin d'essai. Il est donc nécessaire d'avoir un

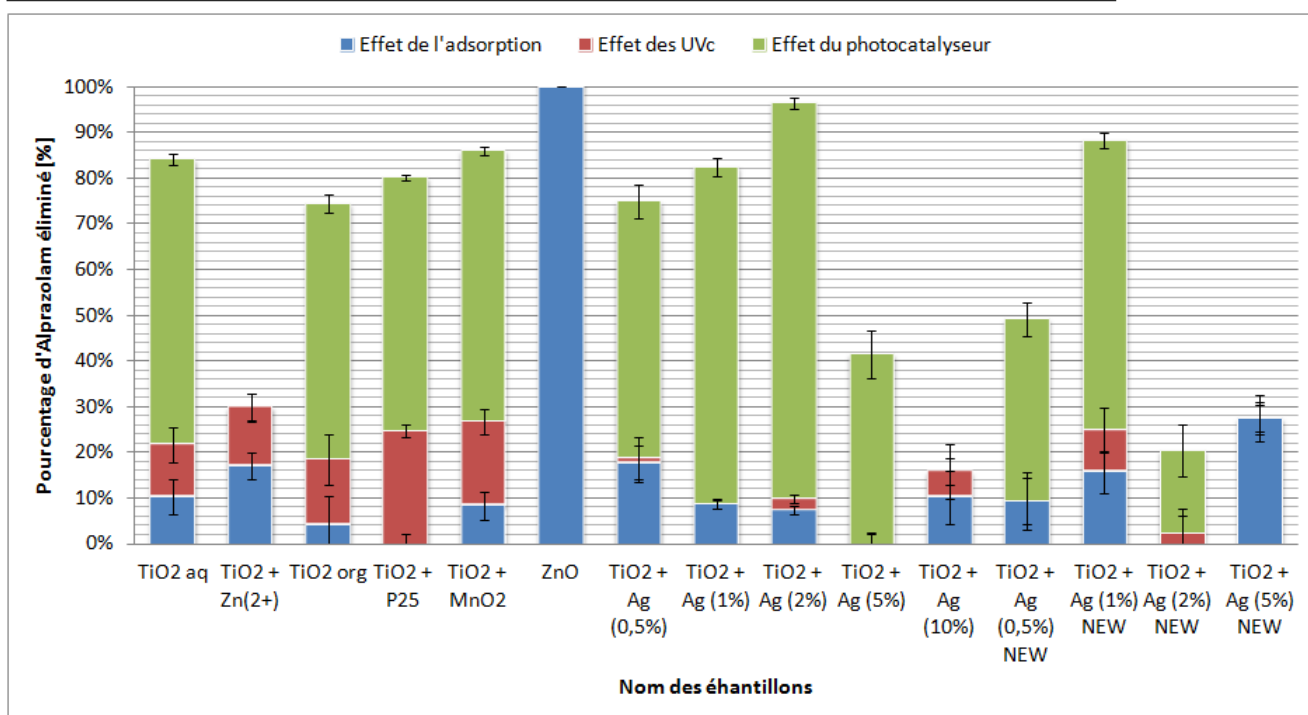


FIGURE 5.8: Pourcentage d'Alprazolam éliminé en solution après 4 h sous UVc en contact avec un photocatalyseur.

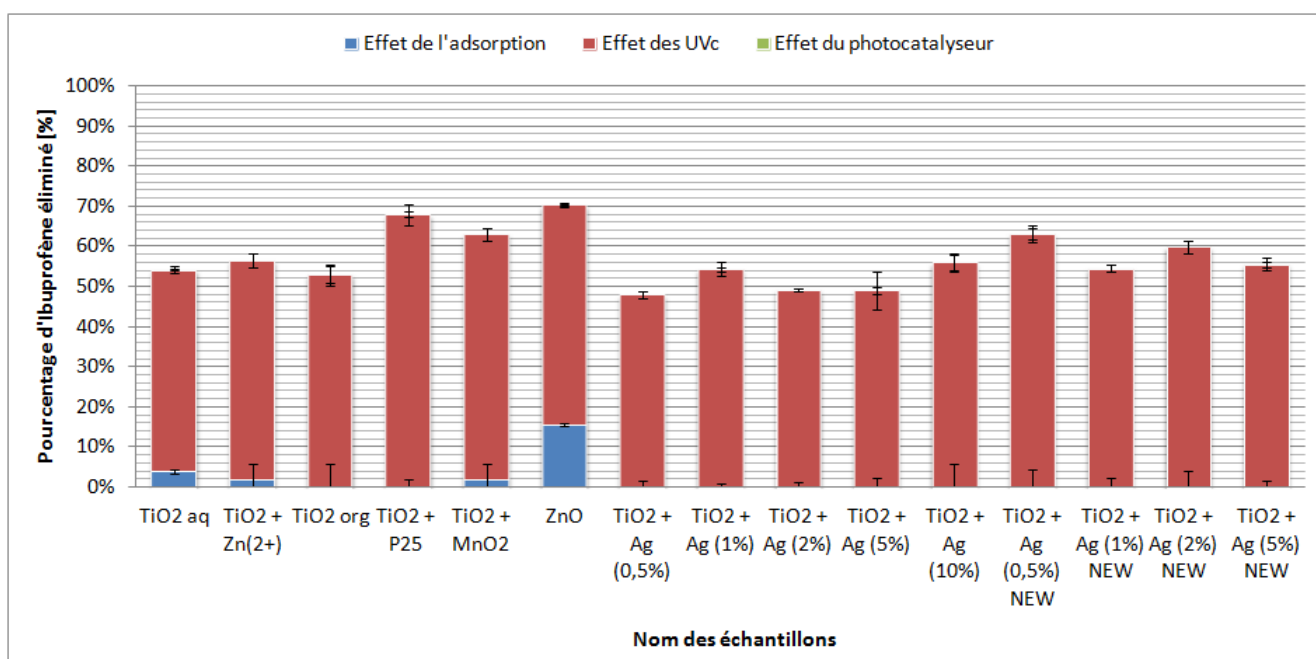


FIGURE 5.9: Pourcentage d'Ibuprofène éliminé en solution après 4 h sous UVc en contact avec un photocatalyseur.

regard très critique sur les résultats et de n'en tirer que des conclusions générales.

Concernant l'effet de l'adsorption des molécules sur le film, on observe tout d'abord qu'il est plus important pour les molécules de Lorazépam et Alprazolam (généralement < 20 %) que pour celles d'Ibuprofène et Metformine (~ 0 %). Une piste d'explication peut se trouver dans la structure chimique des molécules comme cela est présenté à la Figure 5.11. En effet,

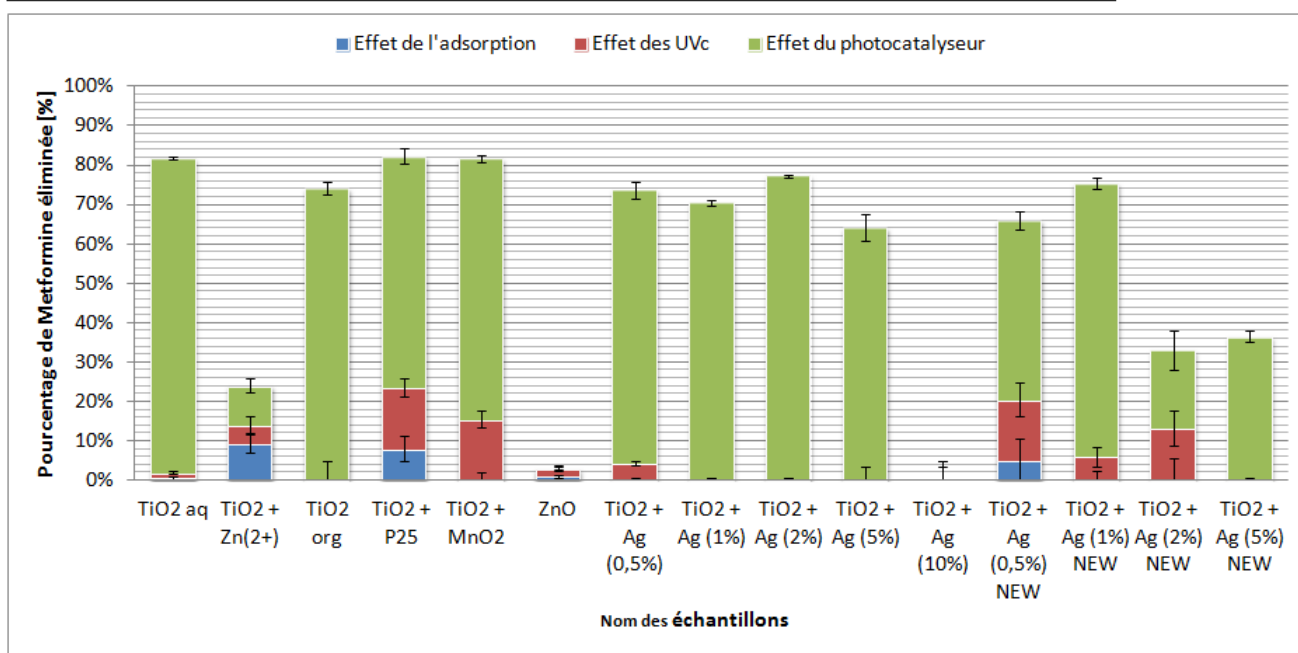


FIGURE 5.10: Pourcentage de Metformine éliminée en solution après 4 heures sous UVc en contact avec un photocatalyseur.

les molécules d'Ibuprofène et Metformine sont plus linéaires en comparaison des molécules de Lorazépam et Alprazolam qui sont plus encombrées stériquement et se faufleraient moins facilement à l'intérieur des pores du photocatalyseur.

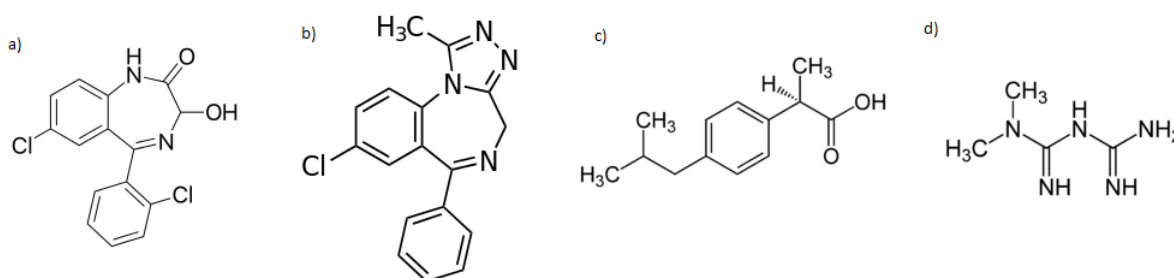


FIGURE 5.11: Structures chimiques de a) Lorazépam, b) Alprazolam, c) Ibuprofène et d) Metformine [54–57].

Cependant, quelques essais ne suivent pas cette observation, il s'agit de ceux avec le photocatalyseur ZnO, TiO₂ + Ag (0.5 %) et TiO₂ + Ag (0.5 %) NEW pour la molécule de Lorazépam et TiO₂ + Ag (5 %) NEW en plus pour la molécule d'Alprazolam pour lesquels l'adsorption est plus importante. Cela s'explique probablement par les mesures de profilométrie qui ont révélé que ces catalyseurs avaient des films le plus épais : 183 ± 9 nm pour TiO₂ + Ag (0.5 %), 194 ± 14 nm pour TiO₂ + Ag (0.5 %) NEW et 252 ± 15 nm pour TiO₂ + Ag (5 %) NEW. En effet, sous l'hypothèse que ces films soient poreux, un dépôt plus important augmente la surface disponible à l'adsorption.

Concernant l'effet de la photolyse, on aperçoit qu'il est très variable pour une même molécule alors qu'il est censé être constant. Les différences observées peuvent provenir soit d'un vieillissement de la lampe au cours des tests, soit d'un éclairage de l'échantillon "blanc" différent d'un test à l'autre. Ainsi, l'élimination du Lorazépam, de l'Alprazolam, de l'Ibuprofène et de la Metformine est attribuée à $60 \pm 7 \%$, $8 \pm 8 \%$, $55 \pm 6 \%$, $6 \pm 6 \%$ respectivement à la photolyse. Il semble donc que le Lorazépam et l'Ibuprofène soient des molécules dont les liaisons absorbent mieux les photons incidents et, par conséquent, se dégradent mieux.

Quant aux effets de la photocatalyse, on observe que ceux-ci sont quasiment inexistantes lorsque l'effet de la photolyse est plus important, c'est-à-dire pour l'élimination du Lorazépam et de l'Ibuprofène. En effet la photolyse ayant déjà éliminé une bonne partie des molécules présentes, il n'en reste peut-être plus suffisamment que pour être dégradées significativement par photocatalyse. Pour les deux autres molécules, soit l'Aprazolam et la Metformine, la photocatalyse correspond à 50-60 % de l'élimination pour la majorité des essais. Cependant, certains des essais ne montrent que très peu, voire pas, d'activité photocatalytique. Il s'agit des essais avec $\text{TiO}_2 + \text{Zn}^{2+}$, ZnO , $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (10 %) et $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (5 %) NEW dont les explications sont diverses. Concernant $\text{TiO}_2 + \text{Zn}^{2+}$, ces résultats proviennent probablement du fait que l'échantillon soit très peu cristallin, comme montré avec les mesures de diffraction aux rayons X (Figure 4.6), mais également très fin (9 ± 8 nm). Concernant les essais avec le photocatalyseur ZnO , la faible activité photocatalytique est peut-être la conséquence d'un potentiel d'oxydoréduction des électrons promus insuffisant pour dégrader la Metformine adsorbée à la surface du film en raison des potentiels de ses bandes de valence et conduction différents du TiO_2 . Quant aux essais avec les photocatalyseurs $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (10 %) et $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (5 %) NEW, l'activité catalytique est probablement amoindrie en raison de la présence de SiO_2 et de particules d'argent qui inhibe la cristallisation du TiO_2 en retardant la transition de la phase amorphe du TiO_2 en anatase [46] et en bloquant la croissance du réseau cristallin [19].

5.2 Dégradation du bleu de méthylène

Le protocole des essais photocatalytiques sur la dégradation du bleu de méthylène est le suivant :

- Une solution de bleu de méthylène 5×10^{-5} M est préparée. La solution est recouverte de papier aluminium afin d'empêcher une probable dégradation due à la lumière. Pour former l'échantillon de solution initiale, 1.5 mL de cette solution est versé dans une cuvette pour être analysé par spectrophotométrie à l'aide du spectrophotomètre *Genesys 10S UV-Vis* de chez *Thermo Scientific* [58] selon la routine suivante :
 - Mode : Absorbance ;
 - Range : 750 - 500 nm ;
 - Vitesse de balayage : rapide ;
 - Taille de pas : 1 nm.
- 100 mL de la solution sont versés dans 5 boîtes de pétri en verre, soit 20 mL/boîte de pétri.
- 4 lames revêtues d'un même photocatalyseur sont immergées dans ces boîtes de pétri. Il en reste donc une sans catalyseur : il s'agit du blanc qui permet d'observer l'effet de la photolyse sur le bleu de méthylène.
- Toutes les boîtes de pétri sont recouvertes d'un couvercle en quartz perméable à la lumière UVc pour empêcher toute évaporation.
- 3 des boîtes de pétri contenant une lame et le blanc sont déposées sur un agitateur orbital *Grant Bio POS 300* au sein d'un caisson. Pour des raisons de gestion du *timing*, le caisson utilisé n'est pas le même que lors des essais de dégradation des produits pharmaceutiques. Celui-ci n'est pas muni d'un thermostat, mais uniquement d'une ventilation.



FIGURE 5.12: Essais photocatalytiques sur le bleu de méthylène dans un caisson.

- La boîte de pétri restante contenant une lame est déposée sur un autre agitateur orbital de la même marque : il s'agit du noir qui permet d'observer les effets de l'adsorption du bleu de méthylène sur la lame. Une boîte en carton vient recouvrir

l'agitateur orbital pour empêcher au maximum l'accès à la lumière jusqu'à la solution de bleu de méthylène.

- Les agitateurs orbitaux sont lancés avec une vitesse de 50 rpm.
- Rapidement, la porte du caisson est fermée et la lampe UVc F17T8 (253.7 nm) [53] est allumée.
- Après 30 min, la lampe UVc et les agitateurs orbitaux sont éteints.
- 1.5 mL de solution contenue dans chaque boîte de pétri est prélevé et versé dans des cuvettes pour être analysé par spectrophotométrie comme pour l'échantillon de solution initiale.
- Les boîtes de pétri sont repositionnées identiquement comme avant la mesure. L'agitation et la lampe UVc sont rallumées.
- Une seconde mesure après 3h30 supplémentaires d'agitation est réalisée identiquement à la mesure précédente.

Dans le but d'étudier l'influence de certains paramètres sur l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène, le protocole expérimental est légèrement modifié lors de certains essais.

Calibration. La droite de calibration de l'absorbance du bleu de méthylène à 665 nm, A_{665} , pic le plus intense [30] en fonction de la concentration en bleu de méthylène, $[BM]$, est présentée à la Figure 5.13.

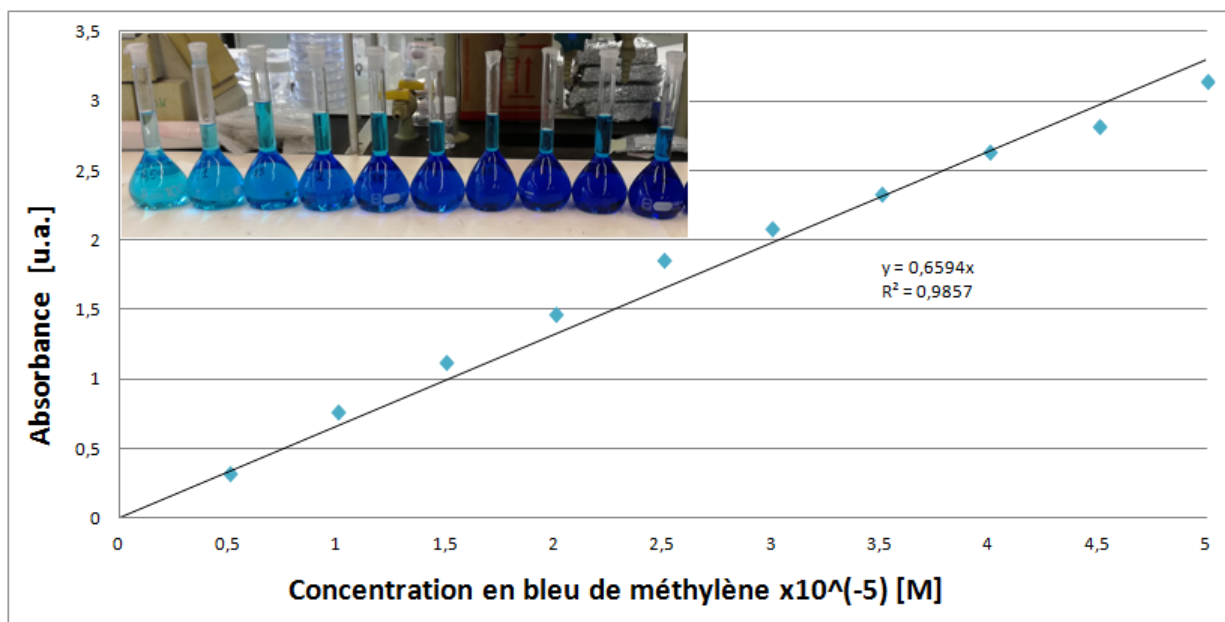


FIGURE 5.13: Évolution de l'absorbance du bleu de méthylène à 665 nm en fonction de sa concentration.

Cette droite traduit la loi de Beer-Lambert qui établit une proportionnalité entre la concentration d'une espèce et l'intensité d'un de ses pics d'adsorption [59].

$$A_{665} = 0.6594 \times [BM]$$

Ce résultat démontre que la concentration initiale, et donc maximale, en bleu de méthylène lors des essais de dégradation, soit 5×10^{-5} M, est bien comprise dans les limites d'application de la loi de Beer-Lambert. En effet, cette loi est vérifiée jusqu'à une concentration de 0.1 M en bleu de méthylène [59].

5.2.1 Résultats et interprétations

Les résultats d'absorbance du bleu de méthylène à 665 nm sont convertis en concentration à partir de la droite de calibration et représentés à la Figure 5.14 sous forme de pourcentage de bleu de méthylène éliminé en solution après un temps i (30 min ou 4 h) sous UVc en contact avec un photocatalyseur j à l'aide de la formule suivante :

$$\% BM \text{ éliminé}_{i,j} = \left(1 - \frac{[BM]_{i,j}}{[BM]_{initial}}\right) \times 100$$

On observe tout d'abord que les écarts-types des résultats sont beaucoup plus faibles que lors des essais sur les composés pharmaceutiques. On suppose alors que ces écarts-types sont principalement dus à la méthode d'analyse (spectrophotométrie), plutôt qu'à l'essai en lui-même.

À la Figure 5.14, certains essais semblent avoir été plus concluants que d'autres. Parmi les meilleurs dont l'efficacité d'élimination du bleu de méthylène est supérieur à 70 %, on cite par ordre décroissant $TiO_2 + P25$, $TiO_2 + MnO_2$ et $TiO_2 + Ag$ (0.5 %). Ainsi, on retrouve pour le bleu de méthylène, tout comme pour les composés pharmaceutique, l'échantillon $TiO_2 + P25$ en tête des résultats. Cela peut s'expliquer par sa grande cristallinité observée par mesure DRX (Figure 4.6) tout comme les échantillons $TiO_2 + MnO_2$ et TiO_{2org} . De plus, le film déposé sur la lame est légèrement plus épais (97 ± 24 nm) que pour ces deux derniers (89 ± 23 nm et 57 ± 13 nm respectivement) et offre donc une plus grande surface réactive. Contrairement aux essais sur les composés pharmaceutiques, $TiO_2 + Ag$ (0.5 %)

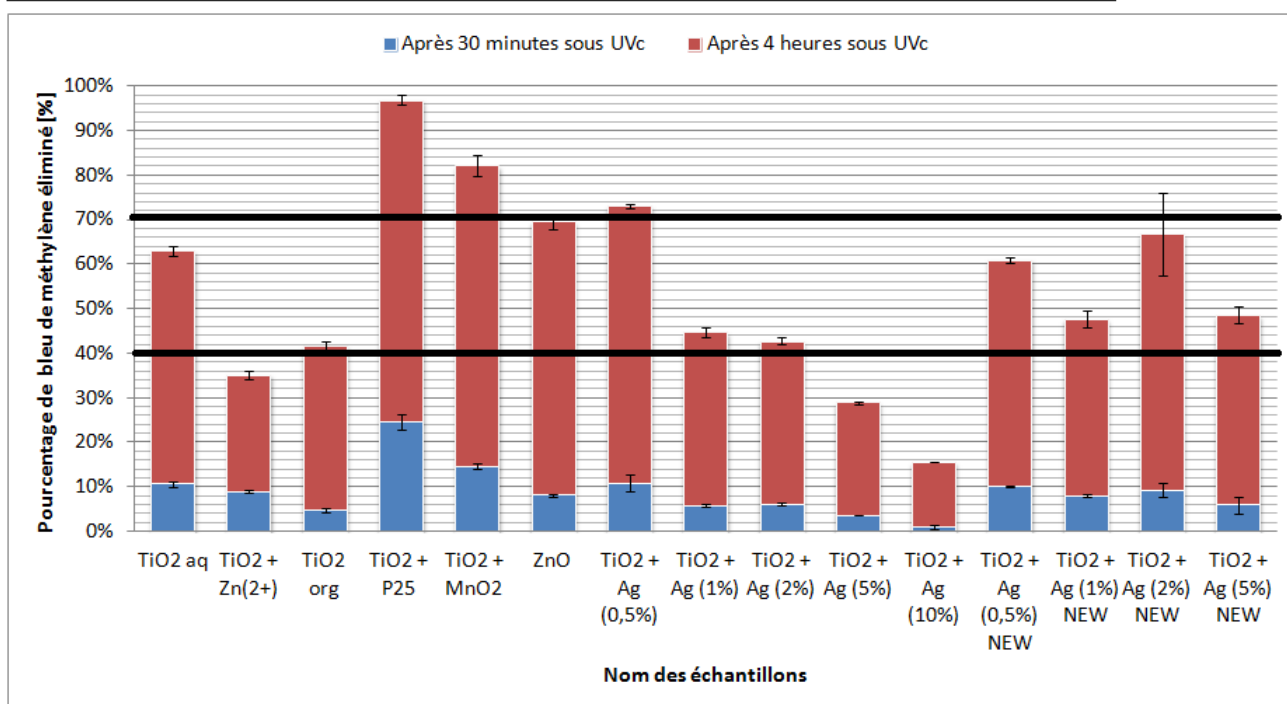


FIGURE 5.14: Pourcentage de bleu de méthylène éliminé en solution après 30 min et 4 h sous UVc en contact avec un photocatalyseur.

semble être un meilleur compromis entre la présence d'argent qui joue le rôle de piège à électrons et la présence de SiO_2 qui ralentit la cristallisation du TiO_2 amorphe en TiO_2 anatase [46] pour la molécule de bleu de méthylène par rapport à l'échantillon $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (1 %) NEW. Une explication possible est la valeur du band-gap énergétique légèrement plus élevée pour l'échantillon $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (0.5 %) (2.90 ± 0.16 eV) comparé à l'échantillon $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (1 %) NEW (2.80 ± 0.22 eV). En effet, bien que moins de photons soient absorbés avec l'échantillon $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (0.5 %), les électrons promus présentent un potentiel d'oxydo-réduction plus important pour la dégradation directe du bleu de méthylène adsorbé à la surface du film.

A contrario, certains essais montrent des efficacités d'élimination plutôt médiocres (< 40 %) comme par exemple, les échantillons $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (5 et 10 %) et $\text{TiO}_2 + \text{Zn}^{2+}$. Pour les mêmes raisons que pour l'élimination des composés pharmaceutiques, l'inefficacité des catalyseurs $\text{TiO}_2 + \text{Ag}$ (5 et 10 %) est probablement due à une trop grande quantité de SiO_2 qui empêche la cristallisation des échantillons en retardant la transition de la phase amorphe en TiO_2 anatase [46]. Concernant l'échantillon $\text{TiO}_2 + \text{Zn}^{2+}$, ces mauvais résultats sont probablement la cause d'une faible cristallinité de l'échantillon (synthèse aqueuse) et d'une très faible épaisseur du film déposé (9 ± 8 nm).

Ensuite, dans le but d'affiner les résultats, les différents effets qui participent à l'élimination du bleu de méthylène en solution (l'adsorption, la photolyse et la photocatalyse) sont séparés.

Pour cela, à partir des résultats du bleu de méthylène éliminé dans les échantillons blancs et noirs, les effets de l'adsorption des molécules sur le film du photocatalyseur, de la dégradation due aux UVc seuls et de la dégradation due à un photocatalyseur j après 4 h peuvent être dissociés à partir des formules suivantes :

$$\% BM \text{ adsorbé}_{4H,j} = \left(1 - \frac{[BM]_{4H,j, \text{noir}}}{[BM]_{\text{initial}}}\right) \times 100$$

$$\% BM \text{ dégradé par UV}_{4H} = \left(1 - \frac{[BM]_{4H, \text{blanc}}}{[BM]_{\text{initial}}}\right) \times 100$$

$$\% BM \text{ dégradé par photocatalyse}_{4H,j} = \% BM \text{ éliminé} - \% BM \text{ adsorbé} - \% BM \text{ dégradé par UV}$$

Ces résultats sont présentés à la Figure 5.15.

Concernant l'effet de l'adsorption, on remarque que celui-ci est faible à l'exception des essais avec les échantillons ZnO, TiO₂ + P25 et TiO₂ + MnO₂. Cette adsorption plus élevée du bleu de méthylène sur ces trois échantillons pourrait être la conséquence d'une plus grande porosité de ces films.

On observe que l'effet de la photolyse est plus ou moins constant sur l'ensemble des essais avec une efficacité d'élimination de 17 ± 4 %. En effet, le pourcentage de bleu de méthylène dégradé uniquement sous l'effet des UVc doit être identique d'un test à l'autre. Les différences observées peuvent provenir soit d'un vieillissement de la lampe au cours des tests, soit d'un éclairage de l'échantillon "blanc" différent d'un test à l'autre.

Quant à l'effet de la photocatalyse, on retrouve les mêmes résultats, et donc les mêmes conclusions que pour les résultats globaux de l'élimination du bleu de méthylène présentés

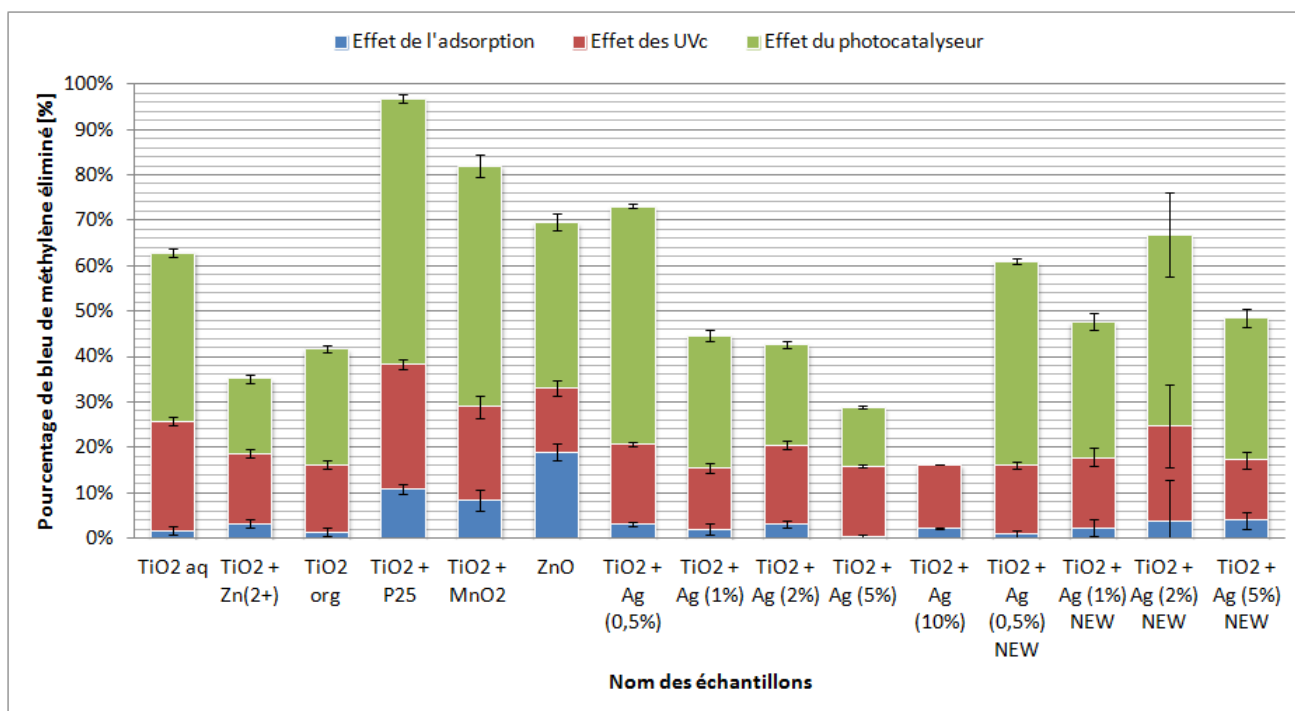


FIGURE 5.15: Pourcentage de bleu de méthylène éliminé en solution après 4 h sous UVc en contact avec un photocatalyseur.

à la Figure 5.14. En effet, l'adsorption et la photolyse étant quasiment constantes d'un essai à l'autre, l'effet de la photocatalyse suit la même tendance que l'élimination globale du bleu de méthylène.

5.2.1.1 Influence du nombre de couches de photocatalyseur

L'influence du nombre de couches de photocatalyseur déposées sur une lame est observée sur l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène. Pour cela, 2 essais supplémentaires sont réalisés avec le photocatalyseur TiO₂ + Ag (2 %) NEW déposé 1 et 3 fois sur une lame. Les résultats sont présentés à la Figure 5.16.

Sur la Figure 5.16, on observe que l'adsorption n'est pas influencée par le nombre de couches de photocatalyseur. Il est alors plausible de penser que les films ne soient pas très poreux et donc n'offrent pas plus de surface disponible en augmentant leur épaisseur. Concernant l'effet de la photolyse, les résultats devraient être parfaitement identiques. La variation des résultats observée est due à un éclairage différent des 3 échantillons "blancs" ou d'un vieillissement de la lampe. L'efficacité photocatalytique semble, être constant avec le nombre de couches de catalyseur. Cette constance dans l'efficacité est probablement la conséquence du fait que les films de 2 et 3 couches sont légèrement plus opaques que le film

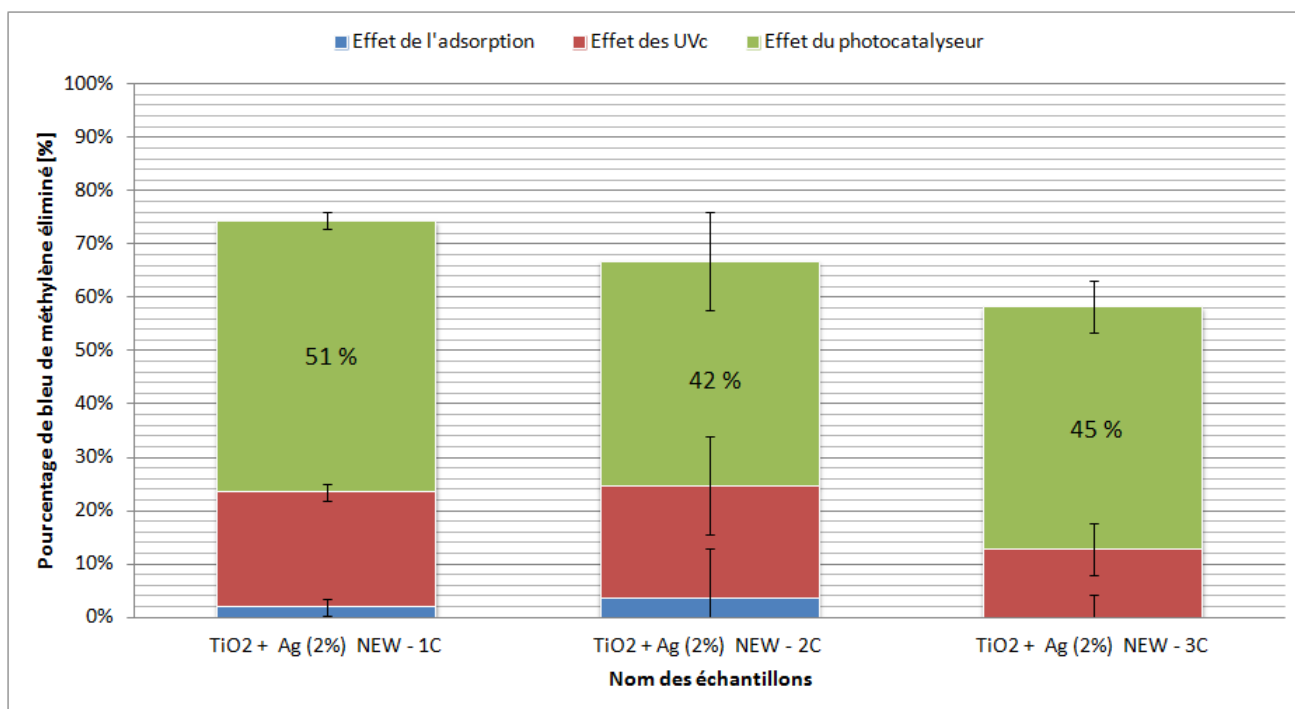


FIGURE 5.16: Pourcentage de bleu de méthylène éliminé en solution après 4 h sous UVc en contact avec l'échantillon TiO₂ + Ag (2 %) NEW 1 couche, 2 couches et 3 couches.

à 1 couche. L'intensité lumineuse est, par conséquent, moindre pour activer le TiO₂ même si la quantité de photocatalyseur déposé est plus élevée.

5.2.1.2 Influence de la température

L'influence de la température sur l'efficacité de dégradation du bleu de méthylène est observée. Pour cela, 3 essais sont réalisés dans la cave à vin munie d'un thermostat réglé à 8, 13 et 18 °C. Le photocatalyseur utilisé est l'échantillon TiO₂ + Ag (1 %) NEW. Les résultats sont présentés à la Figure 5.17.

On observe que l'élimination globale du bleu de méthylène augmente légèrement avec la température. En effet, une agitation thermique augmente la probabilité d'excitation des électrons de la bande de valence à la bande de conduction [1]. Par comparaison avec les résultats réalisés dans le caisson non thermostaté, on observe une dégradation beaucoup plus faible du bleu de méthylène. Il est donc raisonnable de penser que la température du caisson est plus élevée, ce qui est logique car il ne possède pas de thermostat.

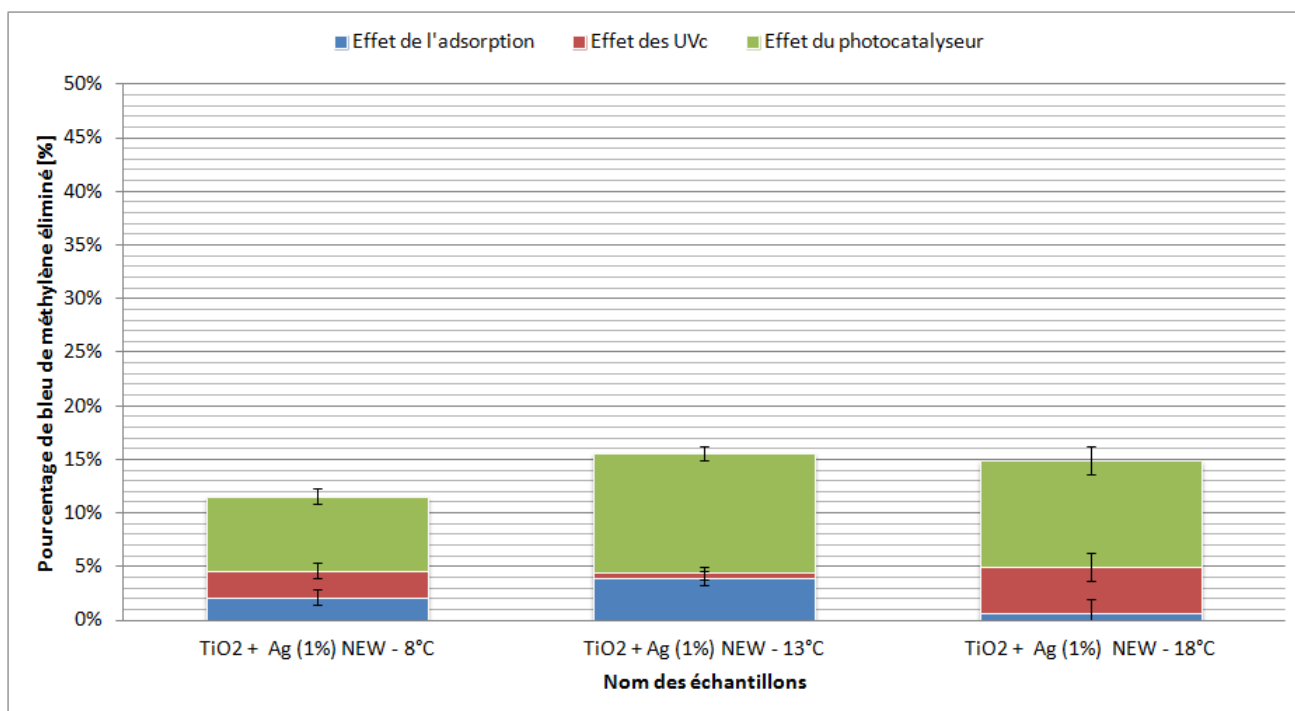


FIGURE 5.17: Pourcentage de bleu de méthylène éliminé en solution après 4 h sous UVc en contact avec l'échantillon TiO₂ + Ag (1 %) NEW en fonction de la température.

Concernant l'adsorption du bleu de méthylène sur les films ainsi que la photolyse de celui-ci aux trois températures (8, 13 et 18 °C), elles sont très faibles car inférieures à 5 %.

5.2.1.3 Influence de la concentration en bleu de méthylène

L'influence de la concentration en bleu de méthylène sur son efficacité de dégradation est étudiée dans ce travail. Pour ce faire, 3 solutions de bleu de méthylène sont préparées : 2×10^{-5} mol/L, 4×10^{-5} mol/L et 5×10^{-5} mol/L. Ces 3 solutions sont testées photocatalytiquement durant 4 h sous UVc en présence de l'échantillon TiO₂ + Ag (2 %) NEW - 2 couches. Les résultats sont présentés à la Figure 5.18.

On observe que l'adsorption du bleu de méthylène sur les lames est négligeable quelque soit la concentration initiale en bleu de méthylène. Par contre, lors de ces tests, le temps d'expérimentation choisi (4 h sous UVc) est beaucoup trop élevé. En effet, pour les solutions de concentration initiale en bleu de méthylène égale à 2×10^{-5} mol/L et 4×10^{-5} mol/L, l'entièreté du bleu de méthylène est entièrement dégradé sous UVc seul. Il est donc impossible d'évaluer l'influence de la concentration du bleu de méthylène sur sa dégradation photocatalytique en présence de l'échantillon TiO₂ + Ag (2 %) NEW.

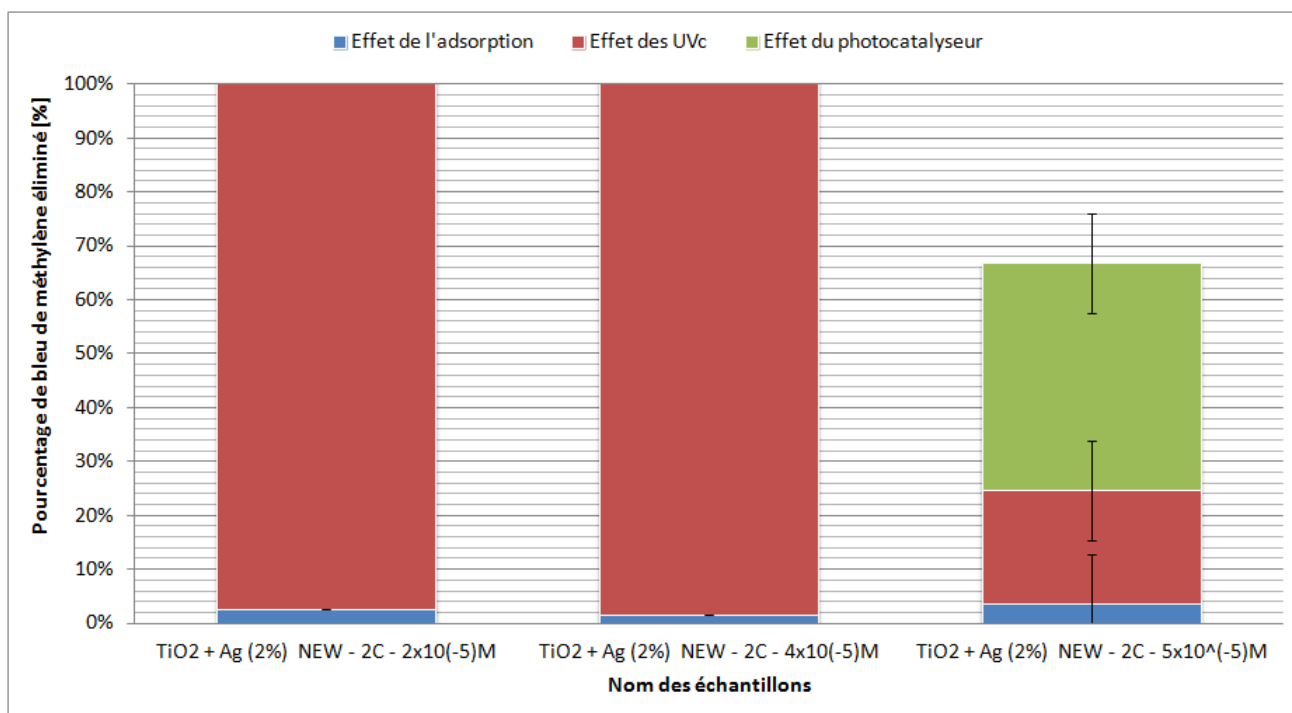


FIGURE 5.18: Pourcentage de bleu de méthylène éliminé en solution après 4 h sous UVc en contact avec le photocatalyseur TiO₂ + Ag (2 %) NEW en fonction de la concentration en bleu de méthylène.

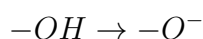
Pour ce faire, des tests photocatalytiques devront à nouveau être réalisés avec ces trois concentrations mais avec des prélèvements réalisés toutes les 5 min (soit aux temps : $t = 0, 5, 10, 15, 20, 25$ et 30 min). Cependant, Ammari et al. [60] ont mis en évidence que pour des concentrations initiales variant de 0.1×10^{-4} à 0.5×10^{-4} mol/L, plus la concentration en bleu de méthylène est importante, plus le temps nécessaire à leur disparition est long. Ces auteurs ont également mis en évidence que la vitesse initiale V_0 de dégradation du bleu de méthylène augmente avec la concentration initiale C_0 en bleu de méthylène.

$$V_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC_0}{1 + KC_0}$$

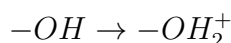
avec k la constante de dégradation photocatalytique [mol/min.L] et K la constante de l'équilibre d'adsorption [1/mol]. L'allure des courbes est similaire à celle obtenue dans l'hypothèse du modèle de Langmuir–Hinshelwood [61–63]. La photodégradation du bleu de méthylène se produit donc essentiellement à la surface du dioxyde de titane.

5.2.1.4 Influence du pH

Le point de charge zéro (PCZ) [13] est la valeur du pH pour laquelle aucune charge n'existe en surface d'un matériaux. Lorsque le pH est supérieur au PCZ, les espèces hydroxyles de la surface sont déprotonées en ions $-O^-$.



A contrario, lorsque le pH est inférieur au PCZ, les espèces hydroxyles de la surface sont protonées en ions $-OH_2^+$.



Concernant le dioxyde de titane, son point de charge zéro est égal à 6.23 [64]. Lorsque le TiO_2 est dopé avec de l'argent, son point de charge zéro n'est pas bien défini dans la littérature scientifique. Toutefois, il a été gardé comme hypothèse que le PZC de l'échantillon $TiO_2 + Ag$ soit quasiment identique à celui du TiO_2 pur. Ainsi, le choix des conditions expérimentales à $pH = 2$ et $pH = 11$ sont suffisantes pour protoner et déprotoner les espèces hydroxyles en surface des films du photocatalyseur $TiO_2 + Ag$ (2 %) NEW - 1 couche.

Ainsi, trois tests ont été réalisés avec le photocatalyseur $TiO_2 + Ag$ (2 %) NEW - 1 couche avec 3 valeurs différentes de pH : 2, 6.8 et 11. La solution de bleu de méthylène à $pH = 2$ est ajustée avec une solution de HCl (1 mol/L) et la solution de bleu de méthylène à $pH = 11$ est ajustée avec une solution de NaOH (1 mol/L). Les résultats sont présentés à la Figure 5.19.

Tout d'abord, on observe que l'adsorption du bleu de méthylène sur les films de $TiO_2 + Ag$ est négligeable à $pH = 2$ et $pH = 6.8$, mais augmente jusqu'à 9 % à $pH = 11$. En effet, le bleu de méthylène étant un cation, celui est attiré électrostatiquement par les groupements $-O^-$ à la surface du catalyseur lorsque le pH est supérieur au PCZ.

Concernant la photolyse du bleu de méthylène, le temps d'expérimentation choisi (4 h sous UVc) est beaucoup trop élevé. En effet, à $pH = 2$ et $pH = 11$, l'entièreté du bleu de méthylène est entièrement dégradé sous UVc seul. Il est donc impossible d'évaluer l'influence de la concentration du bleu de méthylène sur sa dégradation photocatalytique en

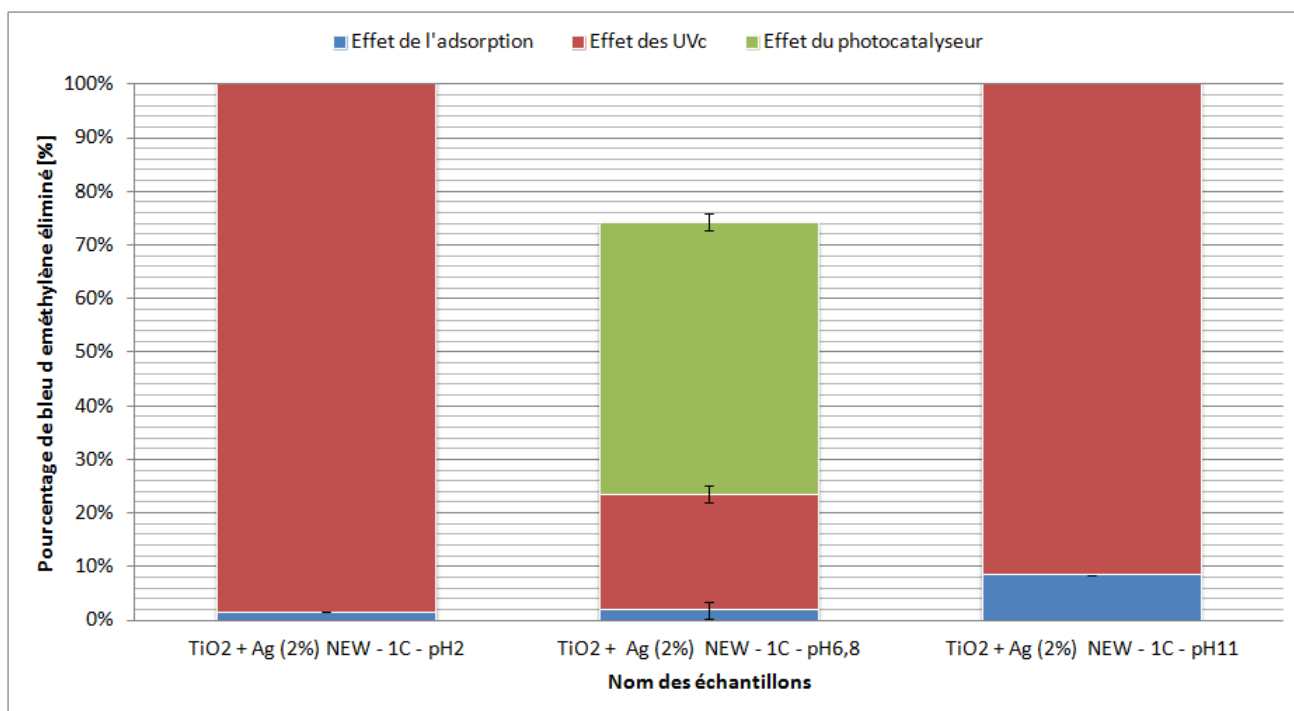


FIGURE 5.19: Pourcentage de bleu de méthylène éliminé en solution après 4 h sous UVc en contact avec le photocatalyseur TiO₂ + Ag (2 %) NEW en fonction du pH de la solution

présence de l'échantillon TiO₂ + Ag (2 %) NEW. Cependant, Ammari et al. [60] ont montré que la cinétique de dégradation du bleu de méthylène (cinétique d'ordre 1 par rapport à la concentration en bleu de méthylène) est plus rapide dans des pH proches du PCZ du TiO₂, soit aux environs de $pH = 6$. Ceci s'explique par le fait qu'à ce pH , la surface du TiO₂ n'est pas chargée positivement ni négativement et que donc les interactions coulombiennes entre les charges de surface du photocatalyseur et la charge du polluant n'interfère pas avec la cinétique de dégradation.

6 Conclusions et perspectives

L'objectif principal de ce travail de fin d'études est d'aider à l'élaboration du photocatalyseur optimal pour la photodégradation de composés pharmaceutiques toujours présents dans les eaux usées en fin de traitement de stations d'épuration et nocifs pour la faune, la flore et la santé humaine. Plus particulièrement, des photocatalyseurs à base de TiO_2 synthétisés par voie sol-gel et déposés sous forme de films minces nanostructurés ont été étudiés.

Pour atteindre cet objectif, la première partie du travail a consisté à présenter l'état de l'art sur les techniques de synthèse par voie sol-gel et de formation de films minces et les techniques de dégradation oxydative avancée, c'est-à-dire l'ozonation et la photocatalyse.

Ensuite, différents photocatalyseurs ont été synthétisés par voie sol-gel puis mis sous forme de films nanostructurés, caractérisés par profilométrie, diffraction aux rayons X, spectrométrie à plasma à couplage inductif et spectrophotométrie à réflectance diffuse, puis testés pour la dégradation des composés pharmaceutiques. Lorsqu'il s'est avéré nécessaire d'améliorer la sensibilité des techniques de caractérisation, les poudres correspondantes aux films ont été caractérisées.

Dans le cadre de ce travail, on a utilisé la profilométrie pour connaître l'épaisseurs des films, la diffraction aux rayons X pour déterminer la cristallinité des échantillons, la spectrométrie à plasma à couplage inductif pour déterminer la composition des échantillons et enfin la spectrophotométrie à réflectance diffuse pour déterminer le band-gap de chaque échantillon.

Enfin, des essais de dégradation par ozonation suivie de photocatalyse sur 15 composés pharmaceutiques présents dans les eaux usées ont été réalisés. Des tests de dégradation

par photocatalyse uniquement sont également réalisés sur une molécule modèle fortement étudiée dans la littérature scientifique, le bleu de méthylène, et l'influence de différents paramètres opératoires comme le nombre de couches déposées du photocatalyseur, la concentration en bleu de méthylène, la température et le pH de la solution ont été étudiés.

Grâce à ces essais, il a pu être mis en évidence que le photocatalyseur le plus efficace pour la dégradation de composés pharmaceutiques est l'échantillon de TiO_2 dopé avec du P25 Degussa (10 %mol), un catalyseur commercial composé de 85 % anatase et 15 % rutil. Le deuxième photocatalyseur le plus efficace est l'échantillon TiO_2 dopé avec des nanoparticules d'argent (1 % en masse) synthétisé avec une nouvelle méthode de synthèse. Celle-ci permet de pré-hydrolyser les groupement méthoxy du précurseur de silice, $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$ (EDAS). Après avoir complexé les ions Ag^+ par son groupement éthylènediamine, l'EDAS réagira plus rapidement lors des réactions de condensation avec l'isopropoxyde de titane, $Ti(O-CH(CH_3)_2)_4$.

Toutefois, compte tenu des exigences industrielles quant à la synthèse du photocatalyseur, une voie de synthèse aqueuse serait préférable pour éviter l'utilisation de solvants coûteux, toxiques et des conditions de séchage plus draconiennes. Parmi les deux photocatalyseurs synthétisés par voie aqueuse, l'échantillon de TiO_2 pur est le plus intéressant.

Concernant les tests de dégradation du bleu de méthylène en présence du photocatalyseur TiO_2 dopé avec 2 % d'argent, il est difficile de tirer des conclusions actuellement car le temps de réaction choisi (4 h sous UVc) dans le cadre de ce travail était trop long. Ainsi, des tests de 30 minutes maximum sous UVc devront être réitérés afin d'étudier l'influence de la concentration en bleu de méthylène et du pH de la solution initiale. De plus, la détermination de la surface spécifique des poudres photocatalytiques doit être réalisée par adsorption-désorption d'azote afin de relier les résultats photocatalytiques aux propriétés texturales.

Bibliographie

- [1] R. Daghrir, P. Drogui, and D. Robert. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications : A review. *Industrial and Engineering Chemical Research*, 52, pp. 3581-3599, 2013.
- [2] N. Gillard, B. Debry, C. Robert, S. Noneb, Y. Samou, E. Moise, F. Bauwens, and P. Delahaut. Detection of pharmaceutical products in untreated hospital wastewater. *Quality Assurance and Safety of Crops and Foods*, 6, pp. 459-568, 2014.
- [3] Parlement Européen. Directive 2000/60/ce du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, 2000. URL <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=celex:32000L00607>.
- [4] Parlement Européen. Directive 2008/105/ce du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du conseil 82/176/cee, 83/513/cee, 84/156/cee, 84/491/cee, 86/280/cee et modifiant la directive 2000/60/ce, 2008. URL <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=CELEX%3A32008L0105>.
- [5] Parlement Européen. Directive 2013/39/ue du parlement européen et du conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/ce et 2008/105/ce en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau, 2013. URL http://www.assainissement.developpement-durable.gouv.fr/recueil/01_TF/Dir%20substances%202013-39-UE.pdf.
- [6] Gouvernement Wallon. Arrêté du gouvernement wallon portant condition sectorielle eau relative à l'industrie pharmaceutique, 2003. URL <https://wallex.wallonie.be/PdfLoader.php?type=doc&linkpdf=3315-2644-1251>.
- [7] C. Guillard and B. Kartheuser et Sylvie Lacombe. La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants. **In** : Procédés chimie - bio - agro :

-
- Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique. *Techniques de l'ingénieur*, 1, J1270, 13 pages, 2011.
- [8] Wauters. Acquity UPLC I-class xevo TQ-S micro IVD system, 2017. URL http://www.waters.com/waters/fr_BE/ACQUITY-UPLC-I-Class-Xevo-TQ-S-micro-IVD-System/nav.htm?cid=134873687&locale=fr_BE.
- [9] Rapport scientifique de TOCEP, projet du programme de recherche collective. Convention 1410055, Exercice 2014.
- [10] A. Danks, S. Hall, and Z. Schnepf. The evolution of "sol-gel" chemistry as a technique for materials synthesis. *Materials Horizons*, 3, pp. 91-112, 2016.
- [11] P. Audebert et F. Miomandre. Procédé sol-gel de polymérisation. **In** : Procédés chimie - bio - agro : Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique. *Techniques de l'ingénieur*, 1, J5820, 10 pages, 2005.
- [12] C.J. Brinker and G.W. Scherer. *Sol-Gel Sciences : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, San Diego, 1990.
- [13] S. Lambert. Ingénierie des nanomatériaux et des matériaux divisés. Université de Liège, Lecture universitaire, 2016.
- [14] C. Viazzi. *Élaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique*. PhD thesis, Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2007. URL http://thesesups.ups-tlse.fr/586/1/Viazzi_Celine.pdf.
- [15] K. Jemli. *Synthèse et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage*. PhD thesis, Université de Paris-Saclay, 2016. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01291443/document>.
- [16] S. Baig et P. Mouchet. Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau - ozone - autres oxydants - oxydation avancée - réducteur. **In** : Environnement - sécurité : Technologies de l'eau. *Techniques de l'ingénieur*, 1, W2702, 30 pages, 13 pages, 2010.
- [17] A. Herissan. *Étude par Time Resolved Microwave Conductivity de photocatalyseurs pour la dépollution de l'eau*. PhD thesis, Université de Paris-Saclay, 2015. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01244930/document>.
-

-
- [18] J. Mahy, S. Lambert, G. Léonard, A. Zubiaur, P-Y. Olu, A. Mahmoud, F. Boschini, and B. Heinrichs. Towards a large scale aqueous sol-gel synthesis of doped tio2 : Study of various metallic dopings for the photocatalytic degradation of pnitrophenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 329, pp. 189-202, 2016.
- [19] C. He, Y. Tu, X. Hu, and A. Larbot. Influence of silver doping on photocatalytic activity of titania films. *Applied Surface Science*, 200, pp. 239-247, 2002.
- [20] C. Bodson, B. Heinrichs, L. Tasseroul, C. Bied, J. Mahy, M. Wong chi Man, and S. Lambert. Efficient P- and Ag-doped titania for the photocatalytic degradation of waste water organic pollutants. *Journal of Alloys and Compounds*, 682, pp. 144-153, 2016.
- [21] F. Bensouici, T. Souier, A. Dakhel, A. Iratni, R. Tala-Ighil, and M. Bououdina. Synthesis, characterization and photocatalytic behavior of ag doped TiO₂ thin film. *Superlattices and Microstructures*, 85, pp.255-265, 2005.
- [22] C. Bodson, S. Pirard, R. Pirard, L. Tasseroul, C. Bied, M. Wong Chi Man, B. Heinrichs, and S. Lambert. P-doped titania xerogels as efficient uv-visible photocatalysts. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2, pp. 17-32, 2014.
- [23] N. Job. Heterogeneous catalysis. Université de Liège, Lecture universitaire, 2015.
- [24] M. Guisnet et C. Naccache. Catalyse hétérogène - mode d'action des catalyseurs. **In** : Procédés chimie - bio - agro : Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique. *Techniques de l'ingénieur*, 1, J1250, 2004.
- [25] R. Azouani. *Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible*. PhD thesis, Université de Paris 13, 2009. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00464422/document>.
- [26] Q. Le Trequesser. *Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane de morphologies contrôlées : localisation, quantification et aspects toxicologiques de la cellule à l'organisme pluricellulaire*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2015. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01120012/document>.
- [27] D. Hanaor and C. Sorrell. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46, pp. 855-874, 2011.
-

-
- [28] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, and M. Batzilla. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? model studies on epitaxial TiO₂ films. *Scientific Reports*, 4, pp. 4043, 2014.
- [29] J. Cenens and R. Schoonheydt. Visible spectroscopy of methylen blue on hecrite, laponite B and barasym in aqueous suspension. *Clays and clay minerals*, 36, pp. 214-224, 1988.
- [30] A. Mills and J. Wang. Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO₂ : an ambiguous system? *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 127, pp. 123-134, 1999.
- [31] B. Bischof and M. Anderson. Peptization process in the sol-gel preparation of porous anatase (TiO₂). *Chemistry of Materials*, 7, pp. 1772-1778, 1995.
- [32] Wikipédia. Eau distillé, 2017. URL https://fr.wikipedia.org/wiki/Eau_distill%C3%A9#Eau_milli-Q.
- [33] Nanoshel. P25 degussa, 2014. URL <https://www.nanoshel.com/product/degussa-p25-titanium-dioxide/>.
- [34] M. Pelzer. Développement d'un microréacteur continu pour le traitement photocatalytique d'effluents liquides. Université de Liège, Master's Thesis, 2015.
- [35] A. Al-Falahi. Structural and optical properties of MnO₂ : Pb nanocrystalline thin films deposited by chemical spray pyrolysis. *Journal of Engineering*, 4, pp. 52-57, 2013.
- [36] G. Léonard, C. Malengreaux, Q. Mélotte, S. Lambert, E. Bruneel, I. Van Driessche, and B. Heinrichs. Doped sol-gel films vs. powders TiO₂ : On the positive effect induced by the presence of a substrate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, pp. 449-459, 2015.
- [37] Schott. AF 32 eco thin glass, 2017. URL http://www.us.schott.com/advanced_optics/english/syn/advanced_optics/products/optical-materials/thin-glass/thin-glass-af-32-eco/index.html/.
- [38] C. Malengreaux, A. Timmermans, S. Pirard, S. Lambert, J-P. Pirard, D. Poelman, and B. Heinrichs. Optimized deposition of TiO₂ thin films produced by a non-aqueous sol-gel method and quantification of their photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journals*, 195-196, pp. 347-358, 2012.
-

-
- [39] Direct Industry. Automatic dip coating unit rdc 21-k, 2017. URL <http://www.directindustry.com/prod/bungard-elektronik-gmbh-co-kg/product-178266-1786670.html>.
- [40] Department of Materials Engineering; Tatung University. Veeco dektak 150 profilometer, 2017. URL <http://www.mse.ttu.edu.tw/ezfiles/63/1063/img/647/VeecoDEKTAK150Profilometer.pdf>.
- [41] B. Vertruyen. Chimie et matériaux inorganiques. Université de Liège, Lecture universitaire, 2014.
- [42] Wikipédia. Loi de Braag, 2017. URL https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Bragg.
- [43] Bruker. D8 discover, 2017. URL <https://www.bruker.com/fr/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d8-discover/overview.html>.
- [44] N. Doebelin and R. Kleeberg. Profex : a graphical user interface for the rietveld refinement program BGMN. *Journal of applied crystallography*, 48, pp. 1573-1580, 2015.
- [45] R. Downs, K. Bartelmehs, G. Gibbs, and M. Boisen. Interactive software for calculating and displaying x-ray or neutron powder diffractometer patterns of crystalline materials. *American Mineralogist*, 78, pp. 1104-1107, 1993.
- [46] B. Braconnier, C. Páez, S. Lambert, C. Alié, C. Henrist, D. Poelman, J-P. Pirard, R. Cloots, and B. Heinrichs. Ag- and SiO₂-doped porous TiO₂ with enhanced thermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials*, 122, pp. 247-254, 2008.
- [47] Wikipédia. Spectrométrie à plasma à couplage inductif, 2016. URL https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_%C3%A0_plasma_%C3%A0_couplage_inductif.
- [48] C. Bodson, S. Lambert, C. Allié, X. Cattoën, J-P. Pirard, C. Bied, M. Wong chi Man, and B. Heinrichs. Effects of additives and solvents on the gel formation rate and on the texture of P- and Si-doped TiO₂ materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 34, pp. 157-164, 2010.
-

-
- [49] D. Reyes-Coronado, G. Rodriguez-Gattorno, M. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, and G. Oskam. Phase-pure TiO₂ nanoparticles : anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19, 145605 (10 pages), 2008.
- [50] S. Ebraheem and A. El-Saied. Band gap determination from diffuse reflectance measurements of irradiated lead borate glass system doped with TiO₂ by using diffuse reflectance technique. *Materials Science and Applications*, 4, pp. 324-329, 2013.
- [51] Aqua Store. Aqua medic ozone 200, 2017. URL <http://www.aqua-store.fr/ozoniseur-aquarium/3081-aqua-medic-ozonisateur-aquarium-ozone-200-4025901113150.html>.
- [52] Climadiff. Cave polyvalente ou de vieillissement CLPP190, 2016. URL http://www.climadiff.com/fr/fiches_pdf/CLPP190.pdf.
- [53] Thellia. Lampe UVC germicide, 2017. URL <https://lampe.thellia.com/12-lampe-uvc-germicide-tuv>.
- [54] Wikipédia. Lorazépam, 2017. URL <https://fr.wikipedia.org/wiki/Loraz%C3%A9pam>.
- [55] Wikipédia. Alprazolam, 2017. URL <https://fr.wikipedia.org/wiki/Alprazolam>.
- [56] Wikipédia. Ibuprofène, 2017. URL <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ibuprof%C3%A8ne>.
- [57] Wikipédia. Metformine, 2017. URL <https://fr.wikipedia.org/wiki/Metformine>.
- [58] Thermo Fischer. Genesys 10S UV-Vis spectrophotometer, 2017. URL <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/840-208200?ICID=search-product>.
- [59] S. Lambert. Matériaux inorganiques : procédés de fabrication et propriétés d'usage. Université de Liège, Lecture universitaire, 2015.
- [60] Y. Ammari, K. Elatmani, S. Qourzal, I. Bakas, and E. Ejakouk et Y. Ait-Ichou. Étude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène en présence de dioxyde de titane (TiO₂), en suspension aqueuse. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7, pp. 671-678, 2016.
- [61] Q. Ourzal, M. Tamimi, A. Assabbane, and Y. Ait-Ichou. Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor. *Journal of Colloids and Interface Science*, 286, pp. 621-626, 2005.
-

-
- [62] S. Parra, J. Olivero, and C. Pulgarin. Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B : Environmental*, 36, pp. 75-85, 2002.
- [63] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, and J.M. Herrmann. Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, acid blue 25 (ab25) : a kinetic approach. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 168, pp. 23-30, 2004.
- [64] T. Preocanin and N. Kallay. Point of zero charge and surface charge density of TiO₂ in aqueous electrolyte solution as obtained by potentiometric mass titration. *Croatia Chemica Acta*, 79, pp. 95-106, 2005.
-

A Annexes

TABLEAU A.1: Quantités des composés utilisés pour la synthèse du TiO₂ dopé avec des nanoparticules d'argent.

Composés	TiO ₂ + Ag (0.5 %)	TiO ₂ + Ag (1 %)	TiO ₂ + Ag (2 %)	TiO ₂ + Ag (5 %)	TiO ₂ + Ag (10 %)
2-méthoxyéthanol [mL]	240	240	240	240	240
Acétate d'argent [g]	0.047	0.095	0.190	0.485	1.003
EDAS [mL]	0.13	0.25	0.51	1.29	2.68
TIPT [mL]	23.00	22.87	22.52	21.45	19.55
Eau Milli-Q [mL]	3.00	3.00	2.99	2.95	2.89

TABLEAU A.2: Quantités des composés utilisés pour la synthèse NEW du TiO₂ dopé avec des nanoparticules d'argent.

Composés	TiO ₂ + Ag (0.5 %)	TiO ₂ + Ag (1 %)	TiO ₂ + Ag (2 %)	TiO ₂ + Ag (5 %)
2-méthoxyéthanol [mL]	240	240	240	240
Acétate d'argent [g]	0.047	0.095	0.190	0.485
EDAS [mL]	0.13	0.25	0.51	1.30
TIPT [mL]	23.05	22.87	22.53	21.44
Ammoniac 0.18 M [mL]	0.03	0.7	0.14	0.34
Eau Milli-Q [mL]	2.99	2.96	2.92	2.78