



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services Branch

Direction des acquisitions et
des services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa, Ontario
K1A 0N4

395, rue Wellington
Ottawa (Ontario)
K1A 0N4

Your file - Votre référence

Our file - Notre référence

NOTICE

The quality of this microform is heavily dependent upon the quality of the original thesis submitted for microfilming. Every effort has been made to ensure the highest quality of reproduction possible.

If pages are missing, contact the university which granted the degree.

Some pages may have indistinct print especially if the original pages were typed with a poor typewriter ribbon or if the university sent us an inferior photocopy.

Reproduction in full or in part of this microform is governed by the Canadian Copyright Act, R.S.C. 1970, c. C-30, and subsequent amendments.

AVIS

La qualité de cette microforme dépend grandement de la qualité de la thèse soumise au microfilmage. Nous avons tout fait pour assurer une qualité supérieure de reproduction.

S'il manque des pages, veuillez communiquer avec l'université qui a conféré le grade.

La qualité d'impression de certaines pages peut laisser à désirer, surtout si les pages originales ont été dactylographiées à l'aide d'un ruban usé ou si l'université nous a fait parvenir une photocopie de qualité inférieure.

La reproduction, même partielle, de cette microforme est soumise à la Loi canadienne sur le droit d'auteur, SRC 1970, c. C-30, et ses amendements subséquents.

Canada

**Photocatalytic degradation
of
perchloroethylene
(CAS NO: 127-18-4)**

André Dion

**A thesis
in
The Department
of
Chemistry and biochemistry**

**Presented of the Requirements
for the Degree of Master in Science at
Concordia University
Montréal, Québec, Canada**

December 1994

© André Dion, 1994



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services Branch

Direction des acquisitions et
des services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa, Ontario
K1A 0N4

395, rue Wellington
Ottawa (Ontario)
K1A 0N4

Titre de la thèse

Autre titre

THE AUTHOR HAS GRANTED AN
IRREVOCABLE NON-EXCLUSIVE
LICENCE ALLOWING THE NATIONAL
LIBRARY OF CANADA TO
REPRODUCE, LOAN, DISTRIBUTE OR
SELL COPIES OF HIS/HER THESIS BY
ANY MEANS AND IN ANY FORM OR
FORMAT, MAKING THIS THESIS
AVAILABLE TO INTERESTED
PERSONS.

L'AUTEUR A ACCORDE UNE LICENCE
IRREVOCABLE ET NON EXCLUSIVE
PERMETTANT A LA BIBLIOTHEQUE
NATIONALE DU CANADA DE
REPRODUIRE, PRETER, DISTRIBUER
OU VENDRE DES COPIES DE SA
THESE DE QUELQUE MANIERE ET
SOUS QUELQUE FORME QUE CE SOIT
POUR METTRE DES EXEMPLAIRES DE
CETTE THESE A LA DISPOSITION DES
PERSONNE INTERESSEES.

THE AUTHOR RETAINS OWNERSHIP
OF THE COPYRIGHT IN HIS/HER
THESIS. NEITHER THE THESIS NOR
SUBSTANTIAL EXTRACTS FROM IT
MAY BE PRINTED OR OTHERWISE
REPRODUCED WITHOUT HIS/HER
PERMISSION.

L'AUTEUR CONSERVE LA PROPRIETE
DU DROIT D'AUTEUR QUI PROTEGE
SA THESE. NI LA THESE NI DES
EXTRAITS SUBSTANTIELS DE CELLE-
CI NE DOIVENT ETRE IMPRIMES OU
AUTREMENT REPRODUITS SANS SON
AUTORISATION.

ISBN 0-612-01332-4

Canada

SOMMAIRE

Photocatalytic degradation of perchloroethylene (CAS No:127-18-4)

André Dion

Le perchloroéthylène (PCE) est un solvant chloré utilisé principalement dans les opérations de dégraissage de pièces métalliques et chez les nettoyeurs à sec. Le PCE fait partie de la liste des substances d'intérêt prioritaire du Canada ainsi que de plusieurs autres pays. Ce produit est une substance qui a été retrouvée dans certaines eaux de surface ou souterraines et se dégrade de façon relativement lente dans l'environnement.

L'utilisation de la lumière ultraviolette (UV) et du dioxyde de titane (TiO_2) comme photocatalyseur permettrait de minéraliser le PCE en acide chlorhydrique (HCl) et en dioxyde de carbone (CO_2). Pour ce faire, des expériences en laboratoire ont été effectuées à l'aide d'un réacteur cylindrique où l'eau contenant le PCE, circule dans une boucle fermée, à débit constant. La vitesse de disparition du PCE a été mesurée en analysant, dans le temps, sa concentration à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse ayant un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) couplé à un "head-space". L'apparition des ions chlorures Cl^- a été mesurée à l'aide d'une électrode à ion spécifique (ISE). Le pH et la température ont également été mesurés.

Suite aux diverses expériences, nous avons constaté que le PCE a complètement été détruit ou changé en des intermédiaires qui seraient adsorbés sur le TiO_2 . De plus, la concentration des ions Cl^- n'a jamais atteint la concentration initiale de PCE. Par ailleurs, aucune variation significative de pH n'a été enregistrée. Les essais à des concentrations de 10, 20, 30 et 40 parties par million (mg/L) de PCE ont démontré une réaction, dont la cinétique est d'ordre 1. Bien que les résultats des analyses, effectuées par GC-FID, n'aient pas démontré l'existence d'intermédiaires, il est probable que ces derniers aient été adsorbés fortement à la surface du catalyseur.

Si nous comparons les résultats obtenus à d'autres systèmes utilisant le même principe (UV et TiO_2), les vitesses de dégradation observées démontrent un réacteur relativement efficace et très prometteur.

Remerciements

J'aimerais remercier le Docteur Cooper Langford et Monsieur Joe Lepore pour avoir initié mes recherches, ainsi que les Docteurs Pant, Mao et Denes pour m'avoir aidé à les terminer. J'aimerais également remercier Monsieur Daniel Drolet et Madame Marie-France Bisson, de l'Institut de Recherche en Santé et Sécurité au Travail (IRSST), pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée dans les analyses de laboratoire. Finalement, merci à Madame Brigitte Larose pour sa patience éternelle.

Épigramme

La patience est une vertu qui mérite d'être nommée comme telle. La persévérance peut aussi être un atout permettant de réaliser nos objectifs.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	x
1.0 INTRODUCTION.....	1
2.0 THÉORIE.....	4
2.1 Propriétés physico-chimiques du perchloroéthylène	4
2.2 Propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane.....	6
2.3 Données environnementales	8
2.4 Données toxicologiques du perchloroéthylène.....	9
2.5 Réglementation américaine et canadienne	10
2.6 Théorie des semiconducteurs	11
2.7 Concept de bandes d'énergie	12
2.8 Procédé catalytique	18
2.9 Procédé photocatalytique.....	20
2.10 Description de l'interface fluide-semiconducteur	22
3.0 EXPÉRIMENTATION	24
3.1 Description du réacteur photochimique	24
3.2 Propriétés du dioxyde de titane sur la feuille de fibre de verre.....	28
3.3 Actinométrie.....	31
3.3.1 But.....	31
3.3.2 Manipulations.....	32
3.3.3 Évaluation du rendement quantique du photoréacteur	33
3.4 Photodégradation	35
3.4.1 But.....	35
3.4.2 Équipements.....	37
3.5 Échantillonnage et analyses.....	40

TABLE DES MATIÈRES (suite)

4.0 RÉSULTATS.....	41
4.1 Actinométrie.....	41
4.2 Évolution des ions chlorures.....	46
4.3 Disparition du perchloroéthylène.....	48
4.4 Photodégradation.....	51
5.0 DISCUSSION.....	63
5.1 Variation du pH lors de la photocatalyse.....	65
5.2 Variation de la température.....	68
5.3 Surface de saturation.....	70
5.4 Cinétique de la photodégradation.....	72
5.5 Modification de la cinétique par les sous-produits.....	76
5.6 Photolyse.....	77
5.7 Spectre d'absorption ultraviolet du perchloroéthylène.....	78
5.8 Rendement quantique et constante de vitesse.....	85
5.9 Mécanismes proposés.....	87
6.0 CONCLUSION.....	91
7.0 RÉFÉRENCES.....	93

LISTE DES FIGURES

	page
FIGURE 1 Bandes d'énergie d'un semiconducteur	14
FIGURE 2 Mécanisme de photoexcitation.....	15
FIGURE 3 Le réacteur photochimique.....	26
FIGURE 4 Spectre d'absorption ultraviolet du ferrioxylate de potassium avant illumination.....	43
FIGURE 5 Spectre d'absorption ultraviolet du ferrioxylate de potassium après illumination.....	44
FIGURE 6 Courbe de calibration pour les ions Cl-.....	47
FIGURE 7 Courbe de calibration du perchloroéthylène.....	49
FIGURE 8 Chromatogramme d'un échantillon de perchloroéthylène dans l'eau.....	50
FIGURE 9 Photodégradation du perchloroéthylène à 40 mg/L.....	52
FIGURE 10 Photodégradation du perchloroéthylène à 30 mg/L.....	53
FIGURE 11 Photodégradation du perchloroéthylène à 20 mg/L.....	54
FIGURE 12 Photodégradation du perchloroéthylène à 10 mg/L.....	55
FIGURE 13 Comparaison de la photodégradation du perchloroéthylène à différentes concentrations.....	56
FIGURE 14 Cinétique de dégradation.....	58
FIGURE 15 Profil de la température	62
FIGURE 16 Courbe de surface saturable.....	71
FIGURE 17 Spectre d'absorption ultraviolet du perchloroéthylène.....	79

LISTE DES TABLEAUX

	page
TABLEAU 1 Rendement quantique du photoréacteur	45
TABLEAU 2 Constante de vitesse.....	59

1.0 INTRODUCTION

La découverte de contaminants organiques chlorés dans les eaux naturelles et de consommation, aussi bien en Europe qu'en Amérique du Nord, a fait prendre conscience d'un problème environnemental pour lequel les chercheurs portent un intérêt grandissant.

Plusieurs procédés ont été développés pour tenter d'éliminer les composés organiques chlorés qui se retrouvent dans les eaux naturelles et de consommation. Un de ces procédés est la photocatalyse. Celle-ci utilise une illumination continue et un catalyseur solide photoexcitable (semiconducteur) pour convertir les contaminants en substances moins toxiques.

Le traitement de l'eau par réaction photochimique diffère des traitements conventionnels, puisque la lumière (lampe ou soleil) est le réactif principal pour détruire un polluant. Au lieu d'utiliser des produits chimiques tels le chlore ou le charbon activé, qui ont pour effet soit de détruire ou de retenir les contaminants indésirables, la photocatalyse permet de détruire plusieurs types de contaminants organiques sans avoir les effets indésirables des méthodes conventionnelles. En effet, les sous-produits générés par la photocatalyse sont peu nocifs. Le chlore, ajouté à l'eau dans le traitement de l'eau potable, peut causer la formation de sous-produits toxiques tels les trihalométhanes (THM). Quant aux procédés utilisant les filtres au charbon, ceux-ci concentrent les polluants au lieu de les détruire. En effet, leur conception permet la concentration des contaminants dans un volume

restreint, les filtres, produisant ainsi un autre contaminant qui devra être disposé adéquatement.

La photodégradation permet principalement de minéraliser les produits indésirables en dioxyde de carbone (CO_2) et dans le cas de produits chlorés en acide chlorhydrique (HCl). Comme nous le constatons, ce processus ne produit pas de sous-produits nocifs ni de contaminants supplémentaires, puisque ces derniers pourraient éventuellement être complètement minéralisés. Cette technologie permet de traiter des produits organiques à de faibles concentrations, de l'ordre du ppm et du ppb, jusqu'à des concentrations non-détectables.

Toutefois, le temps requis pour traiter une eau contaminée par photodégradation est relativement long. Pour devenir une technologie commercialement attrayante, l'emphase des recherches doit porter sur la minimisation du temps de traitement des eaux. Les mécanismes réactionnels n'étant pas encore très bien connus, des études supplémentaires sont également nécessaires afin de mieux comprendre les réactions impliquées lors de la photocatalyse. Bien que plusieurs publications existent déjà sur le sujet, il est souvent difficile de comparer les résultats des différentes études, car les conditions expérimentales ne sont pas nécessairement les mêmes. En effet, la concentration du substrat, l'intensité et le type de lumière utilisée, les volumes d'eau traitée, le pH et les photocatalyseurs utilisés (en suspension ou sur phase stationnaire) sont souvent des paramètres qui varient d'une étude à l'autre.

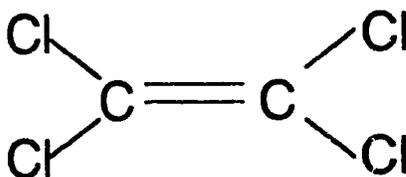
Malgré tout ce qu'il reste à découvrir, il est intéressant de noter que cette technologie est déjà utilisée dans des régions où les périodes d'ensoleillement sont longues. Certains pays du Maghreb, notamment, utilisent la photocatalyse pour traiter l'eau de consommation. L'eau est acheminée par des conduits transparents qui font plusieurs kilomètres, jusqu'à la destination voulue. Le système est conçu à l'aide d'un photocatalyseur sur une phase stationnaire qui est située à l'intérieur des conduits. Les rayons du soleil sont concentrés sur les conduits à l'aide de miroirs concaves, afin de maximiser l'effet photocatalytique.

2.0 THÉORIE

2.1 Propriétés physico-chimiques du perchloroéthylène

Le perchloroéthylène est un solvant chloré, principalement utilisé dans l'industrie du nettoyage à sec et du métal, notamment pour le dégraissage. Ses principales propriétés physiques [1,2,2a] sont énumérées ci-dessous :

- **Structure :**



- **No CAS :** 127-18-4
- **Formule moléculaire :** C₂Cl₄
- **Poids moléculaire :** 165,85 g / mole
- **Synonymes :** tétrachloroéthylène, tetrachloroethylene, 1,1,2,2-tetrachloroethylene, tétrachloro-1,1,2,2 éthylène, ethylenetetrachloride, Nema, Tetracap, Tetropil, Perclen.
- **État physique :** liquide
- **Couleur :** incolore
- **Odeur :** éther

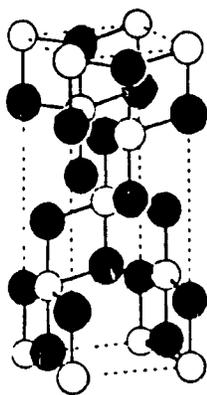
2.1 Propriétés physico-chimiques du perchloroéthylène (suite)

- **Densité :** 1,623 g / cm³
- **Point d'ébullition :** 121 °C à 760 mm de Hg
- **Point de fusion :** - 19 °C
- **Coefficient de partage octanol / eau :** Log P = 3,40
- **Solubilité dans l'eau :** 1503 mg / L à 25 °C
- **Pression de vapeur :** 18,49 mm de Hg à 25 °C

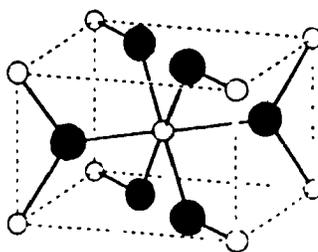
2.2 Propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane

Le TiO_2 est un composé inorganique utilisé principalement comme pigment dans la fabrication de la peinture. Il existe sous trois formes cristallines, soit le rutile, l'anatase et le brookite. La forme rutile est la plus commune et possède une coordination octaédrique déformée du titane. La forme anatase adopte une coordination tétraédrique un peu étirée. On note une distance inter-atomique très courte entre deux anions dans chacune des deux structures, l'anatase possédant deux séparations de ce type et le rutile, une seule. Bien que la forme rutile paraît être la plus stable puisqu'elle est la plus rencontrée dans la nature, les données thermochimiques indiquent que la forme anatase est de 8 à 12 kJ/mol plus stable.

- Structure :



Forme anatase



Forme rutile

Cercle noir: Oxygène

Cercle blanc: Titane

- No CAS :

13463-67-7

1317-70-0 (forme anatase)

1317-80-2 (forme rutile)

2.2 Propriétés physico-chimiques du dioxyde de titane (suite)

- **Formule moléculaire :** TiO_2
- **Poids moléculaire :** 79.90 g / mol
- **Synonymes :** Titanium dioxide, Unitane.
- **État physique :** solide, poudre.
- **Couleur :** blanc
- **Odeur :** inodore
- **Gravité spécifique :** 3,90 (anatase)
- **Point d'ébullition :** N.D.
- **Point de fusion :** 1855 °C
- **Solubilité:** insoluble

2.3 Données environnementales

Le PCE est un composé synthétique. C'est un produit organique chloré qui est volatil et largement distribué dans l'environnement. Ce produit est retrouvé dans l'environnement par les émissions industrielles et les produits de consommation ou de construction. Les émissions de PCE se font surtout dans l'atmosphère, mais également dans les eaux de surfaces, dans les boues provenant des usines d'épuration et dans les déchets liquides ou solides.

Lors d'un déversement terrestre de PCE, la majeure partie de ce dernier sera évaporée dans l'atmosphère et l'autre partie lixiviera dans le sol pour atteindre, par la suite, les eaux souterraines. La biodégradation anaérobie du PCE dans le sol semble être un phénomène important [3]. Cependant, dans les eaux souterraines, le PCE semble plus persistant [4]. L'hydrolyse du PCE dans l'eau ou dans le sol ne semble pas être significative dans les conditions environnementales habituelles [5]. Dans l'air, la photooxydation du PCE semble être le mécanisme de dégradation le plus important [6,7].

Les sources principales d'exposition du PCE chez l'homme sont l'inhalation de l'air en milieu urbain, spécialement près d'un nettoyeur à sec, et l'absorption d'eau contaminée.

Quant à l'exposition professionnelle, les employés travaillant dans une firme de nettoyage à sec ou dans une firme de dégraissage du métal sont les plus à risque.

2.4 Données toxicologiques du perchloroéthylène

Le PCE a été étudié chez les travailleurs du secteur du nettoyage à sec. Ces travailleurs peuvent également avoir été exposés à d'autres solvants tels le trichloroéthylène et les solvants de types pétroliers. Dans plusieurs études sur la mortalité de travailleurs désignés (cohorte), il a été rapporté la présence d'un excès de lymphosarcomes, de leucémies ainsi que des cancers de la peau, du colon, des poumons et du conduit urogénital. Malgré ces études, il n'est pas possible de tirer des conclusions définitives sur les effets cancérigènes des solvants chlorés sur l'humain, puisque le nombre d'individus impliqués dans les différentes études est trop faible. Ainsi, le PCE ne montre pas d'évidence adéquate, selon le CIRC [8], d'effets cancérigènes. Cependant, des études chez les animaux démontrent une évidence d'effets cancérigènes suffisantes. En effet, des tests, effectués chez la souris et le rat, par inhalation et par ingestion, ont démontré des carcinomes hépatocellulaires.

Le PCE est un produit embryotoxique et / ou foetotoxique chez l'animal. Il est excrété dans le lait maternel chez l'humain [9].

Ce produit doit être manipulé avec soin, car il est absorbé par les voies respiratoires, digestives et cutanées.

La toxicité des hydrocarbures chlorés diminue avec la décroissance des atomes de chlore contenu dans une molécule [10]. Ainsi, une dégradation même partielle de déhalogénéation peut être considérée comme une détoxification tout au moins partielle.

2.5 Réglementation américaine et canadienne

Le PCE est une substance d'intérêt prioritaire (Priority list) pour l'Agence de protection environnementale américaine (USEPA). De même, au Canada, ce produit fait partie d'une liste dite prioritaire publiée par le ministère fédéral de l'Environnement. Le PCE est également inclus dans le *Protocole de Montréal* et est appelé à disparaître du marché au tournant du deuxième millénaire.

Concernant la contamination de l'eau, l'Organisation mondiale de la santé (OMS) recommande une concentration maximale de 10 µg / L (1984) de produits chlorés dans l'eau. L'EPA (section Bureau de l'eau de consommation, ODW) propose une concentration maximal de 5 µg / L (MCL, 1989) pour les eaux destinées à la consommation.

Le PCE est également réglementé pour l'exposition dans l'air dans plusieurs pays.

De plus, l'EPA recommande le rejet maximal de 0,085 mg / L (1988) de produits chlorés sur une base quotidienne et une concentration moyenne mensuelle n'excédant pas 0,034 mg / L (1985).

2.6 Théorie des semiconducteurs

Il est maintenant bien connu qu'une réaction catalytique sur la surface d'un semiconducteur peut être accélérée par l'influence de la lumière [11]. Ce phénomène s'appelle l'effet photocatalytique. C'est cet effet qui sera étudié dans ce projet de recherche, soit la photocatalyse du perchloroéthylène.

Il est à noter que ce ne sont pas toutes les fréquences absorbées par un semiconducteur qui sont photocatalytiquement actives. La grandeur et l'amplitude de l'effet photocatalytique peuvent dépendre des conditions expérimentales telles la température, l'intensité lumineuse, le pH, le type d'interface entre le semiconducteur et le substrat, etc.

Un semiconducteur a donc la capacité d'absorber la lumière et de la convertir en énergie électrique et / ou chimique. Pour bien comprendre ce phénomène, il faut discuter de quelques concepts simples de la physique de l'état solide.

2.7 Concept de bandes d'énergie

L'ensemble des atomes d'un solide constitue, d'une certaine façon, un réseau solide [12]. Ce réseau est formé essentiellement d'un nombre infini de rangées d'atomes qui sont liées de façon covalente. Une conséquence de toutes ces liaisons formées dans le réseau solide est l'occupation des électrons dans des bandes plutôt que dans des niveaux d'énergie. La figure 1 illustre bien ce phénomène : les niveaux d'énergie atomique sont représentés par des lignes et les niveaux occupés par les petites flèches représentent les électrons. Si deux atomes sont liés ensemble, la théorie simple des orbitales moléculaires nous indique que chaque niveau d'énergie atomique se sépare en deux niveaux d'énergie moléculaire (figure 1). Il y aura autant de niveaux d'énergie atomique qu'il y en aura dans l'atome isolé. Quand un très grand nombre d'atomes, par exemple un nombre d'Avogadro, sont liés à l'intérieur d'un solide, chaque niveau d'énergie atomique se sépare en un nombre d'Avogadro de niveaux d'énergie moléculaire équivalent. Ces niveaux d'énergie moléculaire sont groupés à l'intérieur de bandes. À l'intérieur de chaque bande d'énergie, la séparation (différence d'énergie) entre deux niveaux d'énergie moléculaire est si faible qu'elle devient négligeable et qu'il est alors possible de considérer une bande d'énergie comme un continuum de niveau d'énergie. Chaque bande d'énergie possède également des valeurs limites inférieures et supérieures d'énergie que l'on appelle "**band edges**" ou limites de bande.

Les niveaux d'énergie occupés les plus faibles sont appelés **bande de valence** ayant une énergie E_v , et les niveaux libres les plus élevés sont appelés **bande de conduction** ayant une énergie E_c (figure 2). Ces

paramètres sont très importants dans le concept de bandes d'énergie. Si, pour un solide donné, ces deux bandes sont séparées par une certaine distance et qu'il n'y a aucun autre niveau d'énergie (**BAND GAP**), alors le solide peut être considéré comme un isolant.

L'énergie du **BAND GAP** E_{bg} qui sépare la bande de valence et la bande de conduction est un paramètre important. Il est habituellement exprimé en unité d'énergie d'électronvolts (eV). La valeur de l'énergie du **BAND GAP** permet la distinction entre un semiconducteur et un isolant. En général, les solides qui ont un **BAND GAP** inférieur à 3 eV sont considérés comme des semiconducteurs tandis que ceux qui ont une énergie supérieure à 3 eV sont des isolants. Il est bien évident que ceux qui ne possèdent pas de **BAND GAP** sont considérés comme des conducteurs.

L'absorption d'énergie causée par la lumière dans un semiconducteur permet aux électrons de passer d'une orbitale (bande de valence) à une autre orbitale (bande de conduction) dont les niveaux d'énergie sont voisins (**BAND GAP**). Ce phénomène cause des trous (h^+) dans la bande de valence. Il est important de noter que ces charges ne sont pas des charges de structure mais des charges de position. Les électrons (e^-) sont alors libres de circuler dans la bande de conduction du semiconducteur. Les trous (h^+) et les électrons (e^-) sont donc disponibles pour réagir avec les substances qui seraient adsorbées à la surface des semiconducteurs.

FIGURE 1 Bandes d'énergie d'un semiconducteur

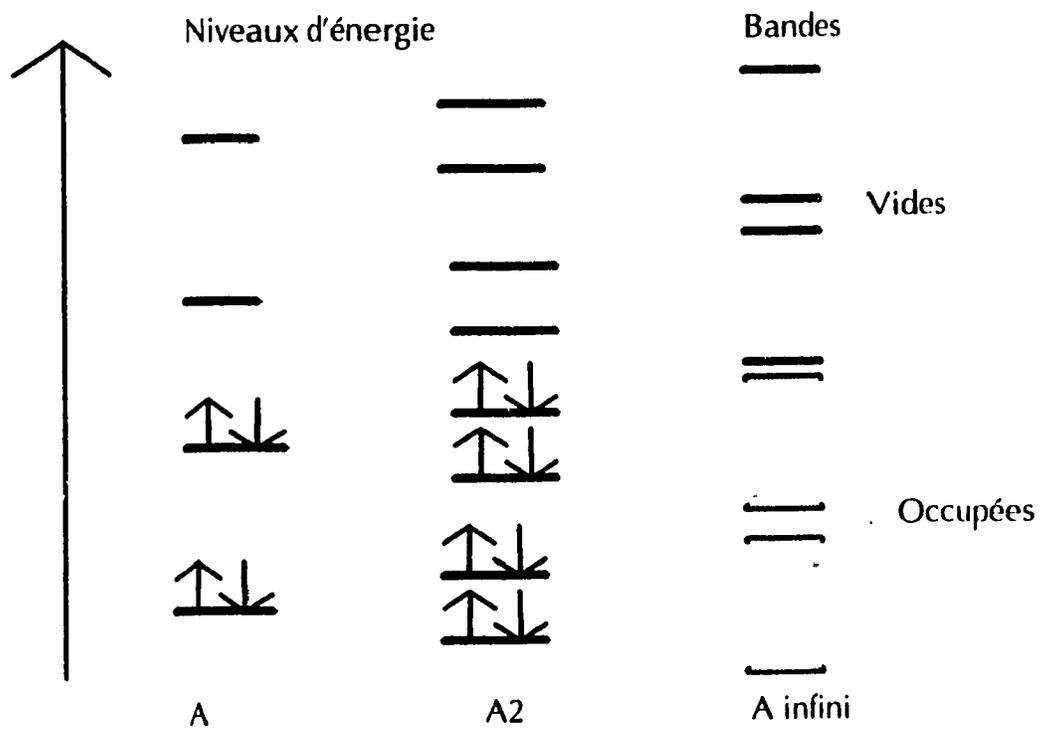
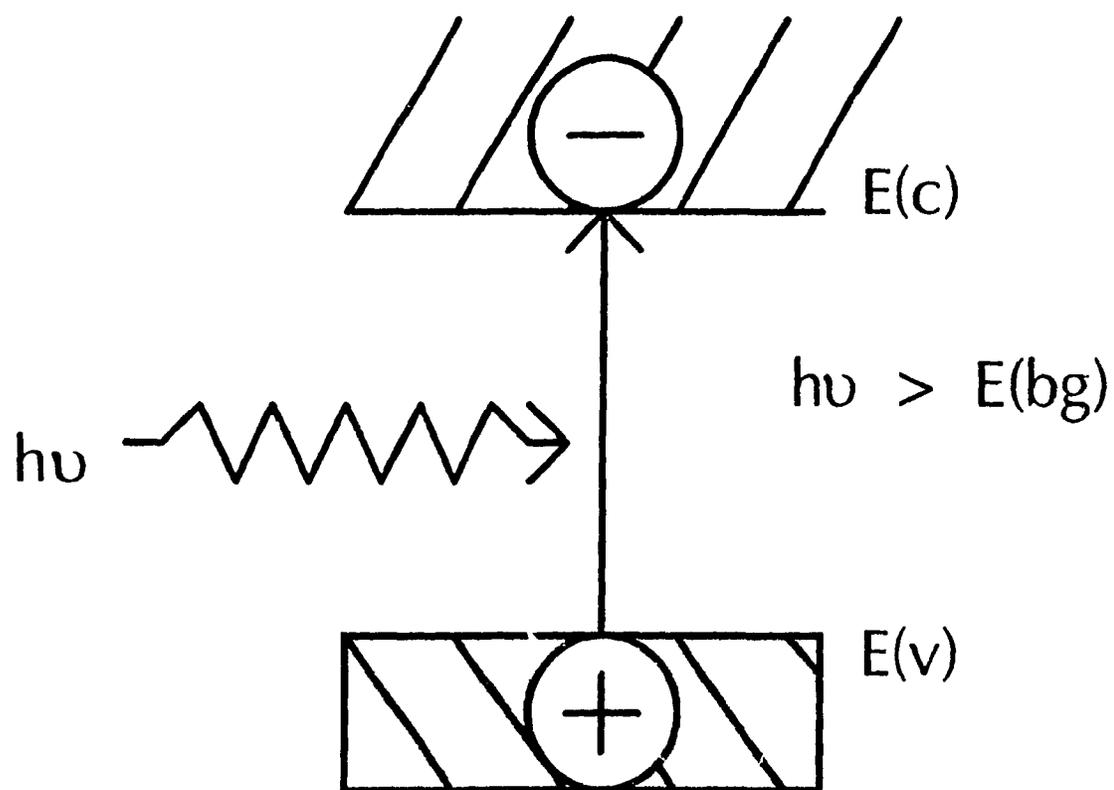


Figure 2 Mécanisme de photoexcitation

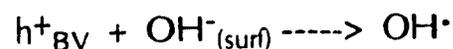
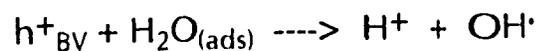


Le processus élémentaire induit par l'excitation du semiconducteur du TiO₂ utilisé dans les expériences, avec une lumière de longueur d'onde plus courte que le **BAND GAP** (donc une énergie plus grande), est la formation de paires d'électrons (e⁻) et de trous (h⁺) :

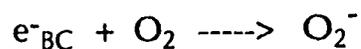


Les valeurs énergétiques du **BAND GAP** sont de 3,0 eV et correspondent à une longueur d'onde de 410 nm pour la forme rutile et de 3,2 eV correspondant à 385 nm pour la forme anatase [12,12a]. Pour que le TiO₂ puisse absorber des photons, il lui faut dépasser la valeur du **BAND GAP**. Les longueurs d'onde seront donc inférieures à 410 nm (rutile) et 385nm (anatase).

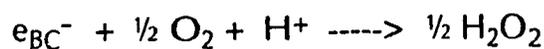
Les charges positives h⁺ réagissent avec l'eau ou les ions hydroxydes pour produire des radicaux hydroxyles, lesquels sont des oxydants puissants [13, 14, 15, 16, 17, 18, 35] :



En présence d'air ou d'oxygène, les photoélectrons sont rapidement capturés par l'oxygène moléculaire formant ainsi des superoxydes ou du peroxyde d'hydrogène :



ou



et qui mène à la production des radicaux hydroxyles :



De façon globale, les électrons et les trous sont principalement convertis en radicaux hydroxyles. Les radicaux hydroxyles réagissent habituellement avec les composés organiques par abstraction des hydrogènes. Ces réactions peuvent avoir lieu à la surface du TiO_2 [19, 20].

2.8 Procédé catalytique

Pour bien comprendre les facteurs qui peuvent affecter ce procédé catalytique, le processus de dégradation du PCE à l'aide du TiO_2 peut se diviser en sept étapes, soit [21] :

- 1) Un transfert de masse du PCE contenu dans l'eau vers la surface extérieure du catalyseur (diffusion externe) est requis.
- 2) Lorsque le PCE est rendu à la surface extérieure, un autre transfert de masse s'effectue dans la surface poreuse (diffusion interne).
- 3) Le PCE est chimiquement adsorbé.
- 4) La réaction proprement dite avec la surface du TiO_2 s'effectue.
- 5) La désorption du ou des produit(s) est réalisée.
- 6) Le transfert de masse s'effectue à l'inverse, les produits se déplacent de la surface poreuse de TiO_2 vers la surface extérieure du catalyseur.
- 7) Finalement, le transfert s'effectue de la surface extérieure vers la masse de l'eau.

Les étapes 1 et 7 sont affectées par des aspects fluidodynamiques tels la vitesse ou le débit de recirculation de l'eau. Les étapes 2 et 6 sont affectées par les propriétés morphologiques et texturales des particules de TiO_2 . Les

étapes 3, 4 et 5 sont de nature chimique. Elles sont affectées par la nature des interactions chimiques entre le fluide et le solide, ainsi que dans une moindre mesure par des aspects morphologiques et texturales du TiO_2 .

2.9 Procédé photocatalytique

Un procédé photocatalytique peut être décrit par les étapes suivantes :

- i) Photogénération de paire d'électrons-trous en excitant le semiconducteur de TiO_2 avec une lumière possédant une énergie suffisante.
- ii) Séparation des paires d'électrons-trous à l'aide de trappes, lesquelles possèdent une vitesse de piégeage supérieure à la vitesse de recombinaison des paires d'électrons-trous.
- iii) Réaction d'oxydo-réduction des électrons et des trous avec les molécules de PCE adsorbées selon les contraintes thermodynamiques et cinétiques.
- iv) Évolution ou formation des produits et régénération de la surface du TiO_2 .

Il est évident que les étapes 1, 2, 6 et 7 du procédé catalytique sont nécessaires pour que l'effet photocatalytique puisse se produire. Il est nécessaire de préciser que le processus d'adsorption-désorption des étapes 3 et 5 est essentiel pour avoir un effet photocatalytique. Ces étapes peuvent également être affectées par les radiations. L'étape iv) du procédé photocatalytique englobe les étapes 5, 6 et 7 du procédé catalytique. La particularité de la réaction photocatalytique se retrouve à l'étape 4 (réaction à la surface) laquelle développe les étapes i), ii) et iii). La photocatalyse est

donc semblable à un effet catalytique. La réaction à la surface est de type redox et s'effectue à l'aide des électrons et des trous séparés. Elle est photogénérée en excitant le semiconducteur avec la lumière.

Si le solide ne serait pas un semiconducteur mais agirait simplement comme adsorbant et si la lumière n'exciterait que l'espèce adsorbée, nous aurions alors une photolyse et non une photocatalyse. En effet, selon le type de solide impliqué, il est possible de modifier la longueur d'onde d'absorption (red or blue shift) du réactif et de favoriser ainsi une réaction chimique dans un sens ou dans l'autre.

Lors de la photodégradation d'un polluant organique par un semiconducteur, l'effet photolytique ainsi que la réaction redox peuvent jouer un rôle important. En améliorant son efficacité, puisque les chromophores de plusieurs polluants conjugués avec un solide adéquat favorisent le déplacement vers le rouge (red shift), une énergie moins grande pour détruire un contaminant serait nécessaire.

2.10 Description de l'interface fluide-semiconducteur

Il est bien certain que la nature de l'interface fluide-semiconducteur affectera le type de produits obtenus et l'efficacité du processus photocatalytique. Il s'avère donc très utile d'étudier la thermodynamique et la cinétique de base qui déterminent la nature exacte de cette interaction. L'emphase ne sera pas portée sur les étapes 1, 2, 6, 7 et iv) car on suppose ici qu'elles devront avoir lieu dans un procédé photocatalytique qui sera discuté ultérieurement.

Lorsqu'un semiconducteur est irradié avec une longueur d'onde adéquate, il y a promotion des électrons de la bande de valence (E_V) vers la bande de conduction (E_C). Il y a alors photogénération de paires d'électrons-trous (les électrons e^- ayant une énergie réductrice E_C et les trous h^+ ayant une énergie oxydante E_V). Si le semiconducteur excité est en présence d'espèces de donneurs et d'accepteurs (système redox), des réactions impliquant la réduction par les électrons et l'oxydation par les trous, peuvent avoir lieu selon la position relative des niveaux E_C , E_V et E_{redox} . Bien entendu, la réaction est possible seulement si la vitesse de recombinaison des électrons et des trous est plus lente que la vitesse de trappage des espèces de donneurs et d'accepteurs.

Une description rigoureuse du phénomène qui est produit à la surface d'un semiconducteur (adsorption-désorption) nécessite une approche à la fois collective et localisée. La première approche fait appel à la théorie des bandes dans un solide qui porte surtout sur les propriétés électroniques. La seconde approche tient surtout compte des concepts chimiques des sites actifs, des états de surface (surface states), des ions coordonnés insaturés, etc.

Les concepts de base énumérés précédemment font appel à la théorie *The Electronic Theory of Photocatalytic Reactions on Semiconductors* qui a été développé par Wolkenstein [21].

3.0 EXPÉRIMENTATION

3.1 Description du réacteur photochimique

Le réacteur photochimique (figure 3) comporte trois parties. Un réservoir de 4 l en verre, une pompe à diaphragme en Téflon modèle #2000-022 provenant de la compagnie Flojet, et la principale composante, le réacteur photochimique. Ces trois composantes sont reliées entre elles à l'aide de tube en Tygon.

Le coeur du réacteur est constitué d'un cylindre en acier doux 304 d'une longueur de 167 cm et de 5 cm de diamètre dans lequel est inséré la lampe UV de 3,8 cm de diamètre. L'intérieur du cylindre étant en acier inoxydable, une partie des rayons UV peuvent être réfléchis vers la solution aqueuse. Les deux extrémités du tube fluorescent dépassent les bouts du réacteur de quelques centimètres. Le volume libre à l'intérieur du réacteur est d'environ 1,12 l.

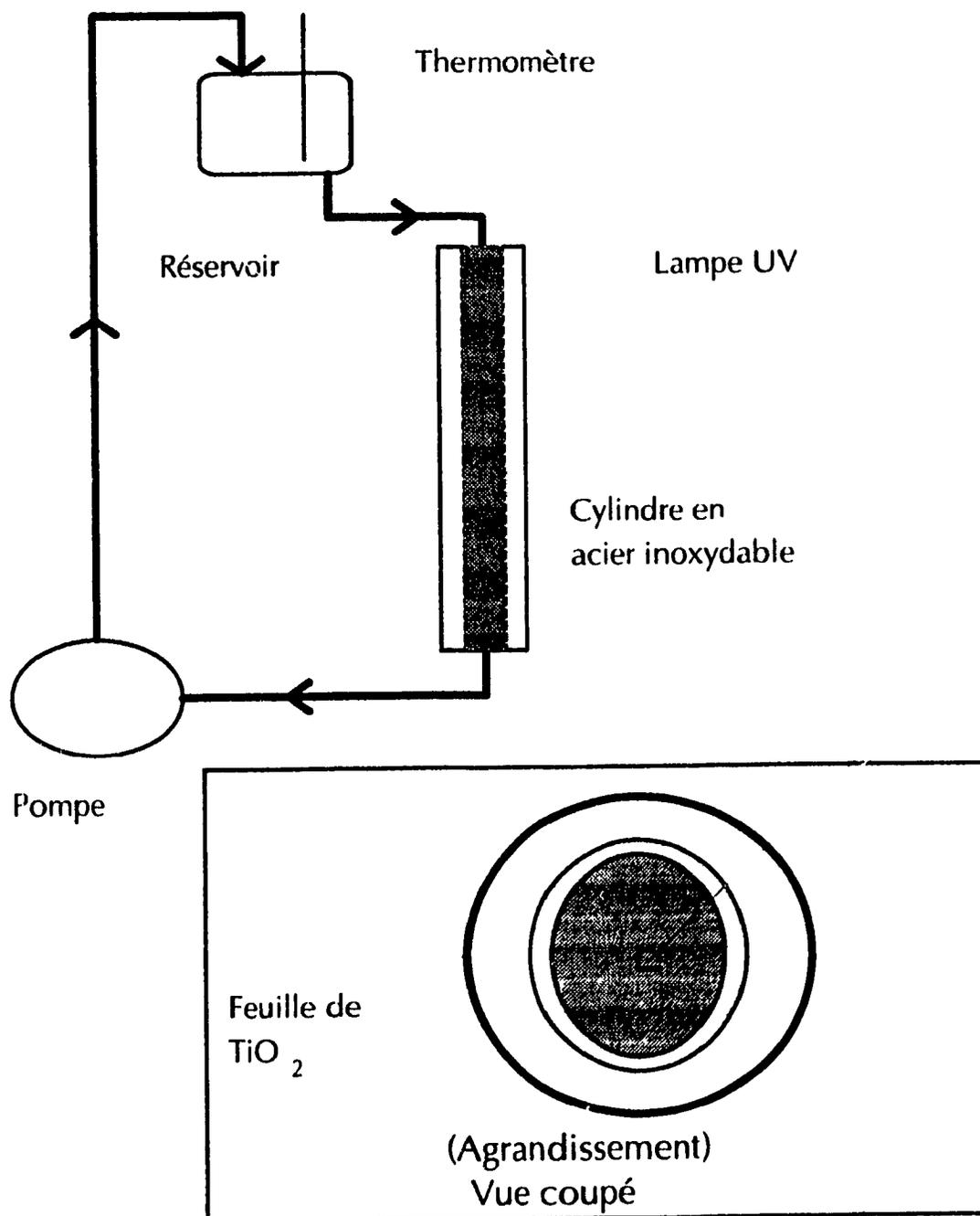
Le modèle de la lampe est le suivant soit TL44D25 / 09N, et elle est fabriquée par la compagnie Philips. Les données techniques du fabricant indiquent que les radiations UV émises se situent entre 320 et 390 nm, et qu'il n'y a aucune longueur d'onde inférieure à 300 nm. Cette lampe est un tube fluorescent à basse pression qui contient quelques milligrammes de mercure.

Une feuille de TiO_2 est enroulée autour de la lampe UV. Le TiO_2 utilisé provient de la compagnie Degussa. Selon cette dernière, il est composé à

70% sous la forme anatase et 30% sous la forme rutilé [12a] et vendu par la compagnie Degussa sous le nom *Titanium dioxide P-25*. Il est maintenu sur une phase solide de fibre de verre qui sert de support inerte au photocatalyseur. Ce support a été choisi, car il ne réagit pas avec la lumière UV et n'absorbe pas le PCE ni les ions chlorures pouvant être formés durant une photodégradation [21].

Les tubes servant à relier les différentes composantes sont en *Tygon* et sont recouverts d'une pellicule. Cette pellicule protège l'eau des rayons provenant du soleil ainsi que de la lumière émise par les tubes fluorescents du laboratoire. Nous avons donc des tubes qui sont inertes et qui sont protégés de la lumière provenant de l'extérieur.

Figure 3 Le réacteur photochimique



La mesure de la température de la solution s'effectue dans le réservoir de 4 L au besoin. La prise des échantillons, pour fin d'analyse, s'effectue également dans le réservoir de 4 L. Un entonnoir inséré sur le haut du réservoir sert à recueillir l'eau qui provient de la pompe. Le débit de la pompe est ajusté à 4 L/min à l'aide d'un rhéostat. La mesure du débit s'effectue à l'aide d'un chronomètre et d'un cylindre gradué avant le début de chaque expérience. La mesure du débit est calculée par le temps requis pour remplir 1 L du cylindre à l'entrée d'eau dans le réservoir.

Nous avons donc un système où l'eau circule dans une boucle fermée mais qui est quand même ouvert à l'atmosphère, c'est-à-dire que l'eau est toujours saturée en oxygène, du moins, au début de chaque expérience.

3.2 Propriétés du dioxyde de titane sur la feuille de fibre de verre

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le TiO_2 peut se retrouver sous deux formes principales: les formes anatase et rutile. La dimension moyenne des particules de TiO_2 utilisées dans la présente expérience est d'environ 21 nm et a une surface spécifique d'environ $50 \text{ m}^2 / \text{g}$.

Une des caractéristiques intéressantes du TiO_2 est l'absorption de la lumière UV. La forme anatase absorbe les radiations électromagnétiques à des longueurs d'onde inférieures à 385 nm, et la forme rutile à des longueurs d'onde inférieures à 410 nm [12, 12a]. L'énergie absorbée est causée par une transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction. Les différences d'énergie sont de 3,29 eV et de 3,0 eV.

Les réactions homogènes, c'est-à-dire les réactions impliquant seulement les rayons UV et le PCE, s'effectuent à des longueurs d'onde inférieures ou égales à 300 nm. Les réactions hétérogènes, qui impliquent l'excitation du photocatalyseur de TiO_2 , se produisent à des longueurs d'onde inférieures ou égales à 360 nm [12, 12a].

Dans les présentes expériences, le TiO_2 est fixé sur une feuille de fibre de verre. Cette feuille mesure environ 160 cm par 120 cm. Sa surface totale est donc d'environ $19\,200 \text{ cm}^2$.

$$\text{Surface totale} = 19\,200 \text{ cm}^2$$

Pour connaître la quantité de TiO_2 fixé sur la feuille de fibre de verre, il faut tenir compte des espaces vides (trous) contenus dans la feuille, ainsi que de son épaisseur. Il faut distinguer ces trous, que l'on pourrait appeler trous de position, qui sont des endroits où il n'y a pas de solide, et des trous (h^+) qui sont des trous de charge. La formation de ces trous de charge sera expliquée dans les pages suivantes.

À l'aide d'une règle et d'une loupe, il est possible de mesurer le nombre de trous par cm^2 :

$$\frac{\text{nb de trous}}{\text{cm}^2} = 20 \pm 5$$

Ce nombre de trous par cm^2 a été mesuré à plusieurs endroits de la feuille et représente la moyenne mesurée.

La dimension de la feuille étant de $19\,200 \text{ cm}^2$, il est possible de calculer le nombre total de trous contenus dans la feuille :

$$\text{nb total de trous} = \frac{20 \pm 5 \text{ trous}}{\text{cm}^2} * 19\,200 \text{ cm}^2 = 384\,000 \pm 96\,000$$

De même, si la dimension moyenne mesurée d'un trou est de :

$$\text{Surface d'un trou} = 0,04 \pm 0,01 \text{ cm}^2$$

Il est possible de calculer la surface totale occupée par les trous :

$$\text{Surface totale des trous} = 384\,000 \text{ trous} * 0,04 \text{ cm}^2 = 15\,360 \text{ cm}^2$$

En soustrayant la surface totale des trous de la surface totale de la feuille, nous obtenons la surface occupée par la partie solide de la feuille de fibre de verre.

L'épaisseur moyenne de la feuille peut être mesurée à l'aide d'un pied à coulisse et permet ainsi de connaître le volume total occupé par la partie solide de la feuille :

$$\text{Volume total de la partie solide} = 3\,840 \text{ cm}^2 * 2 \pm 0,5 \text{ } \mu\text{m} = 0,8 \pm 0,2 \text{ cm}^3$$

La masse totale de TiO_2 contenu dans la feuille de fibre de verre peut donc être approximée à l'aide de la densité du TiO_2 :

$$0,768 \text{ cm}^3 * 3,8 \text{ g / cm}^3 = 2,9 \text{ g}$$

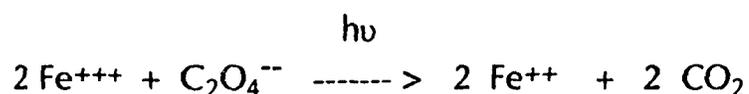
Cette donnée nous permet de connaître le nombre de moles de TiO_2 qui est susceptible de participer à la photodégradation, soit: $3,6 * 10^{-2}$ mole.

3.3 Actinométrie

3.3.1 But

L'actinométrie sert à déterminer le rendement quantique "*Quantum yield*" d'un réacteur photocatalytique. Le réactif est communément appelé le réactif de Fenton "*Fenton's reagent*" [22,23,24]. Celui-ci est une solution de ferrioxylate qui, lorsque le Fer (III) absorbe un photon, est réduit en Fer (II). À l'aide de la spectroscopie UV, il est alors possible de déterminer la concentration de Fe (II) et, par conséquent, le nombre de photons impliqués dans le réacteur UV.

De façon plus précise, la réaction photochimique nette est la suivante :



3.3.2 Manipulations (actinométrie)

La préparation du ferrioxylate de potassium trihydraté ($K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$) a été faite en mélangeant trois volumes d'une solution aqueuse d'oxalate de potassium ($K_2C_2O_4$, 1,5M) et un volume d'une solution aqueuse de chlorure ferrique ($FeCl_3$, 1,5M). Les solides obtenus ont été cristallisés trois fois dans l'eau chaude, puis séchés à l'air chaud ($T = 45^\circ C$) et entreposés dans un endroit sombre protégé des rayons lumineux.

La préparation de la solution aqueuse de ferrioxylate de potassium trihydraté ($K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$, 0,006M) a été réalisée de la façon suivante : $\pm 2,947$ g ont été dissous dans 800 mL d'eau et 100 mL d'acide sulfurique (H_2SO_4 , 0,1N), puis complétés à 1 L dans un ballon jaugé. L'eau utilisée pour préparer les cristaux et les différentes solutions provient du laboratoire de chimie de l'Université Concordia. Cette eau a été distillée et déionisée.

3.3.3 Évaluation du rendement quantique du photoréacteur

Avant de commencer une photodégradation, le réacteur a toujours été lavé trois fois avec 4 L d'eau distillée et déionisée. La lampe UV était mise sous tension pendant environ 15 minutes avant le début de l'expérimentation, afin de la réchauffer et stabiliser ainsi l'intensité du rayonnement. Les expériences d'actinométrie se sont toutes déroulées dans l'obscurité. Le photoréacteur a été rempli avec 750 mL de la solution ferrique, et un échantillon de 1 mL de solution (pour le blanc) a été prélevé une fois le remplissage du réacteur complété. Le rhéostat de la pompe de recirculation du réacteur a été ajusté pour obtenir un débit de 150 mL / min. Le débit de recirculation de l'eau a été ajusté à l'aide d'un cylindre gradué de 1 000 mL et d'un chronomètre. La pompe de recirculation était mise sous tension quelques minutes avant le début de l'expérimentation, afin d'équilibrer le débit. Le début de la photocatalyse commence avec la mise sous tension de la lampe UV. Les temps d'irradiation se situent normalement à environ soixante secondes.

Après la photocatalyse, un échantillon est prélevé afin de mesurer la quantité de photons absorbés par la solution. À la solution non-irradiée (blanc) de 1 mL, une solution révélatrice "*developer*" de 2 mL a été ajoutée. La solution a été complétée avec de l'eau distillée et déionisée dans un ballon jaugé de 50 mL. De même, 2 mL de solution révélatrice ont été ajoutés à la solution irradiée. La solution a également été complétée avec l'eau distillée et déionisée dans un autre ballon jaugé de 50 mL. Par la suite, l'absorbance du blanc et de l'échantillon a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV (diode-array de la compagnie Hewlett-Packard,

modèle 8452) de 400 à 600 nm par balayage. Pour les fins de calcul, l'absorbance, à une longueur d'onde spécifique correspondant au maximum d'absorption et qui est 510 nm a été utilisée. Le réacteur photochimique utilisé, est bien entendu, le même que celui utilisé lors de la photodégradation du PCE.

Le calcul du rendement quantique est le suivant :

$$n_{\text{Fe(II)}} / \text{sec} = \frac{6,023 \cdot 10^{20} \cdot A_{510} \cdot V_{\text{irr}}(\text{mL}) \cdot V_{\text{dil}}(\text{mL})}{V_{\text{ali}}(\text{mL}) \cdot \epsilon \cdot \text{temps}(\text{sec})}$$

où $n_{\text{Fe(II)}} / \text{sec}$ représente le nombre d'ions Fe(II) formés par seconde, $6,023 \cdot 10^{20}$ sert de facteur de conversion, A_{510} détermine l'absorbance des ions Fe(II) à 510nm, $V_{\text{irr}}(\text{mL})$ indique le volume totale de solution irradiée, $V_{\text{dil}}(\text{mL})$ donne le facteur de dilution pour cette même solution, $V_{\text{ali}}(\text{mL})$ est le volume prélevé, $\epsilon = 1,11 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ est le coefficient d'extinction molaire du Fe(II) à 510nm et le temps spécifie le temps d'irradiation de la solution.

Ensuite,

$$I = \frac{n_{\text{Fe(II)}} / \text{sec}}{(1 - 10^{\epsilon l / [A]}) \cdot f_{\text{Fe(II)}}(\lambda_{320 - 400})}$$

où I représente le nombre de quanta/sec émis par la lumière UV entre 320 et 400nm, $(1 - 10^{\epsilon l / [A]})$ représente la fraction de la lumière absorbée par la distance l et $f_{\text{Fe(II)}} = 1,191$ (moyenne de $\lambda_{320 - 400}$).

3.4 Photodégradation

3.4.1 But

La photodégradation du PCE dans l'eau à l'aide du réacteur photochimique permet de dégrader ce produit à l'aide de la lumière UV. La vitesse de dégradation est augmentée par l'ajout d'un photocatalyseur.

Chaque expérience de photodégradation dure en normalement 120 minutes. Des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps donnés, afin de mesurer la concentration de PCE, des ions Cl^- , du pH, ainsi que de la température. Plusieurs expériences ont été réalisées à des concentrations initiales de 10, 20, 30 et 40 mg/L de PCE avec un pH neutre. Il faut noter que des problèmes de solubilité du PCE à des concentrations supérieures à 40 mg/L n'ont pas permis d'effectuer des expériences de photocatalyse à ces concentrations. Pour chaque paramètre (PCE et ions Cl^-), des courbes de calibration ont dû être établies afin d'interpoler les concentrations des échantillons prélevés.

Pour les analyses des ions Cl^- , des contrôles de la réponse de l'électrode ont été effectués selon les procédures du fabricant. Ces contrôles ont été réalisés, afin d'obtenir l'assurance du bon fonctionnement de l'électrode.

Les expériences de photocatalyse consistent donc à déterminer la vitesse de dégradation du perchloroéthylène dans l'eau, en prenant plusieurs échantillons dans le temps et en mesurant la concentration de ces derniers par GC-FID avec *head-space*. Afin de proposer un ou des mécanisme(s)

réactionnel(s), les paramètres suivants ont également été mesurés : le pH et la concentration en ions chlorures.

3.4.2 Équipements

Les analyses du PCE ont été effectuées à l'aide d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse (modèle F-45 de Perkin-Elmer avec un échantillonneur automatique à 30 positions pour le head-space et d'un détecteur FID), et les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- **Flacons :**
 - Modèle 20 mL de Perkin-Elmer;
 - Bouchon avec revêtement en Teflon;
 - Volume d'analyte = 1 mL;
 - Température = 80 °C;
 - Temps d'équilibre = 45 minutes.

- **Aiguille d'injection flacon :** Température = 150 °C;
 - Temps de pressurisation = 30 sec;
 - Temps d'injection = 7 sec.

- **Injecteur du GC :** Split 1/10, Température = 210 °C;

- **Colonne :**
 - Type Silicone de méthyle;
 - Épaisseur phase stationnaire = 0,05 µm;
 - Diamètre = 0,32 mm;
 - Longueur = 50 m;
 - Température = 190 °C.

3.4.2 Équipements (suite)

- **Détecteur :** Type FID;
Température = 230 °C;
Range = 1;

- **Phase mobile :** Gaz Hélium;
Débit 2 mL / min;

- **Analyte:** Perchloroéthylène;

- **Temps de rétention:** 6,9 min.

Des essais à des concentrations fixes mais à des températures différentes pour le bain de l'échantillonneur automatique ont permis de trouver une température optimale, afin d'obtenir le meilleur signal possible. La limite de détection se situait près de 1 mg/L, car il était possible de distinguer et d'intégrer de façon convenable le pic du PCE sur le chromatogramme. Le temps de rétention du PCE, dans ces conditions, se situait autour de 6,9 minutes.

Les analyses par GC-FID ont également permis de vérifier la stabilité du PCE. En effet, les analyses ont démontré que le PCE dans l'eau était stable, pour au moins quatre semaines, lorsqu'il était entreposé dans l'obscurité à une température de 4 °C et dans des flacons fermés. Ce PCE a été utilisé pour faire les solutions standards dans l'eau (0 à 40 mg/L). Ces résultats indiquent,

dans une certaine mesure, la stabilité des échantillons analysés pour une période de temps donnée.

La limite de détection des ions Cl^- (ISE for chloride ions from Orion) est près de 1 mg/L.

Le pH mètre de l'université Concordia a été utilisé.

La température a été mesurée à l'aide d'un thermomètre conventionnel.

3.5 Échantillonnage et analyses

Les échantillons ont été conservés dans des flacons hermétiques, dans un réfrigérateur à l'abri de la lumière. Ils ont été analysés dans les 12 à 24 heures suivant la prise d'échantillon.

4.0 RÉSULTATS

4.1 Actinométrie

Le rendement quantique moyen du réacteur photochimique se situe autour de $3,6 * 10^{19} \pm 0,6$ quanta / sec (Tableau 1). La mesure du rendement quantique a été prise à chaque début des expériences de photocatalyse. Ceci, afin de s'assurer de la stabilité de la lampe UV (intensité du même ordre de grandeur à chaque expérimentation). Les mesures ont démontré une stabilité tout au long des manipulations. La lampe UV n'a donc pas eu à être remplacée.

La valeur du rendement quantique peut également servir à comparer l'efficacité d'un réacteur photochimique avec d'autres, sans connaître les conditions expérimentales. Si le nombre de photons émis pour une expérience donnée et que la quantité de molécule de substrat initialement impliqué est connue, il est alors possible d'évaluer globalement le nombre de photons émis par molécule disparue. Par exemple, si un réacteur prend 120 minutes pour dégrader 40 mg/L de PCE dans un volume de 4 L., il est possible d'évaluer l'efficacité de traitement et de comparer ce résultat avec d'autres types de réacteur photochimique.

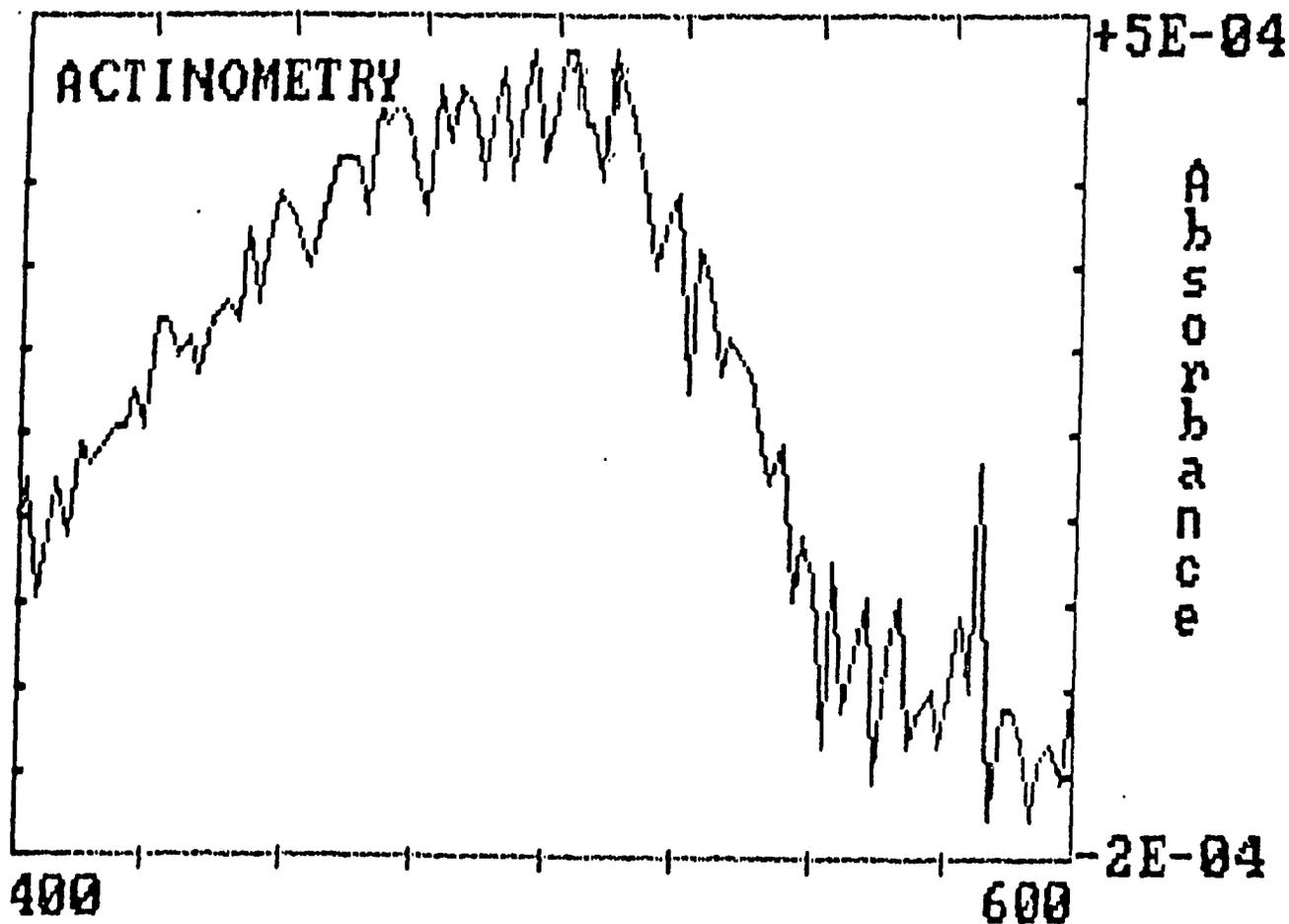
Les figures 4 et 5 illustrent les spectres d'absorption UV du ferrioxylate de potassium avant et après illumination. Comme on peut le constater dans ce premier spectre, l'absorbance maximale se situe près de zéro, car le Fe (III) n'a pas encore été réduit en Fe (II) par la lumière. Le second spectre possède un maximum d'absorbance se situant près de 1,0 en absorbance, ce qui

indique que le Fe (III) a été changé en Fe (II) (celui-ci absorbe dans cette région de l'UV).

Figure 4 Spectre d'absorption ultraviolet du ferrioxylate de potassium avant illumination

Sample Name : BLANK 1
Solvent Name : FERIOXYLATE
Concentration : .003
Units : M

Function : Absorbance
Wavelength Range : 400 to 600 nanometers
Integration Time : 1 seconds
Std Deviation : OFF

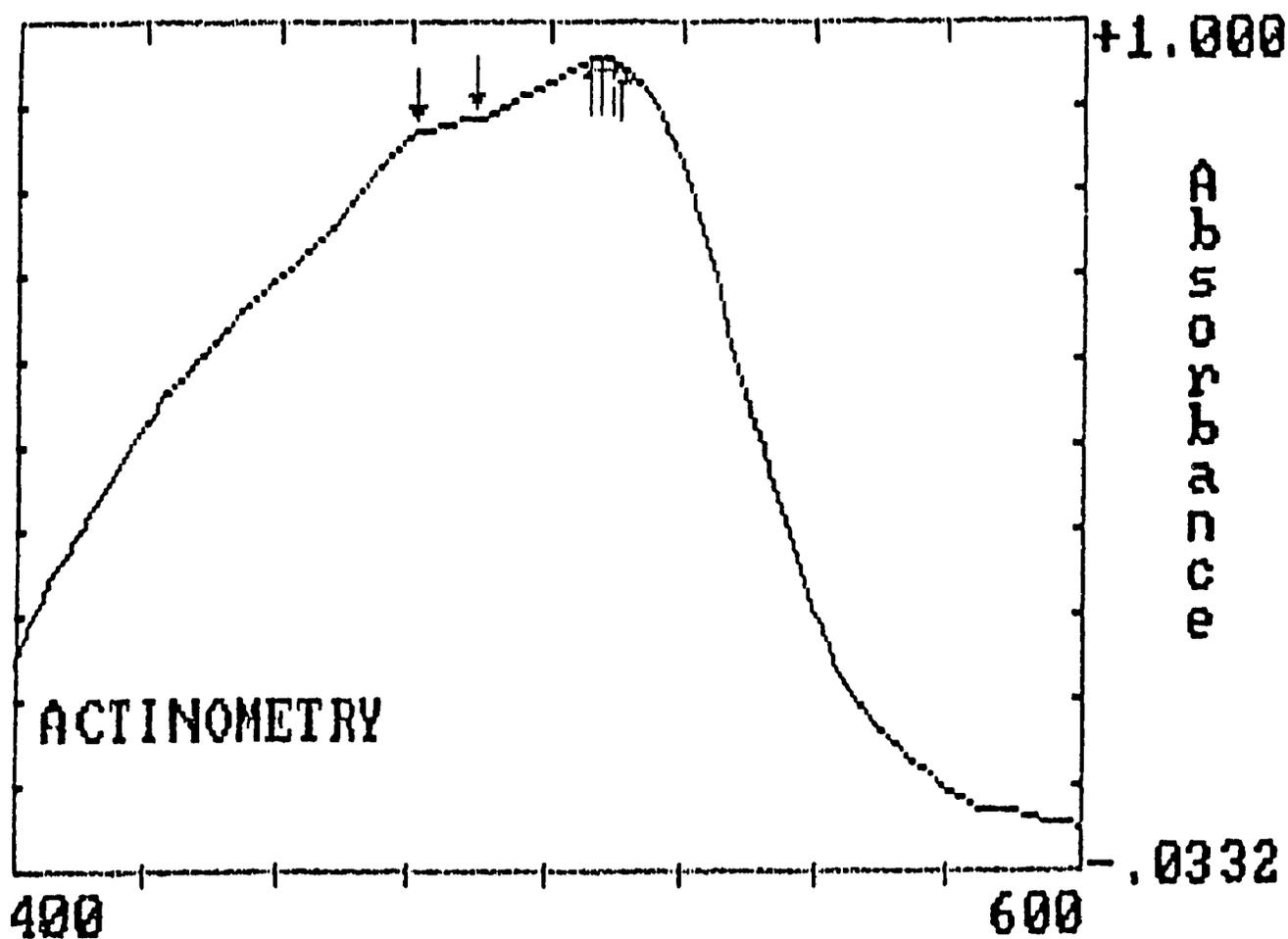


Annotated Wavelengths:

1 : Wavelength = 512	Result = 4.272461E-04
2 : Wavelength = 510	Result = 3.204346E-04
3 : Wavelength = 504	Result = 4.272461E-04

Figure 5 Spectre d'absorption ultraviolet du ferrioxylate de potassium après illumination

Sample Name : RUN 1	Function : Absorbance
Solvent Name : FERIOXYLATE	Wavelength Range : 400 to 600 nanometers
Concentration : .003	Integration Time : 1 seconds
Units : M	Std Deviation : OFF



Annotated Wavelengths:

1 : Wavelength = 510	Result = .9535828
2 : Wavelength = 512	Result = .9519959
3 : Wavelength = 514	Result = .9448547
4 : Wavelength = 500	Result = .9513092
5 : Wavelength = 486	Result = .8787384
6 : Wavelength = 476	Result = .8604126

Le tableau 1 ci-dessous indique différentes valeurs typiques de rendement quantique obtenu à l'aide du réacteur. Bien qu'il existe quelques variations, les valeurs mesurées sont du même ordre de grandeur.

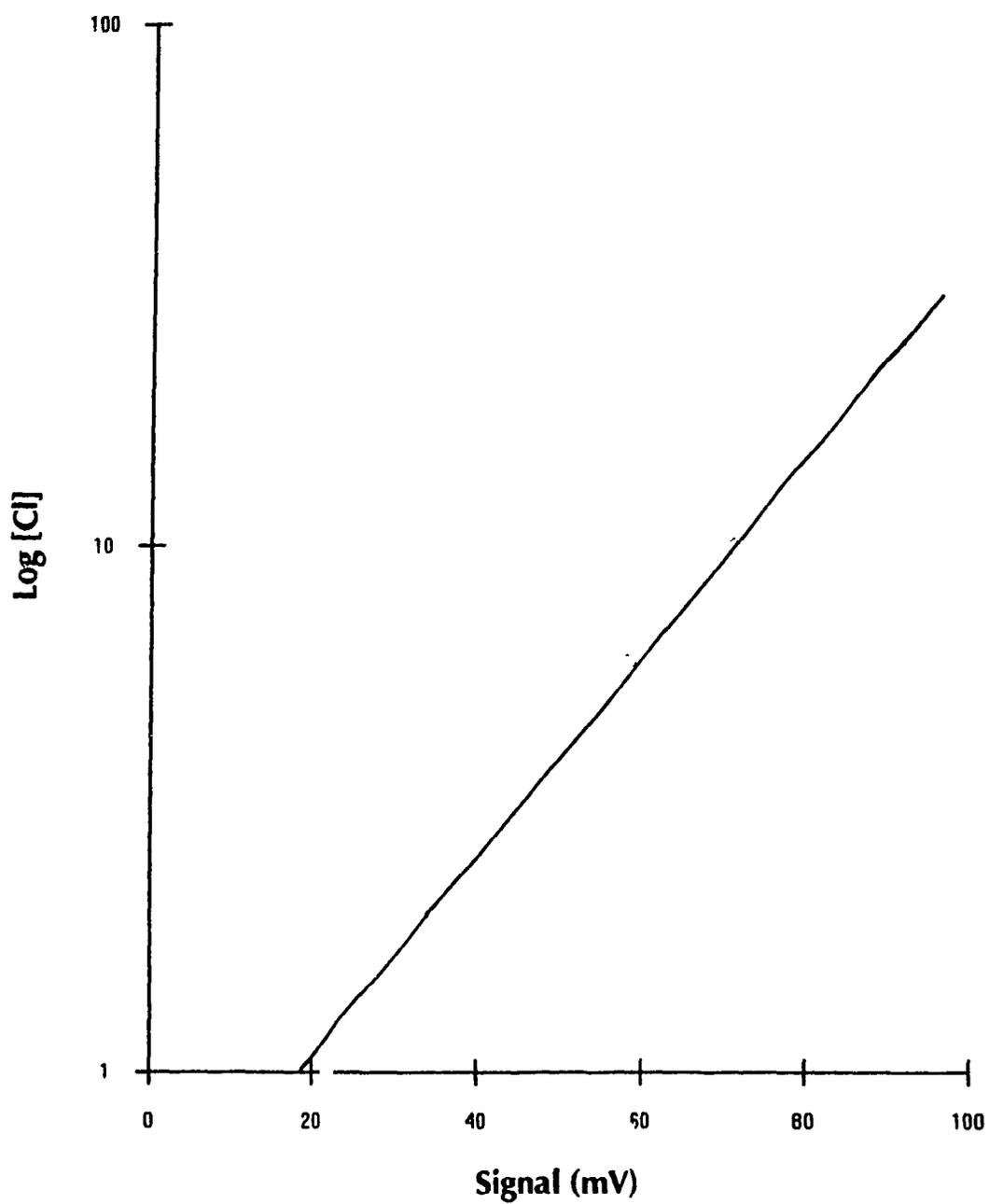
Tableau 1 Rendement quantique du photoréacteur

Temps d'irradiation (seconde)	Absorbance (à 510 nm)	Rendement quantique (quanta / sec)
75	0,117	$2,9 * 10^{19}$
60	0,232	$3,5 * 10^{19}$
60	0,256	$3,9 * 10^{19}$
60	0,234	$3,6 * 10^{19}$
.	.	.
.	.	.
.	.	.
60	0,271	$4,1 * 10^{19}$
		moyenne = $3.6 * 10^{19} \pm 0,6$

4.2 Évolution des ions chlorures

La figure 6 indique une courbe de calibration des ions chlorures. Puisque la mesure de la concentration des ions chlorures a été effectuée à l'aide d'une électrode spécifique aux ions chlorures, il est normal d'obtenir une courbe de calibration des ions chlorures pour permettre l'extrapolation des différentes concentrations des échantillons. La figure 6, décrivant le logarithme de la concentration des ions chlorures en fonction du signal du potentiomètre montre une droite suffisamment linéaire. L'échelle logarithmique a été utilisée afin d'obtenir une droite. Le coefficient de corrélation est près de 0,99, et ce, dans un domaine de concentration similaire aux échantillons à analyser.

Figure 6 Courbe de calibration pour les ions Cl^-



4.3 Disparition du perchloroéthylène

Des mesures pour déterminer la concentration du PCE dans l'eau à l'aide d'un GC ont été effectuées. Les figures 7 et 8 se rapportent à l'analyse du PCE. La figure 7 illustre la courbe de calibration du PCE. Cette dernière est linéaire et se situe dans le domaine des concentrations mesurées dans les échantillons. Le coefficient de corrélation de la droite se situe près 0,99.

La figure 8, quant à elle, illustre un chromatogramme type du PCE dans l'eau. Il a été obtenu à l'aide d'une analyse par GC-FID. Le premier pic élargi à la base sortant à 4,0 min. est causé par les vapeurs d'eau et le second pic, sortant à 6,9 min et possédant une largeur très fine est dû au perchloroéthylène.

Figure 7 Courbe de calibration du perchloroéthylène

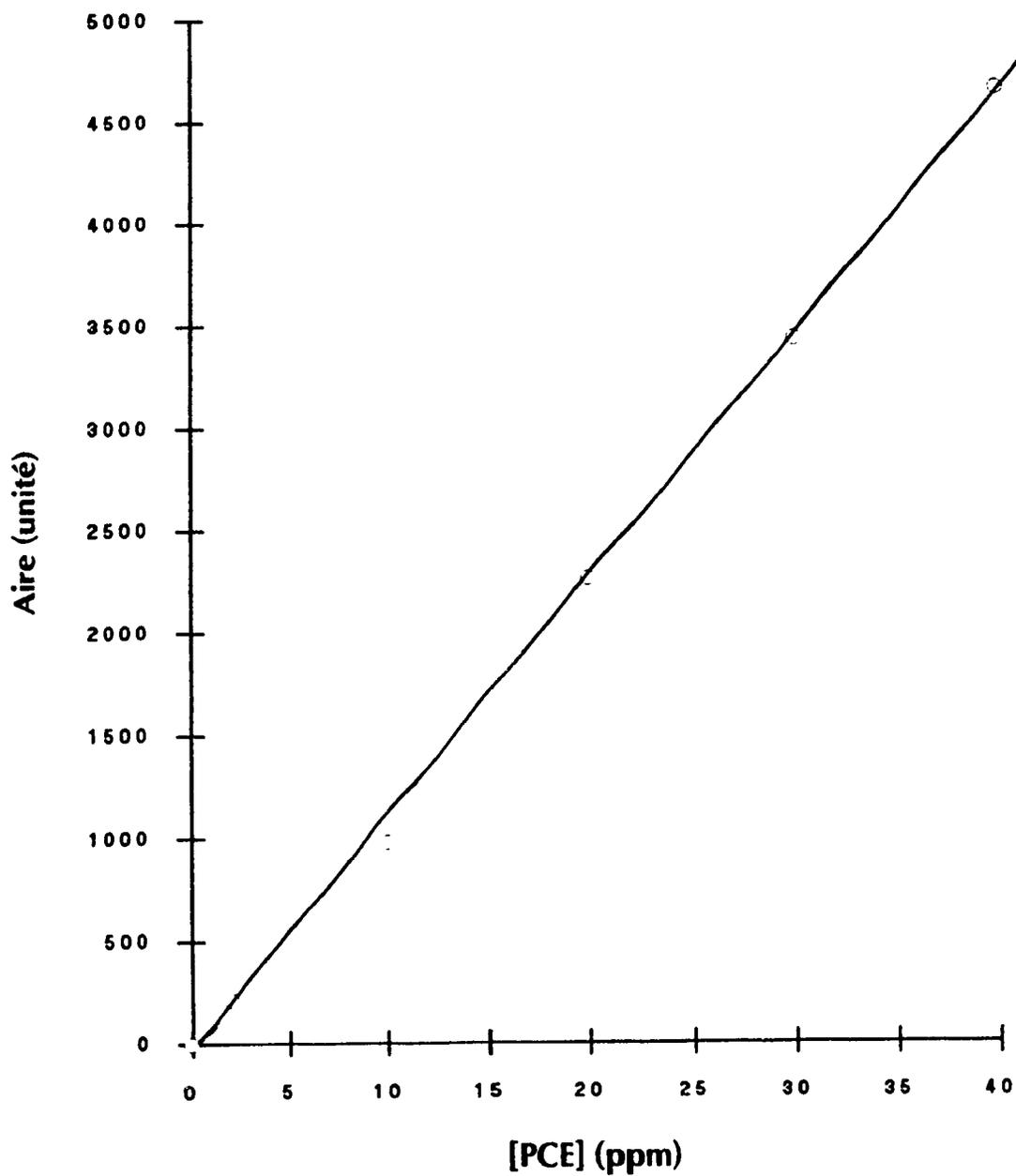
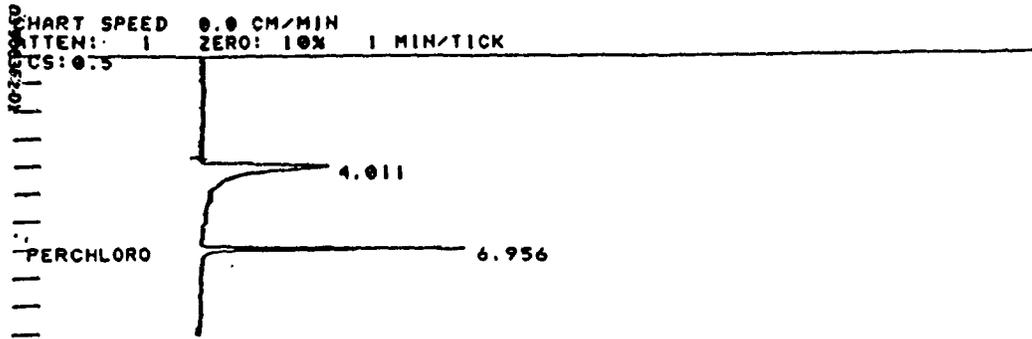


Figure 8 Chromatogramme d'un échantillon de perchloroéthylène dans l'eau



TITLE: PERCHLOROETHYLENE/EAU 16:55 13 OCT 93
 CHANNEL NO: 2 SAMPLE: UCS METHOD: AD2

PEAK NO	PEAK NAME	TIME (MIN)	TIME OFFSET	AREA COUNTS	SEP CODE	W1/2 (SEC)
1		4.011		1190	??	3.80
2	PERCHLORO	6.956	0.056	1525	??	3.05
TOTALS:			0.056	2715		

DETECTED PKS: 2 REJECTED PKS: 0
 DIVISOR: 1.00000 MULTIPLIER: 1.00000
 NOISE: 2.4 OFFSET: -42
 SAVED FILE: ADION132

NOTES:
 AD2, COL. CAP., METHYL SILICONE
 BAIN: 70°C, AIG: 150°C, PRESS: 305, INJ: 751
 GAZ: HELIUM, DEBIT: 2ML/MIN, SPLIT: 1/10
 COL TEMP: 190°C, FID RANGE: 1
 PERCHLOROETHYLENE 18 OCT 93
 ANDRE DION
 DET: 230°C; INJ: 210°C

4.4 Photodégradation

Les figures 9, 10, 11 et 12 sont des exemples typiques de la photodégradation du PCE à des concentrations de 40, 30, 20 et 10 mg/L. La figure 13 est le regroupement des figures 9, 10, 11 et 12.

Figure 9 Photodégradation du perchloroéthylène à 40 mg/L

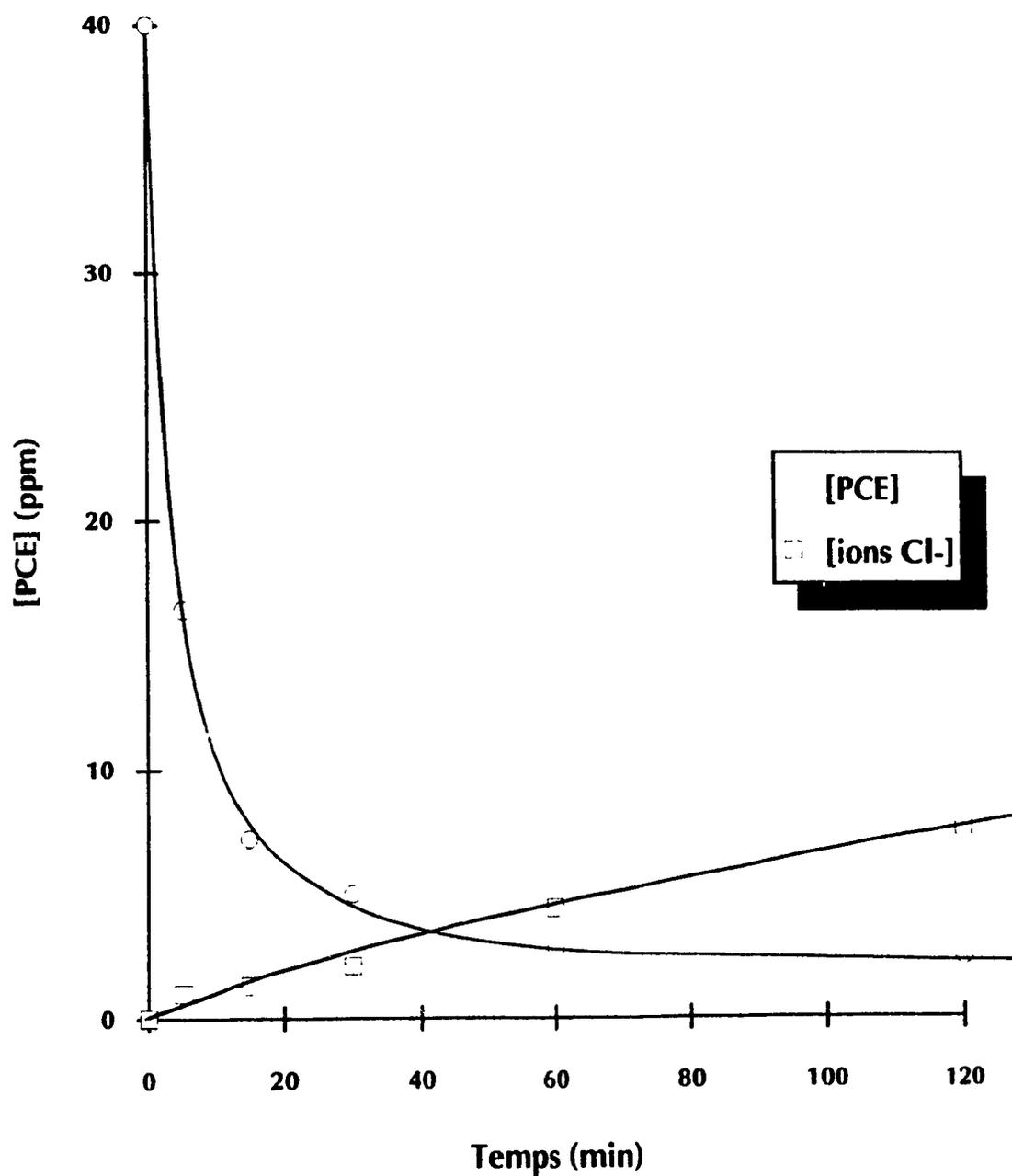


Figure 10 Photodégradation du perchloroéthylène à 30 mg/L

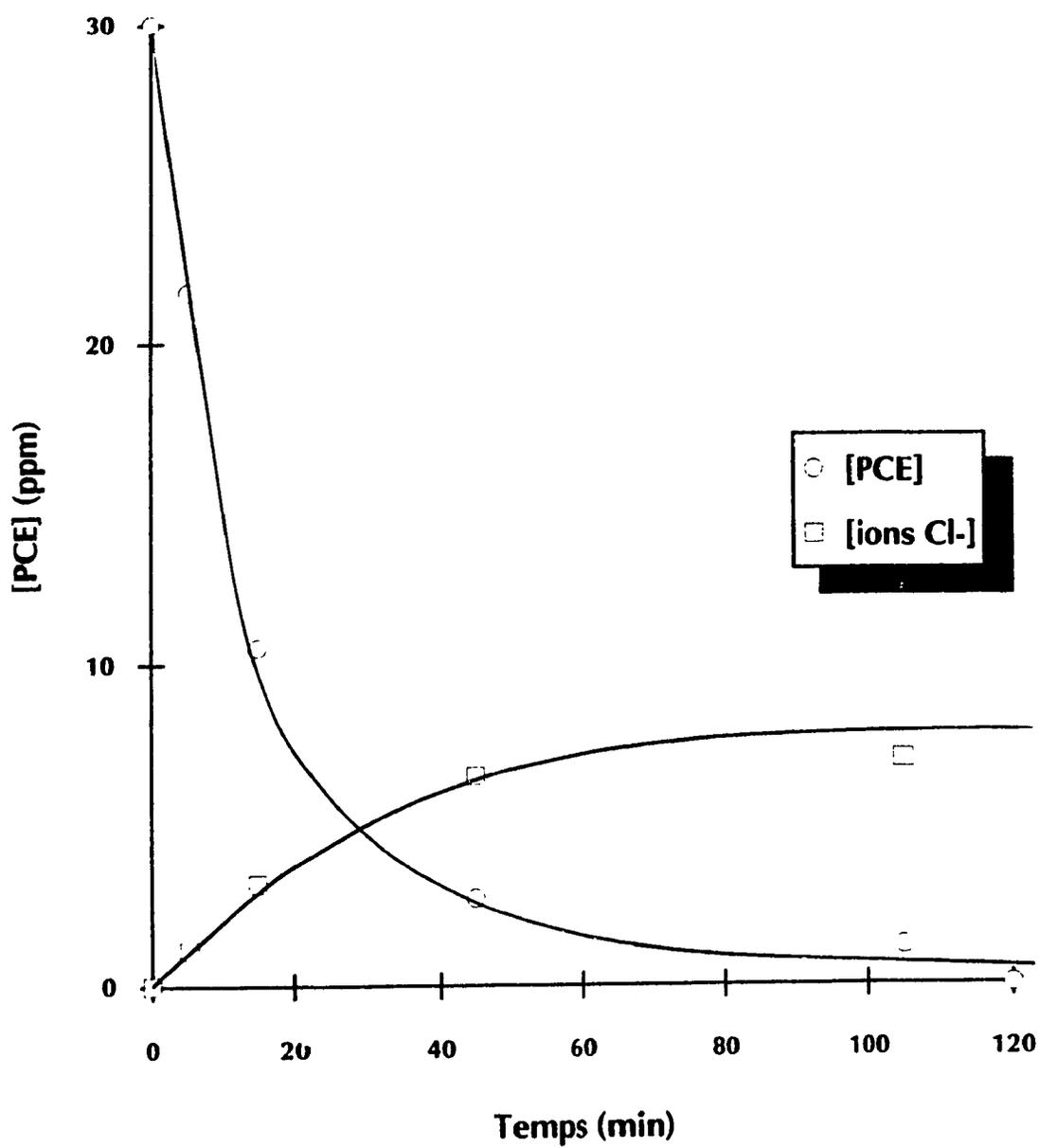


Figure 11 Photodégradation du perchloroéthylène à 20 mg/L

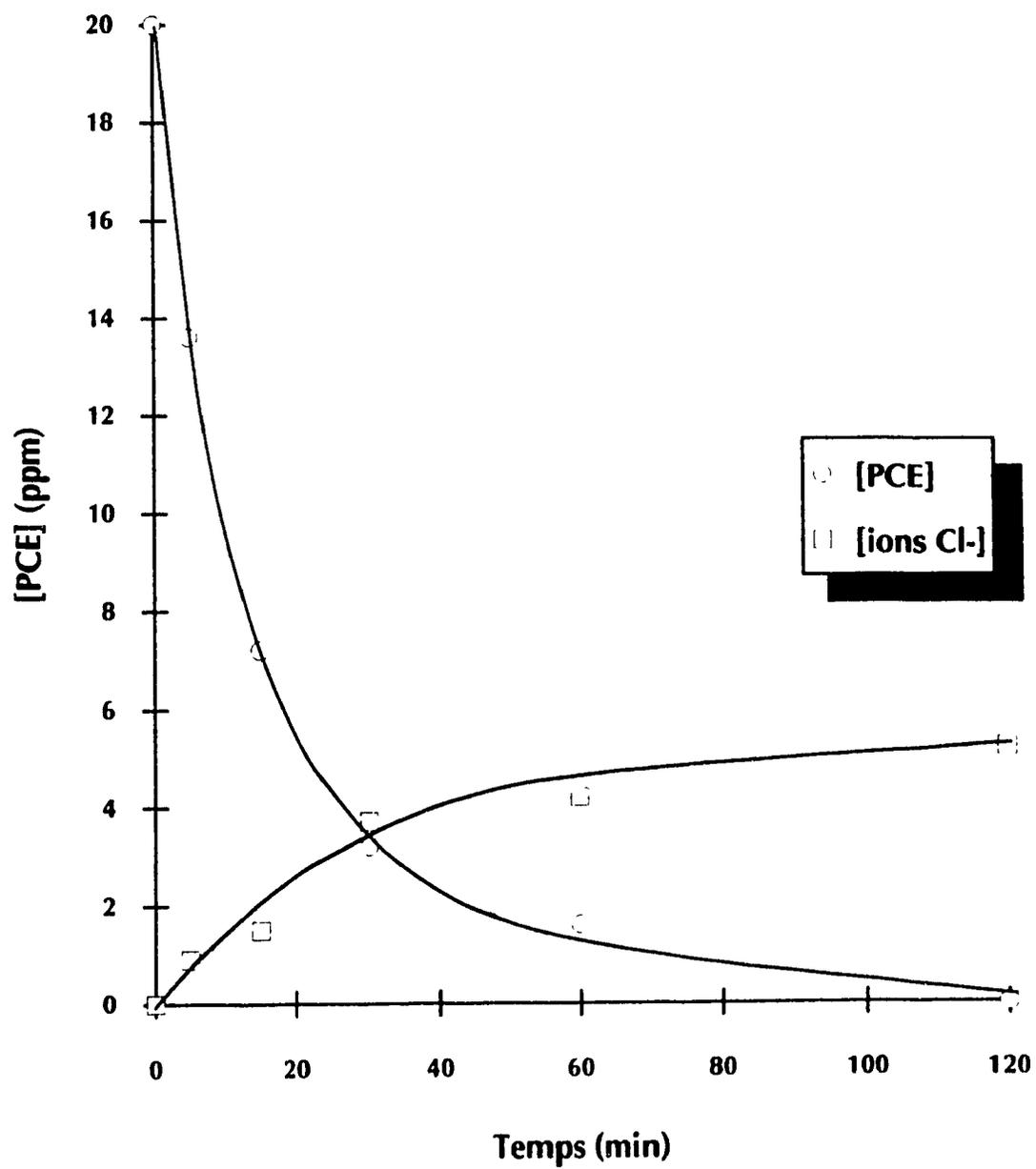


Figure 12 Photodégradation du perchloroéthylène à 10 mg/L

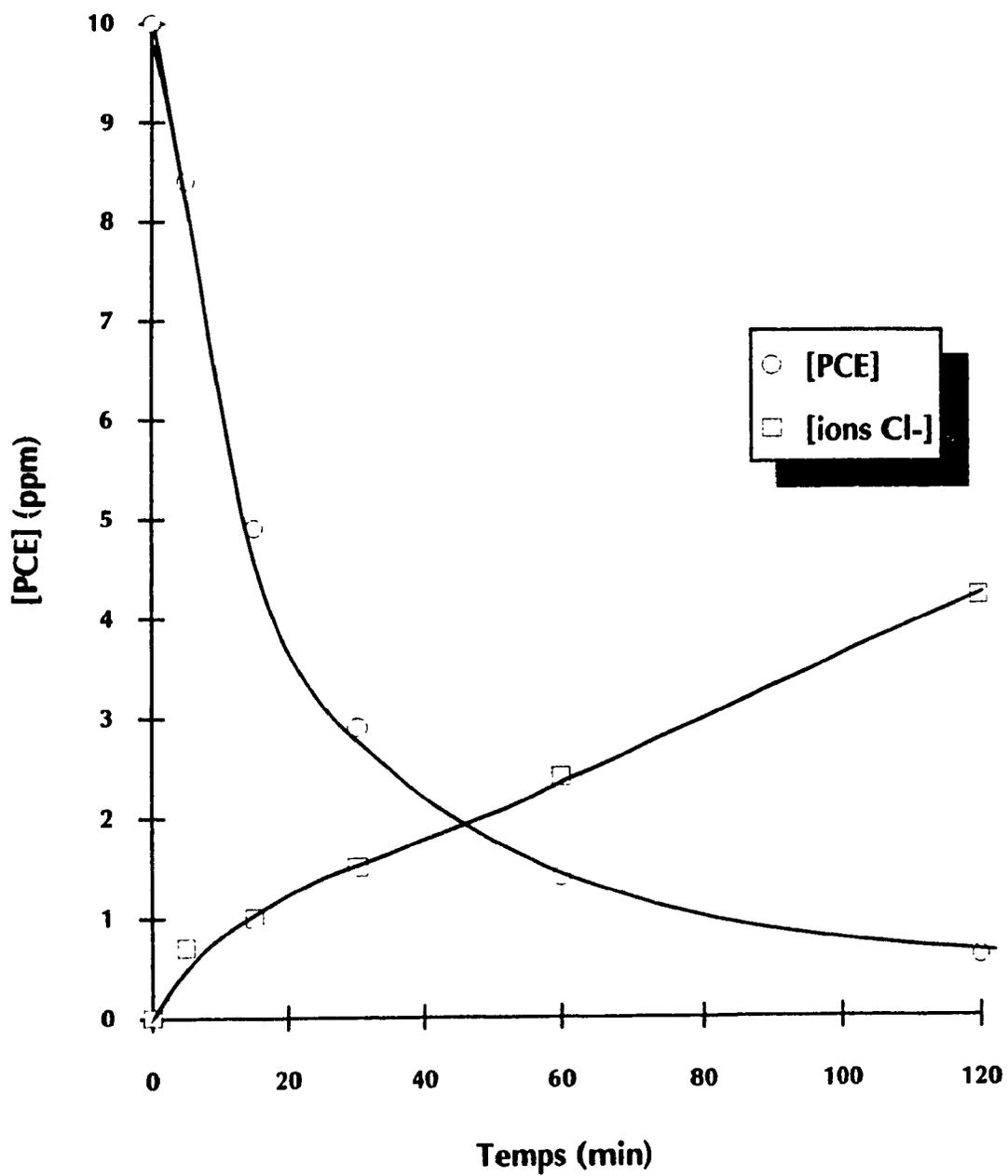
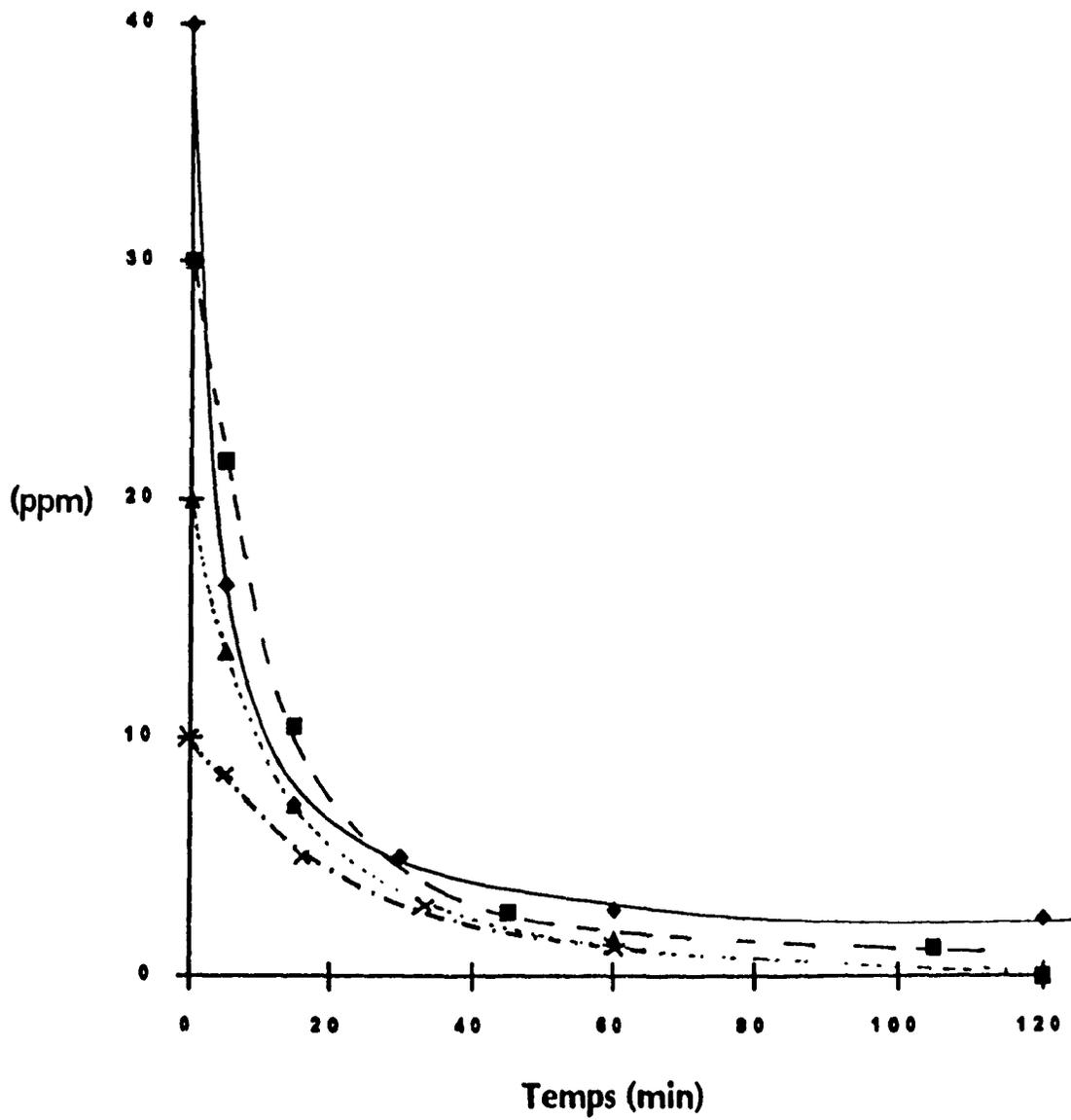


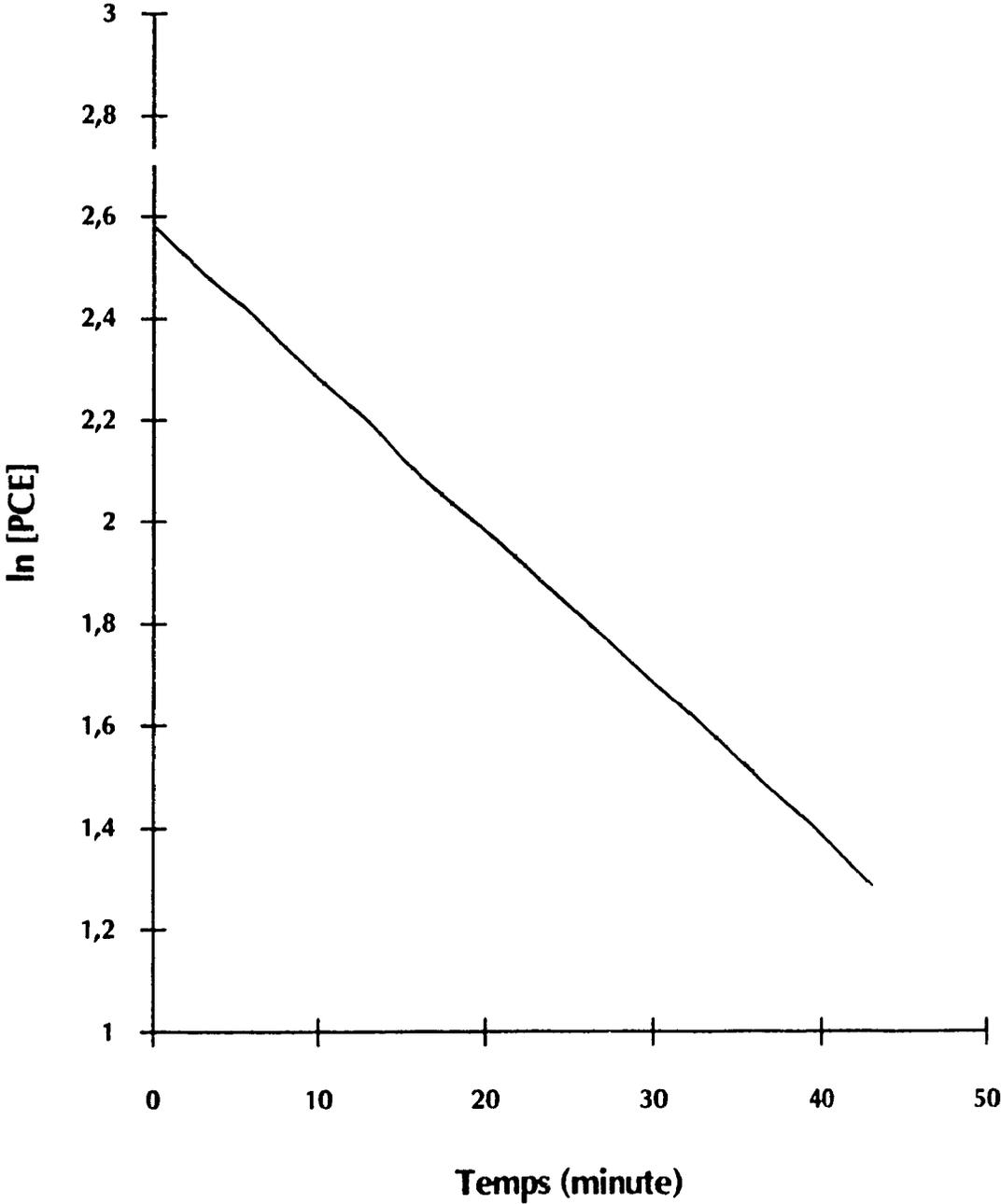
Figure 13 Comparaison de la photodégradation du perchloroéthylène à différentes concentrations



La figure 14 représente une expérience dans laquelle des échantillons ont été pris à des intervalles plus courts. Cette expérience avait pour but de vérifier le type de cinétique observé lors de la dégradation du PCE. Comme nous pouvons le constater, nous obtenons une droite qui possède une cinétique d'ordre 1, c'est-à-dire que la vitesse de dégradation augmente avec la concentration de substrat initiale. La façon de calculer cette cinétique sera abordée dans la section 5.4 de la discussion. Le coefficient de corrélation se situe près de 0,99.

La légère courbure de la droite aux basses concentrations de PCE serait plutôt causée par la limite de détection du PCE. Il est difficile de quantifier les concentrations se situant sous la limite de détection ou lorsqu'on est près de cette dernière.

Figure 14 Cinétique de dégradation



Le tableau 2 ci-dessous résume les différents résultats expérimentaux obtenus lors des différentes manipulations. Puisque nous verrons plus tard (section 5.4) que nous avons une cinétique de dégradation d'ordre 1, les constantes de vitesse et les demi-vies ont été calculées à l'aide de la pente obtenue par le logarithme de la concentration du PCE en fonction du temps

Tableau 2 Constantes de vitesse moyenne de la photodégradation du perchloroéthylène

Expériences	[PCE] ₀ (mg/L)	Constante de vitesse (min ⁻¹)	Demi-vie (min)	[Cl ⁻] (mg/L)
A	40	0,08±0,02	8±2	8±3
B	30	0,06±0,02	10±3	6±3
C	20	0,04±0,01	16±4	5±2
D	10	0,022±0,005	29±2	4±2
E (chaleur)	30	droite quasi-horiz.	infini	0
F (photolyse)	20	0,019±0,005	36±1	0
G (photolyse)	30	0,03±0,01	24±8	0

Note: Les résultats obtenus lors des expériences A,B,C,D,E,F et G représentent la moyenne de trois expériences chacune.

Les résultats des expériences A, B, C et D, regroupés au tableau 2, indiquent que les constantes de vitesse augmentent avec la concentration initiale de PCE, et que les temps de demi-vie diminuent avec $[PCE]_0$. De plus, nous constatons que la concentration maximale des ions chlorures Cl^- n'atteint jamais la concentration initiale du PCE.

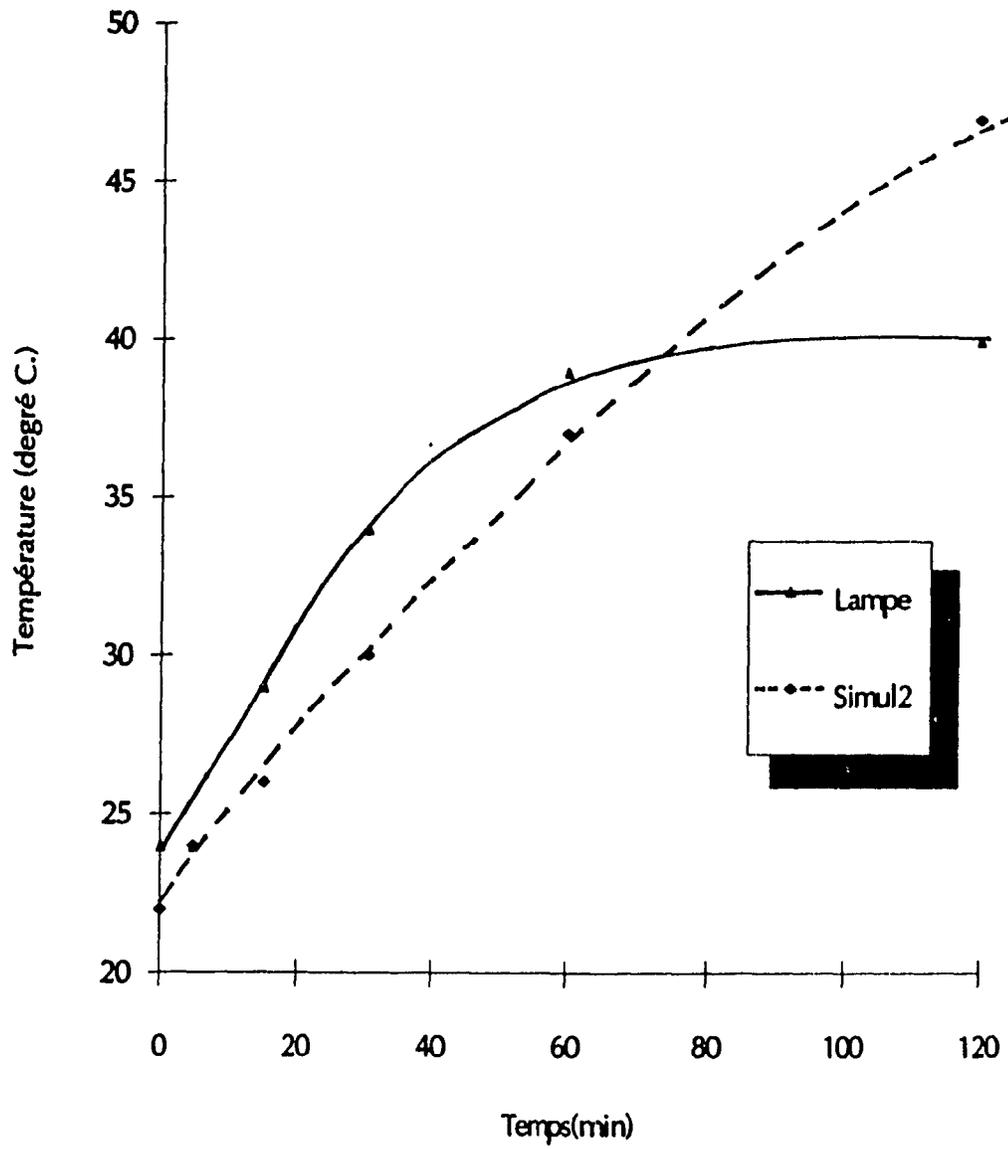
Afin de comparer les résultats de photocatalyse, des expériences de photolyse (expériences F et G) ont été effectuées. Pour ce faire, le catalyseur du réacteur a été enlevé et les mêmes analyses ont été refaites. Les constantes de vitesse mesurées sont inférieures à celles mesurées dans les expériences où le photocatalyseur de TiO_2 était présent. Ces résultats démontrent que les rayons UV peuvent détruire le PCE par photolyse seulement. La photodégradation du PCE en présence du TiO_2 se fait donc à la fois par photolyse et par photocatalyse.

Lors d'une photodégradation, la chaleur dégagée par la lampe UV cause une augmentation de la température de l'eau qui circule dans la boucle fermée. Le volume d'eau utilisé dans les expériences était de quatre litres seulement. Nous avons observé une augmentation de la température ambiante, soit de $20^\circ C$ à environ $40^\circ C$ sur une période de deux heures. Afin d'évaluer la perte de PCE par évaporation, nous avons réalisé une simulation permettant à l'eau de se réchauffer sans allumer la lampe UV. Ceci a été réalisé à l'aide de collets chauffants entourant le cylindre d'acier inoxydable. Les effets sur la concentration de PCE et les ions chlorures sont rapportés dans l'expérience E du tableau 2. Ce dernier montre également que le PCE ne s'évapore pas dans cet intervalle de température, car la constante de vitesse

est près de zéro. Une comparaison de l'évolution de la température causée par la lampe UV et par les collets chauffants est illustrée à la figure 15.

Puisque le TiO_2 maintenu sur la fibre de verre est demeuré à l'intérieur du réacteur photochimique lors de l'expérience E, nous pouvons mentionner que ces matériaux n'absorbent pas le PCE.

Figure 15 Profil de la température lors de la photodégradation



5.0 DISCUSSION

Il existe plusieurs types de réacteur photochimique dont les utilisations sont à des fins académiques, scientifiques et mêmes industrielles. Par exemple, dans certaines expériences, le TiO_2 n'est pas retenu sur une phase solide mais se retrouve en suspension dans l'eau. Dans d'autres situations, la recirculation de l'eau n'est pas toujours utilisée, ou encore, l'eau est simplement contenue dans un contenant statique de faible volume. Dans certains cas, la concentration des différents substrats dépasse la limite de solubilité, ou encore, on ajuste le pH du côté acide pour améliorer l'activité photocatalytique de certains semiconducteurs. L'effet photocatalytique peut également être augmenté à l'aide d'un ajout de peroxyde d'hydrogène ou d'ozone.

Lors de mes présentes expériences, le semiconducteur (ou photocatalyseur) est fixé sur une phase stationnaire et l'eau recircule dans un circuit fermé. Le système est cependant ouvert à l'atmosphère.

Certains points doivent être éclaircis avant de commenter les résultats expérimentaux notamment la conception [21] du réacteur photochimique. Les concepteurs du réacteur [33] ont utilisé une feuille de fibre de verre sur laquelle était fixé du TiO_2 . Le choix de la fibre de verre est judicieux puisque cette dernière n'absorbe pas les rayons UV. La fibre de verre est donc inerte et ne participe pas à la réaction du PCE avec le TiO_2 . Bref, ce qui est important de mentionner, c'est que seul le phénomène d'adsorption du PCE sur le TiO_2 participe au phénomène de dégradation et que la fibre de verre est inerte et n'absorbe pas de PCE.

Concernant les produits de dégradation du PCE, certains auteurs suggèrent que les ions chlorures seraient adsorbés fortement à la surface du TiO_2 [13,16], causant ainsi une baisse de l'activité catalytique quand tous les sites actifs sont occupés. D'autres chercheurs [14,21], mentionnent qu'il serait peu probable que les ions chlorures soient adsorbés sur le TiO_2 . En fait, c'est l'inverse qui pourrait se produire. La baisse de l'activité catalytique serait davantage attribuable à l'adsorption d'intermédiaires plutôt qu'à l'adsorption des ions chlorures sur la surface du TiO_2 .

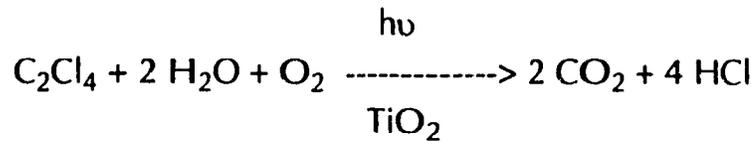
5.1 Variation du pH lors de la photocatalyse

Bien qu'il semble connu que l'activité photocatalytique d'un semiconducteur puisse dépendre du pH, les expériences effectuées ici se sont déroulées en milieu neutre, afin de simuler le plus adéquatement possible ce que l'on retrouve dans les situations réelles. Nous entendons par situation réelle, le fait que cette technologie, lorsque appliquée en milieu industriel pour le traitement d'eau, ne pourrait s'effectuer en milieu acide, car cela ne serait pas tellement pratique.

Le pH de l'eau utilisée lors des différentes expériences se situait entre 7,2 et 7,4. Lors de la photodégradation du PCE, aucun changement significatif du pH mesuré à l'aide d'un pH-mètre n'a été observé.

Si le PCE avait été complètement minéralisé en CO_2 et en HCl , nous aurions vu passer le pH de neutre (7,2 à 7,4), avant le début d'une photocatalyse, à un pH acide (~ 3) pour une concentration initiale de 40 mg/L. De façon stoechiométrique, sachant que le PCE contient quatre atomes de chlore par molécule, il est possible de penser que chaque molécule de PCE pourrait produire quatre molécules de HCl . Une solution de 40 mg/L ($2,41 \times 10^{-4}$ M) de PCE pourrait fournir $9,65 \times 10^{-4}$ M de HCl , c'est-à-dire un pH se situant près de 3.

La réaction globale de minéralisation du PCE à l'aide du TiO₂ et de la lumière UV peut s'exprimer de la façon suivante :



La réaction ci-dessus montre qu'il faut avoir de l'oxygène moléculaire (O₂) pour maintenir l'effet photocatalytique, c'est à dire que la source ultime d'oxygène n'est pas l'eau. Le réacteur étant un système ouvert, l'oxygène contenu dans l'air est suffisant pour maintenir une quantité adéquate d'oxygène dissous. Cependant, l'augmentation de la température (section 5.2) de la solution aqueuse contenant le PCE pourrait avoir comme effet de diminuer la solubilité de l'oxygène dans l'eau et influencer la vitesse de réaction globale. Puisque la photodégradation est rapide, nous pensons que la quantité d'oxygène dissous est suffisante pour ne pas avoir d'influence significative.

Certains chercheurs ont étudié la photodégradation du PCE en présence de TiO₂ et de radiation UV [25, 26, 27]. Halmann et al. a étudié la dégradation du PCE en milieu artificiellement acide et a noté une variation du pH (de 5,5 à 4).

Les mesures effectuées au cours de mes différentes expériences n'ont cependant pas démontré une baisse de pH. Ces résultats suggèrent donc que le PCE n'est pas nécessairement totalement minéralisé en HCl, les atomes de chlore pouvant être attachés à des produits de réactions intermédiaires et ne pas participer à la formation d'HCl. Une autre

possibilité serait que les ions Cl^- formés pourraient causer une interférence avec l'effet photocatalytique, si tous les sites actifs étaient occupés par ces mêmes ions chlorures. Cependant, nous avons vu précédemment que cette dernière option était peu probable selon Matthews.

5.2 Variation de la température lors de la photodégradation

Le dégagement de chaleur de la lampe UV, au cours des expériences, a causé une augmentation de la température de l'eau. En effet, puisque le système utilise un volume fixe d'eau dans un circuit fermé, il est normal que la température de l'eau augmente. La température initiale de l'eau est à 24°C et monte graduellement, sur une période de 120 minutes, jusqu'à un maximum de 40°C. Il est donc normal de penser que l'évaporation pourrait être une cause de la disparition du PCE dans l'air.

Afin de connaître l'effet de la chaleur sur la vitesse de disparition du PCE dans l'eau, des expériences similaires à une photodégradation, ont été effectuées (tableau 2, expérience E). Ces expériences ont été réalisées sans allumer la lampe UV et en utilisant des collets chauffants autour du réacteur photochimique, afin de simuler l'augmentation de la chaleur normalement causée par la lampe. Le TiO_2 sur sa phase solide est demeuré à l'intérieur du cylindre.

La figure 15 nous permet de comparer la simulation de l'augmentation de la température par les collets chauffants et celle normalement causée par la lampe UV. Les analyses par GC-FID ont montré que l'augmentation de la température n'a pas d'effet sur l'évaporation ou la disparition du PCE dans l'eau (tableau 2, expérience G). La concentration du PCE dans l'eau n'a pas changé du début de l'expérience ($t = 0$ min.) jusqu'à la fin ($t = 120$ min.) de celle-ci.

Nous pouvons constater ici que le PCE n'a pas été absorbé, ni par la fibre de verre ni par le TiO_2 , en absence de lumière car la concentration de ce dernier ne diminue pas dans le temps. Ceci prouve que le PCE est adsorbé seulement quand la lumière UV émet ses radiations, et c'est à ce moment que le PCE peut réagir avec le TiO_2 .

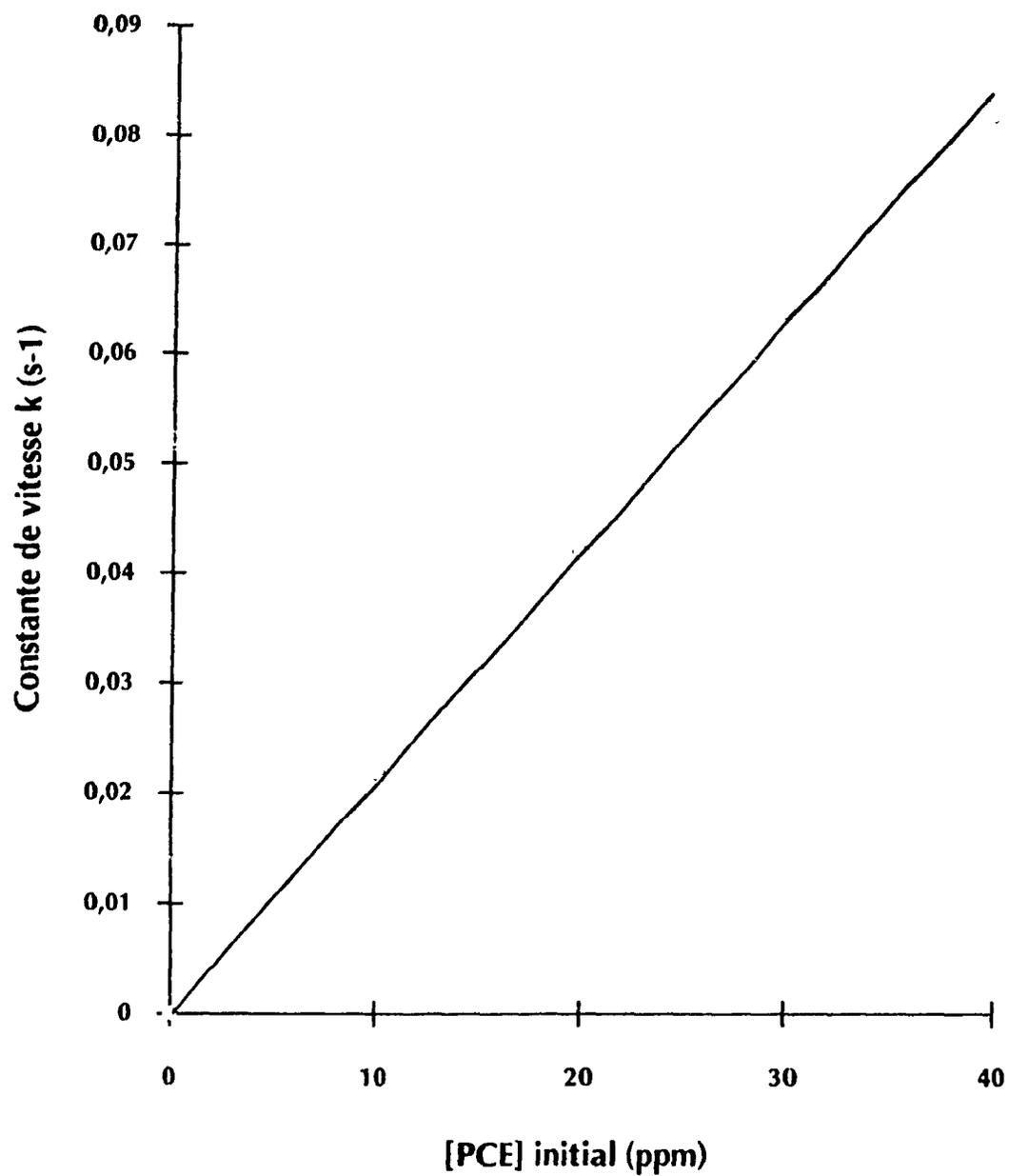
5.3 Surface de saturation

Les vitesses de dégradation du PCE par rapport aux concentrations initiales de PCE (figure 16) montrent une droite caractéristique de surface non-saturée. Les vitesses sont proportionnelles aux concentrations de réactifs. S'il y avait eu un excès de PCE (concentrations plus élevées) par rapport au nombre de sites actifs à la surface du TiO_2 , nous aurions observé une courbure de la droite aux concentrations élevées.

Puisque nous pouvons dire qu'il y a encore des sites actifs et que nous avons mesuré une certaine concentration en ions chlorures dans les expériences de photocatalyses (tableau 2, expériences A, B, C et D), nous pourrions déduire que ces ions chlorures ne sont pas adsorbés à la surface du catalyseur. En effet, s'il y a encore des sites actifs, les ions chlorures, s'ils étaient fortement adsorbés, ne seraient pas mesurés dans l'eau.

Nous avons également noté qu'il y avait $3,6 * 10^{-2}$ mole de TiO_2 dans la feuille de fibre de verre et que les quantités de PCE utilisées étaient de $24,4 * 10^{-5}$ à $97,6 * 10^{-5}$ mole. Nous constatons donc que le nombre de molécules de TiO_2 est supérieur au nombre de molécules de PCE présentes dans l'eau (volume de 4 L). Il aurait été intéressant d'effectuer des expériences où la quantité de molécules de PCE auraient été supérieure au nombre de molécules de TiO_2 , ou du moins, supérieure au nombre de sites actifs afin d'observer une éventuelle baisse de l'activité catalytique. Ces expériences n'ont pu être réalisées puisque nous avons rencontré des problèmes de solubilité du PCE dans l'eau.

Figure 16 Courbe de la surface saturable



5.4 Cinétique de la photodégradation

Pour une réaction homogène, l'équation différentielle de la loi sur la vitesse (differential rate law) s'exprime comme suit :

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n$$

où c est la concentration du substrat organique à un temps donné, k la constante de vitesse et n l'ordre de la réaction. L'examen des données expérimentales de photocatalyse (figure 13) du PCE en fonction du temps suggère deux cas limites. La première situation suggère une cinétique d'ordre zéro (pente qui tend vers zéro) au début de la dégradation lorsque la concentration du substrat est élevée. La seconde situation montre une cinétique de pseudo-premier ordre ($n=1$) qui se produit à de faibles concentrations.

À de faibles concentrations de PCE, l'intégrale de la loi sur la vitesse (integrate rate law) s'exprime comme suit :

$$c = c_0 e^{-kt}$$

où c_0 est la concentration de PCE au temps d'irradiation $t = 0$. En transformant cette équation de cinétique de premier ordre, la constante de vitesse k et la demi-vie $t_{1/2}$ peuvent être dérivées. Ces constantes de vitesse et de demi-vie sont rapportées au tableau 2.

Les résultats montrent que la constante de vitesse augmente avec la concentration initiale de substrat. Ils démontrent également que nous sommes bien en présence d'une cinétique d'ordre 1 (figure 14). Par conséquent, il est normal que la demi-vie diminue avec l'augmentation de la concentration.

Les concentrations des ions Cl^- n'ont jamais atteint les concentrations initiales de substrat. Ces résultats suggèrent les hypothèses suivantes :

- 1) les ions Cl^- sont évaporés sous forme de HCl ;
- 2) les ions chlorures sont fortement ou partiellement adsorbés à la surface du TiO_2 ;
- 3) les ions Cl^- font parties d'intermédiaires réactionnels qui sont adsorbés sur la surface du semiconducteur;
- 4) les intermédiaires formés sont immédiatement oxydés en CO_2 et HCl ;
- 5) les intermédiaires formés sont en quantités trop minimes pour être détectés;
- 6) il est possible que les délais des analyses par GC-FID soient trop longs et que les intermédiaires possibles aient le temps de se dégrader dans ce laps de temps.

Toutes ces hypothèses sont plus ou moins possibles puisqu'aucun intermédiaire, à l'exception des ions chlorures, n'a été retrouvé lors des analyses par chromatographies, et ce, même avec une limite de détection d'environ 1 mg/L pour le PCE. Les mesures de pH, de concentrations des ions chlorures et de PCE permettent cependant de rejeter certaines de ces hypothèses.

La première hypothèse semble peu probable, car, à aucun moment nous avons mesuré une variation de pH significative. La seconde hypothèse a déjà été discutée quelques peu à la section 5.2. Puisque l'illumination du semiconducteur génère des électrons et des trous (h^+), il est possible que les ions chlorures (Cl^-) ou protons (H^+) qui sont chargés puissent être retenus par les charges photogénérées du semiconducteur. On pourrait donc croire que cette hypothèse est probable. Puisque nous n'avons pas mesuré le pH ni la concentration des ions chlorures après l'illumination, des études sur les phénomènes de relaxation pourraient être utiles afin de répondre à cette question. La troisième hypothèse la plus vraisemblable selon nous, car, si effectivement nous ne retrouvons pas en quantité suffisante les ions chlorures libres en solution, c'est que ces derniers font partie d'intermédiaires qui sont adsorbés sur le TiO_2 . On exclut ici la possibilité d'une adsorption des ions Cl^- . La quatrième hypothèse est également peu probable pour les mêmes raisons que la première. La cinquième hypothèse, bien que possible, semble peu probable. Si des intermédiaires avaient été produits lors de la photodégradation, nous aurions obtenu d'autres pics représentant des intermédiaires sur les chromatogrammes avant ou après le seul pic du PCE. Des intermédiaires plus ou moins volatiles auraient dû être détectés dans les analyses par GC. La dernière hypothèse semble également

peu probable, car les échantillons pour analyses sont relativement stables (au moins 1 mois à 4 °C et à l'obscurité) et qu'aucune variation significative de pH n'a été notée dans les flacons pour fin d'analyse par GC.

Selon mes résultats expérimentaux, nous pouvons émettre l'idée que les hypothèses 2 et 3 sont intéressantes. La destruction du PCE, l'apparition des ions chlorures et la stabilité du pH nous suggère la possibilité d'avoir à la fois des intermédiaires et des ions chlorures adsorbés sur la surface du semiconducteur.

5.5 Modification de la cinétique par les sous-produits

Aucun intermédiaire ou sous-produit n'a été détecté par GC-FID, à l'exception des ions chlorures qui ont été mesurés à l'aide d'une électrode à ions sélectives. La méthode d'analyse par GC-FID et la limite de détection de la méthode d'analyse, bien que peu probable, pourraient expliquer l'absence d'intermédiaire au-dessus de 1 mg/L. Pruden et Ollis [28,29] auraient cependant identifié des intermédiaires tels que le dichloroacétaldéhyde (DCAAD), lors de la photodégradation du trichloroéthylène. Ces résultats n'ont cependant pu être confirmés à l'aide d'un échantillon standard.

Les expériences effectuées ne semblent pas avoir modifié la cinétique de dégradation du PCE par les sous-produits de la photodégradation. Ceci pourrait indiquer qu'il y a encore beaucoup de sites disponibles pour les molécules de PCE d'être adsorbé par les sites actifs du TiO_2 .

5.6 Photolyse

La vitesse de dégradation par les rayons UV, en l'absence de photocatalyseur, semble plus lente. Selon les spécifications du manufacturier de la lampe UV, il n'y aurait aucune longueur d'onde inférieure à 300 nm. Les résultats indiqués au tableau 2 montrant qu'il y a quand même une dégradation du PCE (expériences F et G). Ces résultats pourraient suggérer la possibilité de l'émission de longueurs d'onde inférieures à 300 nm provenant de la lampe UV utilisée. L'émission de ces longueurs d'onde pourrait donc causer une dégradation par photolyse directe. Une autre possibilité pourrait expliquer cette dégradation suspecte, soit la contamination de l'eau distillée et déionisée par la poudre de TiO_2 . En effet, le TiO_2 pourrait être resté collé à la surface interne du tube, même si ce dernier était rincé plusieurs fois. Cette possibilité semble cependant peu probable car l'intérieur du réacteur UV a été rincé au moins trois fois avec de l'eau. La contamination de l'eau pourrait également provenir du système d'approvisionnement en eau déionisée et distillée utilisée au cours des expériences.

Cependant, ce qui est le plus remarquable, c'est l'absence de l'évolution des ions Cl^- (tableau 2, expériences F et G) contrairement lorsqu'il y a présence de TiO_2 (tableau 2, expériences A, B, C et D). Cette absence d'ions Cl^- semble suggérer que le PCE ne se dégrade jamais complètement mais forme plutôt des intermédiaires qui n'auraient pu être détectés par GC-FID.

La photolyse pourrait donc former plus d'intermédiaires, qui seraient adsorbés sur le TiO_2 , que lors d'une photocatalyse.

5.7 Spectre d'absorption ultraviolet du perchloroéthylène

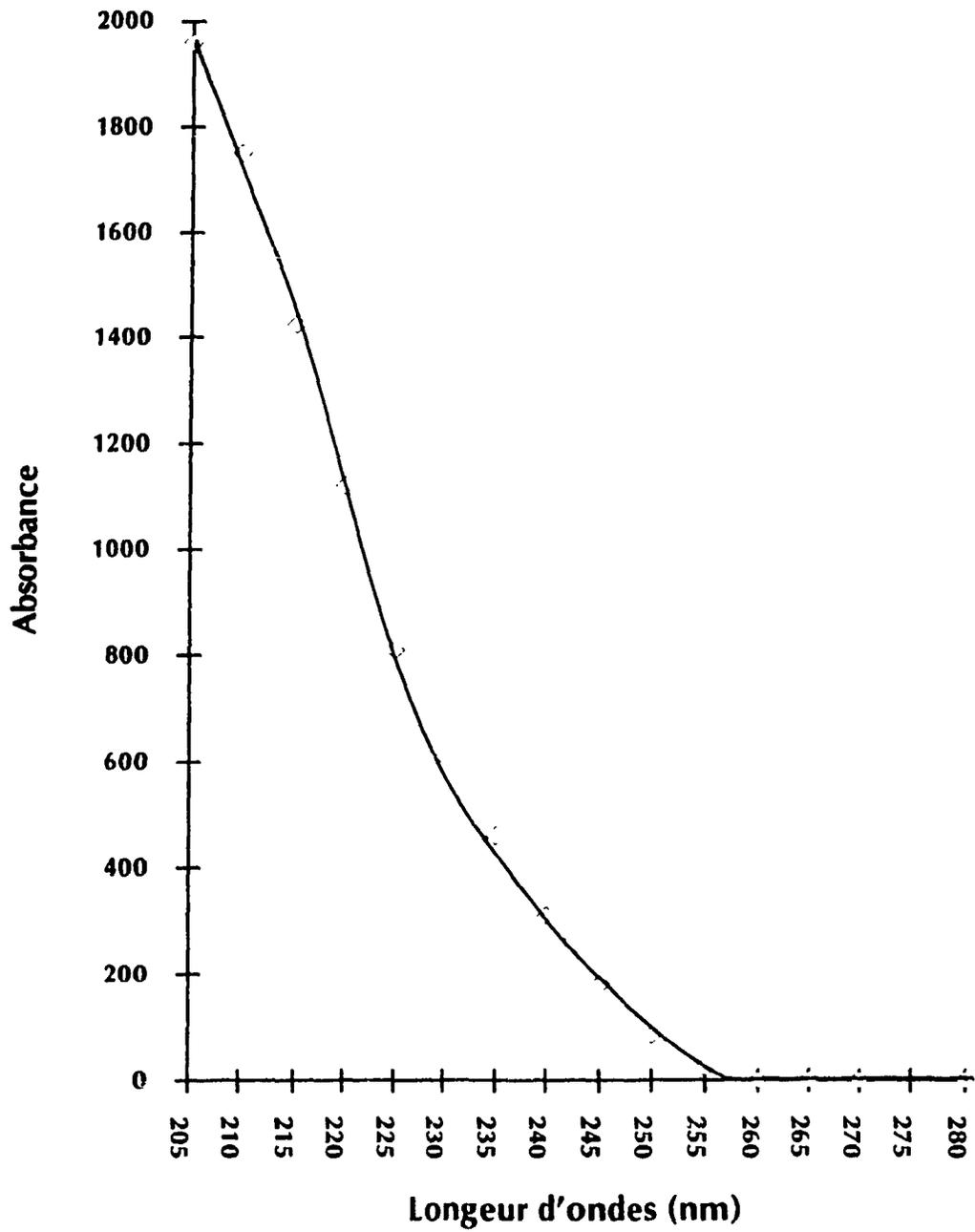
Le spectre d'absorption UV du PCE en solution aqueuse [25] est présenté à la figure 17 de la page suivante :

Comme nous pouvons le constater, l'absorption des rayons UV augmente de façon significative à partir de la longueur d'onde de 260 nm et à des longueurs d'onde plus petites. Selon ce spectre UV, il faut avoir des longueurs d'onde inférieures à 300 nm pour avoir une photolyse directe.

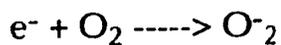
Si, les spécifications données par le fabricant de la lampe UV sont véridiques, c'est donc dire qu'il n'est pas possible d'avoir une photolyse directe avec ce type de lampe UV.

Les expériences de photolyse (tableau 2, expériences F et G) ont donc été effectuées sans le photocatalyseur sur phase solide. On a mesuré une certaine disparition du PCE mais sans apparition des ions chlorures. On pourrait supposer qu'il y a plus d'intermédiaires qui sont formés sans être détectés par GC, mais que ces derniers sont plus stables et ne se dégradent pas davantage pour former des ions chlorures.

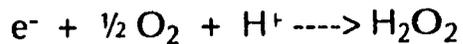
Figure 17 Spectre d'absorption ultraviolet du perchloroéthylène



Halmann [17,25] mentionne qu'une solution aqueuse contenant du TiO₂ en suspension, ou encore, sur un revêtement contenant ce dernier sur du gel de silice (phase stationnaire), photodégrade le PCE en présence de rayon (313 nm) provenant d'une lampe UV aussi bien en absence qu'en présence d'additif. La vitesse de dégradation du PCE est cependant plus rapide avec le TiO₂, ce qui démontre un effet photocatalytique du TiO₂. La vitesse augmente encore plus avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène qui favorise la formation de radicaux. La vitesse de dégradation du PCE semble linéaire et en accord avec mes résultats expérimentaux. Le changement de pH, avec le temps, semble plus important avec le dichlorométhane, le pH étant ajusté à 5,5 et diminuant à 4 après une illumination de 180 minutes. Le milieu est acidifié au départ, favorisant ainsi la présence des protons H⁺. Dans mes expériences, le pH n'a pas été ajusté et différent donc de mes conditions expérimentales. Par contre, Halmann mentionne que la présence d'oxygène moléculaire et des photo-électrons en solution favorise la formation de superoxydes ou de peroxyde d'hydrogène.



ou



et qui mène à la production de radicaux hydroxyles,



La formation de ces oxydants supporte l'effet photocatalytique que je veux démontrer dans mes expériences.

Sabin et al. [30] ont étudié la cinétique de différents composés organiques. Le TiO_2 étant en suspension dans l'eau. Les constantes de vitesse ont été déterminées à partir d'un modèle cinétique simple, afin de comparer l'efficacité de dégradation de plusieurs composés organiques entre eux, donc dans des conditions expérimentales similaires. Dans ces conditions, les constantes de vitesse peuvent être comparées et servir d'échelle pour comparer la facilité d'un produit à se photodégrader par rapport à un autre. Les constantes de vitesse et de demi-vie du PCE, du trichloroéthylène et du tétrachloroéthane sont respectivement de 0.002, 0.0023, 0.0015 sec^{-1} et 5.8, 5.1 et 8.0 minutes. Le PCE serait donc plus photodégradable lorsqu'il y a une double liaison (comparativement au tétrachloroéthane) et plus difficile lorsque le nombre d'atomes de chlore est inférieur (comparativement au trichloroéthylène).

Les cinétiques de dégradation trouvées par Sabin et al. sont d'ordre 1 (faibles concentrations). Les concentrations utilisées étaient de 1,0 mM (165mg/L) pour le PCE, donc une concentration supérieure à la limite de solubilité. Les constantes de vitesse trouvées sont inférieures d'un ordre d'environ 10X. On pourrait donc supposer que le système utilisé (TiO_2 en suspension aqueuse dans un contenant en verre) dans leurs expériences est moins efficace que notre système en recirculation utilisant le TiO_2 sur une phase stationnaire.

La variation du pH semble plus importante dans leurs expériences que dans les nôtres. Ici aussi, le pH initial des différentes manipulations était ajusté

autour de 4,5 à 6. Le changement de pH, lors d'une photodégradation, semble donc plus important quand on acidifie la solution au départ.

Glaze et al. [31], dans un système similaire au mien, (recirculation sauf que le TiO_2 est en suspension dans l'eau et le temps de résidence est de 47 secondes) ont étudié le mécanisme réactionnel du PCE et du trichloroéthylène (TCE). Les concentrations utilisées étaient saturées. À un pH ajusté de 8, ils ont identifié des intermédiaires provenant du PCE, soit l'acide dichloroacétique (DCAA) comme produit majeur et de l'acide trichloroacétique (TCAA) à 15% de la concentration initiale. Pour le TCE à pH neutre, ils ont détectés de faibles concentrations de dichloroacétaldéhyde (DCAAD) et de DCAA (<4% de la concentration initiale). Des traces de trichloroacétaldéhyde (TCAAD) et de TCAA ont été détectées. Ils ont suggéré deux mécanismes de disparition des substrats de PCE et de TCE: un mécanisme qui implique l'apparition de sous-produits dichlorés (à l'aide de la bande de conduction) et un autre qui suggère l'apparition (par oxydation) de produits trichlorés. La non-détection de ces sous-produits dans mes expériences pourrait être expliquée par des limites de détection trop élevées (ppm) pour ces composés organiques. L'ordre de concentration des intermédiaires étant de l'ordre du ppb, cela pourrait expliquer la raison de la non-détection de ces derniers dans mes expériences par mes limites de détection trop élevées de l'ordre du ppm.

Les expériences de Glaze et al. démontrent également une cinétique d'ordre 1. À pH neutre, pour des concentrations initiales de $[\text{PCE}]_0 = 0,17\text{mM}$ (28mg/L) et de $0,047\text{mM}$ (8mg/L), les constantes de vitesses trouvées étaient respectivement de $0,0041\text{ min}^{-1}$ et $0,025\text{ min}^{-1}$. Les constantes de vitesse

plus faibles que celles retrouvées dans mes expériences indiqueraient que mon réacteur est plus efficace.

Dans leurs expériences de photodégradation Ollis et al. [28,29] mentionnent que le PCE semble se dégrader sans intermédiaire, c'est-à-dire, sans intermédiaire mesurable (cinétique trop rapide pour mesurer les intermédiaires).

D'autres chercheurs, tels que Tanaka et al. [32], ont réalisés des expériences avec plusieurs produits organochlorés en solution aqueuse contenant du TiO_2 en suspension et en présence d'UV. Les volumes utilisés étaient inférieurs à 30 mL comparativement à quatre litres dans mes expériences. Ils ont constaté, entre autres, que le PCE se dégrade plus rapidement en présence de peroxyde d'hydrogène. Ils ont trouvé une cinétique de dégradation d'ordre 1 comme dans mes expériences. Eux non plus n'ont pas retrouvés d'intermédiaires mesurables. Pour le PCE avec une concentration initiale de 83mg/L, les demi-vies trouvées sont de 48 minutes lorsqu'il y a seulement la présence de TiO_2 et de 16 minutes en ajoutant du peroxyde d'hydrogène. Ces valeurs de demi-vies ainsi que les constantes de vitesse trouvées semblent un peu plus élevées que celles mesurées dans mes expériences. Ils ont également noté la formation d'ions chlorures et une variation du pH. Il est également intéressant de noter que les valeurs des constantes de vitesse retrouvées semblent diminuer avec le nombre d'atomes de chlore. C'est donc dire qu'il serait plus difficile de dégrader le perchloroéthylène que le dichloroéthylène. Autre fait intéressant, le PCE ne semble pas se dégrader en l'absence de photocatalyseur. Ce qui n'est pas le cas dans mes expériences.

L'apparition d'acétique acide [27] après les 5 premières minutes notée dans une autre étude de Tanaka est au maximum et disparaît par la suite probablement dû à la poursuite de la photocatalyse. Ceci pourrait expliquer pourquoi je n'ai pas pu détecter de variation de pH significative ou d'intermédiaires dans mes expériences.

Selon Ollis et al. [34], les chloroaldéhydes fortement liés sont les moins stables suivis par les chlorooléfines. Les molécules saturées sont beaucoup plus stables et l'augmentation du nombre d'atomes de chlore dans une molécule aurait un effet stabilisant sur les chlorométhane et les acides chlorés. Ceci pourrait expliquer, par exemple, la formation d'intermédiaires relativement stables et qui sont difficiles à dégrader. Ces derniers auraient donc tendance à rester liés au TiO_2 .

5.8 Rendement quantique et constante de vitesse

Il est possible d'utiliser la constante de vitesse pour comparer et mesurer l'efficacité d'un réacteur photochimique avec un autre. La constante de vitesse ne nous renseigne cependant pas sur la quantité de photons nécessaire pour détruire le ou les contaminant(s) impliqué(s) dans une photodégradation, ni sur la façon dont les expériences ont été effectuées. On peut comparer des constantes de vitesse pour des produits différents si les conditions sont les mêmes d'une substance à l'autre.

L'utilisation du rendement quantique et de la quantité initiale de molécules qui sont impliquées dans une photodégradation permet de comparer jusqu'à un certain point, l'efficacité de traitement, en tenant compte des photons émis par un réacteur. Un faible rapport photons/molécules pourrait indiquer que les photons émis participent davantage à la réaction. Autrement dit, les photons émis ne sont pas perdus et l'énergie requise pour produire ces derniers n'est pas inutile. L'inverse, un rapport élevé photons/molécules indiquerait qu'il faut beaucoup de photons pour détruire les molécules présentes dans la solution. Il y a donc une perte d'énergie qui ne participe pas à la réaction.

Il serait donc utile de tenir compte du nombre de photon émis et de la quantité de substrat afin de pouvoir comparer le design de différents systèmes de photocatalyse. Autrement dit, c'est un critère de conception à retenir dans nos différentes études mais pas le seul. Le temps de contact entre le substrat, la lumière UV et le photocatalyseur sont également des

facteurs à tenir compte lorsque l'on veut comparer différents systèmes de traitement.

Dans mes expériences, le nombre moyen de quanta/sec émis par la lampe UV est de 3.6×10^{19} . Si j'ai une solution de 40mg/L de PCE dans un volume de 4L, j'obtiens un total de 160mg (9.7×10^{-4} mole). En supposant que tout le PCE a été transformé en d'autres choses, l'efficacité théorique du point de vue des photons émis et de la quantité de PCE contenue dans le réacteur, serait égale à $3,7 \times 10^{22}$. Un rapport plus faible pourrait indiquer une efficacité plus faible de traitement.

5.9 Mécanismes proposés

Plusieurs mécanismes réactionnels sont possibles puisque aucun intermédiaire n'a été retrouvé lors de mes expériences. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ces résultats. Comme nous l'avons vu précédemment, la limite de détection était d'environ 1mg/L de PCE. Ceci pourrait expliquer qu'il a été impossible de trouver des intermédiaires. Les analyses par GC-FID n'ont pas pu détecter d'autres pics sur les chromatogrammes des différents échantillons analysés. L'impossibilité de détecter des intermédiaires peut correspondre à une situation où les intermédiaires sont fortement liés à la surface du catalyseur. Les intermédiaires ainsi adsorbés à la surface pourraient être stables et ne plus être disponibles pour des réactions subséquentes, ou encore, que ces intermédiaires réagissent tellement vite à la surface pour arriver aux produits finaux (CO_2 et HCl) qu'il n'est pas possible de les détecter dans les analyses par GC. Cette situation est un peu ambigu car l'absence de variation du pH et la présence des ions chlorures sont d'une certaine façon contradictoire. On devrait avoir la présence des ions chlorures et des ions hydroxyles dans les mêmes proportions, à moins d'avoir une adsorption préférentielle de l'un des deux ions et le semiconducteur. Il est également possible que le PCE lui-même soit adsorbé à la surface du semiconducteur de façon inerte et qu'il ne réagisse pas davantage. Par contre, si le PCE serait lié de façon inerte, il n'aurait pas été possible de constater la présence des ions chlorures.

Selon mes résultats expérimentaux, nous avons pu mesurer la vitesse de disparition du PCE dans l'eau. Cette disparition ne peut être attribuée à un simple phénomène d'absorption par la fibre de verre qui sert de support

solide de TiO_2 , et surtout par le fait qu'il n'y ait pas eu d'absorption lorsque la lumière UV était éteinte (tableau 2, expérience E).

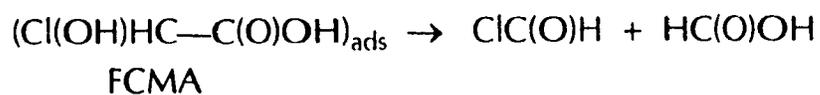
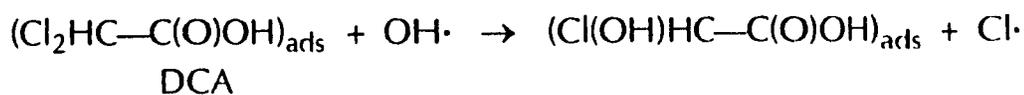
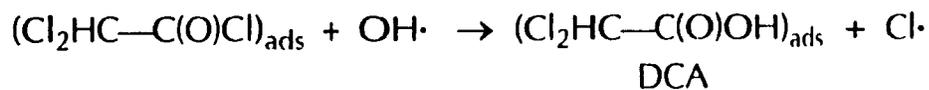
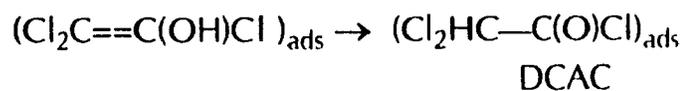
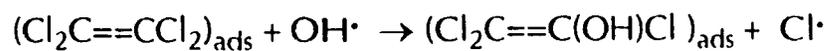
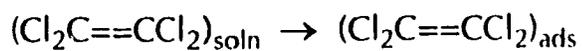
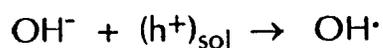
L'apparition des ions chlorures, lors de la photodégradation, nous indique qu'il y a eu une dégradation du PCE. Puisque l'on n'a pas pu retrouver ces ions chlorures en quantité stoechiométrique aussi bien que pour l'apparition des protons (H^+), cela nous suggère la formation d'intermédiaires. Ces intermédiaires n'ont pu être détectés par les analyses chromatographiques avec une limite de détection de 1mg/L pour le PCE. Nous pouvons supposer qu'une bonne partie de ces intermédiaires est restée liée au TiO_2 . Nous ne pouvons pas attribuer cette baisse de l'activité par un phénomène de saturation, car nous avons vu que la courbe de la surface saturable (figure 16) était toujours droite pour des concentrations initiales de PCE variant de 10 à 40 mg/L.

L'augmentation de la constante de vitesse (tableau 2) en présence de TiO_2 par rapport à l'absence de ce dernier, nous suggère une activité photocatalytique certaine.

La photolyse seule (tableau 2, expériences F et G) semble favoriser davantage la formation d'intermédiaires puisque nous n'avons pas trouvé la présence des ions chlorures.

En combinant les résultats obtenus par différents chercheurs, principalement les études où il a été possible d'identifier certains intermédiaires pour des composés organochlorés similaires au PCE, avec mes résultats expérimentaux, nous pouvons suggérer comme mécanisme réactionnel :

Mécanismes proposés :



...



La présence des électrons, et plus particulièrement des trous positifs produits par l'illumination du semiconducteur de TiO_2 , permet à l'eau de former des radicaux hydroxylés. Ces radicaux peuvent alors réagir avec le PCE, qui est adsorbé à la surface du photocatalyseur, et enlever un premier atome de chlore pour donner le chlorure de dichloroacétyle (DCAC). Ce dernier, s'il demeure adsorbé au semiconducteur, peut réagir avec un autre radical hydroxylé pour enlever un second atome de chlore et former l'acide dichloroacétique (DCA). Un troisième et un quatrième atome de chlore peuvent être retirés du PCE pour former l'acide acétique de chlorure de formyle (FCMA), pour arriver, en bout de réaction à la formation de l'acide chlorhydrique et du dioxyde de carbone.

Comme nous avons pu le constater, les ions chlorures ou la présence de l'acide chlorhydrique n'ont pas été retrouvés de façon stoechiométrique. Ceci suggère que des intermédiaires ont pu être formés. Puisque ces intermédiaires n'ont pas été détectés, on peut supposer que ces derniers sont fortement adsorbés à la surface du photocatalyseur et ne se dégradent pas davantage.

6.9 CONCLUSION

L'utilisation d'un semiconducteur de TiO_2 , combiné avec une lumière UV adéquate, semble être une technique acceptable pour permettre la photocatalyse et ainsi détruire de faibles concentrations de PCE ou d'autres hydrocarbures chlorés. Certains intermédiaires semblent cependant se former et se lier fortement au photocatalyseur. Il faudrait être en mesure d'identifier ces intermédiaires afin de connaître les mécanismes réactionnels sous-jacents et évaluer dans un second temps la toxicité de ces substances pouvant s'y retrouver. Cette technologie est très intéressante et mérite toute notre attention.

Puisqu'il y a eu de nombreuses études sur la photocatalyse de produits organiques à l'aide de semiconducteurs, on retrouve plusieurs conditions expérimentales (type de réacteur, type de produits, etc.) qui varient d'un chercheur à l'autre. Il serait intéressant d'harmoniser les différents résultats expérimentaux en fonction des méthodes de photocatalyses utilisées afin de comparer les mêmes phénomènes.

Bien que les mécanismes ne soient pas encore totalement connus, la photocatalyse peut déjà trouver des applications immédiates dans le traitement d'eau. On a même proposé récemment un appareil de mesure du carbone organique total par cette technologie.

Enfin, au niveau des mes recherches, nous pensons que des études supplémentaires sur les phénomènes de relaxation pourraient apporter des

informations additionnelles afin d'élucider de façon plus adéquate le ou les mécanismes impliqués dans la photocatalyse du PCE dans l'eau.

7.0 RÉFÉRENCES

- 1) Howard P.H., Handbook of Environmental Fate and Exposure data for organics chemicals, Lewis Publishers, (1991).
- 2) The Merck Index, 11th ed., Rahway: Merck & co. inc., (1989).
- 2a) Wyckoff R.W.G., Crystal Structures, Vol. 1, 2nd edition, John Wiley & Sons, (1963).
- 3) Schwarzenbach R.P., Environ. Sci. Technol., **17**, p. 472-479, (1983).
- 4) Wilson J.T., Ground Water, **21**, p. 134-142 (1983).
- 5) Dilling W.L., Environ. Sci. Technol., **9**, p. 833-838, (1975).
- 6) Howard C.J., J. Chem. Phys., **65**, p. 4771-4777, (1976).
- 7) Singh H.B., Atmos. Environ., **15**, p. 601-612, (1981).
- 8) IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS: OVERALL EVALUATION OF CARCINOGENICITY, IARC monographs supplement 7, Geneve, (1987).
- 9) Tétrachloroéthylène, Répertoire toxicologique de la CSST, (1993).

Références (suite)

10) Sax, N.I., Dangerous properties of industrial materials, 8th ed., New York : Van Nostrand Reinhold Co., 1, (1992).

11) Wolkenstein Th., Progress in Surface Science, 6, No. 3, p.213-240, (1975).

11a) Pollock Yue, Vatten, 46, p. 45-47, (1990).

12) Finklea H.O., Journal of Chemical Education, 60, No.4, p. 325-327, (1983).

12a) Titanium dioxide, Degussa #56 Brochure, Degussa Canada Ltd, (1992).

13) Ollis, D.F., Environ. Sci. Technol., 19, No. 6, p. 480-484, (1985).

14) Matthews R. W., J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 80, p. 457-471, (1984).

15) Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H., Tanaka M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, p. 2015-2022, (1985).

16) Serpone N. Al-Ekabi H., Pellizetti E., Minero C., Fox M.A., Draper R.B., Langmuir, No. 5, p.250-255, (1989).

Références (suite)

17) Halmann M., Muszkat L., Raucher D., Bir L., J. Photochem. Photobiol. A:Chem., No. 65, p.409-417, (1992).

18) Hoffman R., Kormann C., Bahnemann D.W., Envir. Sci. Technol., No. 22 p. 798-806, (1988).

19) Schiavello M., Photocatalysis and Environment, p.351-360, (1988).

20) Wolkenstein Th., The Electronic Theory of Photocatalytic Reactions on Semiconductors, Pergamon, Oxford, (1963).

21) Lepore J., Thesis Ph. D., University of Calgary, (to be submitted).

22) Walling C. Acc. Chem. Res., No. 8, p.125 (1971).

23) Calvert J.G., Photochemistry, John Wiley Publ., New York, (1966).

24) Lamola A.A., Energy transfer and organic photochemistry, V. XIV, Interscience, New York, (1969).

25) Hallmann M., Solar Energy Materials and Solar Cells, **26**, p.1-16, (1992).

26) Ollis, J. Catal, **82**, p. 418-423, (1983).

Références (suite)

- 27) Tanaka K., Hisanga T., Tiharada K., *New J. Chem.*, No. 13, p.5, (1989).
- 28) Ollis, *J. Catal.*, **88**, p. 404-417, (1983).
- 29) Ollis, *J. Catal.*, **119**, p. 483-496, (1989).
- 30) Sabin F., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **63**, p. 99-106, (1992).
- 31) Glaze, *Environ. Sci. Tech.*, **27**, p. 177-184, (1993).
- 32) Tanaka, *J. Photochem. Biol. A, Chemistry*, 54 (1990), p. 113-118.
- 33) Al-Ekabi H., Nulite inc., Ontario, (1989).
- 34) Ollis, D. F., *Journal of catalysis*, V. **88**, p. 89-96 (1984).
- 35) Karlin D.K., *Progress in inorganic chemistry*, V. 41, John Wiley & Sons, Toronto, (1994).