N° d'ordre : 46-2011 Année 2011

Thèse de l'université de Lyon

présentée devant

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

pour obtenir le

DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Spécialité : CHIMIE / ENVIRONNEMENT

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE

soutenue publiquement le 25 mars 2011

par

Pierre-Alexandre BOURGEOIS

TEXTILE LUMINEUX EN FIBRES OPTIQUES POUR UNE APPLICATION PHOTOCATALYTIQUE EN PHASE GAZEUSE

Directrice de thèse : Chantal GUILLARD

Jury :

Mme Chantal GUILLARD	Directrice de thèse	Directrice de Recherche, Université de Lyon
M. Jean-Marie HERRMANN		Directeur de Recherche, Université de Lyon
Mme Sylvie LACOMBE	Rapporteur	Directrice de Recherche, Université de Pau
Mlle Laure PERUCHON		Chef de Projet, Brochier Technologies
M. Éric PUZENAT	Co-encadrant	Chargé de Recherche, Université de Lyon
M. Mohamed SARAKHA	Rapporteur	Professeur d'Université, Université Blaise Pascal Clermont Ferrand
M. Cédric BROCHIER	Membre invité	PDG de Brochier Technologies

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD — LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur L. Collet**
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J-F. Mornex
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur G. Annat
Vice-président du Conseil des Études et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. Simon
Secrétaire Général	M. G. Gay

COMPOSANTES SANTÉ

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. Etienne
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. Locher
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. Matillon
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DÉPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. Gieres
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. Fleury
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. Parrot
Département GEP	Directeur : M. N. Siauve
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. Akkouche
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. Goldman
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid
Département Physique	Directeur : Mme S. Fleck
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme le Professeur I. Daniel
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. Collignon
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. Guiderdoni
École Polytechnique Universitaire de Lyon 1	Directeur : M. P. Fournier
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. Coulet
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J-C. Augros
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. R. Bernard

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une ANR PRECODD (ANR-07-ECOT-009) avec deux partenaires, IRCELYON (Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement, UMR 5256) dirigé par Michel Lacroix et Brochier Technologies dirigé par Cédric Brochier.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance à Mme Chantal Guillard pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, ainsi qu'Éric Puzenat. Leurs soutiens et leurs remarques au long de ces trois années m'ont permis de mener à bien cette thèse.

Que Mme Sylvie Lacombe, Directrice de Recherche à l'université de Pau et M. Mohamed Sarakha, Professeur d'Université à l'université Blaise Pascale de Clermont-Ferrand, soient aussi remerciés pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Qu'il en soit de même pour Jean-Marie Herrmann, Directeur de Recherche à l'université de Lyon 1, pour avoir accepté de présider mon jury.

Je tiens à remercier particulièrement l'entreprise Brochier Technologies. L'ensemble du personnel de cette PME lyonnaise était impliqué dans le projet. Merci à Laure Péruchon, Delphine Chevalier, Emmanuel Deflin et Cédric Brochier pour les discussions sur le monde textile qui est parfois bien éloigné du monde de la chimie. Nous avons fini par nous comprendre mutuellement. La chimie et le textile sont maintenant faits pour s'entendre.

Je tiens à joindre à ces remerciements l'ensemble du personnel du laboratoire de l'IRCELYON et plus particulièrement l'équipe AIR à laquelle j'étais lié. J'aimerais notamment mettre en avant quatre personnes qui ont à leur manière apportées beaucoup à ce travail, Mme France Simonet pour les nombreuses séances en MEBE, Mme Noëlle Cristin et Mme Pascale Mascunan pour les analyses élémentaires et M. Frédéric Dappozze pour l'aide technique au laboratoire.

Mes remerciements s'adressent également aux étudiants croisés au cours de ces trois années et avec lesquels nous avons partagé plus qu'un bureau : Jana, Hoaï, David, Daniel, Laurent, Stéphanie, Julie, Adrien, Diala et la famille Rodriguez : Julien et Caroline.

Un grand merci aux collègues devenus amis pour les discussions multiples sur le rôle du toïtoï, du Péloponnèse, de la gastronomie japonaise et de la musique de la Route du Rock sur la politique internationale. Merci donc à Aurélie, Kevin et Christos. Nous risquons de nous revoir…

Un salut aux anciens, Nico (pour le bec de Jazz), Viva (pour la vie sur les toits), Guitoon (pour plein de choses), Stef et Mat (pour la musique), Pio et Douds (pour le ski dans le Jura) et Marco (pour le sport et la piscine dans la Drôme). Vous m'avez écouté et encouragé en essayant de comprendre ce que je faisais. Chapeau ! Un grand merci à ma famille : Joël, Élisabeth, Laëtitia, Nathou, Fred et Cécilia pour être toujours là.

Je ne saurais oublier Marion en espérant encore de belles années devant nous.

Chapitre 1 Étude bibliographique 11

1. La pollution de l'air 11
   1.1 Présentation générale de la pollution de l'air 11
   1.2 Les composés organiques volatils 12
      1.2.1 Définition 12
      1.2.2 Classement des COV 13
   1.3 La pollution intérieure et extérieure par les COV 13
      1.3.1 Sources des COV 13
      1.3.2 Toxicité des COV 16
2. Les méthodes de réduction des COV 18
   2.1 Les méthodes récupératives 18
   2.2 Les méthodes destructives 19
3. La photocatalyse hétérogène 22
   3.1 Introduction 22
   3.2 Principe 22
   3.3 Les paramètres de la photocatalyse 24
   3.4 Le TiO_2 25
      3.4.1 Les différentes structures 25
      3.4.2 Le TiO_2 supporté 26
      3.4.3 Méthode de préparation 26
      3.4.4 Influence du support de photocatalyseur 28
4. Tissu et fibres optiques 30
   4.1 Les fibres optiques 30
      4.1.1 Définition 30
      4.1.2 Les différentes fibres 30
      4.1.3 Principe 31
      4.1.4 Domaines d'utilisation des fibres optiques 33
   4.2 Le tissu 36
      4.2.1 Les fibres textiles 36
      4.2.2 Nomenclature du textile 36
      4.2.3 Tissage textile 37
      4.2.4 Armures 38
   4.3 Le textile lumineux 39
      4.3.1 La microtexturation 40
      4.3.2 La micro texturation de Brochier Technologies 44
   4.4 Le dépôt de TiO_2 sur fibres textiles et fibres optiques 45
      4.4.1 Le dépôt de TiO_2 sur fibre textile 45
      4.4.2 Le dépôt de TiO_2 sur fibre optique 46

5. Systèmes photocatalytiques de dépollution des COV de l'air intérieur 47
5.1 Systèmes passifs 47
5.2 Systèmes dynamiques 48
5.2.1 Réacteur à l'échelle du laboratoire 48
5.2.2 Réacteurs à l'échelle industrielle 53
Conclusion de l'étude bibliographique 57

Chapitre 2 Partie expérimentale 59

1. Nature des polluants gazeux 59
2. Le textile lumineux 59
2.1 Le textile 59
2.2 Le textile lumineux 60
3. Le dépôt de TiO_2 62
3.1 La méthode dip-coating 62
3.2 La méthode Photocal 62
3.3 La méthode Fibroline 62
3.4 La méthode Schappe 63
4. Dispositif expérimental 63
4.1 Conception du nouveau réacteur 63
4.2 Génération de polluant 64
4.3 Dispositif d'irradiation 65
4.4 Montage expérimental 67
4.5 Protocole expérimental 67
5. Caractérisation du textile lumineux 68
5.1 Mesures d'irradiance 68
5.1.1 Spectromètre CCD 68
5.1.2 Radiomètre 68
5.2 Microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) 69
5.3 Spectroscopie Raman 69
5.4 Spectroscopie d'absorption atomique 69
5.5 Adhérence 69
6. Technique d'analyse 70
6.1 Spectromètre photoacoustique 70
6.2 Chromatographie en phase gazeuse (GC) 71

Chapitre 3 Caractérisation 73

1. Caractérisation de la structure du textile 73
1.1 La structure du textile traditionnel 73
1.2 La structure du textile lumineux à base de fibres optiques 73
1.2.1 Présentation de l'échantillon 73
1.2.2 Analyse de la surface à l'échelle microscopique 74
1.2.3 Paramètre du textile 75
2. Caractérisation du dépôt de photocatalyseur 79
2.1 Analyse du dépôt de TiO_2 79
2.1.1 Analyse de la texture du dépôt 79
2.1.2 La localisation du TiO_2 81
2.1.3 Adhérence du photocatalyseur sur le textile 86
2.2 Paramètre du textile 88
2.2.1 Influence de la structure du textile 88
2.2.2 Influence de la nature des fils textiles 91
2.3 Paramètre du dépôt 92
2.3.1 Influence de la méthode de dépôt 92
2.3.2 Influence de la quantité de TiO_2 94
3. Caractérisation lumineuse 97
3.1 Microscopie optique 97
3.2 Bilan de lumière dans un textile lumineux 100
3.2.1 1ère Méthode : mesure spectrale 100
3.2.2 2ème Méthode : mesure d'irradiance à la surface du textile 102
3.3 Modélisation de la sortie de lumière 106
3.3.1 Réalisation des images 106
3.3.2 Traitement des images 107
3.3.3 Mise en équation 109
3.4 Mesure d'irradiance pour un tissu avec un dépôt de TiO_2 112
3.5 Influence du textile 114
3.5.1 Influence du nombre de fibres optiques 114
3.5.2 Influence de la nature des fils textiles 115
3.5.3 Influence de la forme de l'armure 117
3.5.4 Influence de la couleur de l'échantillon 119
3.6 Influence du dépôt de TiO_2 120
3.6.1 Influence de la méthode de dépôt 120
3.6.2 Influence de la quantité de TiO_2 121
3.7 Étude du vieillissement 123
3.7.1 Vieillissement du textile : fibre optique sans TiO_2 123
3.7.2 Vieillissement du textile : fibre optique avec TiO_2 125

Conclusion de la caractérisation 129

Chapitre 4 Étude du réacteur 131

1. Modélisation du réacteur 131
   1.1 Le doigt de gant 131
   1.2 Le réacteur 133
   1.3 Le textile dans le réacteur 134
2. Calcul du temps de remplissage du réacteur 137

Chapitre 5 Dégradation photocatalytique en phase gazeuse 139

1. Principe de la mesure de l'activité photocatalytique 139
2. Dégradation photocatalytique de deux polluants modèles : le formaldéhyde et le toluène 140
   2.1 Caractérisation du régime du réacteur 140
   2.2 Influence des paramètres du textile sur la dégradation photocatalytique 141
      2.2.1 Variation du nombre de fibres optiques par centimètre 141
      2.2.2 Influence de la nature des fils textiles 145
      2.2.3 Influence du motif de l'armure 147
   2.3 Variation des paramètres du dépôt 150
      2.3.1 Influence de la méthode de dépôt 150
      2.3.2 Influence de la quantité de TiO_2 152
   2.4 Variation des paramètres expérimentaux 153
      2.4.1 Influence de l'éclairement incident 153
      2.4.2 Influence de la température du réacteur 162
      2.4.3 Influence du vieillissement 162
      2.4.4 Influence de la présence de liant 166

Conclusions générales 169

Bibliographie 173

Abréviations 187

Chapitre 1 Étude bibliographique

1. La pollution de l'air

1.1 Présentation générale de la pollution de l'air

La dégradation de la qualité de l'air, à l'exception de quelques phénomènes naturels (éruptions volcaniques, feux de forêt, processus de fermentation, etc.), est le résultat des activités humaines qui peuvent être de sources variées. Suivant l'état de dégradation de la qualité de l'air, des risques pour la santé des êtres vivants peuvent apparaître.

Les polluants de l'air extérieur, provenant principalement des rejets des industries et du transport peuvent être classés en cinq grandes familles : la première famille répertorie les substances responsables de l'acidification, de l'eutrophisation ou de la pollution photochimique (SO_2, NOx, NH_3, Composés Organiques Volatils Non Méthanique (COVNM), CO), la deuxième comprend les substances responsables de l'effet de serre (CO_2, CH_4…), la troisième englobe les métaux lourds (As, Pb, Hg), la quatrième se compose des polluants organiques persistants (PCB, HAP…) et enfin la cinquième regroupe les particules en suspension (PM_{10}, $PM_{2,5}$ et $PM_{1,0}$). Tous ces polluants participent à la détérioration de la qualité de l'air[1].

De plus, l'air intérieur des milieux confinés (logement, bureau, transport…) est un mélange de polluants moléculaires, bactériens, particulaires et viraux qui proviennent de sources très diversifiées d'origines naturelles ou anthropiques. Les concentrations de ces contaminants varient fortement dans le temps, de même que dans l'espace[2] et peuvent s'avérer plus élevées à l'intérieur qu'à l'extérieur des bâtiments[3, 4]. Les composés chimiques présents à l'intérieur proviennent de deux sources majeures que sont, premièrement, l'infiltration de l'air extérieur et, deuxièmement, des émissions directes de l'environnement intérieur. Ce phénomène est amplifié par l'utilisation croissante de matériaux synthétiques et de produits chimiques à usage domestique. Les différentes mesures d'économie d'énergie (réduction de la ventilation, isolation thermique) ont également contribué au confinement des polluants dans les locaux[5]. L'homme passe une grande partie de sa vie, de 70 % à 90 % en moyenne, dans des milieux confinés ce qui implique qu'il soit en contact quasi permanent avec des polluants.

Les polluants de l'air intérieur sont listés dans le tableau 1.1 et regroupés en quatre grandes catégories : les polluants chimiques, les polluants biologiques, les particules et le gaz radioactif. Pour chaque composé, des origines possibles sont présentées.

Tableau 1.1 : les polluants de l'air intérieur les plus courants et leurs origines[6]

Type de polluants	Origines possibles
Polluants chimiques	
COV (composés organiques volatils)	matériaux de construction ou de décoration, mobilier, produit d'entretien, cuisson, fumée de tabac
CO (monoxyde de carbone)	appareil de chauffage et de production d'eau chaude par combustion, mal réglés ou peu performants, fumée de tabac
NOx (oxydes d'azote)	combustion diverse (gazinière, chauffe-eau gaz, chauffage au bois…)
SO_2 (dioxyde de soufre)	combustion du charbon, du fioul
Pesticides	produits de traitement du bois, des plantes et des animaux domestiques, insecticides…
Polluants biologiques	
Agents infectieux	
Légionelles	prolifération dans les réseaux d'eau chaude, système de climatisation, humidificateur, brumisateur…
Toxines bactériennes	animaux domestiques
Allergènes	
Moisissures	les moisissures prolifèrent dans les milieux humides, chauds et mal aérés
Acariens	les acariens prolifèrent dans les poussières, la literie, les tissus, les moquettes…
Particules, fibres	
Particules	air extérieur (pollens, gaz d'échappement, fumées diverses…), fumée de tabac, chauffage…
Fibres	laines minérales, végétales ou animales pour l'isolation, amiante, textiles…
Gaz radioactif	
Radon	émanations des sous-sols granitiques et volcaniques et de certains matériaux de construction

Parmi cette liste, nous avons sélectionné les COV auxquels nous allons nous intéresser plus particulièrement dans le cadre de cette étude, car ce sont des composés qui ont la capacité de s'évaporer à température ambiante et de diffuser dans l'air devenant des polluants chimiques.

1.2 Les composés organiques volatils

1.2.1 Définition

Les composés organiques volatils (COV) sont des polluants fréquemment rencontrés dans l'air. La directive européenne 1999/13/CE (Article 2, Alinéa 16)[7] donne la définition

réglementaire des COV. Il s'agit de composés (à l'exclusion du méthane) contenant du carbone et un ou plusieurs éléments suivants : l'hydrogène, les halogènes, l'oxygène, le soufre, le phosphore ou l'azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates, présents dans les conditions de fonctionnement à l'état de gaz ou de vapeur.

Cette définition a été complétée par l'alinéa 17 dans la directive européenne 1999/13/CE sur les émissions de COV. Les COV sont alors définis comme tous composés organiques ayant une pression de vapeur supérieure ou égale à 0,01 kPa à 293,15 K ou ayant une volatilité équivalente dans les conditions particulières de leur utilisation.

1.2.2 Classement des COV

Les COV ont des propriétés, des origines, des usages et des effets très différents d'où une classification en trois principales catégories :

- les hydrocarbures aliphatiques (HC), aromatiques et aromatiques polycycliques (HAP),
- les composés oxygénés (alcools, aldéhydes, acides carboxyliques, esters),
- les composés halogénés (chlorofluorocarbone (CFC), dioxines, etc.)

1.3 La pollution intérieure et extérieure par les COV

1.3.1 Sources des COV

La pollution extérieure en COV au niveau mondial vient majoritairement des rejets gazeux naturels (comme la forêt)[8]. Dans les milieux industrialisés en revanche, les sources naturelles ne sont plus majoritaires et les COV se répartissent selon les pourcentages suivants : 30 % d'origine industrielle[9], 25 % d'origine résidentielle et 22 % issus des transports[10].

Pour l'air intérieur, la pollution aux COV provient de multiples sources dont la première est la migration des polluants de l'extérieur vers l'intérieur et la seconde vient de l'émission de polluants émis par les activités humaines.

De nombreuses activités courantes constituent des sources de composés organiques volatils : la cuisson des aliments, le nettoyage, l'entretien, le bricolage. Elles correspondent à des productions instantanées de COV qui disparaissent plus ou moins rapidement en fonction du mode de ventilation et de leur interaction mutuelle et avec les matériaux.

Les composés organiques volatils sont également présents dans de nombreux produits d'usage courant[11] comme les produits d'entretien (nettoyants ménagers, détachants, cires, dégraissants, essences, alcool à brûler, décapant, aérosol…), les désodorisants (désodorisant d'atmosphère, blocs WC…), les produits d'hygiène corporelle (lotions, déodorants, parfums…), mais aussi les produits de bricolage (solvants, peinture, vernis, colles…).

La figure 1.1 résume les différentes activités et les différents produits qui peuvent conduire à l'émission de COV dans une maison.

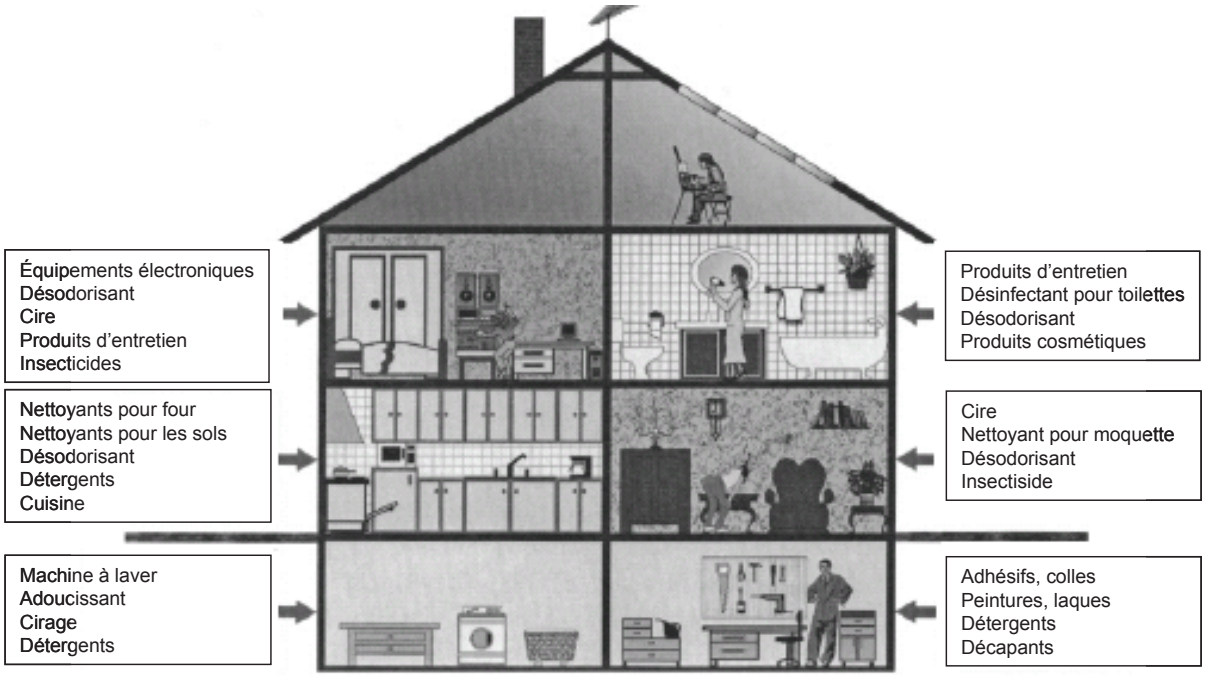


Figure 1.1 : activités humaines typiques et produits utilisés dans les habitations conduisant à l'émission de COV (d'après Salthammer[11])

Des études dans différents pays (France, Royaume-Uni, Finlande, Japon, États-Unis, Corée) ont permis de répertorier les COV que l'on peut retrouver à l'intérieur des bâtiments. Les études portent toutes sur un panel d'habitations choisies pour représenter au mieux les pollutions présentes dans différents types d'habitations (ancien, neuf, maison individuelle, appartement…)[12-18]. Deux études en France (Strasbourg) et au Royaume-Uni (Birmingham) portent sur la pollution à l'échelle de la ville. Les auteurs ont observé l'impact de la pollution extérieure sur la qualité de l'air intérieur[13, 18]. Ils ont mis en relation l'influence de la pollution extérieure sur l'évolution de la pollution intérieure et ont étudié les paramètres qui font varier ces concentrations (météorologie, pollution extérieure…). Le tableau 1.2 donne un exemple comparatif des concentrations de quelques composés organiques volatils (COV), à l'intérieur et à l'extérieur, moyennées sur 12 habitations pour Kim *et al.*[18] (Birmingham, UK) et 16 habitations pour Marchand *et al.*[13] (Strasbourg, FR).

Tableau 1.2 : comparaison des concentrations de quelques COV à l'intérieur et à l'extérieur de 12 et 16 maisons (d'après Marchand et Kim)

Polluant	Air intérieur		Air extérieur		Ratio I/E	référence
	moyenne ($\mu g.m^{-3}$)	écart type ($\mu g.m^{-3}$)	moyenne ($\mu g.m^{-3}$)	écart type ($\mu g.m^{-3}$)		
formaldéhyde	35,7	19,4	4,3	3	8,3	Kim
acétaldéhyde	18,1	18,2	2,3	2,6	7,9	Kim
toluène	38,4	21,7	15,1	12,7	2,5	Marchand
benzène	13,9	13,8	7,3	6	1,9	Marchand

Kirchner *et al.*[19] ont réalisé une analyse de COV sur un panel de 523 habitations réparties dans toute la France qui rend compte de la pollution à l'échelle d'un pays. L'étude porte sur le suivi de la centration de 20 COV à l'intérieur et à l'extérieur des bâtiments qui confirme que l'air intérieur est généralement plus pollué que celui de l'extérieur (figure 1.2)

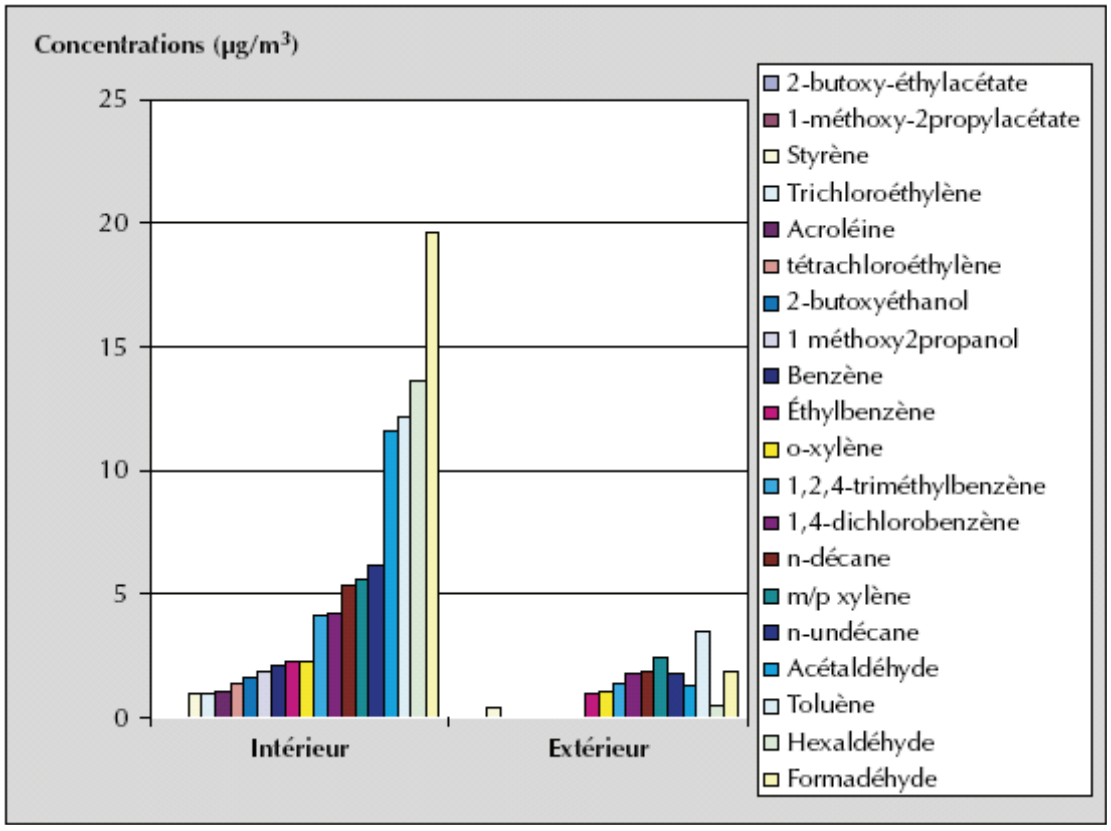


Figure 1.2 : moyenne sur 523 mesures de concentration de 20 COV à l'intérieur et à l'extérieur des bâtiments (d'après Kirchner)

Du fait de l'omniprésence des COV et à des concentrations significatives dans les milieux confinés, la majeure partie d'entre nous se retrouve en quasi permanence au contact de COV ce qui peut causer des problèmes de santé.

1.3.2 Toxicité des COV

Le contact avec des polluants entraîne toute une gamme d'effets, de nature et de gravités différentes, sur la santé et sur le confort des occupants[20]. On distingue deux grandes catégories d'effets[21] :

- les risques graves à long terme dont l'estimation reste parfois controversée (effets cardio-vasculaires, cancérigènes)
- les effets cliniques ou symptomatiques à court ou moyen terme (allergies, réaction de gêne ou d'inconfort, syndrome des bâtiments malsains)

Des études toxicologiques[22-24] ont montré la nocivité des COV pour l'homme[25] et l'animal[26] qui en présence de polluants sont sujets à des irritations des yeux et du nez[22], à des lésions[27], ou aux cancers[28].

Pour limiter les risques sanitaires, la législation est devenue plus contraignante. Les principales organisations concernées par la santé comme l'Agence International de la Recherche contre le Cancer (AIRC) ont classifié les polluants en fonction de leurs effets sur la santé à partir d'études sur les animaux et d'études épidémiologiques humaines antérieures. Dans le tableau 1.3 est présentée la classification des polluants en fonction de leurs effets cancérigènes avec leur dénombrement et quelques exemples.

Tableau 1.3 : classification des agents par l'AIRC[29]

Groupe	Effet	Nombre	Exemples
groupe 1	cancérigène pour les humains	107	benzène, formaldéhyde…
groupe 2A	probablement cancérigène	58	p-crésol…
groupe 2B	possiblement cancérigène	249	acétaldéhyde, dichlorobenzène…
groupe 3	pas classé comme cancérigène	512	toluène, phénol…
groupe 4	pas cancérigène	1	Caprolactame

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a émis un rapport en 2000 listant plus de 500 COV différents. De cette liste, nous avons sélectionné 10 COV qui avaient un intérêt particulier, car ce sont les polluants typiques de l'air intérieur et des produits de dégradation que nous allons étudier dans notre étude et dont une présentation est faite dans le tableau 1.4. Chaque polluant est présenté avec sa valeur limite d'exposition (VLE), ces effets sur la santé et son groupe relié aux effets cancérigènes (présenté dans le tableau 1.3)

Tableau 1.4 : liste des principaux COV avec la concentration limite, la toxicité et leurs références

Nom	CAS	Valeur limite ($\mu g/m^3$)	Effets sur la santé	Groupe	Références
Acétaldéhyde	75-07-0	200	irritation des yeux	2B	30, 31
Benzaldéhyde	100-52-7	150	maladie respiratoire	ND	32
Benzène	71-43-2	60	anémie, leucémie	1	33-35
Chloroforme	67-66-3	1	effet sur le foie, les reins et le système nerveux central	2B	36
1,4-dichlorobenzène	106-46-7	120	irritation de la gorge	2B	37
Formaldéhyde	50-00-0	60	problème respiratoire, irritation des yeux	1	27, 38, 39
O-crésol	95-48-7	600	effet neurologique	2B	40
P-crésol	106-44-5	600	effet neurologique	2A	40
Phénol	108-95-2	200	tremblement	3	40
Toluène	108-88-3	260	effet neurologique, nausée	3	26, 34, 41

Cette étude a prouvé que la pollution dans les milieux confinés entraîne des problèmes de santé publique. Pour éliminer cette pollution, il existe différents procédés de traitement des COV.

2. Les méthodes de réduction des COV

Dans le but de réduire les émissions de COV, il est possible d'agir à la source en évitant toute production de polluant, en réduisant la consommation des solvants ou en substituant les produits polluants par des produits peu ou pas nocifs par exemple. Ces techniques sont dites primaires. Il est aussi possible d'agir après la formation des polluants : on parle alors de techniques secondaires. Les techniques secondaires présentent deux voies possibles : la première voie utilise une technique récupérative qui sépare le polluant de la phase gazeuse. On trouve les techniques d'adsorption, d'absorption, de condensation ou encore de filtration membranaire. La deuxième voie utilise une technique destructive qui dégrade le polluant. Cette voie regroupe les techniques d'oxydation thermique, d'oxydation catalytique, de traitement biologique, de plasma, d'ozonation ou encore de la photocatalyse.

Dans la figure 1.3, un panorama des techniques secondaires est présenté.

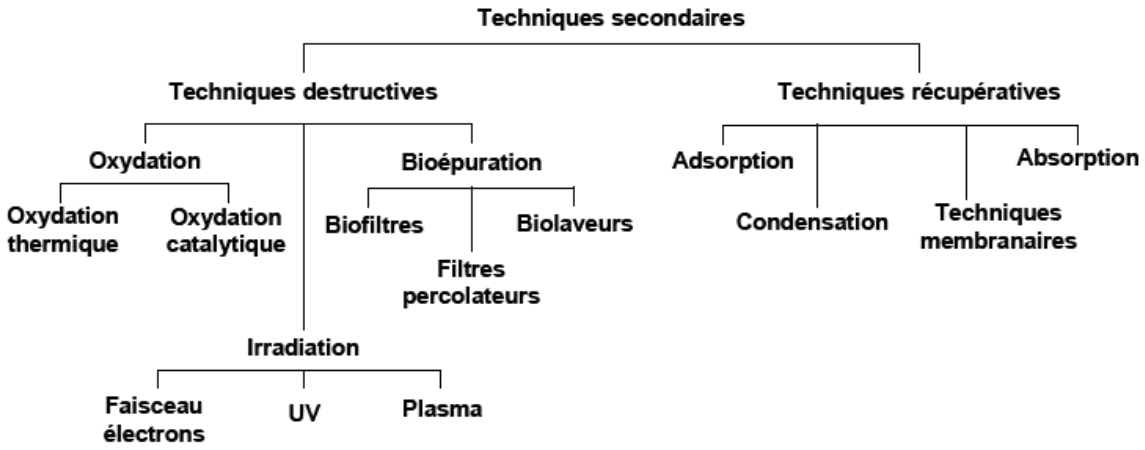


Figure 1.3 : panorama des techniques secondaires

2.1 Les méthodes récupératives

L'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbant) de fixer sur leur surface certains gaz (adsorbat). Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique donc elles sont faibles et réversibles. On parle alors de physisorption. Dans les applications industrielles, l'adsorbant choisi est souvent constitué de charbons actifs ou de zéolithes, car ce sont des matériaux poreux dont la surface spécifique importante permet l'adsorption d'une large gamme de composés[42, 43]. C'est un procédé facile à mettre en œuvre. Le principal inconvénient venant de la régénération nécessaire de l'adsorbant lorsqu'il est saturé. La technique de l'adsorption est souvent couplée à d'autres procédés (la photocatalyse par exemple) pour permettre une élimination totale des polluants.

L'absorption correspond au lavage du gaz par une solution liquide, souvent aqueuse. Cette opération permet de transférer les polluants (COV) de la phase gaz vers la phase liquide. L'absorption repose sur l'équilibre physique qui existe lorsqu'on met en contact une phase gazeuse contenant une substance donnée et une phase liquide dans laquelle cette substance est soluble. Dans le cas précis des COV, le liquide est un solvant qui nécessite des conditions pour optimiser l'absorption comme une faible viscosité, une haute capacité d'absorption, et une faible vapeur saturante[44, 45]. C'est un procédé peu utilisé avec les COV du fait de la faible solubilité de ces polluants en phase liquide.

La condensation consiste à faire passer le polluant (COV) de la phase gazeuse à la phase liquide ou solide en abaissant la température, de façon à séparer le polluant du gaz porteur. Cette technique repose sur un principe simple qui découle de l'équilibre liquide et vapeur d'un mélange air/polluant. La pression de vapeur saturante du polluant à l'équilibre diminue quand la température diminue. Par exemple, le flux d'air pollué en COV peut être refroidi par un flux d'azote. Ce flux d'azote permet d'atteindre des températures comprises entre -70 °C et -150 °C. L'azote, en passant de la phase liquide à la phase gaz, nécessite une grande quantité d'énergie calorifique qui nous permet de condenser les COV contenus dans l'air[46, 47]. Cette technique est très efficace (99 %), mais elle représente un coût non négligeable pour atteindre les températures très faibles.

La filtration membranaire est un procédé de séparation qui met en œuvre une membrane semi-perméable permettant sous l'action d'une force motrice (généralement une différence de pression), l'arrêt ou le passage sélectif d'une substance donnée entre les deux zones qu'elle sépare[48]. Le potentiel de transfert est fonction de la différence de pressions partielles de part et d'autre de la membrane. Si on exerce, d'une part, une surpression du côté de l'alimentation (côté rétentat) et, d'autre part, une dépression du côté de la collecte (côté perméat), on parle alors de perméation gazeuse. En revanche, si seule une dépression du côté du perméat est provoquée, on parle de pervaporation. Le procédé membranaire est sélectif ce qui limite les applications pour les flux de gaz à traiter dont la nature et la quantité de polluants varient au cours du temps.

2.2 Les méthodes destructives

Pour les systèmes de traitement d'air destructifs, il existe différentes techniques d'élimination des COV.

La biofiltration consiste à dégrader les polluants par des micro-organismes (essentiellement des bactéries) auxquels ils servent d'éléments nutritifs en présence d'oxygène. La croissance et l'activité métabolique des micro-organismes dépendent de la présence, dans le milieu, de ces éléments nutritifs (carbone, azote, phosphore, soufre...), mais aussi du degré d'humidité, du pH et de la température (entre 20 °C et 40 °C). La dégradation des polluants s'effectue toujours en deux étapes : d'abord absorption du COV

dans la phase aqueuse, puis oxydation par les micro-organismes. Tout l'art de cette technique réside dans le choix de la souche microbienne la plus active pour détruire le COV à traiter et dans la conduite de l'installation pour éviter certains phénomènes nuisibles (compétition entre micro-organismes ou entre COV menant à une dégradation partielle, apparition de métabolites inhibiteurs). Trois types de procédés sont disponibles : les biofiltres (phase aqueuse statique, biomasse fixée), les filtres percolateurs (phase aqueuse mobile, biomasse fixée) et les biolaveurs (phase aqueuse mobile, biomasse libre)[49]. Cette technique est contraignante pour garantir la survie des micro-organismes utilisés, car la concentration doit être constante en polluant et la température contrôlée.

L'oxydation thermique, appelée également incinération, consiste à porter les effluents gazeux à une température suffisamment élevée pour que la réaction d'oxydation par l'oxygène de l'air se produise. La réaction se produit si les gaz atteignent des températures entre 600 et 800 °C. Les performances de cette technique sont liées à trois caractéristiques : la température, la gestion de la turbulence et le temps de séjour du polluant dans la chambre de combustion. Tous les COV peuvent être incinérés. Cependant, la présence de composés halogénés peut entraîner la formation de produits agressifs (acides) et toxiques (dioxines) qui nécessite d'apporter un soin particulier au choix des matériaux ainsi que d'installer un traitement des fumées supplémentaires[50, 51]. C'est la technique la plus utilisée actuellement pour les effluents industriels.

L'oxydation catalytique suit le même procédé que l'oxydation thermique, mais l'ajout d'un catalyseur au niveau de la chambre de combustion permet d'opérer à une température plus faible, entre 200 °C et 500 °C. Le système est moins gourmand en matière d'apports énergétiques et il peut être autotherme à de plus faibles concentrations. Le catalyseur pouvant subir un empoisonnement, cette possibilité limite son application au monde industriel.

Le procédé plasma utilise une haute tension alternative entre deux électrodes pour former un plasma qui va engendrer la formation d'espèces oxygénées réactives. Ces espèces radicalaires réagissent avec les polluants et permettent de les oxyder. Il apparaît aussi un couplage plasma/catalyse pour augmenter les capacités de dégradation du système[52, 53]. Le plasma est une technique très récente qui demande encore des améliorations avant de pouvoir concurrencer les autres techniques.

L'ozonation est un système consistant à produire de l'ozone en utilisant différentes méthodes : ioniseur, précipitation électrostatique, plasma ou lampe UVC. L'ozone produit réagit avec l'oxygène de l'air pour former des radicaux qui vont permettre d'oxyder les polluants[54]. La quantité d'ozone produite doit être ajustée afin que l'ozone ne s'échappe pas dans la pièce pouvant produire une pollution qui engendre des irritations chez l'homme.

La photocatalyse est une technique d'oxydation des polluants. Le principe consiste à favoriser la rencontre de trois composés polluant/catalyseur/UV. Le photocatalyseur éclairé

par une source UV est activé et forme un exciton qui est capable de migrer en surface pour former des radicaux avec des espèces adsorbées qui engendreront des réactions d'oxydoréduction permettant la minéralisation des polluants. Cette méthode sera vue plus en détail dans le paragraphe suivant.

Chaque technique est utilisable dans un domaine particulier de débit et de concentration. Ces domaines sont illustrés dans la figure 1.4.

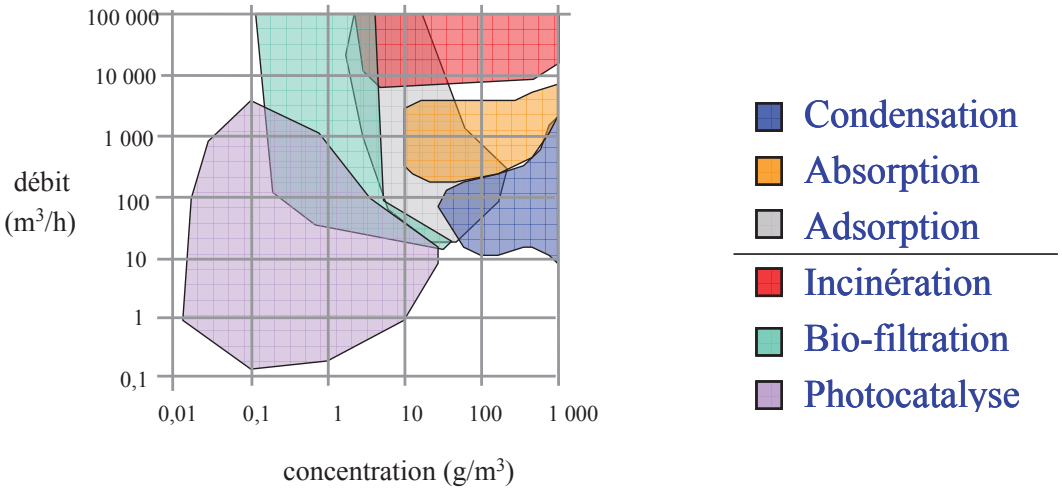


Figure 1.4 : domaine d'application des différentes méthodes de diminution des COV (Le Cloirec, 1998 ; Bailleux, 1999)[55]

La photocatalyse présente un avantage pour le traitement d'air, car elle est capable de traiter des flux à faibles concentrations et à faibles débits, là où les techniques concurrentes se révèlent inopérantes ou trop coûteuses.

3. La photocatalyse hétérogène

3.1 Introduction

La photocatalyse hétérogène est définie par l'IUPAC comme une réaction catalytique qui utilise l'absorption de la lumière par le catalyseur ou le substrat pour activer sa réaction[56].

$$\text{Réactif(s)} + \text{Catalyseur} \xrightarrow{h\nu} \text{Produit(s)} + \text{Catalyseur} \qquad \textbf{Équation 1.1}$$

La définition de l'IUPAC a été complétée, car la photocatalyse ne peut pas être décrite seulement comme une réaction de catalyse provoquée par la lumière, mais comme l'accélération de la photoréaction par la présence du photocatalyseur[57].

Comme pour la catalyse hétérogène classique, le processus complet de photocatalyse hétérogène peut être décomposé en cinq étapes indépendantes[58] :

1) Transfert du ou des réactants de la phase fluide vers la surface
2) Adsorption d'au moins un réactif
3) Réaction en phase adsorbée
4) Désorption du ou des produits
5) Migration des produits de la région de surface dans la phase fluide

C'est lors de l'étape 3 en phase adsorbée que la réaction de photocatalyse a lieu.

3.2 Principe

Les matériaux employés en photocatalyse sont des semi-conducteurs à large bande interdite, bien souvent des oxydes ou des sulfures (TiO_2, ZnO, CeO_2, CdS, ZnS…). Plusieurs études ont été faites pour comparer l'efficacité de ces différents semi-conducteurs[59-61]. Il en ressort que c'est le dioxyde de titane qui possède la meilleure activité. Du fait de son activité et de sa forte utilisation pour les applications industrielles, le TiO_2 sera pris comme exemple dans la suite de l'étude.

Quand un semi-conducteur (ici le TiO_2) est irradié avec un rayonnement lumineux[62], ce semi-conducteur est apte à passer à un niveau excité si l'énergie du rayonnement incident est égale ou supérieure à l'énergie de sa bande interdite. Dans ce cas, un électron de la bande de valence est promu dans la bande de conduction. On forme alors une paire électron/trou (e^- / h^+) appelée également exciton (équation 1.2).

$$SC \xrightarrow{h\nu} SC + h^+_{BV} + e^-_{BC} \qquad \textbf{Équation 1.2}$$

La paire électron/trou formée se déplace dans la particule de TiO_2 et peut alors engendrer deux phénomènes. Le premier phénomène est la recombinaison de la paire électron/trou (équation 1.3) où le TiO_2 revient à sa forme initiale non excitée, cette réaction peut être accompagnée d'un dégagement d'énergie (rayonnement, chaleur) noté E. Le deuxième phénomène se déroule dans l'environnement de la surface du catalyseur où l'électron et le trou réagissent avec des espèces adsorbées pour former des radicaux (équation 1.4 et équation 1.5).

$$TiO_2\left(e^- + h^+\right) \rightarrow TiO_2 + E \qquad \textbf{Équation 1.3}$$

$$D_{ads} + h^+ \rightarrow D_{ads}^{\bullet +} \qquad \textbf{Équation 1.4}$$

$$A_{ads} + e^- \rightarrow A_{ads}^{\bullet -} \qquad \textbf{Équation 1.5}$$

La formation des radicaux dépend des espèces réactives adsorbées. Dans les réactions de photocatalyse, les principales espèces réactives sont :

- Le radical hydroxyle $HO^\bullet$ est formé avec le groupement OH^- ou H_2O suivant l'équation suivante : $OH^- + h^+ \rightarrow OH^\bullet$ ou $H_2O + h^+ \rightarrow HO^\bullet + H^+$
- Le radical superoxyde $O_2^{\bullet -}$ est formé à partir de l'oxygène suivant l'équation suivante : $O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -}$
- Le radical hydroperoxyle $HOO^\bullet$ est formé à partir du radical superoxyde suivant l'équation suivante : $O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$
- L'oxygène singulet O_2^1 est formé également à partir du radical superoxyde suivant l'équation suivante : $O_2^{\bullet -} + h^+ \rightarrow O_2^1$

Les radicaux réagissent ensuite avec les molécules organiques permettant ainsi de les dégrader. Le principe de la photocatalyse avec le TiO_2 est illustré dans la figure 1.5.

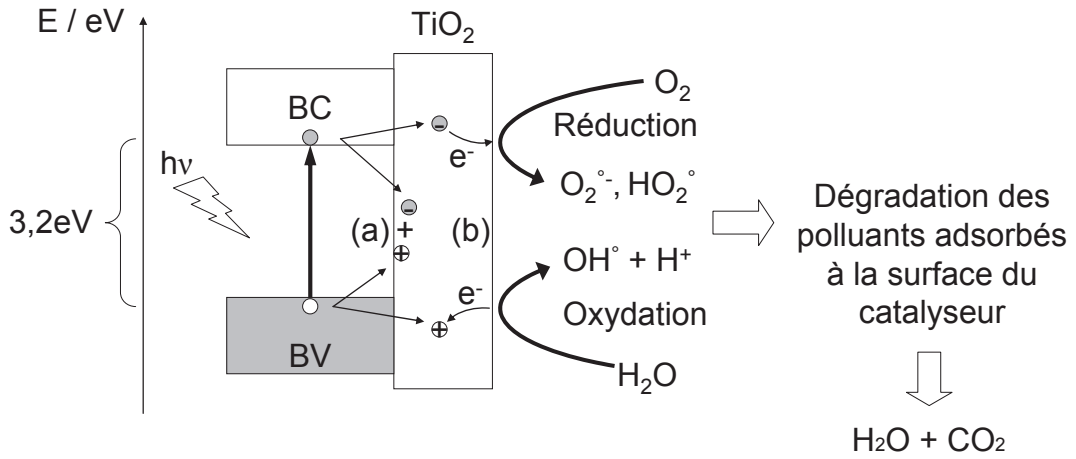


Figure 1.5 : processus photo-induits dans une particule de TiO_2 : (a) recombinaison de la paire électron/trou et (b) réactions d'oxydoréductions

3.3 Les paramètres de la photocatalyse

Le procédé photocatalytique dépend de plusieurs paramètres. L'amélioration de chaque paramètre permet d'optimiser le processus photocatalytique[58]. Les principaux paramètres régissant la vitesse de la réaction sont présentés et détaillés ci-dessous.

- La longueur d'onde

Pour activer un semi-conducteur, la longueur d'onde du rayonnement incident doit être supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite, ce qui permettra le transfert de l'électron de la bande de valence vers la bande de conduction[58]. Dans le cas particulier du TiO_2 anatase ayant une énergie de bande de 3,2 eV, une longueur d'onde inférieure ou égale à 388 nm est nécessaire pour l'activation de ce photocatalyseur (équation 1.6).

$$\lambda \leq \frac{h \cdot c}{E} \approx 388 \text{ nm} \qquad \textbf{Équation 1.6}$$

Avec λ la longueur d'onde ; h la constante de Planck ; c la célérité de la lumière et E l'énergie du photon.

- La concentration en polluant

La vitesse de photodégradation (r) est proportionnelle au taux de recouvrement du polluant sur les sites actifs du catalyseur (θ) (équation 1.7).

$$r = k_{deg} \cdot \theta \text{ avec } \theta = \frac{K_{LH} \cdot C}{1 + K_{LH} \cdot C} \qquad \textbf{Équation 1.7}$$

Le taux de recouvrement dépend de la concentration et fait intervenir le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH)[63, 64]. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est régi par trois hypothèses : premièrement, l'adsorption a lieu sur des sites identiques, deuxièmement l'adsorption des espèces présentes obéit au modèle de Langmuir et troisièmement les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à celle de la transformation chimique. Avec ce modèle, le taux de recouvrement est exprimé en fonction de la concentration. La vitesse de la réaction photocatalytique est proportionnelle au taux de recouvrement. La vitesse augmente donc avec la concentration en phase fluide.

- L'intensité de rayonnement

Le photon est l'initiateur de la réaction photocatalytique. L'influence de l'éclairement incident a été étudiée sur la dégradation photocatalytique de différents COV par exemple l'acétone, le méthanol et le toluène en phase gazeuse[64].

La vitesse de dégradation (r) est proportionnelle à l'éclairement incident (I_0) (équation 1.8). Où k'' est une constante indépendante de l'éclairement incident, kdeg est la constante de dégradation et θ est le taux de recouvrement.

$$r = k'' \cdot I_0^{\alpha} \cdot \theta \quad \text{avec} \quad k_{deg} = k'' \cdot I_0^{\alpha} \quad \text{et} \quad 0 \le \alpha \le 1$$ **Équation 1.8**

À faible éclairement, la vitesse de photodégradation est une fonction linéaire de I_0 (r proportionnel à I_0). Dans ce cas, les paires électron/trou sont consommées plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison. À éclairement intermédiaire, la vitesse de photodégradation est une fonction linéaire de $I_0^{0,5}$ (r proportionnel à $I_0^{0,5}$). Dans ce cas, les recombinaisons sont prédominantes diminuant l'activité photocatalytique[58, 65, 66].

- La masse de catalyseur

La vitesse de dégradation est proportionnelle à la quantité de catalyseur ce qui s'explique par un plus grand nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption et la dégradation des molécules organiques. La vitesse augmente jusqu'à obtenir un plateau correspondant à la masse de catalyseur critique ce qui entraîne des phénomènes de recombinaison de la paire électron/trou ou d'écrantage entre molécules devenant les paramètres limitants de la réaction.

Pour les systèmes en suspension, la limitation vient de l'écrantage du photocatalyseur lui-même. Chaque particule de TiO_2 n'étant pas éclairée en même temps[58]. Pour les systèmes supportés avec TiO_2, la vitesse est proportionnelle à la quantité de catalyseur jusqu'à obtenir une épaisseur de dépôt entrainant d'une part une diminution du transfert des polluants à travers le film de TiO_2 et d'autre part une augmentation de la recombinaison de la paire électron/trou. Ces deux phénomènes diminuent par conséquent l'activité photocatalytique[67].

- La température

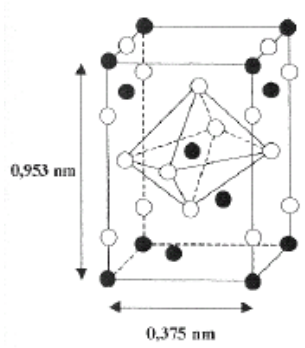
Entre 10 et 80 °C, la température n'a qu'un effet minime sur les phénomènes électroniques de la photocatalyse[58]. En revanche, la température intervient sur les équilibres d'adsorption et une température élevée va défavoriser l'adsorption du composé à dégrader.

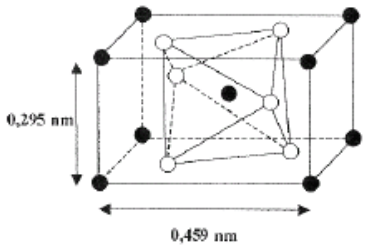
3.4 Le TiO_2

3.4.1 Les différentes structures

Le dioxyde de titane (TiO_2) existe dans la nature sous trois formes allotropiques différentes : anatase (quadratique), rutile (quadratique) et brookite (orthorhombique). Il existe quatre autres phases obtenues seulement par synthèse : TiO_2-B, ramsdellite, hollandite et TiO_2-II. Les formes cristallographiques anatase et rutile, présentées dans la figure 1.6 sont les plus utilisées en photocatalyse. Du fait de la différence d'agencement cristallographique, l'anatase et le rutile n'ont pas les mêmes propriétés physiques mises en

évidence par la différence de bande interdite entre l'anatase à 3,2 eV et le rutile à 3,0 eV. L'anatase a généralement une plus grande activité photocatalytique que le rutile[68].





Structure anatase Eg = 3,2 eV ρ = 3,894 g/cm^3	Structure rutile Eg = 3,0 eV ρ = 4,250 g/cm^3

Figure 1.6 : phase anatase et rutile du dioxyde de titane TiO_2 (○ oxygène ; ● titane)

3.4.2 Le TiO_2 supporté

Dans les domaines d'application industrielle de la photocatalyse pour le traitement de l'air, le TiO_2 est principalement utilisé supporté, car il présente l'avantage majeur d'être facile à mettre en œuvre.

Il existe une grande diversité de support de photocatalyseur comme les fibres textiles[69, 70], le papier[71, 72], le métal[73], le plastique[74], le verre[75], le béton[76], les zéolithes[77], le charbon actif[58]…

Afin d'augmenter la tenue du TiO_2 sur les supports, l'ajout d'un liant inorganique est souvent employé. Il existe deux liants utilisés couramment avec le TiO_2. Il s'agit de la silice[72, 78] et de l'alumine[79-81]. Ces liants permettent une fixation plus grande du TiO_2 sur les supports, mais ils permettent aussi de protéger les supports organiques de la dégradation photocatalytique[80].

3.4.3 Méthode de préparation

La préparation d'un catalyseur peut se faire suivant deux techniques différentes. La première technique se fait en deux étapes. La première étape est la synthèse du catalyseur suivi d'une étape de dépôt sur le matériau voulu. La première étape de synthèse peut se faire grâce à la méthode de précipitation ou solvothermale présentée ci-dessous :

La méthode de précipitation utilise une étape de précipitation d'hydroxydes par addition de solutions basiques (NaOH, NH_4OH, urée)[82] en présence de précurseurs de titane. Par exemple, les deux précurseurs $TiCl_3$[83, 84] et $TiCl_4$[85, 86] sont utilisés majoritairement dans la

littérature. Cette étape de précipitation est suivie d'une calcination afin de cristalliser l'oxyde.

La méthode solvothermale consiste à réaliser une réaction chimique en milieu aqueux (hydrothermale)[87] ou organique (solvothermale) dans un solvant comme le méthanol[87] ou le toluène[88]. Le traitement solvothermal permet de contrôler la taille des grains, la morphologie des particules et la phase cristalline en fonction des conditions opératoires. Il existe un grand nombre de précurseurs comme TTIP[88] ou $TiOSO_4$[89, 90] pour synthétiser du TiO_2.

Cette première étape de synthèse peut être évitée en utilisant un catalyseur commercial. Le catalyseur obtenu (synthèse ou catalyseur commercial) est ensuite déposé sur un support en utilisant une méthode de dépôt comme celle du dip-coating ou celle du dépôt physique en phase vapeur (PVD).

Le dépôt par dip-coating consiste à immerger une ou plusieurs fois le support dans une suspension de TiO_2. Le tout est ensuite séché et calciné pour obtenir le dépôt désiré[91, 92].

Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) utilise du TiO_2 formé en phase gazeuse, mais sans transition chimique du précurseur au produit. Ceci n'est possible qu'avec des substances très stables dans la phase gazeuse. La technique de PVD souvent employée est l'évaporation thermique où un matériau est évaporé d'un creuset et déposé sur un substrat[93]. Généralement, l'évaporation est réalisée à faible pression afin de limiter les collisions entre molécules gazeuses et de limiter la pollution du futur film.

La deuxième technique de préparation d'un catalyseur supporté consiste à synthétiser et à déposer le catalyseur en une seule étape. C'est le cas des méthodes sol-gel ou du dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

La méthode sol-gel est réalisée à partir d'alkoxydes de formule M(OR)n où M est un métal et R un groupement organique alkyle. Les précurseurs de titane peuvent être par exemple le tétraisopropoxyde de titane (TTIP)[94, 95] ou le tétraéthoxyde de titane (TEOT)[96]. Les réactions chimiques à la base du procédé sont déclenchées lorsque le précurseur est mis en présence d'eau : l'hydrolyse des groupements alkoxy intervient tout d'abord, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système. Le gel est constitué d'un réseau d'atomes de titane reliés par des ponts oxygène. Le gel est ensuite déposé sur le support avant d'être calciné (450-600 °C) permettant ainsi la cristallisation du TiO_2 sous forme rutile ou anatase. Il apparaît depuis quelques années des sol-gels avec des températures d'application inférieure à 100 °C afin de permettre des dépôts sur des supports très réactifs à la température[95].

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) est une technique largement utilisée pour obtenir des films minces dans un délai court. Le TiO_2 est formé directement sur un substrat par une réaction chimique ou par la décomposition d'un précurseur dans la phase gazeuse.

Ce procédé permet de former directement le dépôt sur le support sans autre étape de traitement[97].

3.4.4 Influence du support de photocatalyseur

L'effet du support sur l'activité photocatalytique du TiO_2 est largement décrit dans la littérature. Il est possible de distinguer deux effets majeurs : la nature chimique du support et la géométrie du support.

a) Influence de la nature chimique du support

L'effet de la nature du support a été étudié par différents auteurs[98, 99] . Les effets du support sont liés à la pureté du support. La migration d'impuretés cationiques (exemple : Si^{4+}, Na^{+}, Cr^{3+} et Fe^{3+}) du support vers la couche de TiO_2 crée des sites de recombinaison des porteurs de charge et retarde également la cristallisation du film de TiO_2 ce qui limite la vitesse de réaction. Fernandez *et al.*[98] ont étudié trois types de support : le verre, l'acier inoxydable et la silice pure (quartz). Les tests photocatalytiques les amènent à conclure que l'activité photocatalytique est liée à la pureté du support. Le dépôt sur silice est beaucoup plus actif que celui sur l'acier ou sur le quartz du à la présence d'impuretés provenant du support (acier et quartz). Ces impuretés diffusent dans la couche de TiO_2 en changeant ses propriétés ce qui limite la vitesse de réaction.

Le support peut également être protégé de la photocatalyse par l'ajout d'un matériau inorganique. Dans ce sens, Sanchez *et al.*[100] ont proposé l'utilisation de supports en polymère P.E.T recouvert de silice afin d'en empêcher la photooxydation et d'en préserver la transparence. Ce système permet de décomposer des vapeurs de trichloréthylène sous irradiation UVA, mais le rayonnement UVA détériore progressivement les supports de P.E.T malgré la protection de silice.

b) Influence de la géométrie du support

Le réacteur et le support doivent être conçus pour permettre la plus grande surface de contact entre les trois éléments initiant la photocatalyse : la rencontre polluant/TiO_2/UV. L'augmentation du contact entre ces trois espèces permettra d'améliorer l'efficacité photocatalytique. Différentes géométries de support au TiO_2 ont alors été proposées : structure nids d'abeille, tubes cylindriques[101], fibres de carbones[102], fibres de verre, fibres optiques, billes de verre poreuses[103]…

Les travaux de Dijkstra *et al.*[104] présentent une vue d'ensemble des réacteurs et des configurations de photocatalyseurs supportés et en suspension. L'utilisation de supports avec un fort rapport surface/volume permet de limiter les pertes de charge et d'améliorer l'efficacité photocatalytique[105]. Ces caractéristiques permettent leur industrialisation, car le

volume de gaz à traiter est grand et la réaction doit être rapide avec des temps de contact photocatalyseur/polluant de l'ordre de la seconde.

D'un autre côté, l'accessibilité des photons suffisamment énergétiques pour initier la réaction photocatalytique sur le TiO_2 dépend de la complexité de la forme géométrique du support. Un compromis entre l'optimisation de la configuration du catalyseur et l'absorption de la lumière UV doit être proposé. Ce compromis pourrait être l'utilisation de supports poreux de géométrie complexe, transparents à la lumière UV. C'est le cas des billes de verre poreuses, des fibres de verre, du quartz ou des fibres optiques transparentes au rayonnement UVA.

Dans cette optique, un nouveau matériau (présenté au chapitre suivant) a été proposé en utilisant un support textile dans lequel des fibres optiques servent de support, mais également à disperser la lumière UVA. Cette géométrie permet de limiter la distance source UV — catalyseur et donc d'augmenter la quantité de photons reçus par le photocatalyseur. Ce procédé permet aussi d'augmenter la surface éclairée donc active en photocatalyse, ce qui limite l'encombrement.

4. Tissu et fibres optiques

4.1 Les fibres optiques

4.1.1 Définition

La fibre optique est un guide d'onde qui exploite les propriétés réfractrices de deux matériaux concentriques pour conduire la lumière sur une certaine distance. Chaque milieu transparent est caractérisé par son indice de réfraction noté ni. La surface séparant deux milieux est appelée un dioptre.

La fibre optique est généralement composée de trois parties : un cœur, une gaine optique et une couche de protection (**figure 1.7**).

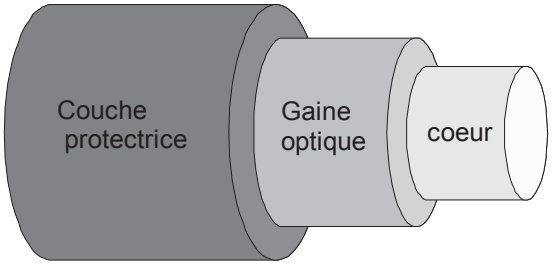


Figure 1.7 : schéma d'une fibre optique

4.1.2 Les différentes fibres

Il existe deux types de fibres optiques : les fibres optiques minérales et les fibres optiques organiques ou plastiques (FOP). La facilité d'utilisation des FOP par une souplesse et une robustesse améliorée a permis leurs extensions dans les différents domaines d'utilisation de la fibre optique.

La transmission de la lumière dans les fibres optiques peut se faire en utilisant deux techniques différentes : la fibre à saut d'indice ou la fibre à gradient d'indice.

Dans le cas de la fibre à saut d'indice, le cœur de la fibre a un indice de réfraction nc légèrement plus élevé que celui de la gaine ng et peut donc confiner la lumière qui se trouve entièrement réfléchie de multiples fois à l'interface entre les deux matériaux en raison du phénomène de réflexion totale interne (figure 1.8).

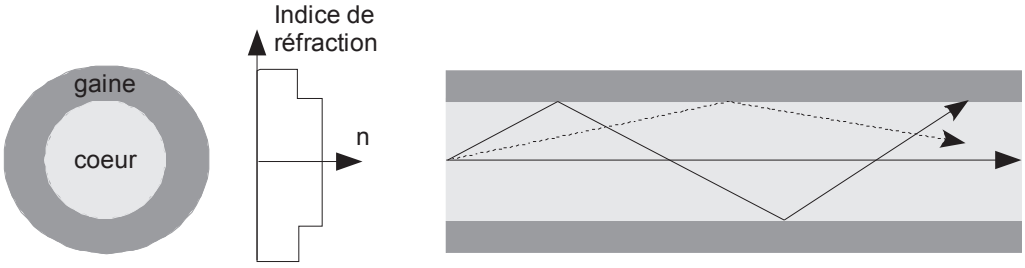


Figure 1.8 : schéma d'une fibre à saut d'indice

Dans le cas de la fibre à gradient d'indice, le principe est plus complexe avec un profil continu d'indice. Le cœur est formé d'un grand nombre de couches très minces, chacune d'indice différent avec un indice qui diminue du cœur vers l'extérieur (figure 1.9), c'est-à-dire que le rayon rencontre des couches d'indice décroissant. Par transmissions successives, le rayon s'incurve de plus en plus pour tendre vers une parallèle à l'axe. Dès que l'angle d'incidence sur une couche atteint l'angle limite, la réflexion totale se produit.

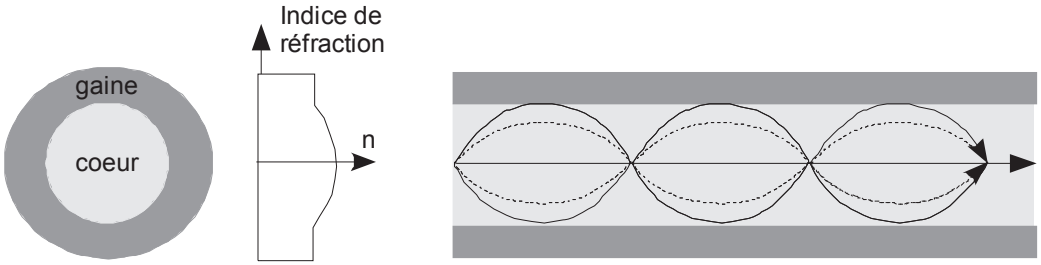


Figure 1.9 : schéma d'une fibre à gradient d'indice

4.1.3 Principe

Dans notre étude, nous utiliserons des fibres optiques à saut d'indice permettant de transmettre un rayonnement par une succession de réflexions totales à l'interface cœur/gaine en suivant la loi de Snell-Descartes pour la réflexion et la réfraction.

- Première loi de Snell-Descartes

Le rayon incident, le rayon réfléchi, le rayon transmis et la normale au dioptre appartiennent au même plan. On en déduit que le plan de réfraction et le plan de réflexion sont dans le plan d'incidence.

- Deuxième loi de Snell-Descartes

La deuxième loi de Snell-Descartes donne les relations entre les différents angles.

Pour la réfraction, la relation entre les angles est la suivante : $n_1 \cdot \sin\theta_1 = n_2 \cdot \sin\theta_2$ avec θ_1 l'angle d'incidence dans le milieu n_1 et θ_2 l'angle de réfraction dans le milieu d'indice n_2.

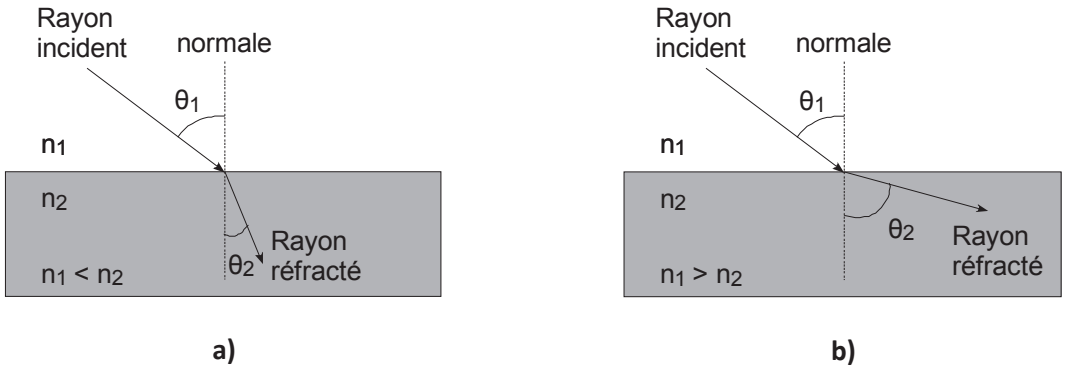


Figure 1.10 : schéma de réfraction suivant l'indice des milieux rencontrés ; a) l'indice n_1 est inférieur à n_2 et b) l'indice n_1 est supérieur à n_2

Lorsque l'indice de réfraction n_1 est plus petit que n_2, le rayon réfracté se rapproche de la normale (figure 1.10a). Lorsque l'indice de réfraction n_1 est plus grand que n_2, le rayon réfracté s'écarte de la normale (figure 1.10b). Quand l'angle de réfraction arrive à 90°, l'angle d'incidence atteint une limite que l'on appelle angle limite θ_ℓ (figure 1.11).

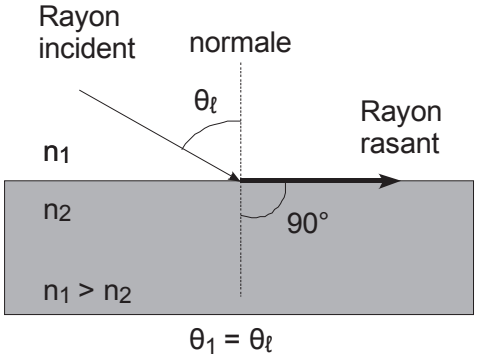


Figure 1.11 : schéma de réfraction dans le cas de l'angle limite

Au-delà de cet angle limite, le faisceau réfracté disparaît, car le faisceau est entièrement réfléchi. On parle de réflexion totale. On a alors la relation suivante : $\sin\theta_\ell = \frac{n_2}{n_1}$

Pour la réflexion totale, illustrée dans la figure 1.12, l'angle d'incidence θ_1 est très supérieur à l'angle limite. L'angle d'incidence θ_1 est égal à l'angle de réflexion θ_2 : $\theta_1 = \theta_2$ avec θ_1 l'angle d'incidence et θ_2 l'angle de réflexion.

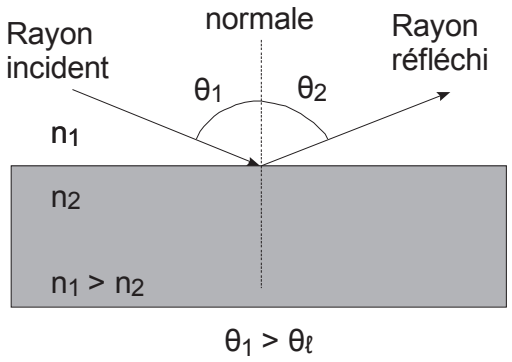


Figure 1.12 : schéma de la réflexion

La fibre optique a un angle d'acceptance qui est relié aux indices de réfraction du cœur et de la gaine optique. L'angle d'acceptance permet de définir la notion d'ouverture numérique (O.N.) qui suit la relation suivante :

$$O.N = \sin\theta_{max} = \sqrt{n_c{}^2 - n_g{}^2} \qquad \textbf{Équation 1.9}$$

Où θ_{max} est l'angle d'acceptance maximum, n_c est l'indice du cœur de la fibre et n_g est l'indice de la gaine.

4.1.4 Domaines d'utilisation des fibres optiques

a) Télécommunication

Les fibres optiques ont fait leur apparition en télécommunication au début des années 1970[106, 107]. Les fibres optiques en silice, beaucoup plus légères et moins encombrantes que les fils de cuivres présentent en plus l'avantage de très faibles atténuations sur de grandes distances. Les fibres en silice sont parfaitement adaptées à la transmission simultanée d'information grâce au multiplexage en longueur d'onde, le débit de la transmission se trouve amplifié. Le développement des fibres optiques plastiques plus souples et plus résistantes par rapport aux fibres de silice permet une mise en œuvre plus facile.

Les deux systèmes fibres optiques et fils de cuivre cohabitent et sont interfacés. Les fibres optiques sont utilisées sur les longues distances alors que les fils de cuivre servent sur les courtes distances, car le cuivre à l'avantage d'avoir une meilleure flexibilité et une meilleure résistance que la fibre optique.

b) Médecine

Il y a différentes applications de fibres optiques pour la médecine. La première application est la transmission d'image en utilisant la fibre optique comme endoscope muni d'une mèche d'une centaine de fibres optiques introduit dans le corps humain par un conduit ou une cavité. Une lumière est insérée à une des extrémités et éclaire le tissu à

examiner. Un autre faisceau de fibres optiques contenu dans l'endoscope renvoie l'image à travers un système optique vers l'observateur[108].

La deuxième application concerne l'outil chirurgical à l'extrémité d'un endoscope[109]. Celui-ci est doté d'une fibre optique qui transporte les impulsions d'un laser dont on se sert comme scalpel optique[110]. Cet outil a été développé, car il permet une convalescence plus rapide du patient par rapport à une opération classique.

c) Capteurs et détecteurs

L'intégration des fibres optiques a permis une évolution des capteurs et détecteurs en utilisant la lumière comme signal.

Une première application est l'utilisation du principe de la lumière rétrodiffusée. Un signal est transmis via une fibre optique vers un échantillon et selon les capacités de diffusion du système placé en sortie, une partie du signal revient vers le récepteur via d'autres fibres optiques pour être analysée[111].

On se sert aussi des fibres optiques comme détecteur de position ou de translation. Une fibre optique envoie un rayon lumineux et suivant le signal reçu en retour, le système est capable de connaître la position de l'objet à détecter[112].

Les fibres optiques peuvent servir de détecteur de solutions biochimiques. La présence d'un liquide ou d'un gaz est détectée sur une fibre optique sans gaine par modification du chemin optique et donc de la quantité de lumière reçue par le détecteur, car ce système se base sur les propriétés réfractrices des fibres optiques à l'interface d'un dioptre[113].

d) Éclairage

Les fibres optiques, transparentes à la lumière visible, conduisent la lumière d'un endroit à un autre. Les fibres optiques servent au départ seulement de conduit à la lumière ce qui permet de déplacer la source du lieu d'illumination.

Le développement de cette technologie porte au départ essentiellement sur l'aspect décoratif avec des points lumineux en fin de fibre optique[114].

À partir des années 1995 apparaît la technologie intégrant des fibres optiques avec une sortie de lumière latérale le long de la fibre[115]. Cette technologie permet de rendre le textile lumineux. Cette technologie a de nombreuses applications pour le monde du transport, de l'architecture, de la publicité, de la communication, de la mode, de la décoration, de la sécurité ou encore de la santé.

Les textiles éclairants appliqués à la décoration sont les plus développés avec des sociétés présentant des articles lumineux comme les sociétés Lumitex[116] ou Luminex[117]. D'autres sociétés proposent des surfaces éclairantes par fibres optiques microtexturées appliquées aux vêtements éclairants[118] ou aux écrans lumineux[119]. La société Brochier Technologies

possède également plusieurs brevets intégrant la technologie Lightex® avec l'entreprise Prismaflex pour le rétroéclairage de panneaux publicitaires[120, 121] et avec la société Alstom pour l'éclairage dans les trains[121].

e) Application à la photocatalyse

L'utilisation de fibres optiques comme support du photocatalyseur fut proposée par Ollis et Marinangeli en 1977 et 1980[122, 123]. La première étude expérimentale avec des fibres optiques est présentée seulement en 1994 pour le traitement de l'eau du 4-Chlorophenol par Hofstadler *et al.*[124]. Depuis 1995, commencent différents travaux montrant l'effet du diamètre de la fibre[125], de l'épaisseur de TiO_2[126] et de la longueur du dépôt sur les fibres,[127] mais aussi l'effet du nombre de fibres optiques sur l'efficacité de la réaction pour optimiser les réacteurs de fibres optiques[127, 128].

Pendant 10 ans, différentes géométries de réacteurs ont été proposées par différentes équipes (Peill *et al.* (1995)[129]; Sun *et al.* (2000)[130] ; Choi *et al.* (2001)[131] ; Wang *et al.* (2003)[132]; Danion *et al.* (2004)[133]) pour essayer d'obtenir les meilleures capacités de dégradation pour le traitement de polluants organiques de l'air et de l'eau.

Les données sur les fibres optiques et les différents réacteurs utilisés sont résumés dans le tableau 1.5.

Tableau 1.5 : données sur les fibres optiques et les réacteurs pour application en photocatalyse

Auteurs	Nature des fibres optiques	Nombre de fibre(s) optique(s)	Diamètre des fibres optiques	Longueur des fibres optiques	Volume du réacteur
Peill *et al.*	3M	72	1 mm	20 cm	227 mL
Sun *et al.*	Hoya Co.	18 000	155 µm	100 µm	50 mL
Choi *et al.*	3M	1 à 4	1 mm	30 cm	9 mL
Wang *et al.*	Shangai Optical Communication	48	1 mm	6 cm	195 mL
Danion *et al.*	3M	57	1 mm	30 dont 13,5 cm avec TiO_2	220 mL

Tous les paramètres du tableau 1.5 sont variables ce qui rend difficile la comparaison entre les différentes solutions envisagées. Toutefois, l'utilisation des fibres optiques depuis une dizaine d'années ne cessent d'augmenter ce qui rend compte de l'intérêt des fibres optiques en photocatalyse.

Avant de développer l'incorporation des fibres optiques dans les tissus, nous allons aborder dans le paragraphe suivant des notions générales sur le tissu et la fabrication du textile.

4.2 Le tissu

4.2.1 Les fibres textiles

Les fibres textiles peuvent se ranger en trois grandes catégories : les fibres naturelles (existant à l'état naturel), les fibres artificielles (fabriquées à partir de matières premières naturelles) et les fibres synthétiques (obtenues par réaction chimique).

Les fibres naturelles regroupent quatre sortes de fibres, les fibres naturelles végétales (bambou, chanvre, coton, lin…), les fibres naturelles animales (poil : laine, alpaga… et sécrétion : soie, fil d'araignée), les fibres naturelles minérales (argent, or…) et les fibres naturelles inorganiques (amiante, verre…).

Les fibres textiles artificielles sont obtenues par traitement chimique (dissolution puis précipitation) de matières naturelles. La viscose par exemple est obtenue en utilisant la cellulose de divers végétaux (écorce de pin, bambou, soja…).

Les fibres textiles synthétiques sont obtenues par extrusion de granulés de polymères obtenus à partir d'hydrocarbures ou d'amidon. On trouve différentes fibres avec par exemple l'acrylique, le polyamide, le polyester, l'élasthanne…

Une fibre textile est caractérisée par trois facteurs :

- La composition : Pour un fil continu, on parle de brin ou filament. Pour un fil discontinu, ces éléments sont désignés sous le nom de fibres ou fibrilles jouant sur le toucher et sur la souplesse.
- La longueur des fibres qui composent le textile : fibres courtes ou fibres longues qui jouent sur la solidité du textile.
- Les propriétés physico-chimiques : ce critère joue un rôle sur l'utilisation et l'entretien du textile. Les fonctionnalités recherchées pour l'habillement et l'ameublement concernent différents atouts comme le rendu du textile (toucher, aspect, élasticité…), les coloris (tenue, matité…), les facilités d'entretien (anti-transpirant, infroissable…), mais également les capacités de renforcement avec des tissus à usage technique (TUT) (résistances à la traction, à l'abrasion, au feu…).

4.2.2 Nomenclature du textile

Dans ce paragraphe, nous allons étudier le vocabulaire dédié au tissage du textile. Les fils de chaîne sont disposés suivant la longueur du tissu et sont parallèles entre eux. Les fils de trame sont toujours perpendiculaires aux fils de chaîne.

L'armure désigne le motif répétitif formé par la manière dont sont croisés les fils de chaîne avec les fils de trame.

Il existe deux entrecroisements possibles : un pris est un passage du fil de trame sous le fil de chaîne et un sauté (laissé) est un passage du fil de trame sur le fil de chaîne. Le tissage est illustré dans la figure 1.13.

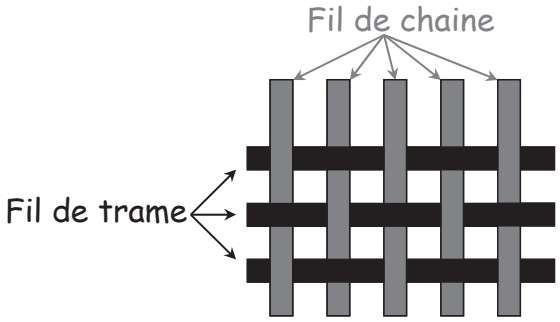


Figure 1.13 : structure d'un textile avec des fils de chaîne et des fils de trame

Les lisières désignent les parties formant les côtés du tissu ; les fils de chaîne sont généralement plus gros ou plus resserrés que les autres. Elles sont destinées à consolider le tissu.

Le décochement est le nombre de fils dont il faut se déplacer pour retrouver un fil lié de la même manière que celui dont on est parti. Le décochement peut être horizontal ou vertical.

Le rapport d'armure est le nombre de fils de chaîne et de trame nécessaire pour la reproduction de l'armure.

4.2.3 Tissage textile

Il existe plusieurs techniques de tissage utilisant des métiers à tisser différents.

Le principe de base consiste à séparer les fils de chaîne en deux nappes identiques. Les fils impairs sont levés pendant que les fils pairs sont baissés ; la trame est alors insérée au moyen d'une navette ou d'une lance, le peigne vient tasser la trame et les fils de chaîne s'inversent : les fils impairs baissent pendant que les fils pairs lèvent.

Le principe du métier à tisser est décrit dans le paragraphe suivant et dans la figure 1.14 : le métier à tisser Jacquard est inventé en 1801 par Joseph Marie Jacquard. Il s'inspire des travaux datant de 1745 de Jacques de Vaucanson sur le perfectionnement par semi-automatisation des métiers à tisser. Joseph Marie Jacquard équipe le métier à tisser de mécanismes sélectionnant les fils de chaîne à l'aide d'un programme inscrit sur carte perforée inventée par Basile Bouchon en 1725 qui permet d'automatiser complètement le tissage.

Le métier Jacquard complexifie le système de base : au lieu d'avoir deux groupes de fils, les fils de chaîne sont sélectionnés par groupes, ce qui permet de créer des motifs et des armures complexes.

Les fils de chaînes sont tendus entre l'ensouple qui est un rouleau sur lequel sont enroulés tous les fils de chaîne et l'enrouleur qui est le rouleau qui reçoit le tissu terminé.

Entre l'ensouple et l'enrouleur, les fils de chaîne de rang impair passent dans le harnais 1 qui soulève ou abaisse les fils de chaîne en quinconce avec le harnais 2 dans lequel passent les fils de chaîne de rang pair.

Les fils de chaîne sont ainsi divisés en deux nappes qui forment entre elles un angle dans lequel pourra passer la navette conduisant le fil de trame.

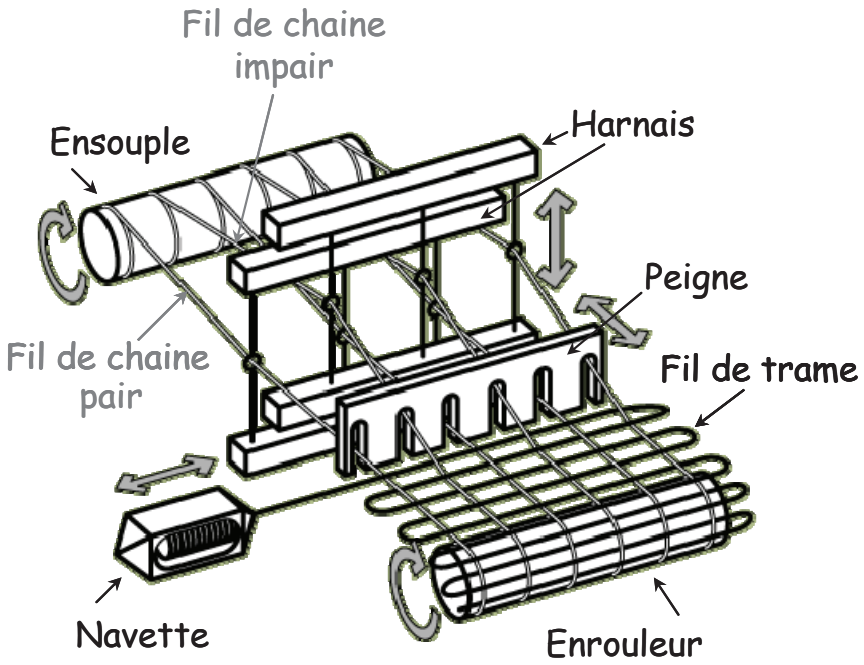


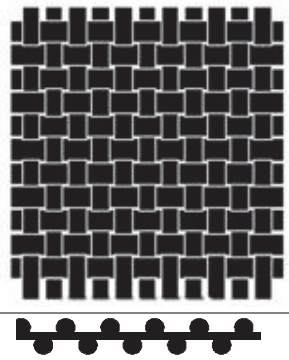
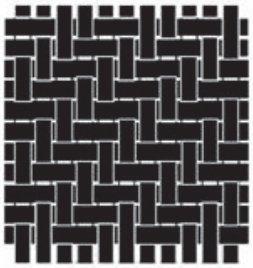
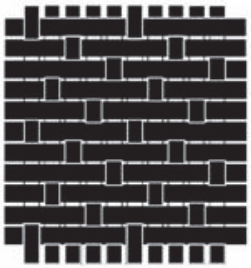
Figure 1.14 : schéma du métier à tisser

Le fil de trame est enroulé sur une bobine ou canette elle-même logée dans une navette. À partir de 1960, la machine à tisser se substitue au métier à navette, celle-ci étant remplacée par une navette extra plate ou des mécanismes de jet d'eau ou d'air.

4.2.4 Armures

Le liage obtenu entre les fils de chaîne et les fils de trame se définit par une armure. On distingue trois classes d'armures : toile, sergé et satin. Chaque armure est décrite et illustrée dans le tableau 1.6.

Tableau 1.6 : les différents types d'armure

Toile ou Taffetas	Sergé	Satin
Entrecroisement formant un quadrillé. Le fil de trame passe successivement sur et sous un fil de chaîne, en décalant d'un fil sur chaque rangée	Entrecroisement formant des lignes obliques dans le tissu. Le fil de trame passe sur deux fils de chaîne, puis sous deux, en décalant d'un fil sur chaque rangée.	Entrecroisement très espacé formant une surface lisse. Le fil de trame passe sur plusieurs fils de chaîne, puis sous un.
		
		

Les différentes armures permettent d'obtenir des rendus différents. L'armure est choisie en fonction des caractéristiques voulues pour le textile final : souplesse, touché, solidité, résistance…

4.3 Le textile lumineux

Le textile lumineux est obtenu en tissant des fibres optiques avec des fibres textiles de la manière suivante : les fils de chaînes sont composés de fibres textiles de la même manière que les textiles traditionnels. En revanche, les fils de trame vont être un mélange de fibres optiques et de fils textiles en alternance. L'utilisation pour la trame de fils textiles entre les fibres optiques va permettre une bonne tenue du textile final. Le textile lumineux est schématisé dans la figure 1.15.

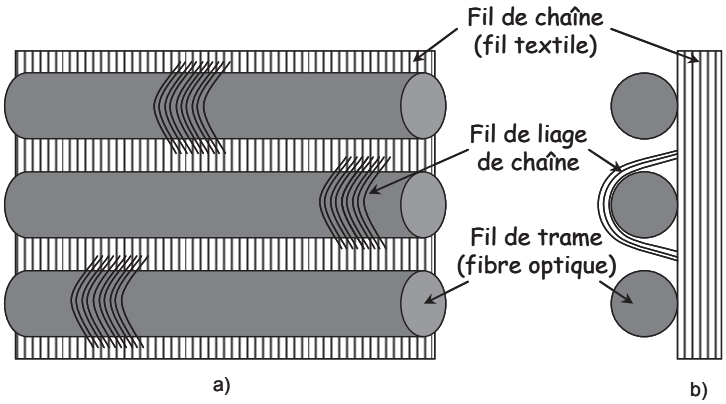
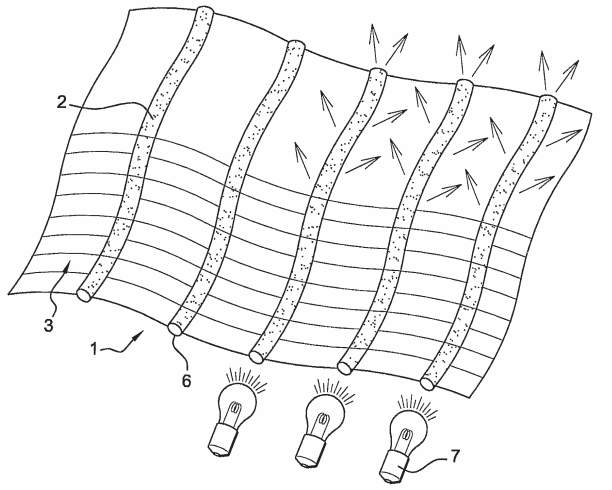
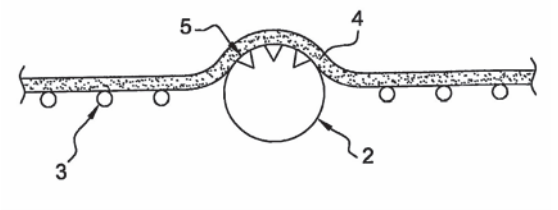


Figure 1.15 : schéma du textile lumineux à base de fibres optiques : a) vue de face et b) vue de profil

Le tissage est obtenu en suivant le procédé Jacquard, ce qui permet de tisser les fibres optiques en utilisant des armures satin. Ce type d'armure a été choisi, car il permet de laisser les fibres optiques peu couvertes par les armures ce qui augmentera la surface lumineuse après le traitement.

À une extrémité du tissu, sont placées des lampes UV afin d'irradier le tissu sur toute sa surface comme illustrée dans la figure 1.16.





1. Nappe textile
2. Fibre optique
3. Fils de liage
4. Photocatalyseur
5. Défauts de surface de la fibre optique
6. extrémité libre
7. lampe UV

Figure 1.16 : schéma du textile lumineux (d'après WO 2008/087339 [134])

Avant la microtexturation, toute la lumière introduite dans les fibres optiques est transportée à l'extrémité de celles-ci. Le traitement par microtexturation va permettre à la lumière de sortir à la surface des fibres optiques.

4.3.1 La microtexturation

Il est possible de modifier les propriétés de conduction de lumière des fibres optiques en procédant à un traitement de la surface. Ce traitement consiste à créer des aspérités

permettant de détruire partiellement la gaine de la fibre optique afin que la lumière sorte en surface : on créé alors une surface entièrement lumineuse.

Il existe trois méthodes de traitement : un procédé abrasif, un procédé chimique et un procédé laser.

a) Procédé abrasif

Le procédé abrasif consiste à engendrer des défauts de surface sur une fibre optique en utilisant un abrasif. L'abrasion est réalisable par des outils (couteau, papier de verre…) ou par des projections d'abrasif.

L'étude de Harlin *et al.* (2003)[135] porte sur un traitement mécanique des fibres optiques. Deux types de traitement sont testés pour permettre à la lumière de sortir des fibres avec une abrasion au papier de verre ou une abrasion par pression de couteaux sur les fibres optiques. Ils ont réalisé ces essais sur différents types de tissus et différentes fibres optiques (fibre de verre, PMMA, polycarbonate (PC)). Les deux procédés permettent d'endommager la gaine optique entrainant la sortie de lumière. Le principe des traitements est présenté dans la figure 1.17.

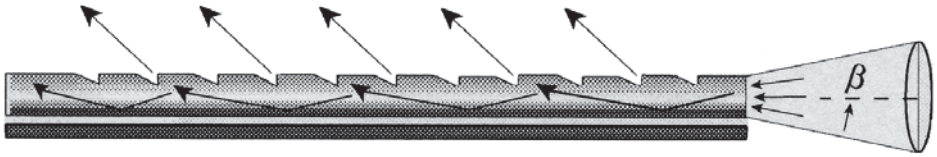


Figure 1.17 : schéma de traitement des fibres optiques (d'après Harlin)

Ce procédé est utilisé par la société Lumitex[116] pour la fabrication de textile lumineux pour des applications en rétro éclairage, photothérapie ou en source de lumière.

Le deuxième type de traitement réalisé par Bernasson *et al.*[115] concerne une fibre optique qui est rendue lumineuse en utilisant un abrasif. L'étude porte sur différents facteurs pour obtenir une sortie de lumière uniforme. La variation de la densité des altérations est obtenue par la variation de différents facteurs comprenant la vitesse de défilement de la fibre, l'accélération de la fibre, la distance entre la buse et la fibre, la vitesse d'éloignement de la buse, la pression d'air comprimé pour la projection de l'abrasif et la quantité d'abrasif. Au final, la sortie de lumière est uniforme, car la densité des altérations augmente le long de la fibre comme illustrée dans la figure 1.18.

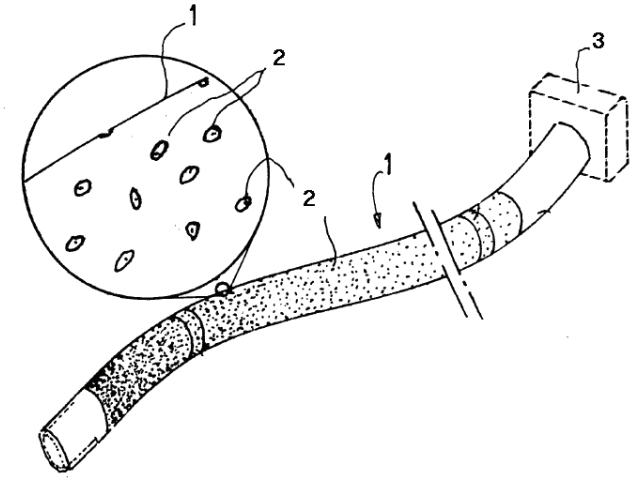


Figure 1.18 : fibre optique à éclairage latéral multi-ponctuel (d'après Bernasson) avec 1) la fibre optique ; 2) les défauts de surface et 3) la source lumineuse.

L'étude réalisée par Endruweit *et al.*[136] permet de connaître la géométrie des microperforations réalisées par abrasion dans une fibre optique composée d'un cœur de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de 1470 µm de diamètre et d'une gaine optique en polyfluorure de vinylidène (PVDF) de 10 µm d'épaisseur. La caractérisation de cette microperforation montre que le traitement permet d'obtenir des trous de 20 µm. La gaine optique ne mesurant que 10 µm, le traitement abrasif atteint le cœur de la fibre optique, ce qui permet à la lumière de sortir. Par contre, la quantification du nombre de trous est impossible à réaliser, car la répartition est complètement aléatoire.

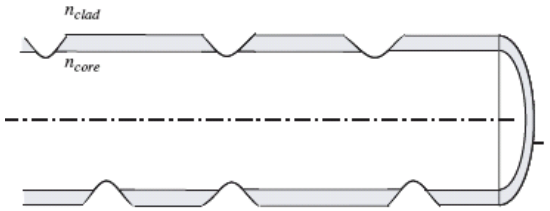


Figure 1.19 : schéma de traitement des fibres optiques par microtexturation (d'après Endruweit)

Ces travaux mettant en jeu des fibres optiques microtexturées ont des applications pour la création d'écrans lumineux[137]. Les fibres subissent un traitement abrasif suivant une loi de distribution progressive permettant d'obtenir un rendu lumineux homogène.

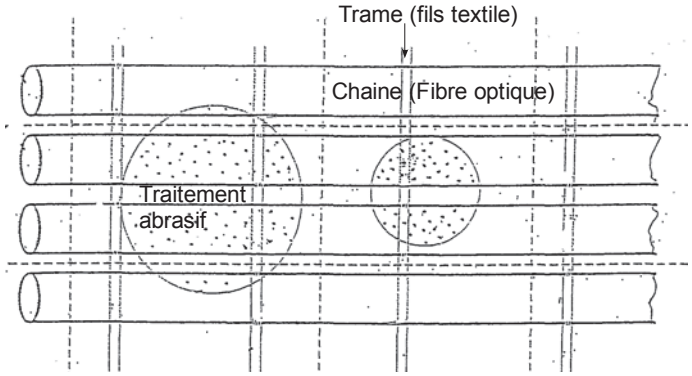


Figure 1.20 : schéma du textile traité à l'abrasif pour des applications en écrans lumineux à fibres optiques (d'après Bernasson)

b) Procédé chimique

Le procédé chimique consiste à attaquer la gaine optique de la fibre optique avec de l'acétone ou autre solvant capable de dissoudre la gaine de la fibre optique afin de créer des défauts de surface. La deuxième méthode utilise le dopage de la gaine de la fibre optique. C'est le travail réalisé par Endruweit *et al.* (2008)[136].

Ces travaux présentent la comparaison de cinq échantillons avec dopage de la gaine optique réalisés avec deux types de dopage : ZnO et Al_2O_3. Le dopage provoque des discontinuités dans l'indice de réfraction et engendre une sortie de lumière des fibres optiques. Le dopage avec ZnO permet de faire sortir la lumière comprise en dessous de 380 nm soit les UVA alors que le dopage avec Al_2O_3 permet de dissiper aussi bien la lumière visible que les UVA.

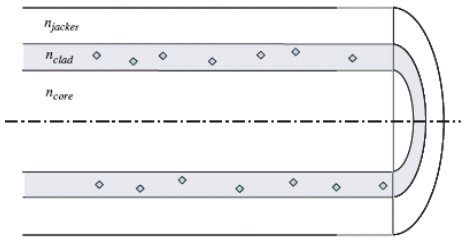


Figure 1.21 : schéma de traitement des fibres optiques par dopage (d'après Endruweit)

Le principe du dopage des fibres optiques est utilisé par la société Luminex[138] pour le développement de textile lumineux avec la fabrication de vêtements et d'accessoires pour la mode.

c) Procédé laser

Le procédé laser est réalisé en utilisant un rayon laser pour réaliser des défauts de surface par déformation thermique[138]. Ce procédé fait fondre la gaine optique des fibres optiques, mais également les armures diminuant fortement la cohésion du textile ce qui explique le désintérêt du monde industriel pour cette technique.

4.3.2 La micro texturation de Brochier Technologies

La fibre optique initiale suit la règle des guides d'onde en transportant le rayonnement lumineux d'une extrémité à l'autre de la fibre optique (figure 1.22a). La microtexturation utilisée chez Brochier Technologies se base sur le brevet « fibre optique à éclairage latéral multi-ponctuel » qui utilise un traitement par microperforation à l'abrasif qui entraîne des défauts de surface sur la gaine optique ce qui permet une sortie de la lumière le long des fibres (figure 1.22b).



a) fibre initiale b) fibre microperforée

Figure 1.22 : schéma de la microperforation de la fibre optique[139]

Le flux lumineux en surface (Φ_x) varie suivant le sens de propagation du flux lumineux, selon une loi de progression telle qu'en un point i, le flux lumineux en surface (Φ_i) en ce point soit proportionnel au flux lumineux dans la fibre (θ_i) et à la densité superficielle des altérations (Di), ce qui donne l'équation 1.10.

$$\phi_x = \theta_X \cdot D_x \qquad \textbf{Équation 1.10}$$

Le tissu lumineux aura un rendu homogène si Φ_x reste constant sur toute la longueur du textile. En appliquant le traitement sur le début de la fibre, une partie du rayonnement est apte à sortir de la fibre diminuant ainsi le flux dans la fibre θ_x. Pour maintenir Φ_x constant, une augmentation de la densité superficielle des altérations (Dx) est nécessaire pour compenser la diminution d'intensité lumineuse dans les fibres.

En appliquant un traitement progressif le long des fibres optiques, le flux lumineux en surface est maintenu constant ce qui se vérifie pour le rayonnement visible sur le textile présenté dans la figure 1.23.



Figure 1.23 : sortie de la lumière homogène sur la longueur du textile pour le rayonnement visible

4.4 Le dépôt de TiO_2 sur fibres textiles et fibres optiques

Le textile à base de fibres optiques est complexe, car il associe deux types de fibres avec des caractéristiques d'accroche différentes. Il va falloir comprendre d'une part la tenue sur les fibres optiques et d'autre part sur les fils textiles. De nombreux travaux font référence au dépôt de catalyseur sur soit des fibres textiles soit des fibres optiques afin de rendre ces matériaux autonettoyants ou dépolluants.

L'utilisation d'un textile composé de deux parties (fibre textile et fibre optique) entraîne des contraintes d'application par rapport à la température et au pH de mise en œuvre des dépôts, car les fibres optiques utilisées dans l'étude sont en PMMA et elles ne peuvent pas subir des températures dépassant 80 °C.

La voie principale pour déposer le photocatalyseur à la surface des fibres optiques ou du textile est la méthode par dip-coating. Le catalyseur utilisé peut être obtenu par méthode sol-gel ou en utilisant un catalyseur commercial (souvent le TiO_2 Degussa P25).

4.4.1 Le dépôt de TiO_2 sur fibre textile

Les dépôts de TiO_2 sur fibres textiles se font essentiellement par un procédé sol-gel dip coating. Le seul paramètre limitant est la température d'application.

Le dépôt sol-gel se passe normalement à des températures supérieures à 100 °C ce qui entraîne des changements de propriétés des textiles. Mais depuis quelques années, différentes équipes essayent de diminuer la température de mise en œuvre de ces sol-gel. Par exemple, Shimizu *et al.* (1999) ont réalisé des dépôts de TiO_2 dans une solution d'eau distillée avec du tétrafluorure de titane (TiF_4) à 40-70 °C pendant 0,5 à 260 heures en immergeant le substrat comme le verre, le papier ou les fibres polymères dans cette solution[82]. D'autres auteurs ont réalisé un dépôt de TiO_2 sur des fibres de kératine ou de cellulose en utilisant un procédé sol-gel à faible température (inférieur à 100 °C)[140-142].

Langlet *et al.*[143] ont étudié en 2003 un nouveau procédé sol-gel pour des dépôts sur des matériaux polymères comme le polycarbonate (PC) ou le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) à faible température (à 100 °C pendant 6 heures) ce qui ouvre une nouvelle voie pour les dépôts sur des fibres polymères.

Cette étude sur les fils textiles montre qu'il faut prendre en compte les conditions d'opération de la réaction (température, pH) pour réaliser un dépôt homogène et durable sur un textile.

4.4.2 Le dépôt de TiO_2 sur fibre optique

Pour le dépôt sur fibres optiques, deux voies ont été principalement étudiées. La première concerne le procédé sol-gel dip coating et la seconde utilise un catalyseur commercial à déposer par la méthode de dip-coating.

La première voie avec la méthode du sol-gel dip coating a été réalisé par Hofstadler *et al.*[124] qui ont utilisé un précurseur le tétraorthopropoxyde de titane à 10 % suivi d'une phase de séchage à 100 °C pendant 60 minutes puis une calcination pour cristalliser l'oxyde à 600 °C pendant 180 minutes. Danion *et al.*[125, 133] réalise un dépôt de TiO_2 sur les fibres optiques après préparation d'un sol à 13 % en volume de TTIP dans l'isopropanol. Cette étape est suivie par une calcination à 450 °C pendant 1 heure.

La seconde voie qui représente la méthode la plus utilisée consiste à mettre en suspension une quantité de TiO_2. Différentes équipes emploient le TiO_2 Degussa P25 en suspension entre 3,6 et 13 % en teneur en solution aqueuse suivie d'une calcination entre 80 et 450 °C[129-131, 144].

Le dépôt de TiO_2 sur notre échantillon textile composé de fibres textiles et de fibres optiques sera réalisé par dip-coating dans une suspension de TiO_2 commercial, car cette technique possède deux avantages, elle est simple à mettre en œuvre et elle est transposable au monde industriel en suivant la méthode opérante pour la teinture des textiles.

5. Systèmes photocatalytiques de dépollution des COV de l'air intérieur

De nombreuses techniques de dépollution ont vu le jour pour le traitement d'air intérieur afin d'éliminer les COV par photocatalyse. Deux voies existent pour éliminer cette pollution, une voie utilisant des systèmes passifs et une autre des systèmes dynamiques.

5.1 Systèmes passifs

Les systèmes passifs consistent à déposer un catalyseur sur une surface et à ne pas forcer un flux d'air vers la surface recouverte de TiO_2.

La photocatalyse dans les procédés passifs passe par l'intégration du photocatalyseur dans les matériaux composant l'habitat comme le verre (St Gobain Bioclean®[145], Pilkington Activ™[146]), les peintures (STO[147]), les papiers (Ahlström[148] et Nippon Paper Group), les céramiques (Active[149] , TOTO[150]), et d'autres supports ou enduits.

Le catalyseur doit être fixé en surface afin qu'ils puissent adsorber les polluants intérieurs et les dégrader. Pour illustrer ce type de produits, il existe des peintures photocatalytiques contenant du TiO_2. Elle consiste à disperser du TiO_2 Kronos dans la peinture qui se nomme STO Climasan Color[147]. Les polluants se déposent sur les murs (étape 1 figure 1.24), le TiO_2 qui se situe en surface est alors activé par la lumière intérieure ou celle du soleil (étape 2 figure 1.24) ce qui permet de dégrader les molécules polluantes de l'air intérieur (étape 3 figure 1.24). Tous les matériaux décrits ci-dessus possèdent le même principe d'utilisation.

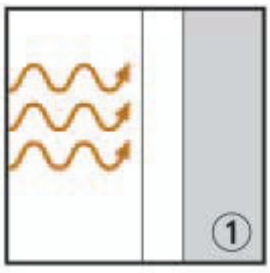
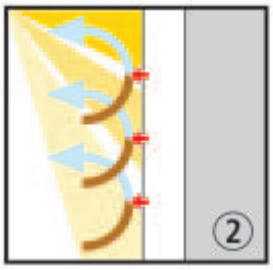
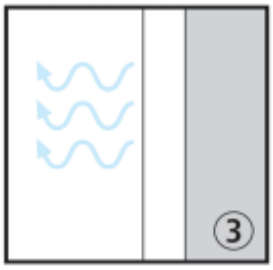
		
Les particules polluantes et des mauvaises odeurs contenues dans l'air ambiant se déposent sur les murs.	La lumière artificielle active le photocatalyseur contenu dans la peinture qui détruit les polluants.	Le résultat permet à l'air des pièces d'être débarrassé de ces polluants indésirables.

Figure 1.24 : le principe photocatalytique de STO Climasan Color

Le volume d'air traité dépend de la surface de la pièce qui est recouverte de ces matériaux et également de la surface qui est réellement activée par un rayonnement UV.

5.2 Systèmes dynamiques

Le système dynamique consiste à forcer un flux d'air à entrer en contact avec le photocatalyseur. Dans cette partie, une présentation des photoréacteurs à flux continu utilisé en laboratoire sera faite suivi de quelques exemples d'applications industrielles.

La configuration des réacteurs en traitement d'air est un élément prédominant pour obtenir un procédé efficace. La configuration doit favoriser le contact entre le catalyseur et les photons d'une part et les polluants d'autre part tout en limitant les pertes de charge.

5.2.1 Réacteur à l'échelle du laboratoire

La configuration idéale n'existe pas pour les réacteurs en photocatalyse, les chercheurs ont été obligés de privilégier un paramètre au détriment d'un autre lors de la conception des réacteurs.

La première voie a été de privilégier le contact entre le catalyseur et le polluant au moyen d'un lit fixe. La géométrie la plus efficace est le réacteur tubulaire avec une lampe en position centrale et rempli de catalyseur immobilisé sur un support transparent (figure 1.25). Malgré quelques études sur l'éthylène[151] et le chlorure de vinyle[152], cette configuration ne permet pas d'irradier de façon correcte le TiO_2 si le lit dépasse 1,2 cm d'épaisseur[153]. Il est donc difficile d'envisager le passage à l'échelle industrielle. Partant de cette conclusion, les réacteurs à lit fluidisé permettent une évolution, car ils engendrent moins de pertes de charge tandis que l'activation du catalyseur est optimisée par rapport à un lit fixe. La fluidisation est le fait de donner à une poudre solide les propriétés d'un liquide par contact avec un courant fluide ascendant (liquide ou gaz), qui compense la vitesse de chute des particules. Dans le cas de l'étude de Dibble et Raupp[154], la poudre solide est composée d'une poudre de catalyseur supporté sur un gel de silice mise en suspension en appliquant un flux d'air avec un certain débit. Le schéma du réacteur est présenté dans la figure 1.26. Toutefois, deux limitations apparaissent pour l'utilisation de ce type de réacteur à plus grande échelle avec premièrement le détachement important de particules de catalyseur et leur entraînement en sortie de réacteur et deuxièmement l'écrantage des particules de TiO_2 entre elles.

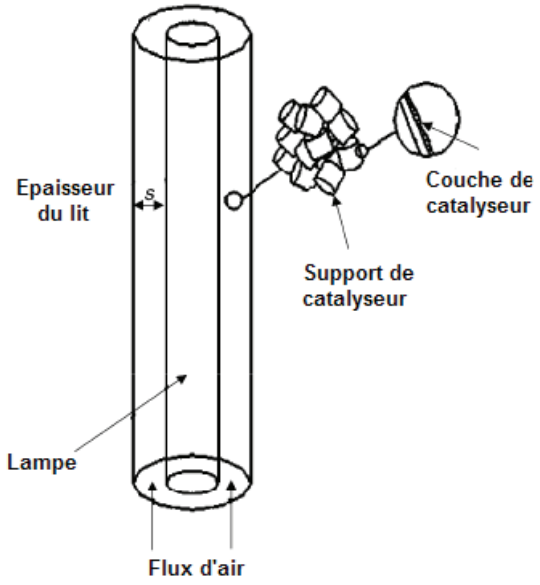


Figure 1.25 : exemple de réacteur annulaire à lit fixe [153]

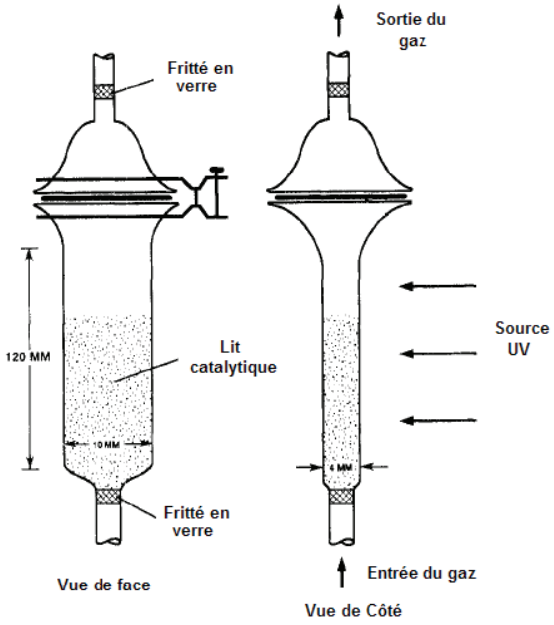


Figure 1.26 : exemple de réacteur à lit fluidisé [154]

La seconde voie a été de privilégier au maximum la rencontre entre le catalyseur et les photons grâce à l'utilisation de réacteur à film déposé. La mise en œuvre la plus intéressante est de type annulaire, constituée par deux tubes concentriques délimitant un volume dans lequel le fluide à traiter passe. Le catalyseur est déposé en couche mince sur la paroi du réacteur directement ou sur un support adapté au niveau de la surface interne. La section interannulaire doit être de faible épaisseur pour forcer le flux à rentrer en contact avec le catalyseur sauf si le régime est turbulent. Cette configuration est de loin la plus utilisée en laboratoire.

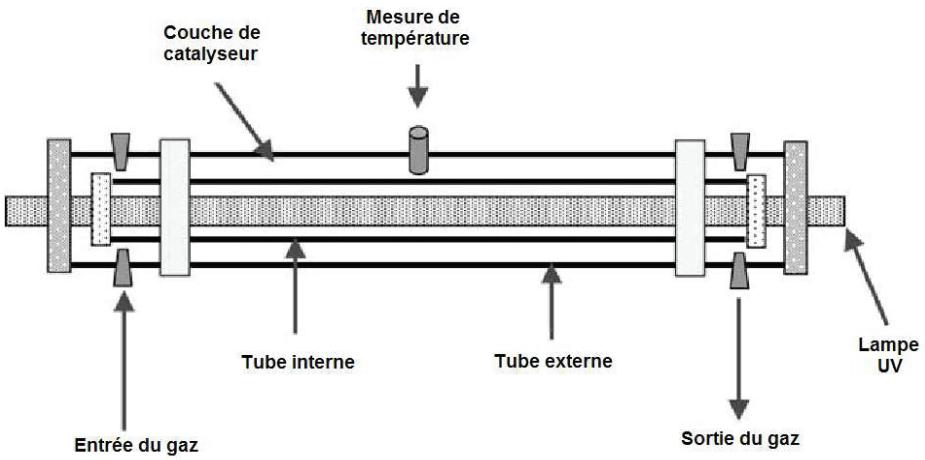


Figure 1.27 : exemple de photoréacteur annulaire à film déposé[155]

Les réacteurs monolithiques en nid d'abeille sont une évolution du réacteur à film déposé permettant d'améliorer le contact polluant/catalyseur tout en limitant les pertes de charge.

Ils sont constitués d'une structure solide percée de canaux parallèles de section carrée, rectangulaire ou circulaire, chacun ayant un diamètre interne de l'ordre du millimètre. Le catalyseur est déposé sur les parois des canaux en film mince. Cette configuration permet de limiter les pertes de charge tout en maintenant un ratio surface de contact/volume très élevé[156]. La figure 1.28 montre un exemple de mise en œuvre d'un réacteur photocatalytique en nid d'abeille[157].Cette configuration reste assez peu utilisée en laboratoire malgré des résultats encourageants.

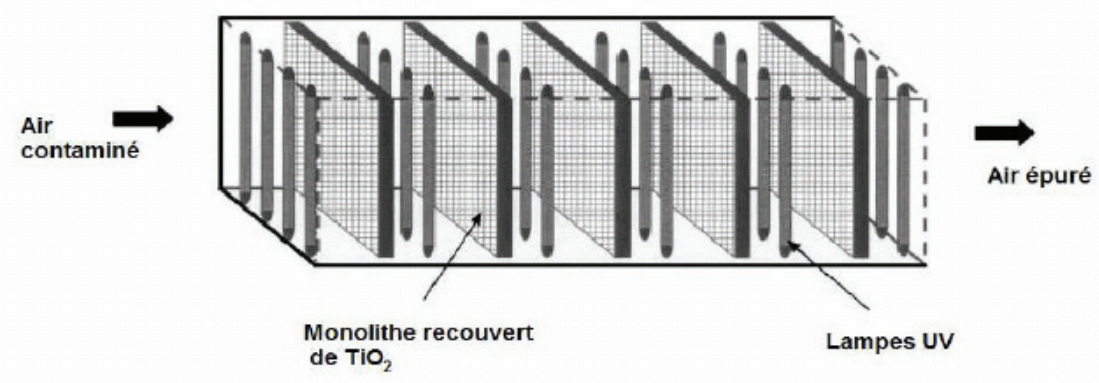


Figure 1.28 : exemple d'un réacteur monolithique à nid d'abeille[157]

Il existe aussi des variantes à ces réacteurs avec des géométries qui essayent de tendre vers un réacteur favorisant la rencontre entre le catalyseur, le photon et les molécules organiques qui optimiserait les performances de dégradation.

Le réacteur hélicoïdal est conçu en verre autour de la lampe, le flux d'air étant forcé de suivre les hélices, la rencontre TiO_2/polluants est favorisée tout en limitant l'ombrage du support[158]. Ce type de réacteur est présenté dans la figure 1.29a.

Le microréacteur a été proposé par Gorges *et al.* [159] pour étudier la faisabilité d'un réacteur constitué de microcanaux (de diamètre 240 µm) dans lesquels du TiO_2 est déposé par le procédé CVD. Selon les concepteurs, le réacteur présente l'avantage d'offrir une grande surface de contact comparativement aux réacteurs usuels. Une illustration de ce réacteur est proposée dans la figure 1.29b.

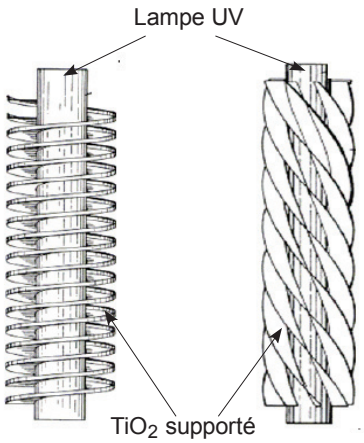
Les supports flexibles[160] vont dans le même sens en favorisant les rencontres entre le catalyseur et les molécules à dégrader. Le problème principal vient de la faible tenue du TiO_2 sur les supports[160]. Le schéma de principe du réacteur est présenté dans la figure 1.29c.

Les réacteurs membranaires ou à support plan utilise la même technique, un flux d'air passe à travers un support du catalyseur dont la taille est de l'ordre du centimètre pour le support plan alors qu'elle est de l'ordre du micron pour les membranes. Ce type de géométrie est illustré dans la figure 1.29d.

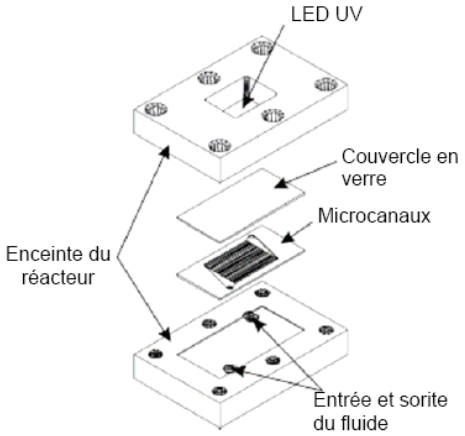
Les réacteurs LED UV[161] utilise un support plan en quartz sur lequel un catalyseur est déposé. Le réacteur est présenté dans la figure 1.29e. Le réacteur travaille en flux léchant

(identique aux réacteurs annulaires), mais l'avantage principal de ce réacteur est l'utilisation de LED UV comme source UV ce qui limite la consommation électrique du procédé.

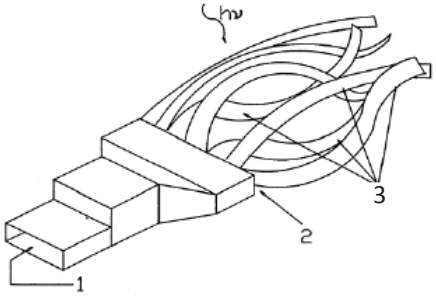
Le réacteur présentant une mousse 3D[162] comme support du photocatalyseur permet de traverser le support du catalyseur en limitant les pertes de charge et en augmentant le rapport surface/volume. La mousse 3D est fabriquée à partir d'une mousse de polyuréthane traitée pour obtenir une mousse de carbone sur laquelle un dépôt de TiO_2 P25 est réalisé par dip-coating. Cette géométrie est présentée dans la figure 1.29f.



a) réacteur hélicoïdal[158]

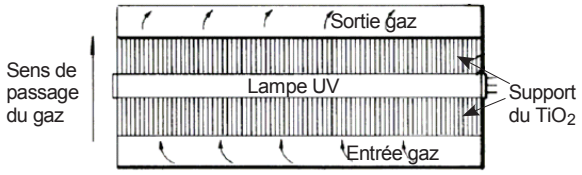


b) microréacteur[159]

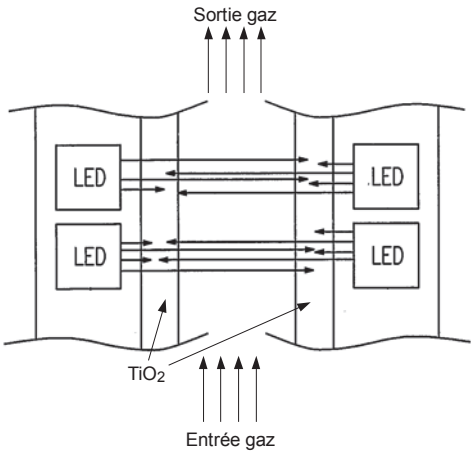


1 : entrée d'air ; 2 : sortie d'air faisant vibrer les supports de TiO_2 flexibles (3).

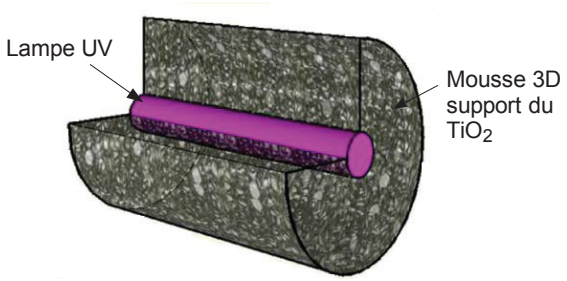
c) réacteur flexible[160]



d) réacteur à supports plan



e) réacteur LED UV[161]



f) réacteur mousse 3D[162]

Figure 1.29 : différents exemples de géométries de réacteurs

Enfin, une dernière mise en œuvre a été imaginée avec l'utilisation de réacteur à fibres optiques recouvertes de TiO_2. La fibre optique étant un matériau transparent aux UV, elles transportent les rayons UV directement à la surface du catalyseur. Théoriquement, l'utilisation de fibres optiques en grand nombre permettrait de reproduire un lit fixe irradié efficacement ce qui représente finalement une mise en œuvre idéale où les trois éléments nécessaires à la photocatalyse se rencontrent le catalyseur, le photon et la molécule organique polluante.

5.2.2 Réacteurs à l'échelle industrielle

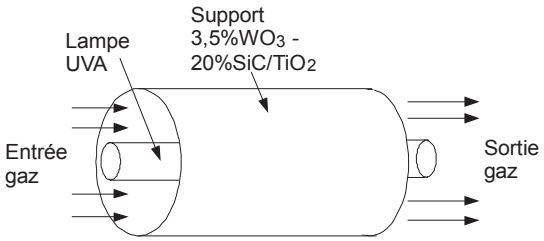
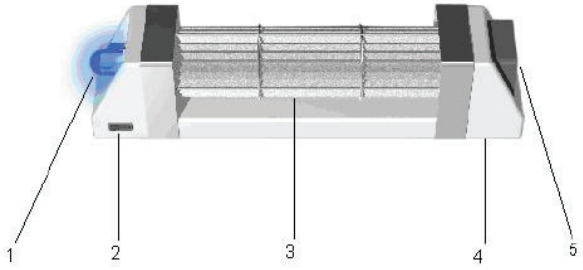
À l'échelle industrielle, l'utilisation de la photocatalyse est en général envisagée dans le cas de débits à traiter assez faibles ou possédant des teneurs réduites en polluants, typiquement le traitement d'air intérieur et la désodorisation d'effluents gazeux industriels[163].

L'immobilisation des catalyseurs est extrêmement répandue dans le traitement d'air afin de fixer les nanoparticules sur un substrat et ainsi de limiter considérablement leur relargage dans l'environnement ainsi que les risques potentiels qui leur sont associés. Le substrat peut être directement la surface illuminée du réacteur ou un autre matériau servant de support.

Il existe un grand nombre de supports pour le photocatalyseur (verre, métal, plastique…). Le catalyseur supporté est irradié en permanence sur toute sa surface et pour une épaisseur effective qui correspond à une épaisseur critique [164-166]. Il faut donc concevoir un dispositif qui permette l'irradiation efficace du catalyseur immobilisé et une géométrie du support qui optimise la charge du catalyseur.

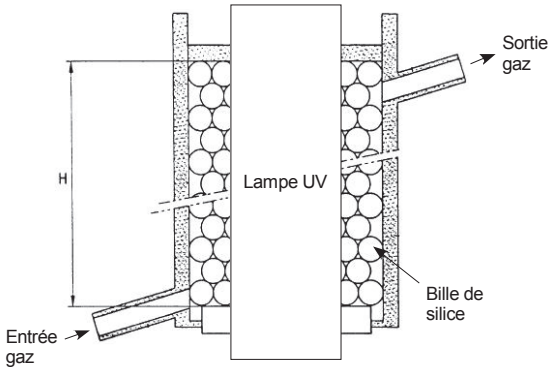
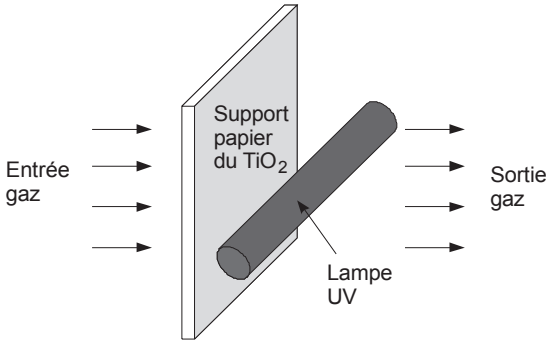
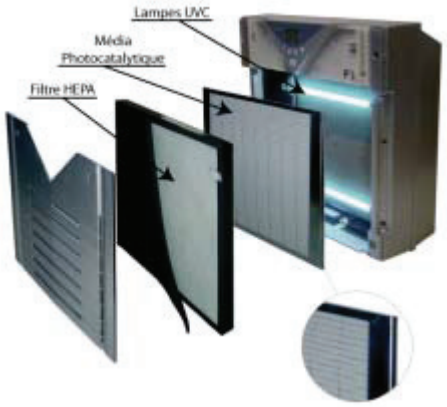
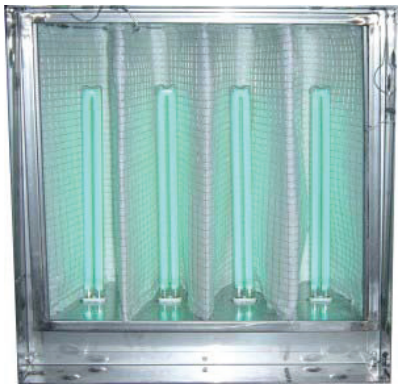
Une première voie consiste à utiliser une géométrie annulaire. On peut citer comme exemple différentes sociétés comme Alcion ou ATM environnement qui utilise la géométrie annulaire pour la fabrication de leur réacteur. La différence entre la société Alcion et la société ATM environnement réside dans la formulation et la nature du support du catalyseur utilisé. Les caractéristiques de ces deux réacteurs sont regroupées dans le tableau 1.7.

Tableau 1.7 : comparaison des caractéristiques des réacteurs en flux léchant

	Alcion[167]	ATM environnement
Catalyseur	3,5 % WO_3 – 20 % SiC/TiO_2	support commercial Ahlström
Lampe	De 1 à 9 lampes UVA	1 lampe UVC
Flux traité	léchant de 100 à 800 m^3/h	léchant de 50 à 200 m^3/h
Schéma du réacteur		 1 : lampe UVC ; 2 : interrupteur ; 3 : filtre Ahlström ; 4 : support ; 5 : sortie d'air
Produit commercial	PhotoClean P200/800/1000 	Anemo Heoga 50/100/500/1000 

Afin de permettre une meilleure rencontre TiO_2 polluant, une deuxième voie est envisagée en utilisant un réacteur avec un flux d'air traversant. Ce principe de technologie est illustré avec deux exemples concernant les sociétés Photoclean Quartz et Ahlström dans le tableau 1.8.

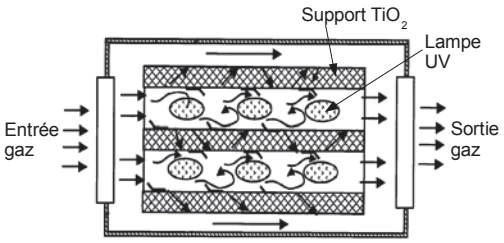
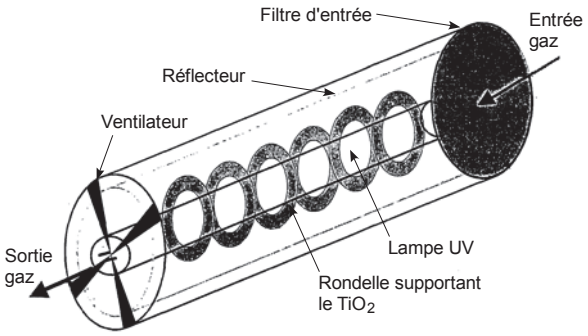
Tableau 1.8 : comparaison des caractéristiques des réacteurs en flux traversant

	Photoclean Quartz[168]	Ahlström[148]
Catalyseur	Billes de silice extrudée recouvertes de TiO_2 (gel Photoclean Quartz)	support commercial Ahlström
Lampe	de 1 à 2 lampes UVC	de 1 à 4 lampes UVA
Flux traité	traversant de 200 à 420 m^3/h	traversant de 100 à 500 m^3/h
Schéma du réacteur		
Produit commercial	Compact 250 	

Le principal inconvénient de ce type de réacteur est la perte de charge lors du passage à travers le média photocatalytique. Pour pallier le problème de perte de charge, le développement de différents supports comme les fibres de verre ou les billes de verre permet un passage du gaz plus facile avec un matériau possédant une haute surface spécifique.

Une troisième voie possible est le développement de réacteur favorisant les régimes turbulents. La géométrie de ces réacteurs se rapproche de celles vues pour les réacteurs annulaires sauf que le régime d'écoulement est modifié afin d'obtenir un meilleur contact entre les molécules polluantes et le catalyseur supporté. Les réacteurs de la société Techno-Alpes et celui de la société Certech sont présentés à titre d'exemple de cette géométrie dans le tableau 1.9.

Tableau 1.9 : comparaison des caractéristiques des réacteurs en flux léchant et turbulent

	Techno-Alpes[169]	Certech[170]
Catalyseur	TiO_2 déposé sur un non-tissé avec ajout de barre en argent pour l'effet fongicide, germicide, et favoriser le régime turbulent	catalyseur supporté sur des rondelles d'aluminium et ajout de barre en aluminium pour favoriser le régime turbulent
Lampe	2 à 8 lampes UVA	1 lampe UVA
Flux traité	léchant et traversant de 5 à 80 m^3/h	léchant de 10 à 100 m^3/h
Schéma du réacteur		
Produit commercial	gamme Puremax	Réacteur 5L 

Il apparaît sur le marché des réacteurs avec un cahier des charges qui permet d'une part d'augmenter les capacités de réduction des polluants dans l'air et d'autre part de diminuer les limitations dues aux pertes de charge ou à la mauvaise répartition de la lumière UV.

Le réacteur que nous allons utiliser regroupe ces différents avantages. Le matériau textile permet d'utiliser le média comme filtre en faisant passer le flux d'air à travers le textile. Les fibres optiques permettent d'une part d'augmenter la surface de traitement et d'autre part d'amener la lumière directement au catalyseur.

Conclusion de l'étude bibliographique

De nombreux procédés envisageables pour réduire les COV ont été brièvement présentés. Un traitement de l'air intérieur doit, en effet, répondre à plusieurs contraintes spécifiques aux caractéristiques de la pollution des atmosphères intérieures (nombreux polluants, faibles concentrations, émissions fluctuantes) et à l'environnement dans lequel le procédé doit être installé. Il est ainsi nécessaire que celui-ci fonctionne à température, pression et humidité ambiantes, et qu'il ne soit ni trop bruyant ni trop volumineux.

Pour répondre à ces contraintes, la photocatalyse semble être la meilleure méthode pour le traitement d'air intérieur et la désodorisation d'effluents gazeux.

À la vue de cette étude, les fibres optiques rassemblent plusieurs fonctions qui ont des avantages pour la réalisation d'un réacteur photocatalytique performant : la première se situe au niveau morphologique, car les fibres optiques permettent un rapport élevé de surface développée par rapport à l'encombrement du réacteur global et la deuxième fonction, de loin la plus importante, se trouve au niveau optique, car la fibre optique permet d'éclairer le catalyseur directement à sa surface palliant le problème de l'ombrage ou de la perte d'intensité par éloignement du catalyseur de la source UV.

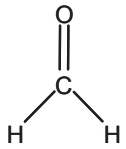
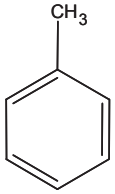
C'est pourquoi l'étude d'un réacteur de dégradation des COV avec un nouveau matériau textile à base de fibres optiques présente un intérêt pour optimiser la géométrie des réacteurs.

Chapitre 2 Partie expérimentale

1. Nature des polluants gazeux

Les polluants utilisés ici sont des Composés Organiques Volatiles (COV). Ces molécules sont utilisées, car elles représentent une forte pollution dans l'environnement intérieur. Deux molécules ont été choisies : le formaldéhyde et le toluène (tableau 2.1).

Tableau 2.1 : polluants gazeux utilisés

Polluant	Formule	Propriétés physico-chimiques
Formaldéhyde		Masse molaire : 30,02 g/mol Pression de vapeur saturante : 440 kPa (à 20 °C)
Toluène		Masse molaire : 92,13 g/mol Pression de vapeur saturante : 2922 Pa (à 20 °C)

Le formaldéhyde et le toluène ont été choisis, car ce sont des polluants très étudiés dans la littérature, car particulièrement présents dans l'air intérieur. Ils ont été classifiés par l'OQAI (Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur) comme des substances représentatives des composés « hautement prioritaires » pour le formaldéhyde et comme « très prioritaires » pour le toluène du fait de leurs effets cancérigènes.

2. Le textile lumineux

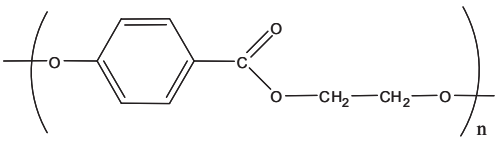
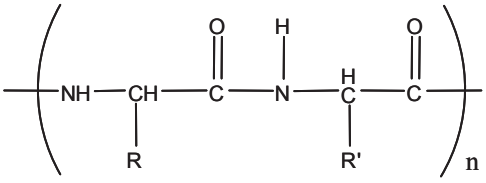
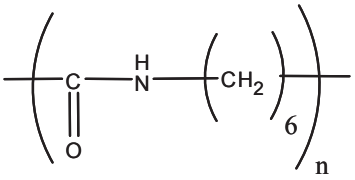
La fabrication des échantillons textiles est réalisée par l'entreprise partenaire Brochier Technologies.

2.1 Le textile

La sélection des fils textiles comporte un choix infini de possibilité. Pour commencer l'étude, la partie textile est composée de fibres textiles en polymère : le polyester. Ces fils sont utilisés en chaîne et en trame. Ce choix a été fait, car ces fibres textiles sont utilisées pour l'application des textiles lumineux dans le visible avec la technologie Lightex®.

Lors de notre étude, nous avons étudié trois types de fibres textiles pour regarder l'impact de la nature de ces fibres sur la tenue du TiO_2. Le polyester est l'échantillon standard, la laine est choisie pour son côté pelucheux, le polyamide est une fibre lisse, mais brillante. Les données sont regroupées dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : présentation et formule des fibres textiles utilisées

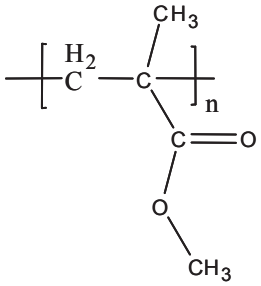
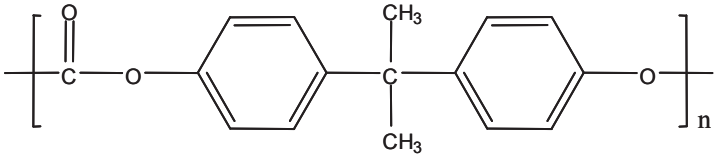
Nature des fibres textiles	Formule	Couleur	Propriétés
Polyester/Polyester (PE/PE)		Blanc brillant	Standard Lightex®
		gris	Standard coloré
Laine + Polyamide/Polyamide (L+PA/PA)		Chamois	Pelucheux
Polyamide/Polyamide (PA/PA)		Blanc brillant	Lisse, brillante

2.2 Le textile lumineux

La partie importante du textile lumineux est le choix de la fibre o[171]ptique. Il existe deux sortes de fibres optiques, les fibres optiques inorganiques et les organiques. Les fibres inorganiques permettent un meilleur coefficient de transmission que les fibres organiques, mais elles ne sont pas utilisées du fait de leur fragilité ce qui entraîne des cassures lors du tissage.

Les deux types de fibres optiques organiques sont le polyméthyle méthacrylate (PMMA) et le polycarbonate (PC) et elles sont présentés dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 : présentation et formule des fibres optiques utilisées

Nature des fibres optiques	Formule	Température de fusion
PMMA		130 °C
PC		140 °C

Les fibres optiques utilisées sont des fibres optiques organiques produites par Mitsubishi. La fibre CK-20 Eska™ en PMMA dispose des meilleures caractéristiques de transmission grâce à un spectre d'absorption faible dans le domaine des UVA en comparaison à d'autres fibres optiques organiques en PMMA ou en PC (figure 2.1).

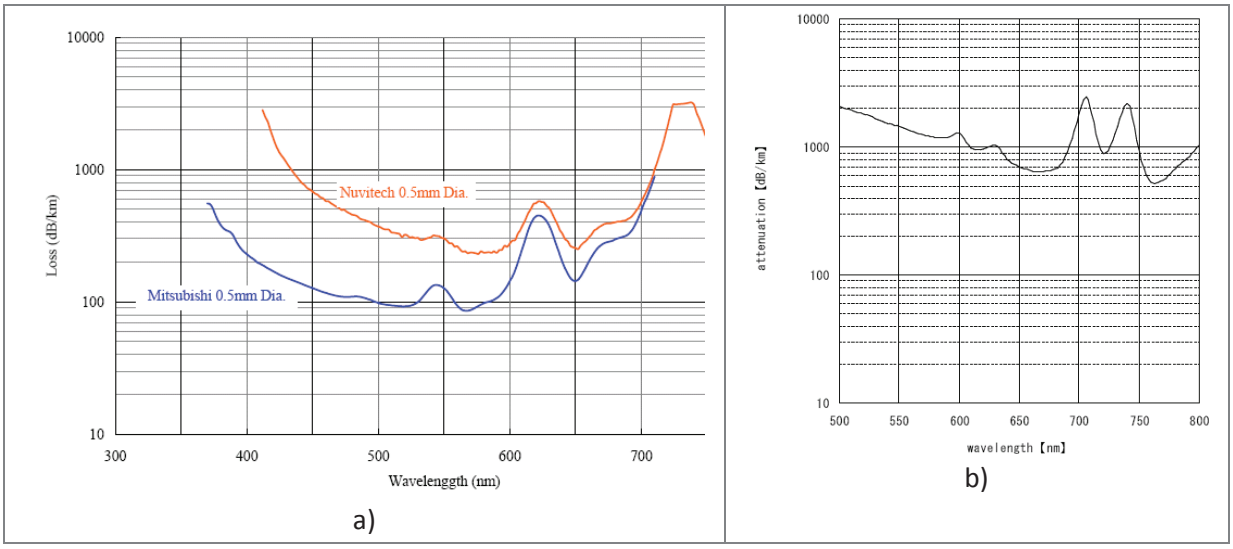


Figure 2.1 : spectre d'absorption du rayonnement dans les fibres optiques : a) fibre optique en PMMA — Mitsubishi CK-20 Eska (Japon), — Nuvitech (Corée) ; b) fibre optique en PC

3. Le dépôt de TiO_2

Le cahier des charges du dépôt nécessite quatre points importants, car il doit être réalisé en un minimum d'étape, proposer un coût faible, être transposable au monde industriel et déposer une quantité suffisante de catalyseur à la surface du matériau. Différentes méthodes de dépôt ont été testées :

- Méthode par dip-coating dans une suspension de TiO_2 en bain
- Méthode par dépôt de produit Photocal® en spray et liquide
- Méthode avec le procédé Fibroline
- Méthode de mélange dans une résine Schappe®
- Méthode d'enduction dans du silicone

La description de ces méthodes est faite ci-dessous :

3.1 La méthode dip-coating

La méthode du dip-coating a été réalisée dans une suspension par bain. Elle consiste à plonger le tissu pendant une heure dans un bain de 50 litres d'eau chauffé à 70 °C dans lequel est introduit une certaine quantité de TiO_2 Degussa P25 en suspension (de 10 à 100 g/L). L'échantillon est ensuite séché en étuve à 75 °C pendant 2 heures.

3.2 La méthode Photocal

Le produit Photocal EX-IN 01[172] est un produit de la société Photocal®. Nous avons réalisé des dépôts sous différentes formes suivant la formulation du produit.

Le premier produit est un aérosol en spray déposé sur le textile en suivant les instructions qui préconisent de faire un dépôt de deux couches en réalisant un maillage horizontal puis vertical.

Le deuxième produit est une solution liquide déposée à l'aide d'un pinceau. Dans les deux cas, le tissu séchait à l'air ambiant (20-25 °C) pendant 24 heures.

3.3 La méthode Fibroline

La méthode de dépôt Fibroline[173] consiste à appliquer une forte tension alternative pour permettre l'imprégnation à sec d'une poudre dans un support textile. Ce dépôt est réalisé par la société Fibroline.

L'appareillage est constitué de deux plaques disposées face à face reliées à un générateur alternatif de haute tension allant de 10 à 50 kV. Les électrodes sont protégées par un matériau diélectrique adéquat. La distance entre les électrodes dépend de la taille de l'échantillon à imprégner. L'appareil dispose aussi de protection contre les hautes tensions et un destructeur d'ozone.

Pour le protocole de dépôt, le textile est disposé entre les deux plaques diélectriques. La quantité de poudre de TiO_2 Degussa P25 à déposer est introduite dans un récipient servant à l'injection entre les deux électrodes. L'échantillon subit un champ magnétique grâce au générateur alternatif à haute tension. Dans la plupart des cas, un temps de passage de dix secondes est suffisant pour atteindre une distribution homogène de la poudre dans le support.

Pour des supports à haute densité, la poudre a dû mal à pénétrer à l'intérieur du textile et la majorité de la poudre se retrouve en surface. La densité du support rentre en jeu pour l'utilisation de ce dépôt.

3.4 La méthode Schappe

Pour le dépôt Schappe, une certaine quantité de TiO_2 Degussa P25 en masse de 0 à 10 % est introduite dans 100 mL de résine Schappe®. L'ensemble est agité mécaniquement pendant 4 heures. Ensuite, le dépôt est réalisé au pinceau de façon homogène. Les échantillons sont ensuite séchés à l'air ambiant (20 - 25 °C) pendant 24 heures.

4. Dispositif expérimental

4.1 Conception du nouveau réacteur

Dans le cadre de ce travail, un nouveau dispositif expérimental a été fabriqué afin de s'adapter aux nouveaux matériaux que sont les tissus composés de fibres optiques. Il se compose d'un réacteur cylindrique de 0,5 L en pyrex. Il mesure 323 mm de long pour un diamètre de 51 mm. La température du réacteur est maintenue constante par recirculation d'eau à température contrôlée à l'aide d'un cryostat. Le réacteur est illustré dans la figure 2.2.

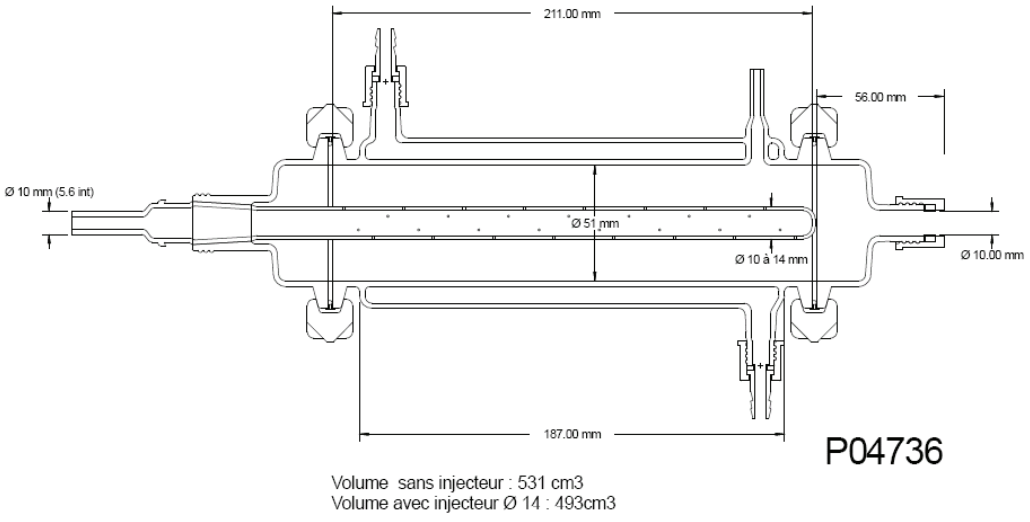


Figure 2.2 : schéma du réacteur pour le traitement d'air

Le réacteur cylindrique possède deux bols amovibles de chaque côté. Ces deux parties également en pyrex sont fixées avec des pinces et sont étanches grâce à des joints en téflon. Chaque bol possède des finitions différentes. D'après la figure 2.2, le coté gauche permet l'arrivée du flux gazeux et le coté droit permet de laisser passer le connecteur des fibres optiques pour introduire la lumière. Pour homogénéiser l'arrivée du gaz dans le réacteur, un doigt de gant en pyrex a été ajouté. Il mesure 211 mm et il y a 16 sections, espacées les unes des autres par 10 mm, comportant chacune quatre trous de diamètre 0,8 mm (figure 2.3).

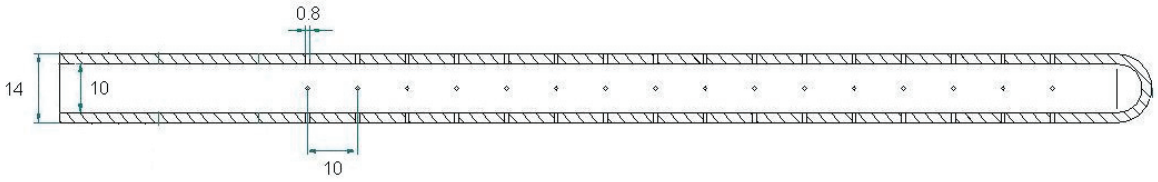


Figure 2.3 : schéma du doigt de gant

4.2 Génération de polluant

Pour générer un polluant, nous avons utilisé la technique des tubes à perméation. Cette méthode est basée sur la diffusion d'un constituant liquide, au travers d'une membrane perméable (en polymère) d'un tube qui est placé dans une enceinte maintenue à température constante et balayée par un gaz vecteur pur et inerte (azote, hélium, air). La vitesse de diffusion du composé dans l'atmosphère correspond à un taux de perméation, exprimé généralement en ng/min. Ce taux de perméation dépend des caractéristiques du composé, du polymère employé, de la surface et de l'épaisseur de la membrane de perméation ainsi que de la température. La figure 2.4 représente un tube à perméation.



Figure 2.4 : photographie du tube de perméation

Les tubes à perméation utilisés dans notre travail ont été fournis par la société Calibrage (France) ou LNI (Suisse). Chaque tube a été certifié par méthode gravimétrique sur plusieurs températures selon l'application. Une fois l'étalonnage terminé, le tube est caractérisé par un taux de perméation constant à une température précise et pour une durée de vie allant de 4 à 6 mois.

Le tableau 2.4 rassemble les caractéristiques des tubes à perméation des deux composés étudiés : le formaldéhyde et le toluène.

Tableau 2.4 : taux de perméation des polluants étudiés

Composé	Taux de perméation (ng/min)	Durée de vie	Fabriquant
Formaldéhyde	3760 ± 7 %	6 mois	Calibrage
	3352 ± 5 %	6 mois	LNI
Toluène	9091 ± 3 %	5 mois	Calibrage
	8559 ± 5 %	4 mois	LNI

Le tube de perméation est introduit dans un four PUL 100 de marque Calibrage S.A. Ce four possède un thermocouple et un système de régulation permettant de maintenir la température de consigne. Il possède aussi un débitmètre massique qui permet de connaître le flux de gaz qui balaie l'enceinte du four.



Figure 2.5 : photographie du système de perméation

4.3 Dispositif d'irradiation

Nous avons changé les systèmes d'irradiation en suivant l'évolution des systèmes durant le projet. Le système historique du laboratoire est la lampe à vapeur de mercure à très haute pression HPK 125W de marque Philips. Cette lampe nécessite un système de refroidissement en étant placée dans un boîtier métallique thermostaté à 15 °C. Le système est couplé à une cuve à eau qui permet de limiter la température du système. Le système possède 3 filtres optiques en quartz et en pyrex. Le filtre quartz coupe toutes les longueurs d'onde inférieures à 200 nm et pour le pyrex celles inférieures à 290 nm. Le deuxième système est une lampe Xénon de marque Asahi Spectra. Cette lampe intègre un système de refroidissement interne à la lampe et possède un système de focalisation relié à la source par une fibre optique. De plus, la puissance de cette lampe est plus élevée que celle obtenue pour la lampe HPK 125W. La troisième possibilité de sources d'irradiation est une diode électro luminescente (LED UV avec une raie centrée à 365 nm). C'est le système le plus simple, car il ne nécessite pas de refroidissement et le temps de vie de la LED est de l'ordre de 40 000 heures contrairement aux 1000 heures de la lampe Asahi Spectra et de la lampe HPK. La LED UV 1 permet d'obtenir des puissances supérieures aux autres lampes. L'évolution des LED UV nous a permis d'avoir une nouvelle génération de lampe. La puissance de la seconde génération des LED UV (LED UV 2) est deux fois supérieure à celle de la première génération.

Les spectres de ces quatre lampes sont représentés dans la figure 2.6 :

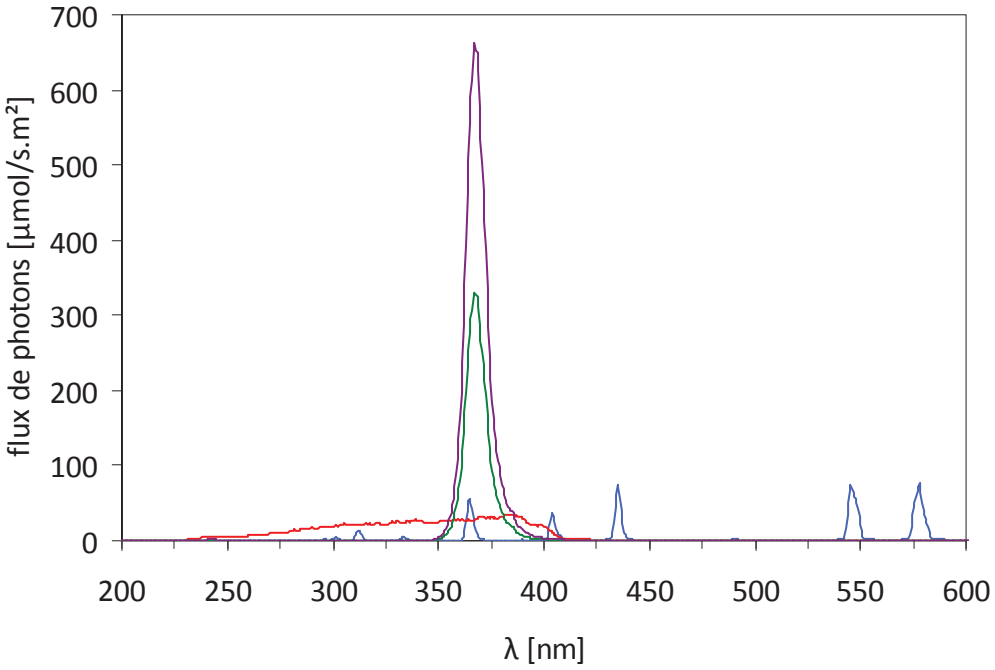


Figure 2.6 : spectre des quatre lampes servant de dispositifs d'irradiation : — lampe HPK, — lampe Xénon, — lampe LED UV 1, — Lampe LED UV 2

Le flux photonique est mesuré régulièrement afin de s'assurer de la stabilité de ces différentes lampes dans le temps. Les mesures sont réalisées grâce à deux appareils : un radiomètre (marque VLX-3W) qui permet une mesure rapide grâce au détecteur centré à 365 nm ou un spectromètre Avantes AvaSpec-2048 utilisé comme radiomètre qui nécessite plus de temps de préparation dû à la nécessité de faire une calibration avant la réalisation des mesures. Mais cela permet de faire une mesure sur un domaine plus large, car la plage de mesure est déterminée par l'utilisateur.

Tableau 2.5 : intensité lumineuse des différentes sources UV

Lampe	radiomètre (VLX-3W)	spectromètre (CCD + fibre optique)
HPK	12 mW/cm²	13 mW/cm²
Xénon	58 mW/cm²	72 mW/cm²
LED UV 1	142 mW/cm²	120 mW/cm²
LED UV 2	253 mW/cm²	240 mW/cm²

La différence provient du fait que le radiomètre mesure l'intensité sur un pic centré à 365 nm seulement alors que le spectromètre prend en compte une gamme de longueurs d'onde de 320 à 400 nm.

4.4 Montage expérimental

Le montage pour étudier la dégradation des COV est composé de différents composants qui sont illustrés dans la figure 2.7. Le réacteur fabriqué spécialement pour le nouveau matériau textile en fibre optique a été décrit précisément dans le paragraphe précédent. Le réacteur est placé à côté de la source d'irradiation qui permet d'illuminer le textile avec la lampe UV. La génération du polluant est réalisée par un système à perméation PUL 100. Le dispositif est complété par deux appareils d'analyse, le spectromètre photoacoustique pour suivre l'évolution de la concentration du formaldéhyde et du CO_2 et un chromatographe gaz couplé à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) pour évaluer la concentration du toluène.

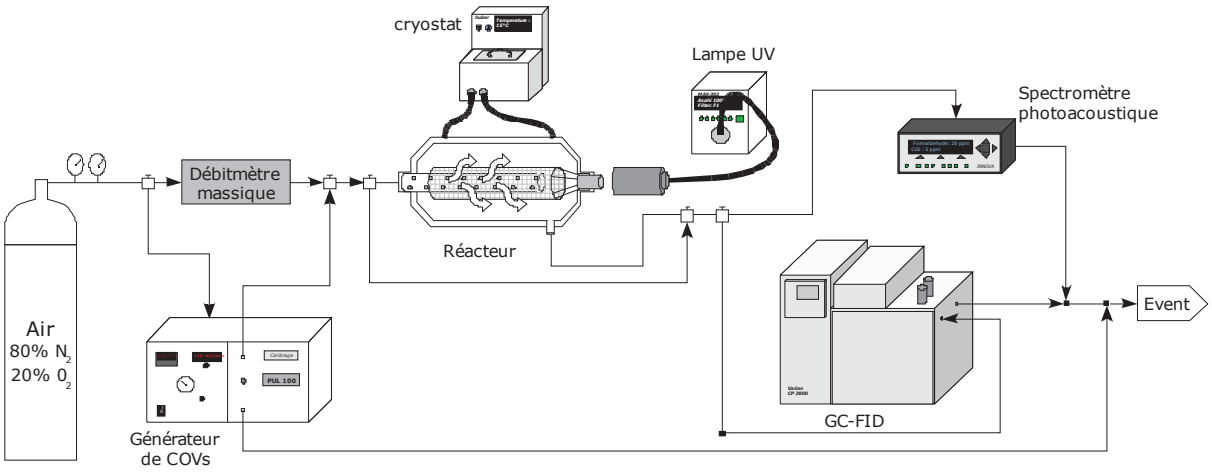


Figure 2.7 : schéma du montage expérimental du traitement de l'air

4.5 Protocole expérimental

Avant de débuter le test de dégradation photocatalytique, l'échantillon est purgé sous air à 100 mL/min et sous UV pendant 12 heures. Cette étape permet d'éliminer les impuretés de la surface du catalyseur. Le réacteur est ensuite placé à l'obscurité pendant que le reste du circuit est purgé à l'air.

Quand cette étape est terminée, le flux de gaz passe à travers le générateur de COV et le flux gazeux est analysé en by-passant le réacteur. Un temps est nécessaire pour obtenir une concentration stable dans le gaz vecteur. Ce temps est de l'ordre de 6 heures pour le formaldéhyde et le toluène.

Après ce temps de stabilisation, le flux de gaz est introduit dans le réacteur à l'obscurité pendant 12 heures pour le formaldéhyde et pour le toluène. Ces temps permettent d'atteindre l'état quasi stationnaire d'adsorption du COV sur l'échantillon et à la surface du réacteur. L'échantillon est ensuite irradié pendant 6 heures pour le formaldéhyde et pendant 12 heures pour le toluène.

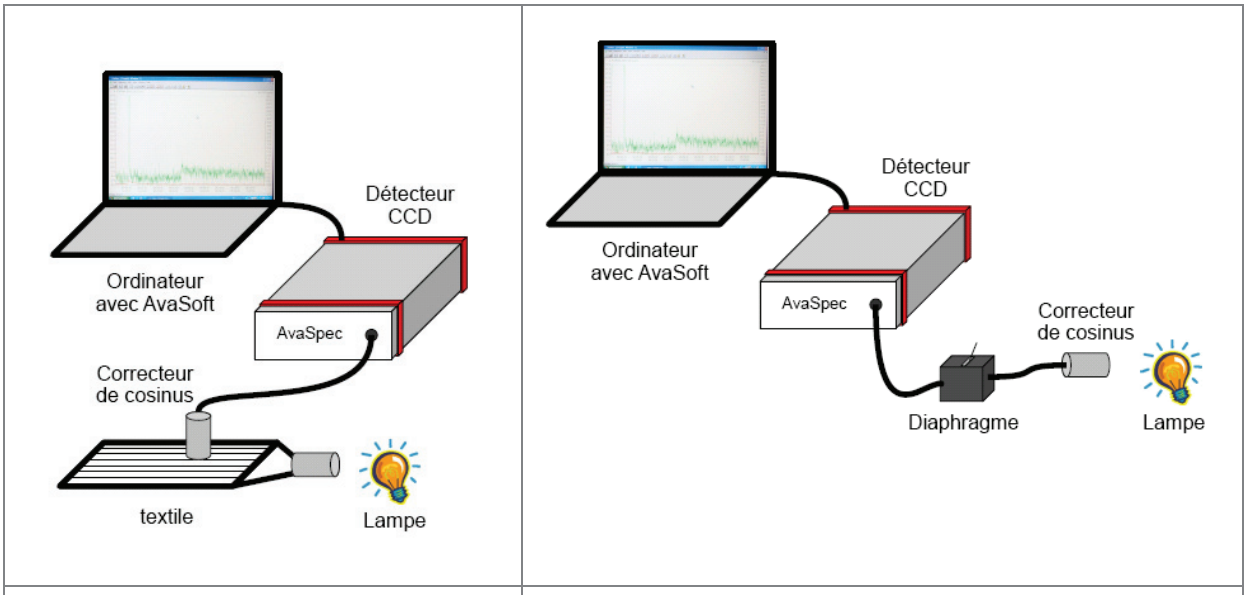
5. Caractérisation du textile lumineux

5.1 Mesures d'irradiance

5.1.1 Spectromètre CCD

La mesure de l'irradiance (ou éclairement énergétique) est utilisée pour connaître le flux lumineux de différents systèmes. Les mesures sont réalisées avec un spectromètre CCD de marque Avantes AvaSpec-2048 utilisé comme radiomètre. Ce radiomètre est relié à une fibre optique qui sert de moyen de transport au flux lumineux du correcteur de cosinus au détecteur. Ce détecteur est connecté à un PC qui contient le logiciel AvaSpec 7.0 via USB.

Dans le cas des faibles intensités lumineuses, ce dispositif suffit (figure 2.8a). Par contre, si l'intensité lumineuse est plus forte, l'utilisation d'un diaphragme est nécessaire afin de ne pas saturer le détecteur. Le dispositif relie le correcteur de cosinus au détecteur en intercalant un système de diaphragme qui permet de limiter le flux lumineux (figure 2.8b).



a) Faible puissance	b) Forte puissance

Figure 2.8 : dispositif expérimental pour la mesure de l'irradiance avec un détecteur CCD suivant la puissance : a) faible puissance, b) forte puissance

Dans les deux cas, une calibration est nécessaire avant de commencer les mesures. La lampe de calibration est une lampe AvaLight-D(H)S d'Avantes combinant une lampe deutérium et halogène.

5.1.2 Radiomètre

On peut aussi réaliser des mesures rapides de radiométrie. Pour cela, un radiomètre VLX-3W est utilisé. Cet appareil dispose de trois cellules photoélectriques CX-254 (254 nm), CX-312 (280-320 nm) et CX-365 (355-375 nm).

5.2 Microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE)

Cette technique, contrairement à la microscopie électronique à balayage classique, ne nécessite pas de métallisation préalable de l'échantillon si celui-ci n'est pas conducteur et peut être utilisée sous pression atmosphérique. En outre, elle permet d'obtenir des clichés de très bonne qualité et à plus haute résolution. Le microscope utilisé est le MEB FEI XL30 de Philips.

Il existe deux gammes d'analyse pour ce microscope en faisant varier la tension du flux d'électrons. Plus la tension est forte et plus les électrons pénètrent dans la matière. Pour connaître l'état de surface, nous avons travaillé à basse tension (500 V) et la haute tension (5 kV) permet de repérer les agglomérats de TiO_2.

5.3 Spectroscopie Raman

Les analyses par spectroscopie Raman ont été réalisées sur le spectromètre LabRam HR de Jobin Yvon muni d'un microscope ouvert BXFM équipé de 3 objectifs x10, x50 et x100. La source d'irradiation est un laser Argon-Krypton fixée à 514 nm. Le spectromètre Raman peut être complété par une platine XY d'une précision de 0,1 µm, ce qui permet de réaliser des cartographies.

L'acquisition des spectres Raman se fait avec le logiciel LabSpec 4 alors que le traitement des spectres se fait avec le logiciel LabSpec 5.

5.4 Spectroscopie d'absorption atomique

Cette technique a permis d'évaluer la quantité de Ti et de Si déposée sur les échantillons textiles de 1 cm par 1 cm. Ces échantillons subissent une attaque acide afin de dissoudre toutes les parties organiques (substrat et dépôt). Cette attaque acide est réalisée dans un bécher avec un mélange de solutions d'acide sulfurique (H_2SO_4), d'acide nitrique (HNO_3) et d'acide fluorhydrique (HF). L'échantillon subit ensuite une évaporation totale suivit une seconde attaque acide avec une solution d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique (HNO_3/HF) pour assurer une parfaite disparition des parties organiques. Cette solution est enfin dosée avec le spectromètre d'absorption atomique ICP-AES Activa de Jobin Yvon. L'échantillon subit l'action d'un plasma où il y a production de vapeur atomique, ce qui permet de mesurer l'intensité d'émission d'une radiation caractéristique de l'élément à doser, dans notre cas le titane et le silicium.

5.5 Adhérence

L'adhérence du TiO_2 sur le tissu a été réalisée en soufflerie. Le textile est d'abord pesé pour connaître sa masse totale à t_0. Il est ensuite placé étiré face à un ventilateur. Il est

soumis à un flux d'air pendant une heure avec des mesures de poids intermédiaire à t = 10 min, 20 min, 30 min et 60 min. La quantité perdue au cours du temps est alors mesurée. En considérant que le support n'a pas perdu de matière, la quantité de TiO_2 perdue est estimée.

Le ventilateur utilisé est un ventilateur ALPATEC BF 30.2 qui dispense un débit de 40 m^3/min. Il est placé à 25 cm du tissu.



Figure 2.9 : dispositif du test d'adhérence du catalyseur par soufflerie

6. Technique d'analyse

6.1 Spectromètre photoacoustique

Le spectromètre INNOVA 1312 est utilisé pour suivre l'évolution de la concentration du formaldéhyde et du CO_2 dans le temps. Le principe de mesure du spectromètre photoacoustique est basé sur la méthode de détection de vibration des molécules activée par un rayonnement infrarouge (domaine de l'IR : 0,78 à 1000 µm).

À intervalle déterminé par l'utilisateur, un volume de 140 cm^3 est pompé dans le système réactionnel et introduit dans une cellule fermée. Un côté de cette cellule est pourvu d'une fenêtre optique, ce qui permet à un rayonnement infrarouge de pénétrer dans la cellule après être passé à travers une roue (signal alternatif) et à travers un filtre calibré par rapport au gaz à analyser (5 gaz au maximum). Les filtres sont montés sur un carrousel ce qui permet de choisir le filtre interférentiel à bande étroite qui correspond à la longueur d'onde d'excitation de la molécule à analyser. La lumière est alors reflétée dans tout le volume de la chambre, ce qui permet au rayonnement IR de réagir avec l'ensemble du volume de gaz.

La lumière est ensuite absorbée par une partie des molécules du gaz ce qui permet une vibration de ces molécules autour de leurs positions d'équilibre. L'amortissement des vibrations par les molécules transforme les vibrations en chaleur. Cette chaleur entraîne une dilatation du gaz dans la cellule et donc une augmentation de la pression. Le signal

infrarouge est alternatif, un signal acoustique est récupéré par deux microphones. Le signal acoustique produit est proportionnel à la concentration de ce gaz.

Un des filtres est spécialement dédié à la vapeur d'eau, car cette molécule présente une forte absorption dans le domaine de l'infrarouge.

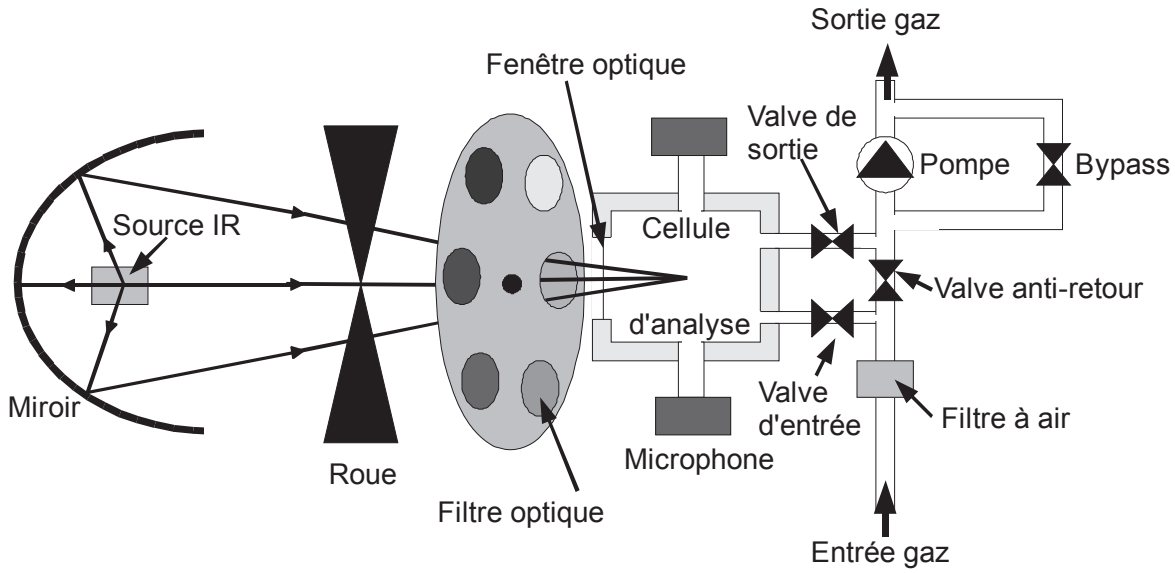


Figure 2.10 : principe de fonctionnement du spectroscope photoacoustique (d'après INNOVA AirTech Instruments)

Ce système est utilisé, car la détection du formaldéhyde n'est pas possible par chromatographie gazeuse (GC) sans méthaniseur.

6.2 Chromatographie en phase gazeuse (GC)

Les mesures de concentration du toluène sont réalisées en sortie du réacteur par un chromatographe en phase gaz couplé à un détecteur à ionisation de flamme de marque Varian CP-3800. La colonne est une colonne capillaire de marque Varian Chrompack CP-Sil 5CB (50 m x 0,35 mm x 5 µm).

La chromatographie en phase gazeuse est utilisée pour séparer différentes molécules dans un mélange de gaz. Dans ces conditions, la phase mobile est un gaz inerte, appelé gaz vecteur. Les solutés à séparer sont entrainés par ce gaz vecteur dans la colonne chromatographique où à lieu la séparation. En chromatographie en phase gazeuse, les seules interactions présentes sont celles entre le soluté et la phase stationnaire. Le temps de rétention d'un soluté dépend fortement de la température de la colonne chromatographique.

Dans notre étude, nous avons utilisé le détecteur à ionisation de flamme (FID). Le GC est équipé d'une boucle d'injection de 250 µL. La colonne utilisée pour les analyses est une CP-Sil 5CB. L'hélium est le gaz vecteur utilisé. Son débit est fixé à 2,0 ml/min. L'échantillon

est injecté après 0,5 min pendant 0,5 min. La température de l'injecteur est maintenue à 250 °C. Le four suit la méthode suivante : 50 °C pendant 5 minutes puis il suit une augmentation de 20 °C/min jusqu'à atteindre 170 °C. Il reste ensuite 4 minutes stabilisé. Avec ces paramètres, le temps de rétention du toluène est de 10,3 minutes. Toutes les caractéristiques du GC sont reprises dans le tableau 2.6 :

Tableau 2.6 : protocole du GC

Étape	Paramètres	Conditions
Four GC	Température du four	50 °C (5 min), 20 °C/min jusqu'à 170 °C (4 min)
	Colonne capillaire	CP-Sil 5CB (L : 50 m, d.i. : 0,35 mm ; e :5 µm)
	Température injecteur	250 °C
	Flux dans la colonne	2 mL/min
Détecteur FID	Température	300 °C
	Gaz vecteur	30 mL/min
	Flux d'hélium	30 mL/min
	Flux d'air	300 mL/min
	Split	aucun
L : longueur ; d.i : diamètre interne ; e : épaisseur de film		

Chapitre 3 Caractérisation

1. Caractérisation de la structure du textile

1.1 La structure du textile traditionnel

Le textile a été présenté au chapitre 1 comme un maillage textile constitué d'un enchevêtrement de fils de chaîne et de fils de trame. Le liage obtenu entre les fils de chaîne et les fils de trame forme des points de liage et le motif des points de liage se définit par une armure. Sur la figure 3.1, cet enchevêtrement est composé par une armure taffetas où le fils de chaîne passe successivement au-dessus et en dessous des fils de trame ce qui forme un damier.

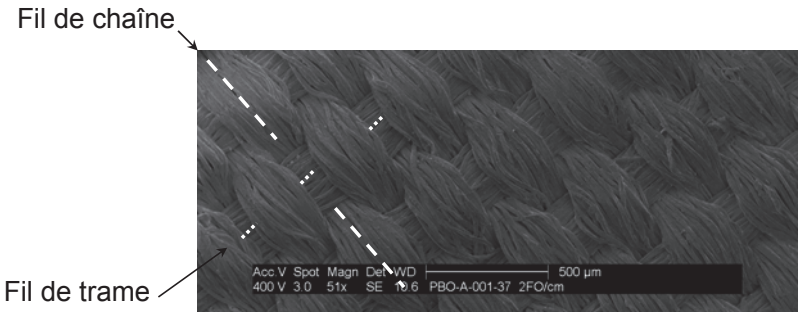


Figure 3.1 : photographie de MEBE des fibres textiles composant le tissu

1.2 La structure du textile lumineux à base de fibres optiques

1.2.1 Présentation de l'échantillon

Le textile à base de fibres optiques se compose de deux parties superposées : premièrement une partie textile identique à celle présentée dans la figure 3.1 et deuxièmement une partie constituée de fibres optiques. Les deux couches sont reliées entre elles par le passage des fils de liage de chaîne sur la fibre optique afin de fixer celles-ci à la partie textile (figure 3.2).

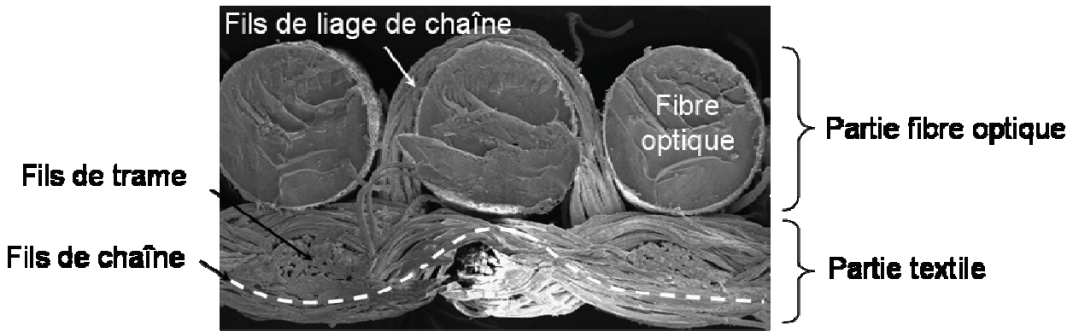


Figure 3.2 : présentation des deux parties composant le textile lumineux à base de fibres optiques

La partie textile et la partie fibre optique ne possèdent pas le même motif d'armure de tissage. Le tissu est formé par une armure taffetas et les fibres optiques par une armure satin. Ce changement d'armure permet, dans notre étude, d'espacer les fils de liage de chaîne recouvrant les fibres optiques pour maximiser la surface de fibre optique apte à être traitée afin de permettre une meilleure sortie de lumière. Dans la figure 3.3 sont présentées les photographies de MEBE du textile pour une vue de dessus et en coupe du textile.

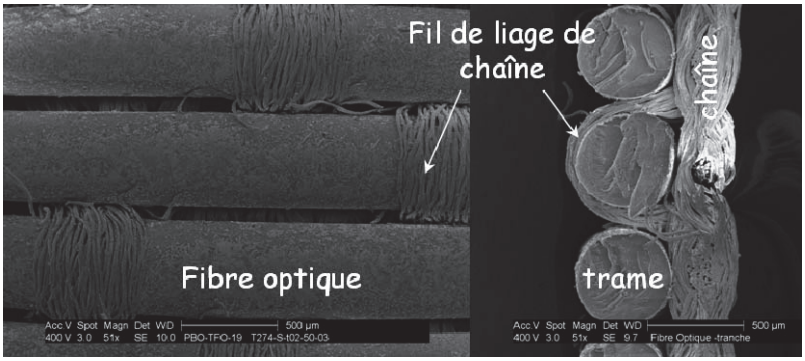


Figure 3.3 : photographies de MEBE du textile à base de fibres optiques : a) vue de dessus, b) vue de la coupe du tissu

Lorsque le tissage est terminé, les fibres optiques sont regroupées à une extrémité et sont serties dans un connecteur (figure 3.4). Le flux lumineux devra ensuite être focalisé sur la face du connecteur pour permettre à la lumière de rentrer dans les fibres optiques.



Figure 3.4 : photographie du textile à base de fibres optiques

1.2.2 Analyse de la surface à l'échelle microscopique

Pour comprendre l'effet du traitement sur les fibres optiques et sur le textile, les états de surface du textile avant et après traitement sont comparés. Les images de MEBE sont présentées dans la figure 3.5.

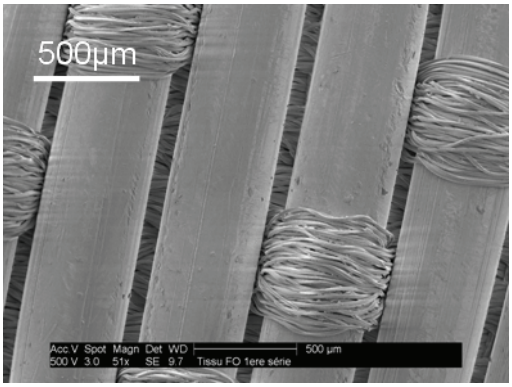
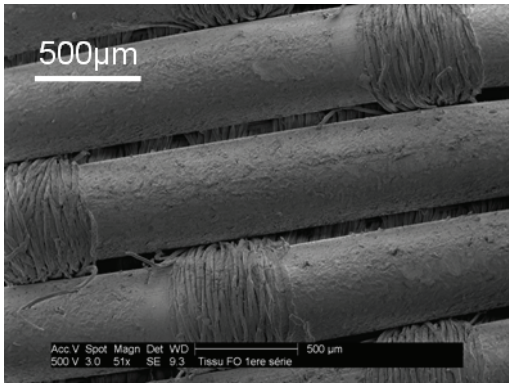
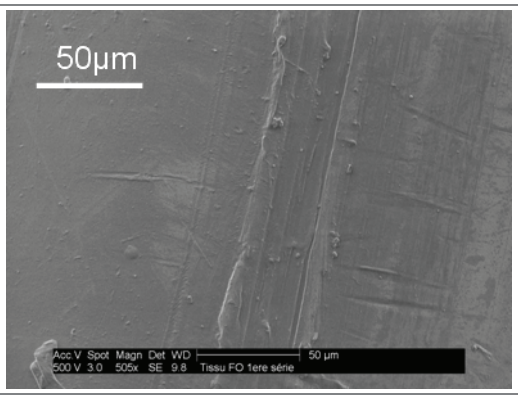
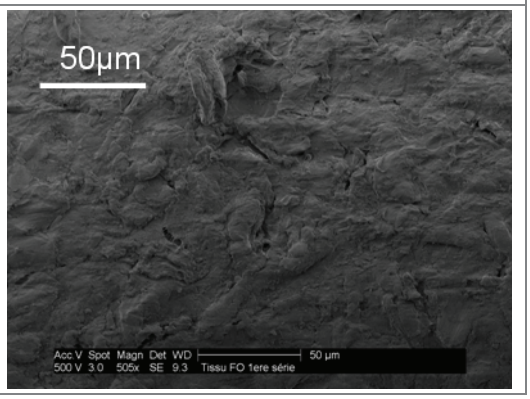
	textile non traité	textile traité
Vue générale		
Détail		

Figure 3.5 : photographies de MEBE pour connaître l'état de surface d'un tissu non traité et traité

Le traitement modifie la surface de la fibre optique en faisant apparaître une rugosité de surface et en abimant légèrement les armures. Des mesures de surface ont permis d'estimer la rugosité moyenne de surface des fibres optiques. Pour des fibres non traitées, la rugosité mesurée par AFM est de 0,3 ± 0,1 µm. Pour les fibres traitées, la rugosité mesurée par MEB confocal est de l'ordre de 10 ± 1 µm. Cette rugosité modifie l'épaisseur de la gaine optique ce qui entraîne une modification des caractéristiques de transport de la lumière. Ce point sera repris dans le paragraphe 3.1 lors de la caractérisation lumineuse.

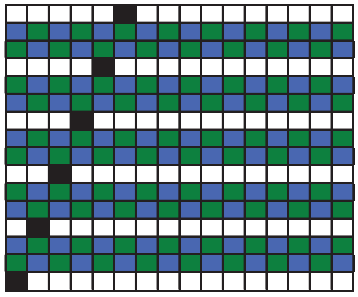
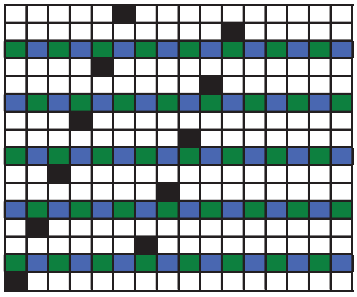
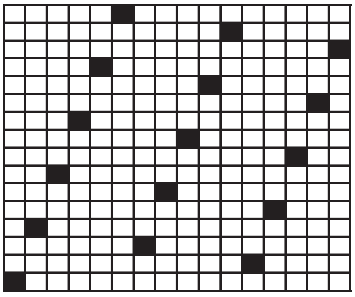
1.2.3 Paramètre du textile

L'optimisation du matériau passe par une meilleure accroche du photocatalyseur, une bonne répartition du rayonnement UV en surface et une quantité élevée de photons UV disponibles. La conception du textile dispose d'un nombre très élevé d'éléments variables. De cette liste, trois paramètres significatifs ont été choisis pour illustrer les optimisations possibles du textile : le nombre de fibres optiques par centimètre, la nature des fils textiles et la forme de l'armure.

a) Influence du nombre de fibres optiques

Le nombre de fibres optiques a été changé afin de rendre compte de la répartition de la lumière sur le textile. La variation du nombre de fibres optiques se fait en partant du textile à 15 fibres optiques par centimètre. Ensuite pour passer au textile à 8 fo/cm, une fibre optique est enlevée entre deux groupements de deux fibres optiques. Pour le textile à 2 fo/cm, une fibre est espacée en enlevant deux fibres optiques. Le tableau 3.1 reprend les motifs théoriques d'armure pour expliquer la différence de structure entre les trois échantillons. Les images du tableau 3.1 et de la figure 3.6 représentent une projection du textile alors qu'il est en trois dimensions.

Tableau 3.1: présentation des motifs d'armure théorique en fonction du nombre de fibres optiques par centimètre (☐ fibre optique sauté, ■ fibre optique prise, ■ fil textile sauté, ■ fil textile pris)

	2 fo/cm	8 fo/cm	15 fo/cm
motif des armures			

L'étude de la structure est complétée avec des images obtenues en MEBE pour connaître l'arrangement des fibres optiques et du tissu. Les images obtenues sont présentées dans la figure 3.6.

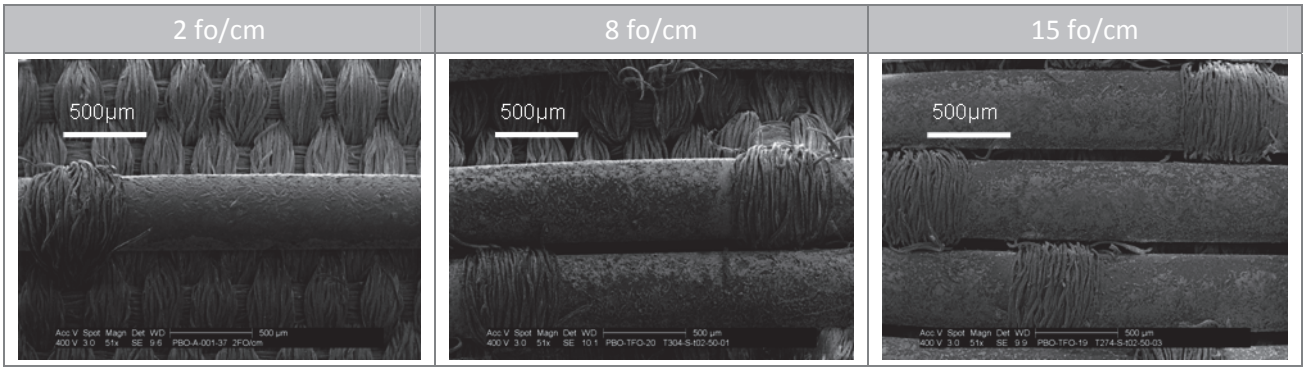


Figure 3.6 : photographies de MEBE en fonction du nombre de fibres optiques par centimètre

La structure du textile change en fonction du nombre de fibres optiques par centimètre. Pour un tissu à 2 fo/cm, la fibre optique est isolée avec un espacement élevé (1mm) entre chaque fibre optique. Pour 8 fo/cm, la structure comprend des groupements de deux fibres optiques espacées entre eux de 500 µm environ. Et enfin pour le tissu à 15 fo/cm, les fibres optiques sont collées entre elles avec un espace interfibre de l'ordre de 70 µm. Le fait d'enlever des fibres optiques diminue également le nombre de points de liage de chaîne. Sur

la surface observée, on dénombre trois points de liage pour le tissu à 15 fo/cm puis on passe à deux points de liage pour le tissu à 8 fo/cm et on finit avec un seul point de liage pour le tissu à 2 fo/cm.

b) Influence de la nature des fils textiles

La nature des fils textiles utilisés en chaîne et en trame est modifiée pour évaluer les capacités d'accroche du catalyseur sur les différentes fibres textiles afin d'optimiser sa tenue. Les trois types de fibres textiles utilisées sont le polyester, la laine et le polyamide. Le polyester et la laine sont des fibres pelucheuses qui sont susceptibles d'augmenter la tenue du TiO_2 à l'opposé du polyamide qui possède une surface lisse.

Le textile est composé d'un maillage de fils de chaîne et de fils de trame (chaîne/trame). Dans notre étude, deux tissus sont composés par la même nature des fibres textiles en chaîne et en trame : le polyester : Polyester/polyester (PE/PE) et le polyamide : Polyamide/Polyamide (PA/PA). À la différence du tissu avec la laine qui est un mélange de laine et de polyamide : Laine+Polyamide/Polyamide (L+PA/PA). Le motif d'armure est ici le même pour les trois échantillons.

L'analyse de la surface par la technique de MEBE permet d'avoir une vue large de chaque échantillon en fonction de la nature des fils textiles (figure 3.7).

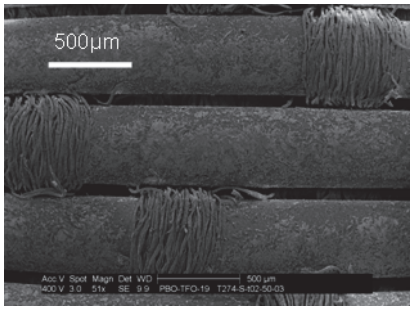
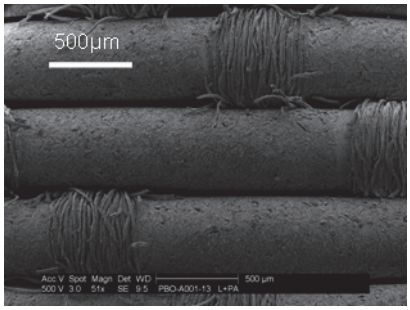
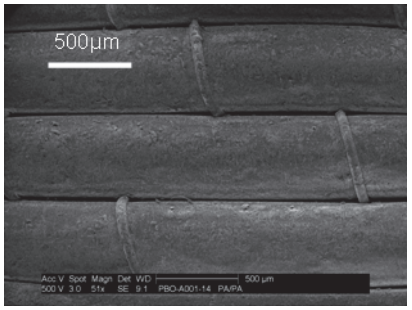
Polyester/Polyester	Laine+Polyamide/Polyamide	Polyamide/Polyamide
		

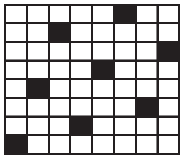
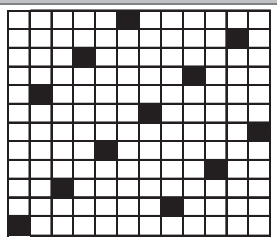
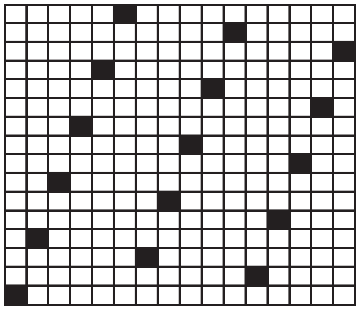
Figure 3.7 : photographies de MEBE de trois tissus avec des fils textiles différents (PE/PE, L+PA/PA, PA/PA)

Les textiles présentent la même vue avec le même nombre de fibres optiques et de points de liage. La seule différence concerne le tissu PA/PA où les fils de chaîne sont des monofils ce qui donne des armures monobrins. L'utilisation d'un seul fil pour le liage limite l'encombrement entre deux fibres optiques ce qui diminue l'espace interfibre par rapport aux deux autres tissus.

c) Influence de la forme de l'armure

La forme de l'armure est le motif répétitif déterminant la manière dont sont croisés les fils de chaîne avec les fils de trame. La forme de l'armure est changée afin de faire varier le nombre de points de liage. Le motif des armures est résumé dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2: présentation des motifs d'armure pour les trois armures choisies : satin 8, satin 12 et satin 16 (☐ fibre optique sautée, ■ fibre optique prise)

	satin 8	satin 12	satin 16
forme des armures			

Ces motifs d'armures théoriques servent à programmer le métier à tisser Jacquard pour réaliser nos échantillons.

Les images de MEBE des tissus obtenus avec les trois armures différentes sont présentées dans la figure 3.8.

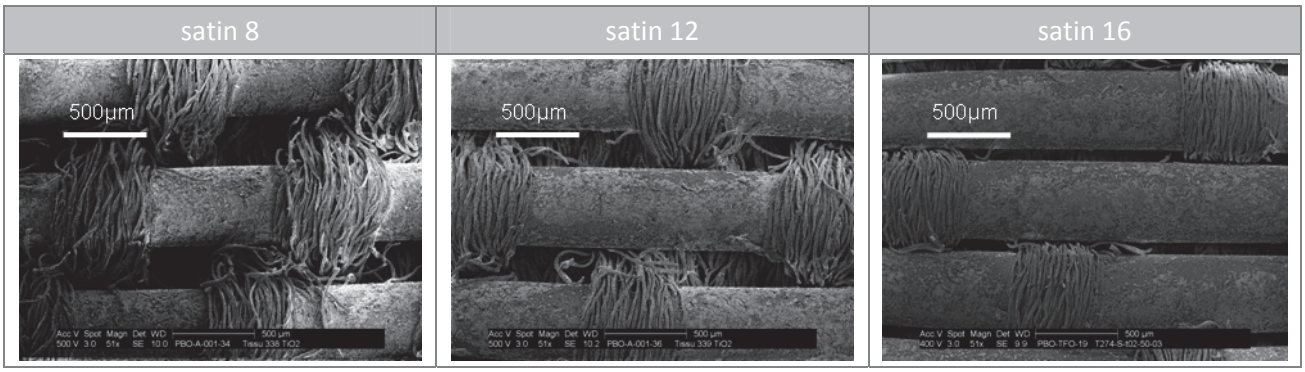


Figure 3.8 : photographies de MEBE en fonction de l'armure (satin 8, 12 et 16)

Le motif de l'armure change le nombre et les dimensions des points de liage ainsi que l'espacement entre les fibres optiques. L'augmentation de la densité de points de liage entraîne un nombre plus élevé de fils textiles dans l'espace interfibres. L'encombrement des fils textiles nous oblige à écarter les fibres optiques entre elles. Cet espacement va conduire à un allongement de la longueur des points de liage qui se remarque particulièrement pour le satin 8.

L'étape suivante de la caractérisation est le dépôt de photocatalyseur en fonction des paramètres du textile et du dépôt.

2. Caractérisation du dépôt de photocatalyseur

2.1 Analyse du dépôt de TiO_2

2.1.1 Analyse de la texture du dépôt

Afin de déterminer le lieu de fixation des particules ou des agglomérats de TiO_2, la technique du MEBE à haute tension (5kV) est utilisée, car elle permet de détecter les particules de TiO_2 à la surface de la fibre optique ou des fils textiles. Les photographies de MEBE sont présentées dans la figure 3.9.

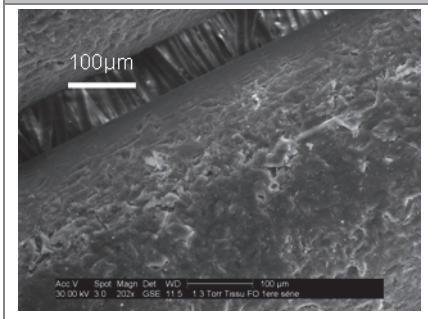
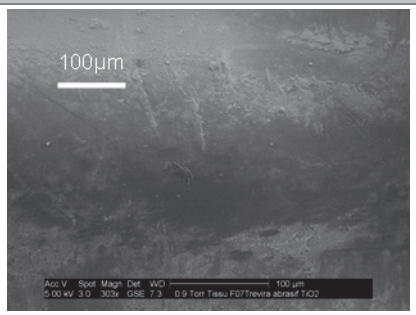
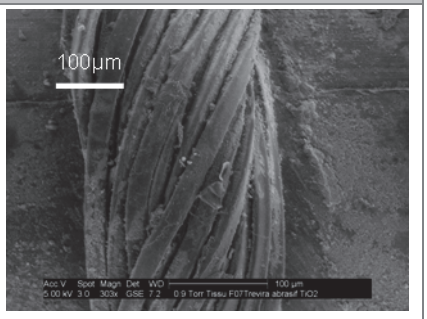
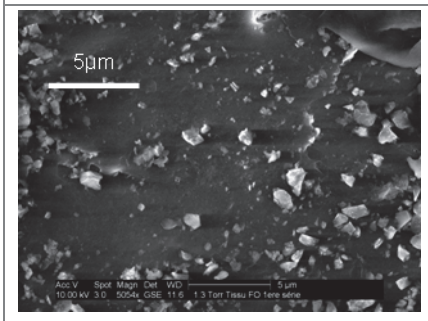
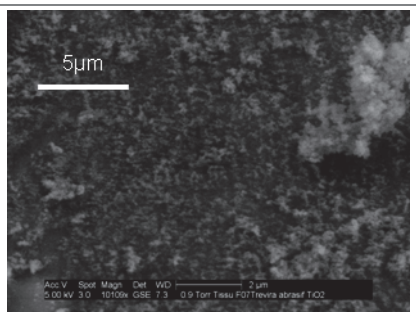
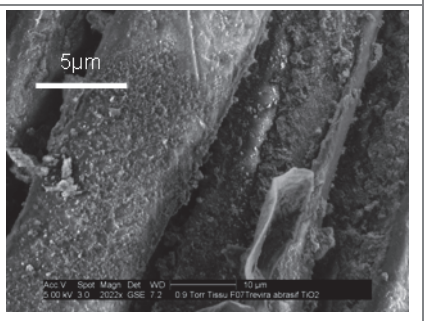
<table>
<tr><th rowspan="2">Fibre optique traitée sans dépôt</th><th colspan="2">Fibre optique traitée avec dépôt de TiO_2</th></tr>
<tr><th>sur la fibre optique</th><th>sur le fil textile</th></tr>
<tr><td>
</td><td>
</td><td>
</td></tr>
<tr><td>a)</td><td>b)</td><td>c)</td></tr>
<tr><td>
</td><td>
</td><td>
</td></tr>
<tr><td>d)</td><td>e)</td><td>f)</td></tr>
</table>

Figure 3.9 : microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) pour une fibre optique et un fil textile traités avec et sans dépôt de TiO_2 à haute tension (5 kV)

Pour une fibre optique traitée sans dépôt, les particules détectées qui apparaissent en blanc dans la figure 3.9d, sont les restes d'abrasif du traitement mécanique. Par contre pour les fibres optiques traitées et ayant subi un dépôt de photocatalyseur, un film de TiO_2 apparaît sur les fibres optiques et les fils textiles de l'armure (figure 3.9e et f). Une vue en coupe nous permet de mesurer la taille du dépôt (figure 3.10).

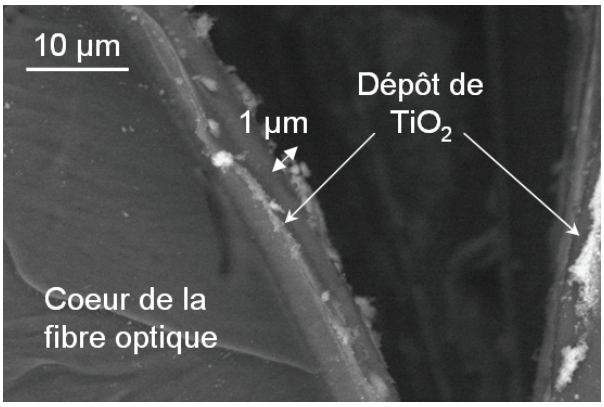


Figure 3.10 : photographie de MEBE de la tranche d'une fibre optique après dépôt de catalyseur

Les mesures, effectuées sur l'image, ont permis de déterminer une épaisseur moyenne de ce dépôt de l'ordre de 1 µm. Le dépôt parait très hétérogène. La faible quantité de TiO_2 peut provenir de la perte de photocatalyseur lors de la manipulation de découpe, car les images de la figure 3.9e) présentent un dépôt homogène.

Le dépôt de TiO_2 sur différents supports dont des fibres optiques en quartz (figure 3.11) a été largement étudié dans la littérature[125, 129, 131, 132]. Le dépôt de TiO_2 sur des fibres optiques en quartz a été réalisé par la méthode du dip-coating en immergeant la fibre optique dans une suspension aqueuse de TiO_2 Degussa P25. Les images obtenues dans ces différentes études sont présentées dans la figure 3.11.

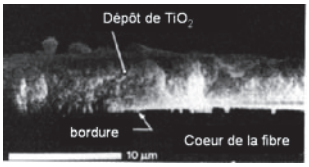
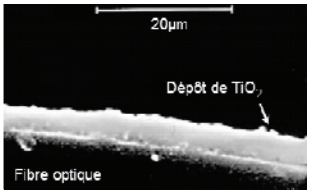
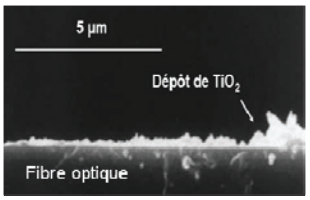
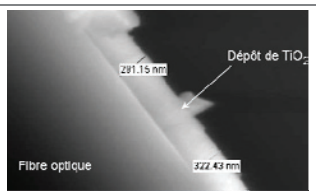
Auteurs	Nombre de couches	ÉPAISSEUR obtenue (µm)	Photographie MEB
Peill *et al.*[129]	1 couche de TiO_2 à 9 % massique	de 0,75 (1 couche) à 7 µm (3 couches)	
Wang *et al.*[132]	1 couche de TiO_2 de 1,25 à 20 % massique	de 1,1 à 16,8 µm (de 1,25 à 20 % en poids de TiO_2)	
Choi *et al.*[131]	1 couche de TiO_2 à 5 % massique	0,6 (1 couche) à 6 µm (10 couches)	
Danion *et al.*[125]	10 couches de TiO_2 à 15 % massique	0,3 µm (10 couches)	

Figure 3.11 : caractéristiques et images du dépôt de TiO_2 sur une fibre optique pour différents auteurs

L'épaisseur obtenue est du même ordre de grandeur dans les deux cas avec un dépôt compris autour de 0,75 µm (1 couche) pour Peill et 1,1 µm (1 couche à 1,25 % en poids) pour Wang. Dans le cas de Choi, lorsque la fibre subit un dépôt d'une couche, l'épaisseur n'est pas homogène sur toute la fibre avec un dépôt compris entre 0,1 et 0,9 µm soit 0,6 µm en moyenne. Pour Danion *et al.*, le dépôt atteint seulement 0,3 µm, car le dépôt est réalisé par voie sol-gel. Le dépôt est plus fin, car les particules se forment directement à la surface de la fibre optique.

On en conclut que la méthode de dépôt pour les fibres optiques inorganiques est efficace dans notre cas pour les fibres optiques organiques. La quantité déposée peut varier lorsque le dépôt est réalisé en une seule étape comme le montre la littérature.

2.1.2 La localisation du TiO_2

La localisation du TiO_2 sur les échantillons textiles avec des fibres optiques est réalisée avec deux techniques : la spectroscopie Raman et le MEB-EDX.

a) La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permettra de confirmer la présence du TiO_2 sur les fibres optiques. Dans le tableau 3.3, est résumé les raies caractéristiques des différentes parties constituant un textile photocatalytique : le TiO_2 avec les deux phases anatase et rutile ainsi que le PMMA pour le cœur de la fibre et un mélange de PMMA/PVDF pour la gaine de la fibre optique.

Tableau 3.3 : raies caractéristiques des différentes parties constituant le textile photocatalytique

Espèces	Pics caractéristiques (cm^{-1})	Mode de vibration	Référence
TiO_2 anatase	393	B_{1g}	174-179
	515	A_{1g}, B_{1g}	
	640	E_g	
TiO_2 rutile	447	E_g	174, 177, 180
	612	A_{1g}	
	827	B_{2g}	
PMMA	600	déformation O-C=O et C-C	180, 181
	816	torsion CH_3	
	990	élongation C-O	
	1270	élongation C-O	
	1460	torsion C-H	
	1720	élongation C=O	
	2800-3100	vibration C-H et élongation CH_2 et CH_3	
PVDF	762	α-PVDF	182, 183
	799	élongation CF_2	
	1433	vibration C-H	
	3000	élongation CF_2	

TiO_2 Degussa P25 est composé à 80 % d'anatase et à 20 % de rutile. Les deux phases sont responsables de la photocatalyse et les bandes caractéristiques sont situées à 393, 515 et 637 cm^{-1} pour l'anatase et à 447 cm^{-1} pour le rutile. Concernant le textile, que ce soit les fibres textiles en polyester ou les fibres optiques en PMMA, les bandes caractéristiques se situent dans les intervalles 950-970 cm^{-1} et à 2950-3000 cm^{-1}.

L'intérêt de la cartographie est de visualiser sur une surface les zones recouvertes par un élément déterminé. Pour réaliser une cartographie, la gamme de fréquences mesurée est limitée à 250 – 750 cm^{-1}. Les résultats de mesure seront analysés de façon binaire : si des pics apparaissent dans la zone 250 — 750 cm^{-1}, du TiO_2 est présent sur la fibre optique et s'il n'y a pas de pics, nous détectons la fibre optique, ce qui signifie qu'il n'y a pas de dépôt de TiO_2.

Une cartographie a été réalisée et les résultats sont résumés dans la figure 3.12. La photographie (1) représente la zone de la fibre optique étudiée mesurant 350 µm en longueur par 300 µm en largeur ce qui donne une surface de 0,06 mm^2. L'analyse de tous les spectres permet d'obtenir une cartographie Raman (2). Chaque point de mesure est représenté par un spectre Raman illustré en (3), pour deux zones spécifiques : en a (avec TiO_2) et en b (sans TiO_2).

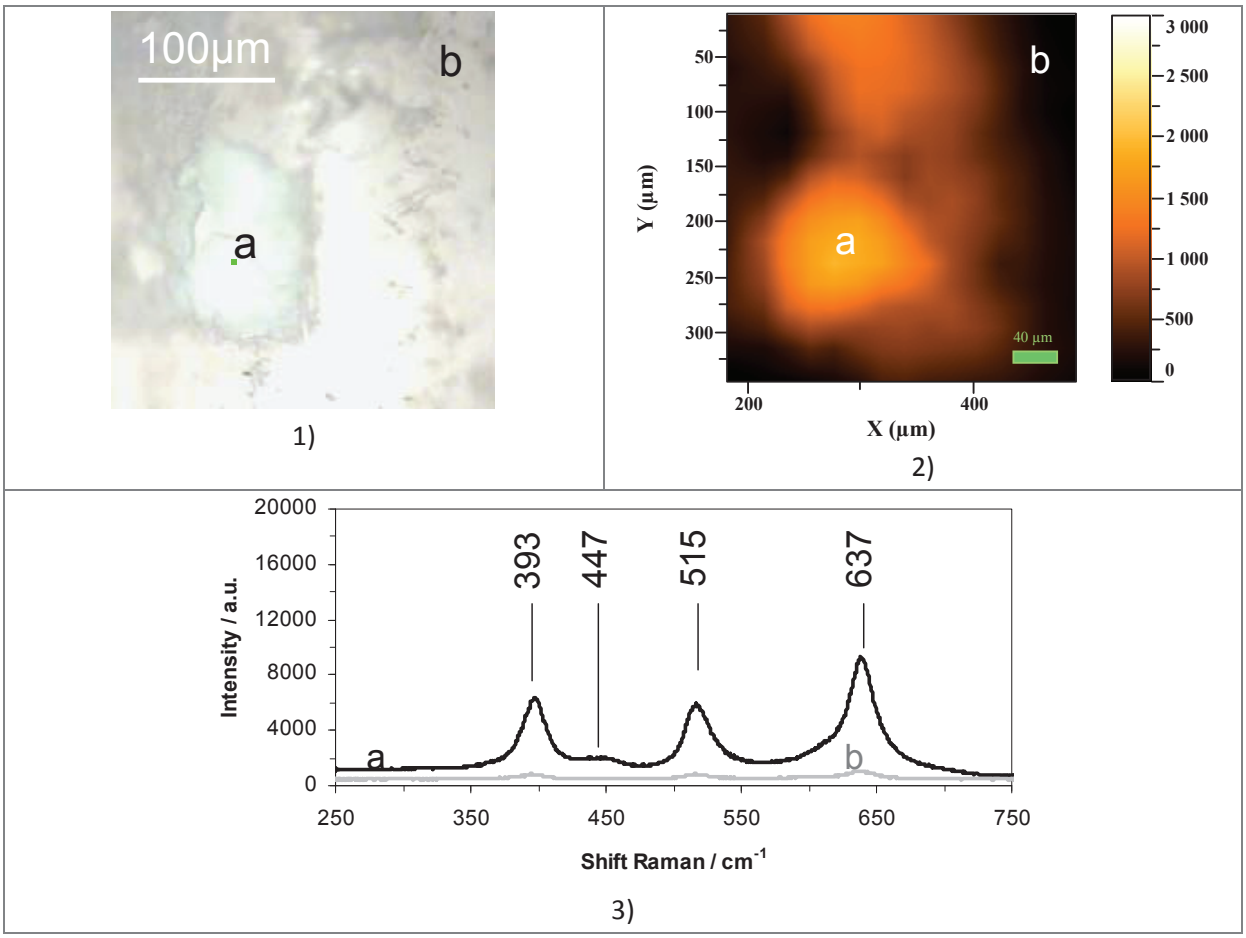


Figure 3.12 : cartographie Raman pour le tissu à base de fibres optiques (vue détaillée d'une fibre optique)

D'après les résultats de la figure 3.12, le TiO_2 est apte à se fixer à la surface des fibres optiques. L'aire des pics rend compte de la quantité de TiO_2 présent. Cela confirme que l'agrégat (1a) est formé par du TiO_2. L'apparition des pics de l'anatase, en dessous de 1000 coups avec le spectre 3 b), nous confirme que TiO_2 est présent en faible quantité ou sous forme nanoscopique ($Ø_{TiO2\ Degussa\ P25}$ = 25 nm) qui le rend invisible en microscopie optique (1b). On peut en conclure que le catalyseur se dépose sur toute la surface, mais ne forme pas un film d'épaisseur homogène.

La limitation de cette technique est la géométrie des fibres optiques qui entraîne une différence de 500 µm entre le haut de la fibre optique et la partie textile. Or la zone de travail est limitée par la profondeur de champ de l'objectif avec une zone nette possible sur environ 100 µm en hauteur. Comme l'appareil utilisé n'est pas équipé d'une platine mobile en z capable de faire un autofocus sur la zone avant analyse alors la zone étudiée est restreinte à la partie relativement plate sur le haut de la fibre. Cette limitation nous empêche de prendre une zone plus large qui permettrait de caractériser la dispersion.

Pour permettre une zone analysée plus conséquente, une mesure en MEB-EDX a été réalisée.

b) La spectroscopie MEB/EDX

La spectroscopie MEB/EDX permet de justifier de la présence ou non de différents éléments sur nos échantillons. Pour notre étude, nous nous sommes focalisés sur deux éléments en particulier : le titane pour le TiO_2 et le fluor pour la fibre optique (présence de cet élément dans la gaine optique).

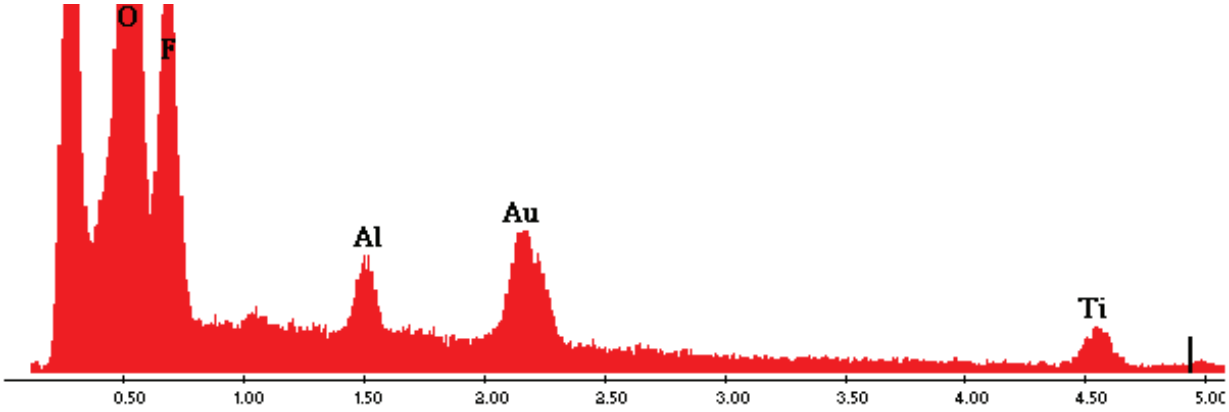
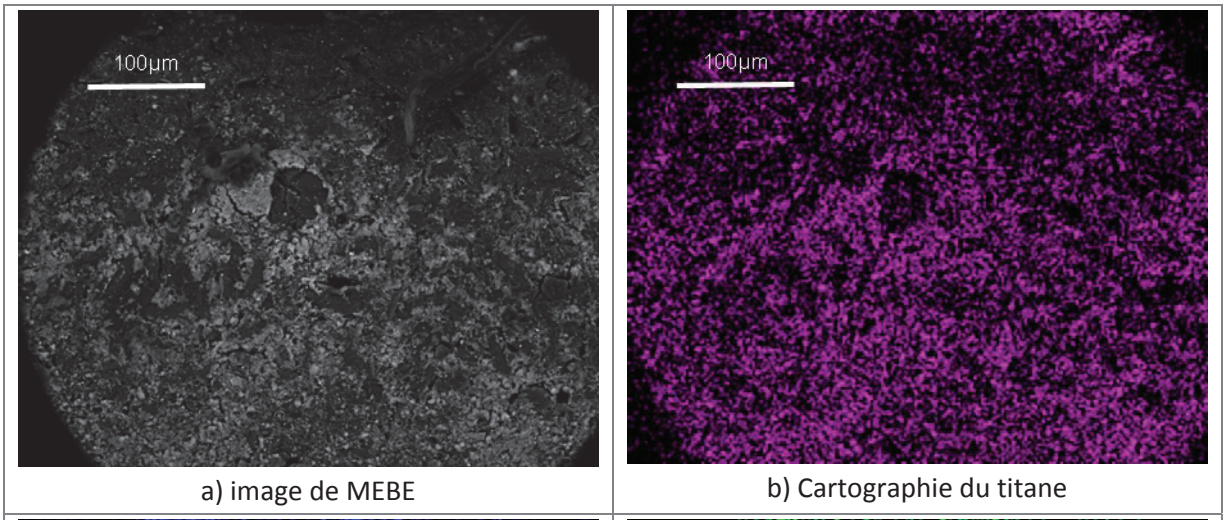


Figure 3.13 : Signal EDX pour une fibre recouverte avec du TiO_2

L'analyse MEB/EDX fait apparaître différents pics comme celui de l'oxygène, du fluor, de l'aluminium et du titane. La composition chimique de notre échantillon recouvert de TiO_2 donne les valeurs des pics du titane, du carbone et de l'oxygène à une valeur identique à celles trouvées dans la littérature faisant référence à un dépôt de TiO_2 sur un support en coton[141, 142]. À ces pics se rajoutent celui du fluor, caractéristique de la gaine optique des fibres optiques en polymère fluoré, celui de l'aluminium qui est un composé résiduel du traitement mécanique des fibres optiques et celui de l'or qui vient de la préparation de l'échantillon avant de passer en EDX.

Ainsi la présence du pic du fluor nous indique l'analyse de la surface de la fibre optique, la présence du pic du titane nous renseigne sur la présence du catalyseur à la surface du tissu.

Dans la Figure 3.14, l'image obtenue en MEBE est présentée ainsi que la cartographie MEB/EDX des éléments.



a) image de MEBE

b) Cartographie du titane

c) Cartographie du fluor

d) Cartographie de l'aluminium

Figure 3.14 : Cartographie MEB/EDX pour les différents éléments

Le dépôt de TiO_2 est homogène sur la surface de la fibre optique. D'après la photographie de MEBE, le dépôt de TiO_2 n'est pas très épais (maximum 5 µm) ce qui permet au faisceau d'électrons de forte puissance (10 kV) de traverser la couche de TiO_2 et d'analyser le fluor constituant la gaine de la fibre optique. Les résidus d'aluminium se retrouvent également sur toute la surface de l'échantillon.

Il apparaît au centre de l'image de MEBE une zone avec une tache noire et un dépôt blanc tout autour. Cela se répercute sur les cartographies EDX. La tache noire de l'image MEBE se reporte sur celle du titane. Cela démontre une quasi-absence du titane. Par contre, tout autour de ce point central, est analysé un signal rendant compte de la présence du titane. Le fluor est l'élément caractéristique de la gaine optique donc sur la cartographie du fluor, lorsqu'apparaît, en négatif à la cartographie du titane, une forte présence au centre cela confirme l'analyse de la gaine optique. À l'opposé, l'absence de l'élément fluor tout autour du centre s'explique par la présence du dépôt de TiO_2. On peut donc conclure que la tache noire correspond à la surface de la fibre optique et le dépôt blanc autour correspond au TiO_2.

De même, en haut à droite, apparaît une zone sans dépôt blanc et avec un signal faible cumulé pour le titane, le fluor et l'aluminium, ce qui peut s'expliquer par une absence de la gaine optique éliminée par le traitement mécanique. Le signal MEB-EDX analyse alors le cœur de la fibre optique en PMMA qui ne possède pas d'éléments caractéristiques.

La limitation de cette technique est la faible surface analysée même si elle est déjà deux fois plus grande que celle considérée en spectroscopie Raman. Une vue plus large permettrait de savoir où se fixe le TiO_2 sur les différentes parties de l'échantillon : sur les fibres optiques, sur les points de liage, sur la partie textile ou dans l'espace interfibres optiques.

En tout cas, le TiO_2 est présent globalement sur toute la surface de la fibre optique ce qui est en adéquation avec l'étude Raman.

2.1.3 Adhérence du photocatalyseur sur le textile

a) Adhérence sur différentes armures

La tenue de TiO_2 est testée en soufflerie avec un flux d'air traversant. Le tissu est placé devant un ventilateur avec un débit de 11 m/s. Cette vitesse d'air est très supérieure à celle que l'on peut trouver dans notre étude. La masse de catalyseur est déterminée par double pesée. La différence de masse du textile avec et sans dépôt permet de connaître la masse de catalyseur présent sur le textile. Ensuite, le textile est pesé après différents temps de soufflerie, la quantité de catalyseur restante est alors déterminée.

La tenue du photocatalyseur est d'abord réalisée pour les tissus présentant une forme d'armure différente afin de savoir si la surface de l'armure joue sur la tenue (figure 3.15).

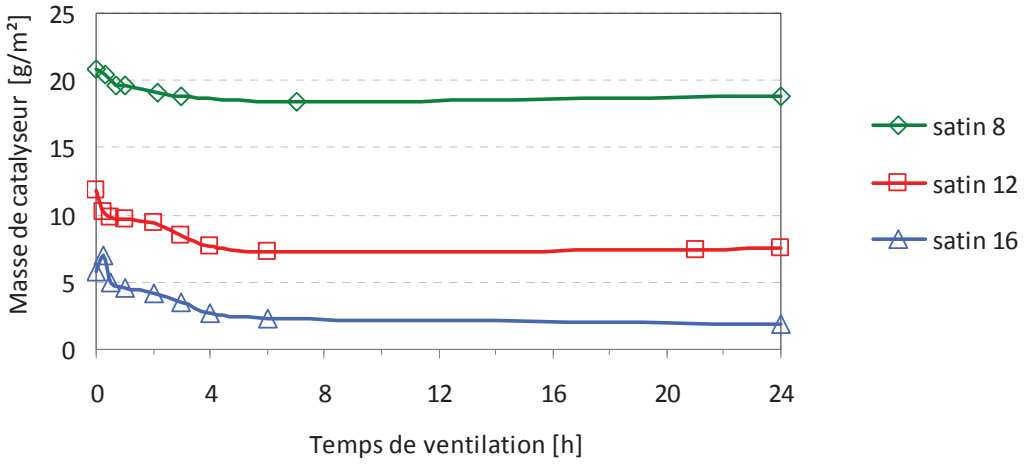


Figure 3.15 : masse de catalyseur perdu au cours du temps sous ventilation pour les trois types d'armures : ◇ satin 8, □ satin 12, Δ satin 16

La masse de catalyseur perdu est fonction de la forme de l'armure. Le satin 8 ne perd que 2,0 g/m² (soit 10 % de sa masse initiale), le satin 12 perd 4,3 g/m² (33 %) et le satin 16 perd

3,9 g/m² (75 %). La perte plus élevée de catalyseur pour le satin 16 peut s'expliquer par le fait que la majeure partie de la surface de l'échantillon est recouverte de fibres optiques. Les fibres optiques avec leurs caractéristiques de surface plus lisses que les fils textiles limitent la fixation du catalyseur, ce qui permet à une quantité plus grande de TiO_2 d'être emportée par le flux.

b) Adhérence pour différentes masses de catalyseur

La tenue du photocatalyseur est ensuite réalisée pour les tissus ayant été plongés dans des suspensions aqueuses de TiO_2 avec des concentrations variables. L'adhérence a été testée pour trois échantillons préparés avec des suspensions à 40, 50 et 60 g/L où la mesure de la masse de TiO_2 restant fixée a été réalisée par double pesée (figure 3.16).

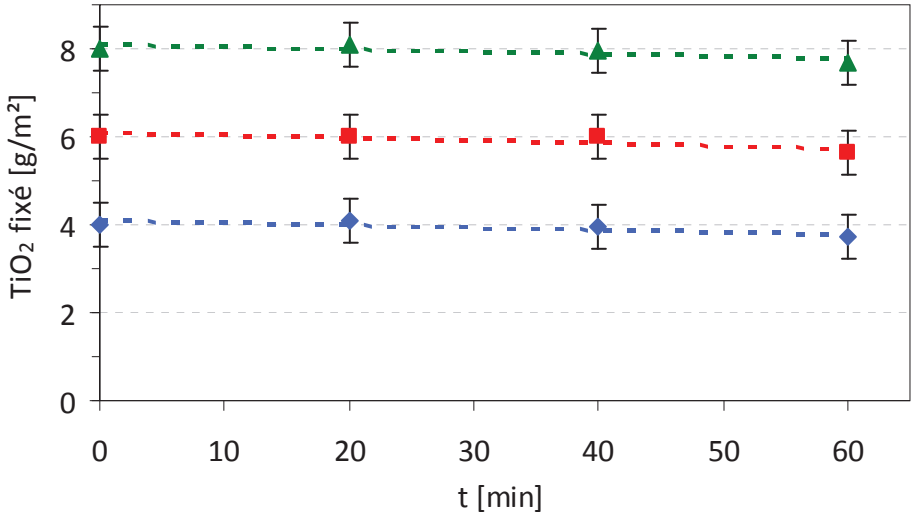


Figure 3.16 : perte de TiO_2 en fonction du temps de soufflerie pour différentes charges de catalyseur pour un échantillon satin 16 : ▲ tissu 8,0 g/m², ■ tissu 6,0 g/m², ◆ tissu 4,0 g/m²

La quantité de catalyseur perdu est très faible au cours du temps alors que le débit est important. On peut donc conclure que le matériau permet une bonne accroche du TiO_2. Les quantités de TiO_2 initiale, fixée et perdue après 60 minutes sous flux d'air sont mesurées par double pesée avant et après et les données sont répertoriées dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : quantité de TiO_2 initiale, fixée et perdue pour trois échantillons

bain de TiO_2 (g/L)	Mesure par double pesée			Mesure chimique
	quantité initiale de TiO_2 (g/m²)	quantité finale de TiO_2 (g/m²)	quantité perdue de TiO_2 (g/m²)	quantité finale de TiO_2 (g/m²)
40	4	3,7	0,3	2,6
50	6	5,6	0,4	5,8
60	8	7,7	0,3	5,0

D'après le tableau 3.4, si on augmente la quantité initiale de TiO_2 à la surface du textile, alors la quantité finale de catalyseur est plus élevée. Mais on observe que la quantité perdue de TiO_2 est constante pour les trois échantillons. La perte est donc indépendante de la quantité initiale de catalyseur. La masse de catalyseur déposée sur le textile est du même ordre de grandeur, à l'erreur de mesure près, pour les deux méthodes de mesure utilisées (chimique et double pesée).

2.2 Paramètre du textile

Les paramètres du textile (le nombre de fibres optiques par centimètre, la nature des fils textile et la forme de l'armure) sont étudiés pour connaître la configuration permettant l'optimisation de la tenue du TiO_2.

2.2.1 Influence de la structure du textile

a) Influence du nombre de fibres optiques

Le nombre de fibres optiques par centimètre est modifié pour faire varier la quantité de lumière à la surface du textile. La mesure de la quantité de catalyseur déposé sur les trois échantillons (2, 8 et 15 fo/cm) par dosage chimique permet de savoir si la variation du nombre de fibres optiques entraîne une modification de la quantité de TiO_2 fixé.

Les résultats de l'analyse chimique sont présentés dans la figure 3.17 et mettent en relation la quantité de catalyseur fixé en fonction du nombre de fibres optiques par centimètre. Les photographies de MEBE sont ajoutées pour expliquer la structure textile par rapport au nombre de fibres optiques par centimètres.

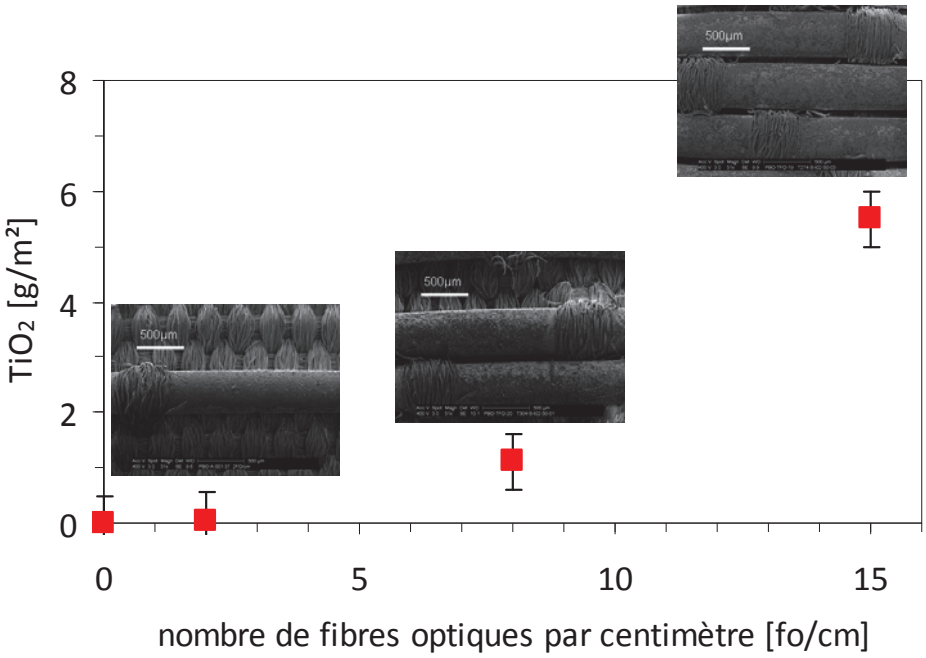


Figure 3.17 : variation de la quantité de TiO_2 déposé en fonction du nombre de fibres optiques

Le nombre de fibres optiques influence notablement la quantité de photocatalyseur fixé. On remarque d'abord une faible augmentation lorsque les fibres optiques passent de 2 à 8 fo/cm. Cela peut s'expliquer par le fait qu'il n'y a plus de fibres optiques isolées, mais deux fibres optiques collées deux à deux qui forment alors un espace interfibre optique. Le nombre de points de liage est également multiplié par deux ce qui peut également permettre une meilleure accroche du catalyseur. En passant de 8 à 15 fo/cm, la quantité de catalyseur fixé augmente. Si on considère la structure textile, toutes les fibres optiques sont accolées menant à des espaces interfibres réguliers d'environ 70 µm et nous observons trois points de liage. Ces deux caractères mêlés permettent une très bonne accroche du photocatalyseur.

b) Influence de la forme de l'armure

Le motif de l'armure est ensuite modifié, car il permet de modifier la densité de point de liage en surface. Le dosage de la quantité de TiO_2 sur les 3 échantillons (satin 8, 12 et 16) nous permet de savoir si le TiO_2 se fixe préférentiellement sur les points de liage ou entre les fibres optiques (figure 3.18).

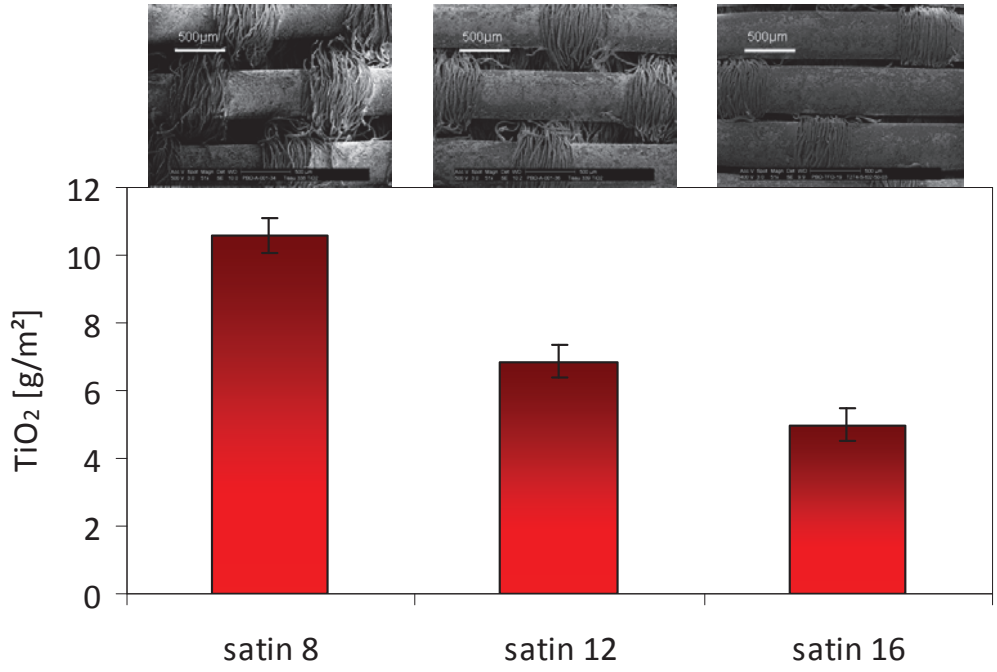


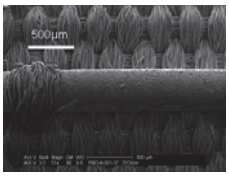
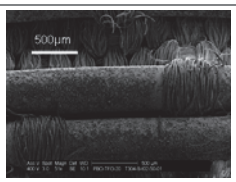
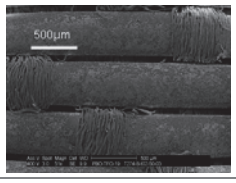
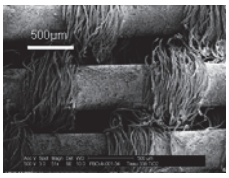
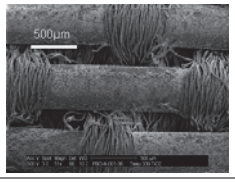
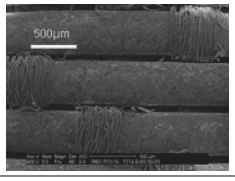
Figure 3.18 : dosage chimique en fonction de la forme de l'armure

Comme nous l'avons vu lors de l'étude de la structure du textile, la modification de la densité de points de liage apporte un nombre important de fils textiles dans l'espace interfibres optiques. Pour cause d'encombrement, les fibres optiques sont écartées les unes des autres entraînant une diminution du nombre de fibres optiques par centimètre et une longueur de points de liage plus longue. On remarque à la vue du dosage chimique que la fixation du TiO_2 est augmentée lorsque l'espace interfibres optiques augmente. Comme cela a été démontré avec la variation du nombre de fibres optiques, l'augmentation du nombre

de points de liage permet une augmentation de la densité de sites capables de fixer mécaniquement le catalyseur. La tenue du TiO_2 est alors favorisée lorsque la densité de points de liage est augmentée.

Pour résumer, nous avons utilisé les données de l'influence du nombre de fibres optiques et l'influence de la forme de l'armure pour essayer de déterminer le paramètre qui modifie l'accroche du catalyseur (tableau 3.5) :

Tableau 3.5 : mesures des armures pour les différents échantillons modifiant la structure textile

Échantillon		Images de MEBE	Nombre de points de liage	Quantité de TiO_2 fixé (g/m²)
fo/cm	armure			
2 fo/cm	satin 16		1	0,2
8 fo/cm	satin 16		2	1,0
15 fo/cm	satin 16		3	5,8
10 fo/cm	satin 8		5	10,0
12 fo/cm	satin 12		4	7,0
15 fo/cm	satin 16		3	4,8

La quantité de TiO_2 varie en fonction de la modification de la structure du textile. Deux paramètres ont été changés, le nombre de fibres optiques et le motif de l'armure. On remarque que la quantité de TiO_2 varie lorsqu'on modifie l'un de ces paramètres. Pour essayer de comprendre la fixation du TiO_2 sur le textile, le paramètre du nombre de points de liage est utilisé pour rendre compte de la modification de la structure textile. La quantité

de TiO_2 est représentée en fonction du nombre de points de liage sur une même surface étudiée (figure 3.19).

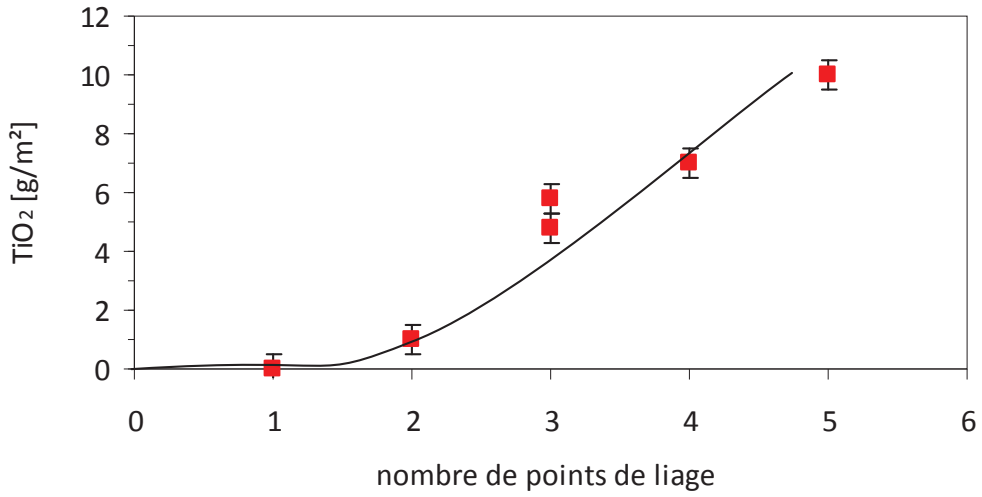


Figure 3.19 : dosage chimique en fonction du nombre de points de liage

D'après la figure 3.19, l'augmentation du nombre de points de liage permet d'augmenter la quantité de TiO_2 fixé. On peut donc conclure que les points de liage jouent un rôle pour la fixation du TiO_2. Sans oublier qu'une partie du dépôt se fait directement sur la fibre optique, dans l'espace interfibres optiques ou également entre la fibre optique et la partie textile, car nous avons observé ces dépôts sur des photographies de MEBE (figure 3.9 et figure 3.10).

2.2.2 Influence de la nature des fils textiles

Trois types de fils textiles sont utilisés pour déterminer l'influence de la nature des fils textile sur les capacités de fixation : le polyester et la laine sont des fibres pelucheuses qui sont susceptibles d'augmenter la tenue du TiO_2 alors que le polyamide est une fibre lisse entrainant de ce fait une plus faible accroche du catalyseur à sa surface.

Sur les trois échantillons (PE/PE, L+PA/PA et PA/PA), un dépôt de TiO_2 est réalisé puis quantifié par dosage chimique et double pesée. Les résultats sont présentés dans la figure 3.20.

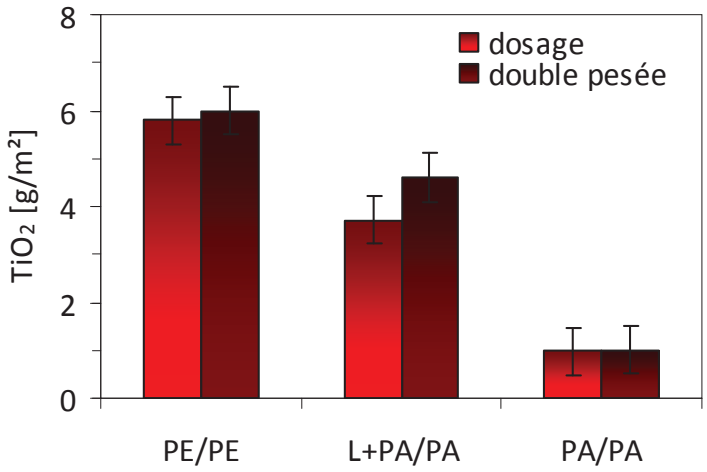


Figure 3.20 : dosage du TiO_2 sur 3 échantillons avec des fils textiles différents

Premièrement, on remarque que les deux méthodes de quantification de TiO_2, par voie chimique et par double pesée, donnent des résultats similaires.

Deuxièmement, le tissu PE/PE est le textile qui fixe le mieux le photocatalyseur avec une masse de catalyseur de 5,8 g/m². Le tissu L+PA/PA avec la présence de la laine devait permettre une bonne fixation du catalyseur grâce à son coté pelucheux, mais cette propriété n'est pas démontrée avec une quantité de TiO_2 atteignant 4,0 g/m², soit 30 % de moins que le tissu PE/PE. Cela peut s'expliquer avec le couplage de la laine au polyamide qui est, une fibre lise, ce qui limite la fixation. L'association d'une fibre pelucheuse avec une fibre lisse est désavantageuse par rapport à un couplage de fibres pelucheuses en chaîne et en trame avec le tissu PE/PE. Cela permet une meilleure fixation qu'un mélange de fibre avec le tissu L+PA/PA.

Les fibres de polyamide sont lisses et les fils de chaîne sont monobrins, ce qui entraîne une faible accroche du TiO_2 par la fibre textile et par les points de liage qui sont formés par un seul fil. La quantité de TiO_2 fixé est donc la plus faible avec seulement 0,8 g/m². À la vue de ces résultats, deux paramètres entrent en jeu pour la fixation du catalyseur. Premièrement la nature des fils textiles, où les fibres pelucheuses sont plus efficaces que les fibres lisses et deuxièmement la quantité de fil formant les points de liage, car un ensemble de fils fixe mieux le TiO_2 qu'un fil seul.

2.3 Paramètre du dépôt

Les paramètres du dépôt sont étudiés en utilisant un seul type d'échantillon, le tissu à 15 fo/cm, en PE/PE et avec une armure de satin 16. Le satin 16 est préféré au satin 8 en relation avec les résultats de dégradation qui montrent une meilleure activité du satin 16.

2.3.1 Influence de la méthode de dépôt

La méthode de dépôt doit répondre au cahier des charges suivant :

1) transposable au monde industriel
2) rapide
3) réalisée en un minimum d'étapes
4) capable de déposer une quantité suffisante de catalyseur pour permettre d'obtenir une bonne efficacité photocatalytique.

Quatre méthodes de dépôt ont été utilisées au cours de cette étude dont les protocoles ont été décrits en détail dans le chapitre 2.

Les quatre méthodes différentes de dépôt sont les suivantes :

- ✓ un dépôt au pinceau de solution Photocal EX-IN 01
- ✓ un dépôt de résine Schappe dans laquelle est mélangée une quantité de poudre de TiO_2 Degussa P25
- ✓ un dépôt réalisé dans un bain contenant une suspension aqueuse de TiO_2 Degussa P25
- ✓ un dépôt utilisant le procédé Fibroline où la poudre de TiO_2 Degussa P25 est fixée au support par projection de la poudre grâce à un fort courant électrique alternatif

La quantité de TiO_2 est analysée par dosage chimique et représentée pour chaque méthode de dépôt dans la figure 3.21.

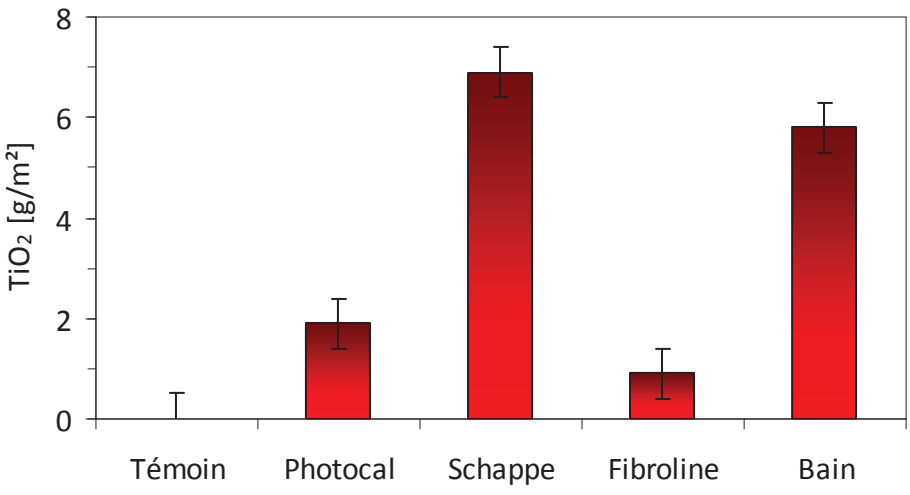


Figure 3.21 : variation de la quantité de catalyseur en fonction de la méthode de dépôt

La quantité fixée varie fortement d'une technique à l'autre. Le dépôt permettant la fixation de la plus grande quantité de catalyseur est la méthode Schappe (6,9 g/m²) et la méthode de bain avec suspension de catalyseur (5,8 g/m²). Les méthodes Photocal (1,9 g/m²) et surtout Fibroline (0,9 g/m²) permettent une fixation limitée de dioxyde de titane.

Entre les deux méthodes fixant la plus grande quantité de catalyseur, l'activité photocatalytique nous montre que le dépôt avec une résine Schappe entraîne une pollution en aldéhyde sous irradiation qui peut s'expliquer par la dégradation de la résine sous UVA. La suite de l'étude va se poursuivre avec la méthode de bain où le TiO_2 est mis en suspension dans l'eau. Cette technique présente un second avantage, celui d'être bien connue du monde du textile, car c'est la méthode utilisée pour la coloration des textiles par suspension de pigments colorés dans un bain.

2.3.2 Influence de la quantité de TiO_2

La quantité de TiO_2 peut varier de deux manières différentes, soit en modifiant la concentration du bain soit en modifiant le temps de bain.

Premièrement, la masse de TiO_2 déposé est étudiée en faisant varier la concentration du bain de 0 à 100 g/L dans lequel le textile est plongé. Les concentrations utilisées sont 10, 30, 40, 50, 60, 70 et 100 g/L.

Deuxièmement, le temps de bain est étudié en comparant deux temps de préparation. Le temps de bain correspond au temps d'immersion du textile dans le bain avec la suspension de TiO_2. Le temps standard lors du protocole de teinture est de 1 heure, c'est pourquoi nos premiers échantillons seront préparés avec ce temps d'immersion. Pour essayer de limiter le temps du processus de dépôt, un essai avec un temps de seulement 10 minutes est testé.

La quantité de TiO_2 fixé sur les textiles est ici mesurée par dosage chimique et les résultats sont présentés dans la figure 3.22.

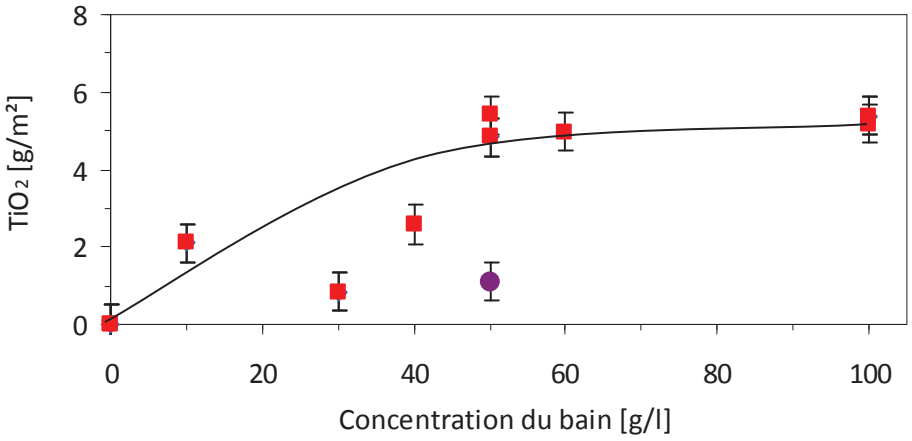


Figure 3.22 : quantité de TiO_2 fixé en fonction de la concentration du bain pour des temps de bain différents : ■ 1 heure, ● 10 minutes

Pour le dépôt pendant une heure, il apparaît une augmentation de la quantité de TiO_2 fixé en fonction de la concentration du bain jusqu'à la concentration de bain de 50 g/L où la

quantité de TiO_2 fixé est stable. La capacité de fixation maximale est alors atteinte et le tissu possédant le meilleur compromis entre quantité de TiO_2 et fixation est donc celui à 50 g/L.

La quantité de TiO_2 varie en fonction de la concentration du bain, mais également en fonction du temps d'immersion. Il apparaît une augmentation de la quantité de TiO_2 fixé en fonction du temps de bain. La quantité de catalyseur fixé passe de 1,1 g/m² de TiO_2 pour un échantillon trempé 10 minutes à 5,0 ± 0,5 g/m² avec un bain d'une heure. La première hypothèse concerne le comportement des molécules de TiO_2 qui lors d'un bain long dispose de plus de temps pour migrer vers les zones qui favorise la fixation sur le textile.

La deuxième hypothèse est la stabilité des fils textiles à haute température. Il faut rappeler que les fibres polymères (fibres optiques et fils textiles) ont des températures de fusion autour de 130 °C-140 °C. Le bain se déroule à une température constante de 70 °C par ajout de vapeur. Cette température entraîne une légère diminution dans la longueur des fibres qui est appelée le retrait. On observe un retrait d'environ 10 % pour un bain d'une heure où les fibres textiles emprisonnent mécaniquement le TiO_2 dans les fils textiles et entre les fibres optiques. La diminution du temps de bain à dix minutes entraîne un retrait moins important ce qui emprisonne moins de TiO_2.

Le dépôt est optimisé en utilisant un textile possédant 15 fo/cm, en PE/PE et avec une armure de satin 16. Le protocole permettant la meilleure fixation de catalyseur est l'utilisation de la méthode de dépôt par bain avec une suspension aqueuse de TiO_2 à 50 g/L pendant une heure.

En résumé, le tableau 3.6 permet de regrouper toutes les données concernant les quantités de TiO_2 déposé en fonction des paramètres étudiés.

Tableau 3.6 : résumé des donnés de dépôt de TiO_2

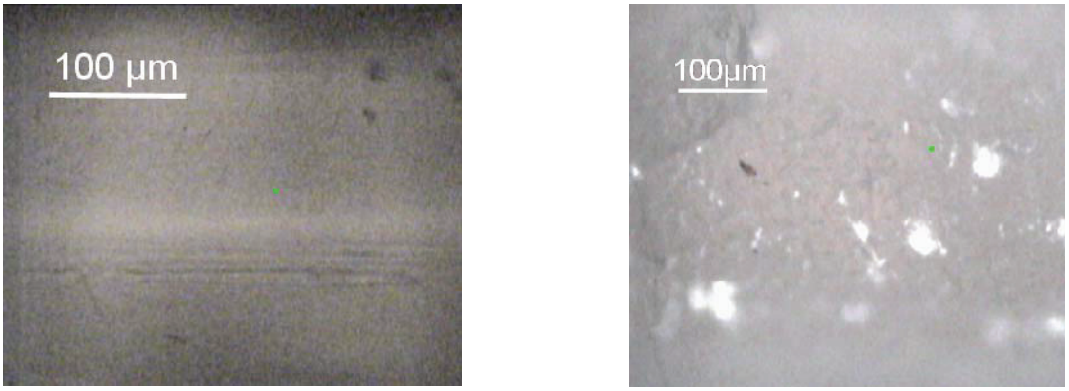
Paramètres				Dépôt			Quantité de TiO_2 déposé
Variation	fo/cm	Nature des fils	Motif d'armure	Méthode	Concentration (g/L)	Temps (min)	(g/m²)
Nombre de fibres optiques par centimètre	2	PE/PE	satin 16	bain	50	60	0,2
	8	PE/PE	satin 16	bain	50	60	1,0
	15	PE/PE	satin 16	bain	50	60	5,8
Nature des fils textile	15	PE/PE	satin 16	bain	50	60	5,8
	15	L+PA/PA	satin 16	bain	50	60	4,0
	15	PA/PA	satin 16	bain	50	60	0,8
Forme de l'amure	15	PE/PE	satin 8	bain	50	60	10,0
	15	PE/PE	satin 12	bain	50	60	7,0
	15	PE/PE	satin 16	bain	50	60	5,8
Méthode de dépôt	15	PE/PE	satin 16	Photocal	x	x	2,0
	15	PE/PE	satin 16	Schappe	x	x	6,9
	15	PE/PE	satin 16	Fibroline	x	x	0,9
	15	PE/PE	satin 16	Bain	50	60	5,8
Variation de la concentration du dépôt	15	PE/PE	satin 16	Bain	50	60	2,1
	15	PE/PE	satin 16	Bain	30	60	0,8
	15	PE/PE	satin 16	Bain	50	60	4,8
	15	PE/PE	satin 16	Bain	50	10	1,1
	15	PE/PE	satin 16	Bain	100	60	5,4
	15	PE/PE	satin 16	Bain	40	60	2,6
	15	PE/PE	satin 16	Bain	50	60	5,8
	15	PE/PE	satin 16	Bain	60	60	5,0
	15	PE/PE	satin 16	Bain	70	60	2,1
	15	PE/PE	satin 16	Bain	100	60	5,2

3. Caractérisation lumineuse

La caractérisation de l'absorption des photons UV est primordiale, car ce phénomène intervient dans le mécanisme des processus photocatalytiques. De plus, notre matériau présente un moyen nouveau et innovant, grâce aux fibres optiques, d'acheminer les photons UV de la source du rayonnement à la surface du catalyseur.

3.1 Microscopie optique

Dans cette partie, nous décrivons l'effet du traitement du textile permettant la sortie de la lumière. L'observation de la sortie de la lumière à la surface des fibres optiques est rendue possible en reliant une source de lumière visible à l'échantillon. La technique d'analyse est la microscopie optique qui présente l'avantage de ne pas nécessiter de préparation d'échantillon. Les images obtenues en microscopie optique sont présentées dans la figure 3.23 avec un tissu non traité (a) et un tissu traité (b), les deux étant reliés à une source de lumière visible.



a) b)

Figure 3.23 : image de microscopie optique de la surface d'une fibre optique pour un échantillon relié à une source de lumière visible : a) fibre non traitée, b) fibre traitée

Un tissu non traité ne permet aucune sortie de lumière, car la surface de la fibre optique est lisse à l'exception de quelques rayures dues au tissage. Pour un tissu traité, on observe d'une part des points lumineux intenses dispersés aléatoirement et d'autre part une lumière diffuse sur le reste de la surface de la fibre optique.

Afin de comprendre la sortie de la lumière des fibres optiques, l'étude par microscopie optique et par MEBE d'une même zone est indispensable. Pour cela, un système de marquage a été réalisé en déposant un point d'argent sur une armure comme repère. La zone observée est située quatre fibres optiques sous le point d'argent dans le carré de la figure 3.24.

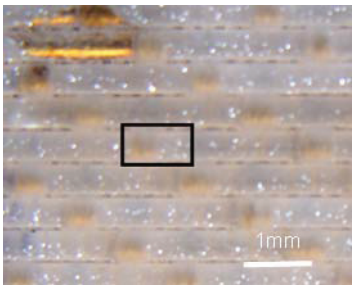


Figure 3.24 : marquage du tissu avec un point d'argent et la zone d'observation (carré noir)

La première étape consiste à réaliser des photographies en lumière visible grâce à la microscopie optique (MO). Ensuite, la zone du textile observée est découpée pour permettre l'introduction de l'échantillon dans le microscope. La deuxième étape d'analyse de l'échantillon est réalisée par MEBE. Les résultats observés par les deux microscopies sont visualisés dans la figure 3.25 avec et sans repères spécifiques.

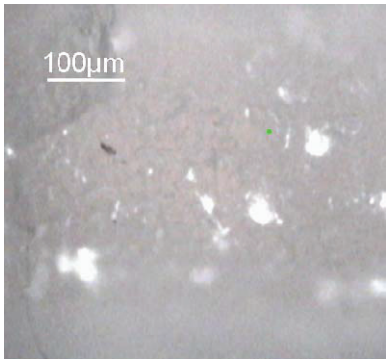
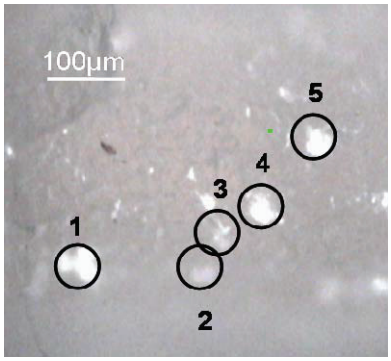
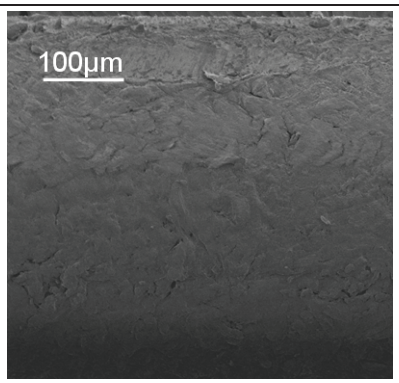
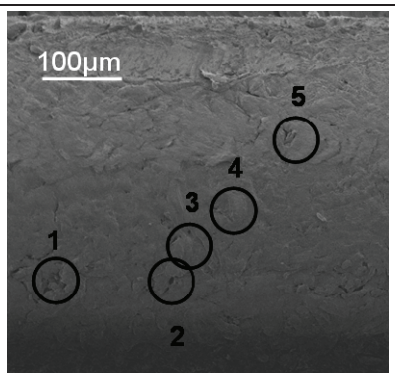
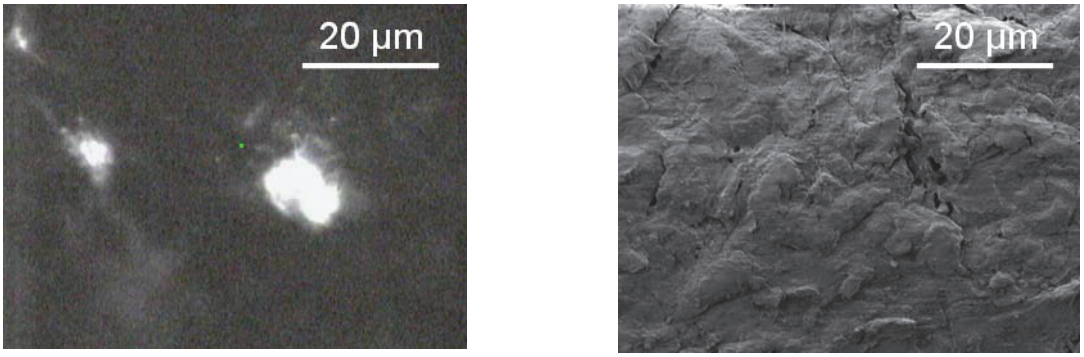
	sans repères	avec repères
Microscopie optique		
Microscopie MEBE		

Figure 3.25 : corrélation entre sortie de lumière (MO) et état de surface (MEBE)

Les images sans repères permettent de se rendre compte de la sortie de lumière en microscopie optique et de l'état de surface pour la microscopie MEBE. Les repères permettent de corréler les points lumineux et les défauts de surface. En augmentant le grossissement du point 5 pour les deux techniques (figure 3.25), l'observation de la gaine optique montre qu'elle est complètement perforée (figure 3.26b) ce qui entraîne une sortie de lumière intense de la fibre optique (figure 3.26a).



a) b)

Figure 3.26 : agrandissement d'un défaut de surface : a) en microscopie optique, b) en MEBE (point 5 de la figure 3.25)

En augmentant encore la résolution de l'image pour obtenir une meilleure vue du défaut de surface, on obtient la figure 3.27.

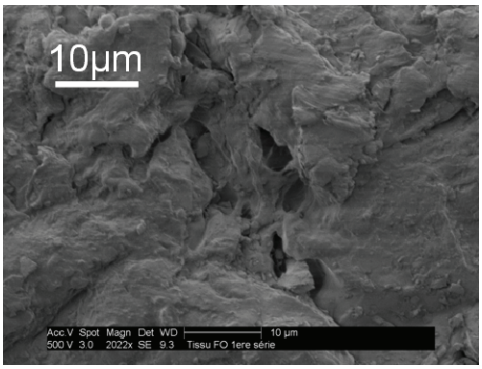


Figure 3.27 : agrandissement du défaut

La vue de l'image nous confirme que le traitement permet de perforer la gaine optique et cette perforation permet la sortie de la lumière.

La gaine optique mesure 15 ± 5 µm et le traitement permet d'atteindre une rugosité de 10 ± 1 µm, ce qui engendre une modification de l'épaisseur de la gaine optique de la fibre optique. Le transport de la lumière d'un bout à l'autre dans la fibre optique est possible grâce à l'absence de défaut. Si des défauts apparaissent, le chemin optique est modifié (figure 3.28).

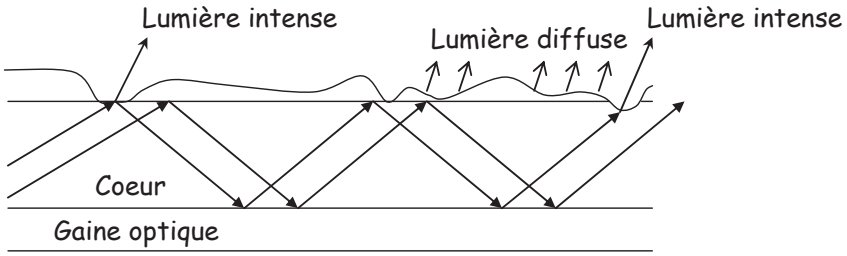


Figure 3.28 : schéma de la fibre optique pour expliquer la sortie de lumière intense et diffuse

Deux cas sont envisageables pour l'état de surface. Soit le traitement est capable de perforer la gaine optique complètement, auquel cas il apparaît en surface un point lumineux intense[136]. Soit, le traitement modifie l'épaisseur de la gaine sans la perforer et dans ce cas, il y a apparition d'une teinte grise des fibres optiques qui peut se justifier avec la sortie d'une lumière diffuse par rayonnement évanescent. Ce comportement se retrouve dans la littérature, avec Endruweit *et al.*[136] qui mesurent un flux lumineux constant et non nul sur des fibres optiques perforées avec des apparitions aléatoires de pics intenses dès qu'ils mesurent l'intensité au niveau d'un trou de la gaine optique. Le flux lumineux constant s'explique par la sortie de la lumière de façon diffuse par modification de l'épaisseur de la gaine optique ou des défauts microscopiques du cœur en PMMA qui favorise la sortie de la lumière de la fibre optique.

3.2 Bilan de lumière dans un textile lumineux

Le bilan de lumière est réalisé de deux manières différentes. La première méthode consiste à mesurer le spectre du rayonnement lumineux dans les différentes parties du textile pour déterminer les pertes et évaluer le coefficient de transmission. La deuxième consiste à mesurer l'irradiance de la surface du textile et de la lampe pour calculer le coefficient de transmission.

3.2.1 1ère Méthode : mesure spectrale

Un bilan de lumière avec la méthode spectrale est réalisé pour connaître les éléments du système qui peuvent entraîner des pertes de rayonnement. La première perte du signal se situe au niveau du connecteur (figure 3.30a) avec premièrement, les pertes de Fresnel dues à une réflexion partielle du rayonnement à l'interface du dioptre (air/fibre) causée par le changement d'indice, et deuxièmement, l'atténuation linéique le long du connecteur. Les deux phénomènes se cumulent et entraînent une perte de 11 % (pour la LED UV 1). Le transfert de rayonnement de la lampe (LED UV 1) à l'intérieur des fibres est donc de 89 %. La deuxième perte provient de l'atténuation linéique du signal dans le faisceau de fibres optiques (figure 3.30b), la longueur jouant un rôle sur les pertes du signal UVA (figure 3.29).

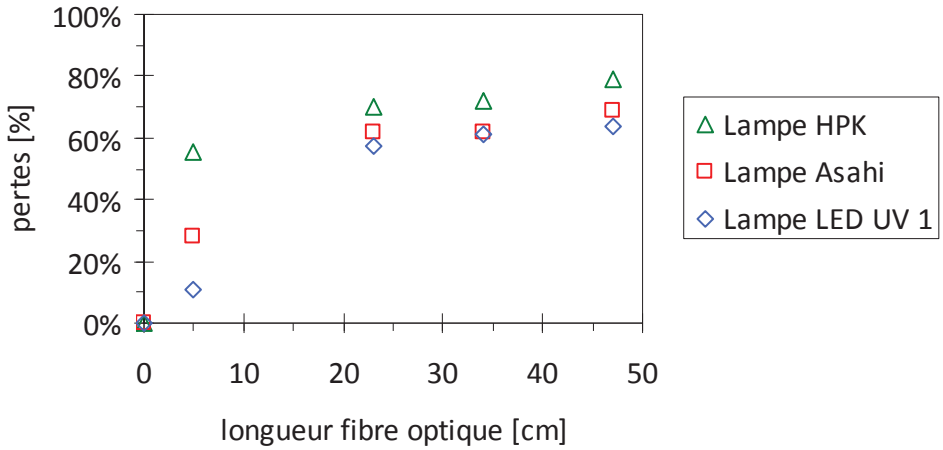


Figure 3.29 : pertes de rayonnement UVA (320 nm < λ < 400 nm) en fonction de la longueur des fibres optiques pour différentes lampes UV

Pour la longueur de nos échantillons (30 cm env.), une transmission de 47 % en bout de fibre est observée, ce qui correspond à une perte de 53 % dans le faisceau de fibres optiques comprenant le connecteur. Si on retire les 11 % de perte du connecteur, on constate une perte de 42 % dans le faisceau de fibres optiques. En utilisant un tissu traité (figure 3.30c), la perte en bout de fibre n'est plus que de 9 %.

Le coefficient de transmission est alors égal à la totalité du rayonnement de la lampe (100 % de signal) moins les pertes du connecteur, du faisceau et de la fin des fibres optiques.

$$\tau = 100\% - \%_{\text{connecteur}} - \%_{\text{faisceau}} - \%_{\text{bout de fibres}} \qquad \textbf{Équation 3.1}$$

Pour le cas de la lampe LED UV 1, le taux de transmission est de 38 % pour le rayonnement UVA. La totalité des pertes pour un textile avec la LED UV 1 est résumée dans la figure 3.30.

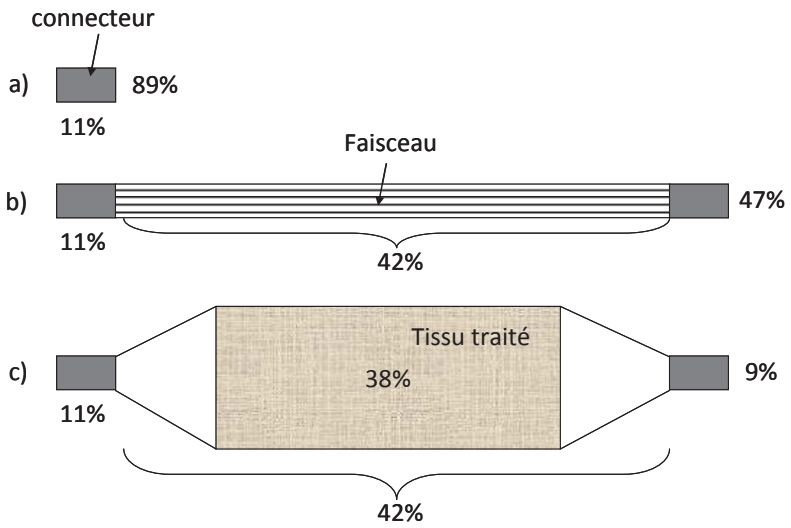


Figure 3.30 : perte de lumière (320 nm < λ < 400 nm) dans les différentes parties d'un tissu à base de fibres optiques avec a) le connecteur, b) le faisceau de 150 fibres optiques et c) un tissu traité ; lampe LED UV 1 à 120 mW/cm²

Le coefficient de transmission varie en fonction des lampes utilisées et un résumé est présenté dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7 : perte de signal dans les différentes parties d'un textile en fibre optique en fonction de la lampe UV utilisée

Lampe	Intensité (mW/cm²)	Pertes			Coefficient de transmission
		Connecteur	Faisceau	Fin de fibre optique	
HPK	13	55 %	24 %	5 %	16 %
Xénon	71	28 %	41 %	12 %	19 %
LED UV (1G)	120	11 %	42 %	9 %	38 %
LED UV (2G)	240	x	x	x	x

La LED UV (2G) est trop puissante et elle sature le détecteur même avec le diaphragme fermé au maximum.

La perte dans le connecteur est liée à l'optique des lampes. L'absence d'optique sur la lampe HPK ne permet pas de focaliser le faisceau ce qui justifie la perte de 55 % du signal au niveau du connecteur. La lampe Xénon dispose d'un collimateur légèrement divergent qui entraîne une plus grande quantité de lumière sur le connecteur. La LED UV 1 dispose d'une optique à la surface de la source qui permet à la totalité du faisceau d'arriver sur la surface du connecteur. La perte du signal dans le faisceau est proportionnelle à la quantité de photons qui arrivent à pénétrer dans les fibres optiques. Les pertes en bout de fibres sont comprises entre 5 et 12 %. Il y a eu des études pour essayer d'utiliser ce rayonnement perdu dont l'utilisation de miroirs mais cela ne permet pas d'augmenter significativement la quantité de rayonnement réintroduit. D'après l'équation 3.1, le coefficient de transmission est calculé pour les différentes lampes : nous obtenons 16 % pour la lampe HPK, 19 % pour la lampe Xénon et 38 % pour la LED UV 1.

3.2.2 2ème Méthode : mesure d'irradiance à la surface du textile

La quantification du rayonnement à la surface du textile est la deuxième méthode envisagée. En utilisant un radiomètre CCD couplé à une fibre optique, nous mesurons l'irradiance de la lampe utilisée et celle dissipée à la surface du textile dans le domaine de longueur d'onde 320 - 400 nm. Le résultat des mesures est présenté sous forme de cartographie pour un tissu non traité (figure 3.31a) et traité (figure 3.31b).

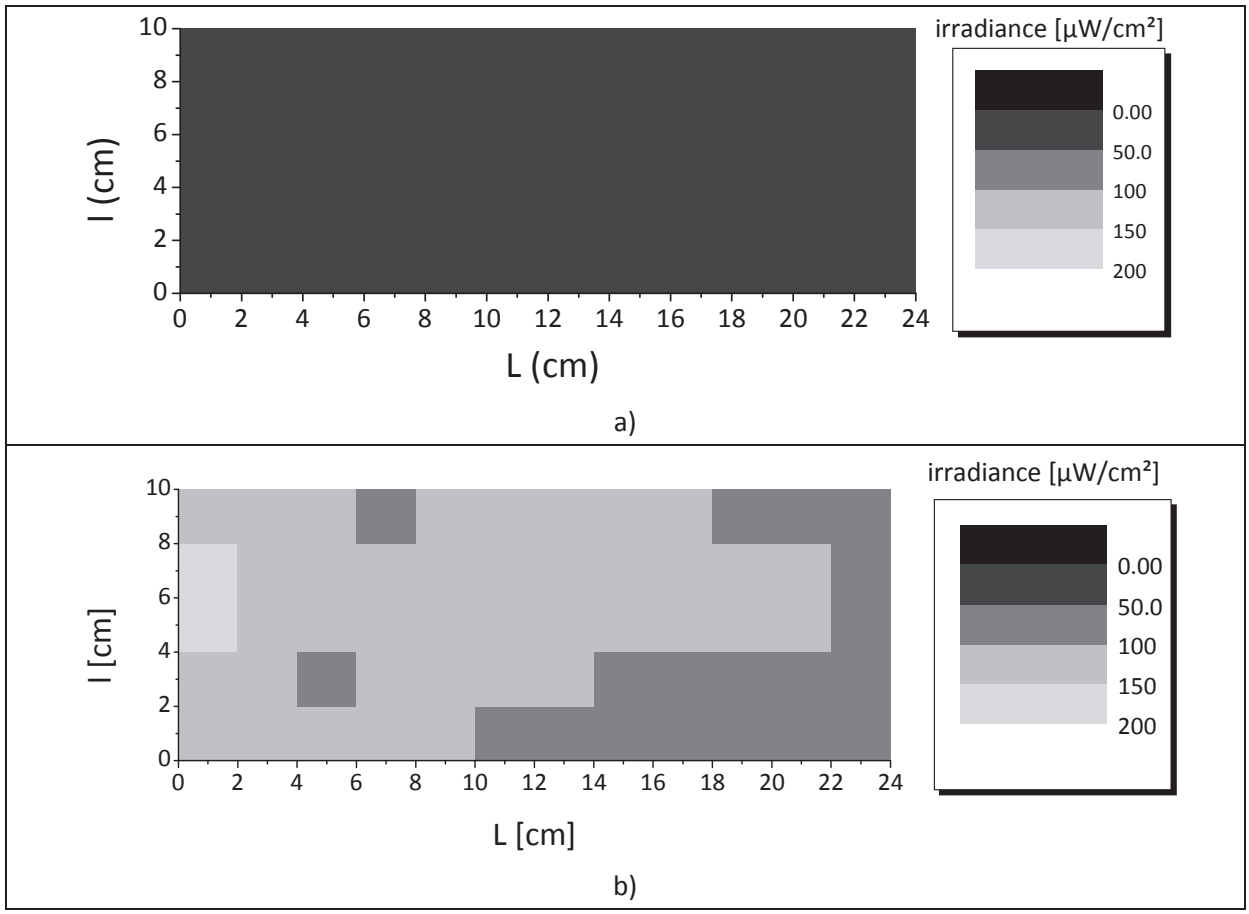


Figure 3.31 : cartographie d'irradiance (320 nm < λ < 400 nm) pour un textile (satin 16, PE/PE, 15 fo/cm) :a) tissu non traité, b) tissu traité ; lampe LED UV 2 à 241 mW/cm²

La première conclusion est que le traitement permet de passer d'un textile non traité sans sortie de rayonnement UVA à un textile traité autorisant la sortie. Des cartographies de la figure 3.31, la moyenne des valeurs d'irradiance de chaque bande permet d'obtenir le profil en irradiance sur la longueur de l'échantillon (figure 3.32) toujours dans le domaine de longueur d'onde 320 - 400 nm.

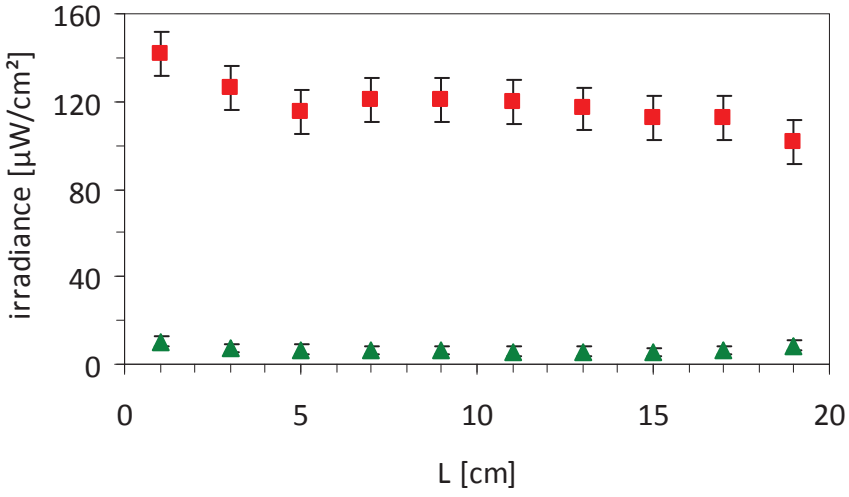


Figure 3.32 : profil d'irradiance (320 nm < λ < 400 nm) d'un textile non traité (▲) et d'un textile traité (■) (satin 16, PE/PE, 15 fo/cm) ; lampe LED UV 2 à 241 mW/cm²

Le profil est homogène sur la surface de l'échantillon, car Brochier Technologies a déjà réalisé des tests d'homogénéisation en lumière visible en réalisant un traitement progressif des fibres optiques du tissu[115, 121]. La densité des défauts de surface augmente le long de la fibre afin d'assurer une sortie uniforme du rayonnement lumineux. L'irradiance pour un tissu non traité est de 6,9 ± 1,5 µW/cm² ce qui prouve qu'un textile non traité n'est pas capable de disperser la lumière comme le fait un textile traité. La moyenne de l'irradiance d'un textile traité est de 112,2 ± 18,6 µW/cm².

Dans le tableau 3.8, l'irradiance des différentes lampes est présentée ainsi que les irradiances mesurées en surface des deux types d'échantillons textiles que sont le tissu non traité et traité.

Tableau 3.8 : irradiance (320 nm < λ < 400 nm) des lampes et irradiance moyenne mesurée sur le textile (tissu non traité, tissu traité)

Lampe	Irradiance de la lampe (mW/cm²)	Irradiance du tissu non traité (µW/cm²)		Irradiance du tissu traité sans dépôt (µW/cm²)	
		moyenne	écart type	moyenne	écart type
HPK	12	0,1	0,0	1,0	0,2
Asahi	71	0,2	0,2	16,1	2,9
LED UV 1	120	2,0	0,6	37,5	5,1
LED UV 2	240	6,9	1,5	112,2	18,6

La représentation de l'irradiance moyenne mesurée sur des tissus avec et sans traitement en fonction de la puissance des différentes lampes est illustrée dans la figure 3.33.

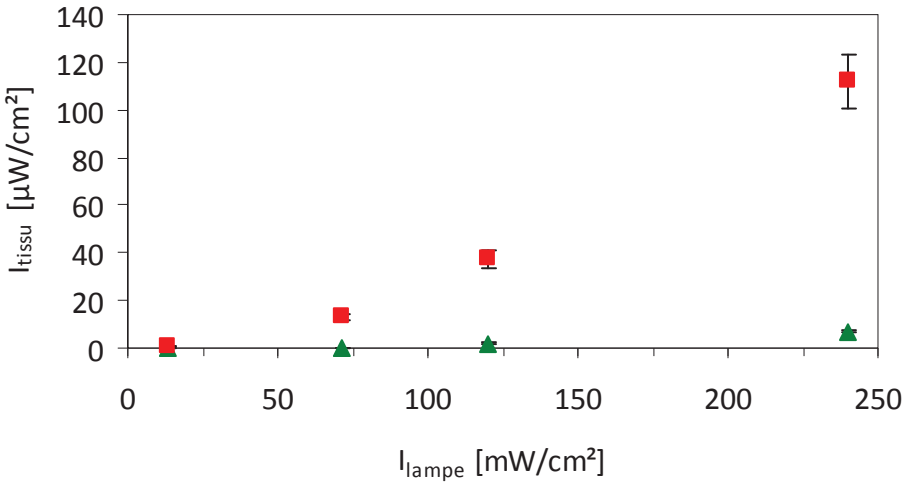


Figure 3.33 : irradiance (320 nm < λ < 400 nm) moyenne mesurée sur le textile (satin 16, PE/PE, 15 fo/cm) en fonction de l'irradiance de la source UV : ■ tissu traité, ▲ tissu non traité ; lampe LED UV 2 à 241 mW/cm²

Le textile non traité ne permet pas de sortie de rayonnement alors que l'irradiance disponible sur un textile traité augmente linéairement en fonction de l'augmentation de la puissance de la source UV.

Le calcul du coefficient de transmission du rayonnement de la lampe vers la surface du textile est présenté dans l'équation 3.2.

$$\tau = \frac{\int_{0}^{260cm^2} S_{textile} \cdot P_{textile} \cdot dS}{S_{connecteur} \cdot P_{lampe}} = \frac{\sum_{0}^{13} S_{bande} \cdot \bar{P}_{bande}}{S_{connecteur} \cdot P_{lampe}} = \frac{S_{tissu} \cdot \bar{P}_{tissu}}{S_{connecteur} \cdot P_{lampe}} \qquad \textbf{Équation 3.2}$$

Avec τ le coefficient de transmission du tissu, S_{tissu} la surface du tissu égale à 260 cm² et $S_{connecteur}$ la surface du connecteur égale à 0,19 cm².

L'irradiance est homogène à la surface de l'échantillon ce qui permet de simplifier $P_{textile}$ en prenant la moyenne de l'irradiance sur toute la surface du textile. La puissance de la lampe et les surfaces du connecteur et du tissu sont fixées. Le coefficient de transmission peut donc se simplifier comme le dernier terme de l'équation 3.2. Le coefficient de transmission varie en fonction des lampes utilisées. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.9.

Tableau 3.9 : coefficient de transmission du tissu traité pour les différentes lampes UV utilisées

Lampe	Irradiance lampe (mW/cm²)	Irradiance du tissu traité sans dépôt		coefficient de transmission du tissu (%)
		moyenne (µW/cm²)	écart type (µW/cm²)	
HPK	13	1,0	0,2	10 %
Asahi	71	16,1	2,9	30 %
LED UV 1	120	37,5	5,1	41 %
LED UV 2	240	112,2	18,6	62 %

Le coefficient de transmission de la lumière de la lampe vers le textile varie en fonction de la lampe utilisée. Plus l'optique est adaptée au système et plus le coefficient de transmission est élevé. La lampe permettant le meilleur coefficient de transfert est la LED UV 2 avec 62 % de transmission.

La comparaison du coefficient de transmission par les deux méthodes (mesure spectrale et mesure d'irradiance) est menée dans le tableau 3.10 où les coefficients de transmission sont présentés en fonction de la source UV utilisée.

Tableau 3.10 : comparaison du pourcentage de transmission de la lampe à la surface du textile avec les deux méthodes (spectre et mesure tissu)

Lampe	% transmission avec le rapport des spectres de la lampe et dans les différentes parties du tissu	% transmission avec le rapport entre la lampe et la mesure du tissu
HPK	16 %	10 %
Asahi	19 %	30 %
LED UV 1	38 %	41 %

Les méthodes utilisées permettent de valider l'étude, car l'évolution des pertes est la même pour les deux méthodes de calcul du coefficient de transmission. La source UV la plus adaptée pour réaliser le meilleur transfert de lumière est donc la LED UV, car elle dispose d'une forte intensité initiale et d'une optique adaptée qui permet de faire rentrer le maximum de signal à l'intérieur des fibres optiques.

3.3 Modélisation de la sortie de lumière

La modélisation de la sortie de lumière a la volonté de mettre en relation les mesures d'irradiance à la surface du textile et la quantité de défauts de surface.

3.3.1 Réalisation des images

Les images sont prises par un microscope optique qui permet de la même manière que précédemment de relier une source lumineuse à un textile et de rendre compte de la sortie de lumière de ces fibres optiques. La surface observée (4 mm²) comprend quatre fibres optiques sur une zone entre deux points de liage. La réalisation d'une image globale nécessite de faire une série de 5 images en longueur et 7 en largeur comme présentée dans la figure 3.34.

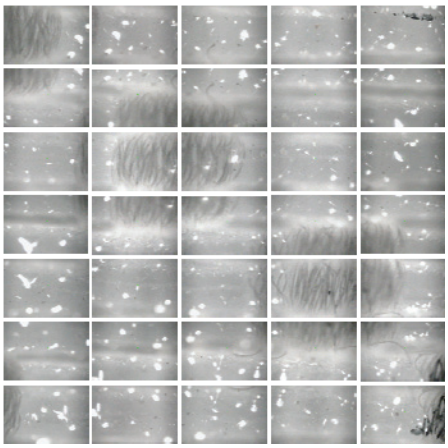


Figure 3.34 : mosaïque d'images obtenues en microscopie optique pour une partie du tissu

Cette mosaïque de 35 photos est reliée grâce au logiciel Panorama Studio Pro® qui permet d'ajouter des points de raccord sur chaque image. Le logiciel réalise alors les

jonctions des photographies entre elles. L'image finale obtenue est présentée dans la figure 3.35.



Figure 3.35 : image obtenue après compilation dans le logiciel panorama studio Pro®

L'utilisation de cette technique permet de prendre en compte une surface d'échantillon plus élevée ce qui augmente la représentabilité statistique du nombre de points lumineux intenses et donc augmente la justesse de nos résultats.

Les images ainsi obtenues vont maintenant être utilisées avec un logiciel de traitement d'image (GIMP®) afin de mettre en évidence les surfaces responsables de la sortie de lumière intense et celles responsables de la lumière diffuse.

3.3.2 Traitement des images

Chaque image comporte un nombre de pixels donnés. Chaque pixel est codé en fonction de sa couleur ou de son niveau de gris. Le code utilisé varie de 0 correspondant à la couleur noire à 255 correspondant à la couleur blanche en passant par les codes intermédiaires rendant compte des différentes teintes de gris. Cette échelle est présentée dans la figure 3.36.



Figure 3.36 : code des pixels en fonction de la nuance de gris

Le traitement des images est ensuite réalisé avec le logiciel GIMP® et plus particulièrement l'outil histogramme qui rapporte la répartition du nombre de pixels en fonction du niveau de gris (figure 3.37).

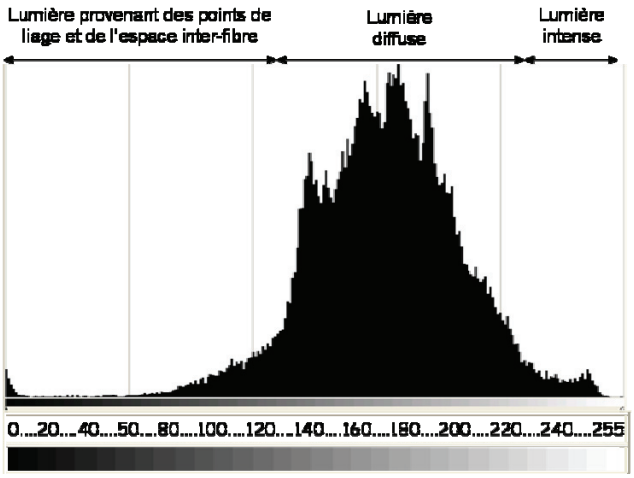
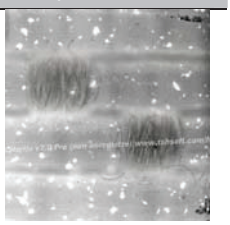


Figure 3.37 : présentation de l'outil histogramme du logiciel GIMP® avec le nombre de pixels en fonction de la teinte de gris

L'outil dispose de curseurs permettant de sélectionner un intervalle dans la nuance de gris. L'outil histogramme de GIMP® fournit alors le nombre de pixels qui est compris dans cet intervalle. En sélectionnant toute l'image, le logiciel donne accès au nombre total de pixels de l'image. Comme la taille de l'image est connue (4 mm²), le nombre de pixels total correspond à cette surface. Le pourcentage de surface éclairée peut alors être déterminé par proportionnalité.

On distingue trois domaines pour expliquer la sortie de la lumière : le domaine 225 — 255 correspond aux points lumineux intenses, le domaine 120 — 225 correspond à la lumière diffuse du textile sans prendre en compte les points lumineux intenses. Le domaine 0 — 120 correspond aux armures et à l'espace interfibre. Le nombre de pixels dans ces trois domaines de niveau de gris et pour les trois échantillons textiles (tissu non traité, traité et traité + TiO_2) est présenté dans le tableau 3.11.

Tableau 3.11 : données et images des trois types de tissu (non traité, traité sans dépôt de TiO_2, traité avec dépôt de TiO_2)

	tissu non traité	tissu traité sans dépôt de TiO_2	tissu traité avec dépôt de TiO_2
Image			
Nombre de pixels total sur la gamme 0 — 255	90 565	90 565	90 565
Nombre de pixels sur la gamme 225 — 255	0	2261	1628
Surface éclairée (lumière intense)	0,0 % soit 0 cm²	2,0 % soit 6,2 cm²	1,8 % soit 4,9 cm²
Nombre de pixels sur la gamme 120 — 225	46	86 585	79 779
Surface éclairée (lumière diffuse)	0,1 % soit 0,3 cm²	95,3 % soit 285,9 cm²	88,1 % soit 264,3 cm²

On peut ainsi conclure que les points lumineux intenses sont responsables de 2 % de la surface totale du tissu alors que 95,3 % proviennent de la sortie de lumière de façon diffuse.

La diminution des surfaces fortement lumineuses et diffuses est explicable par le fait que le TiO_2 se dépose partout sur le textile à base de fibres optiques et qu'il recouvre les points intenses et les zones diffuses. La lumière absorbée par le catalyseur n'apparaît plus. La différence de surface lumineuse entre un tissu traité sans et avec dépôt de TiO_2 est de 22,9 cm² sur 300 cm². Cette différence de 22,9 cm² est due au recouvrement par TiO_2 avec 21,6 cm² pour la lumière diffuse et 1,3 cm² pour la lumière fortement éclairée.

Il existe deux limitations pour ce traitement d'image. D'une part la projection d'un volume en une surface plane et d'autre part, la saturation du détecteur lorsque la lumière sort d'un point lumineux intense.

Concernant la projection, la taille de la fibre optique et la méthode de tissage sont identiques pour les trois échantillons. La surface négligée en passant d'un volume courbe à une surface plane projetée est identique dans les trois cas. Concernant la saturation, un halo de lumière est obtenu lorsque la lumière sort intensément de la fibre optique. Dans ce cas, on ne peut pas délimiter précisément la surface de lumière intense. La surface intense est alors légèrement surestimée, mais la densité de sources lumineuses intenses est identique pour les deux échantillons traités avec et sans dépôt, ce qui rend les résultats comparables.

En conclusion, la projection et la saturation du détecteur ne modifient pas les conclusions de la modélisation, car l'étude est réalisée sur des échantillons ayant une structure textile et une densité de points lumineux intenses identiques. La différence vient du recouvrement d'une partie de ces points lumineux par du catalyseur.

3.3.3 Mise en équation

La mise en relation des mesures de radiométrie et des surfaces, pour des sources intenses et évanescentes, permet d'obtenir deux équations pour une petite échelle (0,04 cm²) et une échelle de la taille de l'échantillon (300 cm²).

a) Petite échelle

La mise en équation est le résultat du couplage de mesures d'irradiance et du traitement d'image. Une mesure ponctuelle avec la sonde de 5 mm de diamètre détermine une irradiance de 25 µW/cm² pour une surface de 0,04 cm², ce qui correspond à une puissance de 1 µW.

Le traitement d'image est réalisé sur une surface de 4 mm² pour évaluer la part des sources intenses et diffuses (figure 3.37). La lumière intense (Φ_1), comprenant les pixels du domaine 225 – 255, correspond à 2,0 % de la surface de 4 mm² ce qui donne une surface de 0,0008 cm². La lumière diffuse (Φ_2), comprenant les pixels du domaine 120 – 225,

correspond à 95,3 % de 4 mm² soit 0,038 cm². Les points de liage et l'espace interfibres optiques, comprenant les pixels du domaine 0 – 120, correspondent à la surface restante soit 0,0012 cm². Cette surface ne fait pas intervenir l'irradiance, elle est donc négligée dans la suite de l'étude.

Les puissances lumineuses sont mises en équation en fonction des surfaces dans l'équation 3.3.

$$0,001 = 0,0008 \cdot \phi_1 + 0,038 \cdot \phi_2$$ **Équation 3.3**

Avec Φ_1 les sources intenses et Φ_2 les sources évanescentes (en mW/cm²).

b) Échelle de l'échantillon

À l'échelle de l'échantillon soit 300 cm², la mesure de l'irradiance est réalisée avec le spectromètre CCD utilisé comme radiomètre ce qui permet de déterminer la quantité de lumière qui sort à la surface du textile en fonction de la lampe.

En utilisant la LED UV 1, la mesure d'irradiance donne 120 mW/cm². On a mesuré dans la figure 3.30 que 38 % de la quantité de photons est transmise à la surface du tissu soit 46 mW/cm².

D'après le traitement d'image (tableau 3.11), 2,0 % de la surface de l'échantillon (soit 300 cm²) est perforée et permet des sorties de lumière intense (Φ_1) ce qui correspond à 6 cm². Le reste de la surface (soit 286 cm²) rend compte des ondes évanescentes (Φ_2). L'espace interfibre équivalent à 8 cm² est ici négligé.

Les puissances lumineuses sont mises en équation dans l'équation 3.4.

$$46 = 6 \cdot \phi_1 + 286 \cdot \phi_2$$ **Équation 3.4**

Avec Φ_1 les sources intenses et Φ_2 les sources évanescentes (en mW/cm²).

Nous avons donc deux équations à deux inconnus. La résolution de ce système, donnant Φ_1 en fonction de Φ_2, est illustrée dans la figure 3.38.

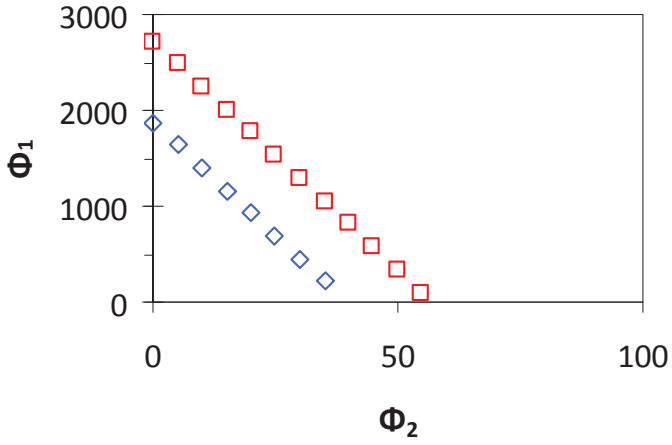


Figure 3.38 : Φ_1 en fonction de Φ_2 : ◇ équation 3.3, □ équation 3.4

Le changement d'échelle, d'une surface millimétrique soit 4 mm² à la surface de l'échantillon soit 300 cm², permet d'obtenir deux courbes avec une pente identique ce qui traduit un phénomène physique identique pour la sortie de lumière. Le décalage est certainement dû aux approximations de départ dont la négligence de l'espace interfibre et des points de liage dans le cas de l'échelle de l'échantillon.

Pour permettre d'obtenir des solutions dans le domaine des réels positifs, nous devons déterminer la gamme de valeurs possibles pour Φ_1 et Φ_2.

$$0 \leq \phi_1 \leq 2721 \qquad \textbf{Équation 3.5}$$

$$0 \leq \phi_2 \leq 57 \qquad \textbf{Équation 3.6}$$

Le rapport Φ_2/Φ_1 permet de connaître l'implication des sources intenses et évanescentes sur la sortie de lumière globale.

$$0 \leq \frac{\phi_2}{\phi_1} \leq 0{,}02 \qquad \textbf{Équation 3.7}$$

Dans le tableau 3.12, les valeurs de Φ_1, de Φ_2 et de Φ_2/Φ_1 sont présentées pour les différentes lampes utilisées dans l'étude.

Tableau 3.12 : valeur de Φ_1, Φ_2 et Φ_2/Φ_1

Lampe	Φ_1	Φ_2	Φ_2/Φ_1
HPK	$0 < \Phi_1 < 204$	$0 < \Phi_2 < 4$	$0 < \Phi_2/\Phi_1 < 0{,}02$
Xénon	$0 < \Phi_1 < 1606$	$0 < \Phi_2 < 33$	$0 < \Phi_2/\Phi_1 < 0{,}02$
LED UV 1	$0 < \Phi_1 < 2721$	$0 < \Phi_2 < 57$	$0 < \Phi_2/\Phi_1 < 0{,}02$
LED UV 2	$0 < \Phi_1 < 5931$	$0 < \Phi_2 < 124$	$0 < \Phi_2/\Phi_1 < 0.02$

La contribution de Φ_1 est supérieure à celle de Φ_2 pour toutes les lampes. La majorité de l'intensité lumineuse en surface du textile provient donc des sources lumineuses intenses.

On remarque également que la modification de la source ne modifie pas le rapport entre sources intenses et sources diffuses.

Les limitations de cette étude sont les projections des fibres optiques en image plan. Il existe une certaine quantité de lumière susceptible d'être émise sur les côtés des fibres optiques qui est, dans notre cas, négligée. Le fait que le diamètre et la nature de la fibre optique soient constants au cours de l'étude, la quantité de rayonnement négligée est considérée constante. De la même manière, la structure textile est identique pour les trois échantillons utilisés au cours de la modélisation de la sortie de lumière. De ce fait, les résultats sont comparables.

3.4 Mesure d'irradiance pour un tissu avec un dépôt de TiO_2

Des mesures d'irradiance sont réalisées sur un tissu non traité, un tissu traité sans TiO_2 et un tissu traité avec TiO_2 dans le domaine de longueur d'onde 320 - 400 nm (figure 3.39).

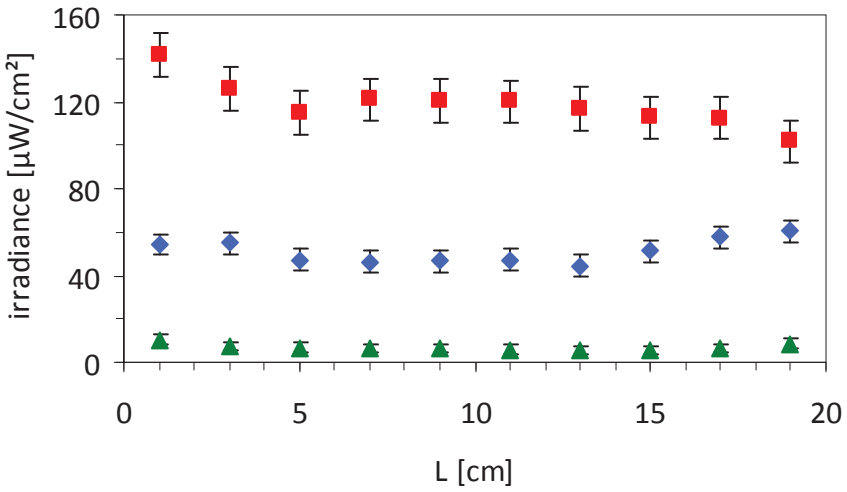


Figure 3.39 : profil d'irradiance (320 nm < λ < 400 nm) pour trois textiles (satin 16, PE/PE, 15 fo/cm) : ▲ tissu non traité, ■ tissu traité, ◆ tissu traité + dépôt de TiO_2 ; lampe LED UV 2 à 243 mW/cm²

Le dépôt de TiO_2 absorbe une partie du rayonnement UV. La quantité absorbée correspond à la différence entre la courbe rouge et la courbe bleue. Pour la lampe LED UV 2, l'irradiance moyenne pour un tissu traité est de 112,2 µW/cm² et de 54,5 µW/cm² pour un tissu traité avec dépôt. La différence de 57,7 µW/cm² est donc absorbée par le photocatalyseur. L'utilisation d'une sonde couplée au radiomètre permet de mesurer la partie de lumière réfléchie car la sonde est collée à l'échantillon et elle possède un cône en fritté possédant un angle 179°. La quantité de rayonnement absorbée par le photocatalyseur varie en fonction de la source UV (tableau 3.13).

Tableau 3.13 : récapitulatif de l'irradiance (320 nm < λ < 400 nm) pour la lumière absorbée par le photocatalyseur pour les quatre lampes utilisées

Lampe	Irradiance de la lampe (mW/cm²)	Irradiance du tissu traité sans dépôt (µW/cm²)	Irradiance du tissu traité avec dépôt (µW/cm²)	Lumière absorbée (µW/cm²)
HPK	12	1,0	0,7	0,3
Asahi	71	16,1	10,0	6,1
LED UV 1	120	37,5	23,5	14,0
LED UV 2	240	112,2	54,5	57,7

Plus il y a de lumière transportée à la surface du tissu et plus ce rayonnement est apte à être absorbé par le photocatalyseur déposé à la surface. Le système le plus efficace est donc la LED UV 2.

3.5 Influence du textile

L'influence des paramètres du textile (nombre de fibres optiques par centimètre, nature des fils textile et forme de l'armure) va être étudiée pour optimiser le textile afin de favoriser la plus grande quantité de photons à la surface du textile.

3.5.1 Influence du nombre de fibres optiques

L'irradiance est mesurée à la surface du textile pour le domaine des UVA (320 – 400 nm) en suivant le protocole décrit dans le chapitre 2. L'irradiance des trois échantillons (2, 8 et 15 fo/cm) est mesurée avec et sans dépôt de TiO_2.

La moyenne de l'irradiance avec et sans dépôt est représentée en fonction du nombre de fibres optiques par centimètre (figure 3.40).

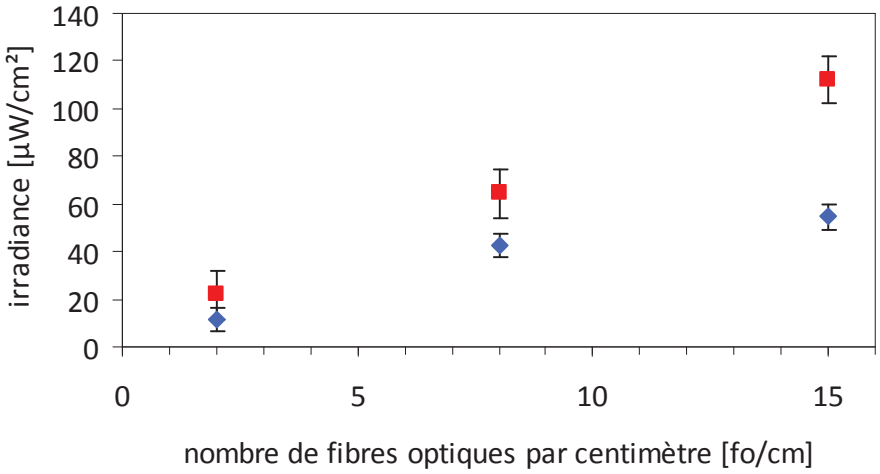


Figure 3.40 : irradiance (320 nm < λ < 400 nm) en fonction du nombre de fibres optiques par centimètre pour deux tissus satin 16 en PE/PE : ■ tissu traité sans TiO_2, ◆ tissu traité avec TiO_2 ; lampe LED UV 2 à 241 mW/cm²

L'irradiance augmente linéairement en fonction du nombre de fibres optiques pour un tissu traité seul et également pour le tissu traité sur lequel un dépôt de TiO_2 a été réalisé. La différence entre le tissu traité seul et le tissu traité avec le dépôt de TiO_2 correspond à la quantité de lumière absorbée par le photocatalyseur (figure 3.41).

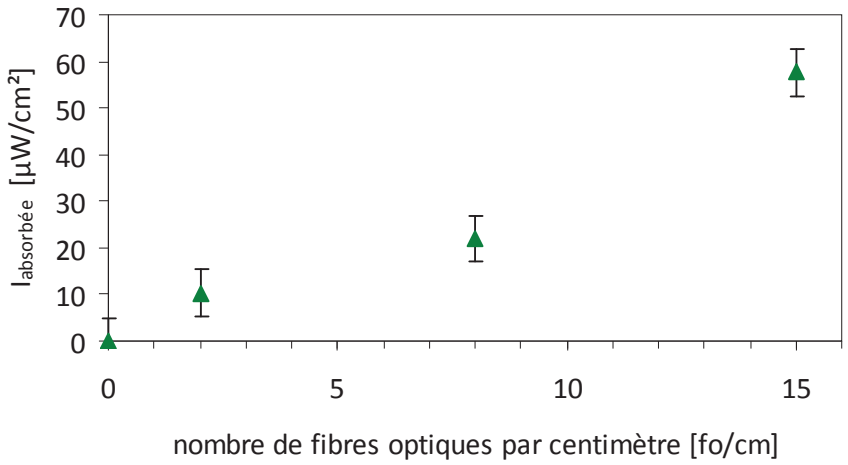


Figure 3.41 : irradiance absorbée (320 nm < λ < 400 nm) en fonction du nombre de fibres optiques (tissus satin 16, PE/PE) ; lampe LED UV 2 à 241 mW/cm²

L'irradiance absorbée augmente linéairement en fonction du nombre de fibres optiques. Nous représentons alors cette irradiance absorbée en fonction de la quantité de TiO_2 fixé (figure 3.42).

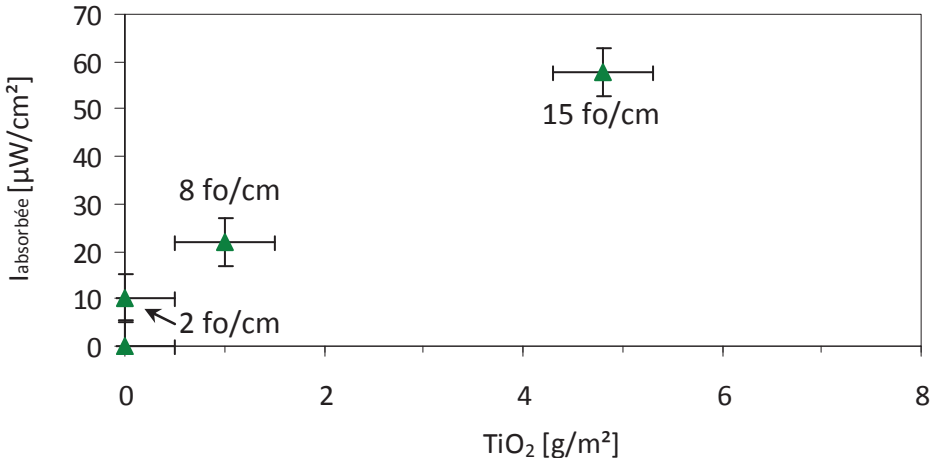


Figure 3.42 : irradiance absorbée (320 nm < λ < 400 nm) en fonction de la quantité de TiO_2 (tissus satin 16, PE/PE) ; lampe LED UV 2 à 241 mW/cm²

L'irradiance absorbée augmente en fonction de la quantité de TiO_2 déposé. La rencontre entre le rayonnement lumineux et le photocatalyseur est alors favorisée ce qui se traduit par une augmentation de l'irradiance absorbée.

3.5.2 Influence de la nature des fils textiles

La variation de la nature des fils textile entraîne une modification de la couleur des échantillons. Les tissus PE/PE et PA/PA sont de couleur blanche alors que le tissu L+PA/PA avec la présence de la laine présente une couleur chamois. Des mesures d'irradiance sont réalisées afin de savoir si le changement des fils textiles engendre une différence dans la

quantité de rayonnement UV transmis à la surface du textile avant et après dépôt de TiO_2. Les mesures d'irradiance sont présentées dans la figure 3.43.

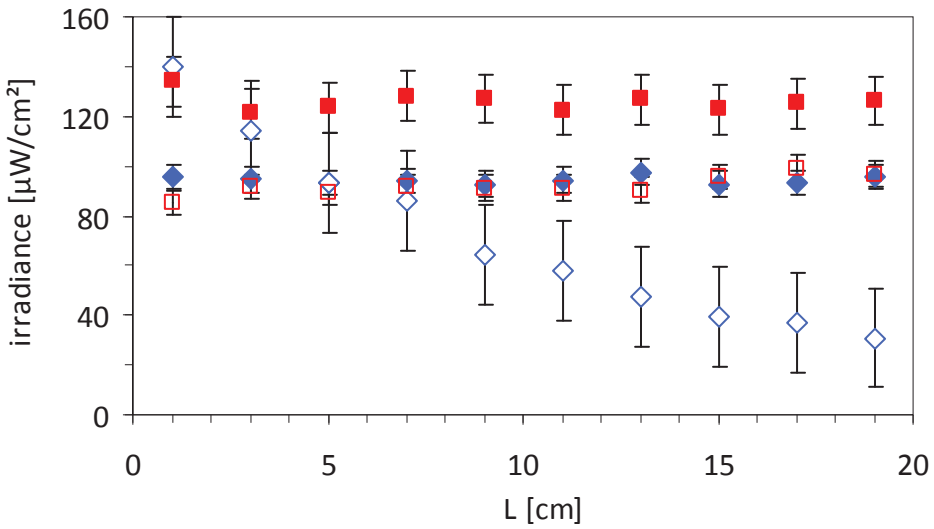


Figure 3.43 : mesure d'irradiance (320 nm < λ < 400 nm) pour des tissus avec des natures de fils textiles différents (tissus satin 16 et 15 fo/cm) : ■ tissu traité PE/PE sans dépôt, ◆ tissu traité L+PA/PA sans dépôt, □ tissu traité PE/PE avec dépôt, ◇ tissu traité L+PA/PA avec dépôt ; lampe LED UV 2 à 241 mW/cm²

Le tissu PA/PA n'est pas représenté, car il a présenté une déformation à la chaleur pendant le dépôt de photocatalyseur ce qui le rend inutilisable. Le tissu L+PA/PA avec la présence de la laine absorbe un peu plus de rayonnement UV que le tissu PE/PE. La différence d'absorption peut venir de la nature des fibres ou de la différence de couleur des fibres utilisées.

Le profil du tissu traité L+PA/PA avec dépôt présente une allure décroissante dans la longueur de l'échantillon alors que les autres sont relativement stables. La mesure d'irradiance sur cet échantillon a été réalisée plusieurs fois avec deux échantillons distincts et le même profil est obtenu. Le traitement de cette série d'échantillons doit présenter un problème au niveau du traitement des fibres optiques qui permet une forte sortie de lumière en début des fibres.

En faisant la différence d'irradiance avant et après dépôt, nous obtenons la quantité de rayonnement absorbée pour les deux échantillons (figure 3.44). À noter que nous avons pris également la moyenne de l'ensemble des points pour calculer l'irradiance pour le tissu traité L+PA/PA avec dépôt en considérant que si le traitement avait été régulier, le flux de photons serait constant sur la longueur.

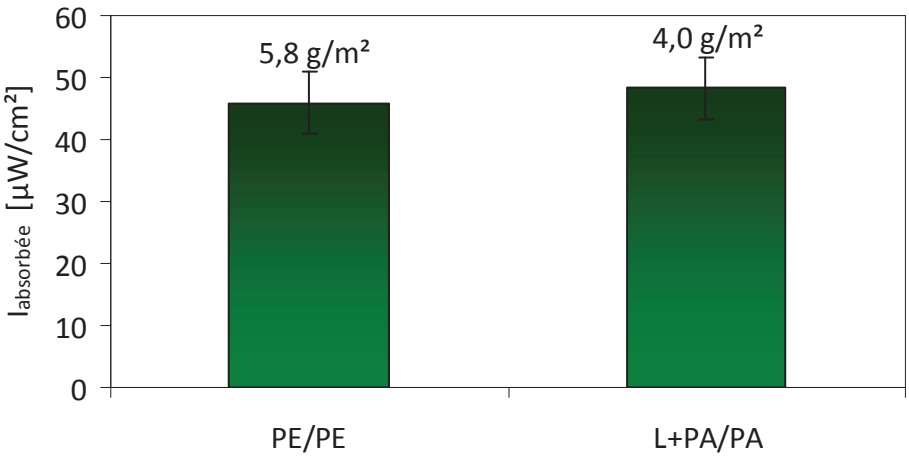


Figure 3.44 : quantité de lumière absorbée (320 nm < λ < 400 nm) pour des tissus possédant des natures de fils textiles différents (tissu satin 16, 15 fo/cm, tissu PE/PE et tissu L+PA/PA) ; lampe LED UV 2 à 241 mW/cm²

L'irradiance absorbée est du même ordre de grandeur entre le tissu PE/PE et le tissu L+PA/PA. La quantité de catalyseur fixé étant deux fois plus élevée pour le tissu PE/PE que le tissu L+PA/PA, à quantité de lumière absorbée quasi égale, le tissu PE/PE devrait être plus efficace en dégradation photocatalytique.

3.5.3 Influence de la forme de l'armure

La variation de la forme de l'armure entraîne une variation de la densité de points de liage. L'augmentation de la densité de points de liage permet d'augmenter la fixation du catalyseur, mais au détriment de la surface de fibres optiques disponibles pour le traitement. Les propriétés lumineuses des trois échantillons (satin 8, 12 et 16) sont testées pour des tissus traités avant et après dépôt (figure 3.45).

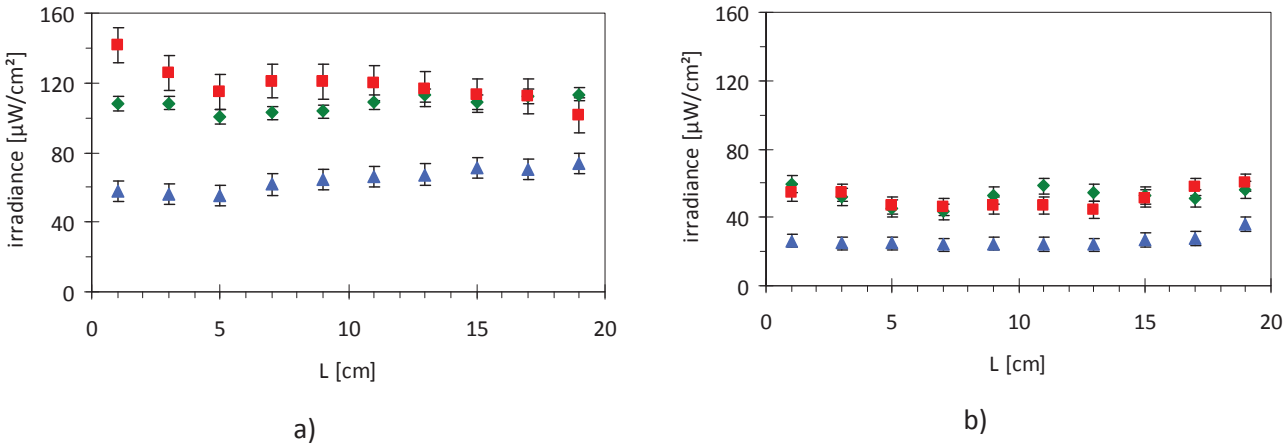


Figure 3.45 : irradiance (320 nm < λ < 400 nm) en fonction de la longueur du textile pour les trois armures satin : a) avant dépôt, b) après dépôt (▲ satin 8, ◆ satin 12 et ■ satin 16) ; lampe LED UV 2 à 241 mW/cm²

La moyenne de l'irradiance pour les différentes armures avec et sans dépôt est résumée dans la figure 3.46.

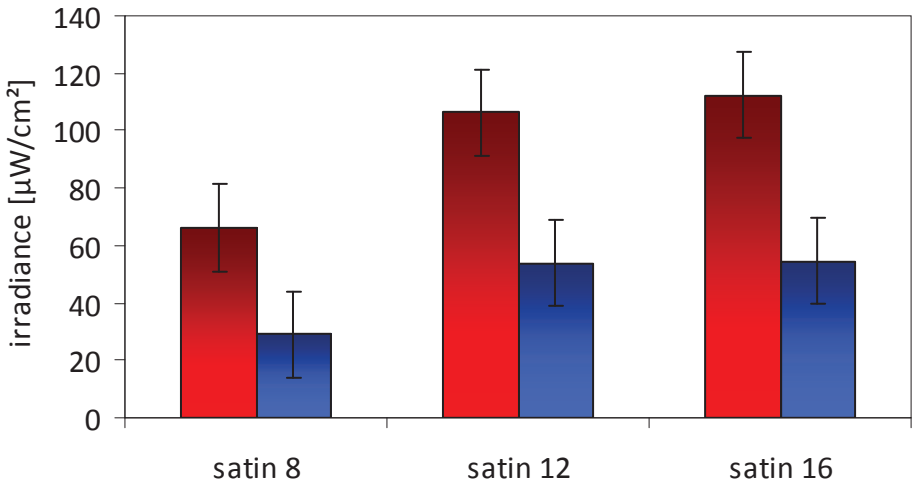


Figure 3.46 : influence de la forme des armures sur les propriétés de l'irradiance en UVA (320 nm < λ < 400 nm) (■ tissu traité, ■ tissu traité + dépôt de TiO_2) ; lampe LED UV 2 à 241 mW/cm²

L'augmentation de la densité des points d'armures limite la sortie de lumière (satin 8 (densité élevée), satin 16 (densité faible)), car l'armure protège la fibre optique du traitement mécanique. La fibre étant moins traitée, elle est moins apte à faire sortir le rayonnement lumineux. L'irradiance absorbée est ensuite calculée en faisant la différence entre la moyenne du tissu traité avant et après le dépôt de catalyseur (figure 3.47).

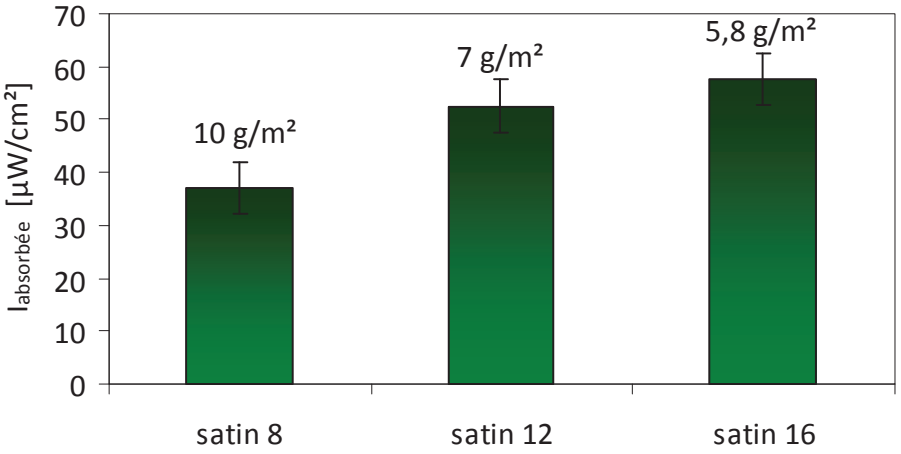


Figure 3.47 : intensité absorbée (320 nm < λ < 400 nm) par le photocatalyseur en fonction de l'armure ; lampe LED UV 2 à 241 mW/cm²

Le changement de la densité d'armure entraîne une modification de l'irradiance absorbée. Plus la densité est élevée et plus la quantité de rayonnement absorbé diminue.

Nous représentons ensuite l'irradiance absorbée en fonction de la quantité de catalyseur déposé (Figure 3.48).

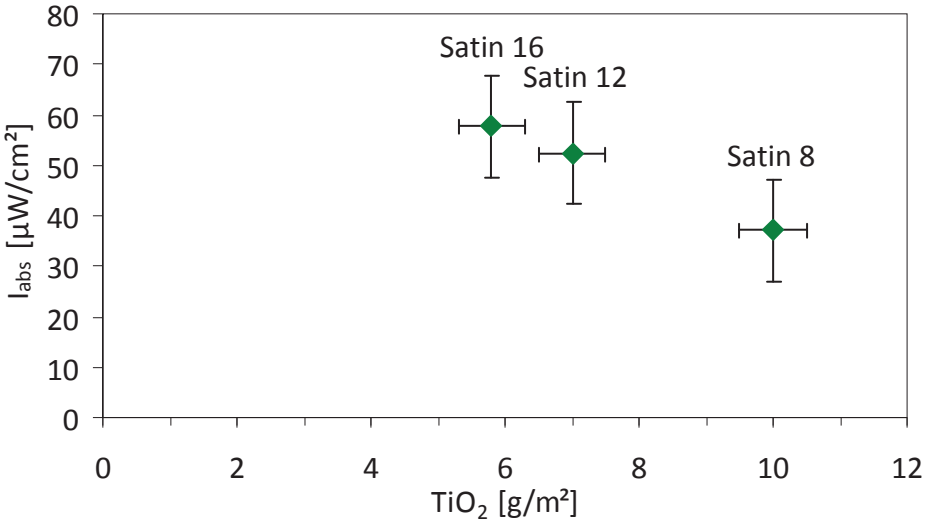


Figure 3.48 : intensité absorbée (320 nm < λ < 400 nm) par le photocatalyseur en fonction de la quantité de TiO_2 déposé pour trois armures ; lampe LED UV 2 à 241 mW/cm²

L'augmentation de la densité d'armure, du satin 16 au satin 8, permet d'augmenter la quantité de TiO_2 déposé, mais elle limite la quantité de lumière disponible en surface. Afin d'optimiser la vitesse de la réaction photocatalytique, un compromis entre la quantité de catalyseur à déposer et la quantité de lumière disponible en surface doit être fait.

3.5.4 Influence de la couleur de l'échantillon

La couleur de l'échantillon a été modifiée pour comparer un tissu PE/PE blanc et un tissu PE/PE gris. Les mesures d'irradiance sont présentées dans la figure 3.49.

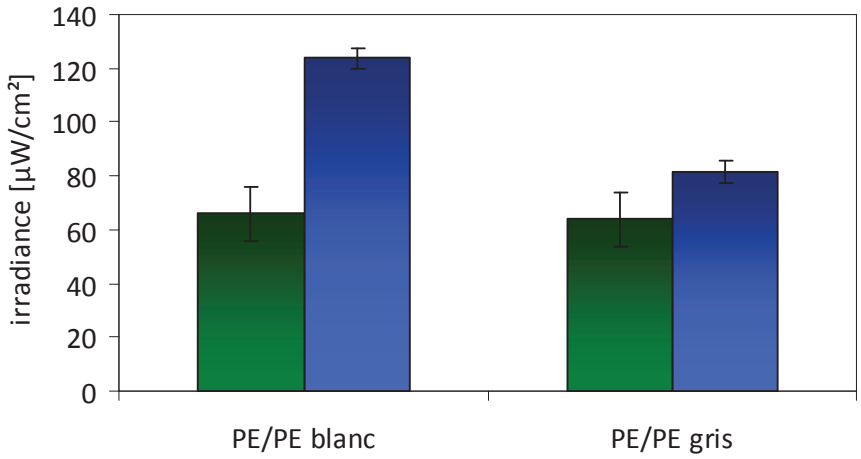


Figure 3.49 : comparaison d'irradiance dissipée en surface en fonction de la couleur de l'échantillon : ■ domaine des UVA (320-400 nm), ■ domaine du visible (400-1100 nm)

À la vue de ce résultat, la couleur de l'échantillon ne modifie pas la sortie de lumière UVA. Par contre, elle modifie celle du visible, comme nous l'avons déjà mis en évidence pour le textile avec la laine qui a une couleur chamois qui absorbe dans le visible.

3.6 Influence du dépôt de TiO_2

3.6.1 Influence de la méthode de dépôt

L'échantillon sur lequel le dépôt est réalisé est identique pour les quatre méthodes sauf Fibroline où les fibres optiques ont été espacées pour permettre une pénétration du TiO_2. La méthode de dépôt entraîne des variations de quantité de TiO_2 déposé avec 6,9 g/m² pour Schappe, 4,8 g/m² pour le bain, 1,9 g/m² pour Photocal et 0,9 g/m² pour Fibroline. Ces variations de quantité de photocatalyseur entraînent des différences d'absorption. La quantité de lumière absorbée est présentée pour les différentes méthodes de dépôt (figure 3.50).

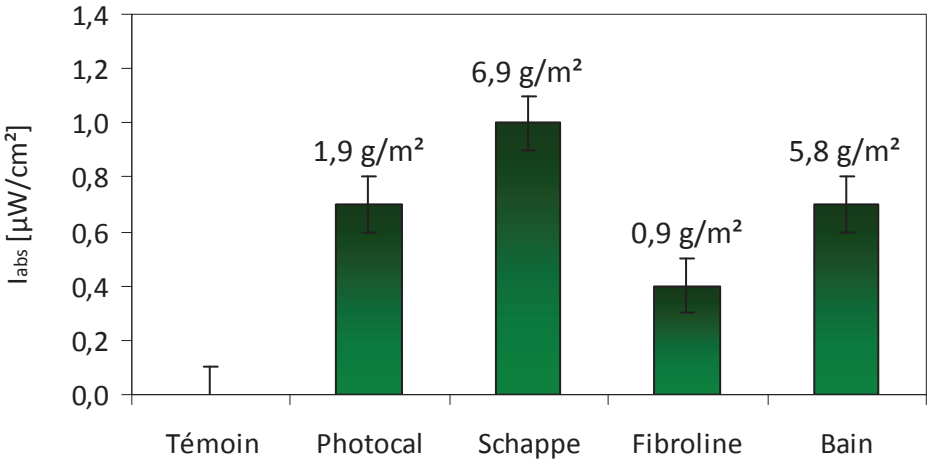


Figure 3.50 : lumière absorbée (320 nm < λ < 400 nm) en fonction de la méthode de dépôt de TiO_2 déposée sur le textile ; lampe HPK à 12 mW/cm²

Nous représentons ensuite l'irradiance absorbée en fonction de la quantité déposée de TiO_2 (figure 3.51).

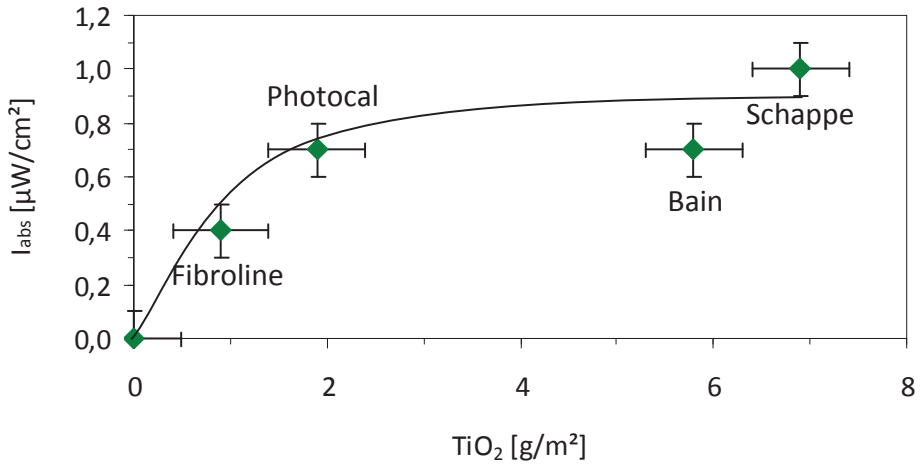


Figure 3.51 : lumière absorbée (320 nm < λ < 400 nm) en fonction de la quantité de TiO_2 déposée sur le textile avec différentes méthodes ; lampe HPK à 12 mW/cm²

On remarque que la quantité de photons absorbés augmente lorsque la quantité de TiO_2 déposé est favorisée. La méthode avec le TiO_2 mélangé à la résine Schappe voit la totalité du rayonnement absorbée par le dépôt. Ensuite, les dépôts Photocal et par bain permettent une absorption de rayonnement similaire de l'ordre de 0,7 µW/cm², mais à la vue de la fixation du TiO_2, la deuxième méthode devrait atteindre une meilleure activité. Le textile utilisé pour la méthode Fibroline est un tissu avec moins de fibres optiques pour favoriser la pénétration du TiO_2 lors du dépôt. La diminution du nombre de fibres optiques montre une plus faible accroche de TiO_2 et une moindre irradiance absorbée ce qui rejoint la conclusion de l'irradiance absorbée en fonction du nombre de fibres optiques par centimètre.

3.6.2 Influence de la quantité de TiO_2

La variation de la quantité de TiO_2 déposé est obtenue en utilisant deux méthodes différentes avec la modification de la concentration de la suspension aqueuse de TiO_2 et la modification du temps de bain.

La première méthode consiste à changer la concentration de la suspension dans laquelle l'échantillon (tissu optimisé à 15 fo/cm, PE/PE et satin 16) est plongé. La concentration est modifiée sur la gamme de 0 à 100 g/L (avec 10, 30, 40, 50, 60, 70 et 100 g/L). La deuxième méthode modifie le temps de bain (dix minutes et une heure).

La lumière absorbée est alors représentée en fonction de la quantité de TiO_2 déposé sur le textile (figure 3.52).

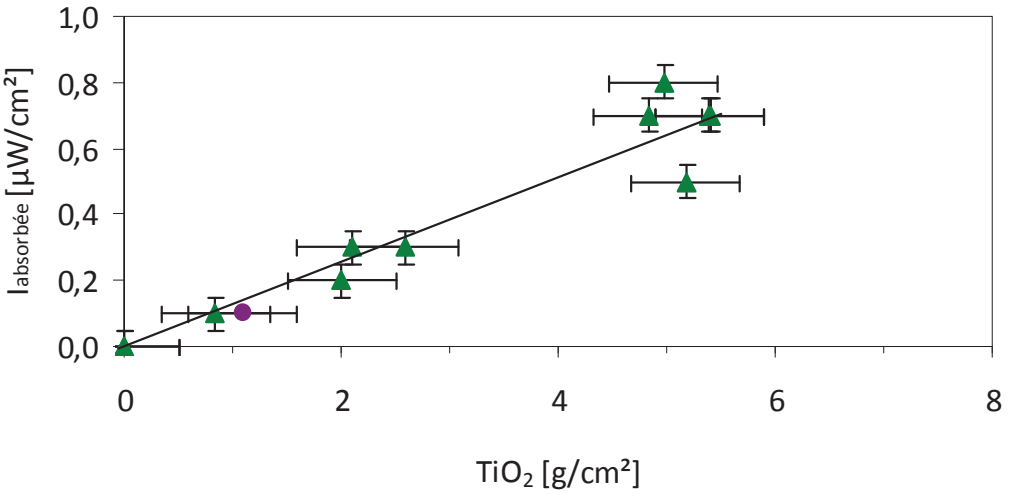


Figure 3.52 : lumière absorbée (320 nm < λ < 400 nm) en fonction de la quantité de TiO_2 déposée sur le textile pour des temps différents : ▲ 1 heure, ● 10 minutes ; lampe HPK à 12 mW/cm²

Il existe une relation linéaire entre la lumière absorbée (avec la lampe HPK comme source d'UV) et la quantité de TiO_2 déposé. La quantité de lumière absorbée augmente avec l'élévation de la quantité de TiO_2 déposé. Ceci s'explique par l'augmentation de la quantité de TiO_2 avec la modification de la concentration ou du temps de bain ce qui permet une rencontre préférentielle entre le catalyseur et le rayonnement UV. Cette rencontre entraîne une augmentation de l'irradiance absorbée ce qui favorise l'activation du photocatalyseur.

En résumé, le tableau 3.14 permet de regrouper toutes les données concernant les quantités de TiO_2 déposé et celles de l'irradiance absorbée en fonction des paramètres étudiés.

Tableau 3.14 : résumé des donnés d'irradiance absorbée (320 nm < λ < 400 nm) et de dépôt de TiO_2

Paramètres				Dépôt			Quantité de TiO_2 déposé	Irradiance absorbée par TiO_2
Variation	fo/cm	Nature des fils	forme d'armure	Méthode	Concentration (g/L)	Temps (min)	(g/m²)	(µW/cm²)
Nombre de fibres optiques par centimètre	2	PE/PE	satin 16	bain	50	60	0,2	7,5 (LED UV 2)
	8	PE/PE	satin 16	bain	50	60	1,0	14,8 (LED UV 2)
	15	PE/PE	satin 16	bain	50	60	5,8	57,7 (LED UV 2)
Nature des fils textile	15	PE/PE	satin 16	bain	50	60	5,8	57,7 (LED UV 2)
	15	L+PA/PA	satin 16	bain	50	60	4,0	22,7 (LED UV 2)
	15	PA/PA	satin 16	bain	50	60	0,8	0,0 (LED UV 2)
Forme de l'amure	15	PE/PE	satin 8	bain	50	60	10,0	37,1 (LED UV 2)
	15	PE/PE	satin 12	bain	50	60	7,0	52,5 (LED UV 2)
	15	PE/PE	satin 16	bain	50	60	5,8	57,7 (LED UV 2)
Méthode de dépôt	15	PE/PE	satin 16	Photocal	x	x	2,0	0,7 (lampe HPK)
	15	PE/PE	satin 16	Schappe	x	x	6,9	1,0 (lampe HPK)
	15	PE/PE	satin 16	Fibroline	x	x	0,9	0,4 (lampe HPK)
	15	PE/PE	satin 16	Bain	50	60	5,8	0,7 (lampe HPK)
Variation de la concentration du dépôt	15	PE/PE	satin 16	Bain	10	60	2,1	0,3 (lampe HPK)
	15	PE/PE	satin 16	Bain	30	60	0,8	0,1 (lampe HPK)
	15	PE/PE	satin 16	Bain	50	60	4,8	0,7 (lampe HPK)
	15	PE/PE	satin 16	Bain	50	10	1,1	0,1 (lampe HPK)
	15	PE/PE	satin 16	Bain	100	60	5,4	0,7 (lampe HPK)
	15	PE/PE	satin 16	Bain	40	60	2,6	0,3 (lampe HPK)
	15	PE/PE	satin 16	Bain	50	60	5,8	0,7 (lampe HPK)
	15	PE/PE	satin 16	Bain	60	60	5,0	0,8 (lampe HPK)
	15	PE/PE	satin 16	Bain	70	60	2,1	0,2 (lampe HPK)
	15	PE/PE	satin 16	Bain	100	60	5,2	0,5 (lampe HPK)

3.7 Étude du vieillissement

L'étude du vieillissement des fibres optiques permettra d'évaluer l'impact du rayonnement UV sur les parties du montage soumis à l'irradiation.

3.7.1 Vieillissement du textile : fibre optique sans TiO_2

Le rayonnement UV peut entraîner le vieillissement des surfaces irradiées, dont les fibres optiques. Pour vérifier et quantifier ce vieillissement, un textile non traité possédant deux

connecteurs est utilisé. L'irradiance transmise à travers le faisceau de fibre est mesurée au cours du temps.

Afin de s'affranchir du vieillissement de la LED UV, sa contribution sera retirée de celle de la fibre optique fournissant l'irradiance relative de la fibre optique seule. La courbe de vieillissement de la LED UV est présentée dans la figure 3.53.

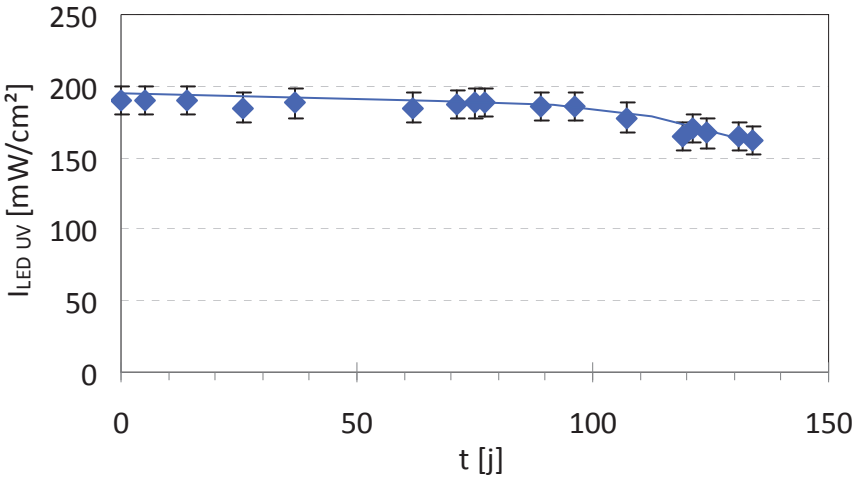


Figure 3.53 : étude du vieillissement de la LED UV au cours du temps (320 nm < λ < 400 nm) ; LED UV 2 à 190 mW/cm²

La puissance de la LED UV est stable pendant 100 jours avant de voir sa puissance diminuée. La LED UV a perdu environ 25 % de sa puissance après 140 jours d'irradiation.

L'irradiance relative permettant de s'affranchir du vieillissement de la LED est présentée dans l'équation 3.10. Les définitions des termes des pertes de la LED et du tissu sont illustrées dans l'équation 3.8 et l'équation 3.9.

$$\%_{transmission\ LED} = \frac{I_{LED}}{I_{LED\ initial}} \times 100 \qquad \textbf{Équation 3.8}$$

$$\%_{transmission\ tissu} = \frac{I_{tissu}}{I_{tissu\ initial}} \times 100 \qquad \textbf{Équation 3.9}$$

$$I_{relative} = \%_{transmission\ tissu} + (100\% - \%_{transmission\ LED}) = \left[\frac{I_{tissu}}{I_{tissu\ initial}} + (1 - \frac{I_{LED}}{I_{LED\ initial}}) \right] \times 100 \qquad \textbf{Équation 3.10}$$

La figure 3.54 présente la courbe de l'irradiance relative, car le vieillissement de la LED UV est soustrait de celui des fibres optiques sans dépôt de TiO_2 ce qui donne le vieillissement intrinsèque des fibres optiques.

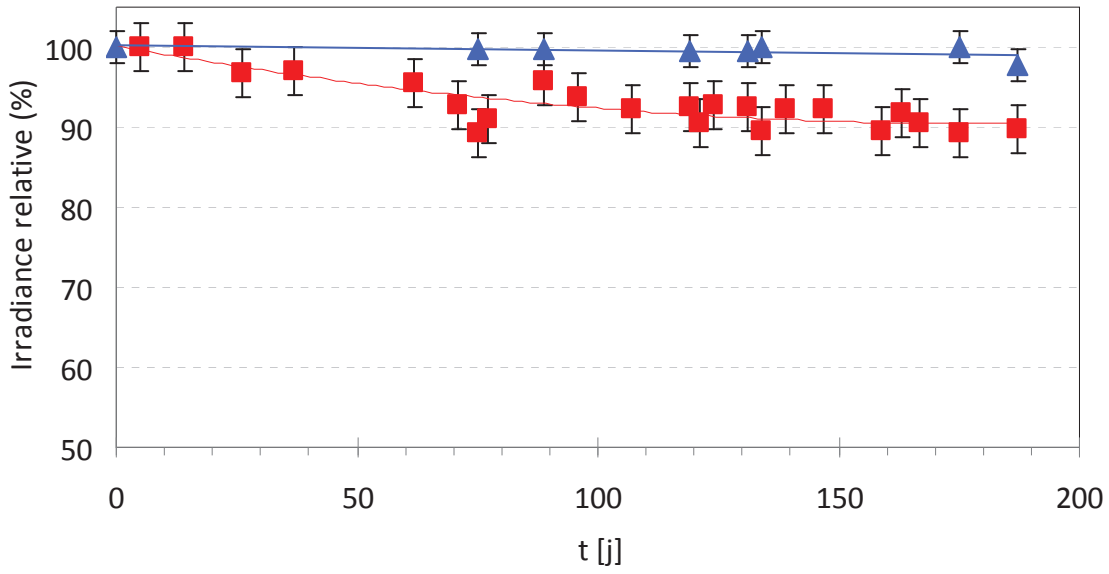


Figure 3.54 : étude du vieillissement de la fibre optique sans TiO_2 (▲ tissu témoin, ■ tissu vieilli) ; lampe LED UV 2 à 190 mW/cm²

Après environ 200 jours sous irradiation, le faisceau de fibres optiques a perdu 10 % de ses capacités de transmission par rapport à un tissu non irradié. Le rayonnement UV entraîne donc une modification progressive des fibres optiques qui limite son pouvoir de transmission. Ceci a été mis en évidence par Appajaiah *et al.*[184] en comparant trois types de fibres optiques polymères en PMMA possédant des caractéristiques de taille et de coefficient de transmission similaires. Le vieillissement provient d'une réaction thermochimique de la fibre optique. Les trois types de fibres optiques, après 200 heures d'illumination, présentent une baisse de l'irradiance transmise. De son côté, Pakhomov *et al.*[185] a mis en évidence une augmentation des pertes de transmission après plusieurs heures sous irradiation UV.

3.7.2 Vieillissement du textile : fibre optique avec TiO_2

La même étude a été réalisée pour un tissu à base de fibres optiques ayant subi un dépôt de TiO_2. L'allure de la courbe de l'intensité lumineuse relative transmise est reportée dans la figure 3.55.

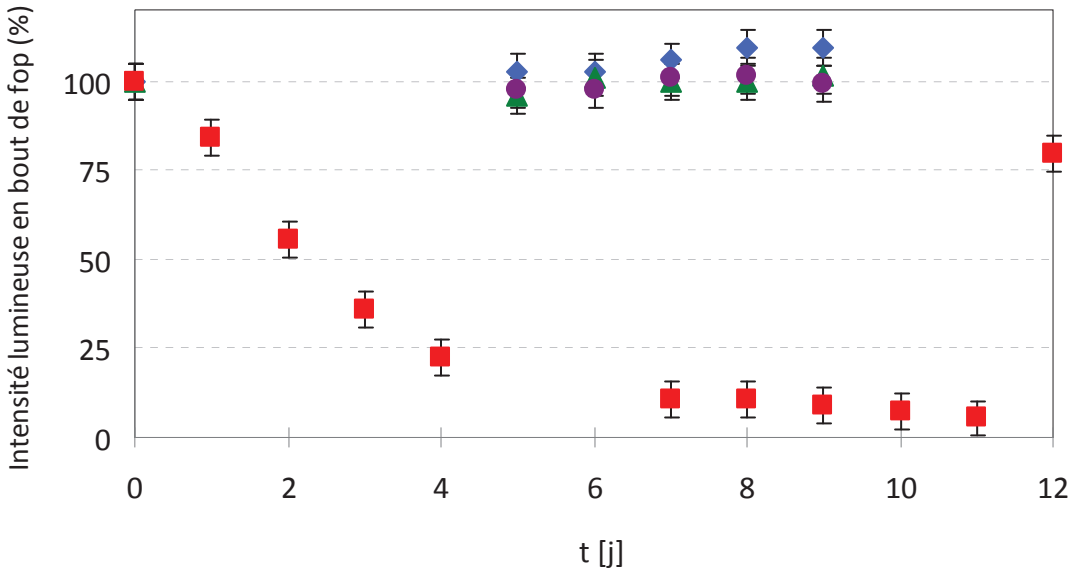


Figure 3.55 : étude du vieillissement de la fibre optique avec un dépôt de TiO_2 (▲ tissu sans TiO_2 sans UV, ● tissu sans TiO_2 avec UV, ◆ tissu avec TiO_2 sans UV, ■ tissu avec TiO_2 avec UV) ; lampe LED UV 2 à 190 mW/cm²

L'intensité relative transmise diminue fortement dans les 4 premiers jours d'irradiation puis se stabilise. Après 12 jours d'illumination continue, la surface du connecteur formé des fibres optiques se teinte d'une couleur jaune en surface. Ce problème a été mis en évidence dans la littérature par Alobaidani *et al.*[186] qui montrent un changement de couleur du connecteur après une irradiation continue à forte puissance. Pour regarder l'impact de la surface du connecteur, celui-ci a été coupé et les fibres optiques serties de nouveau. L'intensité relative transmise remonte à 80 % ce qui confirme que le connecteur avec un dépôt de TiO_2 est responsable de la majorité des pertes. Les 20 % de pertes restant sont dus à l'atténuation linéique des fibres optiques formant le connecteur.

Les hypothèses possibles de la diminution de la transmittance sont premièrement la dégradation des fibres optiques dans le connecteur par le TiO_2 emprisonné entre les fibres lors du sertissage, deuxièmement le vieillissement de la face d'entrée du connecteur par coloration ou photochimie et troisièmement l'augmentation de l'atténuation linéique des fibres optiques.

Le dioxyde de titane, lors du sertissage, se retrouve emprisonné entre différentes fibres dans le connecteur. Le sertissage entraîne alors une contrainte en pression et les fibres sont légèrement compressées. Si des agglomérats de TiO_2 sont déposés entre les fibres optiques, lors de la compression, ils entraînent une modification de l'épaisseur de la gaine optique. Ce défaut dans la gaine optique rend le rayonnement UV apte à sortir des fibres optiques ce qui entraîne la dégradation de la gaine optique par photocatalyse. Cette hypothèse est validée, car après plusieurs jours d'irradiation, la partie métallique du connecteur se détache des

fibres optiques ce qui confirme que le diamètre du faisceau de fibres optiques a diminué en se dégradant.

L'apparition du jaunissement de la face du connecteur est observée pour tous les échantillons. La teinte de la surface du connecteur entraîne une diminution de la transmittance du signal à l'intérieur des fibres optiques. Cette modification de la couleur des fibres optiques a été démontrée par Alobaidani *et al.*[186] après une irradiation pendant une heure d'une fibre optique en PMMA sous UVA à 40 mW/cm² avec une lampe à mercure. La deuxième explication vient de la présence de pertes dues à des réflexions ou des réfractions si le produit de photodégradation du PMMA a un indice de réfraction différent du PMMA initial. Yao *et al.*[187] confirme dans son étude la baisse de la transmission de fibres en PMMA en irradiant ces fibres pendant 140 h à 360 nm. La photodégradation est due à la rupture des ponts chimiques qui engendre des modifications dans la chaîne polymère ce qui change les propriétés optiques. D'une part, l'augmentation de la réflexion de Fresnel à l'interface air/fibre optique et d'autre part, l'augmentation de défauts absorbants le rayonnement, ces deux phénomènes combinés diminuent la quantité de photons transmis à l'intérieur des fibres optiques.

Pour expliquer le vieillissement dans les fibres optiques, deux phénomènes dont les effets se cumulent sont possibles. Il s'agit des pertes par absorption et des pertes par diffusion[184].

Les pertes par absorption sont régies par les lois d'échange d'énergie au niveau des atomes constituant le matériau de la fibre (absorption intrinsèque) ou ceux constituant les impuretés de ce matériau (absorption extrinsèque). L'amélioration de la fabrication des fibres optiques a permis d'obtenir des fibres optiques de haute pureté ce qui rend les pertes par absorption négligeables.

Les pertes par diffusion sont dues essentiellement à la diffusion Rayleigh et aux imperfections de la fibre optique. La diffusion de Rayleigh est produite par des inhomogénéités du matériau sur des distances inférieures à la longueur d'onde de la lumière. Les imperfections des fibres telles que les microcourbures ou des variations aléatoires du diamètre du cœur provoquent aussi des pertes par diffusion.

Les pertes par diffusion[185] sont déterminées grâce à l'équation 3.11.

$$\alpha(\mathrm{dB/km}) = \frac{10\log(\frac{I_L}{I_0})}{L}$$ **Équation 3.11**

Avec α le coefficient d'atténuation, I_L l'intensité en bout de fibre, I_0 l'intensité en début de fibre et L la longueur de la fibre exprimée en kilomètre.

Les spectres d'une fibre optique en quartz et en PMMA sont illustrés dans la figure 3.56.

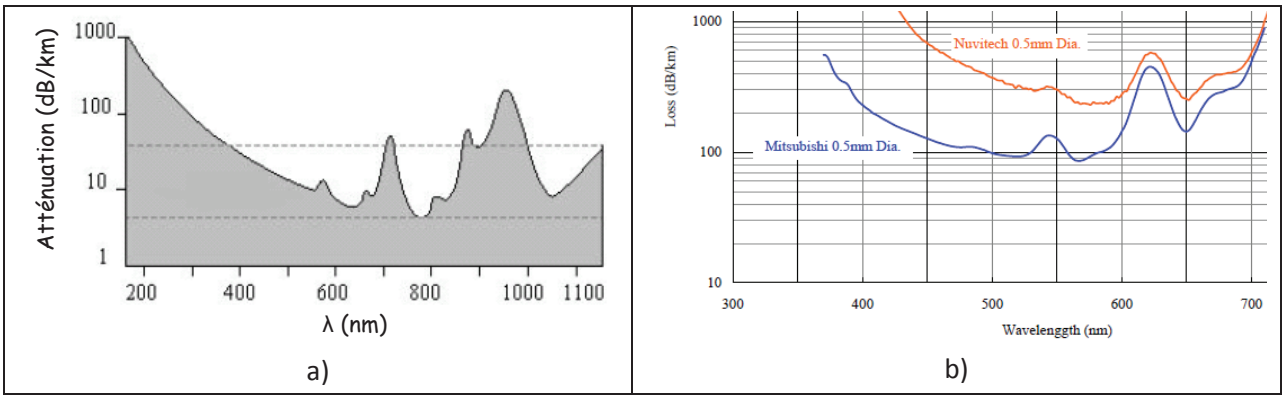


Figure 3.56 : courbe d'atténuation de la fibre optique : a) fibre optique en quartz, b) fibre optique en PMMA de deux fabricants (— Mitsubishi, — Nuvitech)

Les fibres optiques organiques possèdent un coefficient d'atténuation (500 dB/km) plus élevé que celui des fibres optiques inorganiques (40 dB/km à 380 nm). Les fibres inorganiques présentent une fragilité pour le tissage ce qui empêche de les utiliser. En revanche, les fibres optiques organiques disposent de bonnes caractéristiques mécaniques. Elles sont fabriquées avec une haute pureté, mais leurs coefficients d'atténuation restent élevés surtout dans le domaine des UVA (en dessous de 400 nm). Pour deux types de fibres optiques polymères, le choix se distingue entre le polycarbonate (PC) et le PMMA. D'après les courbes d'atténuation, l'atténuation du PC atteint 5000 dB/km (présenté au chapitre 2) et celle du PMMA (Mitsubishi) 500 dB/m à 380 nm. Le choix du PMMA (Mitsubishi) permet de limiter les pertes dans la fibre optique.

L'évolution de l'atténuation du signal de la lampe Asahi due à la diffusion de Rayleigh dans les fibres optiques en PMMA est illustrée dans la figure 3.57.

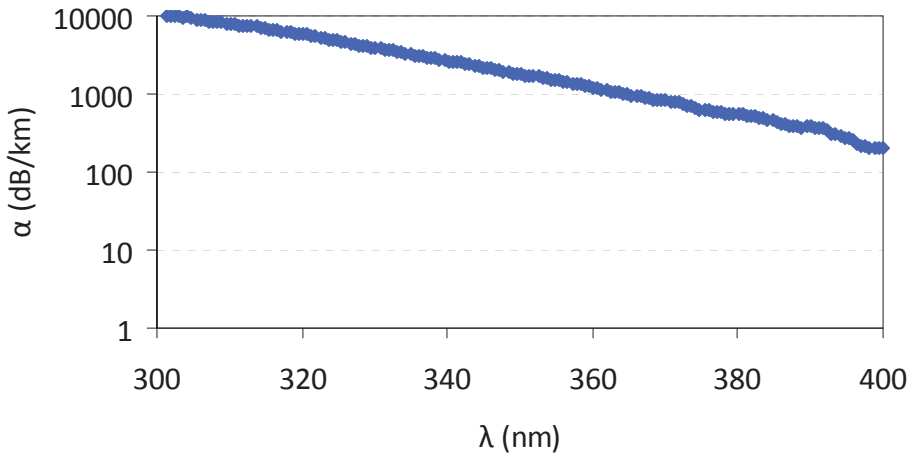


Figure 3.57 : atténuation du signal lumineux de la lampe Asahi dans les fibres optiques pour le domaine des UVA ; lampe Xénon à 58 mW/cm²

Pour la longueur d'onde à 380 nm, la valeur de l'atténuation donnée par le constructeur, égale à 500 dB/km, est de l'ordre de grandeur de celle trouvée expérimentalement

(560 dB/km). L'atténuation est propre aux fibres optiques, nous ne pouvons pas modifier ce paramètre.

En revanche, pour pallier le problème de dégradation du connecteur, un dépôt en évitant de tremper le connecteur dans le bain sera préconisé.

Conclusion de la caractérisation

Dans cette partie, l'analyse de la structure d'un textile traditionnel et lumineux nous a permis de comprendre les paramètres mis en jeu par l'utilisation du matériau textile afin d'obtenir un tissu possédant les meilleures caractéristiques pour le dépôt de photocatalyseur et la sortie du rayonnement UV.

Nous avons démontré que la sortie du rayonnement UVA est permise grâce aux défauts de surface réalisés par un traitement mécanique. La sortie de lumière se fait alors de deux manières différentes. Premièrement des sorties de lumière de façon intense aux endroits où la gaine optique est perforée, et deuxièmement de façon diffuse ou évanescente qui s'explique par des microdéfauts dans la fibre ou par des changements d'épaisseur de la gaine optique. La modélisation nous a permis de conclure que la majorité du flux mesuré en surface était dû au flux intense.

Une partie du rayonnement disponible en surface est ensuite absorbée par le photocatalyseur déposé en surface des fibres optiques ce qui permet l'activation du photocatalyseur. Nous avons démontré que la quantité de catalyseur fixé sur le textile influe directement sur le nombre de photons absorbés.

Les propriétés structurales et optiques de ce nouveau matériau nous permettront d'établir des relations entre la sortie du rayonnement UVA à la surface du textile, la quantité de TiO_2 fixé et l'irradiance absorbée sur l'étude de la dégradation de différentes molécules organiques.

Chapitre 4 Étude du réacteur

Le réacteur utilisé pour nos tests de dégradation photocatalytique a été spécialement conçu pour s'adapter au matériau textile. L'étude du réacteur est menée premièrement, avec une partie modélisation réalisée en collaboration avec l'INSA Lyon, puis deuxièmement, avec une partie de caractérisation physique.

1. Modélisation du réacteur

La modélisation du réacteur va donc nous permettre d'évaluer la répartition du flux d'air pollué dans le volume. L'étude de l'homogénéisation du passage d'air permettra de favoriser l'activité photocatalytique.

Comme nous avons à faire à un écoulement d'un fluide, l'évaluation de différents paramètres de mécanique des fluides est nécessaire.

Premièrement, le calcul de la vitesse du fluide dans le réacteur est décrit dans l'équation 4.1.

$$v = \frac{4 \bullet Q}{\pi \bullet D^2} \qquad \textbf{Équation 4.1}$$

Avec V la vitesse du fluide (en m/s), D le diamètre interne du tube d'entrée (en mètre) et Q le débit du flux (en m^3/s). Pour un débit d'air à 100 mL/min avec un diamètre interne égal à 10 mm. La vitesse de l'air en entrée du doigt de gant est de 0,025 m/s soit 2,5 cm/s.

Deuxièmement, pour connaître le régime d'écoulement, le nombre de Reynolds est calculé d'après l'équation 4.2 :

$$Re = \frac{V \times D}{\upsilon} \qquad \textbf{Équation 4.2}$$

Avec Re le nombre de Reynolds, V la vitesse du fluide (m/s), D le diamètre des conduites (m) et v la viscosité cinématique du fluide (m^2/s). Par exemple à 15 °C, la viscosité cinématique de l'air est de $0{,}15.10^{-4}$ m^2/s.

Pour ce type de réacteur, le nombre de Reynolds est égal à 16,6 ce qui est inférieur à 2000 donc le régime d'écoulement est laminaire.

1.1 Le doigt de gant

Pour permettre l'introduction du flux d'air sur toute la surface du textile, un doigt de gant est utilisé. La modélisation du doigt de gant nous donnera des informations sur cette partie

pour savoir si elle est capable d'homogénéiser le flux de gaz en délivrant un débit constant le long du doigt de gant.

Le maillage du volume à étudier, ici le doigt de gant, a été réalisé sous gambit®, ce qui permet de rendre compte de la géométrie. Lorsque le maillage est réalisé, il faut ajouter les conditions au volume en précisant le lieu et le débit pour l'entrée et la sortie du gaz du réacteur. Le volume du doigt de gant maillé en 2D et une image détaillée d'un trou du doigt de gant est illustré dans la figure 4.1.

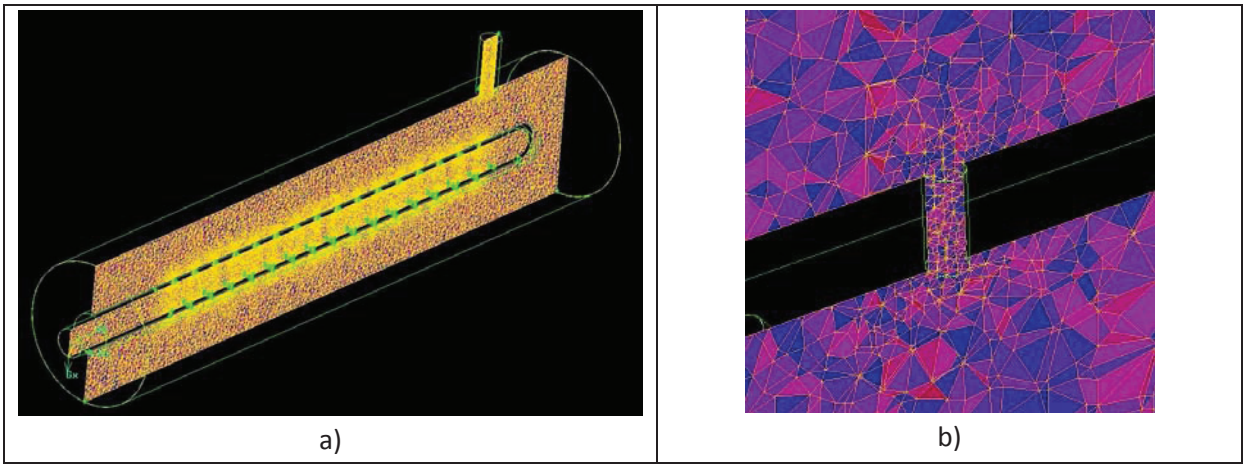


Figure 4.1 : modélisation du doigt de gant : a) vue globale en 2D, b) détail d'un trou du doigt de gant

Comme nous le voyons sur la figure 4.1b), le nombre de points de maillage a été densifié autour des trous du doigt de gant afin d'augmenter la précision de la modélisation.

Le modèle maillé (figure 4.1a) est ensuite importé dans le logiciel Fluent® pour permettre la résolution puis l'analyse du système. Le doigt de gant est un tube en pyrex mesurant 211 mm avec des sections comportant chacune quatre trous de diamètre 0,8 mm réparti tous les 10 mm. Les résultats de la modélisation pour la répartition du débit le long du doigt de gant sont présentés dans la figure 4.2.

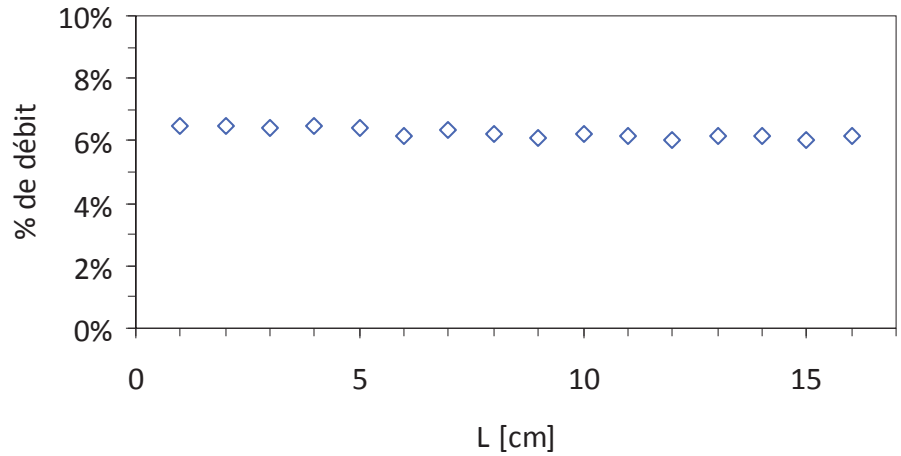
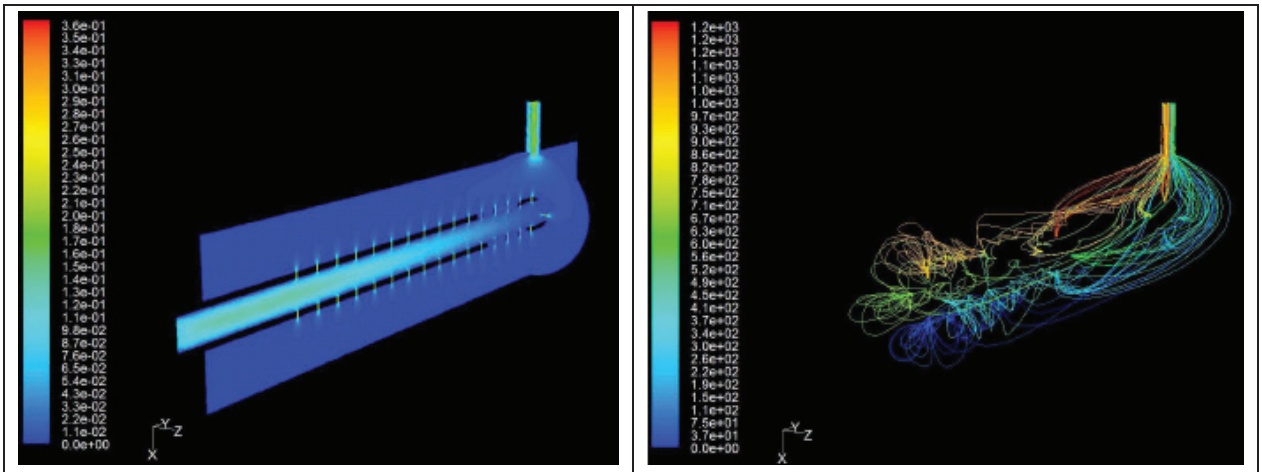


Figure 4.2 : répartition du débit sur la longueur du doigt de gant (16 sections de 4 trous)

Chaque point de la figure 4.2 représente une section de 4 trous du doigt de gant. Pour chaque section, le débit est de 6,3 ± 0,2 %. De cette étude, il en ressort que la répartition du flux de gaz est homogène sur la longueur du doigt de gant avec des trous possédant un diamètre de 0,8 mm. Nous allons maintenant étudier le comportement du flux de gaz à l'intérieur du réacteur.

1.2 Le réacteur

Le réacteur est modélisé de la même manière que le doigt de gant avec un maillage sous gambit® puis des calculs sous fluent®. Le résultat de cette simulation est présenté dans la figure 4.3.



a) b)

Figure 4.3 : modélisation du réacteur en 3D : a) vitesse d'écoulement dans le doigt de gant, b) ligne de fuite entre le doigt de gant et la sortie

Une accélération est mise en lumière au niveau de la sortie du réacteur (figure 4.3a), car la section de sortie ($Ø_s$ = 3 mm) est légèrement plus faible que la section d'entrée ($Ø_e$ = 5,6 mm) ce qui créé une aspiration en sortie.

L'apparition d'un comportement complexe du mouvement du flux de gaz à la sortie des premiers trous du doigt de gant (figure 4.3b) peut s'expliquer par la compétition entre les différents flux de gaz d'une même section pour rejoindre la sortie. Malgré ces perturbations mineures, le flux de gaz est homogène sur la totalité des sections. Chaque trou des quatre sections sur les 16 cm du doigt de gant permet le passage de 1,5 ± 0,1 % du débit total.

La modélisation 2D du réacteur permet de rendre compte des vitesses et des lignes de fuites de manière plus simple. Les résultats sont présentés dans la figure 4.4. Le code des couleurs donne l'échelle de la vitesse d'écoulement.

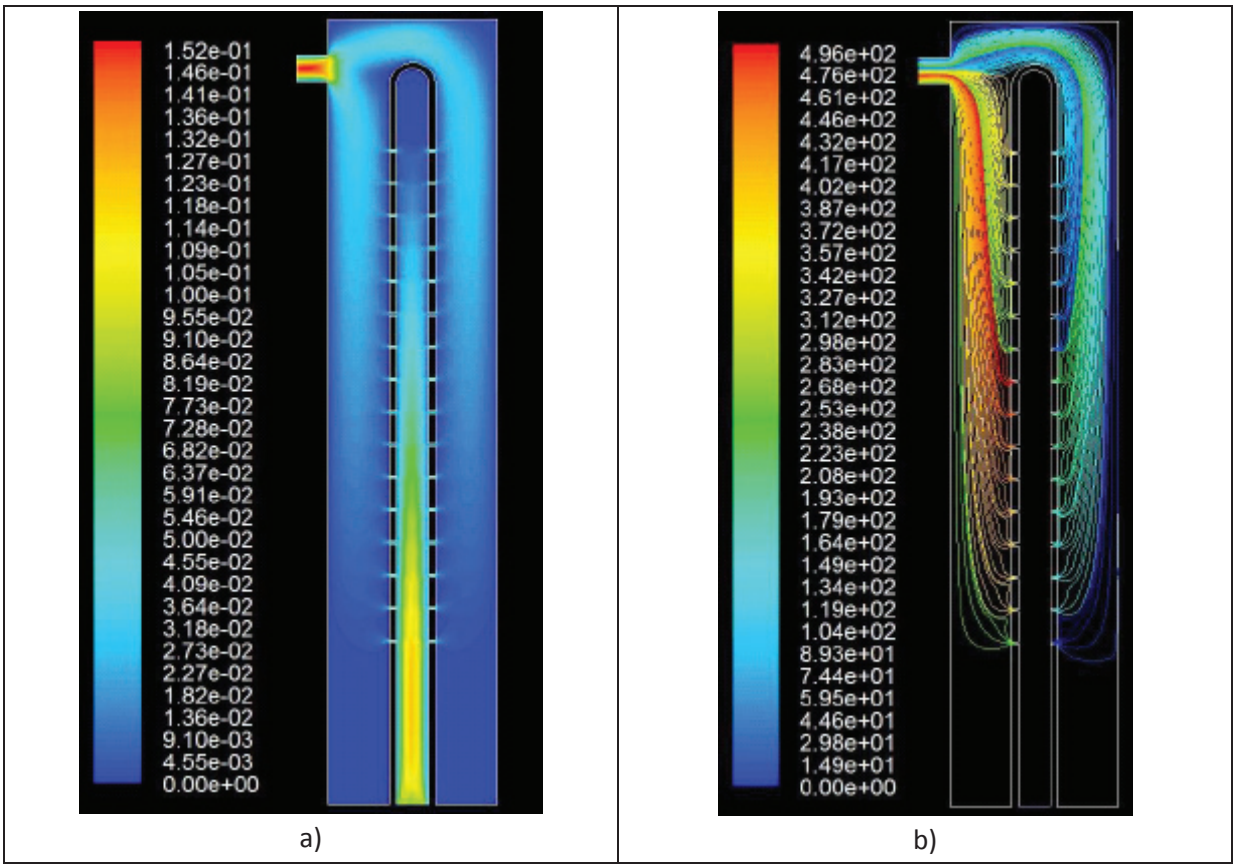


Figure 4.4 : modélisation du réacteur en 2D : a) vitesse d'écoulement, b) ligne de courant

Il apparaît une vitesse élevée en entrée et en sortie du réacteur, mais elle semble homogène à l'intérieur du réacteur. Il existe une différence de vitesse entre la partie supérieure et inférieure du réacteur dû au positionnement non centré de la sortie de gaz.

En conclusion, les études en 2D et en 3D permettent de justifier de l'homogénéisation du fluide à l'intérieur du réacteur sans textile.

1.3 Le textile dans le réacteur

L'étape suivante est la modélisation du réacteur avec un textile à l'intérieur. Un textile va être simulé par l'ajout d'un saut de pression équivalent à une perte de charge. Dans le logiciel Fluent®, des paramètres permettent de régler la perméabilité du textile. L'équation de la perte de charge du textile est décrite par l'équation 4.3 .

$$\Delta P = -\left(\frac{\mu}{\alpha} v + C_2 \cdot \frac{\rho \cdot v^2}{2}\right)\Delta m \qquad \textbf{Équation 4.3}$$

Avec ΔP le saut de pression (Pa), v la vitesse du fluide (m/s), μ la viscosité dynamique (kg/m.s), ρ la densité du fluide (kg/m^3), α la perméabilité du milieu (m²), C_2 le coefficient de saut de pression (1/m) et Δm l'épaisseur moyenne du tissu (m). Le saut de pression est étudié expérimentalement en utilisant un montage venturi où un flux de gaz passe à travers

un échantillon textile. La différence de pression est déterminée en mesurant la pression avant et après le textile. Le résultat de la différence de pression en fonction de la vitesse du flux est présenté dans la figure 4.5.

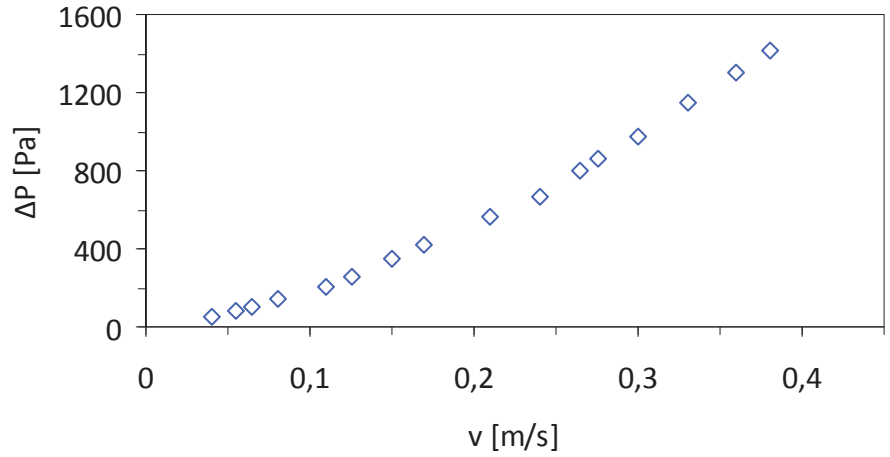


Figure 4.5 : saut de pression pour un échantillon textile en fonction de la vitesse initiale du flux gazeux

L'obtention du ΔP nous permet de le renseigner dans Fluent® pour prendre en compte le textile dans la modélisation. Les résultats de la simulation d'une couche textile dans le réacteur sont présentés dans la figure 4.6.

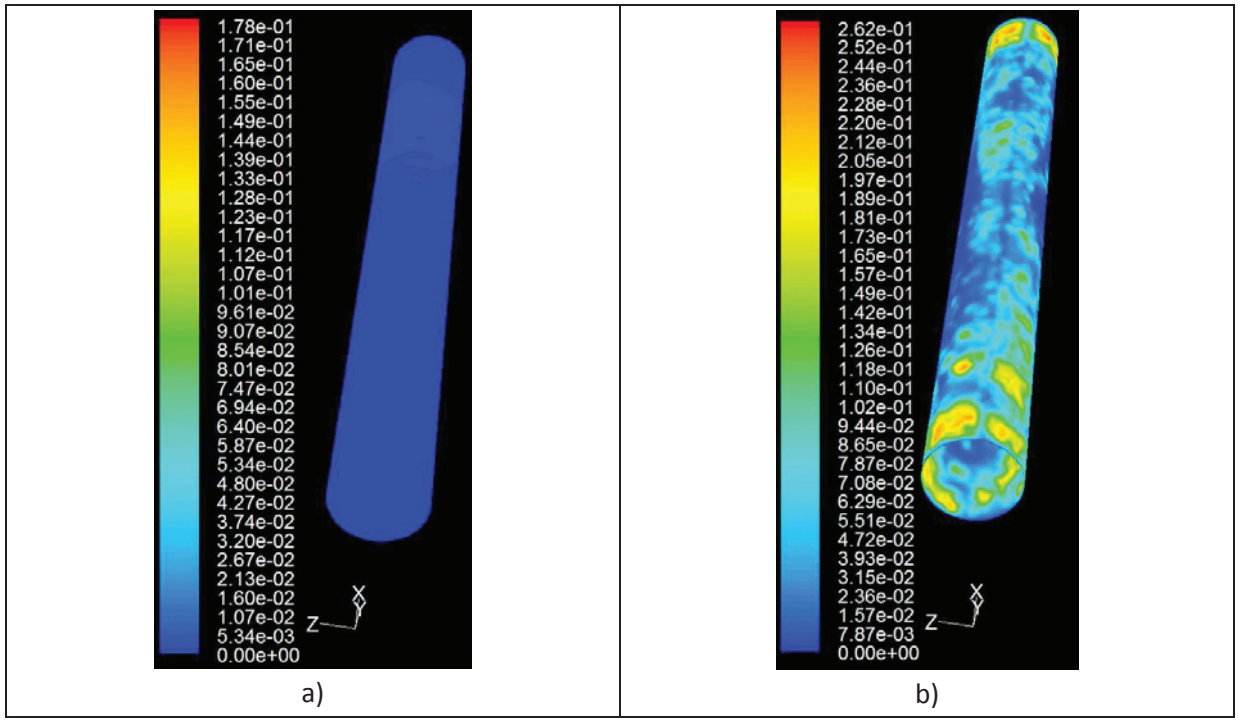
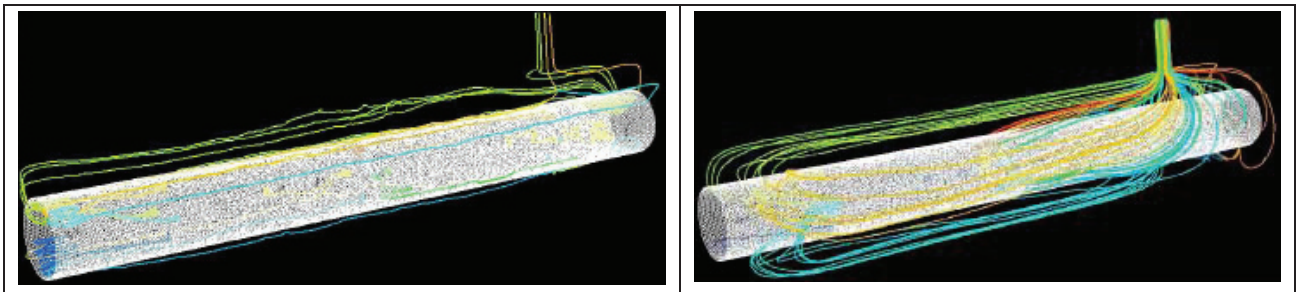


Figure 4.6 : modélisation de deux textiles avec des densités différentes : a) tissu dense, b) tissu espacé

Le comportement du flux de gaz est différent suivant la densité du textile. Avec le tissu espacé (figure 4.6b), la vitesse du flux de gaz est plus élevée que celle d'un textile dense

(figure 4.6a). La distribution du gaz se fait principalement aux deux extrémités du textile entrainant un flux léchant. L'accumulation d'air en bout engendre une légère augmentation de pression entre le doigt de gant et le textile ce qui privilégie le passage à travers le textile. Le chemin du flux de gaz a été simulé dans la figure 4.7.



a) b)

Figure 4.7 : chemin du flux de gaz de deux textiles : a) tissu dense T183, b) tissu espacé T181

Comme nous l'avons vu dans la partie caractérisation du dépôt de photocatalyseur, le textile permettant la fixation de la plus grande quantité de TiO_2 et la meilleure répartition du rayonnement UVA est le tissu dense. Malgré un passage de flux limité, le tissu utilisé dans la suite de l'étude sera le tissu dense.

La modélisation a été réalisée par un binôme d'étudiants de l'INSA Lyon avant le début des manipulations à l'IRCELYON. De ce fait, la limitation de la modélisation tient dans l'approximation des hypothèses de départ. Par exemple, le textile est considéré comme un tube cylindrique disposé à une distance de cinq millimètres du doigt de gant dans la modélisation. Or dans le cas réel, le tissu est enroulé directement sur le doigt de gant. Cette position empêche le flux léchant et force le flux de polluant à traverser le textile. Cette conclusion est en opposition avec les conclusions du modèle. Par contre, le fait que le flux d'air traverse le textile permet une rencontre optimisée entre la molécule polluante et le catalyseur.

La modélisation ne prend également pas en compte la géométrie des deux extrémités. À l'entrée du gaz, le flux d'air est confiné dans le doigt de gant et lorsqu'il est dissipé par le doigt de gant, le textile est directement collé à la surface. Le flux de polluant ne peut donc pas s'échapper en flux léchant pour sortir à l'extrémité du textile. De même, à l'autre extrémité, les fibres optiques servant à relier la partie textile au connecteur forment une barrière qui est susceptible d'amener un saut de pression et de perturber le flux d'air.

Malgré ces quelques imperfections, le modèle prédit une bonne homogénéisation du flux d'air le long du doigt de gant et une vitesse de flux constante dans le réacteur et à travers le textile.

2. Calcul du temps de remplissage du réacteur

La géométrie du réacteur a été adaptée à la forme des échantillons textile donc les paramètres liés au temps de passage théorique et de remplissage en polluant sont étudiés. Le temps de passage théorique dépend seulement des dimensions du réacteur et peut être calculé à l'aide de l'équation 4.4.

$$t_{th} = \frac{V_{réacteur}}{D_{entrée}}$$ **Équation 4.4**

Avec t_{th} le temps de passage théorique, $V_{réacteur}$ le volume du réacteur et $D_{entrée}$ le débit du flux d'air en entrée.

Dans le cas de notre étude, le réacteur possède un volume de 531 mL et il est soumis à un débit de 50, 100 et 200 mL/min, le temps de passage théorique est donc de 10,6 min, 5,3 min et 2,7 min respectivement.

Le temps de remplissage correspond au temps nécessaire à la concentration en polluant pour revenir à 95 % de la concentration initiale.

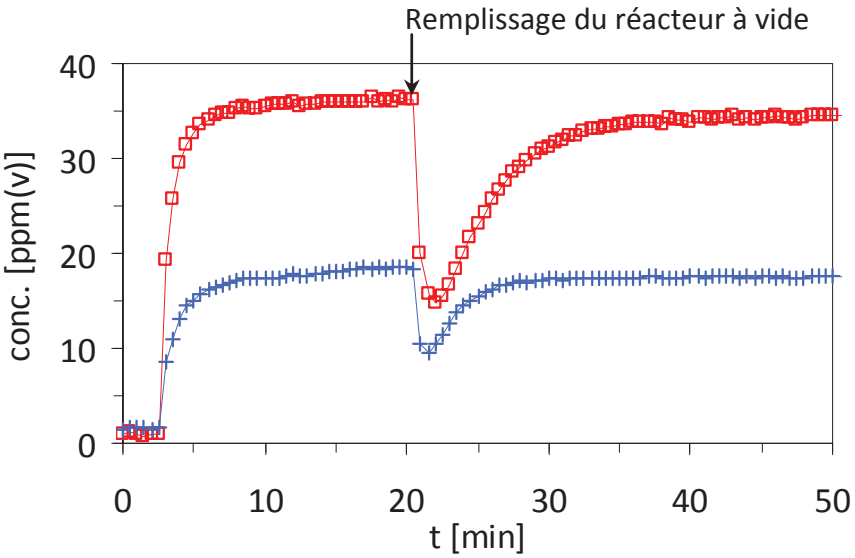


Figure 4.8 : évolution de la concentration avec le réacteur à vide pour deux débits : □ 100 mL/min, + 200 mL/min

De la figure 4.8, le temps de remplissage est alors de 18,5 min pour 100 mL/min et 10 min pour 200 mL/min. L'intégration de la surface de la courbe nous donne accès à la quantité de formaldéhyde nécessaire pour remplir le réacteur. Cette quantité est égale à 0,59 µmol à 100 mL/min et 0,37 µmol à 200 mL/min.

Grâce au temps théorique et au débit molaire, nous avons accès à la quantité théorique de formaldéhyde pour permettre de remplir le réacteur. La quantité théorique est décrite dans l'équation 4.5.

$$q_{th} = t_{th} \times D_{mol}$$ **Équation 4.5**

Avec q_{th} la quantité théorique, t_{th} le temps théorique de remplissage (calculé dans l'équation 4.4) et D_{mol} le débit molaire.

La quantité théorique est calculée à 13,3 nmol pour 100 mL/min et à 6,7 nmol pour 200 mL/min.

En comparant la quantité théorique et expérimentale du polluant, nous avons un rapport 50 entre la prévision du calcul et la quantité réellement injectée. Cette différence est due à une mise en régime lente du réacteur possédant une géométrie complexe. L'ajout d'un doigt de gant est capable de modifier la dispersion du polluant dans les parties les plus éloignées du doigt de gant, nous ne travaillons plus dans un réacteur piston ce qui modifie la diffusion du gaz.

Le comportement du réacteur est caractérisé, nous allons donc présenter les résultats photocatalytiques obtenus.

Chapitre 5 Dégradation photocatalytique en phase gazeuse

1. Principe de la mesure de l'activité photocatalytique

Le réacteur utilisé, présenté dans le chapitre précédent, est un réacteur dynamique dans lequel le flux gazeux de polluant passe une seule fois dans le réacteur. La figure 5.1 distingue quatre étapes dans le protocole suivi pour l'évaluation de l'activité photocatalytique. La première étape est la stabilisation du gaz en entrée du réacteur. La deuxième étape consiste à mettre en équilibre le matériau avec le flux de polluants donc il apparaît une adsorption du polluant à la surface du textile jusqu'à saturer toute la surface disponible. L'étape 3 correspond à la dégradation, car la source UV est activée. Enfin, l'étape 4 présente le retour à l'équilibre solide/gaz.

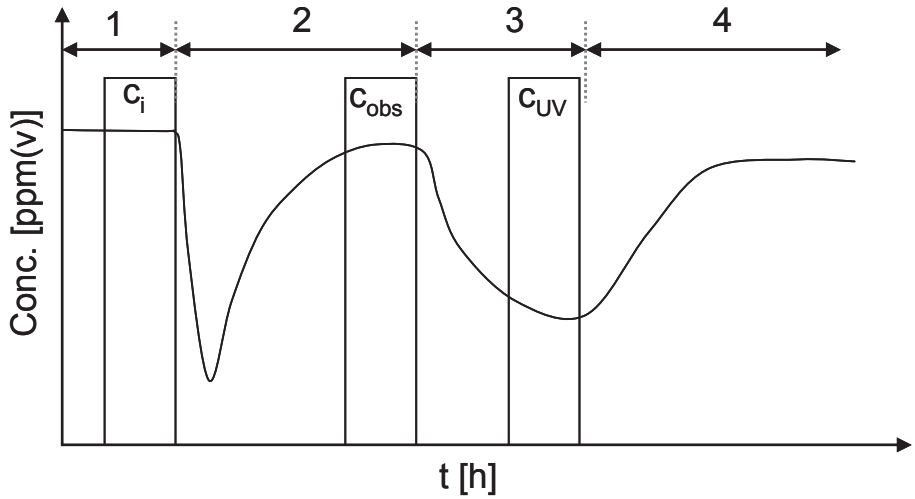


Figure 5.1 : schéma présentant les mesures de concentration

Dans le cas réel, la concentration C_i n'est pas exactement la même que C_{obs}, car la cinétique d'adsorption du polluant sur la surface du matériau est lente. On retrouve la concentration d'équilibre après 24h sous flux de polluants.

Les informations accessibles sont les concentrations en entrée (C_{obs}) et en sortie (C_{UV}) du réacteur, ce qui donne accès à la vitesse de dégradation, au taux de conversion et au taux de minéralisation définis comme suit :

- ✓ Formule de la vitesse de dégradation $v_{dég}$ (µmol/h/m²)

$$v_{dég} = \frac{(C_{obs} - C_{UV}) \times D}{S} \qquad \textbf{Équation 5.1}$$

- ✓ Formule du taux de conversion (%)

$$\tau_{conversion} = \frac{(C_{obs} - C_{UV})}{C_{obs}}$$ **Équation 5.2**

✓ Formule du taux de minéralisation (%)

$$\tau_{minéralisation} = \frac{(C_{CO_2\ UV} - C_{CO_2\ obs})}{(C_{HCHO\ obs} - C_{HCHO\ UV})}$$ **Équation 5.3**

Avec D le débit volumique, S la surface de l'échantillon. Les concentrations en formaldéhyde ($C_{HCHO\ obs}$, $C_{HCHO\ UV}$) et les concentrations en CO_2 ($C_{CO2\ obs}$ et $C_{CO2\ UV}$) sont mesurées simultanément et les données sont tirées de la figure 5.1.

2. Dégradation photocatalytique de deux polluants modèles : le formaldéhyde et le toluène

2.1 Caractérisation du régime du réacteur

La variation du débit molaire entraîne une variation de la quantité de polluant envoyé à l'entrée du réacteur et permet d'évaluer la partie limitante de la réaction photocatalytique. La vitesse de dégradation est représentée en fonction du débit molaire d'entrée (figure 5.3).

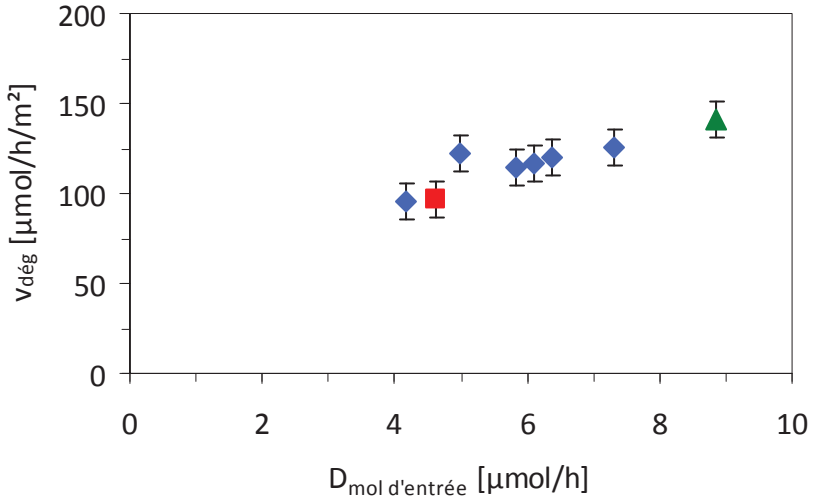


Figure 5.2 : influence du débit molaire d'entrée sur la vitesse de dégradation du formaldéhyde pour différents débits volumiques : ■ 50 mL/min, ◆ 100 mL/min, ▲ 200 mL/min ; lampe Xénon à 50,5 mW/cm²

Lorsque le débit molaire augmente, la vitesse de dégradation du formaldéhyde augmente également. La vitesse est proportionnelle au taux de recouvrement si on applique le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

La vitesse de dégradation augmente avec le débit molaire, mais elle est indépendante du débit volumique. On peut conclure qu'il n'y a pas de limitation par diffusion donc cela confirme que nous travaillons en régime chimique.

Le taux de conversion de la réaction est exprimé en fonction du débit molaire en entrée dans la Figure 5.3.

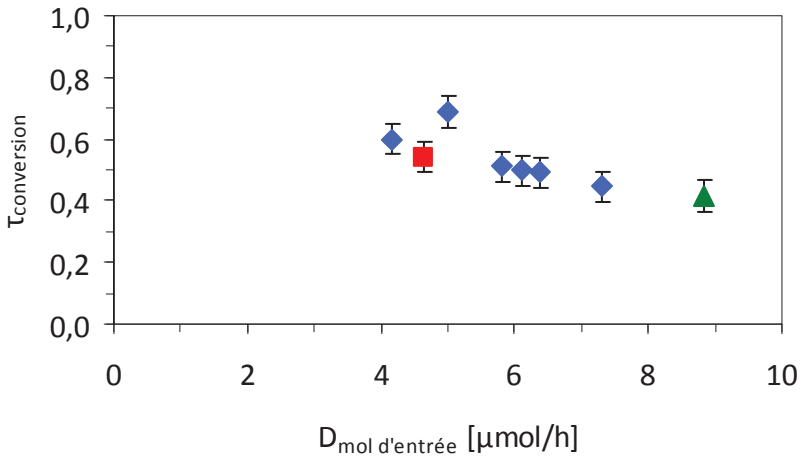


Figure 5.3 : influence du débit molaire d'entrée sur le taux de conversion du formaldéhyde pour différents débits volumiques : ■ 50 mL/min, ◆ 100 mL/min, ▲ 200 mL/min ; lampe Xénon à 50,5 mW/cm²

Si pour un même débit molaire, le taux de conversion est le même pour tous les débits volumiques alors le réacteur fonctionne en régime chimique et peut être considéré comme parfaitement agité. C'est notre cas, ce qui veut dire que notre réacteur est parfaitement agité. La réaction n'est pas limitée par la diffusion, mais par le processus photochimique.

2.2 Influence des paramètres du textile sur la dégradation photocatalytique

2.2.1 Variation du nombre de fibres optiques par centimètre

La variation du nombre de fibres optiques par centimètre est un paramètre clé concernant l'irradiation du photocatalyseur. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, le nombre de fibres optiques influence l'irradiance disponible en surface. L'influence de ce paramètre est testée sur la dégradation du formaldéhyde et du toluène pour trois échantillons avec respectivement 2, 8 et 15 fo/cm. Un tissu témoin est testé pour chaque paramètre pour démontrer qu'il n'y a pas de réaction de photochimie avec un textile sans dépôt de catalyseur. Les résultats sont présentés dans la figure 5.4 et figure 5.5.

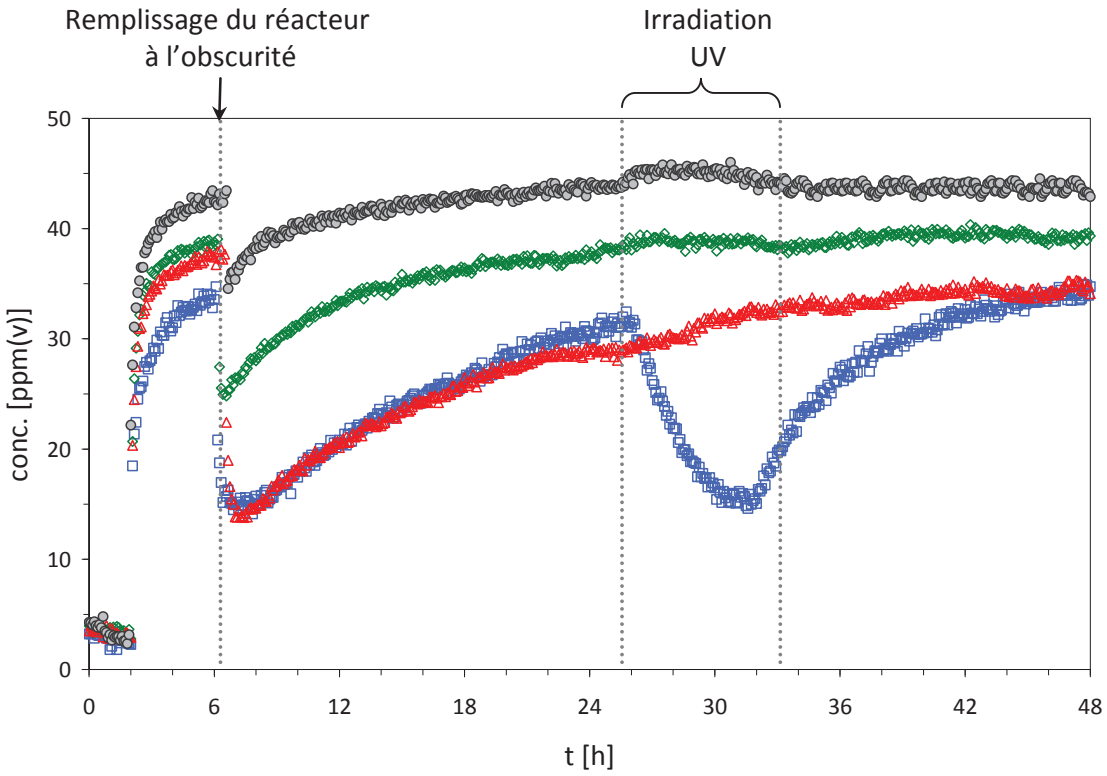


Figure 5.4 : évolution de la concentration du formaldéhyde en fonction du nombre de fibres optiques par centimètre : □ 15 fo/cm avec TiO_2, Δ 8 fo/cm avec TiO_2, ◇ 2 fo/cm avec TiO_2, ● 15 fo/cm sans TiO_2 ; lampe Xénon à 54 mW/cm² ; D_{vol} = 100 mL/min

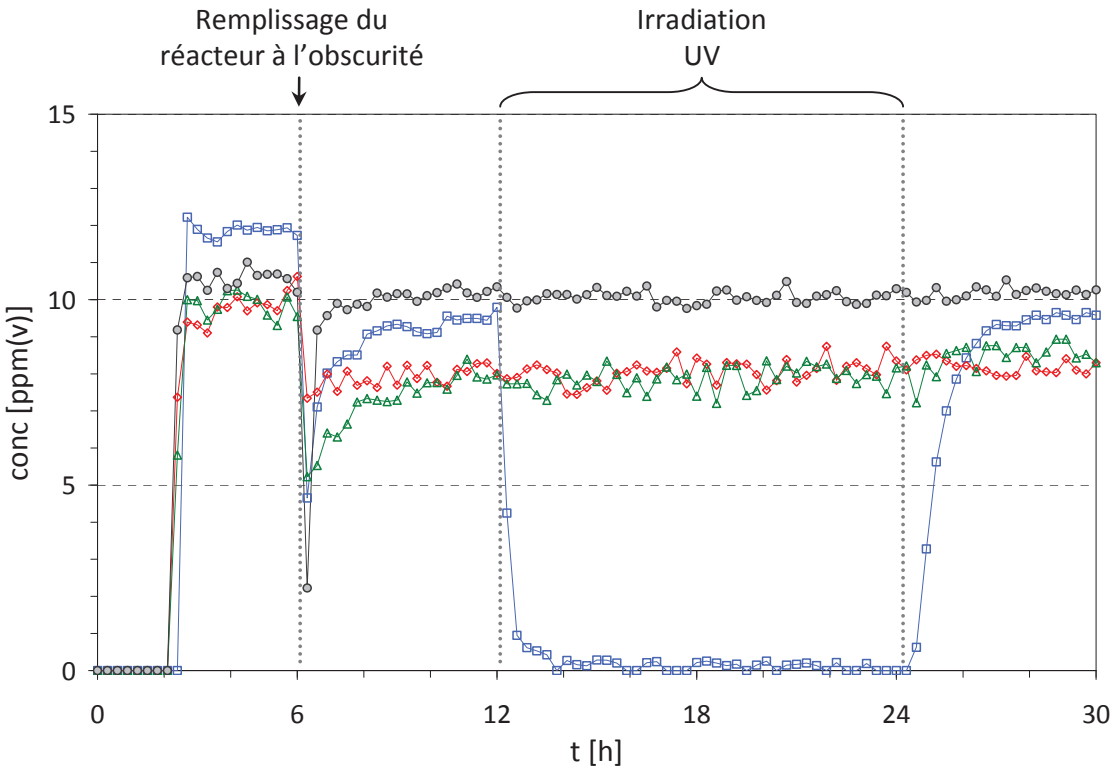


Figure 5.5 : évolution de la concentration du toluène en fonction du nombre de fibres optiques par centimètre (— 15 fo/cm, — 8 fo/cm, — 2 fo/cm, — 15 fo/cm sans TiO_2) ; lampe LED UV 2 à 253 mW/cm² ; D_{vol} = 100 mL/min

Les profils d'évolution de la concentration sont identiques pour les deux molécules modèles que sont le toluène et le formaldéhyde. En premier lieu, on remarque que sans dépôt de TiO_2 (courbes grises des figure 5.4 et figure 5.5), il n'y a pas de réaction photocatalytique ni de réaction photochimique. Les vitesses de dégradation du formaldéhyde et du toluène, calculées en utilisant l'équation 5.1, sont représentées en fonction du nombre de fibres optiques dans la figure 5.6.

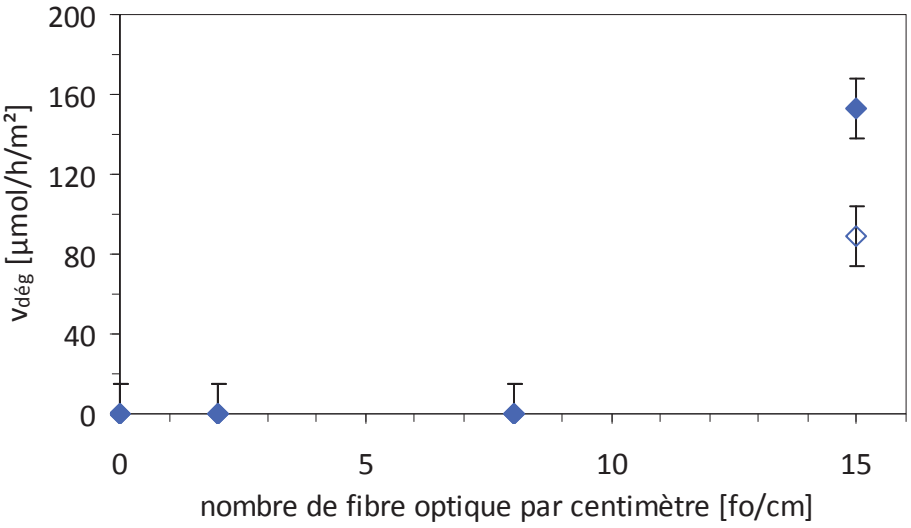


Figure 5.6 : influence du nombre de fibres optiques par centimètre sur la vitesse de dégradation : ◆ formaldéhyde (lampe Xénon à 56 mW/cm²), ◇ toluène (Lampe LED UV 2 à 253 mW/cm²) ; D_{vol} = 100 mL/min

De la figure 5.6, seul l'échantillon à 15 fo/cm présente une activité mesurée à 155 µmol/h/m² pour le formaldéhyde et à 88 µmol/h/m² pour le toluène alors que les deux autres échantillons à 2 et 8 fo/cm ne présentent aucune activité pour les deux polluants. Ce résultat peut s'expliquer en considérant la figure 5.7 représentant la vitesse de dégradation photocatalytique en fonction de la quantité de catalyseur déposé sur le textile.

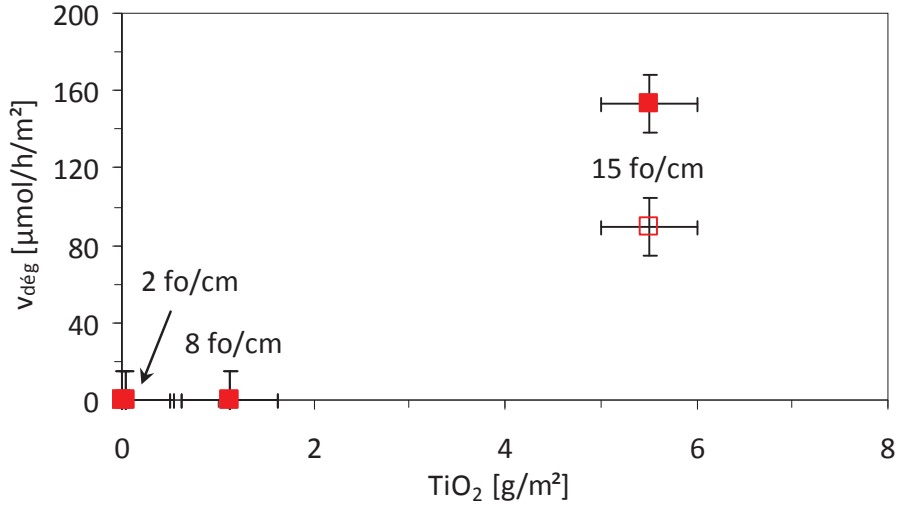


Figure 5.7 : influence de la quantité de TiO_2 déposé sur la vitesse de dégradation : ■ formaldéhyde (lampe Xénon à 56 mW/cm²), □ toluène (Lampe LED UV 2 à 253 mW/cm²) ; D_{vol} = 100 mL/min

Les deux textiles à 2 et 8 fo/cm, ne permettent pas de fixer beaucoup de catalyseur. La fixation du catalyseur est due à l'emprisonnement mécanique du TiO_2 dans la structure textile. Le fait d'enlever des fibres optiques entraîne une diminution du nombre de fibres optiques accolées et également une diminution du nombre de points de liage. Une certaine quantité de catalyseur a été mise en évidence par MEBE à la surface des fibres optiques ou dans l'espace entre la fibre optique et le textile. Malgré cela, la diminution des sites disponibles (point de liage et fibres optiques accolées) pour fixer le catalyseur entraîne une diminution de la quantité de TiO_2 fixé.

La quantité de lumière absorbée est liée à la quantité de catalyseur fixé. La vitesse de dégradation est alors représentée en fonction de l'irradiance absorbée par le catalyseur (figure 5.8).

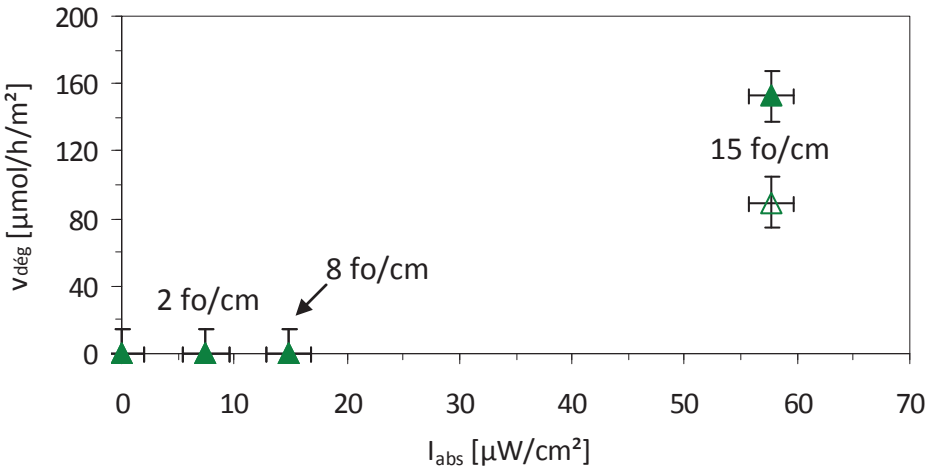


Figure 5.8 : influence de l'irradiance absorbée par le catalyseur sur la vitesse de dégradation : ▲ formaldéhyde (lampe Xénon à 56 mW/cm²), Δ toluène (Lampe LED UV 2 à 253 mW/cm²) ; D_{vol} = 100 mL/min

On déduit de la figure 5.8 que la vitesse de dégradation augmente lorsque la quantité de photons absorbée augmente. Le nombre de fibres optiques influe sur la quantité de photons disponibles en surface, sur la tenue du TiO_2 et donc sur la vitesse de dégradation.

Pour la quantité de catalyseur comme pour l'irradiance absorbée, une quantité minimale est nécessaire pour voir apparaître une activité de dégradation. Il sera donc plus efficace de travailler avec un nombre élevé de fibres optiques qui entraîne une meilleure fixation du TiO_2, ce qui favorise l'absorption de photons par le catalyseur permettant d'obtenir une meilleure dégradation. Un tissu avec 15 fo/cm paraît le plus approprié pour favoriser l'activité.

2.2.2 Influence de la nature des fils textiles

La nature des fils textiles est modifiée avec trois types d'échantillons possédant une variation de la chaîne et de la trame (chaîne/trame) : Polyester/Polyester (PE/PE), Laine+Polyamide/Polyamide (L+PA/PA), Polyamide/Polyamide (PA/PA). Un échantillon témoin sans TiO_2 est utilisé pour démontrer qu'il n'y a pas de réactions de photochimie sous irradiation UV. Les vitesses de dégradation du formaldéhyde et du toluène sont présentées en fonction de la nature des fils textiles (figure 5.9).

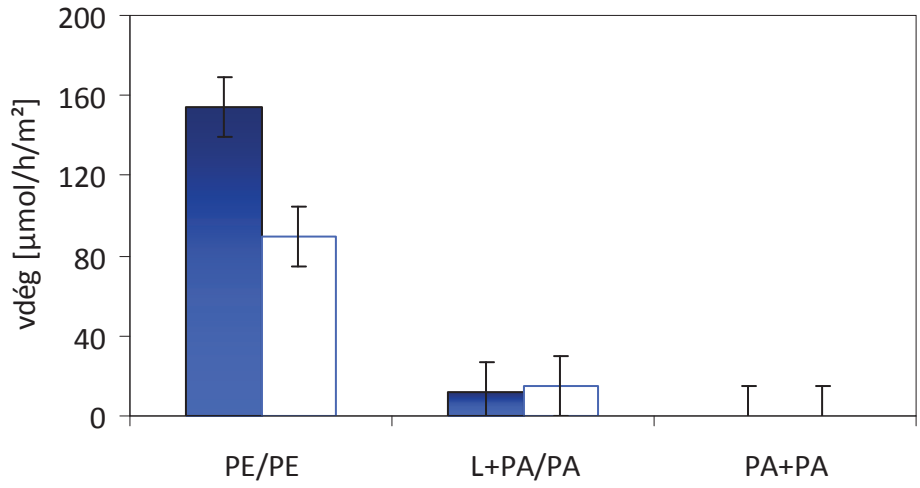


Figure 5.9 : influence de la nature des fils textiles sur la vitesse de dégradation : ■ formaldéhyde (lampe Xénon à 56 mW/cm²), □ toluène (lampe LED UV 2 à 253 mW/cm²) ; D_{vol} = 100 mL/min

Le textile avec la meilleure activité est le textile en polyester (PE/PE) où la vitesse de dégradation atteint 155 µmol/h/m² pour le formaldéhyde et 88 µmol/h/m² pour le toluène. Une légère dégradation est observée pour le tissu L+PA/PA avec 12 µmol/h/m² pour le formaldéhyde et 15 µmol/h/m² pour le toluène alors que la dégradation est nulle avec le tissu PA/PA pour les deux molécules. La nature des fils textile modifie donc les performances de la réaction photocatalytique.

La vitesse de dégradation est corrélée à la quantité de TiO_2 déposé (figure 5.10).

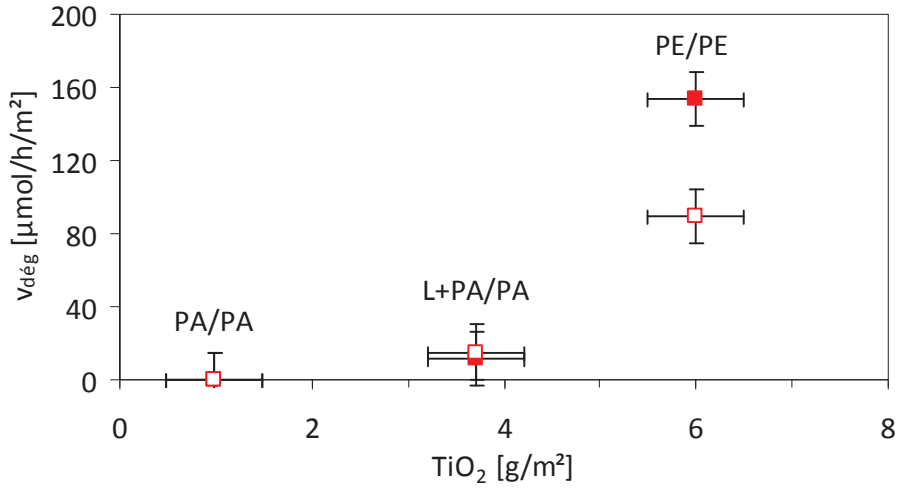


Figure 5.10 : influence de la quantité de TiO_2 fixé pour des natures de fil textile différentes sur la vitesse de dégradation : ■ formaldéhyde (lampe Xénon à 56 mW/cm²), □ toluène (Lampe LED UV 2 à 253 mW/cm²) ; D_{vol} = 100 mL/min

On remarque que la nature des fils textiles modifie l'accroche du catalyseur. Si la quantité de catalyseur fixé augmente, la vitesse de dégradation du formaldéhyde et du toluène augmente aussi. Le polyester et la laine sont des fibres textiles pelucheuses qui permettent une meilleure accroche du catalyseur en opposition aux fils de polyamide qui sont des fibres lisses. Le couplage de fibre de laine et de polyamide dans le cas de l'échantillon L+PA/PA peut expliquer la plus faible accroche du catalyseur par rapport à un échantillon PE/PE. L'ajout de fibre en polyamide possédant un caractère lisse avec des fibres en laine possédant des propriétés pelucheuses limite l'accroche globale de l'échantillon. À l'opposé d'un échantillon en polyester (PE/PE) qui possède exclusivement des fibres pelucheuses aptes à retenir mécaniquement plus de catalyseur.

La vitesse de dégradation est maintenant reliée à l'irradiance absorbée (figure 5.11).

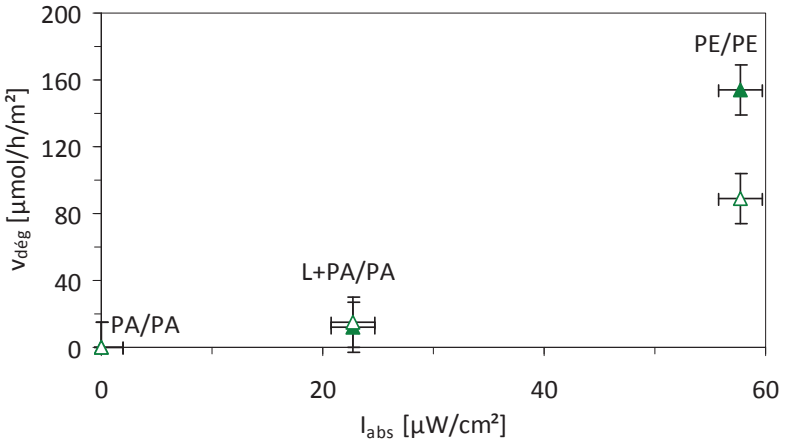


Figure 5.11 : influence de l'irradiance absorbée pour des natures de fil textile différentes sur la vitesse de dégradation : ▲ formaldéhyde, △ toluène ; lampe LED UV 2 à 240 mW/cm² ; D_{vol} = 100 mL/min

L'absence d'activité du tissu PA/PA peut s'expliquer par la faible quantité de TiO_2 fixé qui engendre une irradiance absorbée quasi nulle. Les caractéristiques texturales du tissu L+PA/PA mélangeant la laine et le polyamide permettent une fixation de catalyseur plus grande que celle du polyamide seul. La plus grande quantité de catalyseur fixé augmente l'irradiance absorbée d'où l'apparition d'une vitesse de dégradation de l'ordre de 20 µmol/h/m² pour le formaldéhyde et le toluène. Enfin, le troisième tissu en polyester (PE/PE) montre une forte accroche du catalyseur et une large quantité de photons absorbée ce qui provoque une bonne activité photocatalytique en atteignant 155 µmol/h/m² pour le formaldéhyde et 88 µmol/h/m² pour le toluène.

2.2.3 Influence du motif de l'armure

La variation du motif de l'armure modifie les dimensions et la densité des points de liage. Pour rappel, le satin 8 dispose d'une densité de points de liage plus élevée que le satin 12 et encore plus que le satin 16 (figure 3.8). Un échantillon témoin sans TiO_2 est utilisé pour démontrer qu'il n'y a pas de réactions de photochimie sous irradiation UV. Les vitesses de dégradation du formaldéhyde et du toluène pour les trois échantillons d'armure (satin 8, 12 et 16) sont résumées dans la figure 5.12.

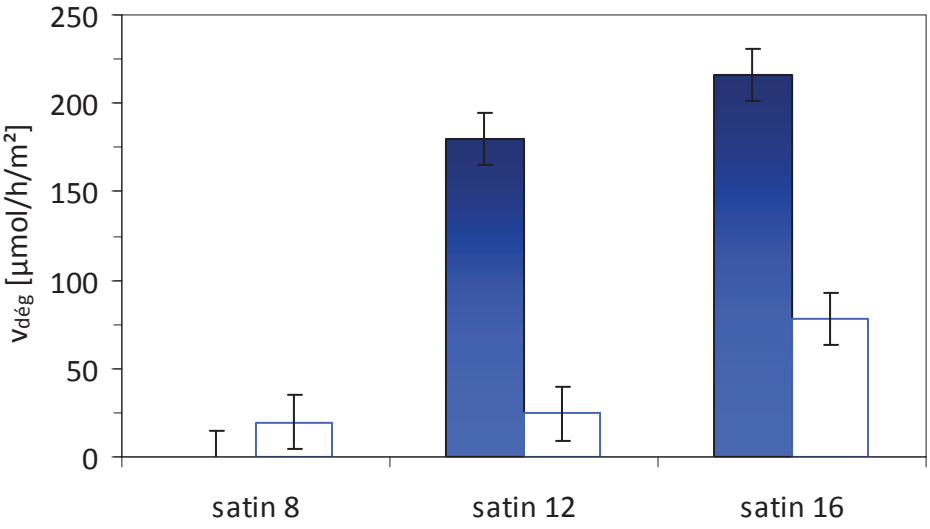


Figure 5.12 : influence de la nature des armures sur la vitesse de dégradation : ■ formaldéhyde (lampe LED UV 1 à 102 mW/cm²), □ toluène (lampe LED UV 2 à 253 mW/cm²) ; D_{vol} = 100 mL/min

L'activité du tissu satin 8 n'a pas pu être mesurée avec le formaldéhyde, car il apparaît une pollution résiduelle en aldéhyde à la fin du prétraitement qui empêche d'avoir une concentration nulle en début d'expérience. En revanche, la mesure a été possible avec le toluène. La vitesse de disparition du toluène est alors de 20 µmol/h/m².

Pour les deux polluants étudiés, formaldéhyde et toluène, le satin 16 permet d'obtenir les efficacités les plus importantes. Dans tous les cas, la disparition du formaldéhyde est plus

rapide que celle du toluène, cependant le débit molaire du formaldéhyde (7,5 µmol/h) est 2,5 fois supérieur à celui du toluène (2,9 µmol/h) ce qui peut expliquer ce résultat.

Les vitesses de dégradation du formaldéhyde sont différentes des précédentes études, car les expériences ont été réalisées avec un nouveau système d'illumination : la LED UV 1 possédant une puissance en sortie de 102 mW/cm².

Nous allons comparer les vitesses de dégradation avec la quantité de TiO_2 déposé (figure 5.13).

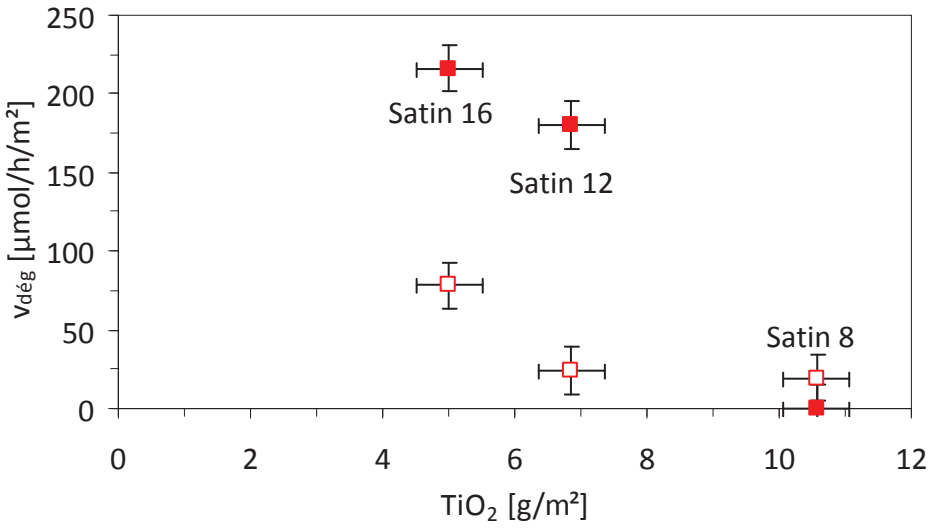


Figure 5.13 : influence de la quantité de TiO_2 déposé sur la vitesse de dégradation : ■ formaldéhyde (lampe LED UV 1 à 102 mW/cm²), □ toluène (lampe LED UV 2 à 253 mW/cm²) ; D_{vol} = 100 mL/min

En représentant l'évolution de la vitesse de dégradation en fonction de la quantité de TiO_2 déposé (figure 5.13), on observe que l'activité photocatalytique diminue lorsque la quantité de catalyseur déposé augmente. Ce résultat est à rapprocher de la figure 5.10 qui présentait une augmentation de la vitesse de dégradation pour des textiles de structures identiques au satin 16 et qui présentent des quantités de TiO_2 déposé par mètre carré de tissu compris entre 0 et 5 g/m².

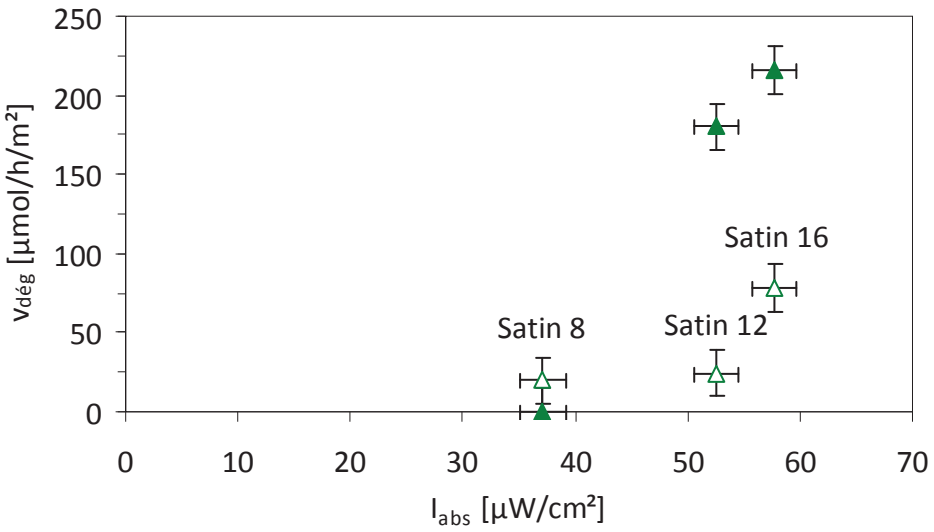


Figure 5.14 : influence de l'irradiance absorbée sur la vitesse de dégradation : ▲ formaldéhyde (lampe LED UV 1 à 102 mW/cm²), Δ toluène (lampe LED UV 2 à 253 mW/cm²) ; D_{vol} = 100 mL/min

Dans ce cas précis, la vitesse de dégradation varie différemment, car on observe une augmentation de la quantité de TiO_2 fixé et une diminution de l'irradiance absorbée lorsque la densité de points de liage augmente. Nous allons alors corréler ces paramètres d'activité en se basant sur la structure textile.

Premièrement pour la structure textile, lorsque la densité des points de liage est augmentée, un plus grand nombre de fils textiles servent de points de liage. Du fait du plus grand nombre de points de liage, l'espace interfibres optiques s'en trouve augmenté par encombrement entraînant alors une diminution du nombre de fibres optiques par centimètre.

Deuxièmement pour le dépôt de catalyseur, l'augmentation de la densité des points de liage écarte les fibres optiques entre elles ce qui limite la fixation du TiO_2 entre les fibres accolées, mais les points de liage sont allongés à cause de l'encombrement des fils textiles ce qui augmente la surface des sites d'accroche mécanique du TiO_2 dans ces points. Au final, l'augmentation de la densité de points de liage permet une meilleure fixation du TiO_2.

Et troisièmement concernant l'irradiance, l'augmentation de la densité de point de liage entraîne une diminution du nombre de fibres optiques par centimètre et un recouvrement plus important de la fibre optique par des fils de liage. Ces deux aspects limitent la quantité de photons disponibles, ce qui explique la plus faible quantité de photons absorbés.

En conclusion, l'augmentation de la densité de points de liage permet une meilleure fixation du catalyseur, mais diminue l'irradiance absorbée ce qui limite l'activité photocatalytique.

2.3 Variation des paramètres du dépôt

2.3.1 Influence de la méthode de dépôt

L'activité photocatalytique est étudiée pour les différentes méthodes de dépôt déjà décrites précédemment (figure 5.15). Les méthodes de dépôt comprennent le dépôt d'une solution Photocal au pinceau, le mélange de TiO_2 P25 dans une résine Schappe, le dépôt de TiO_2 P25 par le procédé Fibroline et la mise en suspension de TiO_2 P25 dans un bain (dip-coating). Un échantillon témoin sans TiO_2 est utilisé pour démontrer qu'il n'y a pas de réactions de photochimie sous irradiation UV.

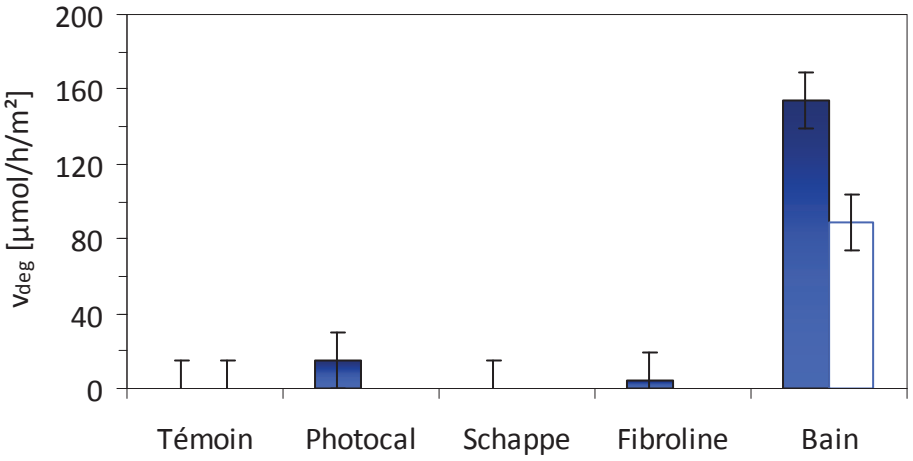


Figure 5.15 : influence de la méthode de dépôt du TiO_2 sur la dégradation photocatalytique : ■ formaldéhyde (lampe Xénon à 54 mW/cm²), □ toluène (lampe LED UV 2 à 253 mW/cm²) ; D_{vol} = 100 mL/min

L'efficacité la plus importante est obtenue en utilisant la méthode de dépôt dans une suspension aqueuse de TiO_2. La vitesse atteint 155 µmol/h/m² pour le formaldéhyde et 88 µmol/h/m² pour le toluène. Le dépôt avec la solution Photocal et par le procédé Fibroline permettent d'obtenir une légère dégradation, respectivement plus de 10 et 40 fois plus faible que celle obtenue avec la suspension aqueuse de TiO_2 P-25.

La méthode utilisant la résine Schappe est à proscrire, car elle dégage une pollution en aldéhyde sous UV.

Les différences d'activité photocatalytique sont corrélées avec la quantité de TiO_2 fixé (figure 5.16).

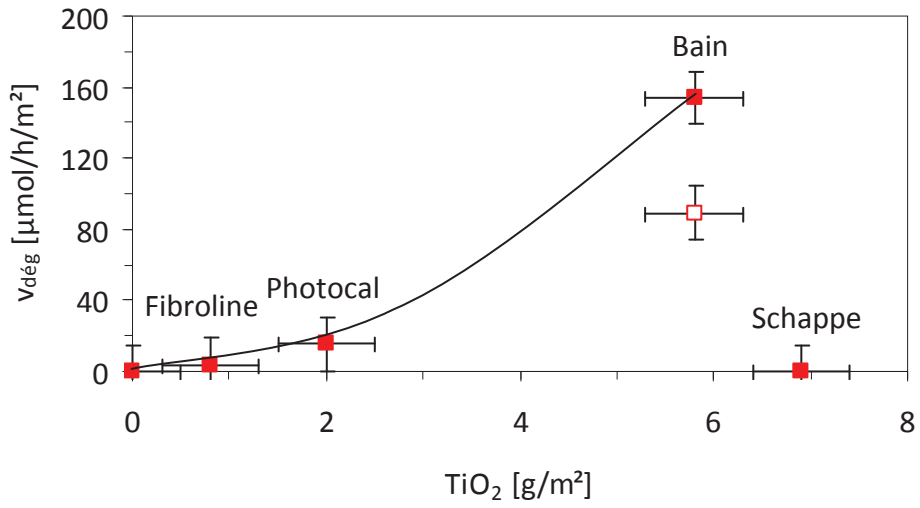


Figure 5.16 : influence de la quantité de TiO_2 déposé sur la vitesse de dégradation : ■formaldéhyde (lampe Xénon à 54 mW/cm²), □ toluène (lampe LED UV 2 à 253 mW/cm²)

Avec des méthodes de dépôts différentes, il apparaît une activité photocatalytique à partir de 0,8 g/m². Ensuite plus la quantité de TiO_2 est grande et plus l'activité est favorisée. Le point à 6,9 g/m² correspondant à l'échantillon Schappe ne présente aucune activité de dégradation, ce qui peut s'expliquer par la génération de pollution provenant de la dégradation de la résine sous UV.

La vitesse de dégradation est ensuite corrélée à l'irradiance absorbée (figure 5.17).

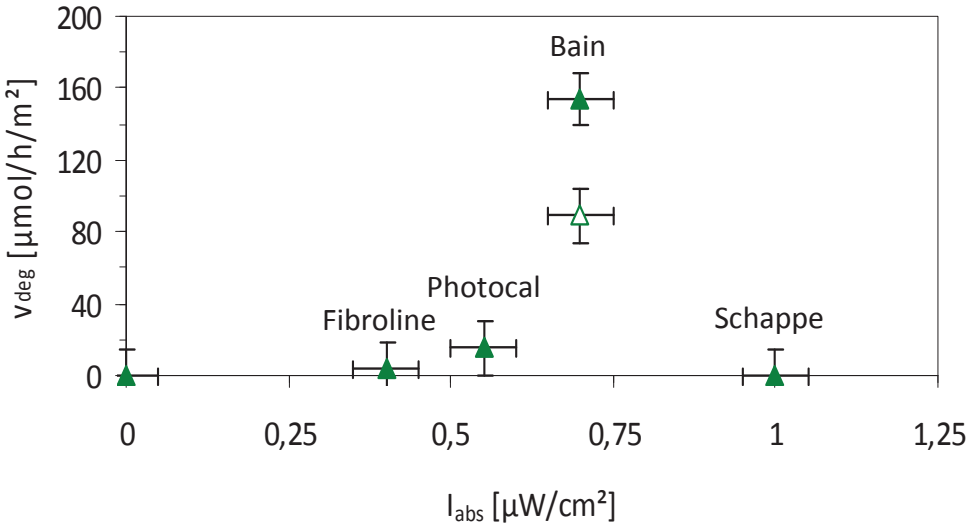


Figure 5.17 : influence de la méthode de dépôt sur la quantité de TiO_2 déposé (a) et sur l'irradiance adsorbée (lampe HPK) (b)

Plus il y a de catalyseur fixé et plus la lumière est absorbée permettant une activité favorisée. Le dépôt par la résine Schappe engendre une absorbance totale de la lumière, mais produit une pollution. Donc la méthode retenue pour la suite de l'étude est la méthode par bain, car elle permet la meilleure activité.

2.3.2 Influence de la quantité de TiO_2

La méthode de bain est choisie pour son efficacité, mais la quantité de TiO_2 fixé peut varier en modifiant la concentration du bain ou le temps de bain.

La première méthode consiste à faire varier la concentration du bain entre 0 et 100 g/L (avec des bains de concentration à 10, 30, 40, 50, 60, 70 et 100 g/L). La deuxième méthode de variation de la quantité de TiO_2 est réalisée en modifiant le temps d'immersion dans le bain à 50 g/L en comparant un bain d'une heure et dix minutes.

Le dosage chimique nous permet de connaître la masse de catalyseur réellement déposé à la surface de chaque échantillon. La vitesse de dégradation du formaldéhyde est alors tracée en fonction de la masse de TiO_2 fixé pour les différents échantillons (figure 5.18).

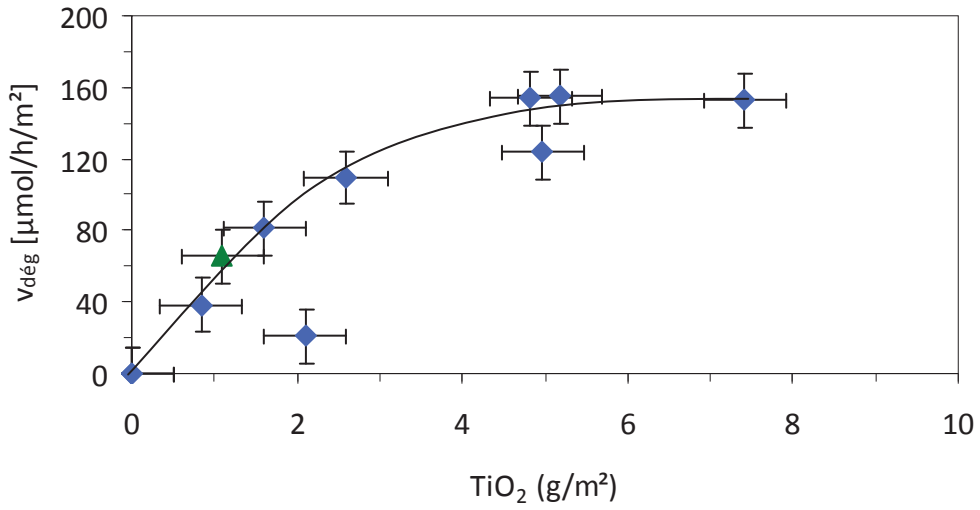


Figure 5.18 : influence de la masse de TiO_2 fixé sur la vitesse de dégradation du formaldéhyde pour comparer deux temps de préparation : ◆ 1 heure, ▲ 10 min ; lampe Xénon à 56 mW/cm² ; D_{vol} = 100 mL/min

La vitesse de dégradation du toluène est également tracée en fonction de la masse de TiO_2 fixé pour les mêmes échantillons (figure 5.19).

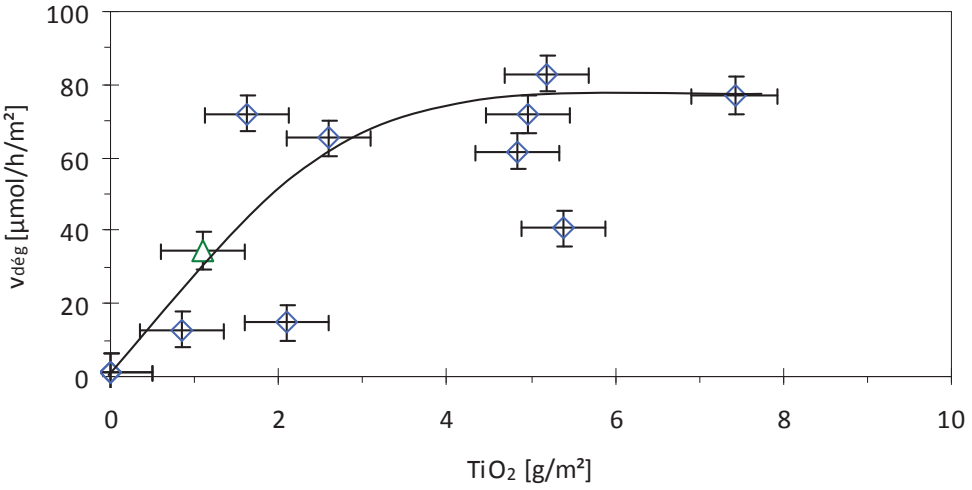


Figure 5.19 : influence de la masse de TiO_2 sur la vitesse de dégradation du toluène pour comparer deux temps de préparation : ◇ 1 heure, Δ 10 min ; lampe LED UV 2 à 253 mW/cm² ; D_{vol} = 100 mL/min

Les deux figures (figure 5.18 et figure 5.19) nous permettent de confirmer que la vitesse de la réaction photocatalytique est proportionnelle à la masse de catalyseur jusqu'à atteindre une masse critique au dessus de laquelle la vitesse est indépendante de la masse[58]. Pour les applications, cet optimum en masse de catalyseur doit être choisi légèrement supérieur afin d'assurer un excès de photocatalyseur qui absorbe la totalité des photons émis. Dans notre cas, la masse critique est égale à 4 g/m². L'échantillon à 5 g/m² qui correspond au textile préparé dans le bain d'une heure à 50 g/L est le textile choisi pour permettre l'optimisation de la masse de catalyseur. La vitesse de dégradation atteint 155 µmol/h/m² pour le formaldéhyde et 88 µmol/h/m² pour le toluène avec cet échantillon textile.

La plus grande quantité de TiO_2 fixé lors de l'augmentation du temps de bain est due au retrait du textile, car la température de la suspension est maintenue à 70 °C pendant le dépôt. Le retrait du textile permet un emprisonnement mécanique du TiO_2 ce qui explique la plus grande quantité de TiO_2 fixé et favorise l'absorption des photons.

Pour conclure sur l'optimisation du dépôt, les paramètres préférentiels pour le dépôt sont l'utilisation de la méthode de bain à 50 g/L pendant une heure.

2.4 Variation des paramètres expérimentaux

2.4.1 Influence de l'éclairement incident

a) Pour le formaldéhyde

La source de rayonnement UVA a été changée au cours des avancées technologiques des lampes disponibles. Les premières études ont été réalisées avec la lampe utilisée

classiquement au laboratoire (HPK 125W Philips). Ensuite, les tests ont été menés avec une lampe Xénon possédant un spectre continu et une lentille de collimation afin d'augmenter la quantité de rayonnement introduit dans les fibres optiques. L'arrivée des LED UV de puissance a permis une avancée majeure pour l'évolution de cette étude. La LED UV couplée au textile lumineux permet une bonne dissipation du rayonnement UV sur la surface de l'échantillon. L'évolution des vitesses de dégradation et de minéralisation du formaldéhyde est donnée en fonction de l'irradiance absorbée par le photocatalyseur (figure 5.20).

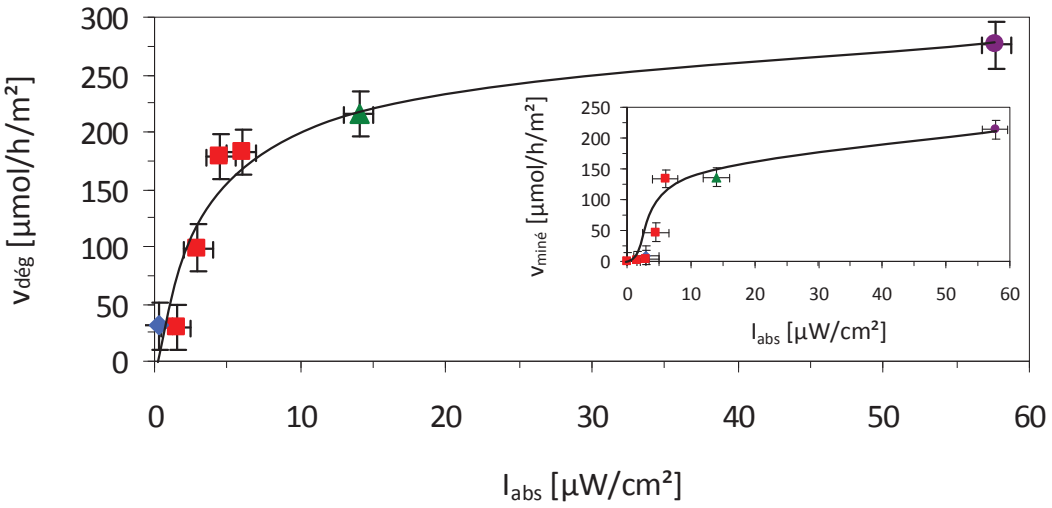


Figure 5.20 : influence de la source d'irradiation sur la vitesse de dégradation du formaldéhyde : ◆ lampe HPK, ■ lampe Xénon (25, 50, 75 et 100 % de la puissance totale), ▲ lampe LED UV 1, ● Lampe LED UV 2 ; D_{vol} = 100 mL/min

Entre 0 et 5 µW/cm² de lumière absorbée par le photocatalyseur, la vitesse de dégradation est limitée par le flux photonique et se traduit donc par une augmentation linéaire de la vitesse avec l'augmentation de la quantité de photons absorbés. Au-dessus de cette valeur, la vitesse de dégradation est limitée par le nombre de molécules à dégrader causée par une augmentation des recombinaisons des porteurs de charge, ce qui se traduit par l'obtention d'un palier.

La faible vitesse de la réaction photocatalytique en présence de la lampe HPK 125W est due au manque d'optiques adaptées, car le faisceau de la lampe HPK n'est pas focalisé sur l'entrée du connecteur. La lampe Xénon permet d'augmenter la quantité de photons introduits dans les fibres optiques, car elle dispose d'un collimateur. On remarque que plus l'intensité de la lampe augmente (de 25 à 100 % de la puissance maximale), plus l'intensité absorbée augmente, donc la vitesse augmente. Avec la LED UV 1 et la LED UV 2 qui possèdent une lentille de collimation, la limitation ne provient pas de l'optique, mais du processus photochimique avec une augmentation de la recombinaison des porteurs de charge, car la quantité de molécules polluantes envoyée est trop faible par rapport aux nombres de sites actifs. L'utilisation de la LED UV 2 permet d'obtenir une vitesse de dégradation de 33 % supérieure par rapport à la vitesse obtenue avec la lampe Xénon.

Pour finir, nous avons calculé le taux de dégradation et de minéralisation du formaldéhyde. Les résultats de ces calculs sont illustrés dans la figure 5.21.

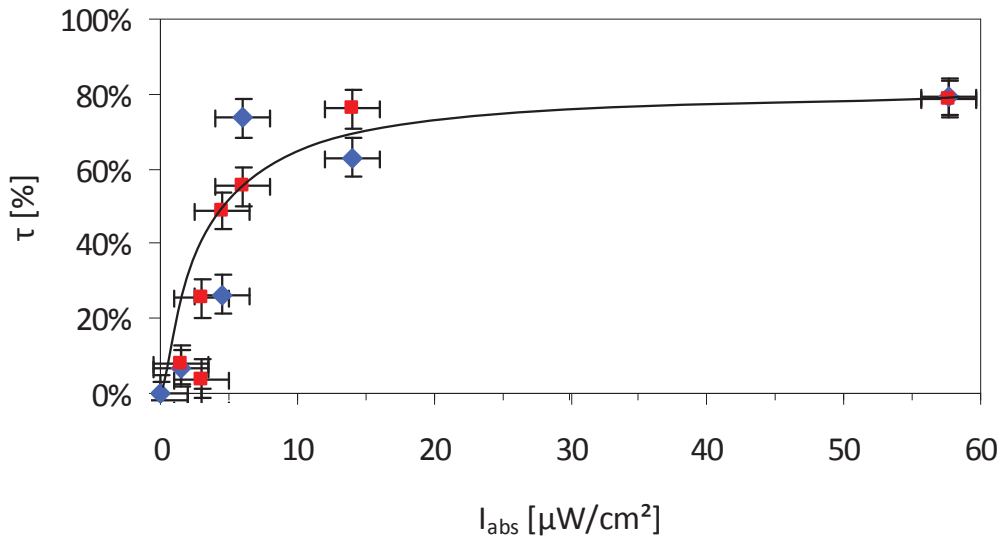


Figure 5.21 : taux de dégradation (■) et de minéralisation (◆) du formaldéhyde en fonction de l'irradiance absorbée par le photocatalyseur

En fait, la minéralisation représente la dégradation ultime, c'est-à-dire qu'elle prend en compte à la fois l'oxydation du formaldéhyde, mais aussi celle de tous les sous-produits. Comme les valeurs du taux de conversion sont similaires à celle du taux de minéralisation, on peut conclure que le formaldéhyde se dégrade directement en CO_2 et H_2O sans passer par un intermédiaire de réaction. Le taux de conversion et de minéralisation atteint un palier à 80 %, car la quantité de molécules polluantes à dégrader est insuffisante ce qui limite la réaction.

Le rendement quantique[58, 188] (η) est calculé afin de rendre compte de l'effet des photons, ayant une longueur d'onde comprise entre 320 nm et 400 nm, sur la réaction photocatalytique. La définition du rendement quantique est donnée dans l'équation 5.4.

$$\eta = \frac{\text{nombre de moles de polluant dégradé en fonction du temps}}{\text{nombre de moles de photons absorbés en fonction du temps } (320\ \text{nm} < \lambda < 400\ \text{nm})} \qquad \textbf{Équation 5.4}$$

La quantité de photons reçus par le catalyseur est prise en compte par l'irradiance mesurée à la surface du textile. Le résumé des données est présenté dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : données d'irradiance et de rendement quantique de la dégradation du formaldéhyde

Lampes	Irradiance lampe (mW/cm²)	taux de conversion (%)	Irradiance absorbée par le catalyseur (µW/cm²)	Quantité de photons absorbés (µmol/h/m²)	Quantité de formaldéhyde dégradé (µmol/h/m²)	Rendement quantique (η)
HPK (125W)	13	3,9	0,3	32	31	80 ± 26 %
Xénon (300W)	71	55	6,0	1147	182	16 ± 6 %
LED UV 1 (3W)	120	75	14,0	1744	215	12 ± 2 %
LED UV 2 (3W)	240	78	57,7	7186	277	4 ± 1 %

La représentation du rendement quantique pour les différentes lampes est illustrée dans la figure 5.22.

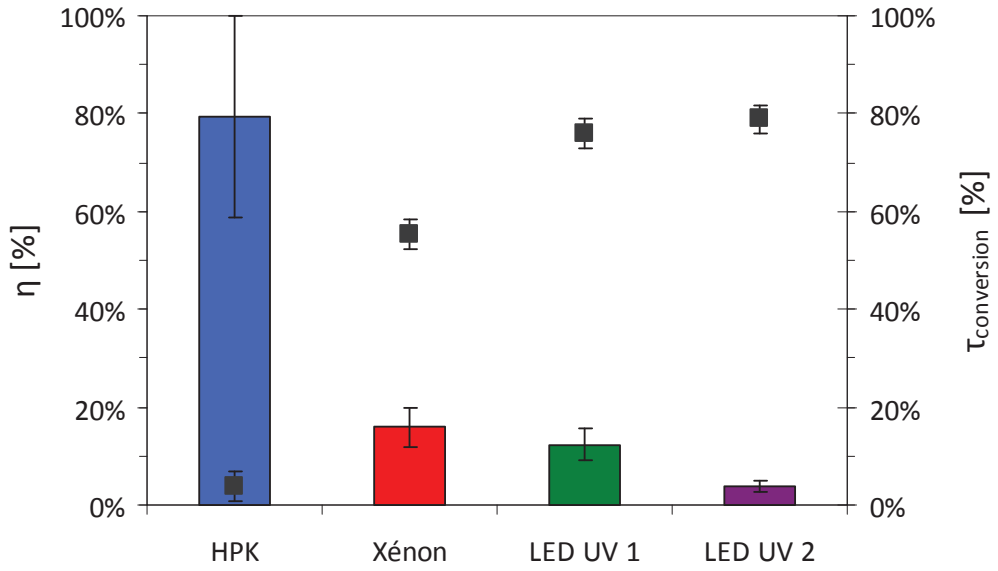


Figure 5.22 : rendement quantique et taux de conversion du formaldéhyde pour les différentes lampes ; D_{vol} = 100 mL/min

Le rendement quantique permet de montrer l'utilisation des photons pour la photocatalyse. De ce graphique, on en déduit que le rendement quantique est le meilleur pour la lampe HPK. Cela vient du fait que cette source UV émet moins de photons et que le montage ne possède pas de système de collimation. Une grande partie des photons émis par la source ne rentre pas dans les fibres optiques, mais la totalité des photons qui arrive en surface du textile est utilisable par le photocatalyseur. Mais le rendement quantique obtenu à 80 % est surprenant et doit être relativisé, car nous savons que le matériau TiO_2 entraîne forcément une part de recombinaison des porteurs de charge ce qui limite le rendement quantique à une valeur inférieure à 50 %. En regardant les erreurs de mesures de la quantité de photons et la quantité de formaldéhyde dégradé, nous obtenons un rendement de 80 ± 26 %. De plus, la quantité de photons absorbés est à relativiser, ce qui fait que nous avons surement un rendement de l'ordre de 50-60 %.

Les trois autres systèmes de lampes (Xénon, LED UV 1, LED UV 2) possèdent un système de collimation ce qui permet à un plus grand nombre de photons de pénétrer dans les fibres pour être conduits à la surface du textile. Le nombre de photons disponibles est alors trop élevé par rapport à la capacité de dégradation du photocatalyseur car on remarque que le taux de conversion approche les 80 %. Les photons forment des paires électron/trou qui ne sont pas utilisées et sont susceptibles de se recombiner limitant la réaction. Pour essayer d'augmenter le rendement quantique en favorisant la dégradation des molécules polluantes, l'augmentation de la concentration initiale est possible afin de faire travailler l'ensemble du lit catalytique.

Dans la littérature relative à l'utilisation de fibres optiques enduites de TiO_2, Hofstadler *et al.*[124] ont mesuré un rendement quantique égal à 0,02 % pour la dégradation du 4-chlorophénol avec une lampe à mercure haute pression 400W. Pour la même molécule, Peill *et al.*[127] montrent un rendement quantique de 4,2 % avec une lampe à arc Xénon à faible puissance et un rendement égal à 1 % si la puissance est multipliée par 100.

Danion et al.[133] utilisent des pesticides comme polluants modèles et le système atteint un rendement de 6 %. Elle montre que l'utilisation d'un réacteur avec du TiO_2 supporté par des fibres optiques permet d'obtenir un rendement trois fois supérieur à un système conventionnel.

De leur côté, Sun *et al.*[130] ont calculé un rendement quantique compris entre 2 et 13 % pour la dégradation de l'isopropanol. Le rendement quantique augmente pour les faibles intensités lumineuses. Ceci est confirmé par l'étude d'Ohko *et al.*[189] qui mesurent un rendement quantique à 28 % pour la dégradation du 2-propanol en utilisant de très faibles intensités (45 µW/cm²).

Tableau 5.2 : résumé des valeurs de rendements quantiques et des conditions correspondantes

Auteurs	Molécule dégradée	Lampe utilisée	intensité	Rendement quantique
Hofstadler[124]	4-Chlorophénol	Lampe mercure 400W haute pression (Osram)	19,9 mW/cm²	0,02 %
Peill[127]	4-Chlorophénol	Lampe arc Xénon	de 0,1 à 10 mW/cm²	de 1 à 4,2 %
Danion[133]	acide malique	Lampe mercure (oriel 6285, 500W)	200 mW/cm²	6 %
Sun[130]	isopropanol	Lampe mercure haute pression (EX 250, Hoya-Schott. Co.)	de 10 à 200 mW/cm²	de 2 à 12,5 %
Ohko[189]	2 propanol	Lampe Hg-Xe (Hayashi Tokei, Luminar Ace 210)	de 0,01 à 22 µW/cm²	de 1 à 28 %

D'après cette étude bibliographique, le rendement quantique est élevé à très faible intensité lumineuse et il diminue si l'intensité lumineuse augmente ceci étant dû au fait que les porteurs de charge ne trouvant pas de molécules à dégrader et se recombinent. Si l'intensité lumineuse de la source UV augmente, le rapport des photons utiles sur le nombre de recombinaisons diminue ce qui implique que le rendement quantique diminue également.

Pour déterminer la meilleure lampe d'un point de vue énergétique, nous allons représenter la quantité de molécules dégradées en fonction de la quantité d'électricité consommée par la lampe UV. L'efficacité énergétique est donnée pour les différentes sources UV dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 : efficacité énergétique pour les différentes lampes utilisées

Lampe	Intensité (mW/cm^2)	Taux de conversion	Quantité de formaldéhyde dégradé ($\mu mol/h/m^2$)	Puissance électrique (kW)	Efficacité énergétique (μmol dégradé/$kW/h/m^2$)
HPK	13	3,9 %	31	0,125	250
Xénon	71	55 %	182	0,300	600
LED UV (1G)	120	75 %	215	0,003	72 000
LED UV (2G)	240	78 %	277	0,003	92 000

À la vue du tableau 5.3, l'arrivée de la technologie des LED UV de puissance permet d'obtenir un saut d'efficacité en rupture par rapport aux systèmes lumineux anciens. Cela est dû à la très faible consommation des LED UV. La solution lumineuse qui permet d'obtenir la meilleure efficacité énergétique est la LED UV 2 avec 92 000 µmol de formaldéhyde dégradé par $kW/h/m^2$.

b) Pour le toluène

La variation de l'intensité lumineuse de la LED UV 2 va nous permettre d'évaluer l'influence de la quantité de photons sur l'évolution de la dégradation photocatalytique du toluène (figure 5.23).

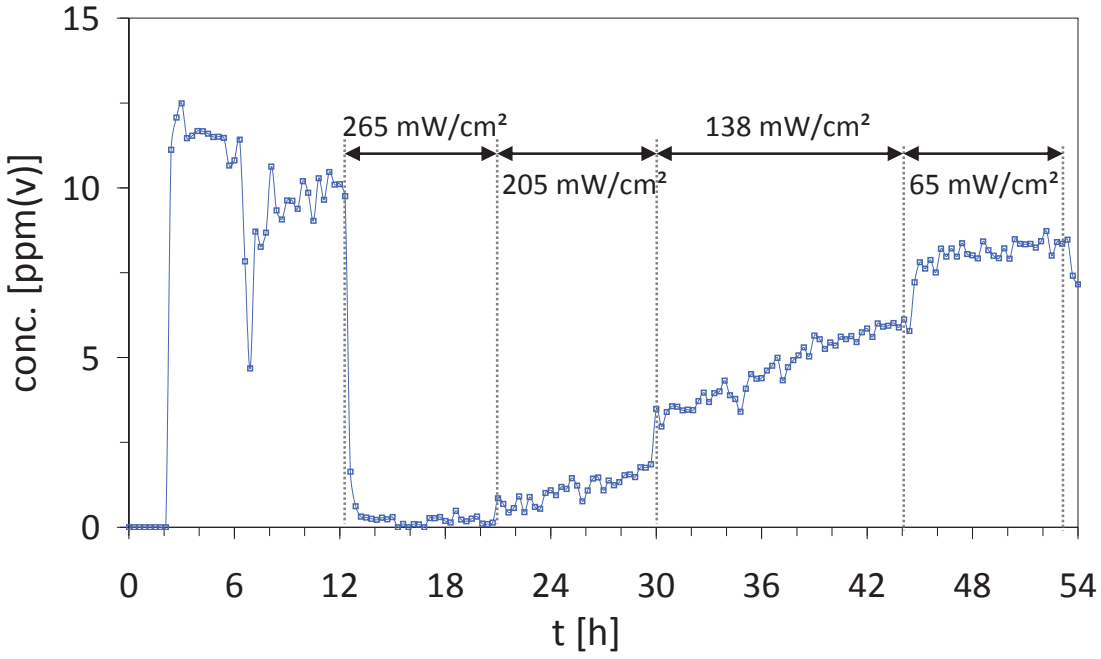


Figure 5.23 : influence de l'intensité lumineuse sur la dégradation du toluène ; lampe LED UV 2 ; D_{vol} = 100 mL/min

Lorsque l'intensité de la lampe varie, le nombre de photons UV qui active le photocatalyseur est changé ce qui modifie l'activité. À chaque modification de l'intensité lumineuse, la concentration en toluène varie jusqu'à ce que le système atteigne un nouveau régime stationnaire. L'irradiance absorbée a été mesurée dans le chapitre caractérisation et elle est reliée à l'intensité incidente de la lampe LED UV 2 (tableau 5.4). La variation d'intensité est obtenue en utilisant un variateur de puissance.

Tableau 5.4 : données d'irradiance incidente de la lampe et de l'irradiance absorbée

Lampes	Irradiance lampe (mW/cm²)	Irradiance absorbée par le catalyseur (µW/cm²)
LED UV 2 (3W)	265	57,7
	205	44,6
	137	29,8
	65	14,2

La vitesse de dégradation est alors reportée non pas en fonction de la puissance de la lampe, mais en fonction du flux de photons absorbés (figure 5.24)

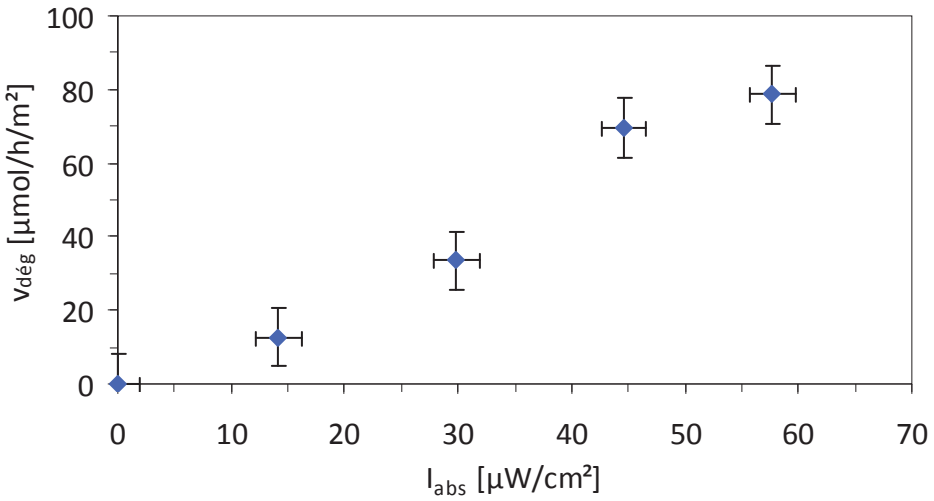


Figure 5.24 : influence de la variation de l'irradiance absorbée sur la vitesse de dégradation du toluène ; lampe LED UV 2 ; D_{vol} = 100 mL/min

La vitesse de dégradation est proportionnelle au flux lumineux donc il n'y a pas de facteur limitant sur cette gamme d'intensité absorbée. L'allure de la vitesse de dégradation du toluène est linéaire par rapport à la quantité de photons absorbés. On observe également que la présence d'intermédiaires de réaction du toluène ne limite pas significativement la réaction.

Le rendement quantique pour les différentes intensités utilisées est résumé dans le tableau 5.5.

Tableau 5.5 : données d'irradiance et de rendement quantique de la dégradation du toluène

Lampes	Irradiance lampe (mW/cm²)	Irradiance absorbée par le catalyseur (µW/cm²)	Quantité de photons absorbés (µmol/h/m²)	Quantité de toluène dégradé (µmol/h/m²)	Rendement quantique (η)
LED UV 2 (3W)	265	57,7	3253	79	2,4 %
	205	44,6	1947	69	3,6 %
	137	29,8	869	33	3,8 %
	65	14,2	196	13	6,5 %

Le rendement quantique est calculé également pour la dégradation du toluène en fonction du rayonnement en surface du tissu (figure 5.25).

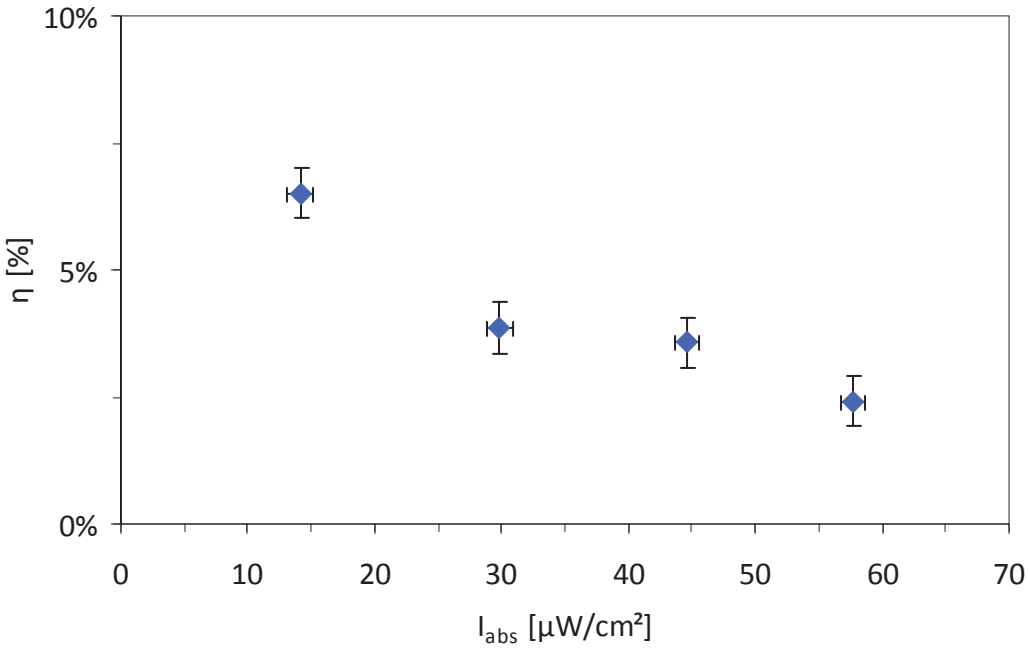


Figure 5.25 : rendement quantique en fonction du flux incident absorbé ; lampe LED UV 2 ; D_{vol} = 100 mL/min

Le rendement quantique diminue lorsque le flux absorbé augmente de 10 à 60 µW/cm². Comme nous l'avons vu pour le rendement quantique du formaldéhyde, le rendement quantique est élevé pour les faibles puissances lumineuses et diminue lorsque l'intensité lumineuse augmente jusqu'à obtenir un plateau. Dans la littérature concernant la dégradation du toluène par des réacteurs à flux de photons direct sur le catalyseur, il y a Ibrahim *et al.*[190] qui calculent un rendement quantique égal à 42 % à très faible intensité (50 µW/cm² avec une concentration en toluène à 10 ppm). Nakajima *et al.*[191] utilisent des intensités comprises entre 15 et 30 mW/cm² éclairant une poudre de TiO_2 P25 pour dégrader un flux continu de toluène compris entre 17 et 28 ppm, le rendement quantique obtenu est de 1,2 %. Le rendement quantique obtenu dans notre étude est différent de ceux trouvés dans la littérature. Cela est dû à la différence de transmission des UV. Pour les deux publications citées, le flux de photons UV arrive en incidence directe alors que notre système transporte les UV de la source à la surface du textile par des fibres optiques. Le film de TiO_2 est alors éclairé avec des géométries différentes.

En considérant l'efficacité énergétique du système, l'efficacité lumineuse en se plaçant au maximum de la puissance lumineuse de la LED UV 2 pour le toluène atteint 26 333 µmol dégradé/kW/h/m². Nous n'avons pas réalisé de tests avec les autres lampes UV ce qui ne permet pas de les comparer entre elles.

Les avantages du système de LED UV avec une très faible consommation énergétique et un système performant de collimation font de la LED UV un système avantageux pour un développement futur indépendamment de la molécule de polluant utilisée.

2.4.2 Influence de la température du réacteur

Avec l'activation photonique, le système photocatalytique ne requiert pas de chauffage et il est opérant à température ambiante. L'énergie d'activation E_a est généralement faible (environ 5 kJ/mol[192]) dans la gamme 20 - 80 °C[58]. La température du réacteur a été modifiée afin d'évaluer l'influence de la température sur la vitesse de disparition du formaldéhyde. Le réacteur a été maintenu à 15, 25, 35 et 45 °C pendant la réaction grâce à un cryostat.

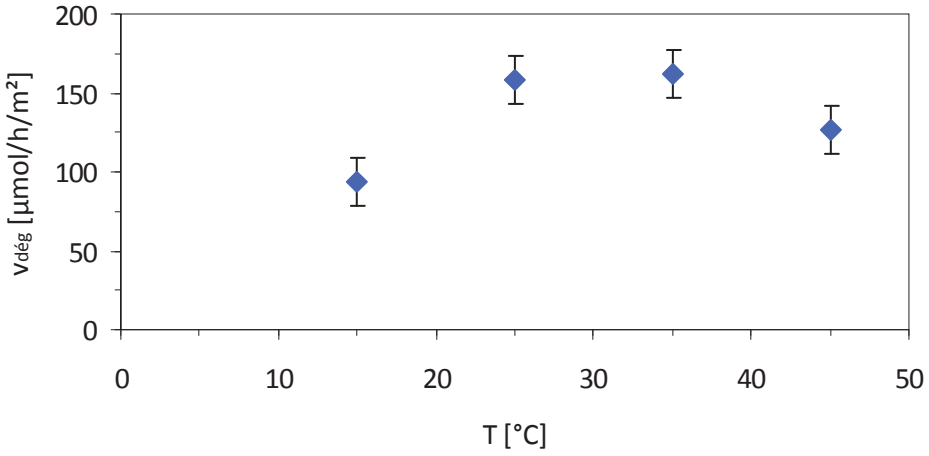


Figure 5.26 : influence de la température du réacteur sur la vitesse de dégradation du formaldéhyde ; lampe Xénon à 58 mW/cm² ; D_{vol} = 100 mL/min

Dans la gamme de température (entre 20 et 50 °C) dans laquelle le matériau est susceptible de travailler pour des applications courantes, la vitesse de dégradation n'est pas modifiée. Par contre, la modification de la température modifie les équilibres d'adsorption/désorption des polluants sur le matériau et sur les parois du réacteur ce qui explique la plus faible activité pour le tissu travaillant à 15 °C.

2.4.3 Influence du vieillissement

a) Le formaldéhyde

Pour déterminer si le photocatalyseur s'encrasse ou se désactive, une série de trois cycles de dégradation a été réalisée avec le tissu optimisé à 15 fo/cm, en PE/PE et avec l'armure satin 16. Dans la figure 5.27, le formaldéhyde et le dioxyde de carbone sont analysés au cours du temps.

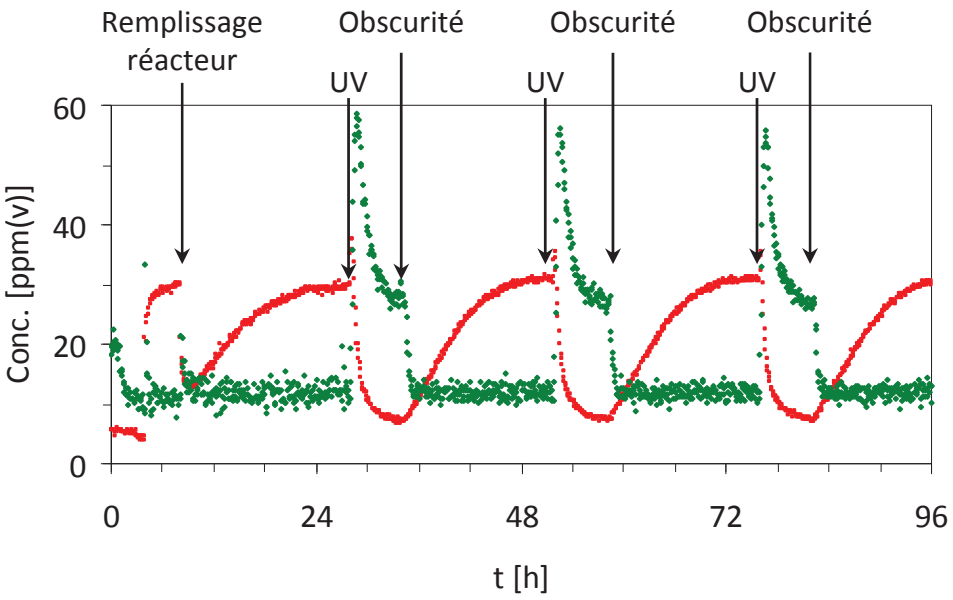


Figure 5.27 : cycle de reproduction pour évaluer l'efficacité du catalyseur pour la dégradation du formaldéhyde dans le temps : ■ HCHO, ◆ CO_2 ; lampe LED UV 1 à 120 mW/cm² ; D_{vol} = 100 mL/min

Lorsque le textile se trouve sous irradiation, une baisse de la concentration en formaldéhyde est observée. À l'opposé, celle du CO_2 augmente. Le profil de dégradation sous UV est le même pour les trois cycles sous irradiation. À la vue de ces résultats, le catalyseur ne montre pas de signes de désactivation. Le CO_2 est le produit de la dégradation du formaldéhyde. La quantité de formaldéhyde dégradée (190 ± 8 µmol par cycle) est inférieure à la quantité de CO_2 formée (235 ± 25 µmol par cycle). Il existe deux hypothèses pour expliquer l'excès de CO_2. Soit on observe une dégradation des fibres optiques ou du textile par oxydation photocatalytique, soit le matériau qui permet de faire l'étanchéité du connecteur se dégrade sous irradiation UV.

Pour expliquer le mécanisme de dégradation du formaldéhyde par photocatalyse, nous allons décrire les différentes étapes. La première étape est l'absorption du rayonnement UV par le catalyseur et la création d'une paire électron/trou (équation 5.5).

$$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow e^- + h^+$$ **Équation 5.5**

La paire électron/trou se dissocie et migre à la surface du catalyseur où elle peut réagir avec les molécules absorbées comme l'oxygène ou l'eau pour former des radicaux (équation 5.6 à équation 5.9).

$$O_{2(g)} \rightleftarrows O_{2(abs)}$$ **Équation 5.6**

$$O_{2(abs)} + e^- \rightarrow O_{2(ads)}^{\bullet -}$$ **Équation 5.7**

$$H_2O_{(abs)} \rightleftarrows H^+_{(ads)} + HO^-_{(ads)}$$ **Équation 5.8**

$$HO^-_{(ads)} + h^+ \rightarrow HO^\bullet_{(ads)}$$ **Équation 5.9**

Ces quatre équations peuvent se résumer comme présenté dans l'équation 5.10.

$$H_2O + h^+ \rightarrow H^+ + HO^\bullet$$ **Équation 5.10**

Le radical $HO^\bullet$ réagit avec les espèces organiques absorbées. Dans notre cas, le formaldéhyde est attaqué et forme le radical formyle ($HCO^\bullet$). Le radical formyle réagit ensuite avec un deuxième radical $HO^\bullet$ pour former l'acide formique HCOOH[193].

$$HCHO + HO^\bullet \rightarrow HCO^\bullet + H_2O$$ **Équation 5.11**

$$HCO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow HCOOH$$ **Équation 5.12**

L'acide formique réagit avec un trou h^+ pour former un radical formiate qui se décompose en CO_2. L'acide formique réagit selon la réaction de photo-Kolbe[194] pour arriver à la minéralisation complète.

$$HCOOH + h^+ \rightarrow HCOO^\bullet + H^+$$ **Équation 5.13**

$$HCOO^\bullet \rightarrow CO_2 + H^\bullet$$ **Équation 5.14**

$$H^+ + O^{\bullet-}_{2\,(ads)} \rightarrow CO_{2\,(g)} + HO^\bullet_2$$ **Équation 5.15**

$$H^\bullet + HO^\bullet_2 \rightarrow H_2O_2$$ **Équation 5.16**

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow HO^- + HO^\bullet$$ **Équation 5.17**

Le radical hydroxyle pourra réagir avec le formaldéhyde (HCHO) de départ ou le radical hydroxyle ($HCO^\bullet$), alors que OH^- pourra neutraliser un proton généré lors des réactions.

b) Le toluène

L'étude du vieillissement va permettre de déterminer si le catalyseur subit une désactivation ou un encrassement. Pour cela, une série de quatre cycles de dégradation sous UV suivie d'une phase à l'obscurité a été réalisée. Les résultats sont présentés dans la figure 5.28.

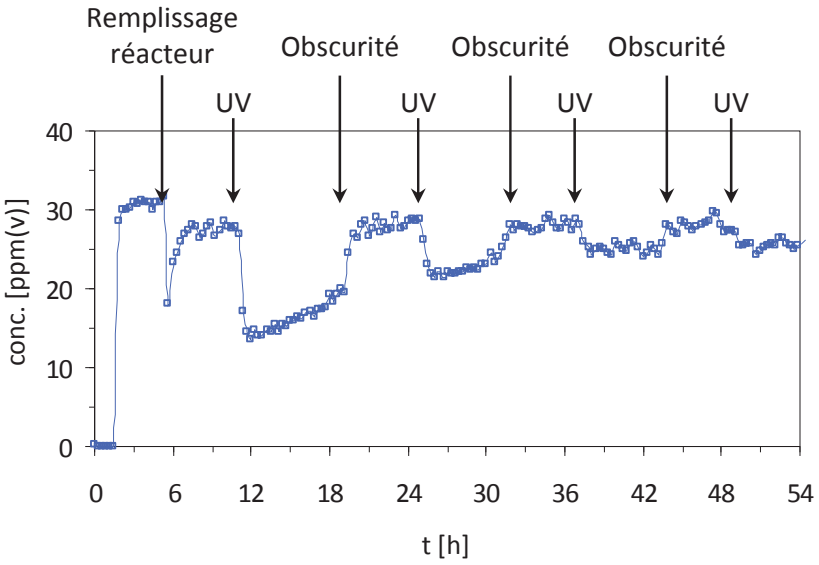


Figure 5.28 : cycle de reproduction pour évaluer l'efficacité du catalyseur pour la dégradation du toluène dans le temps ; lampe LED UV 2 à 253 mW/cm² ; D_{vol} = 100 mL/min

On remarque que l'activité photocatalytique diminue au cours des cycles et également au cours du temps lors des premiers cycles. En complément, une dégradation du toluène sous irradiation continue est faite dans la figure 5.29.

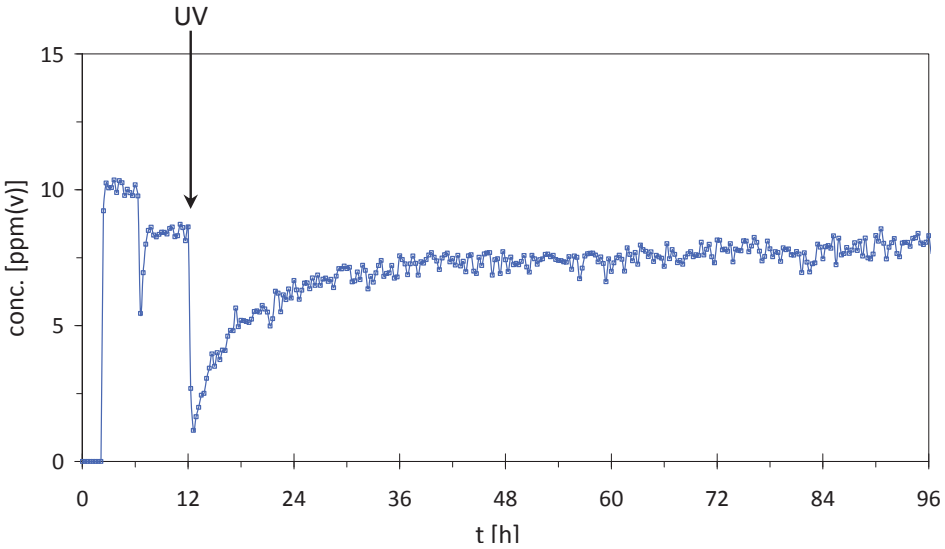


Figure 5.29 : influence du vieillissement du catalyseur sur la dégradation du toluène sous irradiation continue ; lampe LED UV 2 à 253 mW/cm² ; D_{vol} = 100 mL/min

Il apparaît une désactivation du catalyseur au cours du temps. Pour expliquer ce phénomène de désactivation, trois hypothèses sont proposées : soit il existe une concurrence entre le réactif (toluène) et les produits intermédiaires de la réaction, soit la vitesse de dégradation des sous produits est lente, soit il apparaît une formation de sous produits qui recouvrent les sites actifs.

De nombreuses études existent dans la littérature pour expliquer le lien entre la désactivation du catalyseur et l'accumulation des sous-produits à la surface du catalyseur. En général, la désactivation du TiO_2 au cours de la réaction photocatalytique a été corrélée par plusieurs auteurs avec l'apparition d'une coloration brune de la surface du catalyseur pour le toluène.

Mendez-Roman *et al.*[196] ont étudié l'oxydation photocatalytique d'un flux gazeux de toluène continu sur TiO_2. Pendant l'oxydation d'un flux non humidifié, la dégradation du toluène a progressivement diminué. Cette observation a été attribuée à la désactivation du catalyseur. Les spectres FTIR utilisés pour l'analyse *in situ* de l'oxydation du toluène ont permis d'identifier le benzaldéhyde qui se transforme ensuite en acide benzoïque qui finalement désactive la surface. Le benzaldéhyde, l'acide benzoïque et l'alcool benzylique ont été identifiés en faibles quantités par extraction au méthanol.

Obee *et al.*[197] ont étudié la décomposition photocatalytique du toluène en phase gazeuse, avec un réacteur monolithique sous flux continu. Ils observent également un brunissement du catalyseur au cours du temps. La diminution de la vitesse de décomposition avec le temps de réaction a été corrélée avec le brunissement du catalyseur. Des espèces adsorbées sur le catalyseur ont été extraites au méthanol et analysées par GC-MS. Diverses espèces intermédiaires ont été détectées comme le benzaldéhyde, l'acide benzoïque et une faible concentration d'alcool benzylique. Ces sous produits sont moins réactifs que le toluène et ont des vitesses de dégradation beaucoup plus lentes.

Comme nos échantillons prennent une teinte jaunâtre au cours du temps, nous pouvons alors penser que la coloration est due à un dépôt de sous produits du toluène.

2.4.4 Influence de la présence de liant

Pour limiter l'effet du vieillissement des fibres optiques, l'ajout d'un liant a été proposé pour limiter la dégradation des parties organiques du textile (fils textiles et fibres optiques)[80]. Le liant le plus utilisé est la silice[78] donc l'application d'un liant est réalisée par une succession de deux bains avec premièrement un bain de silice à 50 g/L suivi d'un bain de TiO_2 à 50 g/L également.

La silice est ajoutée afin de limiter l'oxydation des fibres optiques et du textile lorsque le textile à base de fibres optiques est sous irradiation UV. La dégradation du toluène est testée avec et sans liant. Les vitesses de dégradation pour les deux échantillons avec et sans liant sont résumées dans la figure 5.30.

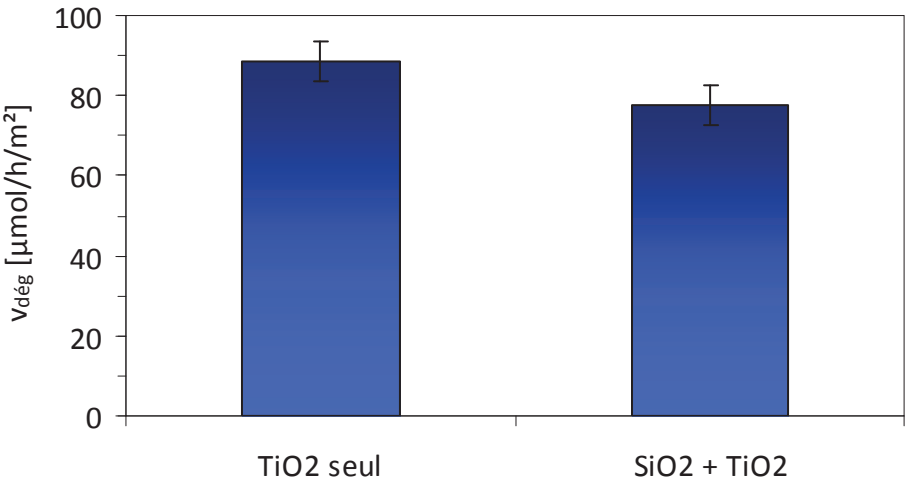


Figure 5.30 : comparaison de la vitesse de dégradation du toluène pour un tissu avec et sans liant

L'activité de l'échantillon avec le TiO_2 seul est de 88 µmol/h/m² et de 78 µmol/h/m² pour l'échantillon avec le liant SiO_2 couplé au TiO_2 soit une perte d'activité de seulement 12 %. La présence d'un liant avec l'ajout de la silice limite l'activité du TiO_2 comme démontré en phase gazeuse par Thevenet *et al.*[198] ou en phase liquide par Vohra *et al.*[199] et Guillard *et al.*[72]. Comme la silice est transparente aux rayons ultraviolets, elle ne supprime pas l'excitation du photocatalyseur par contre l'encapsulation d'une partie du TiO_2 par le SiO_2 serait le paramètre qui limite la réaction en diminuant la surface de catalyseur disponible pour réagir avec le polluant.

L'utilisation de la silice limite légèrement, dans notre cas, l'activité photocatalytique mais permet une protection des fibres optiques et textiles. Cela est de bon augure pour le développement de ce type de matériau, car l'ajout d'un liant devrait permettre d'allonger sa durée de vie en limitant sa dégradation.

Conclusions générales

L'objectif du projet était de mettre au point et de tester l'efficacité de matériaux textiles innovants à base de fibres optiques rendus photocatalytique par l'ajout de dioxyde de titane pour des applications au traitement de l'air.

Notre étude a porté en premier lieu sur la caractérisation de ces nouveaux matériaux textiles et sur une présentation de leurs structures. La compréhension de la structure textile est essentielle afin d'appréhender l'effet des modifications.

La caractérisation a porté ensuite sur le dépôt de catalyseur à la surface du textile. Le dépôt doit remplir un cahier des charges précis pour optimiser la quantité déposée, mais en limitant le temps de dépôt, le nombre d'étapes et le transfert de cette méthode au monde industriel. La première partie concerne l'analyse du dépôt pour connaître sa capacité de dispersion et d'accroche à la surface du textile. Les variations des paramètres du textile (nombre de fibres optiques par centimètre, nature des fils textiles et forme de l'armure) ainsi que les variations de ceux du dépôt (méthode de criblage, variation de la quantité déposée) ont permis de définir les parties du textile qui sont responsables de la fixation du catalyseur. Nous avons démontré que le catalyseur se fixe sur les points de liage, mais également dans l'espace interfibres optiques lorsque celles-ci sont accolées. La dernière partie du chapitre concerne la caractérisation de la sortie de la lumière des fibres optiques et de l'absorption par le photocatalyseur. La caractérisation du rayonnement lumineux a été faite en microscopie optique grâce à laquelle on remarque que la lumière peut sortir de façon intense ou diffuse. Cette sortie de lumière est à relier à l'état de surface de la fibre optique. Si la gaine optique est percée, le rayonnement sort directement de la fibre, si l'épaisseur de la gaine optique est modifiée par endroit, il apparaît des sources de lumière diffuse. Il apparaît que la sortie de lumière est principalement due aux points lumineux intenses. Il faudra donc veiller à ce que le traitement entraîne un maximum de défauts de surface. La limitation de la caractérisation provient de la structure tridimensionnelle du textile avec des fibres optiques où la majorité des images rapportent une projection de cette structure 3D. La taille des fibres optiques est identique dans toute l'étude, donc les approximations sont les mêmes pour tous les échantillons.

Ensuite, le vieillissement des fibres optiques sous irradiation UV est étudié pour connaître l'impact de la présence de catalyseur sur et dans les différentes parties du textile.

Le chapitre suivant porte sur l'étude du réacteur conçu pour notre nouveau matériau. Une modélisation, réalisée avant le début de l'étude expérimentale a permis de valider le choix de dispersion du polluant gazeux dans le réacteur à l'aide d'un doigt de gant. La modélisation montre une homogénéisation du flux tout le long du doigt de gant. La modélisation présente quelques limitations pour l'étude du réacteur avec le textile. Premièrement, la perte de charge à chaque embout du textile n'a pas été entrée dans le

modèle et deuxièmement, le textile étant collé au doigt de gant, le flux de polluant est forcé de traverser le textile ce qui permet une rencontre du polluant avec le photocatalyseur et le rayonnement UV apporté par les fibres optiques. La rencontre préférentielle de ces trois éléments permet d'augmenter la surface active et l'efficacité photocatalytique.

Le dernier chapitre rapporte l'activité photocatalytique pour la dégradation de deux molécules modèles étudiées en phase gazeuse : le formaldéhyde et le toluène. La vitesse de dégradation est étudiée en fonction des différents paramètres qui comprennent la modification du textile, la modification du dépôt et enfin la modification des paramètres expérimentaux.

Il ressort de toute l'étude que les paramètres du textile permettent de modifier la quantité de catalyseur fixé. Cette variation influe directement sur la quantité de photons absorbés. Plus la fixation du TiO_2 est efficace et plus la vitesse de dégradation est grande.

Pour démarquer les sources UV, nous possédons deux outils, le rendement quantique et l'efficacité lumineuse. Le rendement quantique rend compte de l'utilisation des photons pour la dégradation alors que l'efficacité lumineuse relie la consommation électrique en fonction de la quantité de molécules dégradées.

Le rendement quantique présente la lampe HPK comme le système qui utilise le mieux les photons. Ce système qui ne possède pas d'optique perd une grande quantité de photons à la sortie de la lampe, mais ceux qui sont transmis à la surface du textile sont tous utilisés. Dans le cas des trois autres systèmes (lampe Xénon, LED UV 1 et LED UV 2), une optique focalisant le rayonnement UV de la source vers le connecteur des fibres optiques est utilisée. Le nombre de photons transmis à la surface de l'échantillon est plus élevé, mais ils ne sont pas tous absorbés par le photocatalyseur ou sont en trop grand nombre. La limitation vient de l'augmentation de la probabilité de recombinaison des porteurs de charge.

Pour ce qui est de l'efficacité lumineuse, les lampes HPK et Xénon sont très gourmandes en énergie impliquant une mauvaise efficacité énergétique. Par contre, les deux générations de LED produisent une forte quantité de photons UV pour une consommation électrique réduite. Ce saut de technologie a permis de diminuer très fortement l'énergie consommée ce qui est de bon augure pour la diminution de la facture énergétique des systèmes de dépollution de l'air.

L'échantillon optimisé qui permet la meilleure activité est un échantillon avec des fibres optiques en PMMA de Mitsubishi, car elles présentent une souplesse permettant le tissage et la plus faible absorption dans le domaine des UVA. Pour la partie textile, le tissu doit comporter 15 fo/cm en satin 16, avec une association chaîne/trame en polyester (PE/PE) qui favorise l'accroche du TiO_2 entrainant une forte irradiance absorbée ce qui permet d'obtenir de bons résultats en dégradation. Pour la partie dépôt, la méthode la plus efficace est la méthode de bain en immergeant le textile (mais pas le connecteur pour limiter le

vieillissement) dans une suspension aqueuse de TiO_2 à 50 g/L pendant une heure. Concernant la source UV, le saut technologique des LED UV a permis au projet d'obtenir des vitesses de dégradation plus importantes.

L'ajout d'un liant de type silice limite l'activité photocatalytique mais protège les parties organiques de l'oxydation ce qui permet d'augmenter la durée de vie de l'échantillon. Le système d'irradiation avec la LED UV 2 est clairement la source UV qui permet d'obtenir le plus fort rayonnement UV. Le développement conjoint de la technologie LED UV et du textile à base de fibres optiques apporte une solution à la dispersion de rayonnement par des LED qui restent un verrou technologique actuellement pour l'utilisation de la technologie LED seule.

En considérant que nous travaillons avec le même échantillon et dans les mêmes conditions expérimentales excepté celles pour le débit molaire : de 7,5 µmol/h pour le formaldéhyde et de 2,9 µmol/h pour le toluène, le textile optimisé permet d'obtenir une vitesse de dégradation de 276 µmol/h/m² pour le formaldéhyde et de 88 µmol/h/m² pour le toluène.

Au regard de ces résultats prometteurs, plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour compléter ce travail. Tout d'abord, la compréhension des mécanismes réactionnels pourrait être approfondie avec notamment le rôle de la vapeur d'eau et de la nature des polluants en réalisant une étude avec un mélange de gaz. Le changement d'échelle des concentrations en polluants, du ppm (étude actuelle) au ppb (concentration réelle) serait un avantage pour dimensionner les installations futures. Enfin, pour envisager le développement de cette application, une étude concernant la désactivation et la durée de vie des catalyseurs est primordiale.

Néanmoins, ce type de matériau possède de nombreux avantages pour un développement futur :

- Double fonctionnalité des fibres optiques avec le transport des photons et le support du photocatalyseur.
- Possibilité de travailler en volume (enroulement ou superposition de plusieurs couches de textiles).
- Déportation de la source UV par les fibres optiques à l'extérieur du réacteur.
- Possibilité de travailler en flux léchant ou traversant.
- Facilité d'intégration du textile dans un procédé existant par sa flexibilité.
- Expansion et amélioration de la technologie LED UV de puissance.

Bibliographie

1. CITEPA *Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France - séries sectorielles et analyses étendues*; CITEPA (Centre Interprofessionel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique): 2008.

2. Squinazi, F., Indoor air pollution (excluding allergens). *Revue française d'allergologie et d'immunologie clinique* **2002,** 42, (3), 248-255.

3. Brown, S. K.; Sim, M. R.; Abramson, M. J.; Gray, C. N., Concentrations of volatile organic-compounds in indoor air - a review. *Indoor Air-International Journal of Indoor Air Quality and Climate* **1994,** 4, (2), 123-134.

4. Ingrosso, G., Free radical chemistry and its concern with indoor air quality: an open problem. *Microchemical Journal* **2002,** 73, (1-2), 221-236.

5. Righi, E.; Aggazzotti, G.; Fantuzzi, G.; Ciccarese, V.; Predieri, G., Air quality and well-being perception in subjects attending university libraries in Modena (Italy). *Science of the Total Environment* **2002,** 286, (1-3), 41-50.

6. Bareau, H., Informez-vous et agissez pour respirer un air de qualité. In Agence de l'environnement et de la maitrise de l'énergie: 2009.

7. JOCE *Directive n°1999/13/CE du 11/03/99 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations*; JOCE: 1999; pp 1-22.

8. Simon, V.; Luchetta, L.; Torres, L., Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem. *Atmospheric Environment* **2001,** 35, S115-S126.

9. Cetin, E.; Odabasi, M.; Seyfioglu, R., Ambient volatile organic a petrochemical (VOC) concentrations around compound complex and a petroleum refinery. *Science of the Total Environment* **2003,** 312, (1-3), 103-112.

10. Badol, C.; Locoge, N.; Leonardis, T.; Galloo, J. C., Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions - Part 1: Study area description, data set acquisition and qualitative data analysis of the data set. *Science of the Total Environment* **2008,** 389, (2-3), 441-452.

11. Salthammer, T., Volatile organic ingredients of household and consumer products. In *Organic indoor air pollutants. Occurence, Measurement, Evaluation*, WILEY-VCH ed.; Salthammer, T.; Uhde, E., Eds. 2009; pp 219-232.

12. Koponen, I. K.; Asmi, A.; Keronen, P.; Puhto, K.; Kulmala, M., Indoor air measurement campaign in Helsinki, Finland 1999 - the effect of outdoor air pollution on indoor air. *Atmospheric Environment* **2001,** 35, (8), 1465-1477.

13. Marchand, C.; Buillot, B.; Le Calve, S.; Mirabel, P., Aldehyde measurements in indoor environments in Strasbourg (France). *Atmospheric Environment* **2006,** 40, (7), 1336-1345.

14. Osawa, H.; Hayashi, M., Status of the indoor air chemical pollution in Japanese houses based on the nationwide field survey from 2000 to 2005. *Building and Environment* **2009,** 44, (7), 1330-1336.

15. Peng, C. Y.; Lan, C. H.; Wu, T. J., Investigation of indoor chemical pollutants and perceived odor in an area with complaints of unpleasant odors. *Building and Environment* **2009,** 44, (10), 2106-2113.

16. Casset, A.; Marchand, C.; Le Calve, S.; Mirabel, P.; de Blay, F., Human exposure chamber for known formaldehyde levels: Generation and validation. *Indoor and Built Environment* **2005,** 14, (2), 173-182.

17. Wolkoff, P., Volatile organic compounds - Sources, measurements, emissions, and the impact on indoor air quality. *Indoor Air* **1995**, 1-73.

18. Kim, Y. M.; Harrad, S.; Harrison, R. M., Concentrations and sources of VOCs in urban domestic and public microenvironments. *Environmental Science & Technology* **2001,** 35, (6), 997-1004.

19. Kirchner, S.; Arenes, J. F.; Cochet, C.; Derbez, M.; Duboudin, C.; Elias, P.; Gregoire, A.; Jedor, B.; Lucas, J. P.; Pasquier, N.; Pigneret, M.; Ramalho, O., Indoor air quality in French housing. *Environnement Risques & Sante* **2007,** 6, (4), 259-269.

20. Casset, A.; De Blay, F., Effets sur la santé des composés organiques volatils de l'habitat. In *Rev Mal Respir*, Elsevier: 2008; pp 475-485.

21. Grimaldi, F.; Pareil, D., Polluants de l'air intérieur. In Elsevier ed.; Revue francophone des laboratoires: 2006; Vol. 380, pp 29-33.

22. Mautz, W. J., Exercising animal models in inhalation toxicology: interactions with ozone and formaldehyde. *Environmental Research* **2003,** 92, (1), 14-26.

23. Maison, A.; Pasquier, E., Le formaldéhyde (ED 5032). *INRS* **2008**.

24. Malherbe, L.; Mandin, C., VOC emissions during outdoor ship painting and health-risk assessment. *Atmospheric Environment* **2007,** 41, (30), 6322-6330.

25. Crump, K. S.; Chen, C.; Fox, J. F.; Landingham, C.; Subramaniam, R., Sensitivity analysis of biologically motivated model for formaldehyde-induced respiratory cancer in humans. *Annals of Occupational Hygiene* **2008,** 52, (6), 481-495.

26. Ameno, K.; Kiriu, T.; Fuke, C.; Ameno, S.; Shinohara, T.; Ijiri, I., Regional Brain Distribution of toluene in rats and in a human autopsy. *Archives of Toxicology* **1992,** 66, (2), 153-156.

27. Thompson, C. M.; Stlbramaniam, R. P.; Grafstrom, R. C., Mechanistic and dose considerations for supporting adverse pulmonary physiology in response to formaldehyde. *Toxicology and Applied Pharmacology* **2008,** 233, (3), 355-359.

28. Naya, M.; Nakanishi, J., Risk assessment of formaldehyde for the general population in Japan. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **2005,** 43, (3), 232-248.

29. Baan, R.; Boffetta, P.; Cogliano, V.; El Ghissassi, F.; Grosse, Y.; Hainaut, P.; León, M.; Napalkov, N.; Secretan, B.; Straif, K.; Vickers, C., Monographs. In Agence internationale de recherche contre le cancer: 2006.

30. Cassee, F. R.; Groten, J. P.; Feron, V. J., Changes in the nasal epithelium of rats exposed by inhalation to mixtures of formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein. *Fundamental and Applied Toxicology* **1996,** 29, (2), 208-218.

31. Feron, V. J.; Groten, J. P.; Jonker, D.; Cassee, F. R.; vanBladeren, P. J., Toxicology of chemical mixtures: Challenges for today and the future. *Toxicology* **1995,** 105, (2-3), 415-427.

32. Andersen, A., Final report on the safety assessment of benzaldehyde. *International Journal of Toxicology* **2006,** 25 Suppl 1, 11-27.

33. Snyder, R.; Witz, G.; Goldstein, B. D., The toxicology of benzene. *Environmental Health Perspectives* **1993,** 100, 293-306.

34. McMichael, A. J., Carcinogenicity of benzene, toluene and xylene: epidemiological and experimental evidence. *IARC Sci Publ* **1988**, (85), 3-18.

35. Aksoy, M., Hematotoxicity and carcinogenicity of benzene. *Environmental Health Perspectives* **1989,** 82, 193-197.

36. Lyons, M. A.; Yang, R. S. H.; Mayeno, A. N.; Reisfeld, B., Computational toxicology of chloroform: Reverse dosimetry using Bayesian inference, Markov chain Monte Carlo simulation, and human biomonitoring data. *Environmental Health Perspectives* **2008,** 116, (8), 1040-1046.

37. Butterworth, B. E.; Aylward, L. L.; Hays, S. M., A mechanism-based cancer risk assessment for 1,4-dichlorobenzene. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **2007,** 49, (2), 138-148.

38. Bernstein, R. S.; Stayner, L. T.; Elliott, L. J.; Kimbrough, R.; Falk, H.; Blade, L., inhalation exposure to formaldehyde - an overview of its toxicology, epidemiology, monitoring, and control. *American Industrial Hygiene Association Journal* **1984,** 45, (11), 778-785.

39. Bolt, H. M., Experimental toxicology of formaldehyde. *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology* **1987,** 113, (4), 305-309.

40. Balikova, M.; Kohlicek, J., Gas-Chromatography of simple phenols in biological-fluids. *Journal of Chromatography-Biomedical Applications* **1989,** 497, 159-167.

41. Low, L. K.; Meeks, J. R.; Mackerer, C. R., Health-effects of the alkylbenzenes. 1. Toluene. *Toxicology and Industrial Health* **1988,** 4, (1), 49-75.

42. Hamdi, B.; Houari, A.; Hamoudi, S. A.; Kessaissia, Z., Adsorption of some volatile organic compounds on geomaterials. *Desalination* **2004,** 166, (1-3), 449-455.

43. Kolade, M. A.; Kogelbauer, A.; Alpay, E., Adsorptive reactor technology for VOC abatement. *Chemical Engineering Science* **2009,** 64, (6), 1167-1177.

44. Heymes, F.; Manno-Demoustier, P.; Charbit, F.; Fanlo, J. L.; Moulin, P., A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene. *Chemical Engineering Journal* **2006,** 115, (3), 225-231.

45. Roizard, D.; Lapicque, F.; Favre, E.; Roizard, C., Potentials of pervaporation to assist VOCs' recovery by liquid absorption. *Chemical Engineering Science* **2009,** 64, (9), 1927-1935.

46. Dunn, R. F.; Elhalwagi, M. M., Optimal-design of multicomponent VOC condensation systems. *Journal of Hazardous Materials* **1994,** 38, (1), 187-206.

47. Davis, R. J.; Zeiss, R. F., Cryogenic condensation: A cost-effective technology for controlling VOC emissions. *Environmental Progress* **2002,** 21, (2), 111-115.

48. Dallas, A.; Ding, L.; Joriman, J.; Parsons, J. Brevet N° WO 2005/105265, Chemical filtration unit incorporating air transportation device. **2005**.

49. Mudliar, S.; Giri, B.; Padoley, K.; Satpute, D.; Dixit, R.; Bhatt, P.; Pandey, R.; Juwarkar, A.; Vaidya, A., Bioreactors for treatment of VOCs and odours - A review. *Journal of Environmental Management* **2010,** 91, (5), 1039-1054.

50. Choi, B. S.; Yi, J., Simulation and optimization on the regenerative thermal oxidation of volatile organic compounds. *Chemical Engineering Journal* **2000,** 76, (2), 103-114.

51. Salvador, S.; Kara, Y.; Crussol, J. M., Improving VOC recuperative incinerators performances by increasing turbulence levels inside the combustion chamber-experimental results. *Applied Thermal Engineering* **2005,** 25, (13), 1871-1881.

52. Keras, A. Brevet N° WO 2007/089887, Dielectric barrier discharge cell, apparatus, and method for the treatment of odor and volatile organic compound contaminants. **2007**.

53. Thevenet, F.; Guaitella, O.; Puzenat, E.; Herrmann, J. M.; Rousseau, A.; Guillard, C., Oxidation of acetylene by photocatalysis coupled with dielectric barrier discharge. *Catalysis Today* **2007,** 122, (1-2), 186-194.

54. Bohlen, J. Brevet N° WO 2007/092393, Air cleaner for ozone and volatile organic compound (VOC) removal. **2007**.

55. Le Cloirec, P., *Les composés organiques volatiles (COV) dans l'environnement*. Tec&Doc Lavoisier: 1998; p 734.

56. McNaught, A.; Wilkinson, A.; Nic, M.; Jirat, J.; Kosata, B.; Jenkins, A., *IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed.* Blackwell Scientific Publications: 2006.

57. Mills, A.; LeHunte, S., An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **1997,** 108, (1), 1-35.

58. Herrmann, J. M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* **1999,** 53, (1), 115-129.

59. Benedix, R.; Dehn, F.; Quaas, J.; Orgass, M., Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials. *LACER* **2005,** 5, 157-167.

60. Pichat, P.; Herrmann, J. M.; Disdier, J.; Mozzanega, M. N., Photocatalytic oxidation of propene over various oxides at 320 K - Selectivity. *Journal of Physical Chemistry* **1979,** 83, (24), 3122-3126.

61. Evgenidou, E.; Fytianos, K.; Poulios, I., Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO_2 and ZnO as catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* **2005,** 59, (1-2), 81-89.

62. Formenti, M.; Juillet, F.; Meriaude.P; Teichner, S. J., Partial oxidation of paraffins and olefins by a heterogeneous photocatalysis process. *Bulletin de la société chimique de France* **1972**, (1), 69-75.

63. Alberici, R. M.; Jardim, W. E., Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide. *Applied Catalysis B-Environmental* **1997,** 14, (1-2), 55-68.

64. Kim, S. B.; Hong, S. C., Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO_2 photocatalyst. *Applied Catalysis B-Environmental* **2002,** 35, (4), 305-315.

65. Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N., Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science & Technology* **1991,** 25, (9), 1522-1529.

66. Wang, K. H.; Tsai, H. H.; Hsieh, Y. H., The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO_2 supported on glass bead. *Applied Catalysis B-Environmental* **1998,** 17, (4), 313-320.

67. Mascolo, G.; Comparelli, R.; Curri, M. L.; Lovecchio, G.; Lopez, A.; Agostiano, A., Photocatalytic degradation of methyl red by TiO_2: Comparison of the efficiency of immobilized nanoparticles versus conventional suspended catalyst. *Journal of Hazardous Materials* **2007,** 142, (1-2), 130-137.

68. Balachandran, U.; Eror, N. G., Raman-spectra of titanium-dioxide. *Journal of Solid State Chemistry* **1982,** 42, (3), 276-282.

69. Bozzi, A.; Yuranova, T.; Guasaquillo, I.; Laub, D.; Kiwi, J., Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO_2 at low temperatures under daylight irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2005,** 174, (2), 156-164.

70. Qi, K. H.; Daoud, W. A.; Xin, J. H.; Mak, C. L.; Tang, W. Z.; Cheung, W. P., Self-cleaning cotton. *Journal of Materials Chemistry* **2006,** 16, (47), 4567-4574.

71. Iguchi, Y.; Ichiura, H.; Kitaoka, T.; Tanaka, H., Preparation and characteristics of high performance paper containing titanium dioxide photocatalyst supported on inorganic fiber matrix. *Chemosphere* **2003,** 53, (10), 1193-1199.

72. Guillard, C.; Disdier, J.; Monnet, C.; Dussaud, J.; Malato, S.; Blanco, J.; Maldonado, M. I.; Herrmann, J. M., Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. *Applied Catalysis B-Environmental* **2003,** 46, (2), 319-332.

73. Giornelli, T.; Lofberg, A.; Bordes-Richard, E., Preparation and characterization of VOx/TiO_2 catalytic coatings on stainless steel plates for structured catalytic reactors. *Applied Catalysis A-General* **2006,** 305, (2), 197-203.

74. Fujishima, A.; Zhang, X. T., Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie* **2006,** 9, (5-6), 750-760.

75. Peruchon, L.; Puzenat, E.; Herrmann, J. M.; Guillard, C., Photocatalytic efficiencies of self-cleaning glasses. Influence of physical factors. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2009,** 8, (7), 1040-1046.

76. Cassar, L., Photocatalysis of cementitious materials: Clean buildings and clean air. *Mrs Bulletin* **2004,** 29, (5), 328-331.

77. Hisanaga, T.; Tanaka, K., Photocatalytic degradation of benzene on zeolite-incorporated TiO_2 film. *Journal of Hazardous Materials* **2002,** 93, (3), 331-337.

78. Yuranova, T.; Mosteo, R.; Bandara, J.; Laub, D.; Kiwi, J., Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO_2/TiO_2 coating. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **2006,** 244, (1-2), 160-167.

79. Zhang, X. W.; Zhou, M. H.; Lei, L. C., Preparation of anatase TiO_2 supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods. *Applied Catalysis A-General* **2005,** 282, (1-2), 285-293.

80. Nikaido, M.; Furuya, S.; Kakui, T.; Kamiya, H., Photocatalytic behavior of TiO_2 nanoparticles supported on porous aluminosilicate surface modified by cationic surfactant. *Advanced Powder Technology* **2009,** 20, (6), 598-604.

81. Yoshida, H.; Lu, Y.; Nakayama, H.; Hirohashi, M., Fabrication of TiO_2 film by mechanical coating technique and its photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds* **2009,** 475, (1-2), 383-386.

82. Shimizu, K.; Imai, H.; Hirashima, H.; Tsukuma, K., Low-temperature synthesis of anatase thin films on glass and organic substrates by direct deposition from aqueous solutions. *Thin Solid Films* **1999,** 351, (1-2), 220-224.

83. Lei, S.; Weng, D., Highly active mixed-phase TiO_2 photocatalysts fabricated at low temperature and the correlation between phase composition and photocatalytic activity. *Journal of Environmental Sciences-China* **2008,** 20, (10), 1263-1267.

84. Pedraza, F.; Vazquez, A., Obtention of TiO_2 rutile at room temperature through direct oxidation of $TiCl_3$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1999,** 60, (4), 445-448.

85. Xie, Y. B.; Yuan, C. W., Characterization and photocatalysis of Eu^{3+}-TiO_2 sol in the hydrosol reaction system. *Materials Research Bulletin* **2004,** 39, (4-5), 533-543.

86. Poznyak, S. K.; Kokorin, A. I.; Kulak, A. I., Effect of electron and hole acceptors on the photoelectrochemical behaviour of nanocrystalline microporous TiO_2 electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998,** 442, (1-2), 99-105.

87. Yin, S.; Fujishiro, Y.; Wu, J. H.; Aki, M.; Sato, T., Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. *Journal of Materials Processing Technology* **2003,** 137, (1-3), 45-48.

88. Kim, C. S.; Moon, B. K.; Park, J. H.; Chung, S. T.; Son, S. M., Synthesis of nanocrystalline TiO_2 in toluene by a solvothermal route. *Journal of Crystal Growth* **2003,** 254, (3-4), 405-410.

89. Kolen'ko, Y. V.; Burukhin, A. A.; Churagulov, B. R.; Oleynikov, N. N., Synthesis of nanocrystalline TiO_2 powders from aqueous $TiOSO_4$ solutions under hydrothermal conditions. *Materials Letters* **2003,** 57, (5-6), 1124-1129.

90. Hirano, M.; Nakahara, C.; Ota, K.; Tanaike, O.; Inagaki, M., Photoactivity and phase stability of ZrO_2-doped anatase-type TiO_2 directly formed as nanometer-sized particles by hydrothermal conditions. *Journal of Solid State Chemistry* **2003,** 170, (1), 39-47.

91. Hu, Y.; Yuan, C. W., Low-temperature preparation of photocatalytic TiO_2 thin films on polymer substrates by direct deposition from anatase sol. *Journal of Materials Science & Technology* **2006,** 22, (2), 239-244.

92. Rodriguez, P.; Meille, V.; Pallier, S.; Al Sawah, M. A., Deposition and characterisation of TiO_2 coatings on various supports for structured (photo)catalytic reactors. *Applied Catalysis A-General* **2009,** 360, (2), 154-162.

93. Giolli, C.; Borgioli, F.; Credi, A.; Di Fabio, A.; Fossati, A.; Miranda, M. M.; Parmeggiani, S.; Rizzi, G.; Scrivani, A.; Troglio, S.; Tolstoguzov, A.; Zoppi, A.; Bardi, U., Characterization of

TiO_2 coatings prepared by a modified electric arc-physical vapour deposition system. *Surface & Coatings Technology* **2007,** 202, (1), 13-22.

94. Addamo, M.; Augugliaro, V.; Di Paola, A.; Garcia-Lopez, E.; Loddo, V.; Marci, G.; Palmisano, L., Photocatalytic thin films of TiO_2 formed by a sol-gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor. *Thin Solid Films* **2008,** 516, (12), 3802-3807.

95. Yun, Y. J.; Chung, J. S.; Kim, S.; Hahn, S. H.; Kim, E. J., Low-temperature coating of sol-gel anatase thin films. *Materials Letters* **2004,** 58, (29), 3703-3706.

96. Kim, K. D.; Kim, H. T., Synthesis of TiO_2 nanoparticles by hydrolysis of TEOT and decrease of particle size using a two-stage mixed method. *Powder Technology* **2001,** 119, (2-3), 164-172.

97. Sarantopoulos, C.; Puzenat, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. M.; Gleizes, A. N.; Maury, F., Microfibrous TiO_2 supported photocatalysts prepared by metal-organic chemical vapor infiltration for indoor air and waste water purification. *Applied Catalysis B-Environmental* **2009,** 91, (1-2), 225-233.

98. Fernandez, A.; Lassaletta, G.; Jimenez, V. M.; Justo, A.; GonzalezElipe, A. R.; Herrmann, J. M.; Tahiri, H.; Aitichou, Y., Preparation and characterization of TiO_2 photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Applied Catalysis B-Environmental* **1995,** 7, (1-2), 49-63.

99. Takeda, N.; Torimoto, T.; Sampath, S.; Kuwabata, S.; Yoneyama, H., Effect of inert supports for titanium-dioxide loading on enhancement of photodecomposition rate of gazeous formaldehyde. *Journal of Physical Chemistry* **1995,** 99, (24), 9986-9991.

100. Sanchez, B.; Coronado, J. M.; Caudal, R.; Portela, R.; Tejedor, I.; Anderson, M. A.; Tompkins, D.; Lee, T., Preparation of TiO_2 coatings on PET monoliths for the photocatalytic elimination of trichloroethylene in the gas phase. *Applied Catalysis B-Environmental* **2006,** 66, (3-4), 295-301.

101. Imoberdorf, G. E.; Irazoqui, H. A.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E., Scaling-up from first principles of a photocatalytic reactor for air pollution remediation. *Chemical Engineering Science* **2007,** 62, (3), 793-804.

102. Herbig, B.; Lobmann, P., TiO_2 photocatalysts deposited on fiber substrates by liquid phase deposition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2004,** 163, (3), 359-365.

103. Karches, M.; Morstein, M.; von Rohr, P.; Pozzo, R. L.; Giombi, J. L.; Baltanas, M. A., Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination. *Catalysis Today* **2002,** 72, (3-4), 267-279.

104. Dijkstra, M. F. J.; Koerts, E. C. B.; Beenackers, A.; Wesselingh, J. A., Performance of immobilized photocatalytic reactors in continuous mode. *Aiche Journal* **2003,** 49, (3), 734-744.

105. Zhao, J.; Yang, X. D., Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment* **2003,** 38, (5), 645-654.

106. Marcatil, E., What kind of optical fiber for long-distance transmission. *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers Journal* **1970,** 8, (4), 101-&.

107. Li, T.; Marcatil.Ea, Research on optical-fiber transmission. *Bell Laboratories Record* **1971,** 49, (11), 331-&.

108. Panish, J.; Berci, G., The potential of a zoom lens system in fiber endoscopy. *Gastrointest Endosc* **1972,** 18, (3), 125-7.

109. Fruhmorgen, P.; Bodem, F.; Reidenbach, H. D.; Kaduk, B.; Demling, L., Endoscopic laser coagulation of bleeding gastrointestinal lesions with report of 1st therapeutic application in man. *Gastrointestinal Endoscopy* **1976,** 23, (2), 73-75.

110. Oka, K.; Seki, T.; Naganawa, A.; Yamashita, H.; Kim, K.; Chiba, T., The development of a composite-type optical fiberscope system for fetoscopic laser photocoagulation of chorionic plate anastomosing vessels (FLPC). *Minimally Invasive Therapy & Allied Technologies* **2010,** 19, (2), 94-99.

111. Degardin, O.; Benfarah, M.; Lefevre, G., Diffuse reflection spectroscopy as a tool to measure low surface coverage of metal substrates by metallic oxide particles. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **2009,** 345, (1-3), 219-223.

112. Hampshire, T. A.; Adeli, H., Monitoring the behavior of steel structures using distributed optical fiber sensors. *Journal of Constructional Steel Research* **2000,** 53, (3), 267-281.

113. Michel, K.; Bureau, B.; Boussard-Pledel, C.; Jouan, T.; Adam, J. L.; Staubmann, K.; Baumann, T., Monitoring of pollutant in waste water by infrared spectroscopy using chalcogenide glass optical fibers. *Sensors and Actuators B-Chemical* **2004,** 101, (1-2), 252-259.

114. Robbins, J. Brevet N° WO 86/05858, High-intensity light source for a fiber optic illumination system. **1985**.

115. Bernasson, A.; Peuvergne, H. Brevet N° WO 95/16877, Fibre optique à éclairage latéral multi-ponctuel. **1995**.

116. Parker, J.; Miller, M. Brevet N° WO 94/01716, Fiber optic light emitting panel and methods of making such panel assemblies. **1993**.

117. Givoletti, M. Brevet N° WO 02/12785, Textile product with illuminated fibres, article made therefrom and production method of the same. **2002**.

118. Jeong, C.-S. Brevet N° WO 2005/124015, Techno Optical Fiber Textile. **2005**.

119. Crombez, J.-Y.; Debus, P. Brevet N° WO 2006/035169, Materiau plan textile notamment pour écran lumineux et son procédé de fabrication. **2006**.

120. Brochier, C.; Deflin, E. Brevet N° WO 2008/062141, Complexe éclairant verrier. **2008**.

121. Brochier, C.; Deflin, E.; Breting, T. Brevet N° WO 2008/061789, Complexe éclairant. **2008**.

122. Marinangeli, R. E.; Ollis, D. F., Photoassisted hetereogeneous catalysis with optical fibers .1. isolated single fiber. *Aiche Journal* **1977,** 23, (4), 415-426.

123. Marinangeli, R. E.; Ollis, D. F., Photo-assisted hetereogeneous catalysis with optical fibers .2. Non-isothermal single fiber and fiber bundle. *Aiche Journal* **1980,** 26, (6), 1000-1008.

124. Hofstadler, K.; Bauer, R.; Novalic, S.; Heisler, G., New reactor design for photocatalytic waste-water treatment with TiO_2 immobilized on fused-silica glass-fibers photomineralization of 4-chlorophenol. *Environmental Science & Technology* **1994,** 28, (4), 670-674.

125. Danion, A.; Disdier, J.; Guillard, C.; Abdelmalek, F.; Jaffrezic-Renault, N., Characterization and study of a single-TiO_2-coated optical fiber reactor. *Applied Catalysis B-Environmental* **2004,** 52, (3), 213-223.

126. Danion, A.; Bordes, C.; Disdier, J.; Gauvrit, J. Y.; Guillard, C.; Lanteri, P.; Jaffrezic-Renault, N., Optimization of a single TiO_2-coated optical fiber reactor using experimental design. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2004,** 168, (3), 161-167.

127. Peill, N. J.; Hoffmann, M. R., Chemical and physical characterization of a TiO_2-coated fiber optic cable reactor. *Environmental Science & Technology* **1996,** 30, (9), 2806-2812.

128. Nguyen, T. V.; Wu, J. C. S., Photoreduction of CO_2 in an optical-fiber photoreactor: Effects of metals addition and catalyst carrier. *Applied Catalysis A-General* **2008,** 335, (1), 112-120.

129. Peill, N. J.; Hoffmann, M. R., Development and optimization of a TiO_2 coated fiberoptic cable reactor - photocatalytic degradation of 4-Chlorophenol. *Environmental Science & Technology* **1995,** 29, (12), 2974-2981.

130. Sun, R. D.; Nakajima, A.; Watanabe, I.; Watanabe, T.; Hashimoto, K., TiO_2-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2000,** 136, (1-2), 111-116.

131. Choi, W.; Ko, J. Y.; Park, H.; Chung, J. S., Investigation on TiO_2-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone. *Applied Catalysis B-Environmental* **2001,** 31, (3), 209-220.

132. Wang, W.; Ku, Y., The light transmission and distribution in an optical fiber coated with TiO_2 particles. *Chemosphere* **2003,** 50, (8), 999-1006.

133. Danion, A.; Disdier, J.; Guillard, C.; Jaffrezic-Renault, N., Malic acid photocatalytic degradation using a TiO_2-coated optical fiber reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2007,** 190, (1), 135-140.

134. Brochier, C.; Malhomme, D.; Deflin, E. Brevet N° WO 2008/087339, Fabric web having photocatalysis-based pollution control properties. **2008**.

135. Harlin, A., Development of polymeric optical fibre fabrics as illumination elements and textile displays. *AUTEX Research Journal* **2003,** 3, (1).

136. Endruweit, A.; Alobaidani, A. D.; Furniss, D.; Seddon, A. B.; Benson, T.; Johnson, M. S.; Long, A. C., Spectroscopic experiments regarding the efficiency of side emission optical fibres in the UV-A and visible blue spectrum. *Optics and Lasers in Engineering* **2008,** 46, 97-105.

137. Bernasson, A. Brevet N° WO 01/88431, Optical fibre illuminated display screen, or the like, with informative or decorative content, and method for making same. **2001**.

138. Givoletti, M. Brevet N° WO 02/12785, Textile product with illuminated fibers manufacturing process. **2002**.

139. Koncar, V., Optical fiber fabric displays. *Optics & Photonics News* **2005,** 16, (4), 40-44.

140. Daoud, W. A.; Leung, S. K.; Tung, W. S.; Xin, J. H.; Cheuk, K.; Qi, K., Self-cleaning keratins. *Chemistry of Materials* **2008,** 20, (4), 1242-1244.

141. Daoud, W. A.; Xin, J. H.; Zhang, Y. H., Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities. *Surface Science* **2005,** 599, (1-3), 69-75.

142. Uddin, M. J.; Cesano, F.; Bonino, F.; Bordiga, S.; Spoto, G.; Scarano, D.; Zecchina, A., Photoactive TiO_2 films on cellulose fibres: synthesis and characterization. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2007,** 189, (2-3), 286-294.

143. Langlet, M.; Kim, A.; Audier, M.; Guillard, C.; Herrmann, J. M., Transparent photocatalytic films deposited on polymer substrates from sol-gel processed titania sols. *Thin Solid Films* **2003,** 429, (1-2), 13-21.

144. Wang, W.; Ku, Y., Photocatalytic degradation of gaseous benzene in air streams by using an optical fiber photoreactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2003,** 159, (1), 47-59.

145. Marzolin, C.; Marchal, A.; Talpaert, X. Brevet N° WO 1999/064364, Substrat à revêtement photocatalytique. **1999**.

146. Ammerlaan, J.; McCurdy, R.; Hurst, S. Brevet N° WO 00/75087, Process for production of photocatalytic coatings on substrates. **2000**.

147. Grochal, P.; Duttlinger, W.; Troll, M.; Ermuth, J. Brevet N° WO 2005/118726, Coating composition. **2005**.

148. Escaffre, P.; Girard, P.; Dussaud, J.; Bouvier, L. Brevet N° WO 99/51345, Composition photocatalytique. **1999**.

149. Pellicelli, G.; Tucci, A.; Rambaldi, E. Brevet N° PCT/IB2009/006002, Photocatalytic ceramic article and method for its production. **2009**.

150. Hayakawa, M.; Kanno, M. Brevet N° WO 98/003607, Photocatalytic hydrophilic coating composition. **1998**.

151. Sirisuk, A.; Hill, C. G.; Anderson, M. A., Photocatalytic degradation of ethylene over thin films of titania supported on glass rings. *Catalysis Today* **1999,** 54, (1), 159-164.

152. Mohseni, M.; David, A., Gas phase vinyl chloride (VC) oxidation using TiO_2-based photocatalysis. *Applied Catalysis B-Environmental* **2003,** 46, (2), 219-228.

153. Alexiadis, A.; Mazzarino, I., Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors. *Chemical Engineering and Processing* **2005,** 44, (4), 453-459.

154. Dibble, L. A.; Raupp, G. B., Fluidized-bed photocatalytic oxidationof trichloroethylene in contaminated airstreams. *Environmental Science & Technology* **1992,** 26, (3), 492-495.

155. Keller, V.; Bernhardt, P.; Garin, F., Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO_2, Pt/TiO_2 and WO_3/TiO_2 catalysts. *Journal of Catalysis* **2003,** 215, (1), 129-138.

156. Sauer, M. L.; Ollis, D. F., Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air. *Journal of Catalysis* **1996,** 158, (2), 570-582.

157. Hossain, M. M.; Raupp, G. B., Polychromatic radiation field model for a honeycomb monolith photocatalylic reactor. *Chemical Engineering Science* **1999,** 54, (15-16), 3027-3034.

158. Ritchie, D. Brevet N° US 5069885, Photocatalytic fluid purification apparatus having helical nontransparent substrate. **1991**.

159. Gorges, R.; Meyer, S.; Kreisel, G., Photocatalysis in microreactors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2004,** 167, (2-3), 95-99.

160. Jacoby, W.; Blake, D. Brevet N° US 5449443, Photocatalytic reactor with flexible supports. **1995**.

161. Sheehan, D. Brevet N° WO 2005/053829, Solid state ultraviolet photocatalytic oxidation system. **2005**.

162. Hajiesmaili, S.; Josset, S.; Begin, D.; Pham-Huu, C.; Keller, N.; Keller, V., 3D solid carbon foam-based photocatalytic materials for vapor phase flow-through structured photoreactors. *Applied Catalysis A-General* **2010,** 382, (1), 122-130.

163. Mills, A.; Lee, S. K., A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2002,** 152, (1-3), 233-247.

164. Hitchman, M. L.; Tian, F., Studies of TiO_2 thin films prepared by chemical vapour deposition for photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002,** 538, 165-172.

165. Chen, Y. J.; Dionysiou, D. D., Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity of thick TiO_2 films coated on stainless steel. *Applied Catalysis B-Environmental* **2006,** 69, (1-2), 24-33.

166. Jung, S. C.; Kim, S. J.; Imaishi, N.; Cho, Y. I., Effect of TiO_2 thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities. *Applied Catalysis B-Environmental* **2005,** 55, (4), 253-257.

167. Spitzer-Keller, V.; Bernhardt, P.; Pham-huu, C.; Garin, F.; Ledoux, M.; Pham-huu, C. Brevet N° WO 03/037509, Photocatalyseur et procédé de purification d'effluent gazeux. **2003**.

168. Bailleux, C.; Perrodin, N. Brevet N° FR 2765497, Support de réaction et réacteur pour le traitement de composés solides et fluides sous l'action d'un phénomène ondulatoire. **1999**.

169. Archen, J.-M. Brevet N° EP 2181720, Dispositif de décontamination d'air. **2009**.

170. Kartheuser, B.; May, B.; Després, J.-F. Brevet N° WO 02/47799, Dispositif et procédé d'épuration d'un effluent gazeux. **2002**.

171. Danion, A.; Disdier, J.; Guillard, C.; Paisse, O.; Jaffrezic-Renault, N., Photocatalytic degradation of imidazolinone fungicide in TiO_2-coated optical fiber reactor. *Applied Catalysis B-Environmental* **2006,** 62, (3-4), 274-281.

172. Technologies, N. http://photocal.fr/pdf/photocal_ex2din_01.pdf.

173. Bonin, V.; Ville, J. Brevet N° US 2010/0173549, Method for making a textile coating and textile coating. **2010**.

174. Arabatzis, I. M.; Antonaraki, S.; Stergiopoulos, T.; Hiskia, A.; Papaconstantinou, E.; Bernard, M. C.; Falaras, P., Preparation, characterization and photocatalytic activity of nanocrystalline thin film TiO_2 catalysts towards 3,5-dichlorophenol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **2002,** 149, (1-3), 237-245.

175. Choi, H. C.; Jung, Y. M.; Kim, S. B., Size effects in the Raman spectra of TiO_2 nanoparticles. *Vibrational Spectroscopy* **2005,** 37, (1), 33-38.

176. Rossella, F.; Galinetto, P.; Mozzati, M. C.; Malavasi, L.; Fernandez, Y. D.; Drera, G.; Sangaletti, L., TiO_2 thin films for spintronics application: a Raman study. *Journal of Raman Spectroscopy* **2010,** 41, (5), 558-565.

177. Yakovlev, V. V.; Scarel, G.; Aita, C. R.; Mochizuki, S., Short-range order in ultrathin film titanium dioxide studied by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters* **2000,** 76, (9), 1107-1109.

178. Porkodi, K.; Arokiamary, S. D., Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatase titania: A photocatalyst. *Materials Characterization* **2007,** 58, (6), 495-503.

179. Ohsaka, T.; Izumi, F.; Fujiki, Y., Raman-spectrum of anatase, TiO_2. *Journal of Raman Spectroscopy* **1978,** 7, (6), 321-324.

180. Porto, S. P. S.; Fleury, P. A.; Damen, T. C., Raman spectra of TiO_2, MgF_2, ZnF_2, FeF_2, and MnF_2. *Physical Review* **1967,** 154, (2), 522-&.

181. Ikeda-Fukazawa, T.; Kita, D.; Nagashima, K., Raman spectroscopic study of CO_2 sorption process in poly methyl methacrylate. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2008,** 46, (8), 831-842.

182. Ji, Y. L.; Liu, J.; Jiang, Y. J.; Liu, Y. L., Analysis of Raman and infrared spectra of poly (vinylidene fluoride) irradiated by KrF excimer laser. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2008,** 70, (2), 297-300.

183. Gu, X.; Michaels, C. A.; Nguyen, D.; Jean, Y. C.; Martin, J. W.; Nguyen, T., Surface and interfacial properties of PVDF/acrylic copolymer blends before and after UV exposure. *Applied Surface Science* **2006,** 252, (14), 5168-5181.

184. Appajaiah, A.; Wachtendorf, V.; Daum, W., Characterization of thermo-oxidative stability of polymer optical fibers using chemiluminescence technique. *Polymer Degradation and Stability* **2006,** 91, (11), 2605-2613.

185. Pakhomov, P. M.; Maryukov, M. A.; Levin, V. M.; Chegolya, A. S., Influence of UV radiation on the light transmission of a polymer optical fiber. *Journal of applied spectroscopy* **1993,** 59, (1-2), 528-532.

186. Alobaidani, A. D.; Furniss, D.; Johnson, M. S.; Endruweit, A.; Seddon, A. B., Optical transmission of PMMA optical fibres exposed to high intensity UVA and visible blue light. *Optics and Lasers in Engineering* **2010,** 48, (5), 575-582.

187. Yao, X. F.; Liu, D. L.; Yeh, H. Y., Mechanical properties and gradient variations of polymers under ultraviolet radiation. *Journal of Applied Polymer Science* **2007,** 106, 3253-3258.

188. Serpone, N.; Sauve, G.; Koch, R.; Tahiri, H.; Pichat, P.; Piccinini, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H., Standardization protocol of process efficiencies and activation parameters in

heterogeneous photocatalysis: Relative photonic efficiencies zeta(r). *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* **1996,** 94, (2-3), 191-203.

189. Ohko, Y.; Hashimoto, K.; Fujishima, A., Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low-intensity UV illumination on titanium dioxide thin films. *Journal of Physical Chemistry A* **1997,** 101, (43), 8057-8062.

190. Ibrahim, H.; de Lasa, H., Novel photocatalytic reactor for the destruction of airborne pollutants reaction kinetics and quantum yields. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999,** 38, (9), 3211-3217.

191. Nakajima, A.; Obata, H.; Kameshima, Y.; Okada, K., Photocatalytic destruction of gaseous toluene by sulfated TiO_2 powder. *Catalysis Communications* **2005,** 6, (11), 716-720.

192. Herrmann, J. M.; Guillard, C.; Pichat, P., Heterogeneous photocatalysis - an emerging technology for water-treatment. *Catalysis Today* **1993,** 17, (1-2), 7-20.

193. Lachheb, H.; Puzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. M., Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B-Environmental* **2002,** 39, (1), 75-90.

194. Sato, S., Photo-kolbe reaction at gas solid interfaces. *Journal of Physical Chemistry* **1983,** 87, (18), 3531-3537.

195. Ao, C. H.; Lee, S. C.; Yu, J. Z.; Xu, J. H., Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO_2: effects on the presences of NO, SO_2 and VOCs. *Applied Catalysis B-Environmental* **2004,** 54, (1), 41-50.

196. Mendez-Roman, R.; Cardona-Martinez, N., Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene. *Catalysis Today* **1998,** 40, (4), 353-365.

197. Obee, T. N.; Brown, R. T., TiO_2 photocatalysis for indoor air applications - effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene. *Environmental Science & Technology* **1995,** 29, (5), 1223-1231.

198. Thevenet, F.; Guaitella, O.; Herrmann, J. M.; Rousseau, A.; Guillard, C., Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts. *Applied Catalysis B-Environmental* **2005,** 61, (1-2), 58-68.

199. Vohra, M. S.; Tanaka, K., Photocatalytic degradation of aqueous pollutants using silica-modified TiO_2. *Water Research* **2003,** 37, (16), 3992-3996.

Abréviations

COV	:	composé organique volatil
PMMA	:	polyméthyle méthacrylate
PVDF	:	polyfluorure de vinylidène
PC	:	polycarbonate
MO	:	microscopie optique
MEBE	:	microscopie électronique à balayage environnementale
GC	:	chromatographie gazeuse
FID	:	détecteur à ionisation de flamme
PE	:	polyester
PA	:	polyamide
L	:	laine
FO	:	fibre optique
FOP	:	fibre optique polymère
fo/cm	:	fibre optique par centimètre
UV	:	ultra-violet
IR	:	infrarouge
α	:	coefficient d'atténuation
I_{abs}	:	irradiance absorbée par le catalyseur
PVD	:	dépôt physique en phase vapeur
CVD	:	dépôt chimique en phase vapeur

Titre : Textile lumineux en fibres optiques pour une application photocatalytique en phase gazeuse

Résumé

La pollution de l'air intérieur est un enjeu majeur pour la santé humaine. Pour réduire les concentrations de polluants des milieux confinés, notre étude s'est basée sur la conception et les tests d'un nouveau média photocatalytique innovant composé de textile rendu lumineux grâce à la présence de fibres optiques microstructurées.

Le textile est rendu photocatalytique après ajout de TiO_2 en suivant différentes méthodes de dépôt. Les fibres optiques ont alors deux rôles fondamentaux : premièrement d'être le support du catalyseur et deuxièmement d'être le moyen d'amener le rayonnement UVA au cœur du lit photocatalytique. La rencontre des trois constituants de la photocatalyse, les photons UV, le catalyseur et le polluant, est alors favorisée par l'utilisation de ce type d'échantillon.

Les propriétés structurales et optiques de ce nouveau matériau ont été caractérisées par des analyses de surface (microscopie otique et microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE)), des mesures d'irradiance UV et des analyses permettant de localiser le TiO_2 à la surface de l'échantillon (Raman et MEB-EDX).

L'influence de différents paramètres tels que la structure textile, la méthode de dépôt, les caractéristiques d'irradiation, les débits molaires sur la dégradation de deux composés organiques volatiles, le formaldéhyde et le toluène, a été étudiée et corrélée aux propriétés physicochimiques du matériau.

Mots clés : Air intérieur, Oxydation photocatalytique, Composés organiques volatils, Textile, Fibre optique

Title: Lighted textile with optical fibres for a photocatalytic application in gas phase

Abstract

The indoor air pollution is a major challenge for human health. To reduce the concentrations of pollutants in confined area, our study is based on the design and testing of a new innovative photocatalytic media composed of textile which is lighted with microstructured optical fibres.

The textile becomes photocatalytic after the coating of TiO_2 with different methods. The optical fibers have then two fundamental roles: first to be the catalyst support and secondly to be the light transmission support from the source into the photocatalytic bed. The meeting of the three constituents of photocatalysis (UV photons, catalyst and pollutants) is then enhanced by the use of this type of sample.

The structural and optical properties of this new material were characterized by surface analysis (optical microscopy and electronic secondary electron microscopy (ESEM)), with measurements of UV irradiance and methods to determinate the location of the TiO_2 on the sample surface (Raman spectroscopy and EDX-SEM).

The influence of different parameters such as textile structure, coating method, irradiation characteristics, molar flow on the degradation of two volatile organic compounds, formaldehyde and toluene, was studied and correlated to the physical-chemical properties of the material.

Key words: Indoor air, Photocatalytic Oxidation, Volatile Organic Compounds, Textile, Optical fibers