



HAL
open science

**CARACTERISATIONS DES PROPRIETES
PHOTOCATALYTIQUES DES VERRES
AUTONETTOYANTS – CORRELATION ENTRE
PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET
ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE**

L. Peruchon

► **To cite this version:**

L. Peruchon. CARACTERISATIONS DES PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES DES VERRES AUTONETTOYANTS – CORRELATION ENTRE PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT: . tel-00453175

HAL Id: tel-00453175

<https://theses.hal.science/tel-00453175>

Submitted on 4 Feb 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE
présentée
devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD – LYON 1
pour l'obtention
du DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le 14 mars 2007

par

Laure PERUCHON

**CARACTERISATIONS DES PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES
DES VERRES AUTONETTOYANTS – CORRELATION ENTRE
PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ET ACTIVITE
PHOTOCATALYTIQUE**

Directrice de thèse : Chantal GUILLARD

JURY :	Mr Rudi CLOOTS	PR	Rapporteur
	Mme Agnès GIRARD-EGROT	MC	
	Mme Chantal GUILLARD	DR	Directrice de thèse
	Mr Didier LEONARD	PR	
	Mr Eric PUZENAT	CR	
	Mr Orfan ZAHRAA	MC	Rapporteur
	Mr Philippe ESPIARD		Membre invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

Vice-Président du Conseil Scientifique

Vice-Président du Conseil d'Administration

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. COLLET

M. le Professeur J.F. MORNEX

M. le Professeur R. GARRONE

M. le Professeur G. ANNAT

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

Directeur : M. O. ROBIN

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR STAPS

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

IUT A

IUT B

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

Directeur : M. le Professeur H. PINON

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

Directeur : M. le Professeur M. EGEA

Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT

Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

AVANT PROPOS

Cette étude a été réalisée au Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (LACE - UMR UCBL/CNRS 5634 - Villeurbanne), qui a fusionné avec l'Institut de Recherche en Catalyse (IRC - UPR 5401 - Villeurbanne) pour donner naissance à IRCELYON (UMR UCBL/CNRS 5256 - Université LYON 1) le 1^{er} janvier 2007.

Ce travail est soutenu par l'Union Européenne à travers le **projet « Self-Cleaning Glass »** NMP3-CT-2003-505952.

Je tiens à remercier Mr Jean-Marie HERRMANN, directeur de l'ancien LACE, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, ainsi que Mme Chantal GUILLARD pour avoir dirigé mon travail de recherche et Mr Eric PUZENAT pour avoir co-encadré et suivi mon travail de thèse.

Je remercie très sincèrement Mr Rudi CLOOTS, Professeur à l'Université de Liège (Belgique) et Mr Orfan ZAHRAA, Maître de conférence à l'ENSIC - INPL de Nancy, qui ont accepté d'être rapporteur de ce travail de thèse.

Je remercie vivement Mr Didier LEONARD, Professeur à l'Université Lyon 1, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse et pour son aide lors des expériences plasma.

Je tiens à remercier Mme Léthicia GUENEAU de m'avoir accueillie à Saint Gobain Recherche (Aubervilliers) pour un stage en juin 2004, ainsi que Mme Carole Gentilhomme pour avoir encadré ce stage.

Je remercie les différents laboratoires qui m'ont accueillie et permis d'utiliser leur matériel pour réaliser les expériences de spin-coating : LMI - UMR UCBL/CNRS 5615 et LMPB - UMR UCBL/CNRS 5627 - ISTIL à Villeurbanne.

Je remercie particulièrement Mme Agnès GIRARD-EGROT (LGEB/ICBMS - UMR UCBL/CNRS 5246 - CPE) qui m'a enseignée la technique de Langmuir-Blodgett et encadrée lors des expériences et de la rédaction de mon premier article.

Mes remerciements s'adressent à tous mes collègues du troisième étage du bâtiment Raulin, mais aussi à ceux du quatrième, du premier, du cinquième (même si ce n'est pas le LACE !) :

Dans le désordre,

Jana Drbohlavova, Carlos Youssef, Hoai Thu Bui, Antoine Lair, Marcello Brigante, Pierre Conchon, Marion Carrier, Thibaut Le Loarer, Pierre-Jean Debouttière, Christian Duchamp, Christine Delbecque, Salim Derrouiche, Marième Ndour,

Et plus particulièrement à mes collègues de bureau Frédéric Thévenet et Raphaël Huchon,

Mais aussi à tous ceux que j'oublie ...

*A mes amis, ma famille, mes parents et ma sœur Sandrine... **MERCI !***

SOMMAIRE

INTRODUCTION	13
CHAPITRE 1	17
1. LES VITRAGES.....	19
1.1. GENERALITES SUR LES VITRAGES	19
1.2. LES VITRAGES EXPOSES AUX AGRESSIONS DU MILIEU EXTERIEUR.....	20
1.2.1. <i>Nature des salissures des vitres</i>	20
1.2.2. <i>Taille des particules</i>	23
1.2.3. <i>Les polluants</i>	24
a) Deux grandes familles de polluants.....	24
b) Sources des polluants	25
1.3. CHOIX DES POLLUANTS POUR NOTRE ETUDE.....	27
1.3.1. <i>Les acides gras</i>	27
1.3.2. <i>Les alcanes</i>	28
1.3.3. <i>Les hydrocarbures aromatiques polycycliques</i>	29
a) Sources des HAP et dispersion dans l'environnement	29
b) Toxicité	32
1.4. ALTERATIONS ET SALISSURES DES VITRAGES.....	33
1.5. VITRAGES POUR LUTTER CONTRE LES ALTERATIONS ET SALISSURES	34
1.6. OBJECTIFS INDUSTRIELS	34
2. LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE	36
2.1. PRINCIPE.....	36
2.2. PHOTOCATALYSEUR TiO ₂	38
2.3. UTILISATION DU TiO ₂ SUPPORTE.....	39
3. LA SUPERHYDROPHILIE.....	40
3.1. TENSION INTERFACIALE SOLIDE/LIQUIDE.....	41
3.2. ANGLE DE CONTACT : EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE (CONDITIONS DE YOUNG).....	41
3.2.1. <i>Mouillage partiel</i>	41
3.2.2. <i>Mouillage parfait</i>	42
4. LE RAYONNEMENT UV	43
5. BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AUX VERRES AUTONETTOYANTS	45
5.1. LISTE DES POLLUANTS SIMPLES TESTES SUR LES MATERIAUX AUTONETTOYANTS	47
5.2. METHODES DE DEPOSITION DES POLLUANTS SUR LES MATERIAUX AUTONETTOYANTS	48
5.3. SYSTEME D'IRRADIATION	48
5.4. TYPES DE REACTIONS.....	49
5.5. TYPES D'ANALYSES	50
5.6. PARAMETRES ETUDIES	51
5.7. CONCLUSION	52
Références bibliographiques du chapitre 1	54

CHAPITRE 2	61
1. PRODUITS CHIMIQUES.....	63
1.1. REACTIFS ET SOLVANTS	63
1.2. DETERGENTS	63
1.2.1. RBS 25.....	63
1.2.2. Gigapur 05.....	64
2. POLLUANTS ET CONTAMINANTS ETUDIES.....	64
2.1. POLLUANTS ETUDIES EN PHASE ADSORBEE	64
2.1.1. Famille des acides gras.....	64
2.1.2. Famille des alcanes.....	65
2.1.3. Famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques	66
2.1.4. Contaminant minéral : le sulfate.....	67
2.1.5. Polymère à base d'acide polyacrylique.....	67
2.2. POLLUANTS ETUDIES EN PHASE AQUEUSE	68
2.2.1. Acide malique.....	68
2.2.2. Bleu de méthylène.....	68
2.3. POLLUANT ETUDIE EN PHASE GAZEUSE : ACETYLENE.....	69
3. VERRES AUTONETTOYANTS.....	70
4. PRETRAITEMENT DU SUBSTRAT	72
4.1. NETTOYAGE AU SAVON OU AU DETERGENT	72
4.2. TRAITEMENT UV	73
4.3. TRAITEMENT UV-C / OZONE.....	74
4.4. PLASMA	75
5. PREPARATION DES POLLUANTS ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	77
5.1. METHODES DE DEPOT DES POLLUANTS ETUDIES EN PHASE ADSORBEE.....	77
5.1.1. Dépôt par spin-coating.....	77
5.1.2. Dépôt par la technique de Langmuir-Blodgett.....	78
5.2. POLLUANTS EN PHASE AQUEUSE	80
5.3. POLLUANT EN PHASE GAZEUSE	81
6. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	81
6.1. PHOTOREACTEURS.....	81
6.2. SYSTEME D'IRRADIATION	84
7. ANALYSES.....	85
7.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER	85
7.1.1. Principe.....	85
7.1.2. Protocole.....	86
7.2. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE HAUTE PRESSION	87
7.3. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	88
7.4. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV - VISIBLE	89
7.4.1. Principe.....	89
7.4.2. Protocole.....	91
7.5. MESURES DE L'ANGLE DE CONTACT	94
Références bibliographiques du chapitre 2	95

CHAPITRE 3	97
1. ESTIMATION DE L'ÉPAISSEUR D'UNE COUCHE D'ACIDE STÉARIQUE	99
1.1. DEPOTS PAR LA TECHNIQUE DE LANGMUIR-BLODGETT	99
1.2. ESTIMATION DE L'ÉPAISSEUR D'APRÈS LA RÉPONSE FTIR.....	101
1.3. CORRELATION ENTRE LA VITESSE DE DÉGRADATION D'UNE COUCHE D'AS DÉPOSÉE SOIT PAR LA TECHNIQUE DE LANGMUIR-BLODGETT SOIT PAR SPIN-COATING	103
2. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE POLLUANTE SUR L'ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE DU VERRE AUTONETTOYANT	105
2.1. PARAMÈTRES POUR MODIFIER L'ÉPAISSEUR DU DÉPÔT	105
2.1.1. Concentration de la solution d'acide stéarique.....	105
2.1.2. Paramètres du spin-coating	106
2.2. DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE DIVERSES ÉPAISSEURS DU DÉPÔT	107
3. INFLUENCE DU PRÉTRAITEMENT DU VERRE AUTONETTOYANT.....	108
3.1. PRÉSENTATION DES MÉTHODES DE PRÉTRAITEMENT.....	108
3.1.1. Nettoyage chimique	108
3.1.2. Activation de la couche TiO_2 du verre autonettoyant.....	108
a) Irradiation UV	108
b) Irradiation UV-C / ozone	108
c) Plasma.....	109
3.2. INFLUENCE DU PRÉTRAITEMENT SUR LA QUANTITÉ D'ACIDE STÉARIQUE DÉPOSÉE	109
3.3. INFLUENCE DU PRÉTRAITEMENT SUR L'ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE	111
3.3.1. Influence de la nature de l'agent nettoyant et de la durée de l'irradiation UV	112
3.3.2. Influence de la puissance du flux irradiant et de sa nature - Comparaison avec un traitement plasma	113
3.4. INFLUENCE DU PRÉTRAITEMENT SUR LA MOUILLABILITÉ DE LA SURFACE.....	116
3.5. RELATION ENTRE L'ACTIVITÉ PHOTOCATALYTIQUE ET LA MOUILLABILITÉ	117
3.6. ÉTUDE DU VIEILLISSEMENT DES ÉCHANTILLONS APRÈS PRÉTRAITEMENT	119
3.6.1. Effet du vieillissement sur l'épaisseur du dépôt et/ou la mouillabilité.....	119
a) Verre prétraité avec la lampe UV Philips HPK 125W	119
b) Verre prétraité avec la lampe UV Heraeus NNQ	121
3.6.2. Effet du vieillissement sur l'efficacité photocatalytique	122
3.7. DISCUSSION ET PROTOCOLE ADOPTÉ POUR LE PRÉTRAITEMENT	123
4. CONTRÔLE DE LA MESURE DE L'INTENSITÉ DU FLUX UV	124
<i>Références bibliographiques du chapitre 3</i>	<i>127</i>

CHAPITRE 4	129
1. TESTS DE DEGRADATION POUR L'ETUDE DES DIFFERENTS PARAMETRES	131
2. CHOIX DE LA METHODE D'INTEGRATION POUR LE TEST DU BLEU DE METHYLENE	131
3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE / HUMIDITE.....	133
3.1. TEST EN PHASE ADSORBEE.....	133
3.2. TEST EN PHASE GAZEUSE	139
4. INFLUENCE DE LA GAMME DE LONGUEUR D'ONDE D'IRRADIATION.....	140
4.1. CARACTERISATION OPTIQUE DES VERRES AUTONETTOYANTS.....	140
4.2. TEST EN PHASE ADSORBEE.....	143
4.3. TESTS EN PHASE AQUEUSE	147
4.3.1. <i>Test de l'acide malique.....</i>	<i>147</i>
4.3.2. <i>Test du bleu de méthylène</i>	<i>150</i>
4.4. RESUME DES EFFICACITES PHOTOCATALYTIQUES DES VERRES AUTONETTOYANTS EN PHASE ADSORBEE, GAZEUSE ET AQUEUSE	152
5. INFLUENCE DE L'INTENSITE D'IRRADIATION UV	154
6. INFLUENCE DE LA PRESENCE DE SEL	155
7. IMPACT DU VIEILLISSEMENT DE BIOCLEAN EN CHAMBRE CLIMATIQUE	157
7.1. TEST EN PHASE ADSORBEE.....	157
7.2. TEST EN PHASE AQUEUSE AVEC LE BLEU DE METHYLENE.....	158
8. CONCLUSION	159
<i>Références bibliographiques du chapitre 4</i>	<i>161</i>

CHAPITRE 5	163
1. INTRODUCTION	165
2. FAMILLE DES ACIDES GRAS.....	165
2.1. ESTIMATION DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE D'ACIDE GRAS DÉPOSÉE.....	166
2.2. EFFICACITÉ PHOTOCATALYTIQUE DES VERRES AUTONETTOYANTS	169
3. FAMILLE DES ALCANES.....	171
3.1. ESTIMATION DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE D'ALCANE DÉPOSÉE.....	173
3.2. EFFICACITÉ PHOTOCATALYTIQUE DES VERRES AUTONETTOYANTS	173
4. FAMILLE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES	175
4.1. PROTOCOLE D'ANALYSE DES HAP.....	176
4.2. EFFICACITÉ PHOTOCATALYTIQUE DU VERRE AUTONETTOYANT ACTIV.....	176
5. CORRELATION ENTRE LA NATURE DU POLLUANT ET L'EFFICACITÉ PHOTOCATALYTIQUE.....	178
6. POLYMERE A BASE D'ACIDE POLYACRYLIQUE.....	179
6.1. VIEILLISSEMENT DU PAA SUR PLANILUX	180
6.2. PHOTOCHEMIE DU PAA	182
6.3. DÉGRADATION DU PAA AU CONTACT D'ACTIV	183
7. CONCLUSION	184
<i>Références bibliographiques du chapitre 5</i>	<i>186</i>
 CONCLUSIONS GÉNÉRALES	 187
 <i>Références bibliographiques</i>	 <i>193</i>
 ANNEXES	 205
Annexe 1 : Standard method for testing decomposition performance of photocatalyst products	207
Annexe 2 : Taux d'humidité en fonction de la température	215
 LISTE DES ABREVIATIONS.....	 217

INTRODUCTION

1. Objectifs du projet

Le verre est un matériau largement utilisé, spécialement dans la construction. Par exemple, le marché européen des vitrages pour fenêtres a atteint un nombre de vitres vendues pour l'année 2001 de 75997 millions, soit 17698 millions d'euros. De nos jours, le verre est intégré à l'architecture moderne : dans certains cas, il représente la totalité de la surface des façades. Cette explosion dans l'utilisation du verre pose de réels problèmes de maintenance. Ceci est principalement dû, non pas à la fragilité du produit, mais à l'environnement urbain lui-même qui comporte de nombreux contaminants interagissant avec le verre. Cette pollution est à l'origine des salissures des vitrages. Classiquement, les vitres sont nettoyées manuellement de façon régulière, mais cela est fastidieux et onéreux.

Depuis quelques années, les grandes industries du verre ont porté leur attention sur la capacité d'une fine couche de dioxyde de titane, déposée à la surface du verre, à éliminer dans certaines conditions des polluants présents sur les vitres. Les verres recouverts de TiO_2 sont appelés verres autonettoyants.

Les vitrages autonettoyants photocatalytiques ont été lancés sur le marché européen depuis 2001. Les deux leaders européens de l'industrie du verre Saint Gobain (France) et Pilkington (Grande Bretagne) proposent d'ores et déjà leur produit autonettoyant sous les marques respectives de **SGG Bioclean** et **Activ**.

Dans le cadre du projet européen « Self-Cleaning Glass » (6^{ème} PCRD), plusieurs laboratoires européens dont IRCELYON (anciennement le LACE - Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement) collaborent avec ces deux grands groupes industriels afin d'étudier les propriétés de surface de ces vitrages. Leur fonction autonettoyante repose sur la propriété photocatalytique d'une fine couche submicronique, transparente de nanoparticules de TiO_2 , déposée à la surface du verre. Sous rayonnement UV (solaire), TiO_2 génère des paires électron-trou qui vont produire, en présence d'oxygène et d'eau contenus dans l'atmosphère, des radicaux libres (OH^\bullet , O_2^\bullet , ...). Ainsi, ces espèces sont capables d'éliminer les salissures organiques adsorbées à la surface du verre par oxydation lente à température ambiante. De plus, la photogénération de ces radicaux induit un phénomène de « superhydrophilie » à la surface de la couche de TiO_2 , qui participe à la propriété autonettoyante des verres en présence d'eau (pluie).

L'objectif du projet est de définir un test certifié pour évaluer les propriétés autonettoyantes des couches de TiO_2 . Dans ce cadre, notre travail consiste à mieux

comprendre les phénomènes d'interaction entre la fine couche de TiO₂ et les salissures réelles, ainsi que les mécanismes physico-chimiques photocatalytiques impliqués.

2. Présentation du travail effectué

Ce travail est décrit dans les cinq chapitres suivants :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui présentera (i) les vitrages, (ii) l'aérosol atmosphérique, (iii) les polluants responsables de la salissure des vitres et (iiii) le principe de la photocatalyse qui est à la base du procédé "autonettoyant" et dans une moindre mesure de la propriété superhydrophile, associé aux types de rayonnement. Les vitrages pour lutter contre les salissures utilisent la photocatalyse hétérogène. Cette technologie est décrite également dans le chapitre 1, ainsi que le rayonnement UV nécessaire à son application.

Le second chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales employées pour la réalisation de ce travail.

Le chapitre 3 décrit les études préliminaires réalisées pour déterminer l'épaisseur de la couche polluante déposée à la surface du substrat et pour mettre au point le test de laboratoire adapté aux verres autonettoyants.

Le chapitre 4 détaille l'influence sur l'efficacité photocatalytique des verres autonettoyants de différents paramètres, tels que la température, la gamme de longueurs d'onde et l'intensité du flux lumineux, ainsi que la présence de sels minéraux. Des tests de résistance de la couche au vieillissement climatique artificiel ont été réalisés afin d'évaluer leur effet sur l'activité photocatalytique des SCG.

Le chapitre 5 présente l'étude de la dégradation photocatalytique de différentes familles de polluants responsables des salissures des vitrages, ainsi que d'un polymère mis au point pour améliorer la performance des verres autonettoyants.

CHAPITRE 1

PRESENTATION DU SUJET

1. LES VITRAGES.....	19
1.1. GENERALITES SUR LES VITRAGES	19
1.2. LES VITRAGES EXPOSES AUX AGRESSIONS DU MILIEU EXTERIEUR	20
1.2.1. <i>Nature des salissures des vitres</i>	20
1.2.2. <i>Taille des particules</i>	23
1.2.3. <i>Les polluants</i>	24
a) Deux grandes familles de polluants	24
b) Sources des polluants.....	25
1.3. CHOIX DES POLLUANTS POUR NOTRE ETUDE.....	27
1.3.1. <i>Les acides gras</i>	27
1.3.2. <i>Les alcanes</i>	28
1.3.3. <i>Les hydrocarbures aromatiques polycycliques</i>	29
a) Sources des HAP et dispersion dans l'environnement	29
b) Toxicité.....	32
1.4. ALTERATIONS ET SALISSURES DES VITRAGES	33
1.5. VITRAGES POUR LUTTER CONTRE LES ALTERATIONS ET SALISSURES	34
1.6. OBJECTIFS INDUSTRIELS	34
2. LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE	36
2.1. PRINCIPE.....	36
2.2. PHOTOCATALYSEUR TiO ₂	38
2.3. UTILISATION DU TiO ₂ SUPPORTE	39
3. LA SUPERHYDROPHILIE.....	40
3.1. TENSION INTERFACIALE SOLIDE/LIQUIDE.....	41
3.2. ANGLE DE CONTACT : EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE (CONDITIONS DE YOUNG)	41
3.2.1. <i>Mouillage partiel</i>	41
3.2.2. <i>Mouillage parfait</i>	42
4. LE RAYONNEMENT UV.....	43
5. BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AUX VERRES AUTONETTOYANTS.....	45
5.1. LISTE DES POLLUANTS SIMPLES TESTES SUR LES MATERIAUX AUTONETTOYANTS	47
5.2. METHODES DE DEPOSITION DES POLLUANTS SUR LES MATERIAUX AUTONETTOYANTS	48
5.3. SYSTEME D'IRRADIATION	48
5.4. TYPES DE REACTIONS.....	49
5.5. TYPES D'ANALYSES	50
5.6. PARAMETRES ETUDIES	51
5.7. CONCLUSION	52
Références bibliographiques du chapitre 1	54

1. Les vitrages

1.1. Généralités sur les vitrages

Le verre par définition est un matériau dur, fragile (cassant) et transparent, mais aussi du point de vue chimique amorphe (c'est-à-dire non cristallin). Le verre est une matière fabriquée à partir d'un mélange de sable, de soude et de chaux chauffé à une température élevée pour le faire fondre, le rendre liquide afin de pouvoir le manipuler. La présence et la nature d'autres composants a un impact notable sur le produit final obtenu et ses propriétés tant physiques que chimiques.

Les verres les plus courants sont :

- ♦ le **verre sodocalcique** (71% SiO_2 , 14% Na_2O , 10% CaO et 5% autres) : verres plats et creux ; bouteilles, vitrages bâtiment, transport, décoration...
- ♦ le **verre borosilicate** (80% SiO_2 , 13% B_2O_3 et autres), tel que le Pyrex : verrerie de laboratoire, verrerie culinaire, isolation (fibres de verre)...
- ♦ le **verre de silice** (96% SiO_2 et autres) : tube de lampe à halogène, éléments d'optiques et miroirs de télescope...
- ♦ le **verre céramique** (75% SiO_2 , 15% Al_2O_3 , 3% Li_2O_3 et autres) : verrerie culinaire résistante au feu (table de cuisson), protection incendie...
- ♦ les **verres au plomb** (62% SiO_2 , 21% PbO , 7% KOH) : cristal (plomb $\geq 24\%$), téléviseur, protection rayons X (plomb $\geq 60\%$)...

Le verre a différentes applications tels que l'optique (lentille, verre de lunette), la chimie et l'agroalimentaire (bécher, bouteille...), ainsi que le bâtiment. Utilisé en tant que matériau de construction, le verre doit répondre à certaines propriétés : physique (résistance), chimique (inertie chimique) et optique (transparence).

Le vitrage exposé au rayonnement solaire absorbe, réfléchit et transmet la lumière incidente. Le facteur de transmission varie d'une longueur d'onde à l'autre. Ainsi dans les domaines de l'ultraviolet et de l'infrarouge, l'absorption est très importante ; au contraire dans le domaine où se situe le spectre visible, le verre n'absorbe pas. Aussi le vitrage est **transparent** dans le domaine de longueur d'onde compris entre 400 et 800 nm. Les propriétés optiques dépendent de la couleur, de l'épaisseur et de la nature de la couche éventuelle du vitrage.

La fonction des vitrages dans le bâtiment est de créer des ouvertures afin de laisser rentrer la lumière (éclairage naturel) et d'avoir une vision sur l'extérieur, tout en protégeant de certaines nuisances : acoustique, thermique...

Les vitrages ont donc une face qui donne sur l'intérieur de l'habitat et une autre qui est en contact avec le milieu extérieur. Cette dernière est exposée à toutes sortes d'agressions, dont la pluie et la pollution atmosphérique responsables des salissures.

1.2. Les vitrages exposés aux agressions du milieu extérieur

1.2.1. Nature des salissures des vitres

L'aérosol atmosphérique est la principale cause de salissure des vitrages. Les aérosols sont formés de particules solides ou liquides de dimension inférieure à 100 micromètres. La définition donnée en chimie est : « un **aérosol** est un ensemble de particules très fines, solides ou liquides, en suspension dans un milieu gazeux » (dictionnaire Wikipédia).

Environ trois milliards de tonnes de particules sont rejetées chaque année dans l'atmosphère par des processus naturels (érosion des sols, éruptions volcaniques, embruns océaniques...) ou par les activités humaines (activité industrielle, circulation automobile, feux...). Ces aérosols résident en moyenne une semaine dans la troposphère. Durant cette période, ils absorbent ou diffusent une partie des rayonnements solaires et ils interviennent également dans la formation des nuages. De part leur petite taille, ces particules sont soumises à un transport atmosphérique à longue distance (plusieurs milliers de kilomètres).

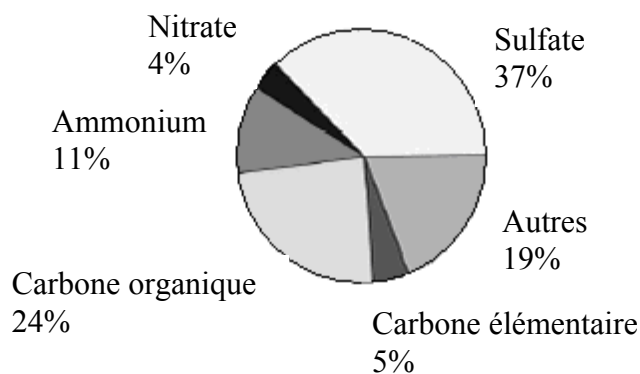
D'après le groupe de Lefèvre (2002)^{1, 2}, on distingue cinq catégories de salissures d'origine géochimique différente:

- **Marin** (< 1%) : cristaux de sels (85% NaCl) formés par évaporation des gouttelettes d'eau et transportés par le vent océanique,
- **Continental** (< 19%) : silicates, carbonates issus de l'érosion de la surface de la terre, du volcanisme, des feux de brousse, souvent avec des traces de soufre (interaction avec polluants atmosphériques),
- **Anthropique** (> 49%) : particules issues d'activités humaines et strictement liées à la pollution. Trois sous-catégories sont observées :

- Particules riches en S : sulfate associé à différents cations provenant de pluie acide ou du chauffage des moteurs. Les cristaux de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sont les plus abondants, particulièrement parmi les grosses particules. Le sulfate d'ammonium et quelques rares minéraux (thénardite Na_2SO_4 , mirabilite, polyhalite) sont aussi présents.
- Particules carbonées : essentiellement des suies émises durant les processus de combustion. Elles sont sphériques et de l'ordre de grandeur du nanomètre.
- Particules riches en métal : fragments contenant différents éléments tels que Ti, Fe, Cu, Zn, Pb, Al.
- **Biogénique** (< 7%) : formes vivantes microscopiques (bactéries, acariens, moisissures...), graines aigrettées, pollen (de 30 à 40 μm), fibres végétales (plantes, champignons...) ou animales, spores, résines. Ces particules sont riches en C, souvent en K, Cl, et comportent quelques traces de S.
- **Indéterminé** : particules de morphologie non typique et de composition élémentaire très compliquée.

Il faut noter cependant que la nature des salissures est très variable selon les zones d'exposition, la localisation géographique et les phénomènes climatologiques (événement saharien). Ainsi en ville, la composition des particules atmosphériques sera beaucoup plus complexe en raison des activités industrielles et du trafic routier, tandis qu'en bord de mer on trouvera majoritairement du chlorure de sodium.

Les particules grossières les plus abondantes sont d'origine anthropique (riches en S, C et métal), mais aussi terrestre (exemple **Figure 1a**) et biogénique, tandis que toutes les particules fines (99% du dépôt) sont d'origine anthropique. Ces dernières sont essentiellement des suies carbonées et un peu de sulfates (sulfate d'ammonium ou calcium, 12% du total des particules fines)². Un exemple de la composition d'un l'aérosol atmosphérique, selon la localisation géographique, est représenté **Figure 1b**.



Composition typique (en masse) d'un aérosol continental, adaptée de Heintzenberg (1989)

Figure 1a : Composition typique d'un aérosol continental (Jacob *et al.* 2000)³

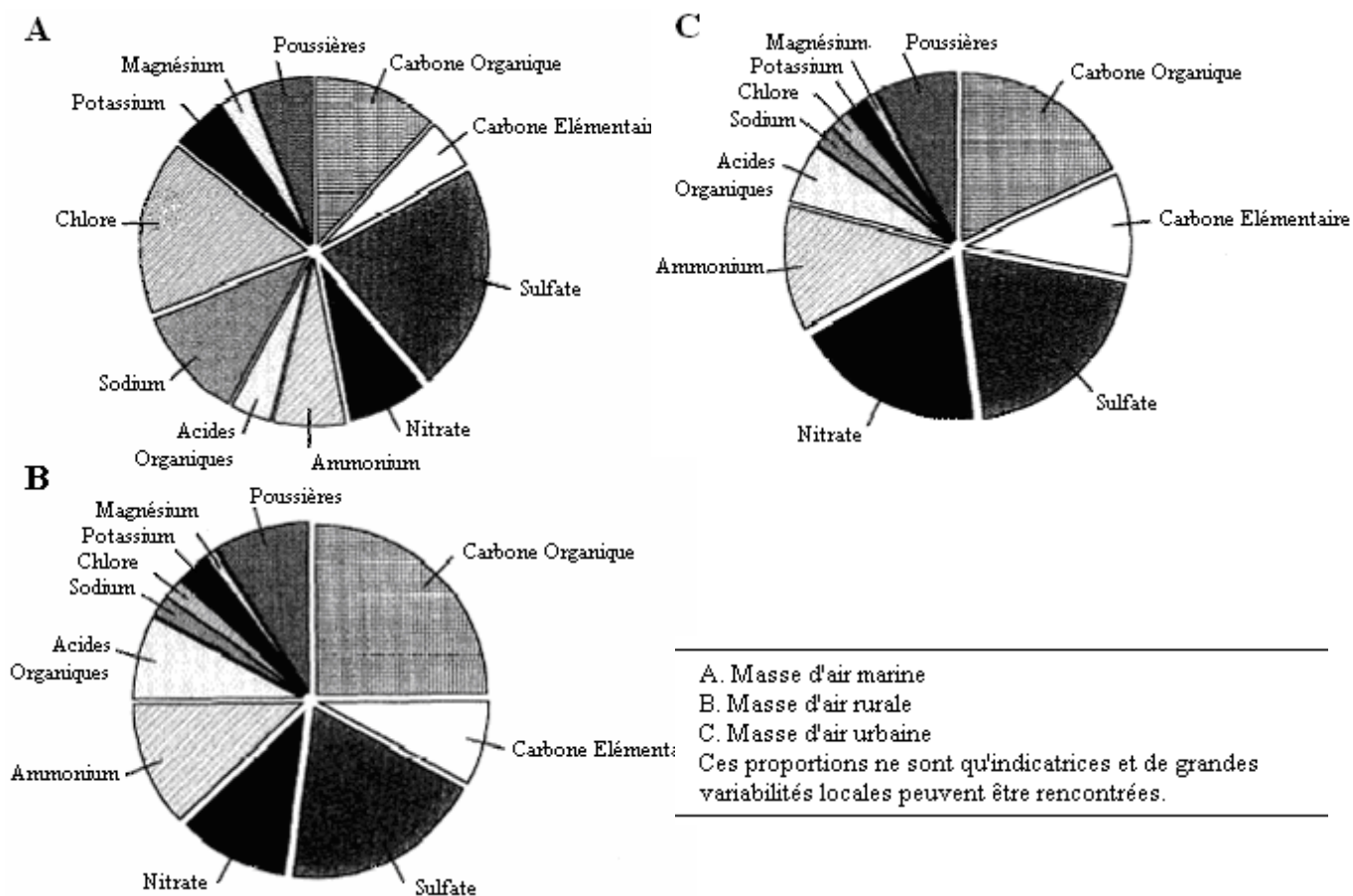


Figure 1b : Composition de l'aérosol atmosphérique de masses d'air (Laj *et al.* 2003)⁴

1.2.2. Taille des particules

Les particules atmosphériques peuvent avoir des densités, des formes, des dimensions et des compositions très hétérogènes qui dépendent des variations climatiques, de l'atmosphère environnante et de leur origine. Elles sont principalement caractérisées par leur diamètre, variant de 0,02 μm à 100 μm (**Figure 2**).

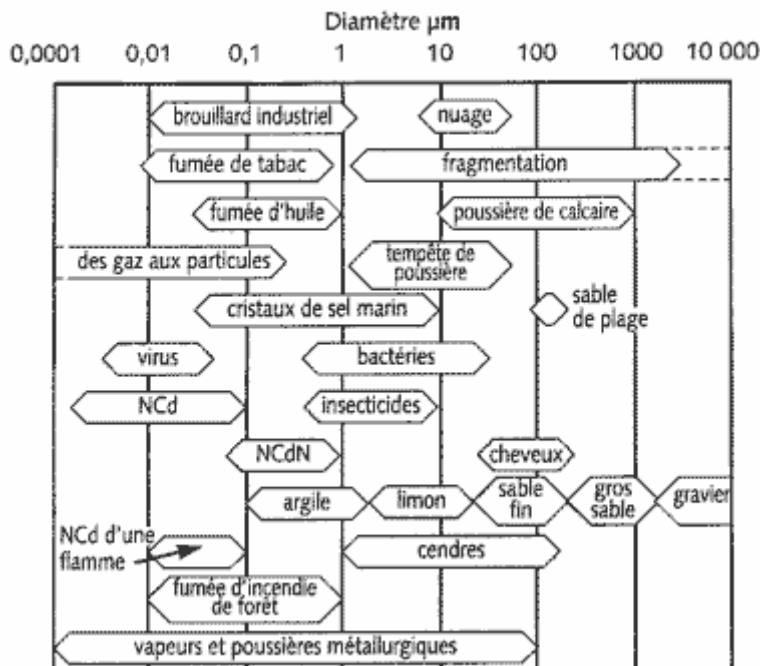


Figure 2 : Diamètres des différentes particules composant la salissure du verre en fonction de leurs sources émettrices (SCHAEFER, DAY, 1997)⁵ Ndc = Noyaux de Condensation, NCdN = Noyaux de condensation des nuages

Les particules sont classées selon leur taille (effet sur la santé humaine) dans trois catégories :

1) **Les grosses particules**, d'un diamètre supérieur à 10 micromètres, d'origine anthropique (riche en S, C et métal), continental et biogénique, sont arrêtées par les moyens de défense naturels de l'organisme ;

2) **Les PM10**, particules dont le diamètre est compris entre 10 et 2,5 micromètres ;

3) **Les PM2.5**, particules dont le diamètre est inférieur à 2,5 micromètres ;

Les particules de ces deux dernières catégories pénètrent dans l'appareil respiratoire (Harrison *et al.* 1999)^{6, 7}. Elles sont d'origine anthropique (suie et sulfate) et sont les plus abondantes en nombre.

Les particules vont se déposer sur la face externe des vitres selon deux processus. Le **dépôt par voie sèche** (Pesava *et al.* 1999)⁸ consiste en un dépôt des particules transportées par les courants d'air (**vent**). La vitesse de déposition dépend de la taille des particules, de l'orientation de la surface et de la direction du vent.

Le **dépôt par voie humide** se fait avec la **pluie** ou le **brouillard** : la formation des gouttes d'eau des nuages se fait par condensation de la vapeur d'eau à la surface des particules atmosphériques qui jouent le rôle de noyau de condensation. Les gouttes d'eau grossissent par incorporation de plus petites gouttes et adsorption de gaz de l'atmosphère. Seules les plus grosses gouttes vont entrer en collision avec la surface sous la force du vent et transférer non seulement l'eau, mais aussi les contaminants dissous (Del Monte *et al.* 1997)⁹. D'après Capel *et al.* (1991)¹⁰, les gouttes d'eau contiennent des composés identifiés dans l'aérosol atmosphérique à des concentrations parfois supérieures à leur solubilité dans l'eau, grâce à la présence des particules (association avec la matière organique). Les principaux composés que l'on trouve dans le brouillard sont de type organique hydrophobe : n-alcane (C₁₉-C₃₅), HAP (dont fluoranthène et pyrène¹¹), PCB (biphényle polychloré)¹⁰.

1.2.3. Les polluants

a) Deux grandes familles de polluants

Les principaux polluants atmosphériques se classent dans deux grandes familles bien distinctes : les polluants primaires et les polluants secondaires.

Les **polluants primaires** sont directement issus des sources de pollution, qu'elles soient d'origine industrielle ou automobile¹². On y trouve des gaz tels que :

- ♦ oxydes de carbone : CO, CO₂
- ♦ oxydes de soufre : SO₂
- ♦ oxydes d'azote : NO, NO₂
- ♦ composés organiques volatils (COV) : benzène, toluène, éthylbenzène, o-xylène
- ♦ particules contenant ou non des composés métalliques (plomb, mercure, cadmium, arsenic, nickel ...) ou organiques

Ces polluants primaires peuvent se transformer dans la basse atmosphère, sous l'action des rayons solaires et de la chaleur, en polluants dits secondaires tels que l'ozone et autres

polluants produit photochimiquement (les PAN ou nitrates de peroxyacétyle, aldéhydes, cétones, etc.)¹³⁻¹⁶. Ces composés constituent le "smog" photochimique qui limite la visibilité dans l'atmosphère. Le smog est une brume jaunâtre qui stagne parfois au-dessus des grandes villes comme Paris ou Los Angeles (Blumenthal *et al.* 1978)¹⁷. Il est associé à plusieurs effets néfastes pour la santé et pour l'environnement. Par exemple, l'ozone (O₃) résulte de la transformation chimique de l'oxygène au contact d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures, en présence de rayonnement ultra-violet solaire et d'une température élevée^{18,19}.

La formation des **polluants secondaires** nécessite plus de temps durant lequel les masses d'air se déplacent ; cela explique pourquoi les polluants secondaires peuvent être rencontrés loin des centres urbains contrairement aux polluants primaires²⁰. La couronne rurale autour de la région parisienne, lorsqu'elle se trouve sous le vent de l'agglomération, n'est pas épargnée par la pollution en ozone. Bien au contraire, on y observe des niveaux bien plus élevés qu'au centre de Paris.

b) Sources des polluants

Une étude systématique sur les sources potentielles d'aérosol urbain (composés organiques) a été menée par W.F. Rogge *et al.*²¹⁻²⁸ dans la région de Los Angeles :

- ♦ Automobiles et poids lourds :

Émissions de matières particulaires fines, dont carbone organique.

Composés organiques : alcanes, acides aliphatiques et benzoïques...

- ♦ Chaudières industrielles au fuel :

HAP et oxy-HAP (3,1 à 8,6% de la masse identifiée), acides alcanoïques (42-51,5%), acides aromatiques (6,7-25%), composés chlorés (5,8-16,4%).

- ♦ Préparation du bitume utilisé pour les toitures en terrasse :

n-alcanes (73% de la masse des composés identifiés), HAP et thia-arènes (8% de la masse identifiée et 0,57% de la masse totale émise).

- ♦ Poussières des routes :

Émissions de composés organiques : alcanes, acides alcanoïques et alcénoïques, stéranes, HAP, hopanes, résines ...

- ♦ Particules issues de l'abrasion des plantes :

Constituants organiques : alcanes (C₂₇-C₃₃), mono-, sesqui- et triterpènes ...

- ♦ Installations individuelles au gaz naturel :

Émissions de particules fines : HAP, oxy-HAP, aza- et thia-arènes (22,5% de la masse particulaire émise), alcanes, acides alcanoïques.

- ♦ Fumée de cigarettes :

Nicotine, iso- et antéiso-alcanes (C₂₉-C₃₄),

- ♦ Barbecues et cuisson des viandes :

Émissions comprenant 21% de particules carbonées : alcanes, acides aliphatiques et dicarboxyliques, furanes, lactones, HAP, stéroïdes...

Émissions d'acide palmitique, stéarique, oléique.

Un inventaire des émissions sur l'Ile-de-France produit par Airparif²⁹ pour l'année civile 2000 est présenté **Figure 3**.

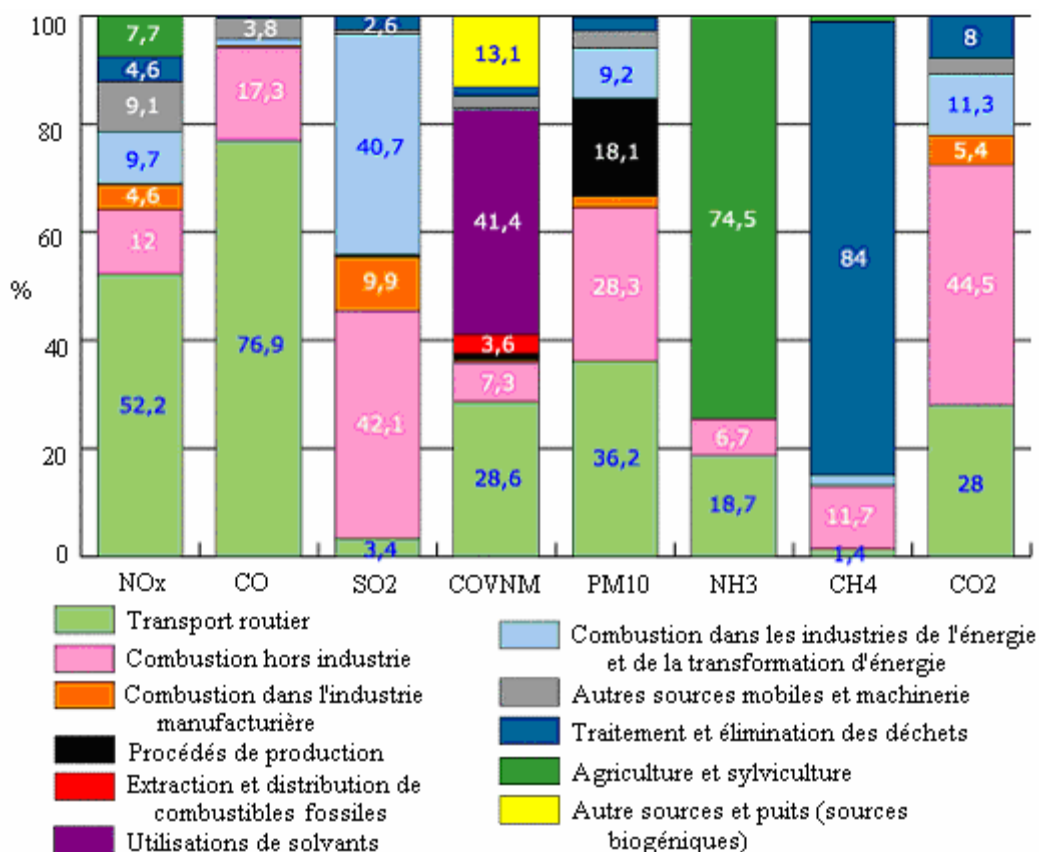


Figure 3 : Contribution en % des différents secteurs d'activités aux émissions de polluants en Ile-de-France (estimations faites pour l'année 2000)³⁰

Cet inventaire porte sur les principaux polluants qui sont soumis à réglementation et/ou qui font l'objet d'une surveillance de la part des réseaux de mesure de la qualité de l'air, à savoir les oxydes d'azote (NOx), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de soufre (SO₂), les composés organiques volatils non méthaniques (COVNM), les particules de diamètre aérodynamique moyen inférieur à 10 µm (PM10) et l'ammoniac (NH₃) ainsi que sur deux gaz n'ayant pas d'effet direct sur la santé mais qui contribuent largement à l'effet de serre : le méthane (CH₄) et le dioxyde de carbone (CO₂).

Le transport routier apparaît comme le secteur principalement responsable des émissions de monoxyde de carbone, d'oxydes d'azote et de particules primaires, avec des contributions respectives de 76,9% (CO), 52,2% (NOx) et 36,2% (PM10). Il intervient par ailleurs en deuxième position (28,6%) derrière le secteur des utilisations industrielles, tertiaires et domestiques de solvants (41,4%) pour les émissions de COVNM. Pour les émissions de CO₂, c'est le secteur du chauffage résidentiel et tertiaire qui prédomine avec une contribution de 44,5%, les secteurs des transports n'intervenant qu'à hauteur de 28%. Les émissions de SO₂ sont largement dominées par les secteurs liés à la combustion avec des contributions équivalentes (40% environ) pour la combustion liée aux industries de l'énergie et la combustion hors industrie. Le transport routier est responsable de 3,4% des émissions franciliennes de SO₂. Les émissions d'ammoniac sont dominées par le secteur de l'agriculture (74,5%). Les émissions de méthane sont essentiellement le fait des rejets au niveau des décharges (secteur du traitement et de l'élimination des déchets, 84%).

1.3. Choix des polluants pour notre étude

Les polluants choisis pour la caractérisation des performances des verres autonettoyants doivent être représentatifs des salissures organiques présentes sur les vitrages.

1.3.1. Les acides gras

Les **acides gras** sont des polluants que l'on trouve à la surface des vitrages sous forme de graisses. La plupart des acides gras naturels ont un nombre pair d'atomes de carbone, parce qu'ils sont synthétisés à partir d'acétates à deux carbones. Dans l'industrie, les acides gras sont fabriqués par l'hydrolyse des liaisons ester de corps gras naturels (formés de triglycérides,

constitués de glycérol et de trois acides gras). On parle d'acide gras à longue chaîne pour une longueur de 14 à 22 carbones et à très longue chaîne s'il y a plus de 22 carbones. L'émission d'acide gras est principalement due aux activités microbiennes, mais aussi à la fumée de cuisson³¹.

Notre étude a d'abord porté sur une **molécule modèle simple: l'acide stéarique (AS)**, qui appartient à la famille des **acides gras** et plus particulièrement des acides monocarboxyliques saturés. Différents composés de cette même famille identifiés comme des constituants majeurs de l'aérosol organique atmosphérique³² ont été choisis afin d'évaluer l'impact de la longueur de chaîne hydrocarbonée sur l'efficacité photocatalytique des verres autonettoyants : l'acide caprique (C₁₀), l'acide laurique (C₁₂), l'acide myristique (C₁₄) et l'acide béhénique (C₂₂).

1.3.2. Les alcanes

Les alcanes (également appelés paraffine) sont des **hydrocarbures**. La distribution des alcanes les plus abondants dans l'atmosphère urbaine est présentée **Figure 4**.

Les alcanes sélectionnés pour notre étude sont les hydrocarbures en C₂₀ (eicosane), C₂₂ (n-docosane), C₂₄ (tétracosane) et C₃₀ (triacontane).

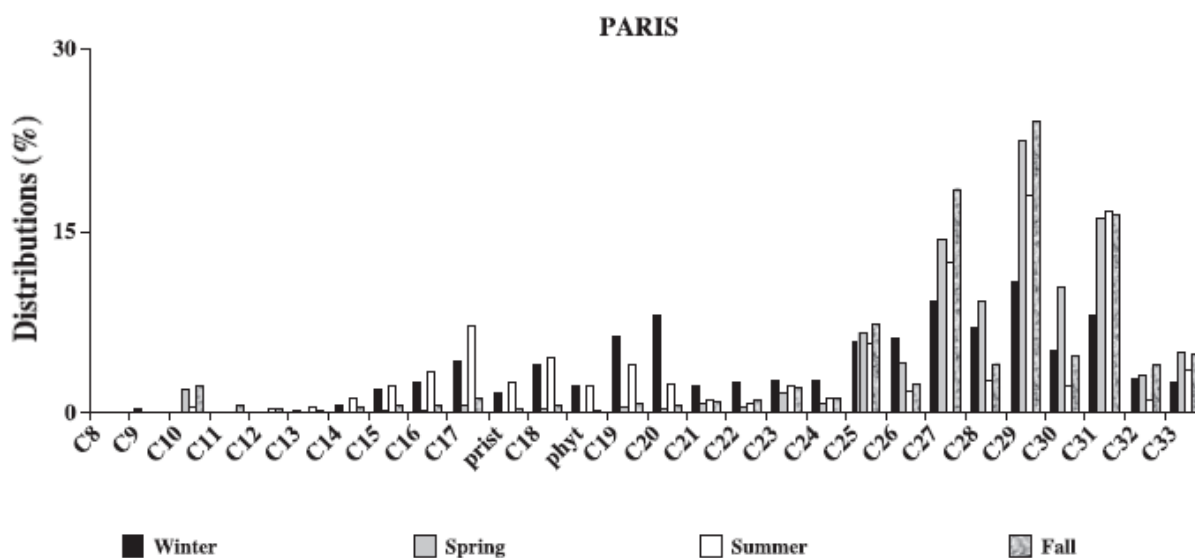


Figure 4 : Distributions des n-alcanes dans les dépôts atmosphériques particulaires humides et secs collectés à Paris (Période de Décembre 2001 à Octobre 2002)³³

1.3.3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (**HAP**) sont des composés présents dans tous les milieux environnementaux. Ils montrent une forte toxicité, comme le benzo(a)pyrène, cancérigène reconnu depuis plusieurs années. Ils présentent des risques importants pour l'environnement.

Les HAP sont présents dans l'environnement à l'état de traces, c'est à dire à des concentrations allant du dixième à quelques dizaines de ng/m³.

a) Sources des HAP et dispersion dans l'environnement

La formation des HAP peut avoir de nombreuses origines qui peuvent être regroupées en trois catégories. On peut distinguer les origines *pyrolytiques*, *diagénétiques* (HAP issus de processus physico-chimiques se produisant après le dépôt des sédiments) et *pétrogéniques* (HAP issus de la combustion des carburants fossiles). Cependant, les deux dernières sont négligeables dans l'atmosphère, en comparaison des sources pyrolytiques.

Avant l'utilisation du charbon, du pétrole et du gaz naturel comme sources d'énergies, l'apport de HAP d'origine pyrolytique était principalement dû à des phénomènes naturels tels que les feux de forêts et de prairies.

Aujourd'hui, c'est l'origine *pyrolytique anthropique* qui est considérée comme la source majeure de HAP dans l'environnement, notamment à cause des émissions industrielles et domestiques. **Les HAP pyrolytiques sont générés par des processus de combustion incomplète de la matière organique à haute température.** Les mécanismes mis en jeu lors de leur formation font intervenir la production de radicaux libres par pyrolyse à haute température ($\geq 500^\circ\text{C}$) de la matière fossile (pétroles, fioul, matières organiques...) dans des conditions déficientes en oxygène. Les HAP d'origine pyrolytique proviennent de la combustion du carburant automobile, du chauffage domestique (charbon, bois...), de la production industrielle (aciéries...), de la production d'énergie (centrales électriques fonctionnant au pétrole ou au charbon...) ou encore des incinérateurs.

Il est à noter également qu'une partie des HAP présents dans l'environnement provient de processus naturels tels que les éruptions volcaniques. En France, en 2002, les émissions

anthropiques de HAP étaient dominées par le secteur domestique, du fait de la consommation énergétique. Ensuite viennent le secteur des transports routiers, notamment des véhicules diesel, puis celui de l'industrie manufacturière.

La fumée de cigarette contient des HAP, de même que la fumée de cuisson et de friture. La cuisson au charbon de bois génère aussi la formation de HAP.

Un inventaire des HAP présents dans les rejets de polluants au Québec est présenté dans le **Tableau 1**.

Numéro de registre CAS	Substance	Rejets sur les lieux de l'INRP			
		2003		2002	
		Kg	% des rejets totaux	kg	% des rejets totaux
56-55-3	Benzo[a]anthracène	18994,714	4	19736,387	4,7
218-01-9	Chrysène	9636,321	2	10287,586	2,5
50-32-8	Benzo[a]pyrène	17677,901	4	17564,680	4
205-99-2	Benzo[b]fluoranthène	30170,626	6	29127,911	7
192-97-2	Benzo[e]pyrène	27044,685	6,5	24407,529	6
191-24-2	Benzo[g, h, i]pérylène	13762,536	3	12937,893	3
205-82-3	Benzo[j]fluoranthène	6433,683	1,4	6080,410	1,4
207-08-9	Benzo[k]fluoranthène	10983,854	2	10544,589	2,5
224-42-0	Dibenzo[a,j]acridine	8,925	0,002	8,628	0,002
53-70-3	Dibenzo[a,h]anthracène	4883,476	1,1	5248,985	1,2
189-55-9	Dibenzo[a,i]pyrène	1228,073	0,3	1993,724	0,5
194-59-2	7H-dibenzo[c,g]carbazole	3,342	0	8,850	0,002
193-39-5	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	10979,133	2,4	10500,903	2,5
198-55-0	Pérylène	1089,057	0,2	924,931	0,2
85-01-8	Phénanthrène	163419,003	35,7	135623,447	32,6
129-00-0	Pyrène	78177,577	17,1	73998,995	18
206-44-0	Fluoranthène	63665,919	14	56244,044	13,5
Total		458158,8		415239,5	

Tableau 1 : Inventaire des émissions de HAP au Québec (Canada) par l'Inventaire National des Rejets de Polluants (INRP)

A l'issue des processus de formation essentiellement pyrolytiques, les HAP sont émis dans l'atmosphère, compartiment à partir duquel ils peuvent ensuite se disperser dans les autres compartiments de l'environnement. En raison de leur très faible solubilité, **ils ont tendance à s'associer aux fines particules en suspension** (de 0,3 à 3 µm) qui peuvent avoir un temps de séjour très long dans l'atmosphère. Dans l'air, l'essentiel des HAP lourds est adsorbé sur les particules. Mais certains composés légers se répartissent entre une phase gazeuse et une phase particulaire, ou ne sont présents qu'à l'état gazeux.

Ce qui détermine la répartition des HAP entre la phase gazeuse et la phase particulaire, c'est la pression de vapeur saturante des composés. En effet, les HAP les plus légers, dont les pressions de vapeur saturante sont élevées, seront majoritairement présents dans la phase gazeuse alors que les HAP les plus lourds, dont les pressions de vapeur saturante sont plus faibles, seront plutôt liés à la phase particulaire. En général, les composés possédant deux cycles benzéniques seront présents en phase gazeuse alors que ceux possédant plus de six cycles seront plutôt rencontrés dans la phase particulaire.

La température ambiante influence également la partition gaz/particule. En effet, la pression de vapeur saturante dépend de la température. Ainsi, plus la température augmente, plus les HAP auront tendance à être présents en phase gazeuse. D'ailleurs, il a été observé qu'en été le pourcentage des HAP en phase gazeuse est plus élevé qu'en hiver. Cependant, cette variation selon les saisons est beaucoup moins importante que celle du degré d'aromaticité des HAP.

La quantité de particules déposées, telles que les HAP, sur les vitrages augmente d'autant plus que la surface est grasse. La **Figure 5** montre qu'en milieu urbain, cette couche de graisse est un film de molécules organiques beaucoup plus épais qu'en milieu rural, accumulant ainsi beaucoup plus de particules et de contaminants.

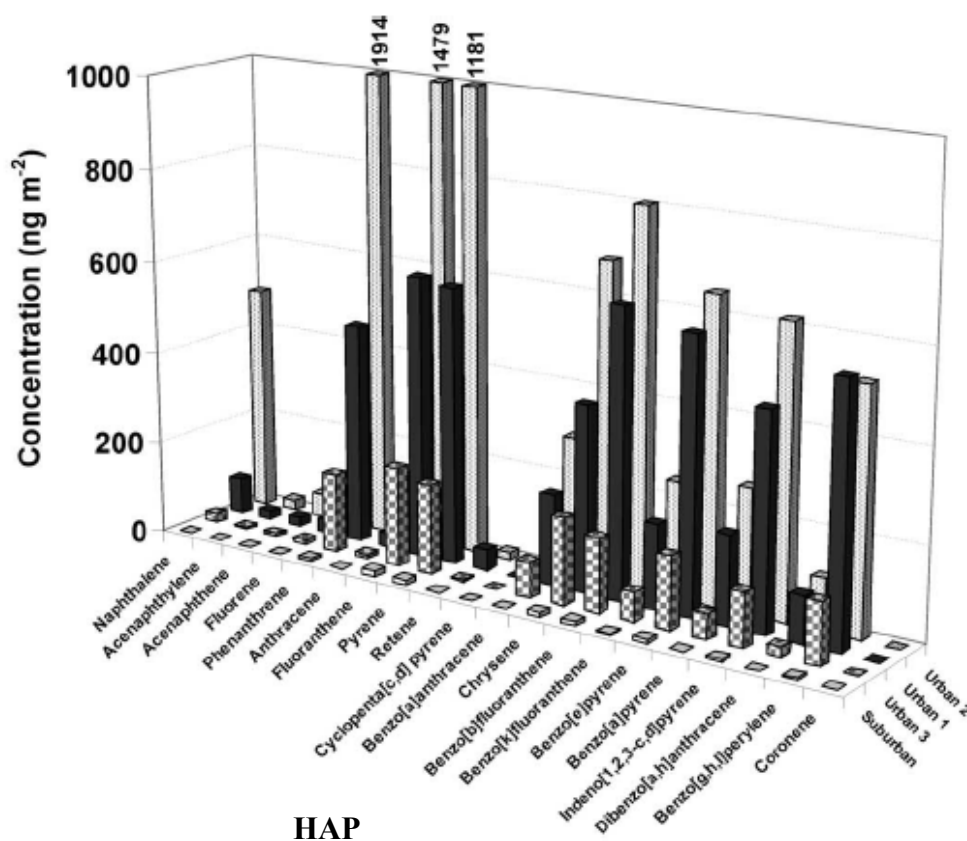


Figure 5 : HAP détectés sur la face extérieure des fenêtres à Baltimore, USA (été 1998)³⁴

b) Toxicité

Les HAP sont dispersés d'abord dans l'atmosphère. Ils peuvent cependant se retrouver dans l'eau et dans le sol. Ils peuvent être absorbés par les poumons et l'intestin ou encore demeurer au niveau de la peau. Plus d'une dizaine de molécules de HAP sont reconnues comme toxiques pour les organismes aquatiques et cancérigènes pour les mammifères. C'est pourquoi plusieurs de ces substances sont considérées comme potentiellement **cancérigènes** chez l'humain.

Ce sont des molécules biologiquement actives qui, une fois absorbées par les organismes, se prêtent à des réactions de transformation sous l'action d'enzymes conduisant à la formation d'époxydes et/ou de dérivés hydroxylés. Les métabolites ainsi formés peuvent avoir un effet toxique plus ou moins marqué en se liant à des molécules biologiques telles que les protéines, l'ARN, l'ADN et provoquer des dysfonctionnements cellulaires.

Outre leurs propriétés cancérigènes, les HAP présentent un **caractère mutagène** dépendant de la structure chimique des métabolites formés. Ils peuvent aussi entraîner une diminution de la réponse du système immunitaire augmentant ainsi les risques d'infection.

On doit donc, autant que c'est possible, diminuer l'exposition à ces cancérigènes de façon à ce que le risque soit acceptable.

1.4. Altérations et salissures des vitrages

Les verres plats communs (Na-Ca-Si) pour les fenêtres peuvent résister aux altérations de l'environnement pendant une durée satisfaisante pour l'usage voulu³⁵.

Les surfaces en verre interagissant avec des solutions aqueuses ou avec l'humidité de l'atmosphère sont le lieu de réactions chimiques qui ont été étudiées en détail pour les verres Na-Ca-Si^{35, 36}.

L'altération du verre se fait suivant deux processus³⁷:

1) Lessivage : à $\text{pH} < 9$. Ce mécanisme dominant correspond à un échange d'ions est favorisé entre les ions sodium du verre et les protons de l'environnement, principalement ceux de l'eau.

2) Corrosion : ce processus est favorisé dans des conditions alcalines à $\text{pH} > 9$. Il mène à la dissolution du verre due à la formation des groupes Si-OH ou Si-ONa par rupture des ponts Si-O-Si du réseau du verre.

L'altération du verre correspond d'une part à la corrosion, et d'autre part à la **contamination** des vitrages **par les polluants** qui est un phénomène tout aussi important^{1, 38-41}. L'atmosphère comporte toujours un minimum d'humidité qui permet la formation d'une couche de molécules d'eau à la surface du verre. Les molécules gazeuses acides, comme SO_2 , vont abaisser la valeur du pH de cette surface⁴². Le surplus de protons va alors augmenter l'échange d'ions décrit auparavant. Les polluants oxydants, tels que NO_x ou O_3 , affectent la balance SO_2/SO_3 , stimulant ainsi le lessivage et donc indirectement l'altération de la surface vitrée⁴³.

La déposition de composés complexes et de produits provenant de l'atmosphère **affecte la transparence** et donc la principale fonction des vitrages utilisés pour les fenêtres. Le problème des salissures est partiellement accru par la corrosion du verre⁴⁴, puisque la rugosité relative résultante facilite l'adhésion de certains dépôts.

D'après A. Heller⁴⁵, la diffusion de la lumière à travers un film organique non uniforme d'épaisseur moyenne 100 nm est détectée par l'œil. Nous considérons donc qu'un dépôt sur une vitre constitue une salissure lorsqu'il a une épaisseur d'au moins 100 nm.

1.5. Vitrages pour lutter contre les altérations et salissures

De nos jours, le verre a une place prépondérante dans l'architecture moderne. L'explosion de l'utilisation du verre dans le bâtiment pose des problèmes de maintenance et de conservation. La salissure des surfaces induite par la pollution en milieu urbain est facilement éliminée par un lavage manuel régulier qui est cependant fastidieux et qui consomme des détergents chimiques.

Des **revêtements hydrophobes ou superhydrophobes** sont actuellement utilisés dans différentes applications, notamment dans celle des vitrages ou surfaces faciles à nettoyer « easy-to-clean »^{46, 47}. Ces surfaces repoussent l'eau et la saleté et empêchent la goutte d'eau de s'assécher et de laisser des traces sur le vitrage. Cependant le problème de ce type de surface est que la couche n'est pas assez hydrophobe pour avoir un effet "autonettoyant", mais correspond plutôt à un effet "facile à nettoyer".

Il existe une autre catégorie de couche autonettoyante ou facile à nettoyer, dont la couche est hydrophile. Ces **revêtements hydrophiles** ont l'effet opposé à ceux qui sont hydrophobes ; ils attirent l'eau. Les gouttes vont s'étaler à la surface pour former un film qui va nettoyer la saleté sans laisser de traces de gouttes séchées. Ces couches hydrophiles peuvent également être photocatalytiques et dégrader les saletés⁴⁸. Depuis 2001, des **vitrages autonettoyants photocatalytiques hydrophiles** ont été lancés sur le marché européen. Ces produits sont basés sur la propriété d'une fine couche de dioxyde de titane déposée à la surface du verre qui leur confère l'activité autonettoyante.

1.6. Objectifs industriels

A ce jour, les vitrages autonettoyants ont été testés suivant des standards nationaux ou internationaux existants adaptés pour qualifier les propriétés énergétiques ou optiques. Pour

l'application de ces vitrages dans le bâtiment par exemple, ces nouveaux verres doivent être soumis au test standard EN-1096⁴⁹ (évaluation de la conformité du produit pour son application). Cependant, il n'y a pas de tests normalisés ou certifiés pour évaluer les performances autonettoyantes de ces produits.

Afin de définir un test approprié pour les propriétés autonettoyantes de ces surfaces nano structurés, le **projet « Self-Cleaning Glass » NMP3-CT-2003-505952⁵⁰ soutenu par l'union européenne** a été mis en place. Il a deux objectifs principaux :

1) Acquérir une compréhension du mécanisme réel de salissure des verres autonettoyants comparé au verre ordinaire

2) Caractériser les propriétés de surface et la fonction autonettoyante de ces verres comparé au verre ordinaire par des tests de laboratoire en fonction de différents paramètres (éléments favorables ou non à la performance des verres autonettoyants)

La définition du test standard pour les propriétés autonettoyantes sera basée sur l'acquisition des données obtenues lors de ces deux investigations. Ce test certifiera aux clients les bénéfices apportés par l'utilisation de ces produits (performances et résistance). De plus, la réalisation de ce projet permettra d'acquérir des connaissances sur le phénomène de salissure (interactions entre les contaminants et la surface du matériau de construction) et le phénomène autonettoyant se produisant à la surface de la couche (réactions chimiques). Ces connaissances permettront de développer des surfaces améliorées et de transférer la technologie à d'autres substrats.

Actuellement, un test standard a été proposé par les Japonais : « Standard test method for decomposition performance of photocatalyst products » (texte en **Annexe 1**). Il s'agit du test de décomposition du bleu de méthylène. L'évaluation de la décomposition du composé coloré est déduite de l'évolution de l'absorption de la bande principale à 664 nm en fonction du temps d'irradiation UV. L'absorbance de la molécule est convertie en concentration à chaque temps d'irradiation afin de déterminer le taux de disparition du bleu de méthylène exprimé en nM min^{-1} .

Cependant, ce test semble être ambiguë et ne serait pas approprié à la caractérisation photocatalytique de verre autonettoyant^{51, 52}.

Notre participation au projet « Self-Cleaning Glass » NMP3-CT-2003-505952 est focalisée sur l'objectif 2), soit l'étude des propriétés photocatalytiques du verre autonettoyant.

Notre travail est réparti selon trois objectifs :

- 1) Etablir une liste de polluants réels trouvés à la surface des vitrages qui seront utilisés pour les tests de dégradation en laboratoire (voir paragraphe 1.2.4.)
- 2) Etudier l'influence de différents paramètres sur l'activité photocatalytique des verres afin de déterminer les éléments favorables et non favorables
- 3) Prédire les performances des substrats autonettoyants selon les polluants ou contaminants

2. La photocatalyse hétérogène

2.1. Principe

Un système photocatalytique hétérogène est constitué de particules d'un semiconducteur (photocatalyseur) en contact direct avec un liquide, un dépôt ou un gaz⁵³.

La photocatalyse repose sur l'absorption, par un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur.

Dans notre cas le semiconducteur est le TiO_2 sous la forme anatase, dont l'énergie de la bande interdite correspond à $E = 3,23 \text{ eV}$; soit $5,17 \cdot 10^{-19}$ joules. L'énergie $E = (hc / \lambda)$ correspond à une longueur d'onde de 388 nm, avec la constante de Planck ; $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ et la célérité de la lumière ; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$.

TiO_2 absorbe toutes les longueurs d'onde inférieures à 388 nm.

Cette absorption d'énergie provoque le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et crée ainsi un déficit électronique ou " trou " dans la bande de valence, conférant au solide des propriétés oxydo-réductrices vis à vis des polluants adsorbés. Ces propriétés sont à l'origine d'une attaque directe des polluants et de la formation de radicaux libres, permettant d'initier une dégradation photocatalytique en présence d'oxygène et d'eau (présent dans l'atmosphère). Il s'agit d'un procédé à large spectre d'applications, conduisant dans la plupart des cas à la dégradation totale du polluant et donc en une disparition totale de la toxicité.

Le processus photocatalytique est décrit ci-dessous.

Sous l'effet du rayonnement lumineux excitateur, un électron du TiO_2 passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), créant un site d'oxydation (lacune électronique ou trou h^+) dans BC et un site de réduction (e^-) dans BV:



Dans le semiconducteur, une partie de ces paires électron-trou photoexcitées se recombine (équation 8) et une autre partie diffuse vers la surface de la particule catalytique permettant les réactions d'oxydo-réduction avec les espèces adsorbées à la surface (**Figure 6**).

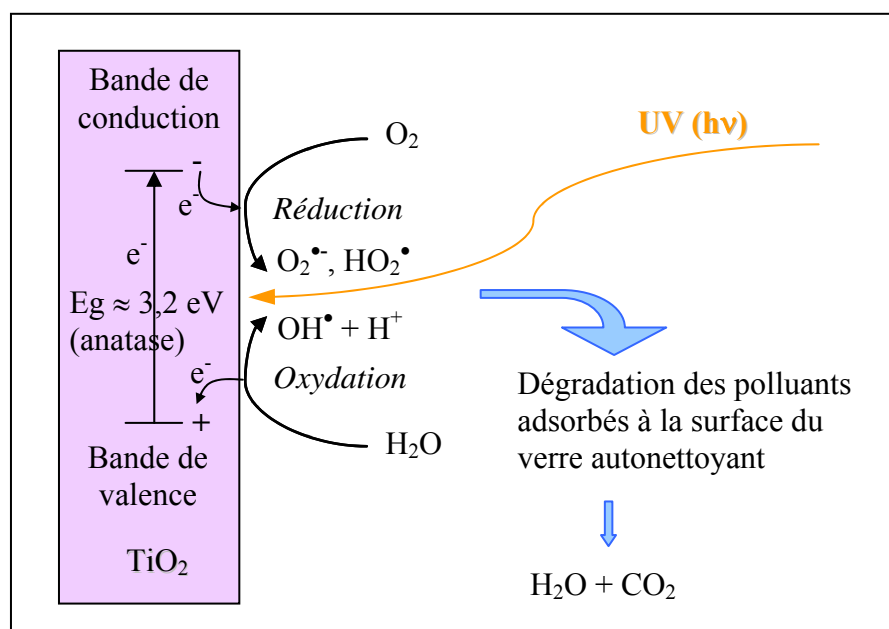


Figure 6 : Photocatalyse hétérogène avec une particule de TiO_2

Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons (D) tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés (OH^-_{ads}) et les produits organiques ayant des potentiels d'oxydation compatibles R_{ads} à la surface du semi-conducteur (équations 2 à 5) en formant des radicaux hydroxyles $^{\circ}\text{OH}$, puissants oxydants, et des R° :



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons (A) tels que le dioxygène pour former des *radicaux anions superoxydes* $O_2^{\circ-}$. Ces réactions limitent la recombinaison des charges (*équations 2- 7*) :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde) :



La recombinaison trou/électron (*équation 8*) est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%. De plus, seule une fraction du spectre solaire (5 % environ) est effectivement utilisable pour la dégradation.

2.2. Photocatalyseur TiO_2

Le semiconducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane, car il est chimiquement et biologiquement inerte. De plus, il est non toxique, bon marché et il peut-être utilisé, soit sous forme de poudre dans l'eau (destruction de polluants, pesticides, colorants) avec séparation et recyclage en fin de traitement⁵⁴⁻⁵⁶, soit sous forme déposée sur support (fibres de verre, tissus, céramiques)^{45, 57-58}. Le revêtement d'objets ou d'édifices en plein air (miroirs, vitrages, éclairages, bétons,...) par une couche submicronique (donc invisible) de TiO_2 rend ces objets "autonettoyants"⁵⁹⁻⁶².

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile. L'anatase a une largeur de bande interdite de 3,23 eV (388 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm). L'anatase apparaît comme la forme la plus active du semiconducteur TiO_2 . Le spectre d'action pour l'anatase montre une diminution très rapide de l'activité après 385 nm (spectre du TiO_2 P25 **Figure 7**). On remarque également que le TiO_2 supporté sur du verre absorbe dans une gamme de longueurs d'onde plus étroite que celle du TiO_2 en poudre. Ceci peut être dû au fait que TiO_2 Dégussa P25 est constitué de particules microcristallines alors que les particules de TiO_2 sur verre sont nanocristallines⁶³.

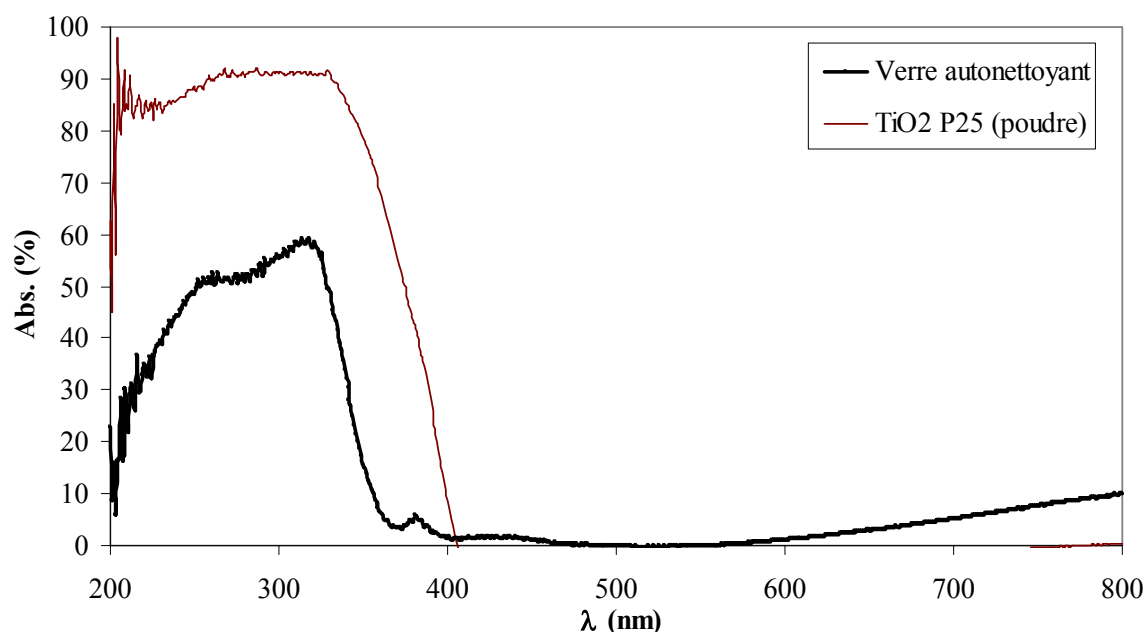


Figure 7 : Spectres d'absorption UV-visible du TiO_2 immobilisé sur verre (verre autonettoyant) ou sous forme de poudre (P25)

2.3. Utilisation du TiO_2 supporté

La photocatalyse s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau par photo-minéralisation des polluants, tels que les pesticides, les colorants ou les détergents⁶⁴⁻⁶⁸. Les photocatalyseurs, particulièrement le dioxyde de titane, ont souvent été utilisés sous forme de poudre en suspensions. Cette disposition nécessite un séparateur liquide-solide en fin de traitement afin d'éliminer le catalyseur ce qui s'avère délicat et très coûteux. Les recherches actuelles s'intéressent à la fixation du catalyseur

déposé sur un substrat inerte tels que du verre, des fibres de verre ou d'autres types de support⁶⁹⁻⁷¹.

Plus récemment, la photocatalyse a été appliquée à la purification et la désodorisation de l'air⁷²⁻⁷⁷. La gamme de polluants dégradés est large, en particulier les COV (composé organique volatil) majoritairement responsables des mauvaises odeurs sont détruits.

D'autres applications du TiO₂ ont été découvertes, tels que l'effet antimicrobien, la photo-stérilisation ou la photo-désinfection par la destruction des microorganismes (bactéries, virus)⁷⁸⁻⁸², et l'action autonettoyante^{63, 83-84}.

Ce travail est focalisé sur les films de dioxyde de titane déposés sur le verre dans un but autonettoyant. La fonction autonettoyante repose sur la conjugaison de *deux propriétés photo-induites* de la couche mince de TiO₂ : la première est l'**activité photocatalytique** qui mène à la dégradation des produits organiques, la seconde est la **superhydrophilie** (PSH) qui implique la mouillabilité élevée de la surface^{65, 85-87}. Le phénomène autonettoyant permet la minéralisation de nombreux composés organiques adsorbés à la surface, responsables de la salissure du verre⁸⁸⁻⁹³. Le groupe de Heller⁴⁵ a préparé des films transparents et résistants à l'abrasion de photocatalyseur sur le verre pour dégrader des couches minces de contaminants organiques. Récemment, T. Nuida⁷¹ a prouvé qu'un miroir multicouche Al/TiO₂ est une surface autonettoyante et anti-buée. A. Mills⁶³ présente une étude détaillée de l'activité photocatalytique et de la superhydrophilicité du verre Activ de Pilkington qui est un film autonettoyant commercial.

3. La superhydrophilie

La propriété superhydrophile d'une surface peut être déterminée par mesure de l'angle de contact, outil d'investigation scientifique pour caractériser une surface solide. Le mouillage est le terme le plus général qui désigne le comportement d'un liquide mis en contact avec une surface liquide ou solide, celle-ci pouvant être initialement en contact avec un gaz ou un autre liquide. Le liquide peut bouger sur cette surface, en déplaçant le fluide initialement en contact, et s'arrêter quand l'angle entre l'interface liquide/fluide et l'interface solide/liquide ou liquide/liquide atteint une certaine valeur : l'**angle de contact**. Le liquide peut également s'étaler sur la surface sans jamais atteindre de valeur limite, cette situation correspond à un angle de contact de 0° plus communément appelé **mouillage parfait**.

Dans notre étude, seul *l'interface solide/liquide* sera considéré, correspondant à l'interface "*verre autonettoyant / eau*".

3.1. Tension interfaciale solide/liquide

La grandeur thermodynamique fondamentale caractérisant une surface solide est communément appelée tension de surface. La *tension interfaciale solide/liquide* (surface solide en équilibre avec un liquide), notée $\gamma_{s/l}$, correspond au travail réversible nécessaire pour former une unité d'aire A de l'interface solide/liquide. Elle est définie par l'équation suivante :

$$\gamma_{s/l} = \left(\frac{\partial G_{s/l}}{\partial A_{s/l}} \right)_{T, P, n_j} \quad (\text{Eq. 1})$$

$G_{s/l}$ est l'excès d'énergie libre de Gibbs de l'interface solide/liquide, $A_{s/l}$ l'aire de l'interface solide/liquide, T la température absolue, P la pression et n_j le nombre de moles de la surface en excès du $n_j^{\text{ème}}$ composant.

3.2. Angle de contact : Equilibre thermodynamique (conditions de Young)

Une petite goutte de liquide déposée sur une surface a la forme d'une calotte sphérique. Les propriétés de la surface transparaissent dans la valeur de l'angle de raccordement du liquide à la surface solide : **l'angle de contact θ** .

Quand une petite goutte de liquide est déposée sur une surface horizontale, lisse et homogène chimiquement et indéformable, deux régimes distincts peuvent être atteints :

- ♦ Mouillage partiel avec un angle de contact d'équilibre θ_e fini
- ♦ Mouillage total avec un angle de contact nul

3.2.1. Mouillage partiel

Dans le cas du mouillage partiel, la portion de surface mouillée est délimitée par une ligne de contact. Le point de contact triple est l'intersection de trois phases qui sont : la phase solide s , la phase liquide l et la phase vapeur v de l'équilibre (**Figure 8**). Chacune des interfaces définies possède une énergie libre par unité de surface $\gamma_{l/v}$, $\gamma_{s/v}$ et $\gamma_{s/l}$.

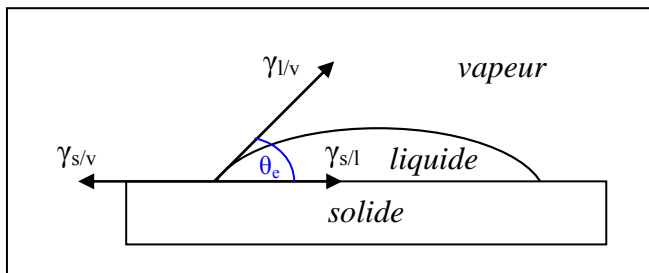


Figure 8 : Conditions de Young

Thomas Young⁹⁴ est le premier à relier l'angle de contact aux énergies interfaciales. Il se base sur une étude thermodynamique réalisée par Gibbs⁹⁵. L'équation de la conservation de l'énergie à l'équilibre lorsqu'il y a mouillage partiel est décrite ci-dessous :

$$\gamma_{s/v} - \gamma_{s/l} - \gamma_{l/v} \cos\theta_e = 0 \quad (\text{Eq. 2})$$

D'après cette équation, l'angle de contact est entièrement défini par des paramètres thermodynamiques.

3.2.2. Mouillage parfait

L'équation de Young (Eq. 2) donne l'angle de contact θ_e en fonction des tensions de surface et des interfaces $\gamma_{l/v}$, $\gamma_{s/v}$ et $\gamma_{s/l}$. Quatre situations de mouillage sont définies selon la valeur de θ_e (**Figure 9**).

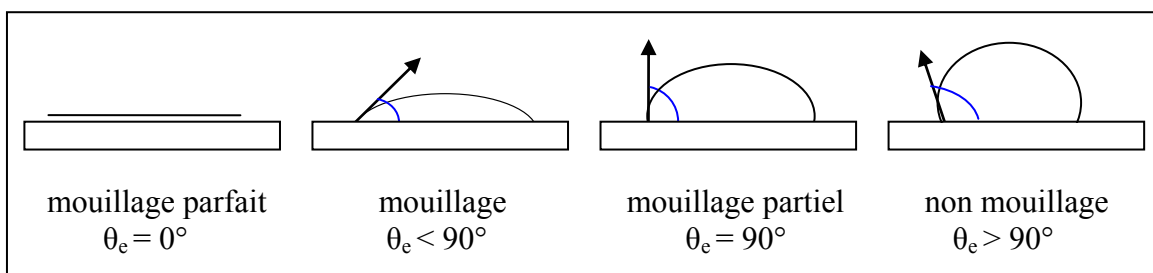


Figure 9 : Différents comportements d'une goutte d'eau

Le cas particulier du mouillage parfait ou $\theta_e = 0^\circ$ (ou $\cos\theta_e=1$) conduit à l'équation 3 :

$$\gamma_{l/v} = \gamma_{s/v} - \gamma_{s/l} \quad (\text{Eq. 3})$$

4. Le rayonnement UV

Le rayonnement lumineux, comme on l'a vu précédemment, est nécessaire à l'excitation du semiconducteur. La photocatalyse hétérogène par le TiO_2 ne pourra avoir lieu que si le rayonnement est absorbable par celui-ci, aussi les radiations doivent avoir une longueur d'onde inférieure à 400 nm. Le rayonnement peut-être fourni par une source artificielle, tels que les lampes à vapeur de mercure (basse, moyenne ou haute pression) ou par une source naturelle, le soleil. Dans le cas des verres autonettoyants, le TiO_2 absorbe les radiations UV solaires, qui sont à l'origine de la dégradation photocatalytique des salissures organiques déposées en surface du verre.

Le rayonnement qui nous parvient du soleil est émis par sa surface extérieure dont la température est d'environ 5800 K (Wikipedia). A une telle température, 40% de l'énergie est émise dans le domaine visible, c'est-à-dire dans une gamme de longueur d'onde allant de 0,4 μm (violet-bleu) à 0,8 μm (rouge). Le rayonnement infrarouge représente 55% du rayonnement solaire total émis par le soleil et les 5% restant du rayonnement sont émis à l'opposé du domaine visible, à des longueurs d'onde plus petites que celles du violet (l'ultra-violet)⁹⁶.

Les rayonnements ultra-violets (UV) vont de 10 à 400 nm. Cependant, il faut distinguer les **UV proches et lointains (200-400 nm)** des **UV extrêmes (10-200 nm)**. Quand on considère les effets du rayonnement UV sur la santé humaine, la gamme des rayons UV est souvent subdivisée en trois créneaux, définissant chacun un type d'ultraviolets. Les frontières entre ces créneaux, bien sûr, ont une certaine continuité et ne se limitent pas à des chiffres uniques ; on peut cependant en proposer des limites conventionnelles, telles que celles auxquelles se réfère l'OMS⁹⁷ (Organisation Mondiale de la Santé) ou météo-France⁹⁸ :

Les **UV-A** correspondent aux longueurs d'onde allant de **315 à 400 nm**. Ils représentent **95% des ultraviolets solaires** parvenant à la surface de la Terre. Le danger que représente ce type d'UV n'apparaît pas forcément d'emblée, car leur action, lente et cumulative, n'est perceptible qu'à long terme.

Les **UV-B** correspondent aux longueurs d'onde allant de **280 à 315 nm**. Ils représentent **5% des UV solaires** parvenant à la surface de la Terre. Contrairement aux UV-A, leurs effets s'observent déjà à court terme, puisque ce sont eux qui provoquent l'apparition des coups de soleil (en association, peut-être, avec les infrarouges). Mais il existe aussi pour ce type d'ultraviolets, comme pour les UV-A, une action cumulative qui présente des risques à long terme. D'autre part, les UV-B sont partiellement absorbés par l'ozone.

Les **UV-C** correspondent aux longueurs d'onde allant de **200 à 280 nm**. Ce sont les ultraviolets les plus agressifs ; mais ils sont en principe absorbés totalement à haute altitude, dès qu'ils traversent les régions les plus élevées de la couche d'ozone, et cela même si la concentration en ozone dans ces régions est faible.

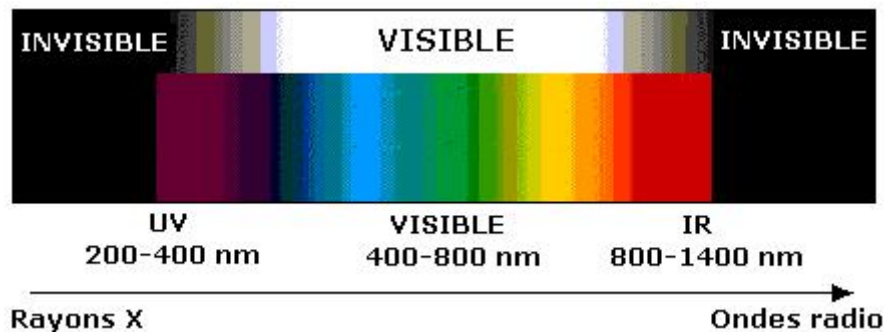


Figure 10 : Spectre solaire⁹⁹

Le spectre solaire est la distribution spectrale (en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence) du rayonnement électromagnétique émis par le soleil, depuis les rayonnements radio jusqu'aux rayons X (**Figure 10**). Le rayonnement solaire dirigé vers la Terre est en partie absorbé par l'atmosphère et en partie renvoyé dans l'espace. Seul un spectre plus étroit atteint la surface de la terre (**Figure 11**).

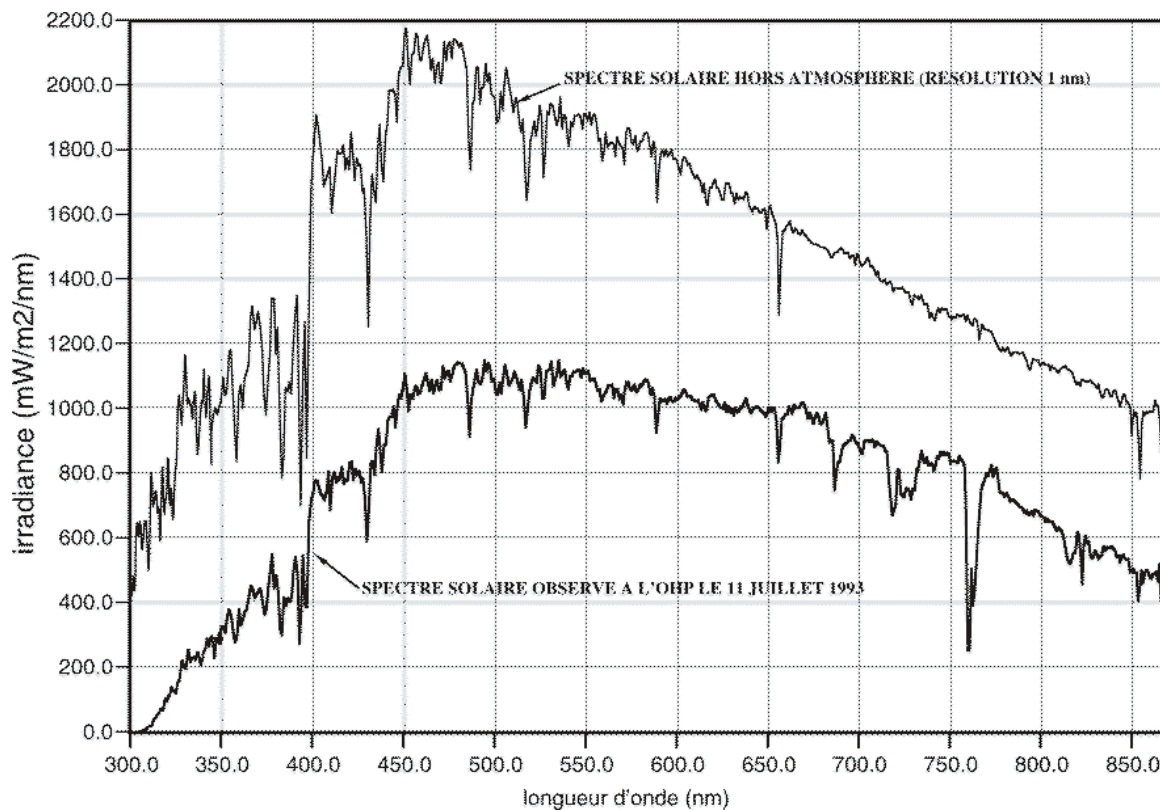


Figure 11 : Spectres du Soleil entre 300 et 850 nm à la résolution de 1 nm (Données de l'Observatoire de Haute Provence)¹⁰⁰

Les diminutions (raies de Fraunhofer) de l'intensité du rayonnement solaire à certaines longueurs d'onde, par exemple à 656 nm, sont dues aux éléments chimiques présents dans l'atmosphère solaire. On notera la diminution de l'intensité reçue au sol par rapport à celle mesurée hors atmosphère. L'atmosphère terrestre produit d'autres absorptions, par exemple celle à 760 nm due à l'oxygène moléculaire.

5. Bibliographie relative aux verres autonettoyants

L'objectif de l'étude bibliographique a été d'établir (i) une liste des simples contaminants testés sur les matériaux autonettoyants, (ii) les tests de laboratoire employés pour l'étude des surfaces autonettoyantes et enfin (iii) une liste des paramètres clés relatifs aux facteurs climatiques ou environnementaux influençant les performances du matériau. Afin de définir ces différents points, nous nous sommes focalisés sur les travaux impliquant des matériaux

autonettoyants à base de TiO_2 qui utilise une réaction-test ciblée sur l'activité photocatalytique.

La littérature sur les verres autonettoyants est très limitée, alors qu'elle est très importante concernant l'activité photocatalytique du TiO_2 . Beaucoup d'articles sont incomplets et des informations, telles que le mode de déposition du polluant ou l'épaisseur de la couche polluante, ne sont pas toujours précisées. De plus, le film de TiO_2 déposé sur le substrat autonettoyant n'est jamais identique (épaisseur, avec ou sans couche barrière, ...).

Les différentes publications sélectionnées pour l'étude bibliographique sur les matériaux autonettoyants sont présentées dans les **Tableau 2a, 2b et 2c**.

Auteurs (année)	Phase du polluant	Mots clefs
Sitkiewitz S., Heller A. (1996) ⁸⁹ Ohko Y. (2000) ⁷² Kim S.B. (2002) ⁷⁴ Pengyi Z. (2003) ⁷⁵ Ao C.H. (2004) ⁷⁷ Nuida T. (2004) ⁷¹	Gaz	Benzène 2-propanol Acétone, toluène, trichloroéthylène Toluène BTEX 2-propanol

Tableau 2a : Publications relatives aux verres autonettoyants concernant les polluants en phase gazeuse (principalement des COV)

Auteurs (année)	Phase du polluant	Mots clefs
Heller A. (1995) ⁴⁵ Paz Y. (1995) ⁵⁹ Sitkiewitz S., Heller A. (1996) ⁸⁹ Roméas V. (1999) ⁹⁰ Minabe T. (2000) ⁹¹ Lee M.C. et Choi W. (2002) ⁹³ Mills A. (2003) ⁶³ Vicente J.P. (2003) ⁹² Mellott N.P. (2006) ⁸⁵	Dépôt	Acide stéarique Acide stéarique Acide stéarique Acide palmitique et fluoranthène Octadécane et acide stéarique Suies d'hexane déposées par flamme Acide stéarique Acide stéarique Acide stéarique

Tableau 2b : Publications relatives aux verres autonettoyants concernant les polluants en phase adsorbée (principalement des acides carboxyliques)

Auteurs (année)	Phase du polluant	Mots clefs
Fretwell R. (2001) ⁸³	Aqueux	Bleu de méthylène
Yamagashi M. (2003) ¹⁰¹	Dépôt	Bleu de méthylène
Kemmitt T. (2004) ⁷⁰	Dépôt	Rhodamine

Tableau 2c : Publications relatives aux verres autonettoyants concernant les colorants

5.1. Liste des polluants simples testés sur les matériaux autonettoyants

Dans la littérature, quatre types de polluants principalement organiques (**Figure 12**) sont utilisés (acides gras, COV, colorants et alcanes lourds). Les molécules les plus rencontrées sont l'acide stéarique pour les acides gras et les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylène, Xylène) pour les COV (Composé Organique Volatil).

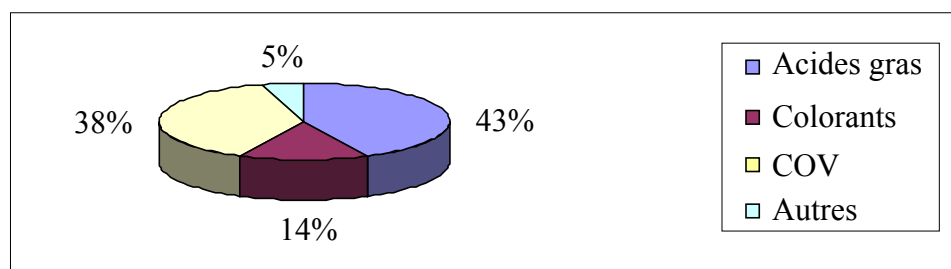


Figure 12 : Répartition des différentes catégories de polluants cités dans la littérature

La liste des polluants testés pour la destruction photocatalytique a été établie et est présentée ci-dessous :

- ♦ Les **acides gras** : acide stéarique ou palmitique
- ♦ Les **colorants** : Rhodamine B, Bleu de Méthylène
- ♦ Les **COV** : BTEX, 2-propanol, fluoranthène, TCE, acétone, NOx
- ♦ Autres : octadécane, suies

5.2. Méthodes de déposition des polluants sur les matériaux autonettoyants

Trois types de déposition sont équitablement utilisés dans la littérature : le **spray**, le **dip-coating** et le **spin-coating**. Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients :

- ♦ Spin-coating :

La principale difficulté est d'obtenir un gradient de concentration du polluant à déposer lorsque le solvant choisi ne le permet pas. Cependant, cette technique est facile à mettre en œuvre et reproductible. De plus, il est possible de déposer des mélanges de différents polluants ou contaminants selon les quantités désirées.

- ♦ Dip-coating :

Le problème le plus important avec cette méthode est de déposer la même quantité de composés organiques ou inorganiques à cause de leur différence de solubilité dans les solvants adéquats.

- ♦ Spray :

Cette technique apparaît être la meilleure pour représenter la pollution réelle des verres. Néanmoins, une étude de la reproductibilité de déposition devrait être réalisée avec le substrat.

5.3. Système d'irradiation

Toutes les publications relatant les tests de performances des substrats autonettoyants mentionnent une irradiation UV artificielle de flux lumineux Φ situés entre 6 et 80 W m⁻², lesquels sont parfaitement représentatifs du flux UV émis par le soleil, comme le montre la **Figure 13**.

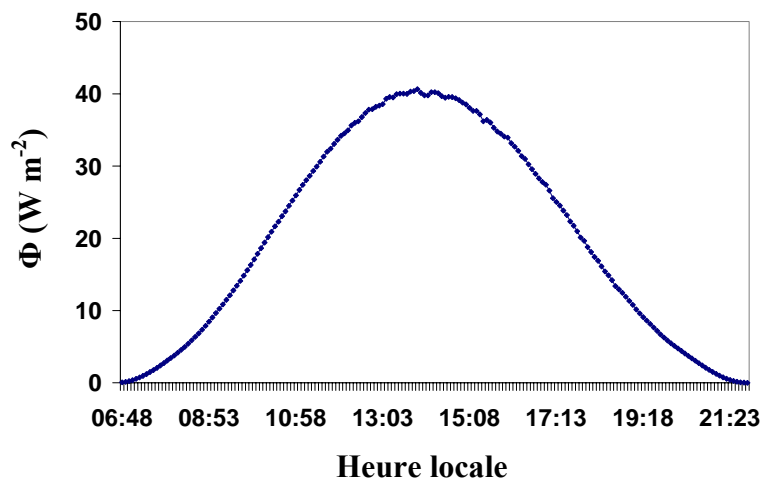


Figure 13 : Puissance de l'irradiation UV solaire mesurée à Plataforma Solar de Almeria (PSA, Espagne) en juin 2001

Les lampes utilisées ont en général un spectre d'émission soit de type simulant la lumière du soleil, soit centré à 365 nm.

5.4. Types de réactions

D'après la littérature, la fonction autonettoyante des matériaux a été étudiée dans trois conditions différentes avec le polluant en phase adsorbée, gazeuse ou aqueuse (**Figure 14**).

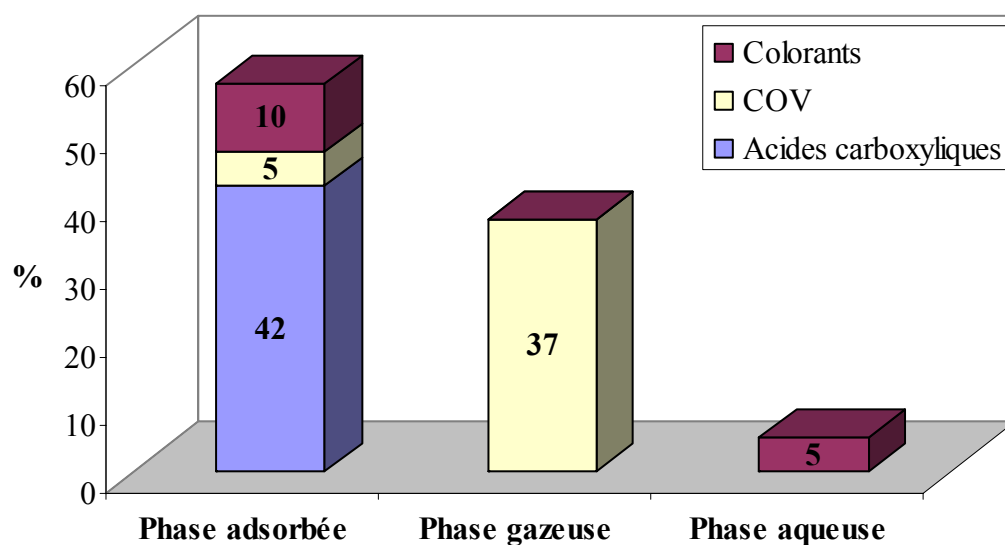


Figure 14 : Pourcentage des publications relatant les différents milieux de réaction

Les tests réalisés en phase adsorbée sont plus représentatifs des conditions réelles. Cependant, il serait intéressant de comparer les performances des verres en phase adsorbée et en phase aqueuse pour un même polluant.

5.5. Types d'analyses

Différentes techniques ont été utilisées dans l'étude des propriétés autonettoyantes des verres, cependant chacune d'elle est adaptée à la phase dans laquelle est analysé le polluant ou les produits de la réaction. Trois méthodes sont utilisées : la spectroscopie infrarouge, UV-visible ou la chromatographie en phase gazeuse (**Figure 15**).

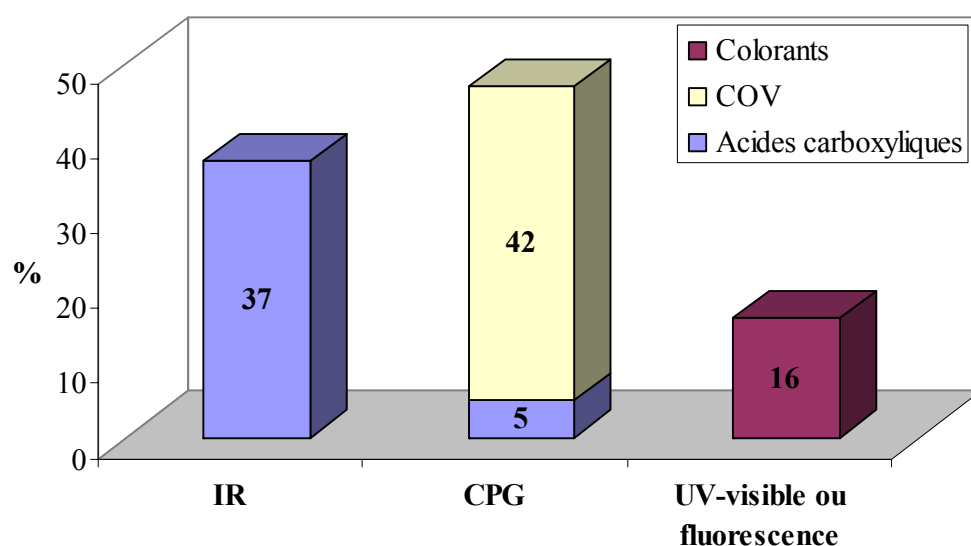


Figure 15 : Pourcentage des publications relatant des mesures par spectroscopie infrarouge (IR), par chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou par spectroscopie UV-visible ou de fluorescence

La CPG est utilisée pour déterminer la minéralisation des molécules organiques et les produits intermédiaires volatils. Cependant, ce type d'analyse ne permet pas de mettre directement en évidence les propriétés autonettoyantes. Pour cela, la spectroscopie IR ou UV-visible semble être plus adaptée puisque la disparition du polluant lui-même est suivie en phase adsorbée.

5.6. Paramètres étudiés

L'influence de différents paramètres sur la performance des matériaux autonettoyants a été décrite dans la littérature. Ces paramètres climatiques ou environnementaux sont présentés ci-dessous :

- ♦ *Influence de la pression partielle en oxygène (P_{O_2}) :*

Le même effet de P_{O_2} a été observé lorsque la quantité d'oxygène est portée au-dessus de 20% (quantité d'oxygène dans l'air)^{63, 89}.

- ♦ *Influence de l'intensité lumineuse :*

La vitesse de dégradation est proportionnelle à la racine carrée du flux irradiant dans la gamme étudiée (0,8-60 W m²)⁶⁴.

- ♦ *Influence de l'humidité :*

En fonction de la nature du polluant et des conditions d'expérimentation, l'humidité peut avoir un effet négatif ou positif^{63, 89, 91, 93}.

- ♦ *Effet de la présence de NO et SO₂ sur la dégradation des BTEX :*

Le groupe de C.H. Ao⁷⁷ a trouvé que les performances photocatalytiques du matériau autonettoyant sont, dans l'ordre d'efficacité suivant :

(BTEX + NO) > BTEX > (BTEX + NO + SO₂) > (BTEX + SO₂)

- ♦ Comparaison de l'efficacité du matériau autonettoyant pour la dégradation de différents COV⁷⁴

- ♦ Influence de la concentration en phase gazeuse du toluène et de l'ozone (O₃) sur la vitesse de dégradation du toluène⁷⁵
- ♦ Analyses des produits intermédiaires volatils et adsorbés^{73, 90}
- ♦ Influence de la longueur d'onde d'irradiation (254 nm et 365 nm)^{59, 63}
- ♦ Influence de la température :

L'efficacité photocatalytique est plus importante à 50°C qu'à 25°C (étude réalisée avec l'acide stéarique)⁹¹.

- ♦ *Effet de l'épaisseur de la couche polluante :*

Une diminution de l'activité du substrat autonettoyant a été observée lorsque l'épaisseur de la couche polluante augmente. D'après les auteurs, la couche d'acide gras agirait comme une barrière pour la diffusion de l'eau et de l'oxygène. Aussi, le transfert des paires électron-trou aux radicaux serait ralenti, ce qui expliquerait ce phénomène⁹². Cependant, dans une

autre étude, il n'a pas été observé d'effet de l'épaisseur du dépôt sur l'efficacité photocatalytique⁶³.

- ♦ *Effet des propriétés et des caractéristiques de différents matériaux commerciaux ou de laboratoire (composition de surface, taille des cristallites, rugosité, transmission UV)*⁸⁵:

Une augmentation de la taille des cristallites et de la rugosité de la couche, ainsi qu'une faible concentration en surface de calcium conduit à une augmentation des performances photocatalytiques.

Aucune étude approfondie sur l'influence de l'épaisseur (ou la quantité relative) de la couche polluante, de la température, de l'humidité ou de la nature chimique des polluants, ainsi que sur la présence simultanée d'autres polluants n'a été réalisée.

5.7. Conclusion

D'après l'étude bibliographique réalisée dans ce travail, nous avons pu déterminer notre test de laboratoire pour la caractérisation photocatalytique des verres autonettoyants. Afin d'être dans les conditions les plus proches des conditions d'application de ces vitrages et donc de représenter les salissures déposées sur les fenêtres, le polluant sera étudié en phase adsorbée sur le verre autonettoyant.

Tout d'abord, nous avons sélectionné le **polluant modèle** qui doit répondre à certains critères. Il doit être commercialisé, non volatil afin de pouvoir le déposer à la surface du substrat et faire parti des polluants réels trouvés sur les vitrages. Le polluant modèle choisi parmi tous les polluants cités est un acide carboxylique, l'acide stéarique. Cette molécule sera utilisée lors des tests permettant la détermination de l'influence des différents paramètres (température, gamme de longueurs d'onde et intensité de l'irradiation UV, ...). L'influence du nombre d'atome de carbone présent dans la chaîne hydrocarbonée des molécules d'acides carboxyliques sera étudiée et corrélée aux performances des verres. D'autres composés organiques tels que les alcanes et les HAP seront soumis au même test.

Par la suite, le système de déposition du polluant, le type de lampe UV et la méthode d'analyse ont été choisis.

Le polluant sera déposé sur les verres autonettoyants par spin-coating puisque cette méthode paraît être la plus adaptée à notre étude de différents composés, puis il sera exposé

sous une lampe UV centrée à 365 nm adaptée à la taille du réacteur et permettant de tester l'influence de la gamme de longueurs d'onde et de l'intensité de l'irradiation. La technique d'analyse correspondant le mieux à notre étude et à la molécule modèle sélectionnée est la spectroscopie FTIR.

Références bibliographiques du chapitre 1

- ¹ Chabas A., Lefèvre R.A. Soiling of soda-lime-silica float glass in the polluted atmosphere of Paris *Glass Technol.* **2002**, 43C, 79-83
- ² Lombardo T., Lefèvre R.A., Chabas A., Ausset P., Cachier H., Ionescu A. Characterisation of particulate matter deposition inducing soiling of modern glass "Air pollution and cultural heritage"- EC International Workshop-Seville, Spain, 1-3 December **2003**
- ³ Jacob D.J. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone *Atmos. Environ.* **2000**, 34(12-14), 2131-2159
- ⁴ Laj P., Sellegri K. Les aérosols atmosphériques : impacts locaux, effets globaux *Revue française des Laboratoires*, **Janvier 2003**, 349, 28
- ⁵ SCHAEFER (Vincent J.), DAY (John A.) L'atmosphère : Guide d'interprétation des phénomènes atmosphériques - Ottawa : Broquet **1997**, 357p (Les guides peterson)
- ⁶ Harrison R.M., Ping Shi J., Jones M. Continuous measurements of aerosol physical properties in the urban atmosphere *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 1037-47
- ⁷ Harrison R.M., Jones M., Collins G. Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 309-21
- ⁸ Pesava P., Aksu R., Toprak S., Horvath H., Seidl S. Dry deposition of particles to building surfaces and soiling *Sci. Total Environ.* **1999**, 235, 25-35
- ⁹ Del Monte M., Rossi P. Fog and gypsum crystals on building materials *Atmos. Environ.* **1997**, 31(11), 1637-1646
- ¹⁰ Capel P.D., Leuenberger C., Giger W. Hydrophobic organic chemicals in urban fog *Atmos. Environ. A* **1991**, 25(7), 1335-1346
- ¹¹ Tsai W., Cohen Y. Dynamic partitioning of semivolatile organics in gas/particle/rain phases during rain scavenging *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25(12), 2012-2023
- ¹² Elbir T., Muezzinoglu A. Estimation of emission strengths of primary air pollutants in the city of Izmir, Turkey *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 1851-57
- ¹³ Astarita G., Wei J., Iorio G. Theory of dispersion, transformation and deposition of atmospheric pollution using modified Green's functions *Atmos. Environ. (1967)* **1979**, 13(2), 239-246
- ¹⁴ Sanhueza E., Ishizaki C., Africano M., Peña R. Incidence of secondary components in the suspended particles of the caracas *Atmos. Environ. (1967)* **1979**, 13(8), 1205-1208
- ¹⁵ Derwent R.G., Hov Ø. The potential for secondary pollutant formation in the atmospheric boundary layer in a high pressure situation over England *Atmos. Environ.* **1982**, 16(4), 655-665

-
- ¹⁶ Brich K.A., Penkett S.A., Atkins D.H.F., Sandalls F.J. et al. Atmospheric measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) in rural, south-east England: Seasonal variations winter photochemistry and long-range *Atmos. Environ.* (1967) **1984**, 18(12), 2691-2702
- ¹⁷ Blumenthal D. L., White W. H., Smith T. B. Anatomy of a Los Angeles smog episode: Pollutant transport in the daytime sea breeze regime *Atmos. Environ.* **1978**, 12(4), 893-907
- ¹⁸ Derwent R.G., Jenkin M.E. Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and pan across Europe *Atmos. Environ. Part A. General Topics* **1991**, 25(8), 1661-1678
- ¹⁹ Jenkin M.E., Clemitshaw K.C. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer *Atmos. Environ.* **2000**, 34(16), 2499-2527
- ²⁰ Shukla J.B., Chauhan R.S. Unsteady state dispersion of air pollutant from a time dependent point source forming a secondary pollutant *Atmos. Environ.* (1967) **1988**, 22I(11), 2573-2578
- ²¹ Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 1112-25
- ²² Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 636-51
- ²³ Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 1892-1904
- ²⁴ Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 2700-11
- ²⁵ Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 2736-44
- ²⁶ Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere *Environ. Sci. Technol.* **1994**, 28, 1375-88
- ²⁷ Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 7. Hot asphalt roofing tar pot fumes *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 2726-30
- ²⁸ Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning no. 2 distillate fuel oil *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 2731-37
- ²⁹ <http://www.airparif.asso.fr>

-
- ³⁰ <http://www.airparif.asso.fr/page.php?rubrique=polluants&article=inventaire>
- ³¹ Hou X., Zhuang G., Sun Y., An Z. Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acids in PM_{2.5} aerosols in dust season in China *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 3251-3262
- ³² Limbeck A., Puxbaum H. Organic acids in continental background aerosols *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 1847-1852
- ³³ Azimi S., Rocher V., Muller M., Moillon R., Thevenot D.R. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France) *Sci. Total Environ.* **2005**, *337*, 223-239
- ³⁴ Liu Q.T., Diamond M.L., Gingrich S.E., Ondov J.M., Maciejczyk P., Stern G.A. Accumulation of metals, trace elements and semi-volatile organic compounds on exterior window surfaces in Baltimore *Environ. Pollution* **2003**, *122*, 51-61
- ³⁵ Hench L.L., Clark D.E. Physical chemistry of glass surfaces *J. Non-Crystalline Solids* **1978**, *28(1)*, 83-105
- ³⁶ Clark D.E., Pantano C.G., Hench L.L. Corrosion of glass *Books for Industry and the Glass Industry*, New York **1979**
- ³⁷ Hench L.L. Characterisation of glass corrosion and durability *J. Non-crystalline Solids* **1975**, *19*, 27-39
- ³⁸ Lombardo T., Chabas A., Lefèvre R.A., Verità M., Geotti-Bianchini F., Hreglich S. Weathering of a float glass exposed in urban area *Annual meeting of the international commission on glass*, Sao Paolo, **2003**
- ³⁹ Cummings K., Lanford W.A., Feldmann M. Weathering of glass in moist and polluted air *Nucl. Inst. Meth. B* **1998**, *136-138*, 858-62
- ⁴⁰ Pio C.A., Ramos M.M., Duarte A.C. Atmospheric aerosol and soiling of external surfaces in an urban environment *Atmos. Environ.* **1998**, *32(11)*, 1979-89
- ⁴¹ Drewello U., Weißmann R., Rölleke S., Müller E., Wuertz S., Fekrsanati F., Troll C., Drewello R. Biogenic surface layers on historical window glass and the effect of excimer laser cleaning *J. Cult. Heritage* **2000**, *1*, S161-S171
- ⁴² Munier I., Lefèvre R.A., Geotti-Bianchini F., Verità M. Influence of polluted urban atmosphere on the weathering of low durability glasses *Glass Technol.* **2002**, *43(6)*, 225-237
- ⁴³ Munier I., Lefèvre R.A., Losno R. Atmospheric factors influencing the formation of neocrystallisations on low durability glass exposed to urban atmosphere *Glass Technol.* **2002**, *43C*, 114-124
- ⁴⁴ Verità M., Hreglich S., Profilo B. Study on the corrosion and colour of potassium glass: church of S.S. Giovanni e Paolo, Venice. *CV News letter* **1980**, *31/32*, 16-23

- ⁴⁵ Heller A. Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 503-508
- ⁴⁶ Ma M., Hil R.M. Superhydrophobic surfaces *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2006**, 11(4), 193-202
- ⁴⁷ Yoshida N., Takeuchi M., Okura T., Monma H., Wakamura M., Ohsaki H., Watanabe T. Super-hydrophobic photocatalytic coatings utilizing apatite-based photocatalyst *Thin Solid Films* **2006**, 502(1-2), 108-111
- ⁴⁸ Guan K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 191(2-3), 155-160
- ⁴⁹ EN1096-4:2004 Glass in building. Coated glass. Evaluation of conformity/Product standard
- ⁵⁰ <http://www.self-cleaning-glass.com/>
- ⁵¹ Mills A., Wang J. Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO₂: an ambiguous system? *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, 127(1-3), 123-134
- ⁵² Yan X., Ohno T., Nishijima K., Abe R., Ohtani B. Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 429(4-6), 606-610
- ⁵³ Herrmann J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants *Catal. Today* **1999**, 53, 115-129
- ⁵⁴ Matthews R.W. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide *Water Res.* **1986**, 20(5), 569-578
- ⁵⁵ Bahnemann D., Bockelmann D., Goslich R. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions *Solar Energy Materials* **1991**, 24(1-4), 564-583
- ⁵⁶ Mills A., Belghazi A., Rodman D. Bromate removal from drinking water by semiconductor photocatalysis *Water Res.* **1996**, 30(9), 1973-1978
- ⁵⁷ Negishi N., Iyoda T., Hashimoto K., Fujishima A. Preparation of transparent TiO₂ thin film photocatalyst and photocatalytic activity *Chem. Lett.* **1995**, 841-842
- ⁵⁸ Sauer M.L., Ollis D.F. Photocatalyzed Oxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Humidified Air *J. Catal.* **1996**, 158(2), 570-582
- ⁵⁹ Paz Y., Luo Z., Rabenberg L., Heller A. Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass *J. Mater. Res.* **1995**, 10(11), 2842-2848
- ⁶⁰ Hata S., Kai Y., Yamanaka I., Oosaki H., Hirota K., Yamazaki S. Development of hydrophilic outside mirror coated with titania photocatalyst *JSAE Review*, **2000**, 21(1), 97-102
- ⁶¹ Tryk D.A., Watanabe T., Hashimoto K., Fujishima A. Titanium dioxide coatings on window glass – self cleaning glass, an update *International Glass Rev.* **2001**, 2, 34-37

-
- ⁶² Lackhoff M., Prieto X., Nestle N., Dehn F., Niessner R. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement-influence of semiconductor type and cement ageing *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, *43(3)*, 205-216
- ⁶³ Mills A., Lepre A., Elliott N., Bhopal S., Parkin I.P., O'Neill S.A. Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst? *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *160(3)*, 213-224
- ⁶⁴ Herrmann J.-M., Guillard C., Pichat P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment *Catal. Today* **1993**, *17*, 7-20
- ⁶⁵ Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2000**, *1(1)*, 1-21
- ⁶⁶ Vautier M., Guillard C., Herrmann J.-M. Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine *J. Catal.* **2001**, *201(1)*, 46-59
- ⁶⁷ Chang C.-N., Ma Y.-S., Fang G.-C, Chao A.C., Tsai M.-C., Sung H.-F. Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO₂ *Chemosphere* **2004**, *56(10)*, 1011-1017
- ⁶⁸ Konstantinou I.K., Albanis T.A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways *App. Catal. B: Environ.* **2003**, *42(4)*, 319-335
- ⁶⁹ Danion A., Bordes C., Disdier J., Gauvrit J.-Y., Guillard C., Lantéri P., Jaffrezic-Renault N. Optimization of a single TiO₂-coated optical fiber reactor using experimental design *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, *168(3)*, 161-167
- ⁷⁰ Kemmitt T., Al-Salim N.I., Waterland M., Kennedy V.J., Markwitz A. Photocatalytic titania coatings *Curr. Appl. Phys.* **2004**, *4*, 189-192
- ⁷¹ Nuida T., Kanai N., Hashimoto K., Watanabe T., Ohsaki H. Enhancement of photocatalytic activity using UV light trapping effect *Vacuum* **2004**, *74*, 729-733
- ⁷² Ohko Y., Fujishima A. Kinetic analysis of the photocatalytic degradation of gas-phase 2-propanol under mass transport-limited conditions with a TiO₂ film photocatalyst *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1724-1729
- ⁷³ Roméas V., Pichat P., Guillard C., Chopin T., Lehaut C. Testing the efficacy and the potential effect on indoor air quality of a transparent self-cleaning TiO₂-coated glass through the degradation of a fluoranthène layer *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3878-3885
- ⁷⁴ Kim S.B., Hong S.C. Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**, *35(4)*, 305-315
- ⁷⁵ Pengyi Z., Fuyan L., Gang Y., Qing C., Wanpeng Z. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *156(1-3)*, 189-194

- ⁷⁶ Ao C.H., Lee S.C., Yu J.C. Photocatalyst TiO₂ supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO₂ *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, 156(1-3), 171-177
- ⁷⁷ Ao C.H., Lee S.C., Zou S.C., Mak C.L. Inhibition effect of SO₂ on NO_x and VOCs during the photodegradation of synchronous indoor air pollutants at parts per billion (ppb) level by TiO₂ *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, 49(3), 187-193
- ⁷⁸ Mills A., Lee S.-K. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 152, 233-247
- ⁷⁹ Duffy E.F., Touati F.A.I., Kehoe S.C., McLoughlin O.A., Gill L.W., Gernjak W., Oller I., Maldonado M.I., Malato S., Cassidy J. A novel TiO₂-assisted solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries *Solar Energy* **2004**, 77(5), 649-655
- ⁸⁰ Rincón A.-G., Pulgarin C. Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure *Escherichia coli* and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, 49(2), 99-112
- ⁸¹ Christensen P.A., Curtis T.P., Egerton T.A., Kosa S.A.M., Tinlin J.R. Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of *E. coli* suspensions by titanium dioxide *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 41(4), 371-386
- ⁸² Kühn K.P., Chaberny I.F., Massholder K., Stickler M., Benz V.W., Sonntag H.-G., Erdinger L. Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light *Chemosphere* **2003**, 53(1), 71-77
- ⁸³ Fretwell R., Douglas P. An active, robust and transparent nanocrystalline anatase TiO₂ thin film - preparation, characterisation and the kinetics of photodegradation of model pollutants *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, 143(2-3), 229-240
- ⁸⁴ Puzenat E., Pichat P. Studying TiO₂ coatings on silica-covered glass by O₂ photosorption measurements and FTIR-ATR spectrometry: Correlation with self-cleaning efficacy *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, 160(1-2), 127-133
- ⁸⁵ Mellott N.P., Durucan C., Pantano C.G., Guglielmi M. Commercial and laboratory prepared titanium dioxide thin films for self-cleaning performance and chemical durability *Thin Solid Films* **2006**, 502, 112-120
- ⁸⁶ Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T. Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces *Adv. Mater.*, **1998**, 10(2), 135-8
- ⁸⁷ Watanabe T., Nakajima A., Wang R., Minabe M., Koizumi S., Fujishima A., Hashimoto K. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass *Thin Solid Films* **1999**, 351(1-2), 260-263
- ⁸⁸ Mills A., Hill G., Bhopal S., Parkin I.P., O'Neill S.A. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, 160(3), 185-194

-
- ⁸⁹ Sitkiewitz S., Heller A. Photocatalytic oxidation of benzene and stearic acid on sol-gel derived TiO₂ thin films attached to glass *New J. Chem.* **1996**, *20*, 233-41
- ⁹⁰ Roméas V., Pichat P., Guillard C., Chopin T., Lehaut C. Degradation of palmitic (hexadecanoic) acid deposited on TiO₂-coated self-cleaning glass : kinetics of disappearance, intermediate products and degradation pathways *New J. Chem.* **1999**, *23*, 365-373
- ⁹¹ Minabe T., Tryk D.A., Sawunyama P., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A. TiO₂-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *137(1)*, 53-62
- ⁹² Vicente J.P., Gacoin T., Barboux P., Boilot J.P., Rondet M., Gueneau L. Photocatalytic decomposition of fatty stains by TiO₂ thin films *International J. Photoenergy* **2003**, *5(2)*, 95-98
- ⁹³ Lee S.-K., McIntyre S., Mills A. Visible illustration of the direct, lateral and remote photocatalytic destruction of soot by titania *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, *162(1)*, 203-206
- ⁹⁴ Young T. An essay on the cohesion of fluids *Philos. Trans. R. Soc. London* **1805**, *95*, 65
- ⁹⁵ Gibbs J.W. The collect works of J. Willard Gibbs, Vol 1, Thermodynamics, Yale Univ. Press, New Haven, **1928**
- ⁹⁶ http://audience.cerma.archi.fr/cerma/pageweb/theorie/solaire/rayont_solaire.html
- ⁹⁷ http://www.who.int/uv/uv_and_health/fr/
- ⁹⁸ <http://www.meteofrance.com/FR/sante/rayonnement.jsp>
- ⁹⁹ http://www.ffme.fr/fiches.technique/protection/soleil/vue/ultra_violet
- ¹⁰⁰ <http://www.obs-hp.fr/www/lumi/lumat.html>
- ¹⁰¹ Yamagishi M., Kuriki S., Song P. K., Shigesato Y. Thin film TiO₂ photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering *Thin Solid Films* **2003**, *442(1-2)*, 227-231

CHAPITRE 2

PROCEDURES EXPERIMENTALES

1. PRODUITS CHIMIQUES.....	63
1.1. REACTIFS ET SOLVANTS.....	63
1.2. DETERGENTS.....	63
1.2.1. RBS 25.....	63
1.2.2. Gigapur 05.....	64
2. POLLUANTS ET CONTAMINANTS ETUDIES.....	64
2.1. POLLUANTS ETUDIES EN PHASE ADSORBEE.....	64
2.1.1. Famille des acides gras.....	64
2.1.2. Famille des alcanes.....	65
2.1.3. Famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques.....	66
2.1.4. Contaminant minéral : le sulfate.....	67
2.1.5. Polymère à base d'acide polyacrylique.....	67
2.2. POLLUANTS ETUDIES EN PHASE AQUEUSE.....	68
2.2.1. Acide malique.....	68
2.2.2. Bleu de méthylène.....	68
2.3. POLLUANT ETUDIE EN PHASE GAZEUSE : ACETYLENE.....	69
3. VERRES AUTONETTOYANTS.....	70
4. PRETRAITEMENT DU SUBSTRAT.....	72
4.1. NETTOYAGE AU SAVON OU AU DETERGENT.....	72
4.2. TRAITEMENT UV.....	73
4.3. TRAITEMENT UV-C / OZONE.....	74
4.4. PLASMA.....	75
5. PREPARATION DES POLLUANTS ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	77
5.1. METHODES DE DEPOT DES POLLUANTS ETUDIES EN PHASE ADSORBEE.....	77
5.1.1. Dépôt par spin-coating.....	77
5.1.2. Dépôt par la technique de Langmuir-Blodgett.....	78
5.2. POLLUANTS EN PHASE AQUEUSE.....	80
5.3. POLLUANT EN PHASE GAZEUSE.....	81
6. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	81
6.1. PHOTOREACTEURS.....	81
6.2. SYSTEME D'IRRADIATION.....	84
7. ANALYSES.....	85
7.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.....	85
7.1.1. Principe.....	85
7.1.2. Protocole.....	86
7.2. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE HAUTE PRESSION.....	87
7.3. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.....	88
7.4. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV - VISIBLE.....	89
7.4.1. Principe.....	89
7.4.2. Protocole.....	91
7.5. MESURES DE L'ANGLE DE CONTACT.....	94
Références bibliographiques du chapitre 2.....	95

1. Produits chimiques

1.1. Réactifs et solvants

L'**acide stéarique** ($C_{18}H_{36}O_2$, AS) (pureté 97%) a été fourni par Acros Organics. Les acides **caprique** (pureté 99%) et **myristique** (pureté 97%) ont été fournis par Fluka chemika, tandis que les acides **laurique** (pureté 99,5%) et **béhénique** (pureté $\geq 99\%$) proviennent de chez Aldrich. L'éthanol (pureté 99%) et le chloroforme de grade analytique proviennent respectivement de SDS et Normapur.

Tous les alcanes étudiés ont été fournis par Acros Organics : l'**eicosane** (pureté 99%), le **n-docosane** (pureté 99%), le **tétracosane** (pureté 99%) et le **triacontane** (pureté 98%).

Les HAP proviennent de Prolabo pour le **naphtalène** (pureté 99%) et l'**anthracène**, d'Aldrich pour le **fluoranthène** (pureté 99%). Le dichlorométhane (pur à 99%) a été fourni par SDS.

Le **sulfate de calcium** (pureté $\geq 99\%$) a été fourni par Fluka Chemika. Ce sel ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) a été choisi afin d'étudier l'influence de la présence de sels sur la dégradation photocatalytique de composés organiques.

L'**acide malique** ($C_4H_6O_5$, AM) a été fourni par Aldrich avec le plus haut degré de pureté (99%).

L'**acétylène** (C_2H_2) a été fourni par Air Liquide avec une concentration de $1(+/-0,02)\%$ dans N_2 . L'air synthétique utilisé a été fourni par Air Liquide et contient moins de 0,5 ppm de composés organiques et moins de 3 ppm de H_2O .

Le **polymère** à base d'acide polyacrylique (**PAA**) fourni par Sigma-Aldrich est mis en solution dans le THF (tétrahydrofurane pur à 99,5%) fournis par SDS.

Le **Bleu de méthylène** hydraté ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$) a été fourni par Sigma-Aldrich. L'eau ultra pure (résistivité 18,2 $M\Omega \cdot cm$) utilisée pour préparer les solutions aqueuses est obtenue à partir du système de purification Milli-Q de Millipore.

1.2. Détergents

1.2.1. RBS 25

Le RBS 25 (Socochim, Suisse) est un agent nettoyant exclusivement destiné aux procédés de nettoyage en milieu aqueux. Le RBS 25 est un tensioactif liquide concentré

alcalin moussant qui mouille et décolle la saleté de manière intensive sans la décomposer ni la dissoudre. Ce détergent est très efficace pour l'élimination de diverses salissures de pratiquement tout type de surface (verre et autres matériaux à surface lisse). Ce détergent est biodégradable et ses conditions d'utilisation sont sans risques. La solution nettoyante RBS 25 ne génère ni émissions atmosphériques, ni odeurs désagréables pour l'utilisateur. Le nettoyage au RBS 25 est rapide et économique tout en préservant les objets et l'environnement. Le RBS est utilisé pur ou en solution aqueuse à 2% pour l'élimination des résidus insolubles, graisses, huiles, poussières...

1.2.2. Gigapur 05

Gigapur 05 (Shimitek, France) est un détergent liquide alcalin efficace pour le verre. Il a les mêmes propriétés que le RBS 25 mais se rince plus facilement. Il est utilisé en solution aqueuse à 2%.

2. Polluants et contaminants étudiés

L'étude photocatalytique des verres autonettoyants a été menée par des tests de dégradation de différents polluants en *phase adsorbée* afin de reproduire les conditions réelles d'utilisation des vitrages. Des tests en *phase aqueuse* et en *phase gazeuse* ont été réalisés afin de compléter notre étude sur les verres autonettoyants.

2.1. Polluants étudiés en phase adsorbée

2.1.1. Famille des acides gras

L'**acide stéarique** (du grec *stear* qui signifie *graisse*) ou **acide octadécanoïque** est un acide gras à chaîne longue, qu'on symbolise par les nombres 18:0 pour indiquer qu'il a 18 carbones et aucune liaison éthylénique : c'est un acide gras saturé. C'est également un solide blanc qui fond à 70°C. Il est abondant dans toutes les graisses animales (surtout chez les ruminants) ou végétales. L'acide stéarique sert industriellement à faire des huiles, des bougies, des savons. L'**acide stéarique** a été utilisé dans l'étude de l'influence de différents

paramètres environnementaux sur l'efficacité photocatalytique du verre autonettoyant. Cette molécule a été étudiée en *phase adsorbée*.

D'autres acides gras, l'acide docosanoïque ou béhénique (C_{22}), l'acide octadécanoïque ou stéarique (C_{18}), l'acide tétradécanoïque ou myristique (C_{14}), l'acide dodécanoïque ou laurique (C_{12}) et l'acide décécanoïque ou caprique (C_{10}) ont été étudiés afin d'évaluer l'influence de la longueur de chaîne sur leur dégradabilité. Ils ont été dégradés par photocatalyse en *phase adsorbée* sur les verres autonettoyants. Leurs caractéristiques sont présentées dans le **Tableau 1**.

Acide gras	Formule brute	Formule développée	Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	Densité	Température de fusion ($^{\circ}C$)	Température d'ébullition ($^{\circ}C$)
Acide caprique	$C_{10}H_{20}O_2$	$CH_3(CH_2)_8COOH$	172,3	0,888	30 - 32	269
Acide laurique	$C_{12}H_{24}O_2$	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	200,3	0,869	44 - 46	225
Acide myristique	$C_{14}H_{28}O_2$	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	226,0	0,856	54 - 55	326
Acide stéarique	$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	284,5	0,840	67 - 69	361
Acide béhénique	$C_{22}H_{44}O_2$	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$	340,6	0,822	80 - 82	306

Tableau 1 : Caractéristiques des composés étudiés de la famille des acides gras

2.1.2. Famille des alcanes

Les **alcanes** ne contiennent que des atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H). Les alcanes se différencient des hydrocarbures insaturés par le fait que les atomes ne sont liés que par des liaisons simples. Leur formule brute est de la forme C_nH_{2n+2} où n est un entier naturel. D'une façon générale, les alcanes sont assez peu réactifs, autrement dit stables. Ceci s'explique par le fait que les liaisons C-C et C-H sont assez fortes (C-C = $82,6\ kcal\ mol^{-1}$, C-H = $100\ kcal\ mol^{-1}$).

Les alcanes pour la dégradation photocatalytique sont sélectionnés sous forme solide afin de pouvoir les analyser en phase adsorbée sur le verre autonettoyant. Les caractéristiques de ces composés sont rassemblées dans le **Tableau 2**.

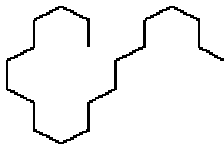

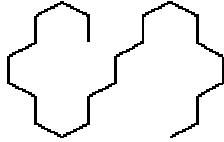

Alcanes	Formule brute	Formule développée	Masse molaire (g mol^{-1})	Densité	Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)
Eicosane	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$		282,5	0,789	36 - 38	220
n-Docosane	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$		310,6	0,770	43 - 46	369
Tétracosane	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$		338,7	-	49 - 52	391
Triacontane	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_3$ 	422,8	-	65 - 67	455

Tableau 2 : Caractéristiques des composés étudiés de la famille des alcanes

2.1.3. Famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, communément appelés HAP, sont des composés chimiques constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène dont la structure des molécules comprend au moins deux cycles aromatiques (benzéniques). Les HAP se présentent à l'état pur sous forme de solide ou de liquide plus ou moins visqueux. Les HAP sont des molécules neutres, très réduites et hydrophobes.

Les composés sélectionnés sont des HAP à deux ou trois cycles benzéniques, plus ou moins toxiques, sous forme cristallisée (paillettes solides). Les molécules toxiques (cancérogène) sont désignées par « * ». Leurs caractéristiques sont rassemblées dans le **Tableau 3**.

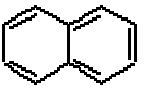


<i>HAP</i>	<i>Formule brute</i>	<i>Formule développée</i>	<i>Masse molaire (g mol⁻¹)</i>	<i>Densité</i>	<i>Température de fusion (°C)</i>	<i>Température d'ébullition (°C)</i>
Naphtalène**	C ₁₀ H ₈		128,17	0,99	78 – 83	218
Anthracène	C ₁₄ H ₁₀		178,23	1,24	215 - 218	340
Fluoranthène*	C ₁₆ H ₁₀		202,25	1,25	109 - 111	384

Tableau 3 : Caractéristiques des composés étudiés de la famille des HAP

2.1.4. Contaminant minéral : le sulfate

Afin d'étudier l'effet de la présence de sel sur la dégradation photocatalytique de l'acide stéarique par les verres autonettoyants SCG ; le sel (CaSO₄, 2H₂O) a été choisi comme composé représentatif des salissures inorganiques car c'est l'un des contaminants atmosphériques les plus abondants trouvé à la surface du verre. Ce composé inorganique est soluble uniquement dans l'eau.

La quantité de (CaSO₄, 2H₂O) déposé sur le verre à l'aide d'une microsiringue est d'environ 11 µg. L'acide stéarique est déposé par spin-coating avant ou après le dépôt du sel selon le cas.

2.1.5. Polymère à base d'acide polyacrylique

L'étude de la dégradation d'une couche polymère à base d'acide polyacrylique **PAA** sous sa forme linéaire, non réticulé, a été réalisée.

Les caractéristiques du polymère PAA sont présentées dans le **Tableau 4**.

<i>Formule développée</i>	$\text{---} [\text{CH}_2 - \underset{\text{CO}_2\text{H}}{\text{CH}}]_n \text{---}$
<i>Température maximum de travail (°C)</i>	120
<i>Gamme de pH efficace</i>	5 – 14
<i>Capacité (meq : équivalent gramme de l'espèce x)</i>	2 meq mL ⁻¹ ou 5,5 meq g ⁻¹

Tableau 4 : Caractéristiques du polymère à base d'acide polyacrylique

2.2. Polluants étudiés en phase aqueuse

2.2.1. Acide malique

L'acide malique est un acide bicarboxylique de formule HOOC-CH₂-CHOH-COOH répandu dans le règne végétal et naturellement présent dans les pommes, les poires et le jus de raisin. Cette molécule est un composé non toxique qui est utilisé dans un test standard de notre laboratoire pour les dégradations photocatalytiques en phase aqueuse. Ses caractéristiques sont décrites dans le **Tableau 5**.

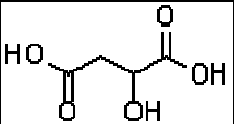
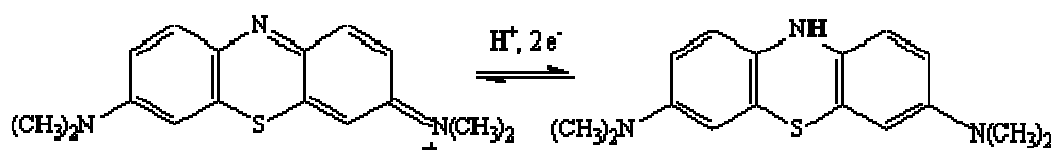
	<i>Formule brute</i>	<i>Formule développée</i>	<i>Masse molaire (g mol⁻¹)</i>	<i>Solubilité dans l'eau à 20°C (g L⁻¹)</i>	<i>Température de fusion (°C)</i>
Acide malique	C ₄ H ₆ O ₅		134,08	558	128 - 132

Tableau 5 : Caractéristiques de l'acide malique

2.2.2. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)- 3,7 phénazathionium chlorure. Ses caractéristiques sont présentées dans le **Tableau 6**. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool.

Le bleu de méthylène est une molécule organique, qui peut exister sous les deux formes:



forme Oxydée : bleue

forme Réduite : incolore

de potentiel rédox standard : E° (pH=0) = 0,52 V, soit E_{app} (pH=14) = 0,10 V

	<i>Formule brute</i>	<i>Masse molaire</i> ($g\ mol^{-1}$)	<i>Solubilité dans l'eau</i> à 20°C ($g\ L^{-1}$)	<i>Température</i> <i>de fusion</i> (°C)
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S, xH_2O$	319,85 (anhydre)	50	190

Tableau 6 : Caractéristiques du bleu de méthylène

Il est vendu en pharmacie, droguerie et utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré rédox : sa forme oxydée est bleue tandis que réduite il est incolore.
- Il est employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu.
- Il est utilisé pour colorer le Curaçao et certaines variétés de Gin.
- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure (par exemple des trompes utérines lors d'une hystérosalpingographie), de préciser le trajet d'une fistule...
- Le bleu de méthylène est parfois utilisé pour apaiser les infections urinaires.
- Il peut servir d'antiseptique en aquariophilie.

Le bleu de méthylène sert de molécule modèle dans la proposition de test de standardisation japonais des verres autonettoyants (texte du standard en **Annexe 1**).

2.3. Polluant étudié en phase gazeuse : Acétylène

L'acétylène (appelé éthyne par la nomenclature IUPAC) est un hydrocarbure aliphatique insaturé de la classe des alcynes. Ces caractéristiques sont présentées dans le **Tableau 7**.

Il a été découvert par Edmund Davy en Angleterre en 1836. L'acétylène (C_2H_2) n'est pas un gaz de l'air mais un gaz de synthèse, produit généralement à partir de la réaction du carbure de calcium avec l'eau. Au 19^{ème} siècle, on le brûlait dans les "lampes à acétylène" pour l'éclairage des maisons et des tunnels dans les mines. Hydrocarbure gazeux, il est incolore, a une odeur d'ail prononcée, est instable, hautement combustible et produit une flamme très chaude (plus de $3000^\circ C$) en présence d'oxygène. On le retrouve généralement dans des bouteilles sous pression, dissous dans l'acétone imprégnant une matière poreuse.

<i>Symbole chimique</i>		C_2H_2
<i>Masse molaire</i>		26,04
<i>Température d'ébullition</i>		$-81^\circ C$
<i>Température de fusion</i>		$-84^\circ C$
Phase gazeuse	<i>Densité (air = 1)</i>	0,906
	<i>Capacité de chaleur massique</i>	1,6 kJ/kg $^\circ C$
	<i>Masse volumique</i>	1,1716 kg/m ³

Tableau 7 : Propriétés physiques de l'acétylène

3. Verres autonettoyants

Les vitrages autonettoyants photocatalytiques fournis par Saint Gobain Recherche (F) et Pilkington (GB) sont **Bioclean**¹⁰² et **Activ**^{63, 103} respectivement.

Ces verres sont des matériaux dotés d'un traitement de surface qui leur confèrent la propriété de dégrader sans aucune intervention humaine les salissures qui les recouvrent. Le verre autonettoyant est un verre float ordinaire, i.e. **verre sodocalcique à base de silice** d'une épaisseur de 4 mm, sur lequel on dépose lors de sa fabrication une couche photocatalytique à base de dioxyde de titane (TiO_2) sur la face extérieure. La composition du verre float est présentée **Figure 1**.

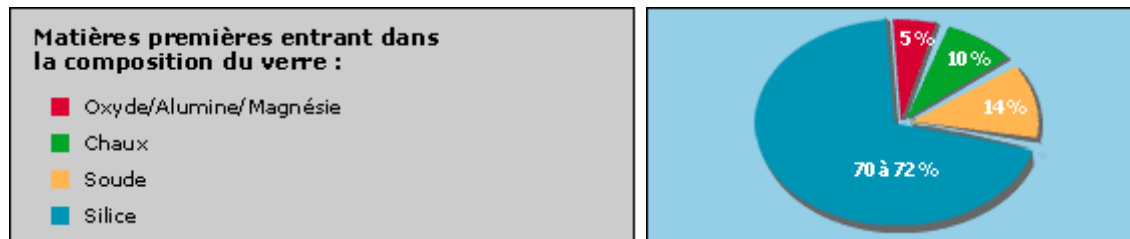


Figure 1 : Composition du verre float¹⁰⁴

La technologie « float » (de l'anglais "flotter") est utilisée pour la production de verre plat dans différentes applications telles que le bâtiment, l'automobile, la miroiterie et le vitrage. Le procédé « float » inventé par Sir Alastair Pilkington en 1952 est présenté **Figure 2**.

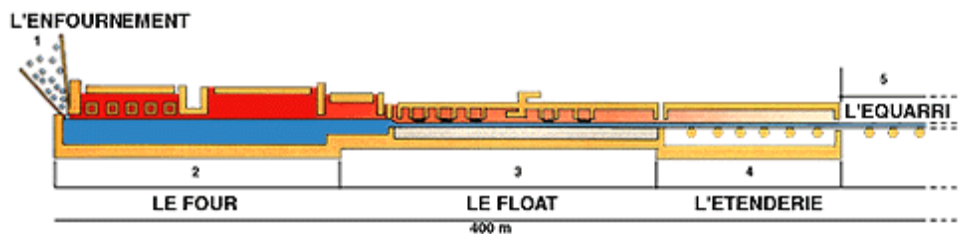


Figure 2 : Les 5 étapes du procédé de fabrication du verre « float » (verre en fusion, bleu ; chaleur du four, rouge)¹⁰⁴

Ce procédé de fabrication du verre est constitué de *cinq étapes*¹⁰⁴:

1. L'enfournement : Les matières premières sont pesées électroniquement au 1/1000 près, puis mélangées et humidifiées. Elles composent une charge vitrifiable qui, après addition de calcin, est convoyée jusqu'au four.

2. Le four : Bassin en réfractaire, il contient 2000 tonnes de verre en fusion à température de 1550°C - une des températures les plus hautes de l'industrie.

3. Le float : Ce procédé consiste à faire flotter, à la sortie du four, le ruban de verre en fusion, sur un bain d'étain fondu à 1100°C. La surface de l'étain fondu est extrêmement lisse, donnant au verre une planéité de surface parfaite. Le verre flottant est étiré en un ruban à faces parallèles. Sur les bords du ruban, des roues dentées (toprolls) étirent ou repoussent le verre latéralement, pour obtenir l'épaisseur désirée de 1,1 mm à 19 mm. Ainsi fabriqué, le verre n'a plus besoin de polissage ou de doucissage. Il peut être directement découpé.

4. L'étenderie : Déposé à 600°C sur les rouleaux d'un tunnel de refroidissement appelé "étenderie", long de 100 mètres, le ruban de verre se refroidit sous contrôle jusqu'à la température ambiante. Il acquiert vers 500° les propriétés d'un solide parfaitement élastique.

5. L'équarri : Refroidi à l'air libre, le ruban de verre est contrôlé, puis coupé en plateaux de 6m x 3 m débordés automatiquement (enlèvement des bords). Les volumes sont ensuite placés verticalement sur des chevalets grâce à des releveuses à ventouses.

La **transformation du verre float en verre autonettoyant** s'effectue par **dépôt de couches successives minces** lors du processus de fabrication. Deux couches successives sont déposées à la surface du substrat. Une sous-couche « barrière » de SiO₂ est déposée en premier sur le verre afin de prévenir la migration des ions sodium du substrat vers la couche de TiO₂⁶³. Le film nanocristallin de dioxyde de titane sous sa forme anatase est ensuite déposé par la technique de déposition par vaporisation chimique à pression atmosphérique APCVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition)^{105, 106}. L'épaisseur du film de dioxyde de titane ainsi obtenu est comprise entre 15 et 30 nm.

Un autre verre commercial a été utilisé, **Planilux**, fourni par Saint Gobain France. Planilux est un verre float standard, donc sodo-calcique à base de silice d'une épaisseur de 4 mm, qui nous servira de référence (témoin sans TiO₂) dans la suite du travail.

4. Prétraitement du substrat

4.1. Nettoyage au savon ou au détergent

Méthode avec le savon liquide : L'échantillon est savonné avec un liquide pour vaisselle, rincé à l'eau distillée, puis à l'acétone et enfin à l'eau distillée. L'échantillon est ensuite placé dans un bain d'éthanol et soumis aux ultrasons pendant cinq minutes, puis rincé à l'éthanol et séché à l'air comprimé. Une méthode plus rapide a également été testée : l'échantillon est savonné puis rincé à l'eau distillée, passé aux ultrasons dans un bain d'acétone pendant cinq minutes et séché à l'air comprimé.

Méthode avec un détergent : L'échantillon est rincé sous l'eau du robinet. Le détergent pur ou à 2% imbibé sur un morceau de coton est appliqué sur les deux faces et les tranches de l'échantillon, puis celui-ci est rincé à l'eau. L'opération est recommencée une autre fois puis l'échantillon est rincé à l'eau distillée et séché à l'air comprimé.

4.2. Traitement UV

Après le nettoyage par un détergent, le substrat est irradié sous UV pendant une heure. L'échantillon est placé sur le réfrigérant situé au-dessus de la lampe. Le montage est présenté **Figure 3**.

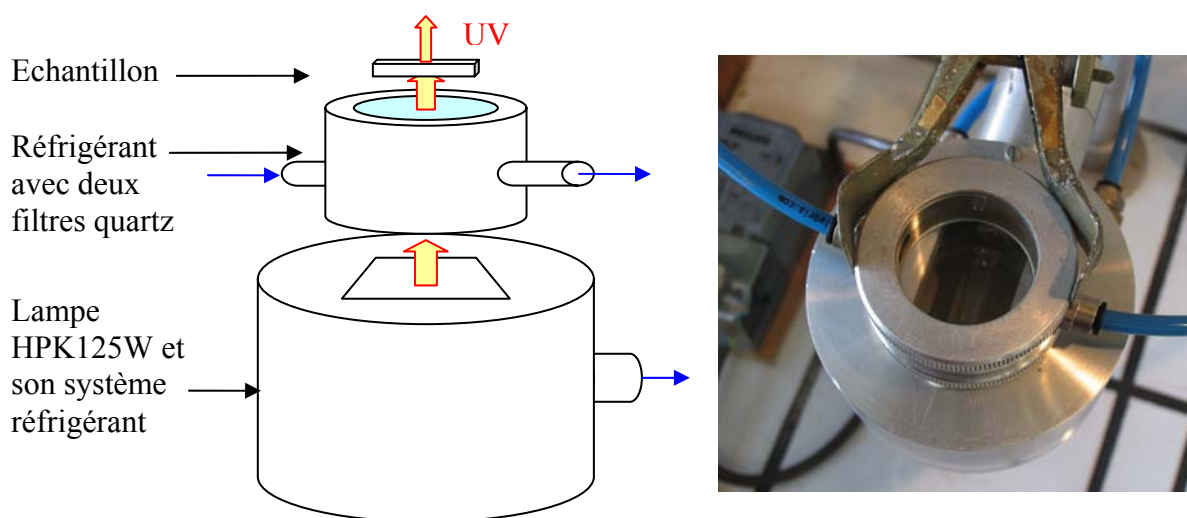


Figure 3 : Schéma et photographie du dispositif pour le traitement UV lors du nettoyage de l'échantillon (lampe Philips HPK 125W et système réfrigérant avec filtres optiques)

Le côté du verre recouvert de la couche mince de TiO_2 fait face à la lampe. L'intensité globale d'irradiation est de 47 mW cm^{-2} . Le dispositif est sous la hotte. Les deux filtres optiques de la cuve à eau choisis dans le cadre du prétraitement UV sont en Quartz. Les filtres optiques Corning permettent de couper certaines longueurs d'onde émises par la lampe UV. Selon la gamme de longueurs d'onde sélectionnée, la nature de l'irradiation correspondra aux UV-A, B ou C comme présenté **Figure 4**.

Les filtres quartz permettent d'utiliser les UV-C en plus des UV-A et B émis par la lampe. Toute la gamme de longueurs d'onde de la lampe est sélectionnée, aussi l'intensité obtenue est plus forte.

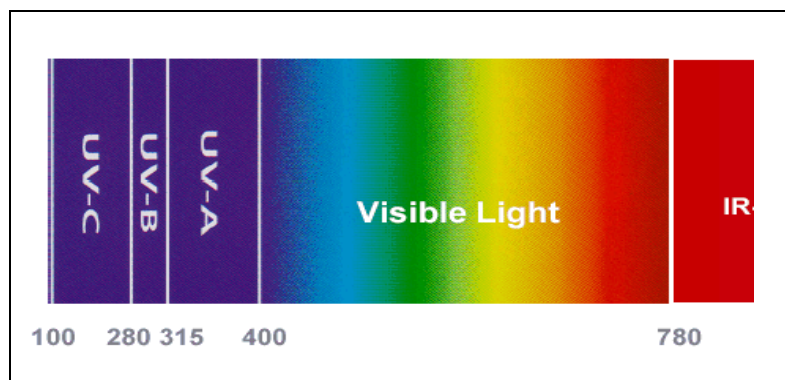


Figure 4 : Classification du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde (nm)

L'irradiation UV du verre autonettoyant déclenche à sa surface, en présence d'eau et d'oxygène présents dans l'atmosphère, des réactions en chaîne permettant la dégradation des produits organiques et par conséquent le nettoyage du substrat. Sous UV-C, la dégradation des molécules organiques est réalisée par photocatalyse, mais aussi par photochimie.

4.3. Traitement UV-C / ozone

Après un nettoyage physico-chimique au RBS 25 2% sur les deux faces, l'échantillon de verre autonettoyant est irradié sous UV-C / ozone pendant 45 min (face TiO₂ côté lampe).

L'irradiation UV-C est fournie par plusieurs lampes Heraeus de type NNQ dont le spectre d'émission est présenté **Figure 5** et les caractéristiques décrites dans le **Tableau 8**. Le spectre d'émission de ces lampes Heraeus est constitué d'une bande à 185 nm et d'une seconde à 254 nm.

Les radiations UV-C à 185 nm sous un flux d'oxygène (O₂) provoquent la production d'ozone (O₃). Le flux irradiant est de 7,5 mW cm⁻² à 254 nm (distance lampe - échantillon = 3 cm). On peut déduire l'intensité de la bande à 185 nm d'après le spectre d'émission puisque son flux irradiant correspond à environ 24% de celui de la bande à 254 nm, soit un flux de 1,8 mW cm⁻². L'intensité globale est donc approximativement de 9,3 mW cm⁻².

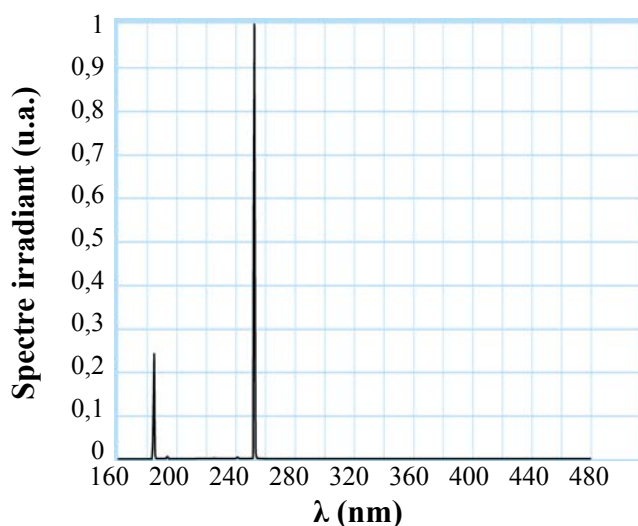


Figure 5 : Spectre d'émission typique de lampe NNQ avec des bandes à 254 et 185 nm¹⁰⁷

<i>Spectre Lampe NNQ : Longueurs d'onde</i>	185 nm, 254 nm
<i>Puissance électrique</i>	5 - 50 W
<i>Capacité UV typique à 254 nm</i>	40 %
<i>Capacité UV typique à 185 nm</i>	5 - 10 %
<i>Puissance électrique spécifique</i>	0,5 W cm ⁻¹
<i>Longueur d'arc</i>	10 - 100 cm
<i>Température ambiante typique</i>	10 - 30°C

Tableau 8 : Données techniques des lampes UV-C basse pression Heraeus NNQ¹⁰⁷

La technique de nettoyage par UV-C / ozone est capable de produire des surfaces propres jusqu'à un niveau atomique lorsqu'elles ont été préalablement nettoyées par un procédé plus classique¹⁰⁸. Elle provoque une destruction des polluants organiques en les oxydant en H₂O et CO₂.

4.4. Plasma

Le traitement **plasma basse pression** est une technique de traitement de surface consistant à placer un échantillon dans un milieu gazeux très réactif obtenu par une décharge

électrique entre deux électrodes dans un milieu sous vide primaire. Différentes interactions ont été observées entre le plasma et la surface des échantillons : nettoyage, décapage – gravure, fonctionnalisation – activation de la surface^{109, 110}. Dans le cas du TiO₂, le traitement par plasma a déjà été utilisé dans le contexte du nettoyage¹¹¹ et de l'activation¹¹².

Dans le cas des verres autonettoyants, le plasma Ar a déjà été spécifiquement utilisé afin d'éliminer le carbone de contamination de films sans modifier la composition de l'oxyde de titane¹¹³.

Dans notre étude, le réacteur plasma utilisé est un RIE 80 de Plasma Technology. Il comprend deux électrodes en aluminium, une enceinte de traitement, un groupe de pompage (une pompe à palettes TRIVAC D40B et une pompe roots RUVAC WA251 de Leybold), un système d'injection de gaz et un générateur radiofréquence modèle HF300 de ENI Power. L'enceinte est entourée d'une cage de Faraday afin d'éviter la perturbation des autres dispositifs du laboratoire par des ondes électromagnétiques. Tous les traitements par cette méthode ont été réalisés au LSA (Laboratoire des Sciences Analytiques, UMR CNRS 5180, UCBL1 - Villeurbanne - France). L'appareillage n'étant pas le même que celui cité dans la thèse¹¹³, plusieurs essais ont été menés afin de déterminer les paramètres adéquats sachant que la pression et le débit du gaz sont respectivement fixés à 100 mTorr et 100 sccm (standard cubic centimeter) dans les conditions d'utilisation habituelles de cet appareillage. Seuls la nature du gaz (Ar ou O₂), la puissance du générateur (50 à 120 watts) et le temps d'exposition (30 secondes à 5 minutes) vont varier.

Toutes les conditions du prétraitement par plasma sur le verre autonettoyant Bioclean sont réunies dans le **Tableau 9**.

Echantillons	Plasma		
1	Ar	100 mTorr 100 sccm	50 W - 30 sec
2			120 W - 1 min
3			120 W - 5 min
4	O₂	100 mTorr 100 sccm	120 W - 2 min

Tableau 9 : Conditions du prétraitement par plasma argon (Ar) ou oxygène (O₂)

Après le prétraitement par plasma, les échantillons 2 à 4 sont utilisés pour réaliser le test de dégradation photocatalytique de l'acide stéarique afin de déterminer leur efficacité photocatalytique, puis les spectres d'absorption UV-visible des échantillons 1 et 2 sont enregistrés afin de déterminer s'il y a modification de l'absorption de la couche de TiO₂.

5. Préparation des polluants et protocole expérimental

5.1. Méthodes de dépôt des polluants étudiés en phase adsorbée

5.1.1. Dépôt par spin-coating

Trois méthodes de dépôt peuvent être utilisées pour préparer des films minces de composé organique : le *spray-coating*⁹¹, le *dip-coating*^{63, 92} et le *spin-coating*⁸³. Nous avons choisi le spin-coating qui est une méthode rapide et permettant une bonne reproductibilité. L'appareil utilisé est un Spin-Coater (Model P6708 D, version 3.4^e) de Specialty Coating Systems, en service au LMPB (Laboratoire Matériaux Polymères et Biomatériaux – Bâtiment ISTIL – UCBL1 - 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex).

Les paramètres choisis sont les suivants :

- Durée de rotation (time/sec.) : 60
- Vitesse (speed*10 rpm) : 200 (2000 tours/min)
- Accélération (accn*100 rpm*s) : 10

On effectue un dépôt de 60 µL de la solution filtrée d'**acide stéarique** à 10 g L⁻¹ dans l'éthanol absolu à l'aide d'une micropipette sur la plaque à traiter. Le dépôt doit être réalisé de préférence juste après le nettoyage initial de l'échantillon afin d'éviter toute contamination et d'avoir une bonne reproductibilité de l'épaisseur du dépôt.

Le dépôt des molécules des diverses familles de polluants (acides gras, alcanes et HAP) a été réalisé par spin-coating de la même manière que décrit ci-dessus. La concentration des différentes solutions d'**acides gras** est de 10 g L⁻¹ sauf dans le cas de l'acide béhénique, pour lequel elle est de 2 g L⁻¹ due à la faible solubilité du composé dans l'éthanol.

Les concentrations utilisées pour les **alcanes** ont été choisies afin d'obtenir un dépôt le plus homogène possible et une épaisseur de couche approximativement similaire entre les

différents composés. Les concentrations des solutions dans l'éthanol sont respectivement de $0,8 \text{ g L}^{-1}$ pour le triacontane (C_{30}), $0,6 \text{ g L}^{-1}$ pour le tétracosane (C_{24}), 5 g L^{-1} pour le n-docosane (C_{22}) et 30 g L^{-1} pour l'eicosane (C_{20}).

Les concentrations initiales des solutions des **HAP** dans le dichlorométhane sont respectivement de 10 g L^{-1} pour l'anthracène (C_{14}) et le fluoranthène (C_{16}) et de 31 g L^{-1} pour le naphthalène (C_{10}) afin d'obtenir un film suffisamment épais permettant l'acquisition d'un signal significatif en spectroscopie FTIR.

La concentration initiale du polymère **PAA** en solution dans le THF est de 7 g L^{-1} .

5.1.2. Dépôt par la technique de Langmuir-Blodgett

La méthode de Langmuir-Blodgett (LB) est une approche potentielle pour obtenir l'épaisseur de la couche polluante à la surface du verre^{114, 115}.

Tous les dépôts par cette méthode ont été réalisés au LGEB/ICBMS UMR 5246 (Laboratoire de Génie Enzymatique et Biomoléculaire, EMB2, Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires, UMR 5246 CNRS - UCBL, Bât. CPE - Université Claude Bernard Lyon 1 - 43, bd du 11 novembre 1918, F-69622 Villeurbanne cedex - France).

La molécule déposée sur le verre autonettoyant est l'**acide stéarique**.

La méthode de Langmuir-Blodgett est basée sur les propriétés des molécules amphiphiles à former un film monomoléculaire organisé après étalement et compression des molécules à une interface air/eau. Ce film à l'interface peut-être transféré régulièrement et de façon homogène sur un support solide après avoir plongé celui-ci à travers la monocouche comprimée et maintenue à une pression de surface constante **Figure 6**.

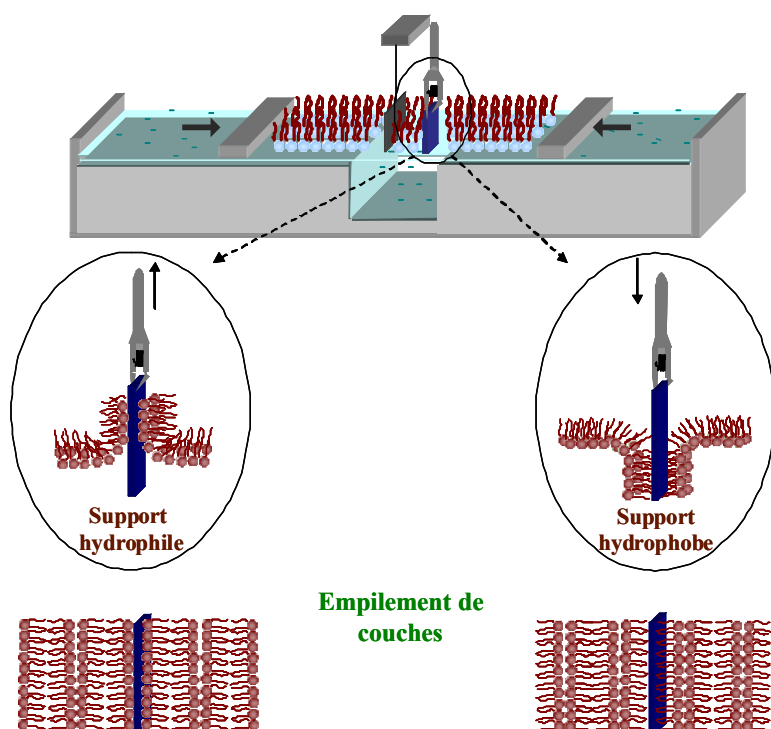


Figure 6 : Principe de la technique de Langmuir-Blodgett (LGEB/ICBMS UMR 5246)¹¹⁶

Cette technique permet d'obtenir une couche monomoléculaire d'empilement organisé d'organiques amphiphiles sur un support solide. Les molécules amphiphiles sont constituées de deux parties de propriétés différentes, une queue hydrophobe (apolaire) et une tête hydrophile (polaire), ce qui leur confère la capacité de se répartir à l'interface air/eau et de former les films LB. Les acides gras sont des molécules amphiphiles¹¹⁷.

La formation du film à l'interface air/eau et le dépôt par la technique de Langmuir-Blodgett sont réalisés avec une cuve LB KSV 3000 (KSV, Finlande) pilotée par informatique et enfermée dans une enceinte sous flux d'air sec afin d'éviter le dépôt de poussières, comme décrit précédemment¹¹⁸.

Une solution de $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$, $\text{CaCl}_2 10^{-4} \text{ M}$ est préparée dans de l'eau ultra-pure. Le pH est ajusté à 7 avec une solution de $\text{NaHCO}_3 0,5 \text{ M}$. Cette solution est utilisée comme sous-phase et thermostatée à $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ dans la cuve LB. La dimension de la surface de la cuve est de $772,5 \text{ cm}^2$. 200 ou 300 μL d'une solution d'acide stéarique dans le chloroforme à $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ est répandue en surface de la sous-phase à l'aide d'une microseringue. L'étalement de la solution d'AS forme un film à l'interface air/solution. Après quinze minutes permettant l'évaporation du chloroforme, le film interfacial est compressé symétriquement par deux

barrières mobiles à une vitesse de translation de 5 mm min^{-1} qui correspond à un taux de compression de $7,5 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$. La pression de surface (π) est mesurée à l'aide d'une lame Wilhelmy en platine attachée à une balance sensible dont la précision de mesure est de $\pm 0,3 \text{ mN m}^{-1}$. La monocouche compressée d'AS à une pression de surface de 30 mN m^{-1} est déposée sur le substrat par la méthode de transfert vertical avec une vitesse de déposition de 10 mm min^{-1} .

Les verres autonettoyants ($28 \times 28 \times 4 \text{ mm}$) préalablement prétraités comme décrit dans le paragraphe 3.2. sont utilisés comme substrat. Leur surface est superhydrophile après irradiation UV, aussi ce sont les têtes polaires des molécules d'acide stéarique qui vont interagir avec la surface du verre.

Afin de faciliter le transfert d'AS sur le substrat, celui-ci accroché à une pince parallèlement aux barrières, est immergé dans la sous-phase juste après étalement des molécules à la surface de la solution. Lors de l'étalement, les molécules d'AS s'orientent à l'interface air/solution selon la polarité relative à chacune des parties de la molécule ; la tête polaire est immergée dans la sous-phase, la chaîne hydrophobe reste dans l'air. Aussi, lors du dépôt de la première couche, les groupes polaires sont dirigés du côté du substrat. Pour la seconde couche, ils seront dirigés vers l'extérieur.

Plusieurs films LB avec un nombre différent de monocouches ont été préparés : une, trois, cinq ou sept monocouches d'AS. Le taux de recouvrement (TR) ou taux de transfert est calculé pour chacune des couches transférées à partir de la surface du film retiré de l'interface et déposé sur le substrat. Ce taux est défini comme étant le rapport de l'aire de la monocouche prélevée à l'immersion (ou à l'émersion) du support sur l'aire du substrat immergé dans la phase aqueuse. Il reflète l'efficacité du transfert. S'il est égal à un, l'aire du film transférée est égale à la surface du substrat qui doit être recouvert de polluant.

5.2. Polluants en phase aqueuse

Une solution aqueuse de 30 mL d'**acide malique** (AM) est préparée dans l'eau ultrapure à une concentration de 50 ppm ($373 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$). Cette solution est introduite dans le photoréacteur et l'échantillon de verre autonettoyant est immergé. Un système d'agitation est utilisé pour homogénéiser la phase aqueuse. La solution d'AM est agitée à l'obscurité pendant une heure avant irradiation afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption¹¹⁹. Le test de dégradation

photocatalytique est réalisé à température ambiante 20°C. Les échantillons analysés (0,3 mL) sont prélevés à intervalles réguliers durant les quatre heures de dégradation sous irradiation UV et filtrés sur des disques Millipore (0,45 mm) avant l'analyse par CLHP.

Un volume de 30 mL de la solution aqueuse de **bleu de méthylène** à 0,01 mM est introduit dans le photoréacteur et le substrat est immergé. L'ensemble est mis sous agitation à l'obscurité pendant une heure à une température de 22°C. Des échantillons de 1 mL sont prélevés à intervalles réguliers et analysés par spectroscopie UV-visible après dilution si nécessaire.

5.3. Polluant en phase gazeuse

Le polluant étudié sous forme gazeuse est l'**acétylène**. Le gaz polluant est constitué de $1(\pm 0,02)$ % de C_2H_2 dans N_2 . Le gaz est mélangé à de l'air sec synthétique contenant moins de 0,5 ppm de composés organiques et moins de 3 ppm de H_2O . Un volume de $175 (\pm 20)$ μL d'acétylène pur est introduit à l'aide d'une seringue à travers le septum dans le réacteur de 350 mL afin d'obtenir une concentration initiale de 500 ppm (± 20) ($21 \mu mol L^{-1}$) d'acétylène dans le réacteur. Elle doit être contrôlée plusieurs fois avant d'allumer la lampe afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. L'analyse quantitative du polluant a été réalisée avec un chromatographe phase gaz équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID). Les expériences en phase gazeuse sont menées dans des conditions statiques sous agitation afin d'assurer l'homogénéisation de la phase gaz pendant la dégradation photocatalytique¹²⁰. Des échantillons de 1 mL sont prélevés du réacteur avec une seringue à gaz et injectés dans le GC-FID. La précision du chromatographe gaz est de 10 ppm.

6. Dispositifs expérimentaux

6.1. Photoréacteurs

Les tests de dégradation photocatalytique nécessitent une **lampe UV** et un système de réfrigération qui permet d'éviter que la lampe surchauffe. Une cuve à eau équipée de filtres optiques et positionnée devant la lampe permet d'une part de prévenir tout échauffement dû

au dégagement thermique libéré par les radiations IR de la lampe et d'autre part de sélectionner les longueurs d'onde émises par la lampe. Trois **filtres optiques** Corning ont été utilisés lors des tests de dégradation : Quartz, Pyrex et 0.52. Le filtre 0.52 coupe toutes les longueurs d'onde inférieures à 340 nm, tandis que celui en Pyrex coupe celles en dessous de 290 nm et celui en quartz coupe celles en dessous de 200 nm.

Deux **photoréacteurs** Pyrex à double enveloppe ont été utilisés pour les expériences en phase adsorbée/aqueuse (réacteur A) et en phase gazeuse (réacteur B). Leur volume est respectivement de 160 mL et 350 mL. La température du réacteur est maintenue constante par recirculation d'eau de température contrôlée à l'aide d'un cryostat.

Dans le cas des **tests de dégradation de polluants en phase adsorbée**, le réacteur A est positionné au dessus de la lampe UV et de la cuve à eau. Une grille permettant de diminuer l'intensité de l'irradiation est mise en place entre le réacteur et la lampe. Ainsi la distance lampe - réacteur est fixe. Un petit réservoir d'eau est introduit dans le réacteur afin d'éviter des variations du taux d'humidité, celui-ci étant dépendant de la température du réacteur. Enfin, cet appareillage est mis sous hotte de façon à ce que l'air circule. Le montage est présenté **Figure 7**.

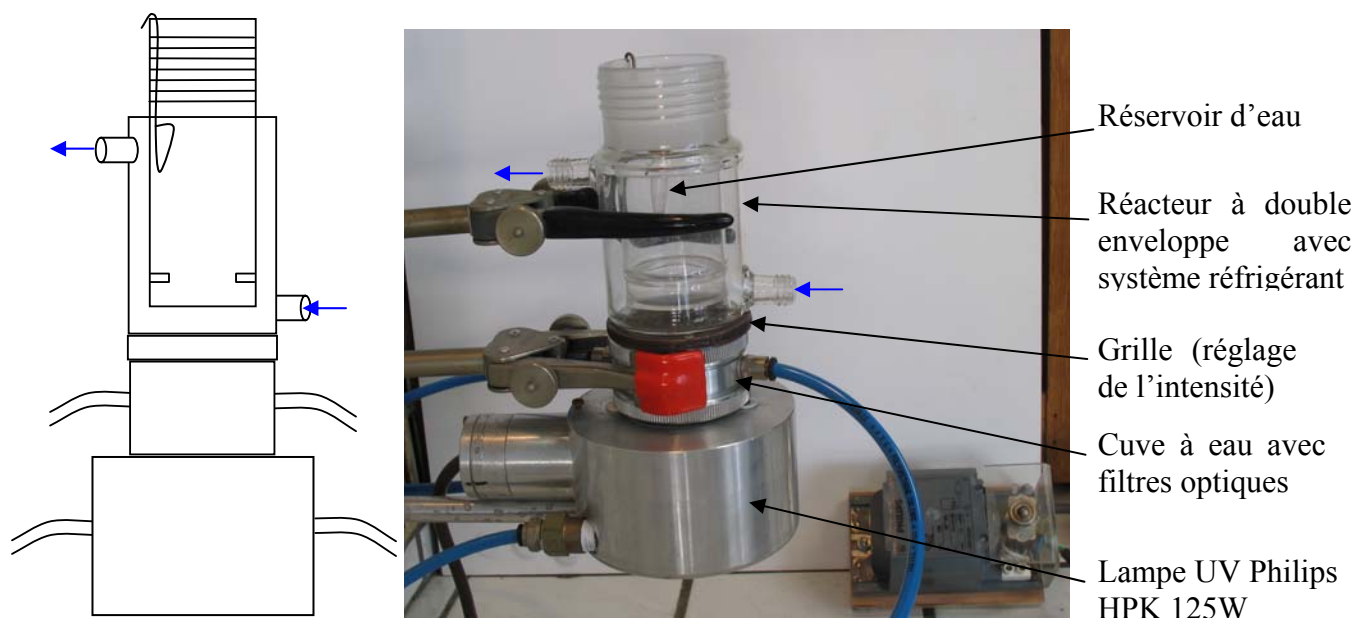


Figure 7 : Schéma et photographie du montage (réacteur A) pour les tests de dégradation photocatalytique en phase adsorbée

Les échantillons de verre autonettoyant (2,8 x 2,8 cm, diagonale de 4 cm) ont été découpés dans des plaques de 14 x 14 cm de façon à ce que leurs dimensions correspondent à celles du réacteur (diamètre interne de 4,5 cm). Le verre autonettoyant est placé sur le rebord situé à l'intérieur du réacteur à 2 cm du fond de façon à ce que sa face photocatalytique soit positionnée face à la lampe. La distance lampe - échantillon est de 6,4 cm.

Dans le cas des **tests de dégradation de polluants en phase aqueuse et gazeuse**, la lampe UV est positionnée au dessus du réacteur. En phase aqueuse, le photocatalyseur est placé dans le réacteur A à 12 cm de la lampe pour l'acide malique et 13,5 cm pour le bleu de méthylène (**Figure 8**).

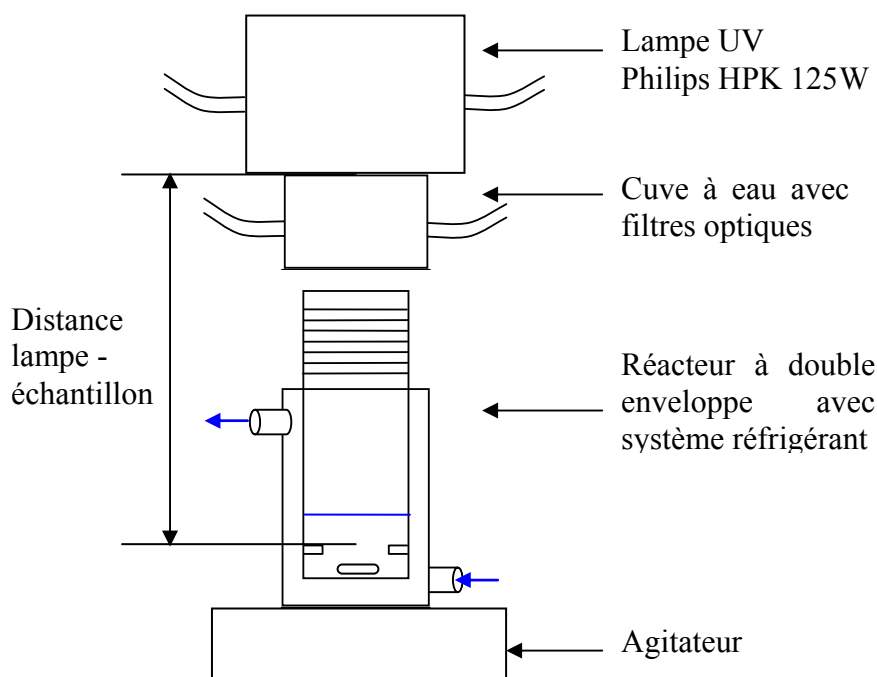


Figure 8 : Schéma du dispositif pour les expériences en phase aqueuse

Le schéma du réacteur B utilisé pour les expériences en phase gazeuse est présenté **Figure 9**. Dans ce cas, le photocatalyseur est à 10 cm de la lampe, le flux lumineux à sa surface de 7 mW cm^{-2} et le réacteur est thermostaté à 20°C .

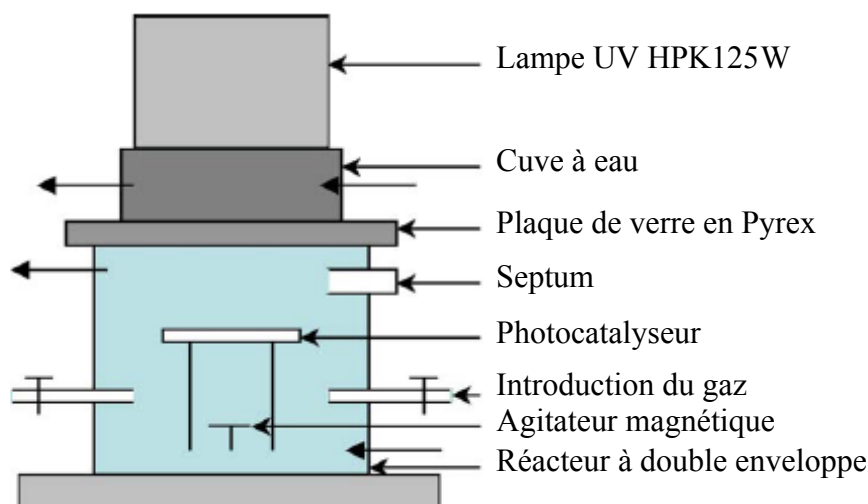


Figure 9 : Schéma du réacteur B pour les tests de dégradation en phase gazeuse¹²⁰

6.2. Système d'irradiation

Le système d'irradiation est choisi pour simuler la lumière du soleil. Le flux irradiant UV est situé entre 6 W m^{-2} et 80 W m^{-2} , ce qui correspond au minimum et au maximum du flux émit par le soleil.

La lampe UV sélectionnée est une lampe Philips HPK 125W dont le spectre d'émission est présenté **Figure 10**. Le spectre a un maximum d'énergie à 365 nm, des radiations secondaires et un continuum de 200 à 600 nm avec un maximum à 260 nm qui représente approximativement 20% du maximum d'énergie des bandes spectrales.

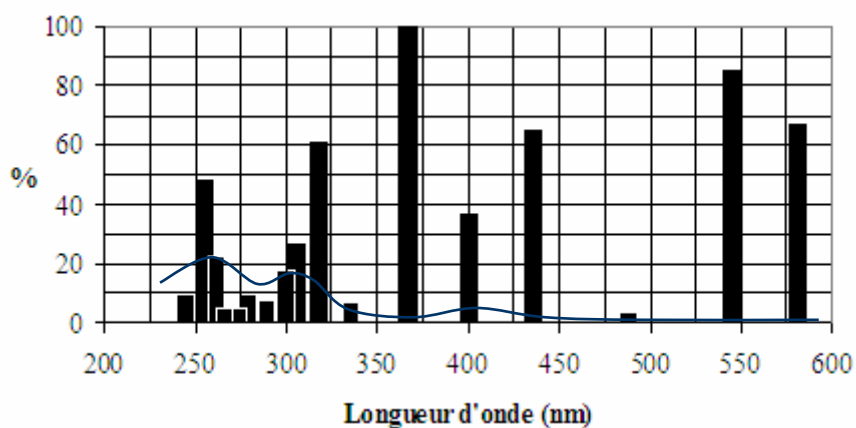


Figure 10 : Spectre d'émission et continuum de la lampe Philips HPK 125W

La lampe UV Philips HPK 125W est un brûleur en quartz à vapeur de mercure à très haute pression. Ces caractéristiques sont décrites dans le **Tableau 10**.

<i>Puissance (W)</i>	125
<i>Tension lampe (V)</i>	125
<i>Intensité lampe (A)</i>	1,15
<i>Temps d'amorçage (min)</i>	4
<i>Ballast</i>	BHL 125 L 05
<i>Longueur (mm)</i>	101
<i>Diamètre (mm)</i>	15
<i>Culot</i>	Ba 15 d
<i>Flux lumineux initial (lm)</i>	4750
<i>Luminance (cd/cm²)</i>	640
<i>Dépréciation à 1000 H (%)</i>	15
<i>Positionnement fonctionnement</i>	Verticale $\pm 45^\circ$ culot en bas
<i>Durée de vie moyenne (H)</i>	1000

Tableau 10 : Données techniques de la lampe Philips HPK 125W

7. Analyses

7.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

7.1.1. Principe

Afin de mesurer les propriétés autonettoyantes des échantillons de verre, la disparition des molécules adsorbées à leur surface est suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en transmission. La longueur d'onde d'une bande d'absorption infrarouge est caractéristique du type particulier de liaison chimique. La spectroscopie infrarouge trouve sa plus grande utilité dans l'identification des molécules organiques et organométalliques. L'appareil utilisé est un Perkin Elmer Spectrum One.

Les paramètres du spectromètre FTIR sont les suivants :

- ♦ Scan de 4000 à 450 cm^{-1}
- ♦ Nombre de scan : 32
- ♦ Résolution : 4 cm^{-1}

7.1.2. Protocole

La méthode utilisée dans ce travail pour mesurer la vitesse de disparition du polluant déposé à la surface du verre autonettoyant est décrite ci-après.

Un spectre FTIR du substrat nettoyé est enregistré afin d'avoir le spectre de référence de l'échantillon de verre avec son film de TiO_2 . Un autre spectre est enregistré juste après le dépôt de la molécule à dégrader. Les deux spectres obtenus dans le cas de l'étude de l'**acide stéarique** sont présentés **Figure 11**.

Les bandes IR de l'acide stéarique (AS) observées dans la zone 2700-3000 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-H. Le signal des liaisons $-\text{CH}_2$ est à 2849 cm^{-1} pour le mode de vibration symétrique et 2916 cm^{-1} pour celui asymétrique ; le mode de vibration asymétrique du $-\text{CH}_3$ correspond à la bande à 2953 cm^{-1} .

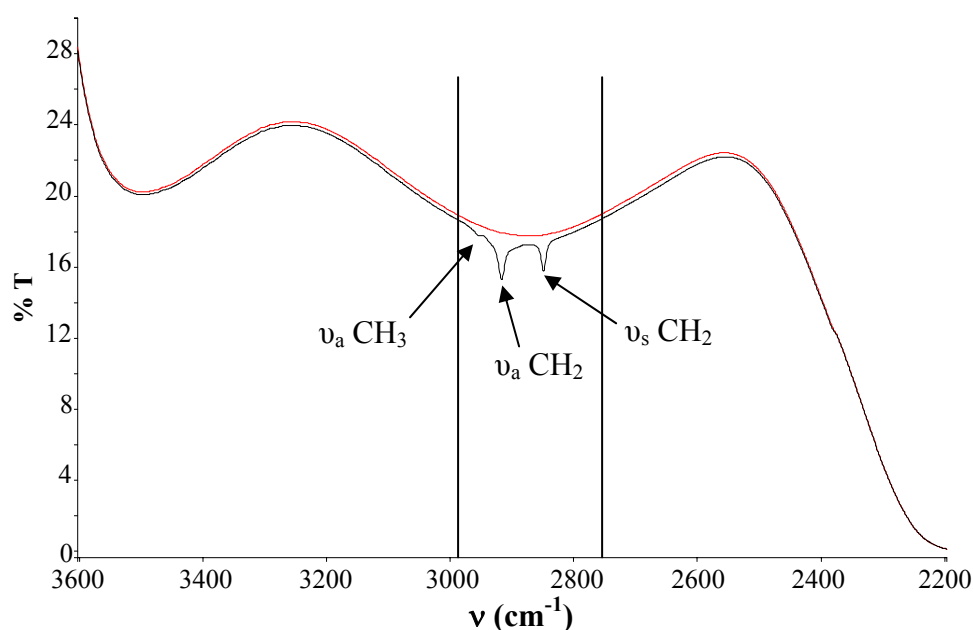


Figure 11 : Spectres FTIR d'un échantillon *Bioclean* avant et après dépôt de l'acide stéarique (polluant modèle)

La quantification du composé déposé est estimée par la surface des bandes du spectre de différence entre le spectre du verre nu et le spectre du verre avec AS. La surface des bandes d'AS est intégrée entre 2992 et 2752 cm^{-1} (**Figure 12**).

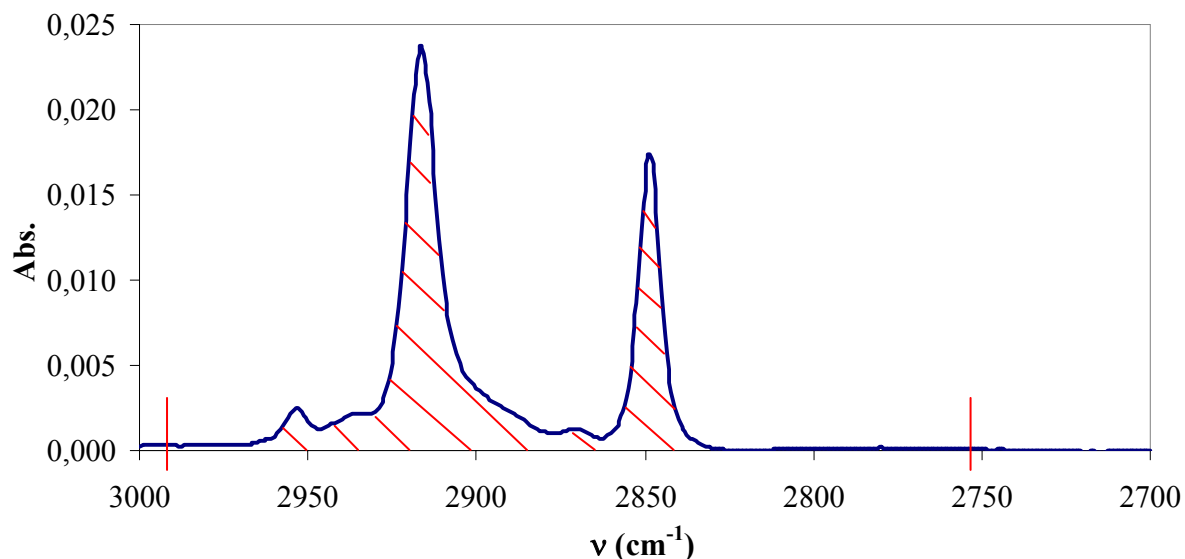


Figure 12 : Spectre de différence entre le spectre du verre seul et celui du verre avec un dépôt d'acide stéarique. Aire intégrée entre 2992 et 2752 cm^{-1}

La même méthode est utilisée pour les molécules de la famille des **acides gras** et de celle des **alcane**s. Dans le cas de la famille des **HAP**, les bandes FTIR caractéristiques de ces molécules sont localisées entre 3000 et 3100 cm^{-1} . Elles correspondent au mode de vibration d'élongation des CH aromatiques. Aussi, l'aire FTIR intégrée sera différente selon la nature des liaisons chimiques caractérisant le polluant. Dans le cas du **polymère PAA**, les bandes FTIR analysées correspondent aux vibrations d'élongation du groupe CH_3 .

7.2. Chromatographie en phase liquide haute pression

L'analyse quantitative de l'**acide malique** a été réalisée par chromatographie ionique en phase liquide. Cette technique est mise en œuvre pour la séparation des espèces ioniques ou polaires, organiques ou inorganiques. La phase mobile est constituée d'un milieu ionique et la phase stationnaire est un solide qui joue le rôle d'échangeur d'ions.

Le système de chromatographie en phase liquide haute pression (CLHP) comprend une pompe Varian Prostar Model 410 et un **détecteur à barrette photodiode UV** Varian Prostar 330 PDA ajusté à 210 nm. La réponse du détecteur dépend de la capacité du soluté d'absorber à la longueur d'onde choisie. Il est donc nécessaire de bien sélectionner la longueur d'onde de détection afin d'obtenir une réponse optimale. Le signal obtenu est proportionnel à la concentration du soluté dans l'effluent de la colonne.

La méthode de séparation des molécules employée est la chromatographie ionique avec une **colonne échangeuse de cations H^+** (Sarasep CAR-H 7,8 mm x 300 mm) efficace pour la séparation des acides organiques et des alcools. Le principe de cette méthode repose sur une phase stationnaire qui comporte des groupes fonctionnels ionisés, fixes, porteurs de charge négatives et des ions mobiles de charge contraire, positive. Ces ions peuvent s'échanger avec ceux de la phase mobile. L'éluant utilisé comme phase mobile est H_2SO_4 à $5 \cdot 10^{-3}$ M avec un débit de $0,7 \text{ mL min}^{-1}$. Le volume injecté de l'échantillon est de $20 \mu\text{L}$.

7.3. Chromatographie en phase gazeuse

L'analyse quantitative d'**acétylène** a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec un Intersmat phase gaz équipé d'un **détecteur à ionisation de flamme (FID)**. La CPG permet l'analyse de composés organiques, de l'acétylène et de dérivés oxydés (CO , CO_2 ...).

Un détecteur à ionisation de flamme consiste en une flamme alimentée par un mélange hydrogène/air et une plaque collectrice. L'effluent provenant de la colonne de chromatographie gazeuse passe à travers la flamme, qui décompose les molécules organiques et produit des ions. Ceux-ci sont récupérés sur une électrode polarisée et produisent ainsi un signal électrique. Le FID est extrêmement sensible et sa réponse est linéaire pour une large gamme de concentration. Son seul désavantage est qu'il détruit l'échantillon. Le détecteur à ionisation de flamme est sélectif des atomes de carbone organique. Il est utilisé pour la détection d'hydrocarbures comme le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6), l'acétylène, etc. Seules quelques molécules à un atome de carbone, tels que l'acide formique ou le formaldéhyde ne sont pas détectées.

La colonne de chromatographie utilisée est une colonne VOCOL. Les colonnes de type Vocol sont destinées à l'analyse des composés organiques volatils. Elles sont de polarité moyenne et possèdent des films de phase stationnaire épais, assurant une meilleure rétention

et une meilleure résolution des composés les plus volatils. Les caractéristiques de la colonne employée pour l'analyse de l'acétylène sont les suivantes : 105 m pour la longueur de la colonne, 0,53 mm pour le diamètre interne et 3 μm pour l'épaisseur du film interne. La colonne est maintenue dans un four à 100°C. La température est fixée à 110°C pour l'injecteur et 130°C pour le détecteur FID.

L'hélium est utilisé comme gaz vecteur. Des prélèvements de 1 mL sont effectués dans le milieu réactionnel à l'aide d'une seringue à gaz et injectés dans le GC-FID.

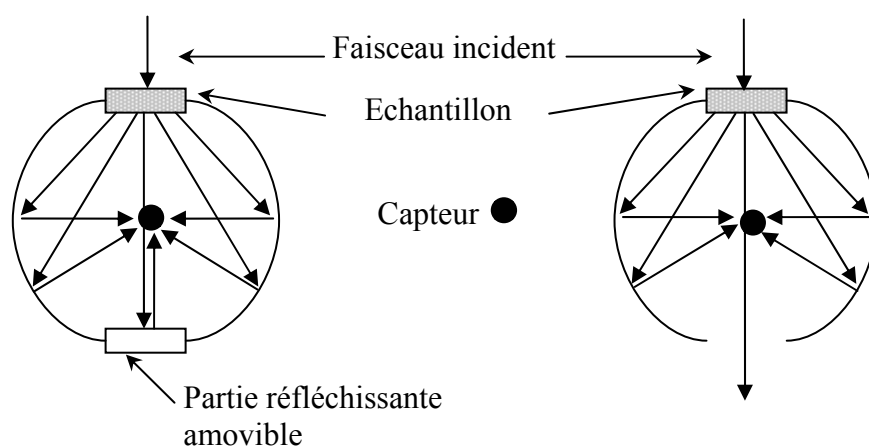
7.4. Spectroscopie d'absorption UV - visible

7.4.1. Principe

L'analyse optique des verres autonettoyants a été réalisée par spectroscopie UV-visible (mesure des spectres en réflexion et en transmission).

L'appareil est un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 45 UV-visible avec une **sphère d'intégration** de diamètre 5 cm. Le principe de la mesure avec sphère d'intégration est présenté **Figure 13a** et **Figure 13b**.

Le système comprend une lampe deutérium irradiant dans la région des UV et une lampe à incandescence au tungstène pour la région du visible.



Mesure de la transmission totale :
Grâce à la partie réfléchissante le capteur reçoit la somme des faisceaux transmis diffus et transmis spéculaires.

Mesure de la transmission diffuse :
La transmission spéculaire sort de la sphère et le capteur ne reçoit que le faisceau transmis diffus.

Figure 13a : Principe de la mesure en transmission diffuse et totale

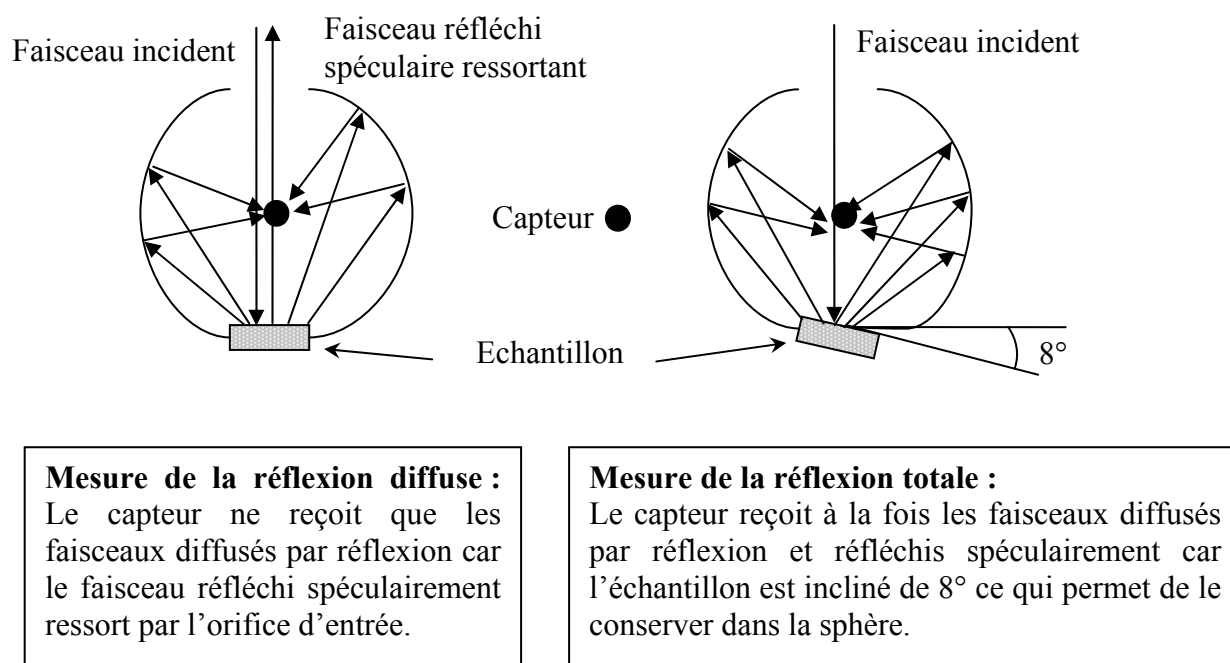


Figure 13b : Principe de la mesure en réflexion diffuse et totale

Les spectres UV-visible des verres autonettoyants (Activ et Bioclean) et du verre classique (Planilux) ont été réalisés en transmission et en réflexion en mode total et diffus. Les spectres d'absorption ont été déduits des spectres de transmission et de réflexion.

Dans le cas de l'étude du **bleu de méthylène en solution aqueuse**, une cuve en quartz d'épaisseur 1 cm est utilisée. Le détecteur est un détecteur à photodiodes (un pour le faisceau d'échantillon et un pour le faisceau de référence).

Le **principe** de la spectroscopie UV-visible repose sur l'absorption de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible par certains groupements de la molécule analysée. L'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Cela se produit parce que le photon de lumière possède une énergie égale à l'énergie de transition des électrons impliqués dans la liaison chimique du groupement en jeu. Les transitions électroniques d'intérêt sont les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et les transitions $\nu \rightarrow \pi^*$ qui sont beaucoup moins énergétiques et peuvent être observées dans le domaine du proche ultraviolet (200-350 nm) et du visible (350-800 nm).

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

L'absorbance du milieu dépend de la concentration de la solution, du trajet optique parcouru dans ce milieu, ainsi que du coefficient d'extinction molaire de l'espèce chimique absorbante à une longueur d'onde donnée. La **loi de Beer-Lambert** met en relation l'absorption de la lumière aux propriétés du matériel dans laquelle la lumière passe :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon lc$$

A: Absorbance ; ϵ : coefficient d'extinction molaire ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ; l: épaisseur de la cuve en cm ; c: concentration de la solution en mol L^{-1} ; I_0 : intensité transmise ; I: intensité incidente.

7.4.2. Protocole

Les spectres UV-visible du **bleu de méthylène** présentés **Figure 14** sont enregistrés de 800 à 200 nm (intervalle de donnée : 1 nm, vitesse de scan : 240 nm min^{-1}). La concentration initiale du bleu de méthylène dans l'eau ultra pure est de 0,01 mM.

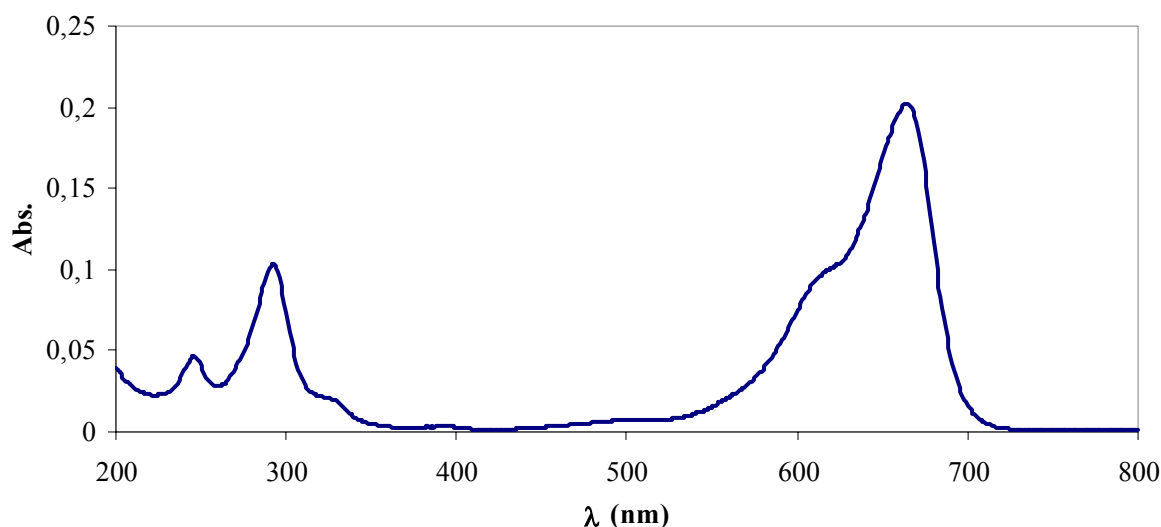


Figure 14 : Spectre d'absorption UV-visible du bleu de méthylène en solution aqueuse

Deux méthodes sont possibles pour analyser les données UV-visible (Figure 14):

1) Soit suivre l'évolution de la valeur de **l'absorption à 664 nm** du Bleu de Méthylène. Cependant, la bande principale du bleu de méthylène se décale pendant la dégradation photocatalytique : la position du **maximum d'absorption** qui est à 664 nm à l'état initial évolue vers les courtes longueurs d'onde (jusqu'à 655 nm selon la dégradation). Donc, l'évolution du maximum d'absorption de la bande principale a été étudiée en tenant compte de ce décalage.

2) Soit utiliser la **déconvolution des deux bandes dans la région 550-700 nm** afin d'obtenir la valeur exacte de l'aire de la bande principale d'absorption à 664 nm sans la perturbation de la bande à 626 nm.

Les deux protocoles ont été suivis et sont décrits ci-après.

Méthode 1 : Evolution de l'absorption du Bleu de Méthylène à 664 nm

Un étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration du Bleu de Méthylène a été réalisé et est présenté sur la **Figure 15**. La valeur de l'absorbance correspond à l'absorption à 664 nm de la bande principale du Bleu de Méthylène.

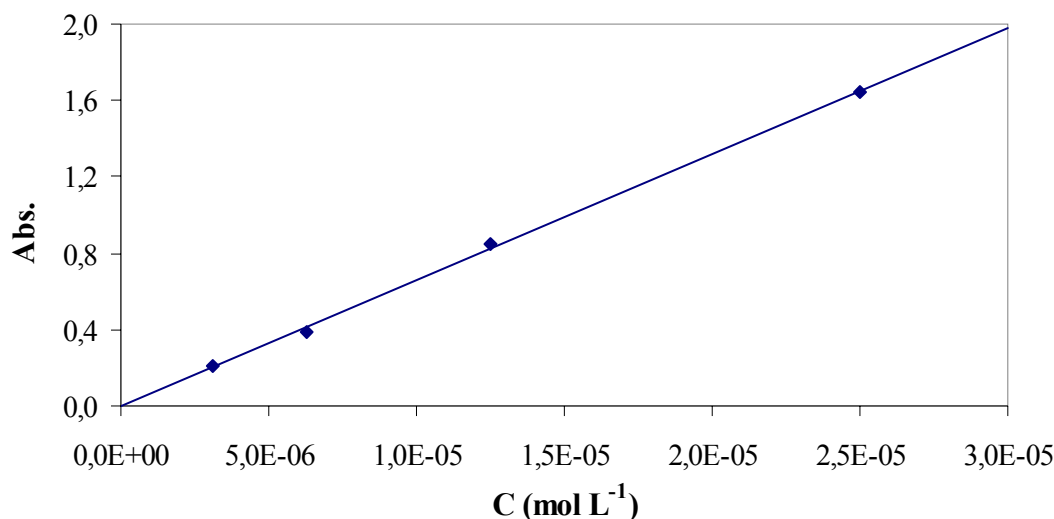


Figure 15 : Etalonnage du Bleu de Méthylène

Les vitesses de disparition du Bleu de Méthylène ont été déduites à partir de l'évolution de l'absorbance de la bande principale à 664 nm à son *maximum*.

Méthode 2 : Déconvolution de la bande principale d'absorption du Bleu de Méthylène

La vitesse de dégradation du Bleu de Méthylène a été déterminée à partir de l'évolution de l'aire de la bande à 664 nm sans la contribution de celle à 626 nm. Afin de s'affranchir de la contribution de la bande à 626 nm, les spectres UV-visible ont été déconvolués à l'aide du logiciel « Origin 7 ».

Un exemple de déconvolution de la région 550-700 nm du spectre UV-visible du bleu de méthylène est donné **Figure 16**. Le spectre UV-visible enregistré est en noir. La bande principale à 664 nm avec l'épaule à 626 nm est en rouge. Enfin, les deux bandes déconvoluées sont en vert.

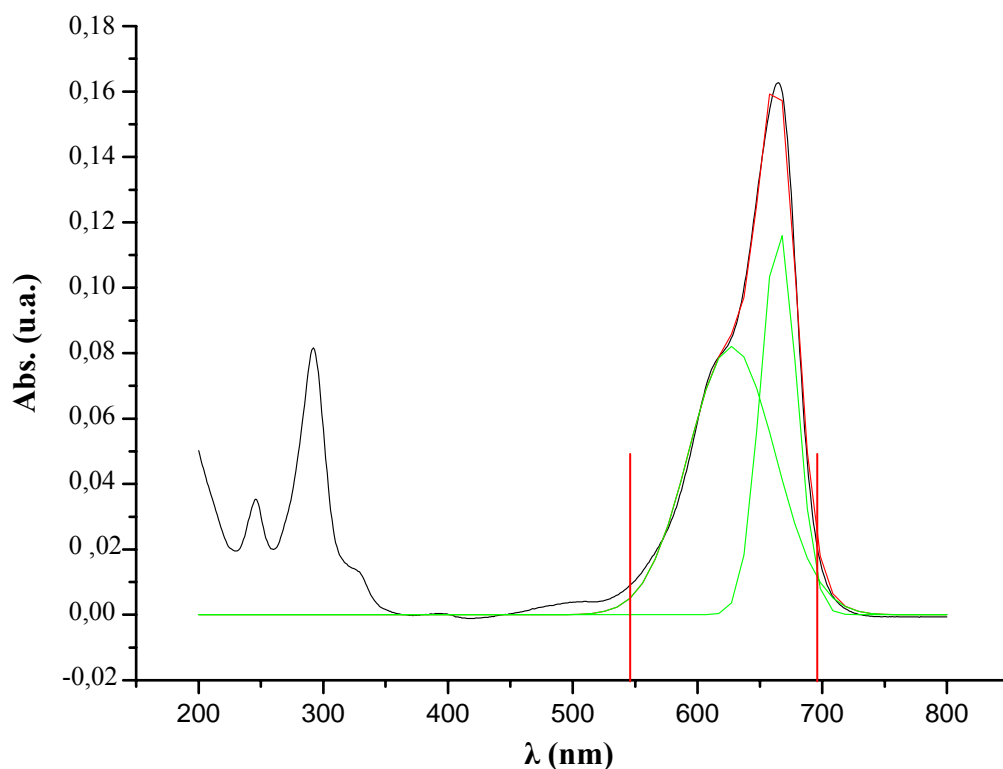


Figure 16 : Déconvolution des bandes dans la région 550-700 nm du spectre UV-visible du bleu de méthylène

La vitesse de dégradation est alors déterminée en suivant l'évolution uniquement de l'aire de la bande principale du Bleu de Méthylène à 664 nm (courbe verte à 664 nm).

7.5. Mesures de l'angle de contact

L'état superhydrophile ou la mouillabilité de la surface du verre autonettoyant peut être déterminé par des mesures d'angle de contact d'une goutte d'eau. L'appareil est un Contact Angle Meter Digidrop GBX. Cet instrument permet d'enregistrer la formation d'une goutte d'eau déposée sur la surface du film photocatalytique grâce à une caméra. La mouillabilité de la surface est définie par la valeur de l'angle de contact θ que fait une goutte d'eau à la surface du substrat à tester (**Figure 17**). La mouillabilité (énergie de surface) est reliée à l'angle de contact θ par la relation de Young : $\gamma_{s/v} - \gamma_{s/l} - \gamma_{l/v} \cos\theta_e = 0$ (chapitre 1 paragraphe 3.2.1.).

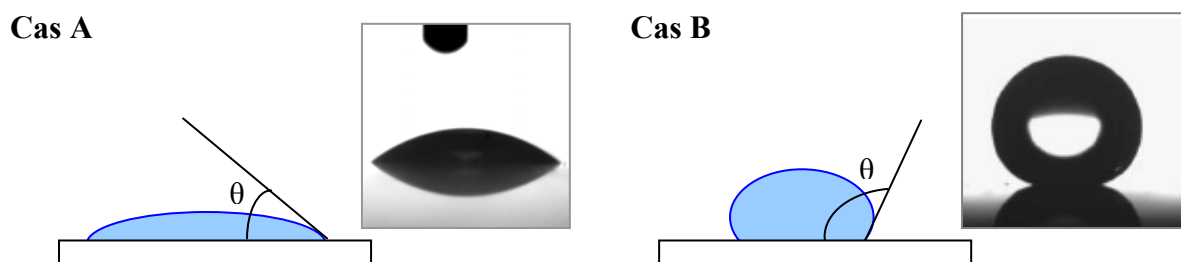


Figure 17 : Schéma et photographie d'une goutte d'eau déposée sur une surface hydrophile (cas A) et hydrophobe (cas B)

Dans notre étude, les angles de contact mentionnés pour les différents tests sur les verres autonettoyants, Activ et Bioclean, ou sur d'autres verres, tels que Planilux (verre standard) ou Aquacontrol (verre hydrophobe) correspondent à l'angle de contact que fait une goutte d'eau à la surface du substrat lorsque celle-ci a atteint un état d'équilibre.

Références bibliographiques du chapitre 2

-
- ¹⁰² Talpaert X., Simonet M., Lehaut C., Chopin T., Magnin-Feysot F. Substrate with a photocatalytic coating, Patent Saint Gobain Glass France Rhodia Chimie, EP 1087916, **2001-04-04**
- ¹⁰³ Ammerlaan J., Andreas M., McCurdy R.J., Richard S.J., Hurst S. Photocatalytically active coated substrates, Patent Pilkington Plc Libbey Owens Ford Co., **2001-12-14**, W00075087
- ¹⁰⁴ http://www.saint-gobain.com/fr/html/groupe/verre_plat.asp
- ¹⁰⁵ Sheel D.W., McCurdy R.J., Hurst S.J. Method of depositing tin oxide and titanium oxide coatings on flat glass and the resulting coated glass, Patent Pilkington PLC., **1998-02-19**, WO 98/06675
- ¹⁰⁶ Mills A., Elliott N., Parkin I.P., O'Neill S.A., Clark R.J. Novel TiO₂ CVD films for semiconductor photocatalysis *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *151(1-3)*, 171-179
- ¹⁰⁷ www.heraeusnoblelight.com
- ¹⁰⁸ Marchetti M. Aspects globaux et locaux de la mise en œuvre de la lubrification fluide en ambiance spatiale, Th : Matériaux : INSA, Lyon 1 : **2000**
- ¹⁰⁹ Liston E.M., Martinu L., Wertheimer M.R. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review *J. Adhesion Sci. Technol.* **1993**, *7*, 1091-1127
- ¹¹⁰ Liston E.M. Plasma Treatment for Improved Bonding: A Review *J. Adhesion* **1989**, *30*, 199-218
- ¹¹¹ Krüger P., Knes R., Friedrich J. Surface cleaning by plasma-enhanced desorption of contaminants (PEDC) *Surf. Coat. Technol.* **1999**, *112*, 240-244
- ¹¹² Guyon C., Cavadias S., Amouroux J. Heat and mass transfer phenomenon from an oxygen plasma to a semiconductor surface *Surf. Coat. Technol.* **2001**, *142-144*, 959-963
- ¹¹³ Garrec R. Caractérisation photoélectrochimique de nanoparticules de dioxyde de titane déposées sur verre applications aux vitrages autonettoyants, Th : Electrochimie : Institut National Polytechnique, Grenoble : **2001**
- ¹¹⁴ Ulman A. An introduction to ultra thin organic films from Langmuir-Blodgett to coil-assembly; Academic Press: Boston, MA, **1991**; chapter 2
- ¹¹⁵ Blodgett K.B., Langmuir I. Built-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties *Phys. Rev.* **1937**, *51*, 964
- ¹¹⁶ <http://lgeb.univ-lyon1.fr/langmuir%20technique.htm>
- ¹¹⁷ Gilman J.B., Eliason T.L., Fast A., Vaida V. Selectivity and stability of organic films at the air-aqueous interface *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *280(1)*, 234-243

-
- ¹¹⁸ Girard-Egrot A.P., Morelis R.M., Coulet P.R. Dependence of Langmuir-Blodgett film quality on fatty acid monolayer integrity. 2. Crucial effect of the removal rate of monolayer during Langmuir-Blodgett film deposition *Langmuir* **1993**, *9(11)*, 3107-3110
- ¹¹⁹ Herrmann J.-M., Tahiri H., Guillard C., Pichat P. Photocatalytic degradation of aqueous hydroxyl-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water *Catal. Today* **1999**, *54*, 131-141
- ¹²⁰ Thevenet F., Guaitella O., Herrmann J.-M., Rousseau A., Guillard C. Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts *Appl. Catal. B: Env.* **2005**, *61*, 58-68

Autres références citées dans le chapitre 2 :

- ⁶³ Mills A., Lepre A., Elliott N., Bhopal S., Parkin I.P., O'Neill S.A. Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst? *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *160(3)*, 213-224
- ⁸³ Fretwell R., Douglas P. An active, robust and transparent nanocrystalline anatase TiO₂ thin film - preparation, characterisation and the kinetics of photodegradation of model pollutants *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, *143(2-3)*, 229-240
- ⁹¹ Minabe T., Tryk D.A., Sawunyama P., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A. TiO₂-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *137(1)*, 53-62
- ⁹² Vicente J.P., Gacoin T., Barboux P., Boilot J.P., Rondet M., Gueneau L. Photocatalytic decomposition of fatty stains by TiO₂ thin films *International J. Photoenergy* **2003**, *5(2)*, 95-98

CHAPITRE 3

ETUDES PRELIMINAIRES

1. ESTIMATION DE L'ÉPAISSEUR D'UNE COUCHE D'ACIDE STEARIQUE	99
1.1. DEPOTS PAR LA TECHNIQUE DE LANGMUIR-BLODGETT	99
1.2. ESTIMATION DE L'ÉPAISSEUR D'APRES LA REPOSE FTIR	101
1.3. CORRELATION ENTRE LA VITESSE DE DEGRADATION D'UNE COUCHE D'AS DEPOSEE SOIT PAR LA TECHNIQUE DE LANGMUIR-BLODGETT SOIT PAR SPIN-COATING	103
2. INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE POLLUANTE SUR L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DU VERRE AUTONETTOYANT	105
2.1. PARAMETRES POUR MODIFIER L'ÉPAISSEUR DU DEPOT	105
2.1.1. <i>Concentration de la solution d'acide stéarique</i>	105
2.1.2. <i>Paramètres du spin-coating</i>	106
2.2. DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE DIVERSES ÉPAISSEURS DU DEPOT	107
3. INFLUENCE DU PRETRAITEMENT DU VERRE AUTONETTOYANT.....	108
3.1. PRESENTATION DES METHODES DE PRETRAITEMENT	108
3.1.1. <i>Nettoyage chimique</i>	108
3.1.2. <i>Activation de la couche TiO₂ du verre autonettoyant</i>	108
a) Irradiation UV.....	108
b) Irradiation UV-C / ozone	108
c) Plasma.....	109
3.2. INFLUENCE DU PRETRAITEMENT SUR LA QUANTITE D'ACIDE STEARIQUE DEPOSE	109
3.3. INFLUENCE DU PRETRAITEMENT SUR L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE.....	111
3.3.1. <i>Influence de la nature de l'agent nettoyant et de la durée de l'irradiation UV</i>	112
3.3.2. <i>Influence de la puissance du flux irradiant et de sa nature - Comparaison avec un traitement plasma</i>	113
3.4. INFLUENCE DU PRETRAITEMENT SUR LA MOUILLABILITE DE LA SURFACE.....	116
3.5. RELATION ENTRE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE ET LA MOUILLABILITE	117
3.6. ETUDE DU VIEILLISSEMENT DES ECHANTILLONS APRES PRETRAITEMENT	119
3.6.1. <i>Effet du vieillissement sur l'épaisseur du dépôt et/ou la mouillabilité</i>	119
a) Verre prétraité avec la lampe UV Philips HPK 125W	119
b) Verre prétraité avec la lampe UV Heraeus NNQ	121
3.6.2. <i>Effet du vieillissement sur l'efficacité photocatalytique</i>	122
3.7. DISCUSSION ET PROTOCOLE ADOPTE POUR LE PRETRAITEMENT	123
4. CONTROLE DE LA MESURE DE L'INTENSITE DU FLUX UV	124
Références bibliographiques du chapitre 3	127

1. Estimation de l'épaisseur d'une couche d'acide stéarique

1.1. Dépôts par la technique de Langmuir-Blodgett

Cette technique est une approche potentielle pour déterminer l'épaisseur en nm de la couche polluante adsorbée à la surface du verre. L'aire intégrée FTIR d'un empilement de multicouches d'AS obtenu par dépôt de Langmuir-Blodgett (multicouches AS-LB) est corrélée à l'épaisseur globale en nanomètre. Les dépôts par la technique de Langmuir-Blodgett ont été réalisés au laboratoire LGEB/ICBMS UMR 5246 - Bât. CPE - UCBL1-Villeurbanne.

Avant utilisation, le substrat en verre est nettoyé (voir prétraitement Chapitre 2, paragraphe 3). Cependant dans le cas du dépôt LB, le substrat est rincé avec au moins 2 L d'eau ultra-pure après nettoyage au détergent, puis séché sous un **flux d'air comprimé sec et filtré**, alors la face TiO₂ du substrat est irradié sous une **lampe UV 254/365 nm à 254 nm** (UV-C) pendant une heure (la lampe Philips HPK 125W n'étant pas disponible au laboratoire LGEB/ICBMS UMR 5246). Le prétraitement est très important pour un bon transfert du film monomoléculaire sur le support solide.

Un nombre de couches croissant a été déposé par LB afin d'obtenir une gamme étalon. Une, trois, cinq et sept couches ont été déposées de chaque côté du substrat de verre. Les spectres FTIR ont été enregistrés afin d'estimer l'aire des bandes d'AS en fonction du nombre de couches, comme précédemment décrit¹²¹. Les résultats sont reportés dans le **Tableau 1**.

Nombre total de couches AS-LB*	2	6	10	14
Aire AS FTIR initiale (cm ⁻¹)	0,132	0,370	0,606	0,882
TR (Taux de Recouvrement)	1,07	0,92	0,88	0,84
Nombre total de couches corrigé **	2,1	5,5	8,8	11,8
Aire d'une monocouche (cm⁻¹)	0,063	0,067	0,069	0,075

Tableau 1 : Aire des bandes d'AS par FTIR en fonction du nombre de couches AS-LB

*Nombre de couches AS-LB pour les deux faces du substrat

** Nombre total de couches corrigé = Nombre total de couches x Taux de Recouvrement (TR)

En considérant qu'une couche déposée par la méthode de Langmuir-Blodgett correspond à une couche monomoléculaire d'acide stéarique, l'épaisseur de la couche dépendra principalement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Cependant, on observe une légère diminution de la valeur du taux de recouvrement lorsque le nombre de couches AS-LB déposées augmente (**Figure 1**). Lors des transferts, il a été observé que le film interfacial d'AS ne se dépose pas toujours correctement sur la couche non recouverte de TiO_2 du substrat en verre. Aussi, il n'y aura pas forcément le bon nombre de couche déposée sur cette face. Il faut alors corrigé le nombre total de couches déposées par la valeur du taux de recouvrement (TR) afin d'obtenir le nombre de couches réellement déposées.

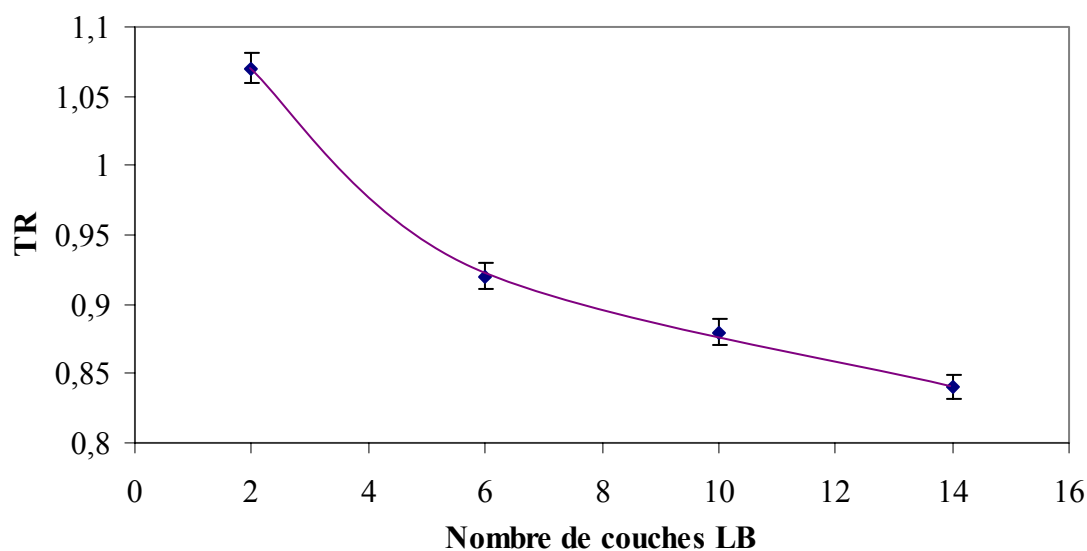


Figure 1 : Taux de recouvrement (TR) du substrat en fonction du nombre de couches déposées par la technique de Langmuir-Blodgett

La réponse FTIR correspond aux vibrations d'élongation des C-H de la chaîne hydrocarbonée et donc dépendra de la longueur de la chaîne. La réponse FTIR pour une monocouche moléculaire d'AS pourra alors être calculée.

L'aire FTIR des bandes d'AS en fonction du nombre de couches LB déposées corrigées avec TR est présentée **Figure 2**.

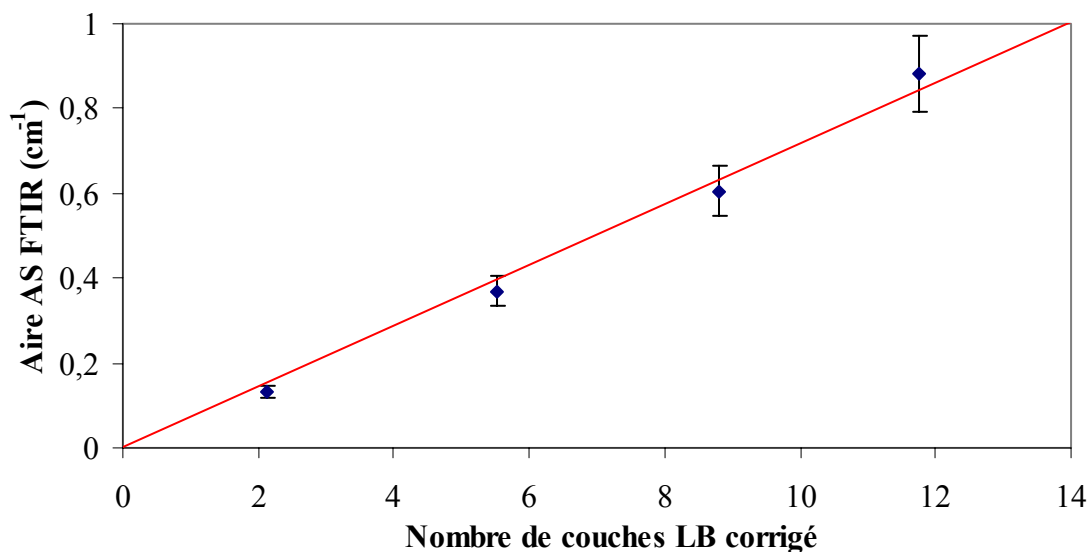


Figure 2 : Etalonnage de l'aire AS FTIR intégrée entre 2992 et 2752 cm⁻¹ en fonction du nombre de couches déposées par la technique de Langmuir-Blodgett corrigé avec le TR

D'après la **Figure 2**, la droite étalon obtenue est parfaitement linéaire. Ainsi, l'aire AS FTIR d'une couche LB peut être déterminée à partir de la pente de cette droite. Elle correspond à une aire de $0,072 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$. De là, on peut déduire la corrélation entre l'aire AS FTIR et l'épaisseur en nm de la couche déposée.

1.2. Estimation de l'épaisseur d'après la réponse FTIR

D'après Sawunyama *et al.*¹²², l'épaisseur de cinq couches d'AS déposées par Langmuir-Blodgett est égale à 12,5 nm en considérant que toutes les molécules sont alignées verticalement. Ulman *et al.*¹¹⁴ rapporte que l'épaisseur d'une monocouche verticale d'AS-LB est de 2,5 nm. De la même façon, Mills *et al.*⁶³ admet que l'épaisseur d'une monocouche d'AS-LB est de 2,5 nm, et donc qu'une épaisseur de 17 nm correspond à 6,8 couches d'AS. Bonnerot *et al.*¹²³ ont transférés des couches LB d'acide béhénique sur des substrats de CaF₂. Les résultats de leur étude montrent que l'axe des chaînes moléculaires, perpendiculaire au substrat pour la première couche, se penche progressivement pour atteindre une inclinaison limite de 23°. Cependant, le travail de Kimura *et al.*¹²⁴ montre que la première couche d'AS-LB est bien verticale, alors que les suivantes sont inclinées selon un angle de 30° par rapport à la normale de la surface du substrat après transfert sur plaque de germanium. Par conséquent,

comme l'orientation exacte des chaînes d'AS sur les plaques de TiO₂ est inconnue, deux cas limites ont été considérés. Ils sont présentés **Figure 3**.

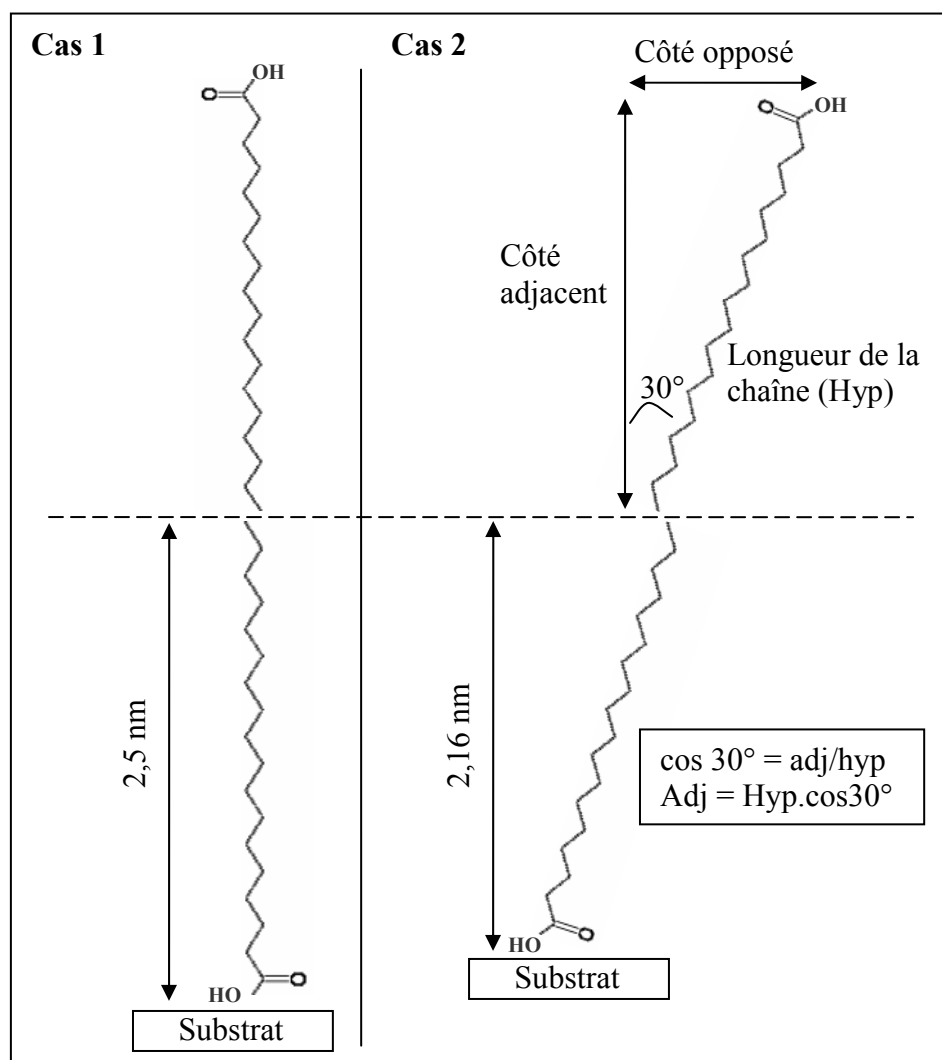


Figure 3 : Cas limites de l'orientation des chaînes d'acide gras pour des couches monomoléculaires déposées par la méthode de Langmuir-Blodgett

Chaque cas limite correspond à une **orientation donnée pour les chaînes d'acide gras**. L'orientation est **soit verticale** (cas 1), **soit inclinée** avec un angle de 30° par rapport à la normale de la surface du substrat (cas 2). En considérant ces deux arrangements des molécules d'acide gras sur le verre autonettoyant, l'aire AS FTIR (S_{FTIR}) peut être corrélée à l'épaisseur globale du film LB (e_n) exprimé en nm. Dans notre cas, une monocouche d'AS correspond à une aire FTIR de $0,072 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$. L'épaisseur de la couche monomoléculaire (l_n) est de **2,5 nm pour les chaînes verticales** (l_v) et de **2,16 nm (2,5 cos30°) pour les**

chaînes inclinées (l_i). Par conséquent, l'épaisseur globale du film AS-LB (e_n) peut être calculée d'après les équations suivantes :

- ♦ Pour des *monocouches verticales* : $e_v = (S_{FTIR} / 0,072) \times 2,5$ Eq. (1)

- ♦ Pour des *monocouches inclinées* : $e_i = (S_{FTIR} / 0,072) \times 2,16$ Eq. (2)

Ces relations permettent d'exprimer l'épaisseur du film déposé en nm. Pendant la dégradation photocatalytique de la couche polluante, l'aire AS FTIR est mesurée à différents temps pendant l'irradiation UV. Les aires AS FTIR ainsi obtenues en cm^{-1} peuvent être calculées en nm en utilisant Eq. (1) et (2). Deux valeurs limites de l'épaisseur sont ainsi déterminées pour chaque temps d'irradiation UV, ce qui permet de calculer les **deux vitesses limites de dégradation**. Cependant, les deux vitesses limites en nm min^{-1} peuvent également être calculées à partir de la vitesse obtenue en $\text{cm}^{-1} \text{min}^{-1}$, en fonction de l'orientation des chaînes, selon la relation suivante :

- ♦ $v_n (\text{nm min}^{-1}) = [v_n (\text{cm}^{-1} \text{min}^{-1}) / 0,072] \times l_n$ ($l_v = 2,5 \text{ nm}$ et $l_i = 2,16 \text{ nm}$) Eq. (3)

A partir de ces deux vitesses limites exprimées en fonction de (l_n), une moyenne peut être calculée comme suit :

- ♦ $v (\text{nm min}^{-1}) = [v_v(l_v) + v_n(l_i)] / 2$ Eq. (4)

De même, une épaisseur moyenne du dépôt peut être calculée d'après l'équation suivante :

- ♦ $e_n (\text{nm}) = [e_v(l_v) + e_i(l_i)] / 2$ Eq. (5)

Un exemple de détermination de l'épaisseur d'une couche d'acide stéarique déposée sur le verre autonettoyant et de la vitesse de dégradation est donné dans le paragraphe suivant.

1.3. Corrélation entre la vitesse de dégradation d'une couche d'AS déposée soit par la technique de Langmuir-Blodgett soit par spin-coating

Le test de dégradation de l'acide stéarique a été réalisé dans les mêmes conditions ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$; $5,6 \text{ mW cm}^{-2}$) pour les deux types de couches d'épaisseur similaire, déposées soit par Langmuir-Blodgett, soit par spin-coating. Dans le cadre de cette étude, on ne va considérer dans un premier temps, que le **cas où les chaînes sont verticales**. L'épaisseur du dépôt AS-LB correspondant à un empilement d'environ six couches LB est égale à 14,3 nm

calculé en utilisant Eq. (1) à partir de l'aire FTIR. Une monocouche d'AS déposée par la technique de Langmuir-Blodgett a une épaisseur de 2,5 nm¹²². Cette valeur est traditionnellement assimilée pour déterminer l'épaisseur d'une couche d'acide stéarique déposée par une autre technique, tel que le dip-coating⁶³, ou dans notre cas, le spin-coating. La couche d'AS déposée par spin-coating est alors considérée comme un empilement lamellaire. Dans notre cas, on va également faire cette hypothèse et la vérifier. Ainsi, on applique les équations déterminées précédemment. Le dépôt d'AS réalisé par spin-coating (2000 rpm pendant 60 sec.) avec une solution de concentration initiale de 5 g L⁻¹ a une épaisseur de 16,2 nm en utilisant Eq. (1). Les courbes de dégradation photocatalytique sont présentées **Figure 4**.

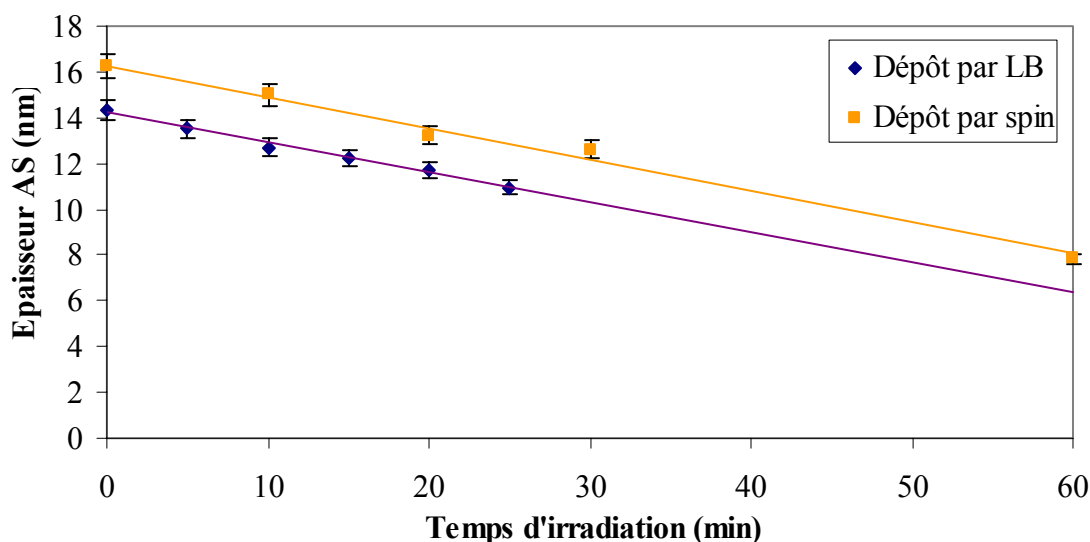


Figure 4 : Courbes de dégradation d'une couche d'acide stéarique déposée soit par la technique de Langmuir-Blodgett, soit par spin-coating

La vitesse de dégradation d'une couche déposée par spin-coating est similaire à celle d'une couche de même épaisseur déposée par la technique de Langmuir-Blodgett. Elle est dans les deux cas (LB et spin-coating) égale à $0,13 \pm 0,03 \text{ nm min}^{-1}$.

La méthode de déposition a donc une influence négligeable sur la vitesse de dégradation du polluant par les verres autonettoyants. Aussi, on peut effectivement appliquer les relations déduites précédemment pour les dépôts AS-LB aux dépôts d'AS par spin-coating. L'aire intégrée FTIR des bandes d'AS (cm^{-1}) peut alors être transcrite en épaisseur et exprimée en nm.

Cette étude peut également nous permettre de justifier l'utilisation de Eq. (4) et (5). Si on considère le **cas où les chaînes sont inclinées**, on obtient une vitesse égale à $0,11 \pm 0,03$ nm min⁻¹. La différence des vitesses obtenue pour les chaînes verticales et inclinées est comprise dans l'erreur expérimentale, aussi il est possible de moyenner les résultats en utilisant les équations décrites précédemment.

2. Influence de l'épaisseur de la couche polluante sur l'activité photocatalytique du verre autonettoyant

2.1. Paramètres pour modifier l'épaisseur du dépôt

2.1.1. Concentration de la solution d'acide stéarique

L'épaisseur de la couche d'acide stéarique déposée par spin-coating peut-être modifiée en changeant la concentration initiale de la solution d'AS dans l'éthanol. Plusieurs solutions d'acide stéarique ont été préparées afin d'obtenir une gamme de concentration comprise entre 1 et 30 g L⁻¹, puis chaque solution a été déposée sur un échantillon de verre autonettoyant. L'influence de la concentration initiale de la solution d'AS sur l'épaisseur du dépôt est présentée **Figure 5**.

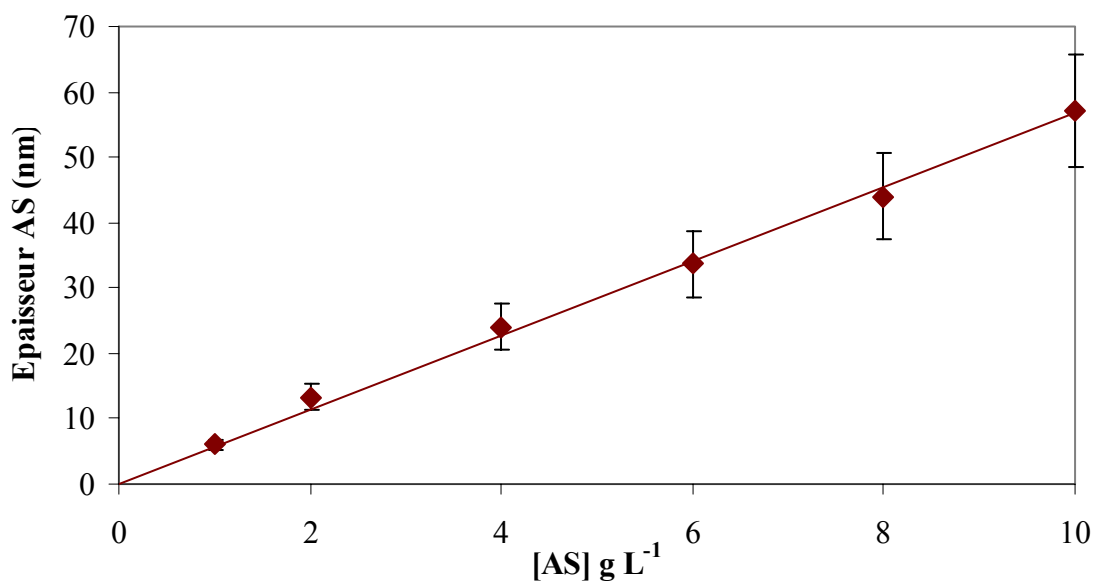


Figure 5 : Etalonnage de l'épaisseur du dépôt d'acide stéarique en fonction de sa concentration initiale

Le dépôt sera d'autant plus épais que la solution d'AS sera de concentration élevée.

Les dépôts d'AS réalisés avec une solution de concentration supérieure à 10 g L^{-1} sont beaucoup moins homogènes du fait de la solution qui cristallise. Aussi, ces résultats ne peuvent être pris en compte dans l'étalonnage.

2.1.2. Paramètres du spin-coating

La quantité d'AS déposée par spin-coating dépend de deux paramètres : la vitesse de rotation et le temps d'accélération pour atteindre cette vitesse. **Seul la vitesse de rotation du spin-coater a été modifiée afin de faire varier l'épaisseur du dépôt.** Le temps d'accélération est fixé à 2 secondes. La **Figure 6** présente l'épaisseur du dépôt en fonction de la vitesse de rotation du spin-coater.

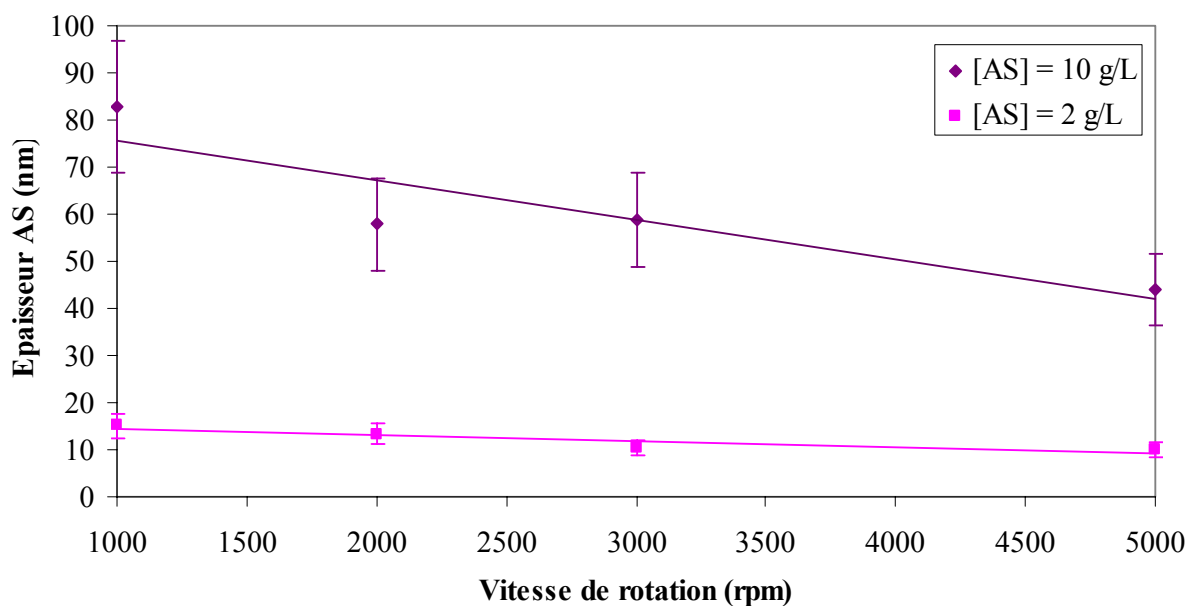


Figure 6 : Etalonnage de l'épaisseur du dépôt d'acide stéarique en fonction de la concentration initiale d'acide stéarique et de la vitesse de rotation du spin-coater

La vitesse de rotation lors du dépôt par spin-coating influe sur l'épaisseur de la couche. Plus la vitesse de rotation est rapide et plus l'épaisseur du dépôt diminue et ceci est d'autant plus important que la concentration de la solution est élevée. Ce phénomène s'explique par l'influence de la force centrifuge sur la quantité de solution, déposée en excès, qui reste en partie en surface de l'échantillon et qui part pour l'autre partie.

2.2. Dégradation photocatalytique de diverses épaisseurs du dépôt

Le polluant modèle est déposé sur le verre autonettoyant en utilisant les différents paramètres précédemment décrits afin d'obtenir une large gamme d'épaisseur de la couche d'AS (6 à 149 nm). Les dépôts très épais ont été obtenus en jouant sur la concentration de la solution d'AS (20 ou 30 g L⁻¹) et sur la vitesse de rotation du spin-coater (1000 rpm). Cependant, les dépôts étant très peu homogènes, la vitesse de dégradation est plus difficile à déterminer. Pour les dépôts de plus faible épaisseur, la concentration initiale d'AS utilisée est de 1 g L⁻¹ et la vitesse de rotation pour le spin-coating de 5000 rpm. Tous les échantillons ainsi obtenus ont été dégradés sous irradiation UV (**Figure 7**).

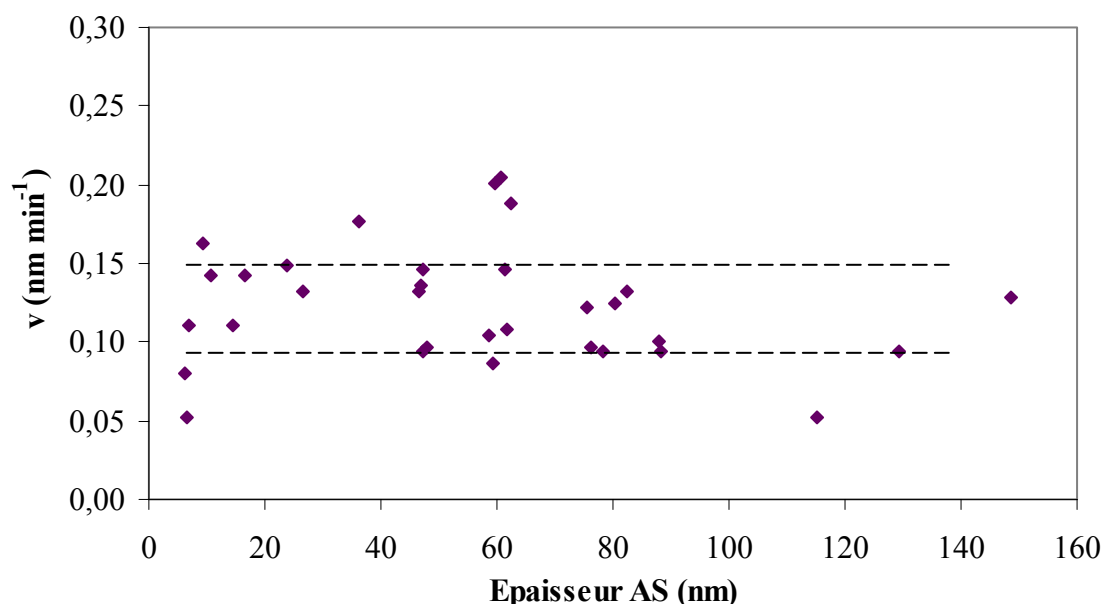


Figure 7 : Vitesse de dégradation en fonction de l'épaisseur de la couche polluante (AS)

Malgré une marge d'erreur significative sur la vitesse, due aux manipulations expérimentales et principalement au prétraitement de l'échantillon, la **vitesse de dégradation photocatalytique de l'acide stéarique sur le verre autonettoyant est indépendante de l'épaisseur de la couche polluante** déposée à la surface du substrat en accord avec les travaux de Paz *et al.*⁵⁹ et de Mills *et al.*⁶³. La vitesse moyenne est estimée à $0,013 \pm 0,004$ nm min⁻¹ (erreur 25 à 30%).




Ce résultat s'explique aisément en considérant un recouvrement total du verre photocatalytique par le polluant dès les faibles épaisseurs de dépôt. De plus, l'acide stéarique n'absorbe pas les UV. Donc, la quantité d'AS en contact avec la couche photocatalytique et la quantité d'UV qui irradie le TiO₂ sont toujours les mêmes.

3. Influence du prétraitement du verre autonettoyant

3.1. Présentation des méthodes de prétraitement


3.1.1. Nettoyage chimique

L'échantillon doit être nettoyé à l'aide d'un produit adapté.

Deux agents nettoyants ont été testés pour le prétraitement des verres autonettoyants : un surfactant (produit vaisselle) et un détergent (RBS 25). Le détergent peut être utilisé pur ou en solution aqueuse à 2%. Les trois conditions ont été testées. Les représentations des agents nettoyants seront les suivantes :  surfactant ;  détergent pur ;  détergent 2%

3.1.2. Activation de la couche TiO₂ du verre autonettoyant


a) Irradiation UV

L'irradiation UV est réalisée avec la lampe Philips HPK 125W. Différentes durées d'exposition (une, six ou seize heures), d'intensités (15 ou 37 mW cm⁻² à 365 nm) et de gammes de longueurs d'onde ($\lambda \geq 340$ ou $\lambda \geq 200$ nm) ont été testées. La représentation de l'irradiation UV sera la suivante :  lampe Philips

b) Irradiation UV-C / ozone

Le traitement UV-C / ozone est réalisé avec des lampes Heraeus de type NNQ (deux bandes dans l'UV-C). Les conditions d'irradiation sont rappelées ci-dessous:

- ♦ ¾ d'heure d'irradiation UV sous flux d'oxygène
- ♦ Flux irradiant global de 9,3 mW cm⁻² (distance lampe - échantillon = 3 cm)


La représentation de l'irradiation UV-C / ozone sera la suivante :  lampe Heraeus

c) Plasma

Les conditions des différents prétraitements par plasma basse pression sur le verre autonettoyant Bioclean décrit chapitre 2 paragraphe 3.4. sont rappelées dans le **Tableau 2**.

Echantillons	Plasma		
1	Ar	100 mTorr 100 sccm	50 W - 30 sec
2			120 W - 1 min
3			120 W - 5 min
4	O ₂	100 mTorr 100 sccm	120 W - 2 min

Tableau 2 : Conditions des prétraitements par plasma argon (Ar) ou oxygène (O₂)

La représentation du prétraitement par plasma sera la suivante :  plasma

3.2. Influence du prétraitement sur la quantité d'acide stéarique déposé

L'efficacité du **nettoyage chimique** peut être appréciée par mesure FTIR de l'aire des bandes d'AS. L'épaisseur du dépôt d'acide stéarique est ensuite calculée avec la relation définie précédemment (Eq. (5)).

L'acide stéarique est une molécule avec une longue chaîne hydrophobe et une tête polaire. Le film de TiO₂ en surface du verre autonettoyant étant hydrophile⁶³, les molécules de la première couche d'AS se déposeront sur le substrat par leur tête polaire. Ce phénomène sera d'autant plus important que le verre aura été prétraité sous irradiation UV. Cependant, si le verre est mal nettoyé et que des substances restées à sa surface sont de nature hydrophobe, AS se déposera en s'accrochant aux substances par sa partie hydrophobe.

L'échantillon de verre est tout d'abord nettoyé par un surfactant ou un détergent, puis irradié avec une lampe UV Philips HPK 125W pendant une heure et seize heures (**Figure 8**).

Les filtres optiques en quartz ont été choisis afin d'avoir la plus large gamme de longueurs d'onde possible ($\lambda \geq 200$ nm). Le flux irradiant est de 15 mW cm^{-2} à 365 nm.

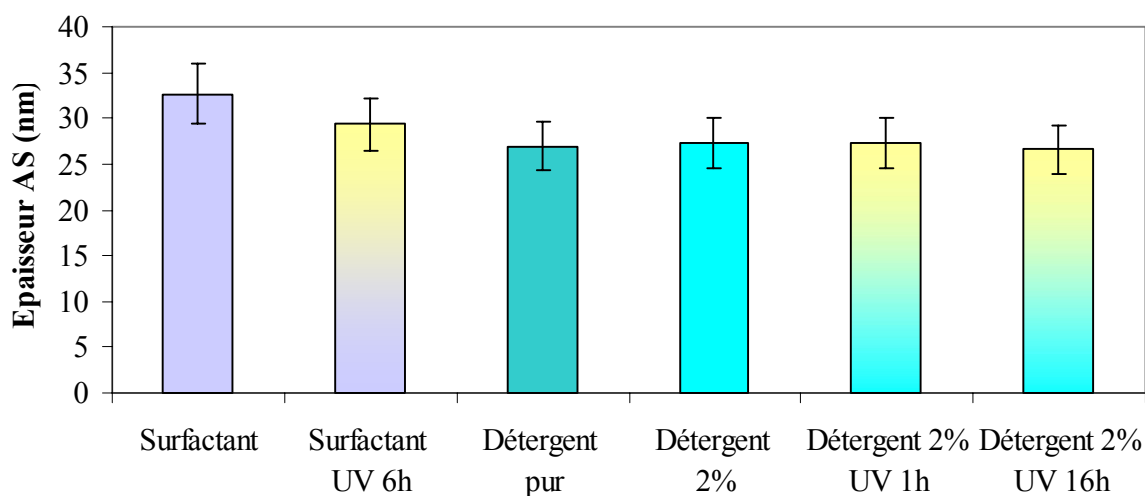


Figure 8 : Épaisseur du dépôt d'acide stéarique après un nettoyage chimique de l'échantillon Bioclean suivi ou non d'un traitement sous UV ($\lambda \geq 200$ nm)

Le dépôt de l'acide stéarique est plus important après le nettoyage avec le surfactant par rapport à celui avec le détergent que ce dernier soit utilisé pur ou dilué à 2% dans de l'eau ultra-pure. On observe peu de modification de l'épaisseur du dépôt avant et après irradiation dans le cas du nettoyage avec le détergent, alors qu'une légère diminution est notée après irradiation lorsque le verre est nettoyé avec le surfactant.

Plusieurs conditions **d'activation de la couche TiO_2** ont été testées (**Figure 9**):

- Une **irradiation UV pendant 6h** avec une lampe Philips HPK 125W a été réalisée en faisant varier la gamme de longueurs d'onde ($\lambda \geq 340$ et $\lambda \geq 200$ nm) et l'intensité (15 et 37 mW cm^{-2} , flux mesuré à 365 nm, $\lambda \geq 200$ nm)
- Une irradiation sous **UV-C / ozone** avec des lampes Heraeus de type NNQ
- Un traitement **plasma**

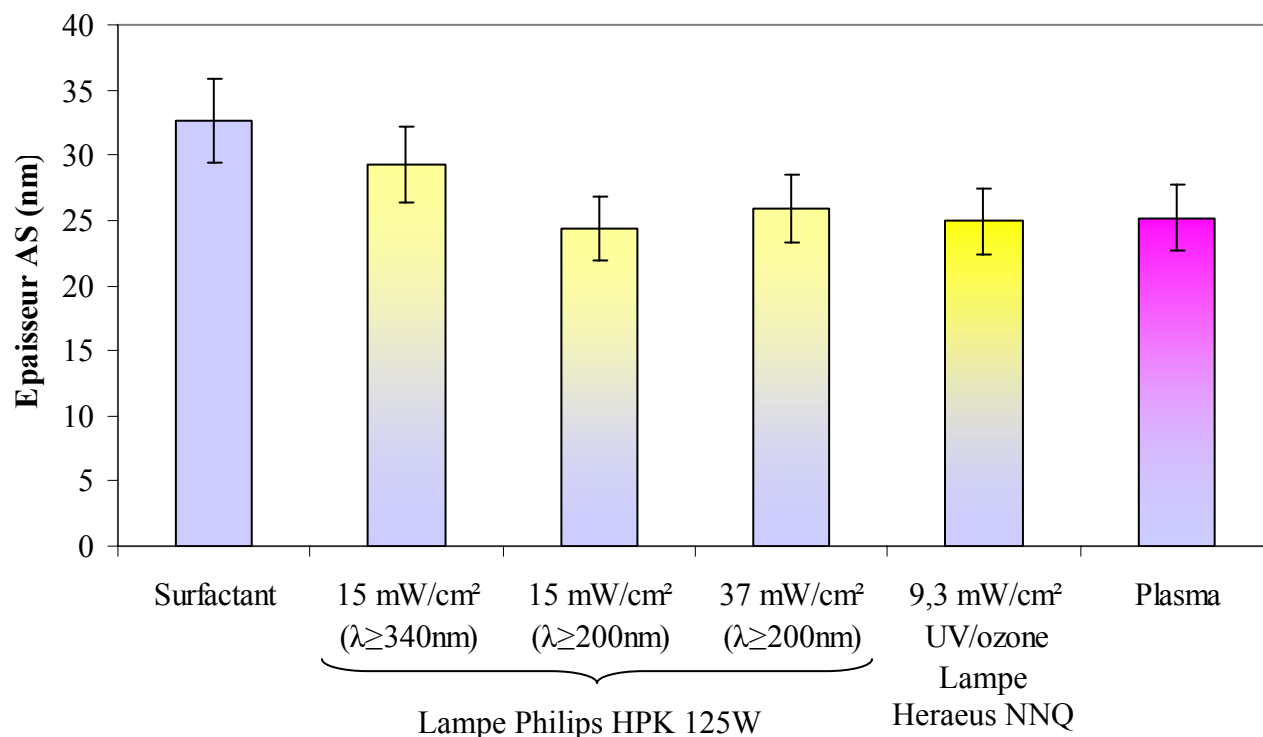


Figure 9 : Epaisseur du dépôt d'acide stéarique après traitement UV de l'échantillon Bioclean (nettoyage chimique au surfactant)

Le dépôt d'AS étant moins épais lorsque le substrat est soumis aux UV, il apparaît que l'état superhydrophile de la surface a une action sur la quantité d'AS déposée. Ceci peut être dû à l'orientation, voir à une organisation des molécules d'AS.

La différence d'épaisseur du dépôt la plus marquée est entre la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 200$ nm et $\lambda \geq 340$ nm. Très peu d'effet sur l'épaisseur du dépôt d'AS est remarqué entre les différentes intensités ou les différentes lampes utilisées (Philips HPK 125W ou Heraeus NNQ). De même lorsque l'échantillon est traité sous plasma Ar, l'épaisseur est similaire à celle après traitement UV.

3.3. Influence du prétraitement sur l'activité photocatalytique

Tous les tests de dégradation d'AS sur les verres autonettoyants prétraités ont été réalisés sous irradiation UV avec une lampe UV Philips HPK 125W et le filtre optique Pyrex ($\lambda \geq 290$ nm). Le flux irradiant est de 4 mW cm^{-2} à 365 nm.

3.3.1. Influence de la nature de l'agent nettoyant et de la durée de l'irradiation UV

Le prétraitement UV des échantillons avant le dépôt du polluant a été testé pour une durée de une, six et seize heures en utilisant une lampe UV Philips HPK 125W avec le filtre optique Quartz ($\lambda \geq 200$ nm, flux irradiant de 15 mW cm^{-2} à 365 nm) afin de déterminer si la durée de l'irradiation est un paramètre important.

Les vitesses de dégradation d'AS au contact de l'échantillon Bioclean prétraité sous différentes conditions sont présentées **Figure 10**.

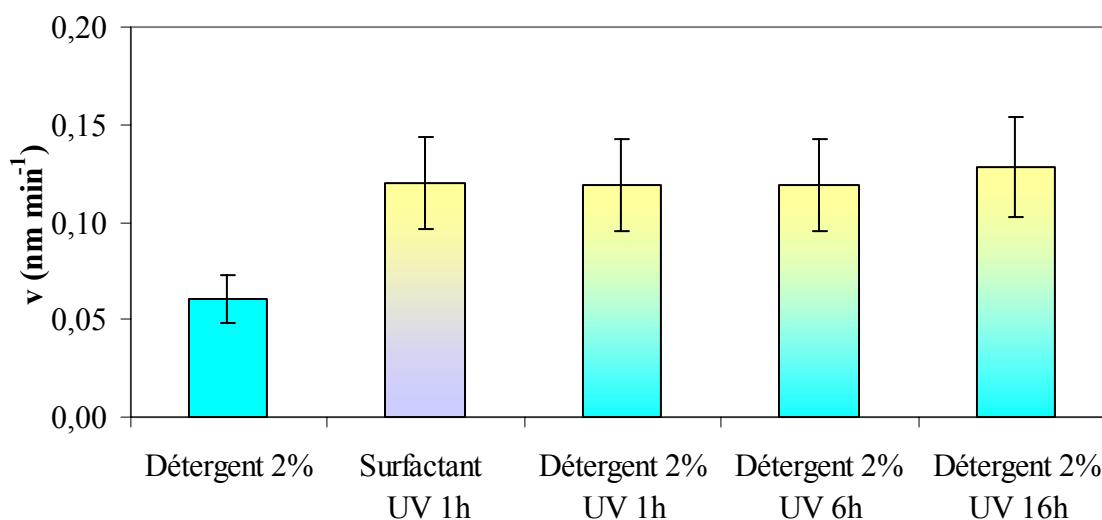


Figure 10 : Vitesse de dégradation de l'acide stéarique au contact de l'échantillon Bioclean en fonction de la durée du traitement UV

L'activité photocatalytique est plus importante lorsque les échantillons ont subi un traitement UV. Cependant, aucune amélioration significative n'a été notée en augmentant le temps d'irradiation UV. De plus, que le nettoyage soit réalisé avec le surfactant ou le détergent, l'activité photocatalytique est similaire.

3.3.2. Influence de la puissance du flux irradiant et de sa nature - Comparaison avec un traitement plasma

Les vitesses de dégradation de l'acide stéarique au contact du verre autonettoyant en présence de différents flux photoniques sont présentées **Figure 11**.

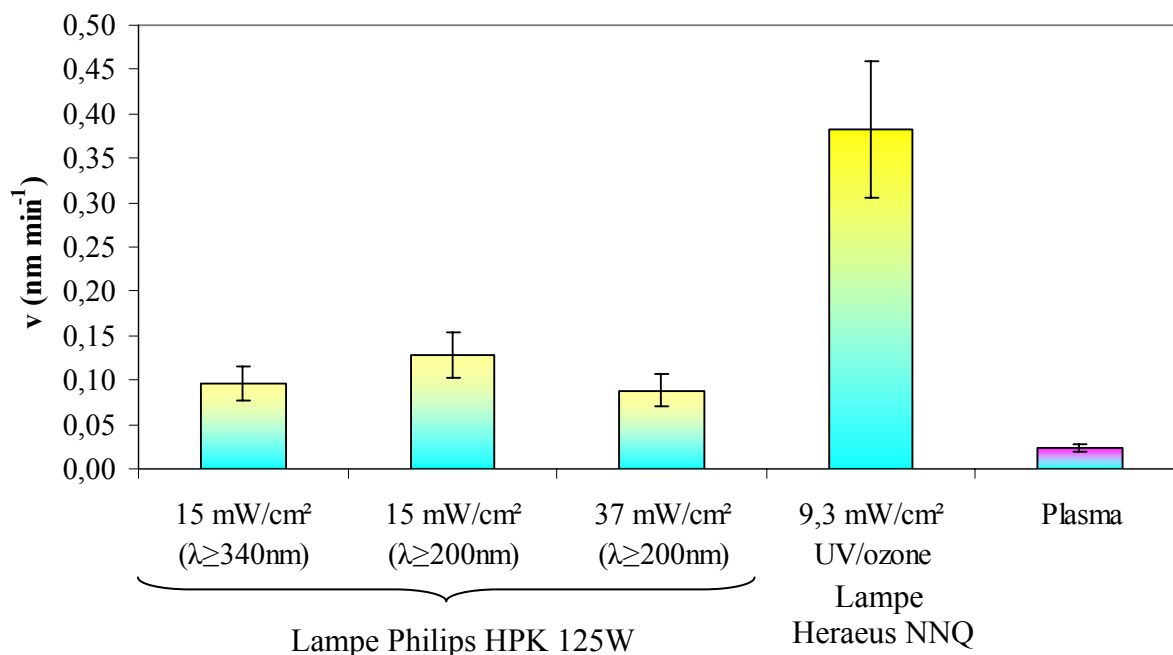


Figure 11 : Vitesse de dégradation de l'acide stéarique en fonction des différents traitements d'activation de la couche TiO₂

L'efficacité du prétraitement sous irradiation avec une lampe Philips HPK 125W semble être améliorée avec la gamme $\lambda \geq 200$ nm (UV-A à C) comparée à un prétraitement en présence uniquement d'UV-A ($\lambda \geq 340$ nm). Par contre, l'augmentation d'un facteur 2,5 de la puissance lumineuse n'a aucun effet sur l'efficacité du prétraitement dans la gamme 15-40 mW cm⁻².

Le nettoyage sous UV-C / ozone (lampe Heraeus NNQ) apparaît nettement meilleur par rapport aux autres prétraitements. L'activité photocatalytique du verre est jusqu'à quatre fois plus grande. On a décrit ci-dessus que l'efficacité du traitement est améliorée lorsqu'on utilise les UV-C (lampe Philips HPK 125W avec la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 200$ nm) en plus des UV-A. Dans le cas du prétraitement UV-C / ozone, l'amélioration semble être due alors principalement à la présence d'ozone.

Les vitesses de dégradation d'AS les plus lentes sont dues au prétraitement par plasma Ar ou O₂. Ces vitesses sont même plus lentes que lorsque l'échantillon n'est pas traité par UV. Aussi, le cas du prétraitement par plasma a été plus particulièrement étudié.

Les courbes de dégradation d'AS correspondant aux échantillons traités par plasma sont présentées **Figure 12**.

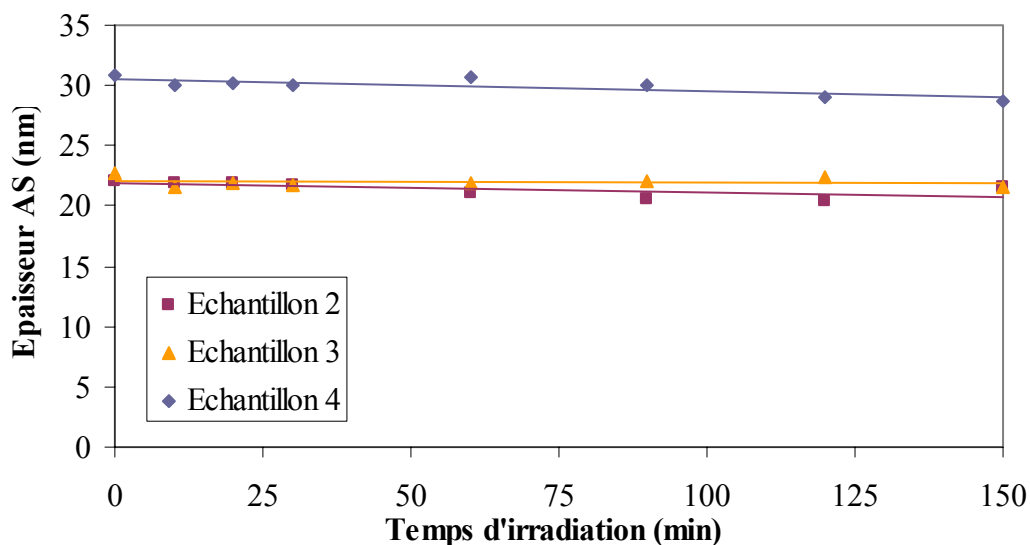


Figure 12 : Dégradation de l'acide stéarique par différents échantillons de *Bioclean* soumis au prétraitement par plasma Ar (échantillons 2 et 3) ou O₂ (échantillon 4)

Les vitesses de dégradation d'AS après le prétraitement des échantillons par plasma sont très faibles (**Tableau 3**), de l'ordre de $0,020 \pm 0,01 \text{ nm min}^{-1}$, en comparaison de celles obtenues après le traitement UV-C / ozone ($0,38 \pm 0,08 \text{ nm min}^{-1}$) ou le traitement UV avec une lampe Philips HPK 125W ($0,13 \pm 0,03 \text{ nm min}^{-1}$).

Echantillons	Plasma	v (nm min ⁻¹)
2	Ar / 120 W - 1 min	0,010
3	Ar / 120 W - 5 min	0,026
4	O ₂ / 120 W - 2 min	0,020

Tableau 3 : Vitesse de dégradation de l'acide stéarique selon les conditions du prétraitement par plasma

Afin de comprendre ce phénomène, le spectre d'absorption UV-visible des échantillons Bioclean 1 et 2 prétraités par plasma Ar et d'un échantillon Bioclean non nettoyé (référence) a été enregistré avec un appareil UV-visible Recording Spectrophotometer UV-2401 PC - Shimadzu (**Figure 13**).

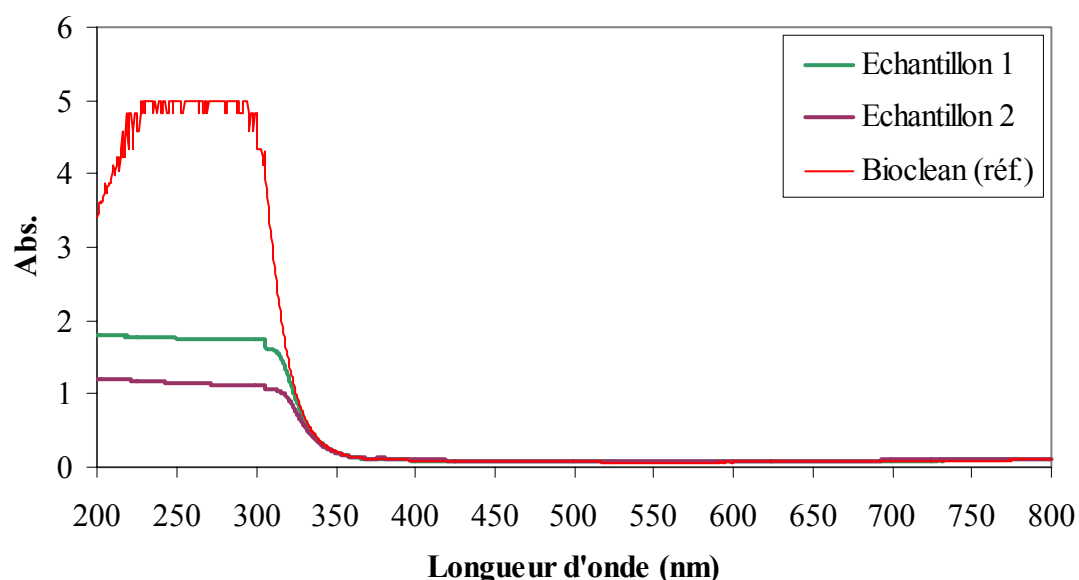


Figure 13 : Spectres d'absorption UV-visible des différents échantillons de *Bioclean* prétraités ou non par plasma argon

L'absorption UV de la couche de TiO_2 des échantillons soumis à un traitement par plasma est beaucoup moins importante que celle de l'échantillon non prétraité. Ceci peut s'expliquer, dans les conditions de prétraitement plasma mises en œuvre dans notre travail, par un décapage partiel de la fine couche de TiO_2 . Il y a alors moins de sites de TiO_2 pouvant participer à l'activité photocatalytique du verre autonettoyant.

L'optimisation des conditions du prétraitement plasma sur le système utilisé n'a pas été réalisée car cela sortait du cadre de l'étude, d'autres prétraitements ayant montré de meilleurs résultats.

3.4. Influence du prétraitement sur la mouillabilité de la surface

Les verres autonettoyants SGG Bioclean et Pilkington Activ recouvert de TiO_2 sont photocatalytiques, mais aussi superhydrophiles sous le rayonnement UV, comme il a été décrit dans le chapitre 2. Le phénomène superhydrophile de la surface peut être mesuré en déterminant l'angle de contact d'une goutte d'eau déposée à la surface du substrat.

La mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau a été réalisée pour les verres autonettoyants Activ et Bioclean avant et après différents prétraitements ainsi que pour le verre classique Planilux et le verre hydrophobe Aquacontrol. Les résultats sont présentés **Figure 14**.

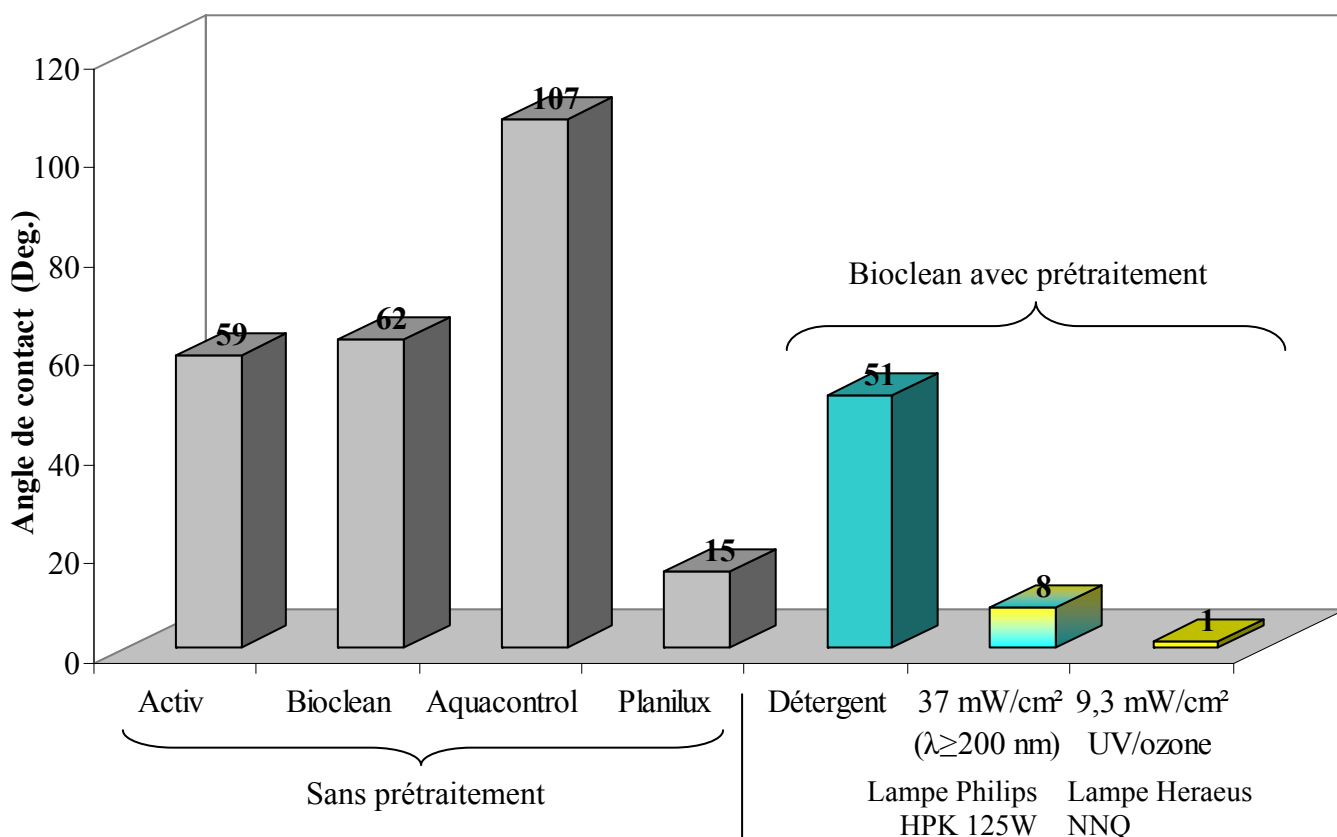


Figure 14 : Angle de contact d'une goutte d'eau à la surface de l'échantillon en fonction de son prétraitement

L'angle de contact pour un verre hydrophobe est de l'ordre de 110 degrés.

L'angle d'une goutte d'eau à la surface des verres autonettoyants est d'environ 60° sans traitement, 50° après nettoyage au détergent et inférieur à 10° après irradiation UV.

Lorsque le verre photocatalytique est exposé aux rayonnements UV, l'état hydrophile de la surface augmente et donc l'angle de contact diminue. Ce phénomène est réversible : il suffit de mettre le verre à l'obscurité pour que l'angle de contact augmente progressivement.

3.5. Relation entre l'activité photocatalytique et la mouillabilité

Nous avons essayé de corrélérer les vitesses de dégradation d'AS aux valeurs de l'angle de contact d'une goutte d'eau à la surface de l'échantillon Bioclean dans les trois cas de prétraitement suivants :

- **Cas A** : Détergent seul
- **Cas B** : 1h UV, 15 mW cm^{-2} , $\lambda \geq 200 \text{ nm}$, avec la lampe Philips HPK 125W
- **Cas C** : 3/4h UV-C / ozone, $9,3 \text{ mW cm}^{-2}$, avec la lampe Heraeus NNQ

Les résultats sont présentés **Figure 15**.

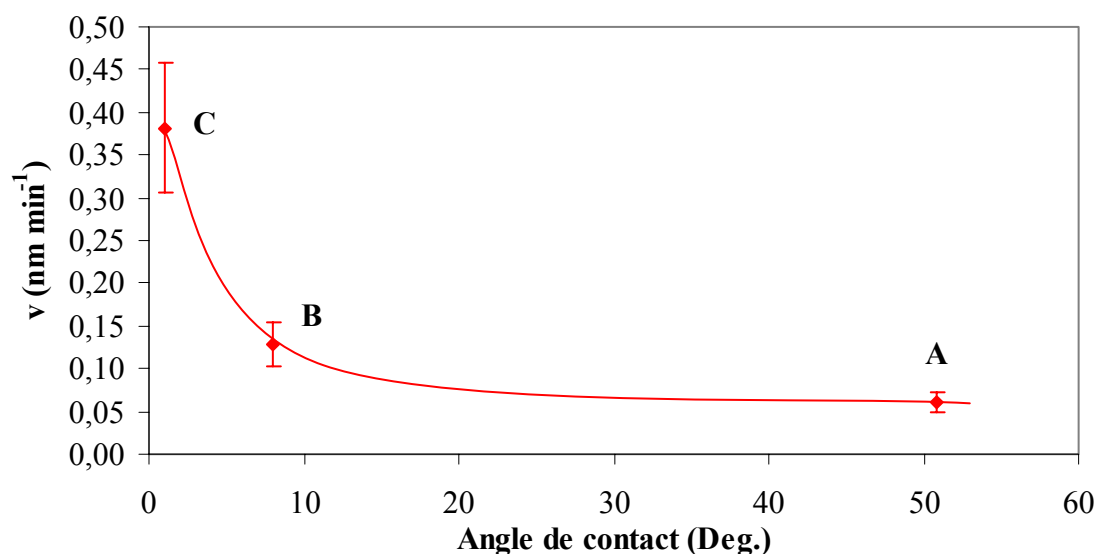


Figure 15 : Relation entre l'angle de contact et la vitesse de dégradation dans trois cas de prétraitement de l'échantillon Bioclean : Cas A, Détergent ; Cas B, UV lampe Philips HPK 125W ; Cas C, UV-C/ozone lampe Heraeus NNQ

La vitesse de dégradation est d'autant plus importante que l'angle de contact est petit.

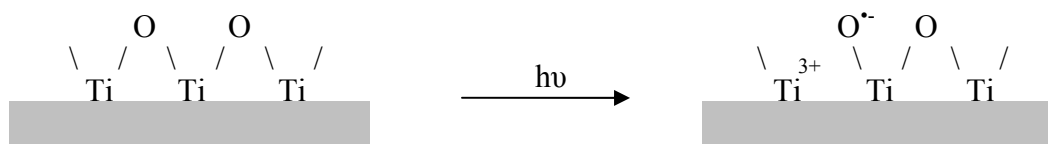
Entre le cas A et B, le traitement UV a un fort impact sur l'angle de contact. L'angle est 6 fois plus petit après traitement UV, alors que la vitesse de dégradation n'est multipliée que

par deux. Entre les cas B et C, le prétraitement sous UV-C / ozone impacte fort sur la vitesse de dégradation qui est alors multipliée par trois, tandis que l'angle de contact passe de 8 à 2 degrés.

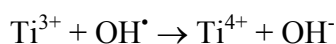
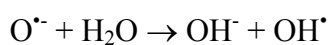
Plus le verre a une mouillabilité importante vis-à-vis de l'eau, plus son efficacité photocatalytique est améliorée.

Une première hypothèse qui peut expliquer cette observation est liée à un meilleur nettoyage de la surface, c'est-à-dire à une meilleure destruction des résidus organiques. La dégradation d'AS sera d'autant plus importante qu'elle sera moins en compétition avec celle d'autres espèces organiques. D'autre part, la surface sera d'autant plus hydrophile qu'il y aura moins de contaminants organiques. Les deux conséquences du nettoyage semblent bien reliées. Pourtant, on peut objecter qu'une surface de TiO_2 parfaitement propre n'est pas nécessairement hydrophile, ceci dépendra de son degré d'hydroxylation.

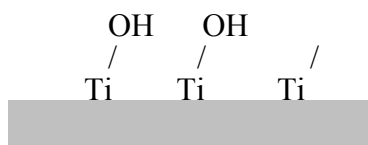
La deuxième hypothèse que l'on peut avancer pour expliquer cette corrélation concerne les paires électron-trou qui sont générées lorsque le photocatalyseur est exposé aux UV. Ces paires (e^- , h^+) peuvent être à l'origine de la formation de Ti^{3+} (e^-) et $\text{O}^{\bullet-}$ (h^+), en surface comme l'illustre la représentation suivante :



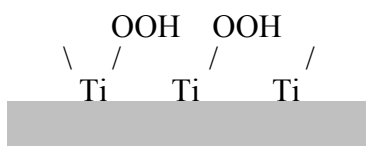
En présence d'eau, les sites Ti^{3+} et $\text{O}^{\bullet-}$ peuvent réagir pour former des hydroxyles de surface selon^{63, 87}:



La surface hydroxylée ainsi obtenue, représentée ci-dessous, voit sa mouillabilité augmentée :

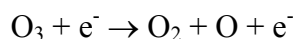


De plus en présence de dioxygène (O_2), la formation d'espèces hydroperoxo (OOH) de surface pourrait aussi éventuellement se produire, comme il l'a été suggéré par T. Sano¹²⁵, selon la représentation suivante :



Ces espèces sont très réactives et seraient responsables de l'activation de la surface. En résumé, l'augmentation de l'hydrophilicité et celle de l'activité photocatalytique seraient des conséquences de la formation de Ti^{3+} et O^- rémanents après le prétraitement.

Il faut cependant noter qu'en présence d'ozone (O_3), le traitement fait augmenter plus significativement l'activité photocatalytique que diminuer l'angle de contact. Ceci suggère qu'il y a formation d'espèces très réactives avec O_3 . Il est bien connu que O_3 a une affinité électronique plus importante que celle de O_2 (2,1 pour O_3 et 0,44 pour O_2). On suppose ici que les espèces réactives formées sont des atomes d'oxygène de surface selon :



La validation de ces hypothèses nécessite de plus amples études très spécifiques et tout particulièrement en spectroscopie de surface. Ces études ne sont pas l'objet du présent travail.

3.6. Etude du vieillissement des échantillons après prétraitement

3.6.1. Effet du vieillissement sur l'épaisseur du dépôt et/ou la mouillabilité

a) Verre prétraité avec la lampe UV Philips HPK 125W

L'état superhydrophile du verre autonettoyant et l'épaisseur de la couche polluante déposée par spin-coating ont été analysés et comparés pour différents temps de stockage à l'obscurité de l'échantillon prétraité. La **Figure 16** présente l'évolution de la quantité d'AS déposée en fonction du temps de stockage entre le prétraitement et le dépôt par spin-coating.

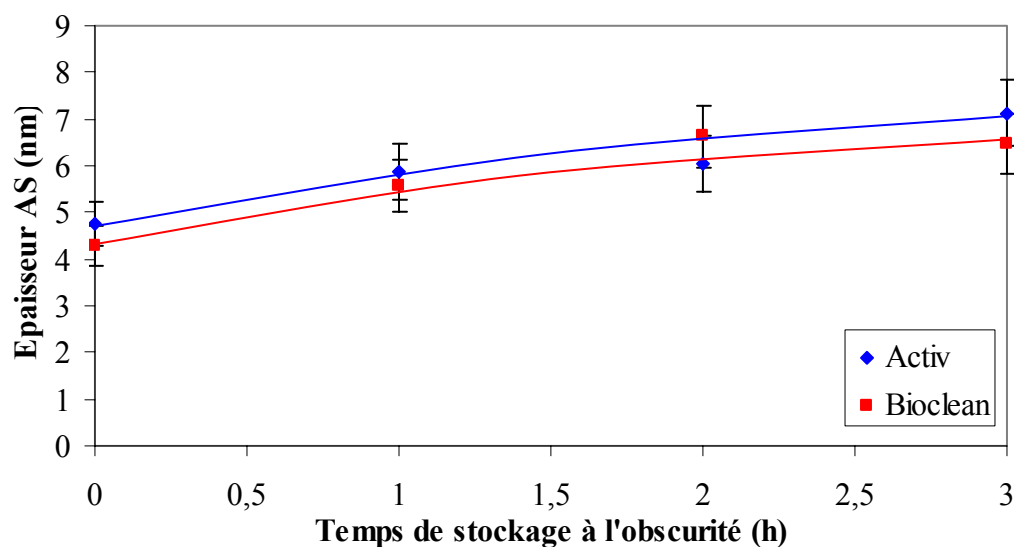


Figure 16 : Effet du temps de stockage de l'échantillon autonettoyant après son prétraitement sur l'épaisseur du dépôt d'acide stéarique

L'épaisseur du dépôt d'AS augmente d'autant plus que le temps de stockage de l'échantillon à l'obscurité est long (Figure 16).

L'étude de l'angle de contact d'une goutte d'eau à la surface du verre autonettoyant en fonction du temps de stockage de l'échantillon est présenté Figure 17.

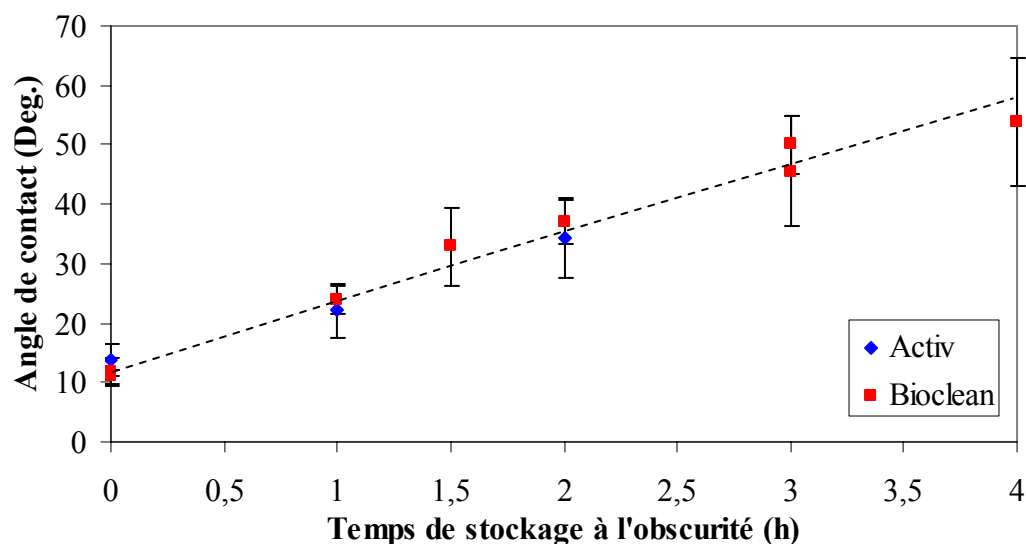


Figure 17 : Effet du temps de stockage de l'échantillon sur la mouillabilité de la surface

La surface devient superhydrophile pendant la période d'irradiation (lampe UV Philips HPK 125W) lors du prétraitement. L'angle de contact est alors d'environ 10° . Après arrêt de l'irradiation UV, la surface du verre autonettoyant retourne petit à petit à son état initial : l'angle de contact de la goutte d'eau augmente jusqu'à atteindre $50-60^\circ$.

La relation entre la superhydrophilie de la surface du substrat et l'épaisseur du dépôt d'AS est présentée **Figure 18**.

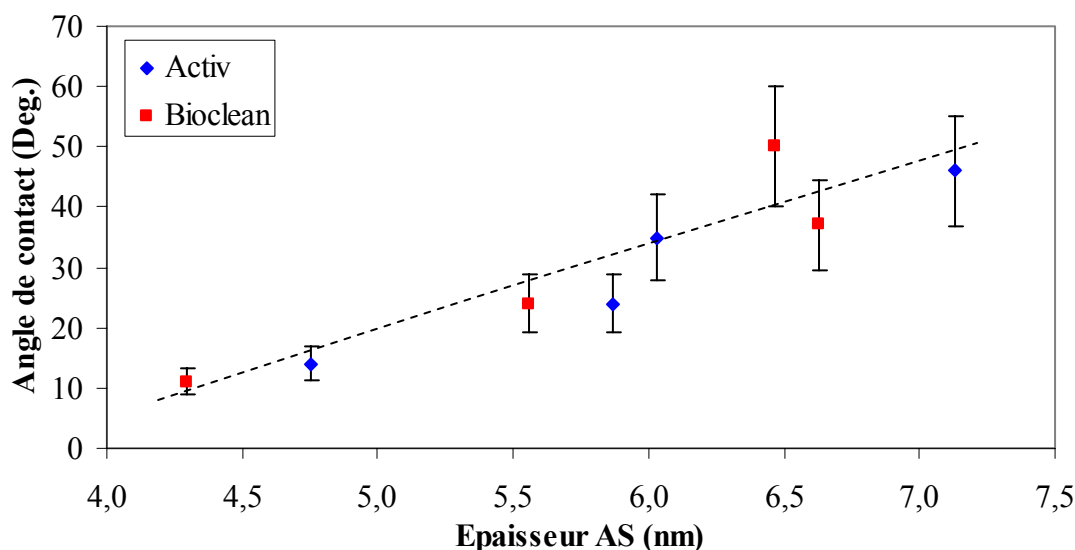


Figure 18 : Effet de l'état superhydrophile de la surface du verre autonettoyant sur l'épaisseur de la couche d'acide stéarique déposée

L'épaisseur du dépôt d'AS augmente d'autant plus que la surface perd sa propriété superhydrophile. Ce phénomène peut s'expliquer en considérant la longue chaîne hydrophobe d'AS. L'adsorption d'AS à la surface du substrat se ferait dans ce cas-là, non plus par la tête polaire, mais par la chaîne hydrocarbonée.

b) Verre prétraité avec la lampe UV Heraeus NNQ

Plusieurs échantillons de verre autonettoyant ont été traités par UV-C / ozone, puis stockés à l'obscurité pendant une période de un, cinq, dix ou dix-huit jours. Ils sont recouverts d'acide stéarique par spin-coating juste avant le test de dégradation (**Figure 19**).

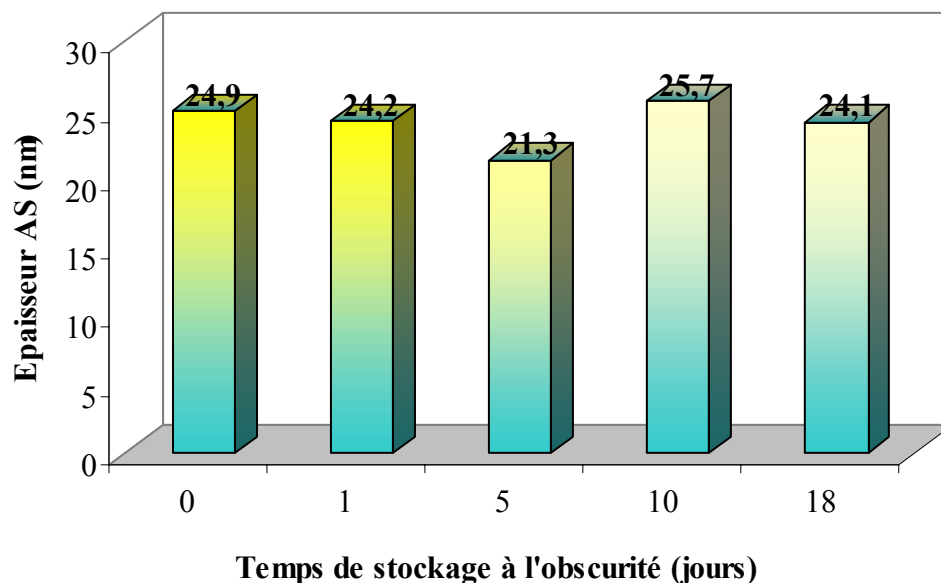


Figure 19 : Influence du temps de stockage à l'obscurité de l'échantillon Bioclean entre le prétraitement et le dépôt du polluant sur l'épaisseur du dépôt d'acide stéarique

Dans ce cas, le vieillissement du nettoyage durant le temps de stockage n'a pas d'incidence sur la quantité d'acide stéarique déposée. L'épaisseur d'AS est d'environ 24 nm.

D'après l'étude précédente de l'effet du vieillissement sur la mouillabilité, l'angle de contact est, au bout de 18 jours de stockage à l'obscurité, d'environ 50-60°. Aussi, le dépôt d'acide stéarique aurait dû être plus épais après 18 jours de stockage à l'obscurité que juste après le prétraitement, comme précédemment observé dans le cas du prétraitement avec la lampe Philips HPK 125W. Cette différence de comportement est probablement due à une modification de la surface sous irradiation UV-C / ozone, contrairement au prétraitement sous UV seul.

3.6.2. Effet du vieillissement sur l'efficacité photocatalytique

L'effet du vieillissement sur l'efficacité photocatalytique de Bioclean a été étudié uniquement dans le cas du prétraitement UV-C / ozone (lampe Heraeus NNQ). La vitesse de dégradation du polluant étant plus importante, s'il y a un effet du vieillissement, il sera d'autant plus marqué.

Les vitesses de dégradation d'AS en fonction du temps de stockage à l'obscurité de l'échantillon Bioclean sont présentées **Figure 20**.

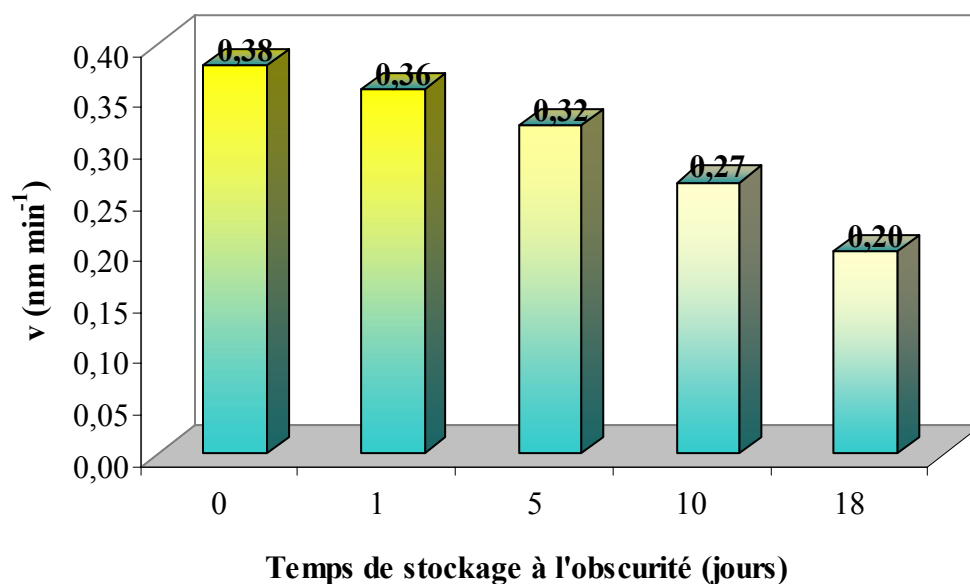


Figure 20 : Influence du vieillissement du prétraitement sur l'activité photocatalytique

On observe que plus le nettoyage est antérieur à l'utilisation de l'échantillon autonettoyant, plus l'efficacité photocatalytique de celui-ci diminue. Aussi, il est important de déposer le polluant sur le substrat juste après le prétraitement et de le dégrader rapidement.

3.7. Discussion et protocole adopté pour le prétraitement

D'après les résultats obtenus précédemment, plus la surface du substrat est propre et activée sous UV, plus la vitesse de dégradation d'AS est importante. Ainsi, nous pouvons déterminer le prétraitement le mieux adapté au nettoyage et à l'activation du verre, en d'autres mots le prétraitement à utiliser lors de la mise au point d'un test standard.

D'une part, le détergent a été choisi au détriment du surfactant pour le nettoyage chimique, son utilisation permettant une action plus rapide (pas de bain aux ultrasons) et aussi efficace. Le détergent sera utilisé dilué à 2% dans l'eau ultra-pure, sa dilution n'entraînant pas une diminution de l'efficacité du verre.

D'autre part, l'échantillon sera prétraité sous UV avant son utilisation, ce traitement s'étant révélé important.

Le nettoyage par UV-C / ozone apparaît nettement meilleur par rapport aux autres traitements, puisque l'activité photocatalytique du verre est jusqu'à quatre fois plus efficace.

Dans un test standard, ce prétraitement serait à sélectionner. Cependant, nous utiliserons l'irradiation UV (lampe Philips HPK 125W) ; en effet, le laboratoire ne dispose pas du matériel et des conditions nécessaires au travail avec l'ozone.

Les prétraitements seront réalisés sous irradiation UV à des longueurs d'onde $\lambda \geq 200$ nm, en utilisant une puissance de 15 mW cm^{-2} (mesurée à 365 nm) et pendant un temps de traitement d'une heure, aucune amélioration de l'activité n'ayant été observée à des temps de traitement plus long et des puissances plus importantes.

Il a été décrit précédemment que le temps de stockage à l'obscurité de l'échantillon, entre son prétraitement et son recouvrement par le polluant, a un effet peu marqué sur la quantité déposée, mais très significatif sur la vitesse de dégradation d'AS. Ce phénomène peut être relié à l'état hydrophile de la surface juste après irradiation, qui perd progressivement cette propriété lorsqu'il est conservé à l'obscurité. Aussi le dépôt d'acide stéarique devra être réalisé immédiatement après le prétraitement.

En résumé, le prétraitement qui a été défini pour notre étude est constitué d'un nettoyage chimique par détergent (RBS 25 2%), suivi d'une irradiation UV (lampe Philips HPK 125W) pendant **une heure** avec les filtres optiques Corning en quartz ($\lambda \geq 200$ nm (UV-A à C)) et un flux irradiant d'intensité $15\text{-}20 \text{ mW cm}^{-2}$ à 365 nm.

Cependant, dans le cas de prétraitement à adopter pour un test standard, il serait préférable d'utiliser une lampe Heraeus NNQ sous flux d'oxygène (UV-C / ozone).

4. Contrôle de la mesure de l'intensité du flux UV

L'intensité de l'irradiation UV doit être déterminée avec précision et pas seulement à une longueur d'onde, mais pour toute la gamme de longueurs d'onde d'irradiation. Aussi des mesures de l'intensité ont été réalisées à l'aide de trois différents radiomètres afin de déterminer quel appareil est le plus adapté. La valeur globale de l'intensité pour toute la gamme de longueurs d'onde sélectionnée est déterminée. La mesure est prise à une distance de 63 mm de la lampe UV, correspondant à la position de l'échantillon lors d'un test photocatalytique.

Les radiomètres utilisés sont les suivants:

- ♦ Radiomètre VLX-3W avec trois cellules photoélectriques: CX-365 (355-375 nm), CX-312 nm (280-320 nm) et CX-254 (254 nm).

- ♦ UDT Instruments: Model 21A Power meter (mesure globale).
- ♦ ORIEL Instruments: Model 70260 (Head 70261) Radiant Power Energy meter (mesure globale).

Les mesures d'intensité sont réalisées avec une lampe UV Philips HPK 125W pour chacun des trois filtres optiques Corning : Quartz ($\lambda \geq 200$ nm), Pyrex ($\lambda \geq 290$ nm), 0.52 ($\lambda \geq 340$ nm). Les résultats sont reportés dans le **Tableau 4**.

Filtres optiques	Gamme de longueurs d'onde (nm)	Intensité Globale ($\pm 1 \text{ mW cm}^{-2}$)		
		I VLX-3W (CX-365, 312 et 254)	I Oriel	I UDT Inc.
Q-Q	≥ 200	47	50	65
Py-Py	≥ 290	13	30	55
0.52-Py	≥ 340	6	27	53

Tableau 4 : Intensité globale obtenue avec les trois différents radiomètres

L'intensité de la lumière UV varie en fonction de la gamme de longueurs d'onde sélectionnée, quelque soit le radiomètre utilisé pour la mesure, puisque les filtres laissent passer plus ou moins la lumière émise par la lampe.

Afin d'expliquer la différence des valeurs obtenues pour l'intensité globale en fonction du radiomètre utilisé, deux autres filtres optiques Corning ont été utilisés : le 3-75 coupant les longueurs d'onde en dessous de 380 nm et le 1-75 coupant en dessous de 305 nm.

La couche de TiO₂ d'Activ et de Bioclean n'absorbe pas les longueurs d'onde au dessus de 380 nm, comme l'ont déjà montré Mills *et al.*⁶³.

Filtres Optiques	Gamme de longueurs d'onde (nm)	Intensité Globale ($\pm 1 \text{ mW cm}^{-2}$)	
		I Oriel	I UDT Inc.
Q-Q + 3-75	≥ 380	20	43.5
Py-Py + 3-75	≥ 380	19	42.5
0.52-Py + 3-75	≥ 380	19	42.5

Tableau 5 : Intensité globale de la lampe UV pour $\lambda \geq 380$ nm (non absorbée par SCG)

D'après le spectre d'émission de la lampe Philips HPK 125W (chapitre 2) et les valeurs obtenues pour $\lambda \geq 380$ nm (**Tableau 5**), l'intensité mesurée avec le radiomètre Oriel correspond aux bandes à 400 et 435 nm, tandis que le radiomètre UDT Inc. mesure toutes les bandes de la lampe Philips HPK 125W émises dans le visible : 400, 435, 545 et 580 nm.

On en déduit les valeurs de l'intensité qui peut être absorbée par les SCG ($\lambda \leq 380$ nm), lesquelles sont reportées dans le **Tableau 6**.

Filtres Optiques	Gamme de longueurs d'onde (nm)	Intensité (≤ 380 nm) (± 2 mW cm ⁻²)		
		I (CX-365+312+254)	I Oriel	I UDT Inc.
Q-Q	200-380	47	30	21
Py-Py	290-380	13	11	12
0.52-Py	340-380	6	8	10

Tableau 6 : Intensité globale de la lampe UV Philips HPK 125W pour $\lambda \leq 380$ nm

La différence des valeurs de l'intensité obtenue avec le filtre Quartz peut-être due aux radiomètres Oriel et UDT Inc. qui ne mesurent pas certaines longueurs d'onde autour de 254 nm. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons choisi d'utiliser un autre filtre optique, le 1-75, qui coupe toutes les longueurs d'onde en dessous de 305 nm. Les valeurs ainsi obtenues ont été soustraites aux valeurs globales afin d'obtenir l'intensité pour la gamme de longueurs d'onde 200-350 nm. Les valeurs déduites sont reportées dans le **Tableau 7**.

Filtres Optiques	Gamme de longueurs d'onde (nm)	Intensité (≤ 305 nm) (± 2 mW cm ⁻²)		
		I (CX-365+312+254)	I Oriel	I UDT Inc.
Q-Q - 1-75	200-305	35	24	17

Tableau 7 : Intensité globale de la lampe UV Philips HPK 125W pour $\lambda \leq 305$ nm

Les résultats obtenus avec les radiomètres Oriel et UDT Inc. semblent imprécis. Aussi, le radiomètre que nous avons choisi d'utiliser pour la mesure de l'intensité de l'ensemble des longueurs d'onde sélectionnées est le VLX-3W avec ces trois cellules photoélectriques.

Références bibliographiques du chapitre 3

- ¹²¹ Girard-Egrot A.P., Morelis R.M., Coulet P.R. Bioactive nanostructure with glutamate dehydrogenase associated with LB films: protecting role of the enzyme molecules on the structural lipidic organization *Thin Solid Films* **1997**, 292(1-2), 282-289
- ¹²² Sawunyama P., Jiang L., Fujishima A., Hashimoto K. Photodecomposition of a Langmuir-Blodgett film of stearic acid on TiO₂ film observed by in situ atomic force microscopy and FT-IR *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 11000-1103
- ¹²³ Bonnerot A., Chollet P.A., Frisby H., Hoclet M. Infrared and electron diffraction studies of transient stages in very thin Langmuir-Blodgett films *Chem. Phys.* **1985**, 97, 365-377
- ¹²⁴ Kimura F., Umemura J., Takenaka T. FTIR-ATR studies on Langmuir-Blodgett films of stearic acid with 1-9 monolayers *Langmuir* **1986**, 2, 96-101
- ¹²⁵ Sano T., Puzenat E., Guillard C., Geantet C., Matsuzawa S. Improvement of acetylene photocatalytic degradation with visible-light after UV pretreatment *J. Phys. Chem. B* (soumis **2007**)

Autres références citées dans le chapitre 3 :

- ⁵⁹ Paz Y., Luo Z., Rabenberg L., Heller A. Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass *J. Mater. Res.* **1995**, 10(11), 2842-2848
- ⁶³ Mills A., Lepre A., Elliott N., Bhopal S., Parkin I.P., O'Neill S.A. Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst? *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, 160(3), 213-224
- ⁸⁷ Watanabe T., Nakajima A., Wang R., Minabe M., Koizumi S., Fujishima A., Hashimoto K. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass *Thin Solid Films* **1999**, 351(1-2), 260-263

CHAPITRE 4

INFLUENCE DE DIFFÉRENTS PARAMÈTRES SUR L'ACTIVITÉ DES VERRES AUTONETTOYANTS

1.	TESTS DE DEGRADATION POUR L'ETUDE DES DIFFERENTS PARAMETRES	131
2.	CHOIX DE LA METHODE D'INTEGRATION POUR LE TEST DU BLEU DE METHYLENE	131
3.	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE / HUMIDITE.....	133
3.1.	TEST EN PHASE ADSORBEE.....	133
3.2.	TEST EN PHASE GAZEUSE	139
4.	INFLUENCE DE LA GAMME DE LONGUEUR D'ONDE D'IRRADIATION.....	140
4.1.	CARACTERISATION OPTIQUE DES VERRES AUTONETTOYANTS	140
4.2.	TEST EN PHASE ADSORBEE.....	143
4.3.	TESTS EN PHASE AQUEUSE	147
4.3.1.	<i>Test de l'acide malique</i>	147
4.3.2.	<i>Test du bleu de méthylène</i>	150
4.4.	RESUME DES EFFICACITES PHOTOCATALYTIQUES DES VERRES AUTONETTOYANTS EN PHASE ADSORBEE, GAZEUSE ET AQUEUSE	152
5.	INFLUENCE DE L'INTENSITE D'IRRADIATION UV.....	154
6.	INFLUENCE DE LA PRESENCE DE SEL	155
7.	IMPACT DU VIEILLISSEMENT DE BIOCLEAN EN CHAMBRE CLIMATIQUE	157
7.1.	TEST EN PHASE ADSORBEE.....	157
7.2.	TEST EN PHASE AQUEUSE AVEC LE BLEU DE METHYLENE	158
8.	CONCLUSION	159
	<i>Références bibliographiques du chapitre 4.....</i>	<i>161</i>

1. Tests de dégradation pour l'étude des différents paramètres

Le test de dégradation d'un polluant modèle simple, **l'acide stéarique**, mis au point pour l'étude et la caractérisation de l'efficacité photocatalytique des verres autonettoyants, est réalisé en *phase adsorbée* afin de se placer dans les conditions proches des conditions réelles d'utilisation des verres. Ce test simule les dépôts de polluant dus à l'environnement urbain, que l'on retrouve sur les vitrages. Aussi ce test est majoritairement employé pour comprendre les phénomènes d'interactions et de dégradation des salissures à la surface des verres autonettoyants. Néanmoins, d'autres tests ont été utilisés afin de compléter notre étude, notamment deux tests en phase aqueuse et un test en phase gazeuse.

En *phase aqueuse*, deux polluants sont utilisés : **l'acide malique** ($\text{HOOC-CH}_2\text{-CHOH-COOH}$, modèle de composé présent dans la biomasse) et **le bleu de méthylène** (composé modèle utilisé pour le standard japonais, texte **Annexe 1**).

En *phase gazeuse*, le composé organique volatil utilisé est **l'acétylène**.

2. Choix de la méthode d'intégration pour le test du bleu de méthylène

Les spectres UV-visible enregistrés à différents temps de la dégradation du bleu de méthylène sont présentés **Figure 1**.

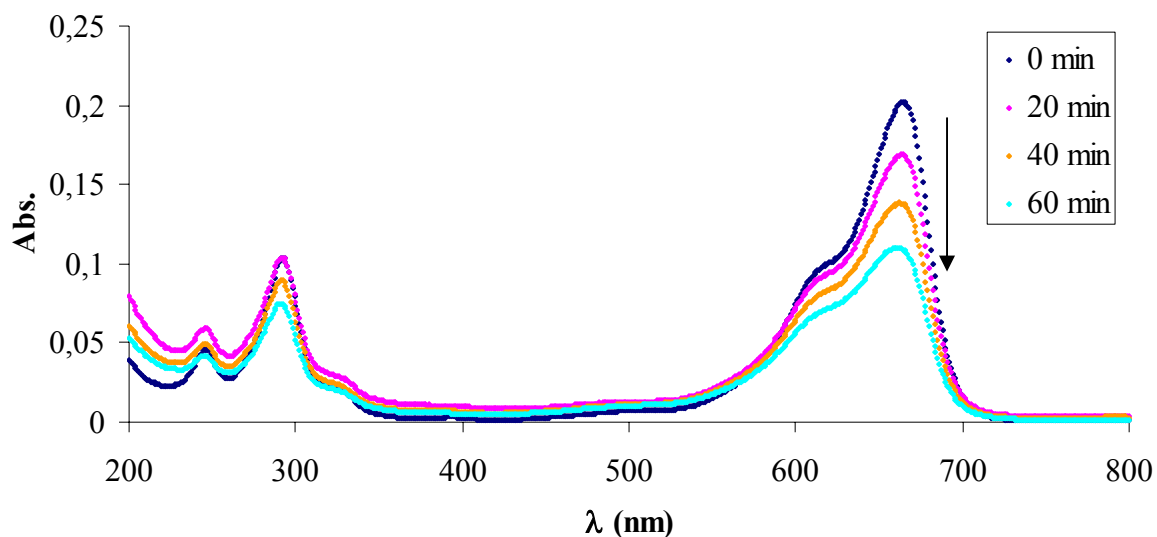


Figure 1 : Spectres UV-visible de la dégradation du Bleu de Méthylène avec Activ

La dégradation du Bleu de Méthylène peut être déterminée en suivant soit l'évolution du maximum d'absorption du bleu de méthylène à $\lambda = 664$ nm (**méthode 1**), soit l'évolution de l'aire déconvoluée (**méthode 2**) de la bande principale à 664 nm (sans la contribution de la bande à 626 nm) en fonction du temps d'irradiation UV.

Les résultats obtenus avec les **méthodes 1 et 2** sont présentés **Figure 2**.

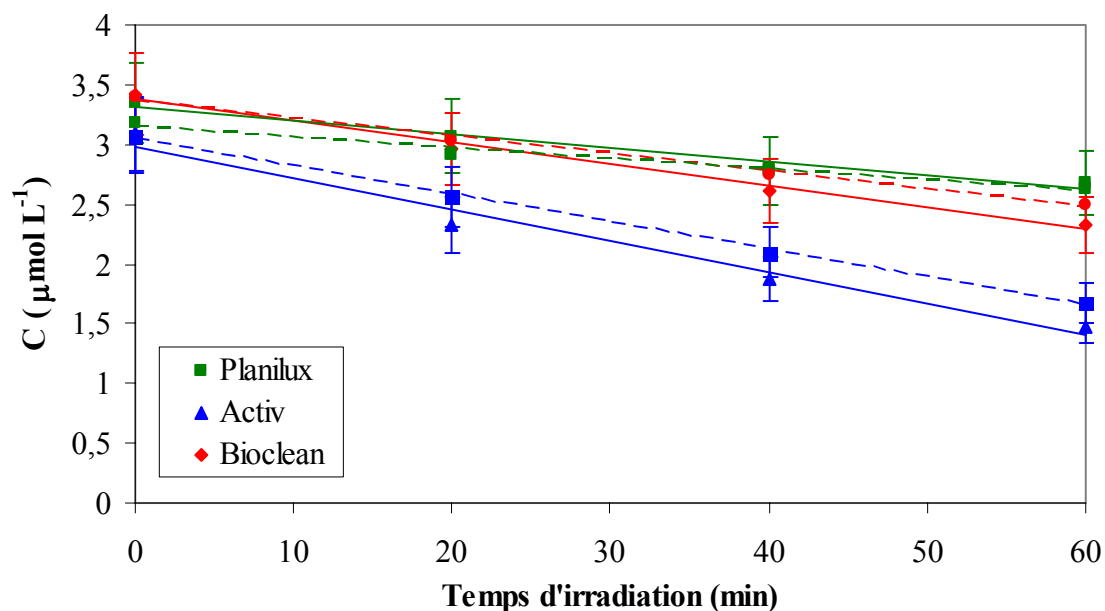


Figure 2 : Dégradation du Bleu de Méthylène en utilisant la Méthode 1 (trait pointillé) et la Méthode 2 (trait plein) avec Planilux (P ; photochimie), Bioclean (B) et Activ (A)

La vitesse de disparition par photochimie du Bleu de Méthylène n'est pas négligeable compte tenu de celle obtenue par photocatalyse avec Bioclean (valeurs dans le **Tableau 1**).

Les résultats obtenus avec chaque méthode pour la gamme de longueurs d'onde **290-800 nm** (filtres optiques Pyrex) et une intensité globale de **3,5 mW cm⁻²** sont présentés dans le **Tableau 1**.

Pyrex ($\lambda \geq 290$ nm)	v (nmol L ⁻¹ min ⁻¹)	
	Méthode 1	Méthode 2
Planilux (photochimie)	9 ± 2	12 ± 2
Activ	23 ± 5	27 ± 5
Bioclean	15 ± 3	18 ± 4

Tableau 1 : Vitesses de dégradation du Bleu de Méthylène avec Planilux, Activ et Bioclean ($\lambda \geq 290$ nm, I = 3,5 mW cm⁻²) selon les deux méthodes de traitement des données

Dans le cas de la méthode 1, les vitesses de dégradation du Bleu de Méthylène (filtres optiques Pyrex) sont sous estimées d'environ 12% pour Activ, 18% pour Bioclean et 22% pour Planilux par rapport aux vitesses obtenues avec la méthode 2.

La différence entre les taux de dégradation obtenus par les méthodes 1 et 2 est notable. Lorsque la bande principale du Bleu de Méthylène n'est pas déconvoluée, la vitesse de dégradation est sous estimée. Donc on utilisera la **méthode 2** lors de notre analyse.

3. Influence de la température / humidité

3.1. Test en phase adsorbée

La dégradation photocatalytique de l'acide stéarique déposé sur le verre autonettoyant, Bioclean ou Activ, est réalisée dans une gamme de température de 9 à 53°C en utilisant un réacteur Pyrex ($\lambda \geq 290$ nm, flux irradiant de 5,7 mW cm⁻²). Préalablement, des tests de contrôle de la stabilité de la couche d'acide stéarique ont été réalisés, d'une part sans UV à la

température maximale testée (53°C) et d'autre part sous irradiation UV sans photocatalyseur (**photochimie**) à 26°C.

L'évolution de la couche d'AS en fonction du temps dans ces deux conditions est présentée **Figure 3**.

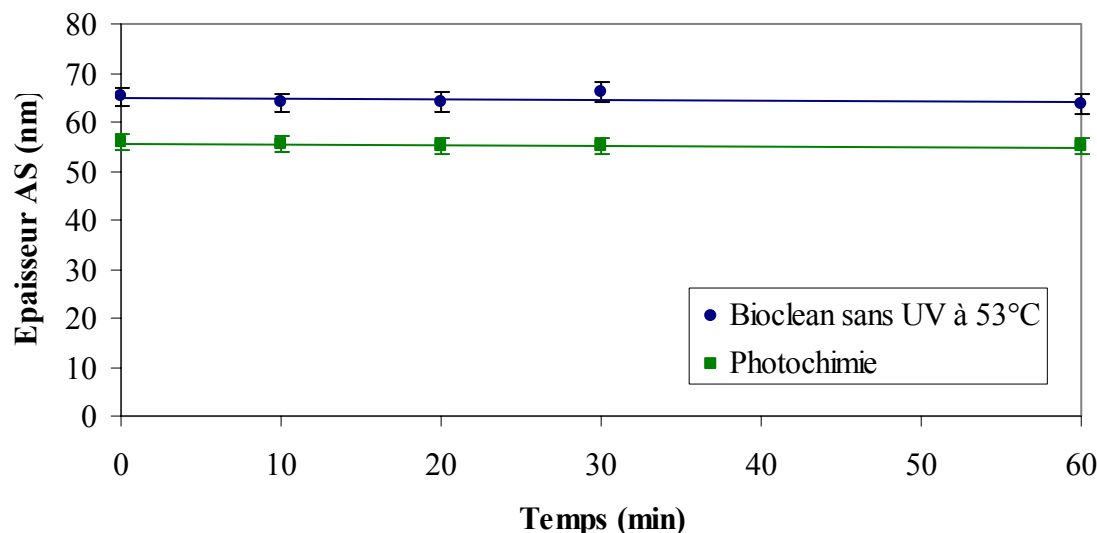


Figure 3 : Comportement de la couche d'acide stéarique avec Bioclean à 53°C (sans UV) et avec Planilux sous irradiation UV (photochimie)

La vitesse de dégradation d'AS est de $0,011 \pm 0,002 \text{ nm min}^{-1}$ sans UV à 53°C et de $0,014 \pm 0,003 \text{ nm min}^{-1}$ par photochimie à 26°C.

À la plus haute température utilisée (53°C), la vitesse de dégradation d'AS sans UV correspond à 3 % de celle avec UV ($0,37 \pm 0,07 \text{ nm min}^{-1}$) au contact de Bioclean.

À 26°C, la vitesse de dégradation par photochimie (Planilux) représente 10 % de la vitesse de dégradation par photocatalyse (Bioclean, $0,14 \pm 0,03 \text{ nm min}^{-1}$).

La vitesse de disparition de la couche d'acide stéarique à la plus haute température au contact du verre autonettoyant, mais sans UV, et par photochimie (UV, sans TiO_2) aurait donc une influence négligeable la vitesse de dégradation photocatalytique.

La vitesse de dégradation photocatalytique d'AS en fonction de la température dans la gamme 9-53°C est présentée **Figure 4**. Les réactions sont réalisées sous irradiation UV d'intensité globale $5,7 \text{ mW cm}^{-2}$ (radiomètre VLX-3W) pour la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 290 \text{ nm}$. L'épaisseur initiale de la couche d'acide stéarique est de 55 nm environ.

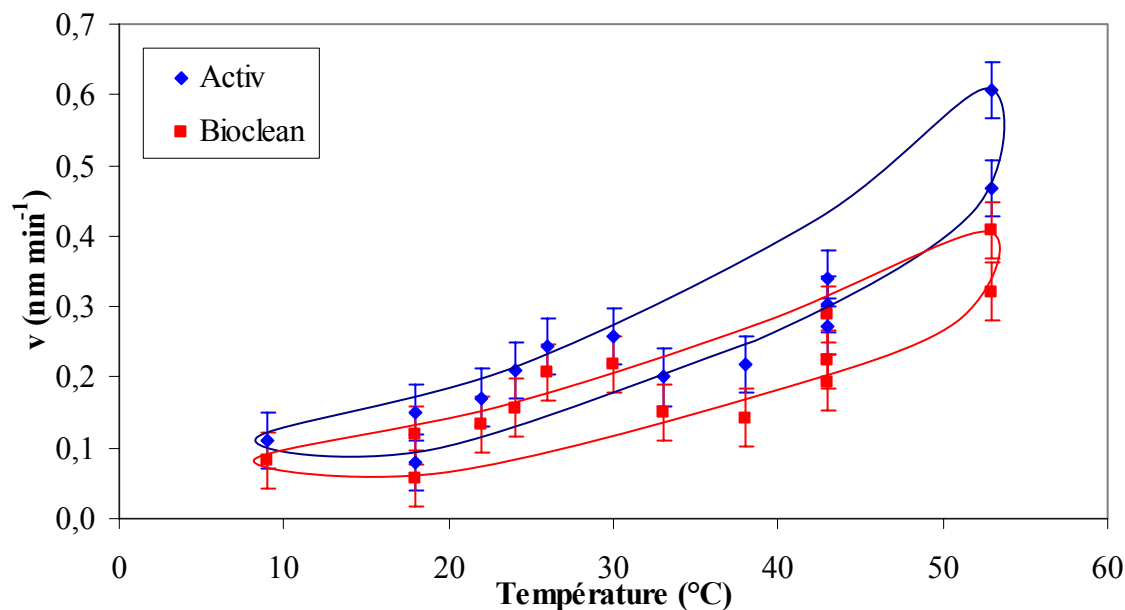


Figure 4 : Effet de la température sur l'efficacité du verre autonettoyant

Les zones bleue (Activ) et rouge (Bioclean) de la **Figure 4** représentent l'efficacité photocatalytique de chaque SCG, en fonction de la température. La vitesse de dégradation d'AS en présence d'Activ ou de Bioclean augmente lorsque la température augmente.

Une dispersion des valeurs est observée et peut être attribuée à la variation du taux d'humidité, lequel dépend de la température à l'intérieur du réacteur, mais aussi du climat extérieur, car notre montage expérimental n'est ni en atmosphère contrôlée ni équipé d'un dispositif de contrôle de l'humidité. L'évolution du taux d'humidité ambiante en fonction de la température (**Annexe 2**) est présentée **Figure 5**.

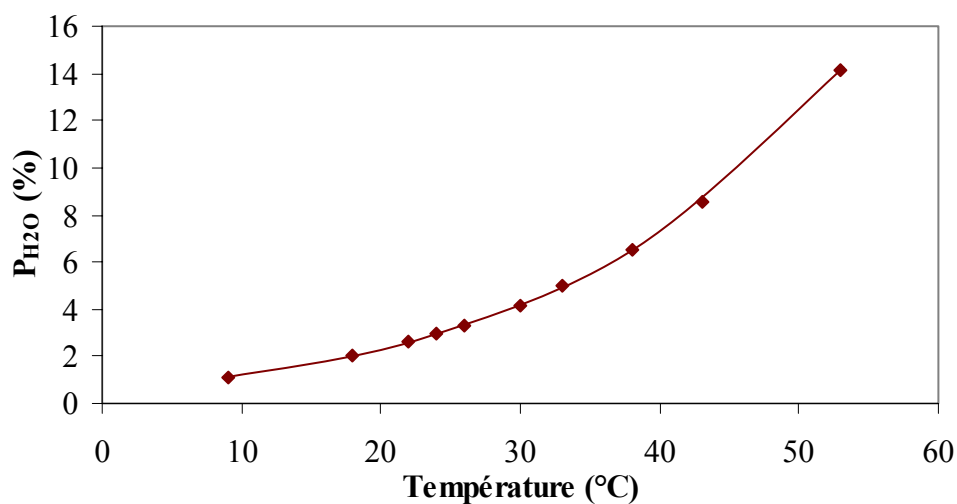


Figure 5 : Taux d'humidité ambiante en fonction de la température

L'augmentation de la vitesse de dégradation de l'acide stéarique lorsque la température augmente peut être expliquée selon **trois hypothèses** :

- ♦ Hypothèse cinétique d'augmentation de la constante de réaction :

D'après Minabe *et al.*⁹¹, une augmentation de la température favoriserait les réactions d'oxydoréductions en surface du TiO₂. Il observe qu'à une température de 50°C, la vitesse de dégradation de l'acide stéarique déposé sur du TiO₂ est presque deux fois plus élevée qu'à 25°C. Dans l'hypothèse où la constante de réaction suit une loi d'Arrhénius, l'augmentation de la température conduira à son augmentation et par conséquent à celle de la vitesse de réaction.

- ♦ Hypothèse cinétique de limitation de la compétition entre la dégradation d'AS et de ses sous-produits de dégradation :

Les produits formés durant la réaction d'oxydation d'AS sont des molécules à plus courte chaîne⁹⁰. Par conséquent, ils sont plus volatils que l'acide stéarique. Dès lors une augmentation de la température favorisera leur désorption de la surface de TiO₂. Leur évacuation en phase gaz limitera la compétition de leur dégradation avec celle d'AS. La vitesse de dégradation d'AS semblera augmenter.

- ♦ Hypothèse cinétique favorisant la formation d'espèces actives :

L'humidité, variant en fonction de la température, serait à l'origine de l'augmentation des performances photocatalytiques du verre autonettoyant. Le groupe de Mills⁶³ a étudié la vitesse de dégradation de l'acide stéarique sur l'échantillon « Activ » en fonction de l'humidité (0-100 % à 25°C, pression de vapeur saturée d'eau = 24 torr). Il rapporte que l'humidité a peu d'influence sur l'efficacité photocatalytique dans la gamme d'humidité 10-100 % : cependant, les performances des verres sont trois fois plus faibles à 0 % d'humidité.

Sitkiewitz et Heller⁸⁹ dans leur étude de l'influence du taux d'humidité sur la dégradation d'AS avec des films sol-gel de TiO₂ trouvent des résultats similaires. A 0% d'humidité la vitesse de dégradation d'AS est beaucoup plus faible que lorsqu'il y a une humidité de 0,6 ou 2,5%. Néanmoins, la dégradation d'AS est plus élevée à 2,5% d'humidité qu'à 0,6%. La faible activité en absence d'eau tend à montrer l'importance de la réaction des trous avec l'eau adsorbée dans le mécanisme de la réaction d'oxydation, et donc l'implication des radicaux hydroxyles ([•]OH). Cependant, l'acide stéarique est dégradé en absence d'eau, ce qui suggère que l'eau initialement adsorbée en surface du verre lors du dépôt, est suffisante pour initier la réaction. L'eau générée au cours de la dégradation photocatalytique paraît suffisante pour poursuivre la dégradation.

La vitesse de dégradation d'AS est présentée **Figure 6** en fonction du pourcentage d'humidité correspondant à la température à laquelle la dégradation a eu lieu.

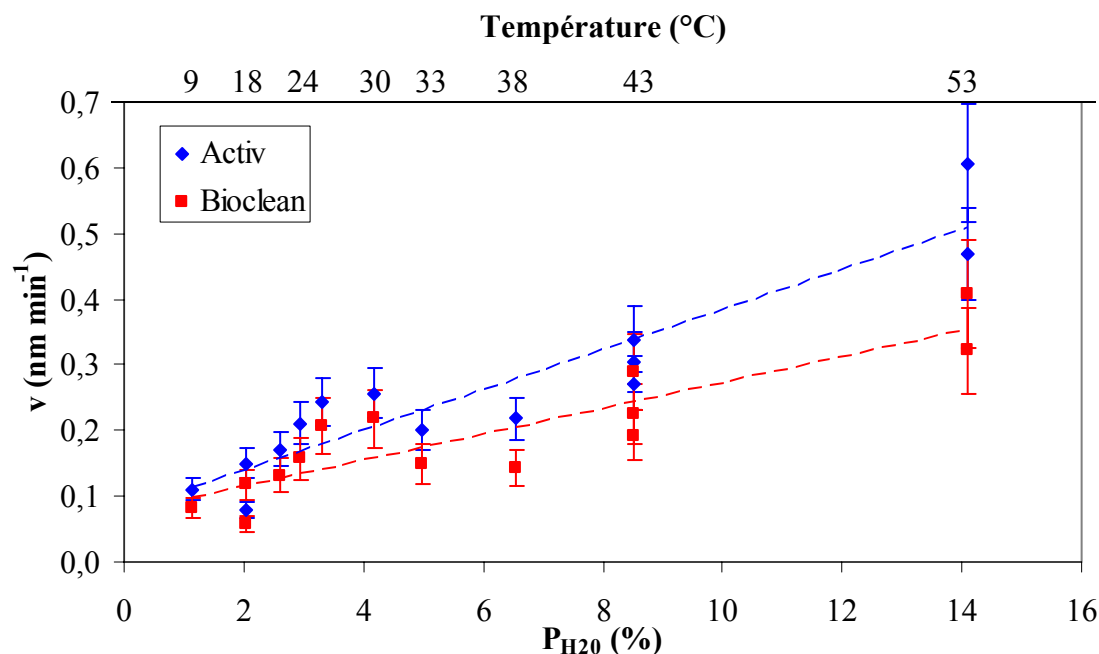


Figure 6 : Vitesse de dégradation de l'acide stéarique en fonction du pourcentage d'humidité

La transposition de la représentation de la vitesse de dégradation en fonction de la température en pourcentage d'humidité montre que la vitesse de dégradation est directement proportionnelle au pourcentage d'humidité.

Il est intéressant de noter qu'Activ semble plus affecté par l'humidité que Bioclean. La quantité de TiO_2 accessible à l'eau, et donc le nombre de charges susceptibles d'être photogénérées (OH^\bullet) dans le cas du verre autonettoyant Activ pourrait expliquer ce comportement.

Dans notre étude, le taux d'humidité n'est jamais nul, il varie de 1 à 14%. Nos résultats sont en accord avec les travaux de Sitkiewitz⁸⁹ qui montre que l'humidité a une influence sur l'activité photocatalytique entre 0,6 et 2,5%, même si cette dernière est moins importante que l'amélioration observée en passant de 0 à 0,6% d'humidité. Le groupe de Minabe⁹¹ détermine une efficacité de dégradation de l'acide stéarique 2,4 fois plus importante pour une humidité inférieure à 10% que pour une forte humidité (> 90%).

A partir des résultats obtenus pour la gamme de température 9-53°C et en considérant que la réaction est d'ordre 0 par rapport à l'acide stéarique, on peut admettre que la loi d'Arrhenius appliquée à notre cas conduit à :

$$d(\log v)/d(1/T) = -E_a / R$$

Avec v , la vitesse de la réaction ; T , la température (en Kelvin) ; R , la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ; E_a , l'énergie d'activation

Le tracé « $\log v$ » en fonction de l'inverse de la température en K « $1/T$ » présenté sur la **Figure 7**, permet de déterminer E_a .

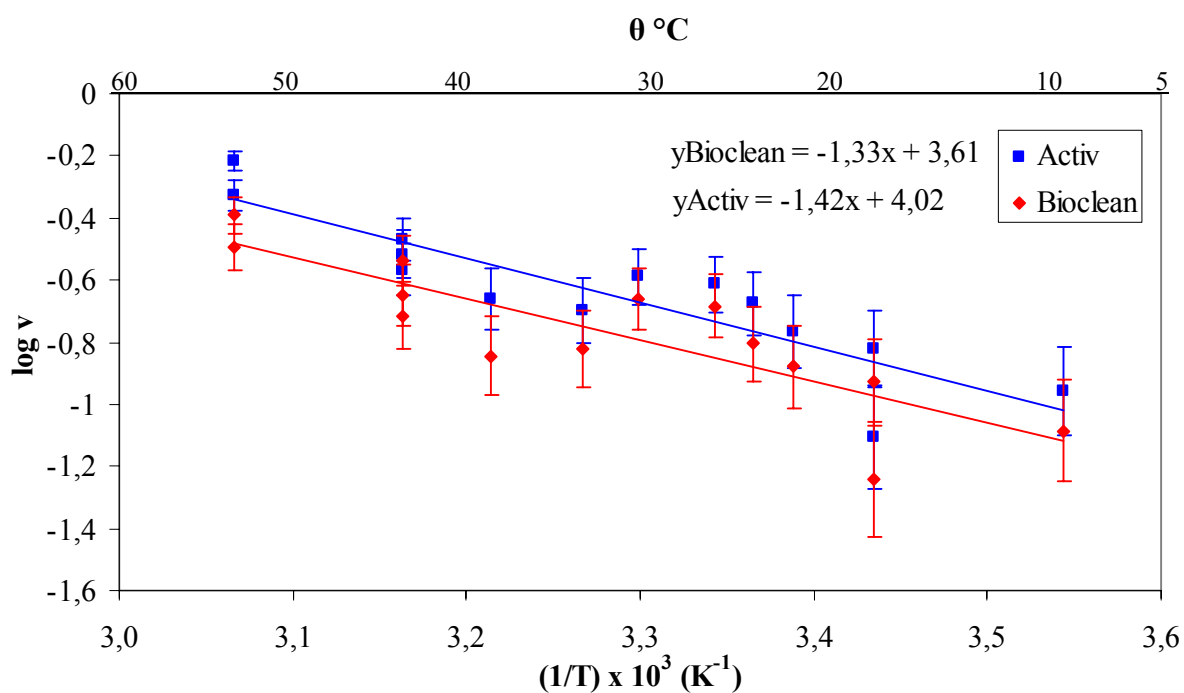


Figure 7 : Détermination de l'énergie d'activation pour Bioclean et Activ

L'énergie d'activation pour chacun des verres autonettoyants est déduite de la pente de la droite d'Arrhenius (**Tableau 2**). Compte tenu de la grande dispersion des valeurs due à des problèmes de reproductibilité des expériences causés par la variation d'humidité, l'énergie d'activation pour les deux verres autonettoyants, Activ et Bioclean, a une valeur approximative de $26 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

	Energie d'activation E_a	
	Kcal mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹
SCG		
Bioclean	6,1	25,5
Activ	6,5	27,4

Tableau 2 : Energie d'activation pour la réaction d'oxydation de l'acide stéarique avec Bioclean et Activ

Cette valeur est en accord avec la valeur de 19 ± 1 kJ mol⁻¹ rapportée par Mills *et al.*⁶³ pour la dégradation de l'acide stéarique avec Activ en fonction de la température dans la gamme 14-54°C. Lee *et al.*⁹³ dans leur étude de la dégradation de suies en phase adsorbée sur des films de TiO₂ Degussa P25 trouvent une énergie d'activation de 18,7 kJ mol⁻¹.

3.2. Test en phase gazeuse

L'étude de la dégradation de l'acétylène en phase gazeuse pour la **gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 290$ nm** (filtre pyrex) est réalisée dans l'air synthétique sec à 20°C afin de déterminer l'efficacité photocatalytique des verres autonettoyants lorsque le taux d'humidité est nul (≤ 3 ppm, soit 0,6% d'humidité). Le dispositif expérimental de ce test a été décrit précédemment¹²⁰. Les résultats du test de dégradation de l'acétylène (500 ppm) sous un flux irradiant d'environ 7 mW cm⁻² ($\lambda \geq 290$ nm) sont présentés **Figure 8**.

Il est à noter que même en présence d'une très faible humidité, l'élimination d'un composé organique volatil (COV) adsorbé en surface des verres autonettoyants est possible.

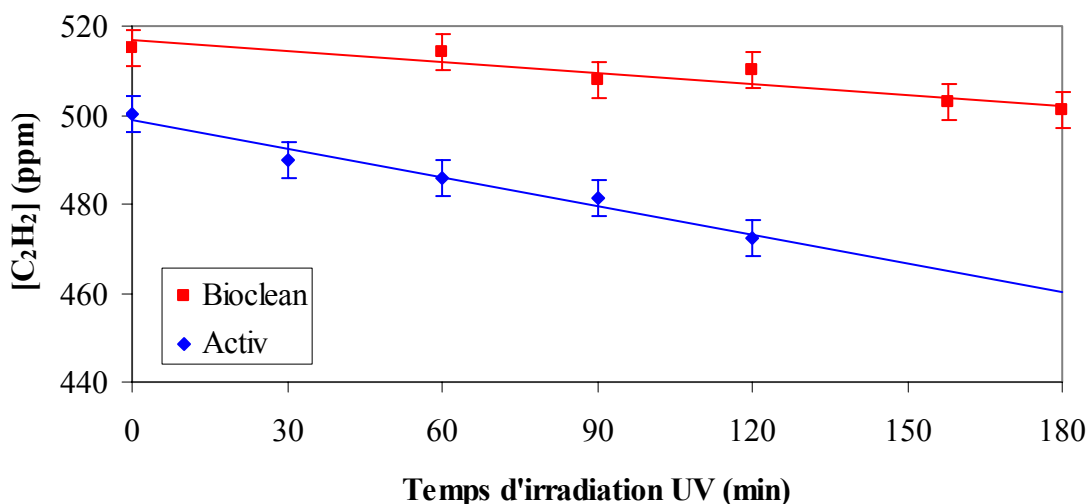


Figure 8 : Dégradation de l'acétylène en phase gazeuse (500 ppm) à 20°C dans l'air synthétique sec par les verres autonettoyants ($\lambda \geq 290$ nm, $I = 7$ mW cm⁻²)

La vitesse de dégradation de l'acétylène est de $3,3 \pm 0,7$ nmol L⁻¹ min⁻¹ avec Bioclean et $8,6 \pm 1,7$ nmol L⁻¹ min⁻¹ avec Activ (flux irradiant de 7 mW cm⁻²). Activ est 2,5 fois plus efficace que Bioclean dans ces conditions de dégradation en phase gazeuse (gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 290$ nm).

4. Influence de la gamme de longueur d'onde d'irradiation

4.1. Caractérisation optique des verres autonettoyants

Une caractérisation optique a été menée sur les verres autonettoyants SCG. Les spectres UV-visible des SCG sont comparés à celui du verre classique Planilux. Les spectres de transmission et de réflexion sont présentés **Figure 9** et **Figure 10** respectivement.

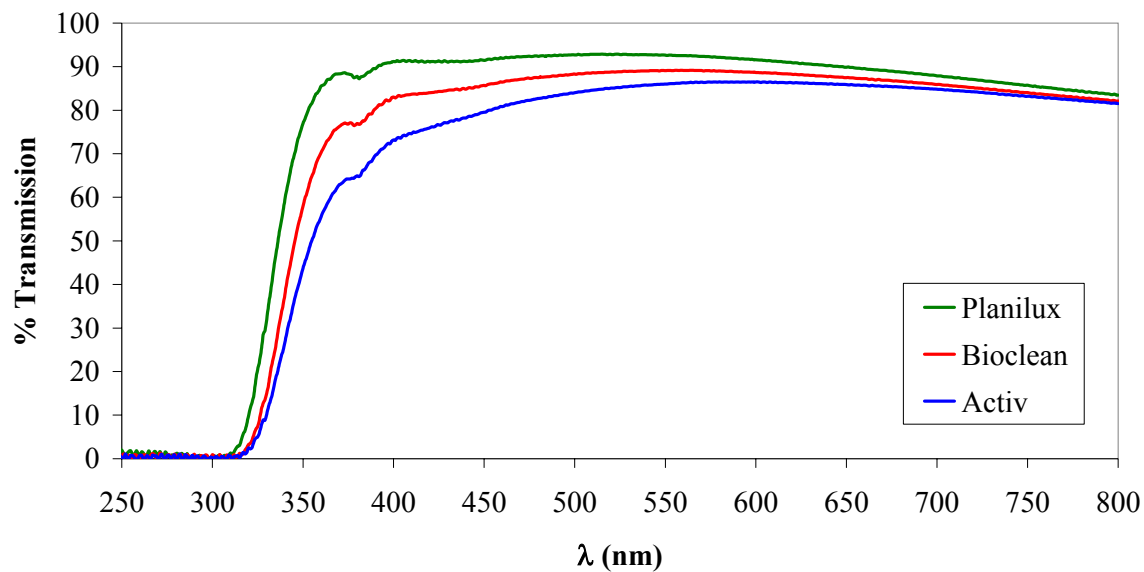


Figure 9 : Spectres de transmission UV-visible des verres autonettoyants et du verre classique Planilux

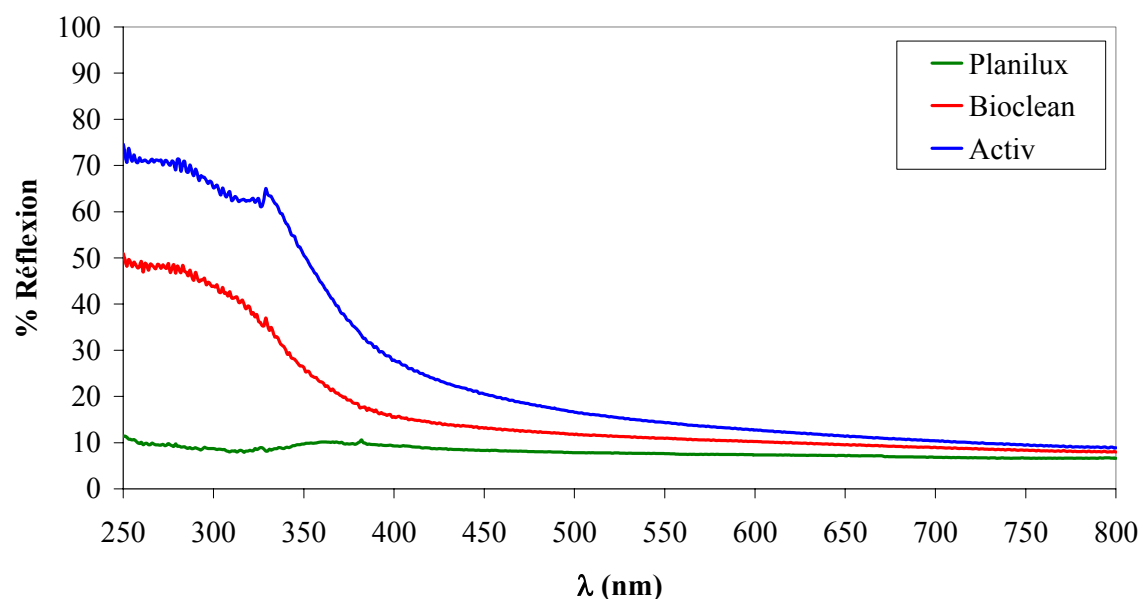


Figure 10 : Spectres de réflexion UV-visible des verres autonettoyants (Activ et Bioclean) et du verre classique Planilux

Activ réfléchit plus la lumière UV que Bioclean. Les spectres d'absorption des différents verres ont été construits à partir des spectres de transmission et de réflexion. Ils sont présentés **Figure 11**.

D'après la **Figure 11**, Bioclean absorbe plus qu'Activ dans la gamme des UV. Cependant, ces verres autonettoyants sont des verres sodocalciques à base de silice tel que Planilux (standard), lequel absorbe également dans la même gamme de longueurs d'onde que les verres autonettoyants. De plus, pendant leur fabrication, les verres sont coulés sur un lit d'étain. Or, la quantité résiduelle de SnO₂ à leur surface absorbe également la lumière dans la gamme 200-380 nm. Compte tenu de ces considérations, l'absorption observée pour Activ et Bioclean ne correspond pas à l'absorption réelle du film de TiO₂. Pour s'affranchir de ce problème, il aurait fallu avoir un échantillon préparé sur quartz. Ce qui n'a pas pu être réalisé.

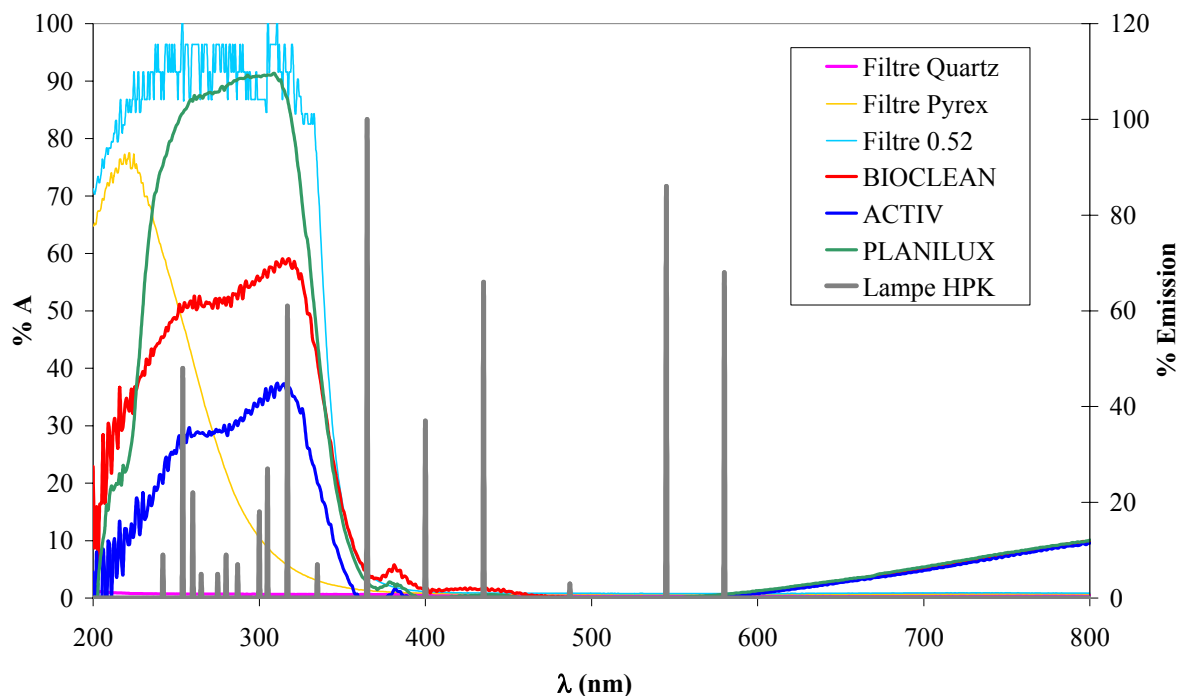


Figure 11 : Spectre d'émission de la lampe UV Philips HPK 125W ; spectres d'absorption UV-visible des verres Bioclean, Activ, Planilux et des filtres optiques Corning (Quartz, Pyrex et 0.52)

Afin de travailler dans différentes gammes de longueurs d'onde, différents filtres optiques Corning ont été utilisés :

- Un filtre Quartz laissant passer tous les UV: $\lambda \geq 200$ nm
- Un filtre Pyrex : $\lambda \geq 290$ nm
- Un filtre 0.52 : $\lambda \geq 340$ nm

Leur spectre d'absorption UV-visible, ainsi que le spectre d'émission de la lampe Philips HPK 125W, sont présentés **Figure 11**.

4.2. Test en phase adsorbée

Classiquement, pour éviter la photochimie, les expériences sont réalisées avec le filtre optique 0.52. Or dans notre cas, peu d'efficacité est détectée avec ce filtre qui coupe toutes les longueurs d'onde inférieures à 340 nm, ce qui est dû à une très faible absorption des photons par le TiO₂ (**Figure 11**). L'influence de chacune des trois gammes de longueurs d'onde sélectionnées selon les filtres optiques utilisés (Quartz, Pyrex ou 0.52) a été étudiée avec le test de dégradation de l'acide stéarique en phase adsorbée pour une intensité de 5,6-5,8 mW cm⁻². La vitesse de dégradation d'AS en fonction de la gamme de longueurs d'onde est présentée **Figure 12**.

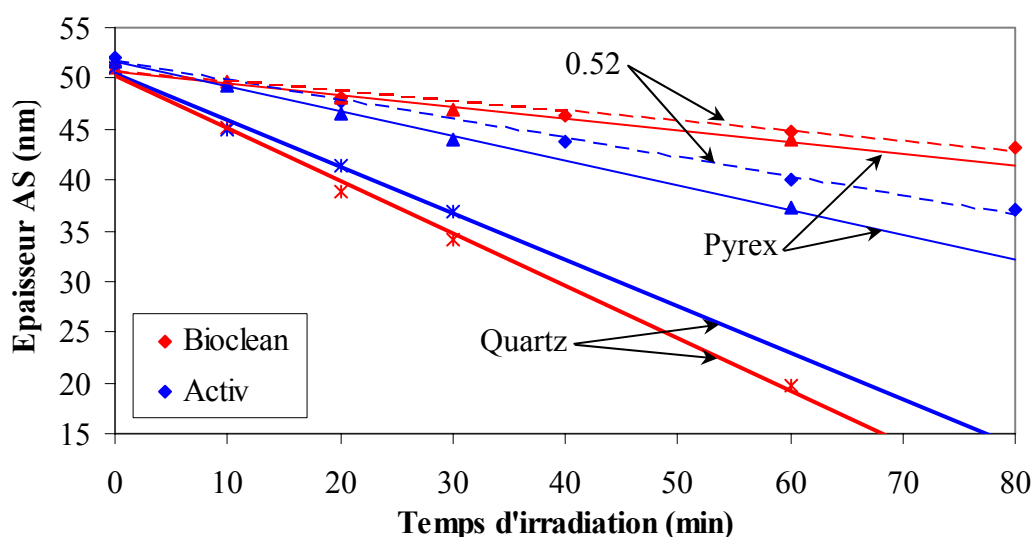


Figure 12 : Dégradation de l'acide stéarique avec les verres autonettoyants selon la gamme de longueurs d'onde : $\lambda \geq 340$ nm (0.52, en pointillé), $\lambda \geq 290$ nm (pyrex, en trait fin), $\lambda \geq 200$ nm (quartz, en trait épais) pour une intensité de 5,6-5,8 mW cm⁻²

Dans le cas des **filtres 0.52 et pyrex**, **Activ** a une activité photocatalytique **1,9 et 1,5 fois** plus importante que celle de **Bioclean**. Cependant, dans le cas du **quartz**, le phénomène est inversé : **Bioclean est 1,3 fois plus efficace qu'Activ**. D'après la **Figure 10**, Activ réfléchit plus que Bioclean dans la gamme des UV-C, donc même s'il absorbe plus que Bioclean dans cette gamme de longueurs d'onde, il y aura moins de photons qui arriveront au

TiO₂. La réflexion du verre autonettoyant est due à l'épaisseur de la couche de TiO₂, c'est pourquoi elle est plus importante dans le cas d'Activ que dans celui de Bioclean.

L'efficacité photocatalytique des verres autonettoyants est plus élevée avec les UV-B (filtre pyrex, $\lambda \geq 290$ nm) qu'avec les UV-A (filtre 0.52, $\lambda \geq 340$ nm). Les UV-C (filtre quartz, $\lambda \geq 200$ nm) sont de loin les UV qui permettent d'obtenir la meilleure activité photocatalytique des SCG. On observe une augmentation de l'efficacité des verres jusqu'à 9 fois plus importante avec les UV-C (quartz) qu'avec les UV-A (0.52) et 5 fois plus qu'avec les UV-B (Pyrex).

Dans chaque cas, le flux irradiant est de 5,6-5,8 mW cm⁻². Cependant l'intensité globale correspond à la somme des flux irradiants pour les UV-A, B et C mesurés à l'aide des trois cellules photoélectriques du radiomètre VLX-3W. Le détail du flux irradiant selon la gamme de longueurs d'onde est donné dans le **Tableau 3**.

Flux irradiant en mW cm ⁻²	0.52	pyrex	quartz
I 365 nm (355-375 nm) UV-A	5,6	3,5	1,2
I 312 nm (280-320 nm) UV-B	-	2,3	3,2
I 254 nm UV-C	-	-	1,2

Tableau 3 : Détail du flux irradiant selon la gamme de longueurs d'onde pour une intensité similaire

Les cellules CX-365 (UV-A) et CX-312 (UV-B) détectent une bande spectrale large de plusieurs nanomètres, tandis que la sonde CX-254 (UV-C) ne détecte que la longueur d'onde à 254 nm. Dans le cas des UV-A, la lampe n'émet qu'une seule bande à 365 nm, donc l'intensité mesurée correspond bien uniquement à la bande à 365 nm. Seule la mesure avec la sonde CX-312 correspond à plusieurs bandes d'émissions de la lampe UV Philips HPK 125W. Cependant, on assimile la valeur de l'intensité mesurée avec la sonde CX-312 à une seule longueur d'onde à 312 nm.

Afin de comprendre la relation entre l'activité photocatalytique des SCG et la gamme UV (UV-A, B ou C) utilisée lors de l'irradiation UV, le rendement d'efficacité des photons émis lors de l'irradiation a été considéré.

Le « rendement d'efficacité des photons émis par irradiation UV » lors de la réaction de dégradation avec les verres autonettoyants pour chaque gamme de longueur d'onde a été calculé selon les relations suivantes :

♦ Energie du flux lumineux : $E = hc / \lambda$ Eq. (1)

avec la constante de Planck, $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$; la célérité de la lumière, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ et la longueur d'onde d'irradiation λ en m. On obtient :

- Pour $\lambda = 365 \text{ nm}$ (UV-A), $E = 5,44 \cdot 10^{-19} \text{ J photons}^{-1}$
- Pour $\lambda = 312 \text{ nm}$ (UV-B), $E = 6,36 \cdot 10^{-19} \text{ J photons}^{-1}$
- Pour $\lambda = 254 \text{ nm}$ (UV-C), $E = 7,82 \cdot 10^{-19} \text{ J photons}^{-1}$

♦ Quantité de photons à une longueur d'onde donnée: $\phi = (\Phi / E) S$ Eq. (2)

avec le flux lumineux Φ en W cm^{-2} (soit $\text{J s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), l'énergie du flux E en J photons^{-1} et la surface de l'échantillon SCG S égale à $7,84 \text{ cm}^2$ ($2,8 \times 2,8 \text{ cm}$). La quantité de photons globale pour chaque cas d'irradiation correspond à la somme des quantités de photons calculées pour chacune des trois longueurs d'onde (**Tableau 4**).

Filtre optique	Irradiation	Flux lumineux Φ (W cm^{-2})	Quantité de photons ϕ (photon s^{-1})	Quantité de photons globale ϕ (photon s^{-1})
0.52	UV-A	5,6	$8,1 \cdot 10^{16}$	$8,1 \cdot 10^{16}$
Pyrex	UV-A	3,5	$5,0 \cdot 10^{16}$	$7,8 \cdot 10^{16}$
	UV-B	2,3	$2,8 \cdot 10^{16}$	
Quartz	UV-A	1,2	$1,7 \cdot 10^{16}$	$6,8 \cdot 10^{16}$
	UV-B	3,2	$3,9 \cdot 10^{16}$	
	UV-C	1,2	$1,2 \cdot 10^{16}$	

Tableau 4 : Quantité de photons pour chaque gamme de longueurs d'onde sélectionnée à l'aide des filtres optiques 0.52, Pyrex et quartz en fonction du flux irradiant

♦ Quantité de mole de photons : $\phi_n = \phi / N_A$ Eq. (3)

Avec le nombre d'Avogadro N_A , $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et la quantité de photons ϕ en photon s^{-1} .

Enfin, le « rendement d'efficacité des photons émis ρ » lors de la réaction de dégradation de l'acide stéarique par les verres autonettoyants a été déterminé pour chacune des gammes de longueurs d'onde pour un flux irradiant de 5,6-5,8 mW cm⁻², à l'aide de l'équation suivante :

$$\diamond \text{ Rendement d'efficacité des photons émis : } \rho \text{ SCG} = v / \varphi_n \quad \text{Eq. (4)}$$

avec la vitesse de dégradation v en nm s⁻¹ et la quantité de mole de photons φ_n en Einstein s⁻¹.

Les résultats sont présentés dans le **Tableau 5**.

SCG	Activ			Bioclean		
	0.52 $\lambda \geq 340$ nm	Pyrex $\lambda \geq 290$ nm	Quartz $\lambda \geq 200$ nm	0.52 $\lambda \geq 340$ nm	Pyrex $\lambda \geq 290$ nm	Quartz $\lambda \geq 200$ nm
$v \pm 20\%$ (nm min ⁻¹)	0,19	0,24	0,7	0,10	0,16	0,9
$\varphi_n \pm 20\%$ (Einstein s ⁻¹)	$1,34 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-7}$	$1,34 \cdot 10^{-7}$	$1,29 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-7}$
$\rho \pm 20\%$ (nm Einstein ⁻¹)	$2,3 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^5$

Tableau 5 : Rendement d'efficacité des photons émis (ρ) en fonction de la vitesse de dégradation de l'acide stéarique (v) pour les verres autonettoyants selon la gamme de longueurs d'onde et le flux d'irradiation UV

Le calcul du rendement d'efficacité des photons émis pour chaque gamme de longueurs d'onde permet de déterminer que l'efficacité photocatalytique d'Activ est environ 1,3 et 4,3 fois plus élevée avec le filtre pyrex (UV-B, $\lambda \geq 290$ nm) et le filtre quartz (UV-C, $\lambda \geq 200$ nm) qu'avec le filtre 0.52 (UV-A, $\lambda \geq 340$ nm).

Dans le cas de Bioclean, ses performances sont 1,7 et 10,8 fois plus importantes avec le filtre pyrex (UV-B) et le filtre quartz (UV-C) qu'avec le filtre 0.52 (UV-A).

La différence d'activité des verres autonettoyants pour une même gamme de longueurs d'onde sélectionné ne peut être corrélée aux taux d'absorption de Bioclean et Activ, car les spectres d'absorption UV-visible ne reflètent pas l'absorption réelle des verres autonettoyants à cause du verre et de la présence d'étain. Cependant, on peut supposer que l'activité de

chaque verre dépend de la capacité de la couche de TiO₂ à absorber les photons émis à chaque longueur d'onde.

L'augmentation de l'efficacité photocatalytique des verres autonettoyants lorsque la gamme de longueurs d'onde comprend des UV-C en plus des UV-A et B à même intensité est due à un effet de la longueur d'onde ou de l'efficacité des photons émis lors de l'irradiation. Paz *et al.*⁵⁹ décrit le même phénomène, ainsi que le groupe de Mills *et al.*⁶³. Ils observent une meilleure activité photocatalytique de leurs films de TiO₂ lorsque ceux-ci sont irradiés avec une lumière de longueur d'onde 254 nm (UV-C) plutôt que 365 nm (UV-A). Cela correspond à ce que l'on obtient en utilisant le filtre quartz (UV-C) et le filtre 0.52 (UV-A).

4.3. Tests en phase aqueuse

4.3.1. Test de l'acide malique

Ce test est mené afin d'éliminer le problème de l'humidité ambiante et de comparer l'activité photocatalytique des SCG (Activ et Bioclean) selon la **gamme de longueurs d'onde**. La réaction est réalisée dans le même photoréacteur que pour l'acide stéarique.

Dans un premier temps, l'étude de la dégradation de l'acide malique est réalisée pour la gamme de longueur d'onde $\lambda \geq 200$ nm (filtre quartz) avec un flux irradiant de **15 mW cm⁻²**.

Les courbes de dégradation par photocatalyse de l'acide malique avec les SCG (Activ et Bioclean) et par photochimie avec Planilux pour la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 200$ nm sont représentées **Figure 13**. De nombreux sous produits de dégradation de l'acide malique ont été déterminés par le groupe de Herrmann¹¹⁹. Dans nos conditions d'expérimentation, le produit intermédiaire principalement formé est l'acide malonique. Sa courbe de formation est reportée sur la **Figure 13**.

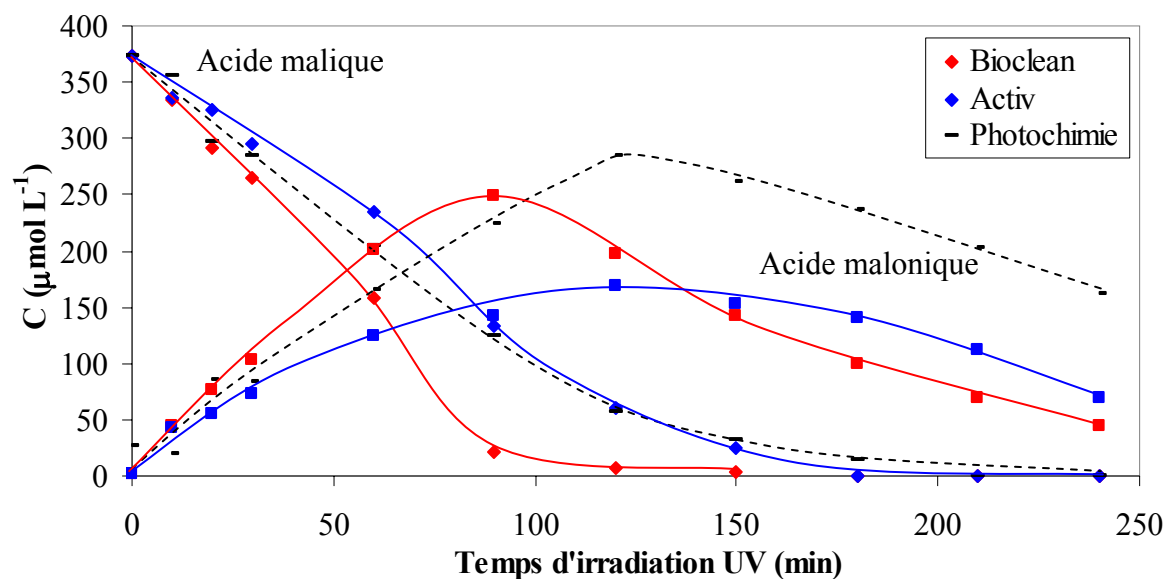


Figure 13 : Dégradation photocatalytique de l'acide malique en phase aqueuse par Bioclean et Activ ($\lambda \geq 200$ nm, $I = 15$ mW cm⁻²). Photochimie de l'acide malique avec Planilux. Formation d'un produit de réaction : l'acide malonique

La vitesse de disparition d'AM est plus élevée avec Bioclean qu'avec Activ. Cela semble confirmer les résultats obtenus lors de la dégradation d'AS en phase adsorbée sur les verres, Bioclean étant plus efficace qu'Activ pour $\lambda \geq 200$ nm. La dégradation d'AM au contact d'Activ est aussi rapide que par photochimie, cependant une quantité moindre d'acide malonique est formée avec Activ. Cela suggère que l'acide malonique ou les autres produits intermédiaires (non présenté car non quantifiable) sont dégradés plus rapidement par photocatalyse avec les SCG que par photochimie. Les vitesses de dégradation par photocatalyse et par photochimie sont présentées dans le **Tableau 6**.

$v \pm 20\%$ ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$)	Bioclean	Activ	Planilux (photochimie)
<i>Acide malique</i>	3,8	2,6	2,8
<i>Acide malonique</i>	3,6	2,2	2,6

Tableau 6 : Vitesse de dégradation de l'acide malique et de formation de l'acide malonique en présence des verres autonettoyants ou de Planilux pour $\lambda \geq 200$ nm ($I = 15$ mW cm⁻²)

Les courbes de dégradation de l'acide malique pour la gamme de longueur d'onde $\lambda \geq 290$ nm (filtre pyrex) avec un flux irradiant de 4 mW cm^{-2} sont présentées **Figure 14**.

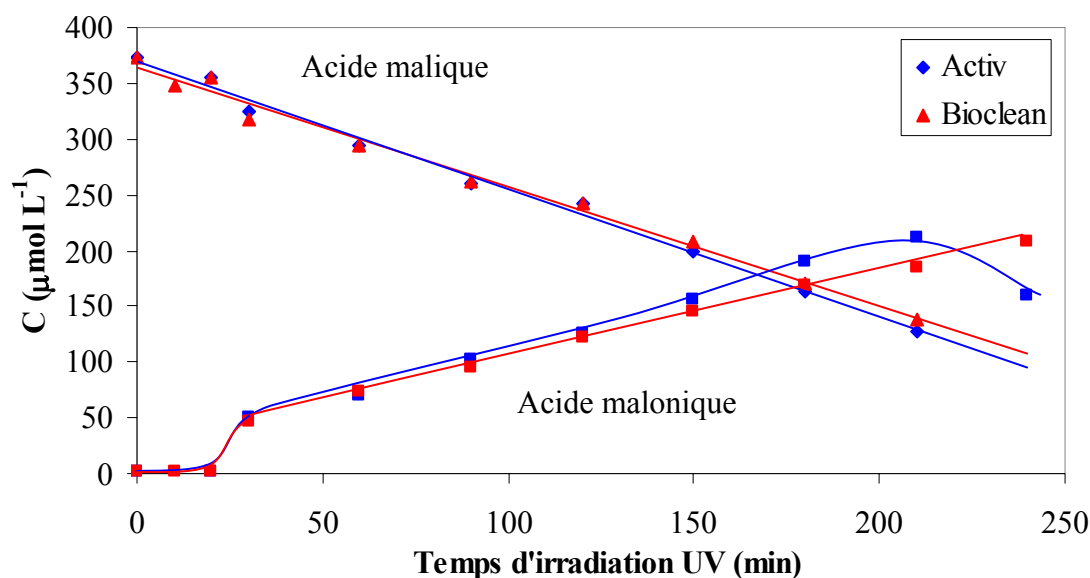


Figure 14 : Dégradation de l'acide malique au contact des verres autonettoyants Activ et Bioclean et formation de l'acide malonique ($\lambda \geq 290$ nm, $I = 4 \text{ mW cm}^{-2}$)

Dans ce cas, Activ et Bioclean présentent une activité photocatalytique similaire. La vitesse de dégradation d'AM est d'environ $1,2 \pm 0,2 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ avec Bioclean et $1,3 \pm 0,2 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ avec Activ pour la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 290$ nm (flux UV de 4 mW cm^{-2}). Dans le cas de l'acide stéarique, la vitesse de dégradation était plus importante avec Activ qu'avec Bioclean. Ce résultat n'est pas clairement vérifié dans le cas de l'acide malique en phase aqueuse : on observe une formation d'acide malonique (produit intermédiaire de la dégradation) plus importante avec Activ ($0,9 \pm 0,2 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) qu'avec Bioclean ($0,8 \pm 0,2 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$), ce qui peut suggérer une activité plus importante d'Activ que de Bioclean.

Le peu de différence d'efficacité photocatalytique entre les verres autonettoyants dans le test de l'acide malique par rapport à celle obtenue dans le cas de l'acide stéarique peut être due à des différences d'acidité de surface des deux verres autonettoyants. Ce point n'a pas été vérifié.

Afin de confirmer la différence d'activité des verres autonettoyants en fonction de la gamme de longueurs d'onde obtenue lors du test de dégradation d'AS, un autre test en phase aqueuse a été réalisé.

4.3.2. Test du bleu de méthylène

La dégradation du bleu de méthylène est réalisée dans le photoréacteur A à 22°C avec la lampe UV Philips HPK 125W. La concentration initiale du bleu de méthylène dans l'eau ultra pure est de 0,01 mM.

Les expériences ont été réalisées pour les deux gammes de longueurs d'onde : $\lambda \geq 290$ nm (filtres optiques Pyrex) et $\lambda \geq 200$ nm (filtres optiques Quartz), avec un flux irradiant respectivement de $3,5 \text{ mW cm}^{-2}$ et $12,5 \text{ mW cm}^{-2}$. Ces tests devraient permettre de confirmer les résultats précédents acquis lors du test de dégradation de l'acide stéarique. Ceux-ci démontraient que la vitesse de dégradation d'AS était plus élevée avec Activ qu'avec Bioclean pour la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 290$ nm, alors que c'était le cas opposé pour la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 200$ nm.

Les courbes de dégradations sont présentées sur la **Figure 15** pour la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 290$ nm et **Figure 16** pour la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 200$ nm.

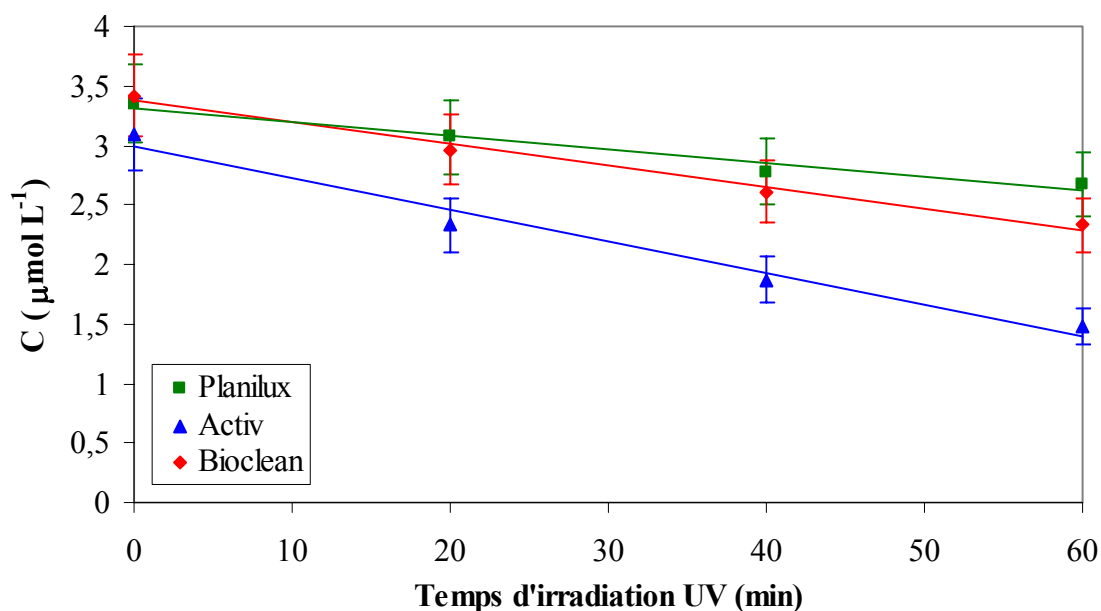


Figure 15 : Dégradation du bleu de méthylène par photocatalyse avec les verres autonettoyants et par photochimie avec Planilux ($\lambda \geq 290$ nm, $I = 3,5 \text{ mW cm}^{-2}$)

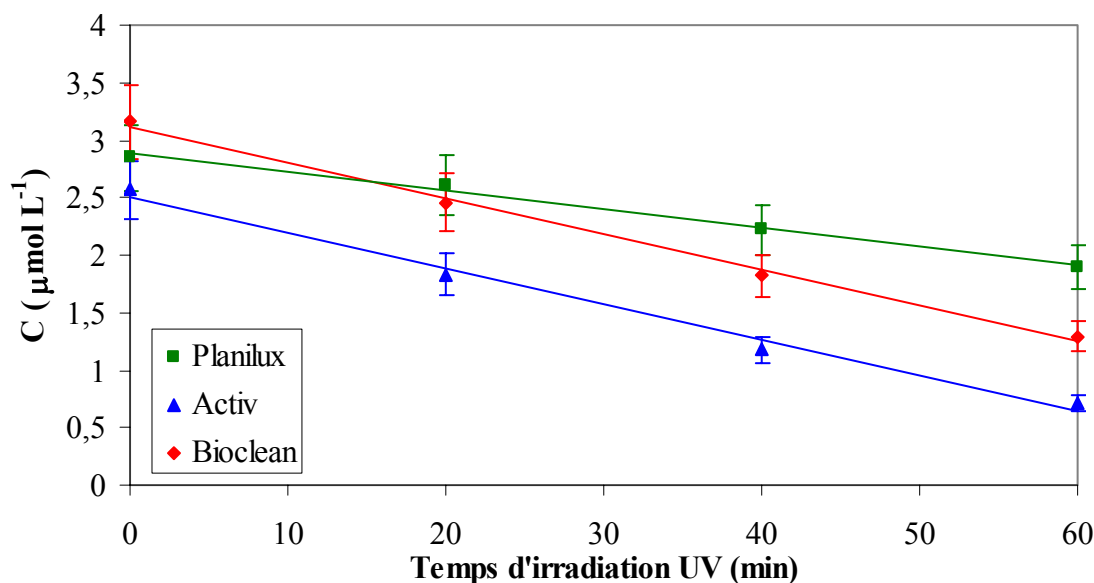


Figure 16 : Dégradation du bleu de méthylène par photocatalyse avec les verres autonettoyants et par photochimie avec Planilux ($\lambda \geq 200$ nm, $I = 12,5$ mW cm $^{-2}$)

Les vitesses de dégradation du bleu de méthylène avec les verres autonettoyants, Activ et Bioclean, et le verre non photocatalytique, Planilux, sont présentées dans le **Tableau 7**.

Méthode 2 (bande à 664 nm déconvoluée)	v (nmol L $^{-1}$ min $^{-1}$)	
	Pyrex ($\lambda \geq 290$ nm)	Quartz ($\lambda \geq 200$ nm)
Planilux (photochimie)	12 ± 2	16 ± 3
Activ	27 ± 5	31 ± 6
Bioclean	18 ± 4	31 ± 6

Tableau 7 : Vitesses de dégradation du bleu de méthylène avec les verres autonettoyants et avec Planilux selon la gamme de longueurs d'onde

Lorsque le filtre Pyrex ($\lambda \geq 290$ nm) est utilisé, l'efficacité photocatalytique **d'Activ est environ 1,5 fois plus importante que celle de Bioclean**. Ce résultat est similaire à celui obtenu pour le test d'AS. Avec les filtres Quartz ($\lambda \geq 200$ nm), les efficacités augmentent et deviennent similaires pour les deux verres autonettoyants.

Ces résultats sont en accord avec ceux observés précédemment lors de la dégradation de l'acide stéarique en phase adsorbée sur les verres, ainsi qu'avec l'acide malique en phase aqueuse.

Suivant la réaction étudiée, l'écart d'efficacité entre les deux verres autonettoyants commerciaux est différent. Cependant, dans tous les cas, Bioclean a une efficacité plus importante ou au moins équivalente à celle d'Activ pour la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 200$ nm, alors que la quantité de TiO₂ de Bioclean est plus faible que celle d'Activ.

4.4. Résumé des efficacités photocatalytiques des verres autonettoyants en phase adsorbée, gazeuse et aqueuse

Les résultats des tests de dégradation des différents polluants : l'acide stéarique, AS ; l'acétylène, C₂H₂ ; l'acide malique, AM et le bleu de méthylène, BM ; en présence des verres autonettoyants déterminés précédemment dans le cas des deux gammes de longueurs d'onde sélectionnées sont présentés dans le **Tableau 8** (filtre Pyrex) et le **Tableau 9** (filtre quartz).

PYREX	v AS (nm min ⁻¹)	v C ₂ H ₂ (nM min ⁻¹)	v AM (μM min ⁻¹)	v BM (nM min ⁻¹)
Intensité globale (mW cm ⁻²)	5,8	7	4	3,5
Activ (A)	0,24	8,6	1,2	27
Bioclean (B)	0,16	3,3	1,3	18
<i>Rapport (A)/(B)</i>	<i>1,5</i>	<i>2,5</i>	<i>1</i>	<i>1,5</i>

Tableau 8 : Vitesse de dégradation du polluant en présence des verres autonettoyants et rapport d'efficacité (Activ / Bioclean) pour la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 290$ nm

En comparant l'activité des deux verres autonettoyants Activ et Bioclean dans divers conditions : phase adsorbée, phase aqueuse (polluant cationique et anionique) et phase gazeuse, on note que le choix d'une réaction test comme standard n'est pas si simple.

En effet, en présence de longueurs d'onde supérieures à 290 nm (condition simulant le flux solaire), Activ est pratiquement dans tous les cas plus efficace que Bioclean (**Tableau 8**). Ce résultat peut s'expliquer par la quantité de TiO₂ plus faible sur Bioclean. Cependant, en

phase gazeuse, Activ est 2,5 fois plus efficace que Bioclean alors qu'en phase adsorbée ou en phase aqueuse avec le bleu de méthylène, cette différence n'est plus que de 1,5. De plus, lors de la dégradation de l'acide malique, leur efficacité est similaire, suggérant que l'acidité de surface doit être un paramètre important.

Si maintenant on compare les performances de ces verres autonettoyants dans la gamme de longueurs d'onde supérieure à 200 nm (**Tableau 9**), l'efficacité est totalement inversée, Bioclean devenant plus efficace que Activ.

QUARTZ	v AS (nm min ⁻¹)	v AM (μM min ⁻¹)	v BM (nM min ⁻¹)
Intensité globale (mW cm ⁻²)	5,6	15	12,5
Activ (A)	0,7	2,6	31
Bioclean (B)	0,9	3,8	31
<i>Rapport (A)/(B)</i>	0,8	0,7	1

Tableau 9 : Vitesse de dégradation du polluant en présence des verres autonettoyants et rapport d'efficacité (Activ / Bioclean) pour la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 200$ nm

Le test de dégradation du bleu de méthylène a été proposé par l'association japonaise des produits photocatalytique comme méthode standard pour tester les performances de décomposition des produits photocatalytiques. Cependant, ce test semble être ambiguë. D'après Mills *et al.*⁵¹, si sous irradiation UV prolongée, le bleu de méthylène est éventuellement complètement minéralisé, le photoblanchiment initial du colorant n'est pas forcément dû à l'oxydation du colorant spécialement si les conditions du milieu (oxygène, conditions acides) favorise la formation du bleu de méthylène sous sa forme *leuco* (LMB), forme réduite. Les travaux de Yan *et al.*⁵², indiquent que le bleu de méthylène n'est pas la molécule idéale pour servir de modèle pour la photocatalyse avec semiconducteur puisqu'il apparaît difficile d'évaluer l'utilisation des électrons et des trous. Il déclare qu'il n'est pas possible de discriminer l'origine de la photo-réponse en vérifiant la dépendance aux longueurs d'onde utilisées.

5. Influence de l'intensité d'irradiation UV

La gamme d'intensité étudiée pour l'efficacité photocatalytique des SCG est 3-47 mW cm^{-2} avec le filtre quartz et 3-14 mW cm^{-2} avec le filtre pyrex. Les résultats sont présentés **Figure 17**.

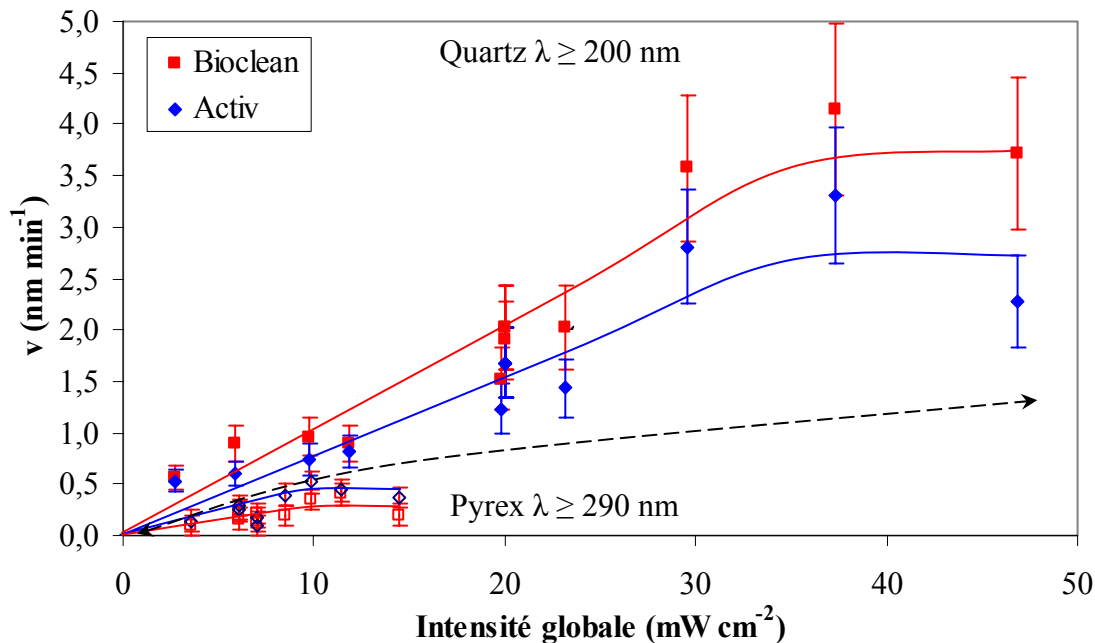


Figure 17 : Efficacité photocatalytique des SCG en fonction de la gamme de longueur d'onde et de l'intensité du flux lumineux

A même intensité, les propriétés photocatalytiques des verres autonettoyants ont été démontrées plus efficaces avec le filtre Quartz ($\lambda \geq 200 \text{ nm}$) qu'avec le filtre Pyrex ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$), comme présenté **Figure 17**.

Activ possède une activité photocatalytique plus efficace sous irradiation UV-B (filtre Pyrex) que Bioclean, alors que le cas contraire est observé sous irradiation UV-C (filtre quartz). Les propriétés d'absorption UV d'Activ sont donc plus importantes que celles de Bioclean dans la gamme de longueurs d'onde 290-320 nm, tandis que ces propriétés semblent être inversées dans la gamme 200-280 nm.

La **Figure 17** montre que la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acide stéarique par les verres autonettoyants augmente lorsque le flux irradiant augmente quelque soit la gamme de longueurs d'onde.

Des résultats similaires ont été rapportés par Sitkiewitz et Heller⁸⁹ lors de l'oxydation d'AS par un film sol-gel de TiO₂ fixé sur verre. Ils observent un accroissement du taux de production de CO₂ pendant la dégradation du composé organique lorsque le flux lumineux augmente de 0,3 à 5,8 mW cm⁻².


L'étude de l'influence de l'intensité sur l'activité du photocatalyseur TiO₂ a également été étudiée par Herrmann¹¹⁹ qui décrit que la vitesse de dégradation est proportionnelle au flux irradiant jusqu'à 25 mW cm⁻² dans les conditions de laboratoire et qu'au-delà, la vitesse de dégradation devient proportionnelle à la racine carré du flux irradiant.


Notre étude de l'influence de l'intensité sur l'efficacité photocatalytique des verres autonettoyants semble montrer le même phénomène, cependant la vitesse atteint une valeur maximale après 35 mW cm⁻² pour la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 200$ nm et après seulement 10 mW cm⁻² pour $\lambda \geq 290$ nm. Ce phénomène de saturation de l'efficacité photocatalytique est certainement dû au fait que tous les sites de TiO₂ sont activés car notre couche est très fine, alors que dans les travaux de Herrmann¹¹⁹, la quantité de TiO₂ utilisée est plus grande et l'intensité pas assez élevée pour atteindre le palier. Cependant, ces données confirment que l'activité photocatalytique de TiO₂ est un processus photo-induit avec la participation des électron-trous.

6. Influence de la présence de sel

Afin d'étudier l'effet de la présence de sel sur la dégradation photocatalytique de l'acide stéarique par les verres autonettoyants ; le sel (CaSO₄, 2H₂O) est déposé à l'aide d'une microseringue (11 µg), soit directement à la surface du substrat, soit sur la couche polluante d'acide stéarique. L'acide stéarique est déposé par spin-coating avant ou après le dépôt du sel selon le cas.

Trois configurations ont été utilisées pour cette étude :

- ♦ **Cas 1** : Seul AS est déposé sur le verre SCG ( : référence)
- ♦ **Cas 2** : AS est déposé en premier sur le verre SCG, puis le sel CaSO₄ est déposé :

$$\frac{\text{CaSO}_4}{\text{AS}} / \text{SCG}$$
 dont la représentation est la suivante : 

- ♦ **Cas 3** : CaSO_4 est déposé en premier sur le verre SCG, puis AS est alors déposé :



- ♦ Un mélange de AS et CaSO_4 est déposé sur le verre SCG (cas 4) : $\frac{\text{AS} + \text{CaSO}_4}{\text{SCG}}$

Dans ce dernier cas, le dépôt du mélange sel ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) - AS n'est pas homogène. Quelques agrégats de sel ont été formés à la surface du verre. En conséquence, les résultats ne sont pas reproductibles et ne seront pas présentés.

Les dégradations des dépôts sont réalisées dans le photoréacteur à double enveloppe afin de travailler à température constante de 26°C . Le flux irradiant UV est de $5,9 \text{ mW cm}^{-2}$ pour la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 290 \text{ nm}$ (pyrex). Les résultats sont présentés **Figure 18**.

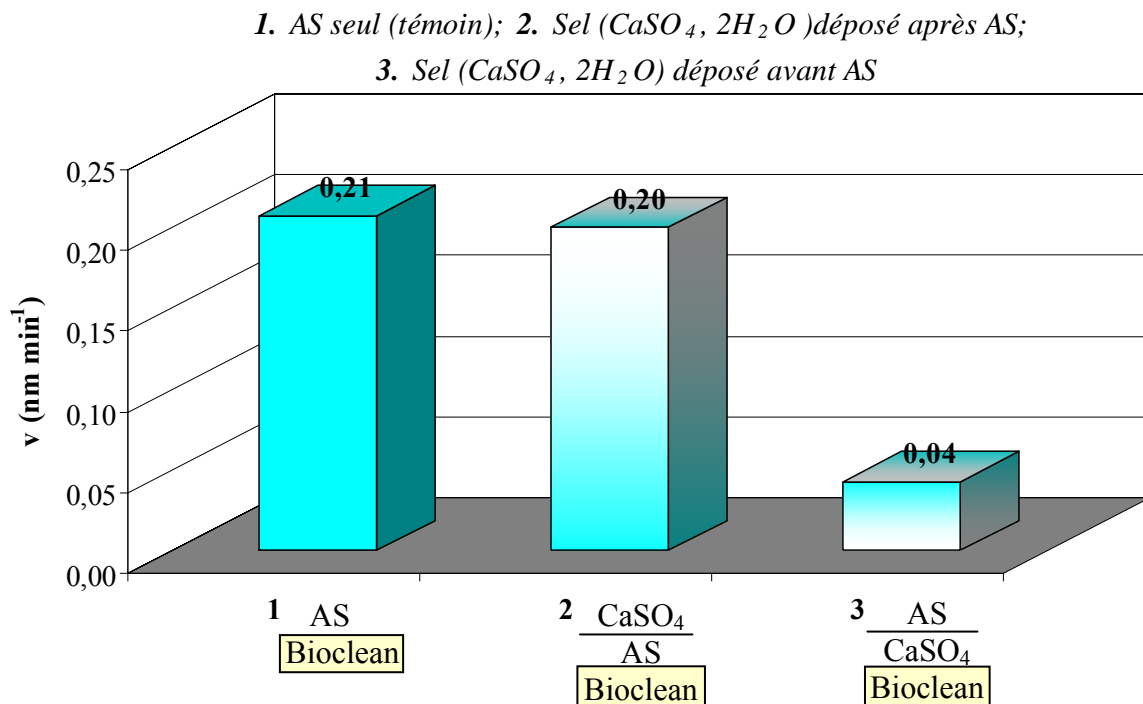


Figure 18 : Dégradation de l'acide stéarique en présence (cas 2 et 3) ou non (cas 1) du sel ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$)

Aucun changement de la vitesse de dégradation n'est observé entre le cas 1 et 2. Lorsque le sel est déposé sur le verre après AS (cas 2), ce dernier se dégrade de la même manière que s'il était seul (cas1). Par contre, quand le sel se trouve entre le verre autonettoyant et le composé organique (cas 3), la vitesse de dégradation est plus lente. Ces

résultats suggèrent que pour être dégradé, AS doit être en contact direct avec la couche de TiO₂.

7. Impact du vieillissement de Bioclean en chambre climatique

Des essais de résistance de la couche TiO₂ du verre autonettoyant Bioclean ont été réalisés dans différentes chambres climatiques selon les conditions suivantes :

- ♦ **Haute Humidité (HH)**: atmosphère saturée en eau à $40 \pm 1,5^\circ\text{C}$
- ♦ **Brouillard Salin Neutre (BSN)**: atmosphère saline neutre (NaCl) à $25 \pm 2^\circ\text{C}$
- ♦ **Attaques Acides (AA)**: atmosphère saturée en SO₂ à $40 \pm 1,5^\circ\text{C}$ (plusieurs cycles de 24h, condensation de SO₂ pendant 6,5 h).

7.1. Test en phase adsorbée

La dégradation photocatalytique du polluant modèle, l'acide stéarique, a été testée avec le verre autonettoyant Bioclean exposé en chambre climatique.

Les tests photocatalytiques ont été réalisés avec la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 290$ nm (filtre pyrex). Les différents échantillons de Bioclean traités en chambre climatique ont été étudiés par paire. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 10**.

Tests	Vitesse de dégradation d'AS ($\text{nm min}^{-1} \pm 20\%$)			
	Non vieilli	Haute Humidité	Brouillard Salin Neutre	Attaques Acides
1	0,30	0,43		
2	0,30		0,23	
3	0,33	0,28		0,25
4			0,34	0,30
5		0,32	0,28	
Moyenne	0,31	0,34	0,28	0,27

Tableau 10 : Vitesse de dégradation de l'acide stéarique au contact de Bioclean selon le traitement initial en chambre climatique

L'effet de différentes chambres climatiques sur les performances photocatalytiques du SCG Bioclean est présenté **Figure 19**.

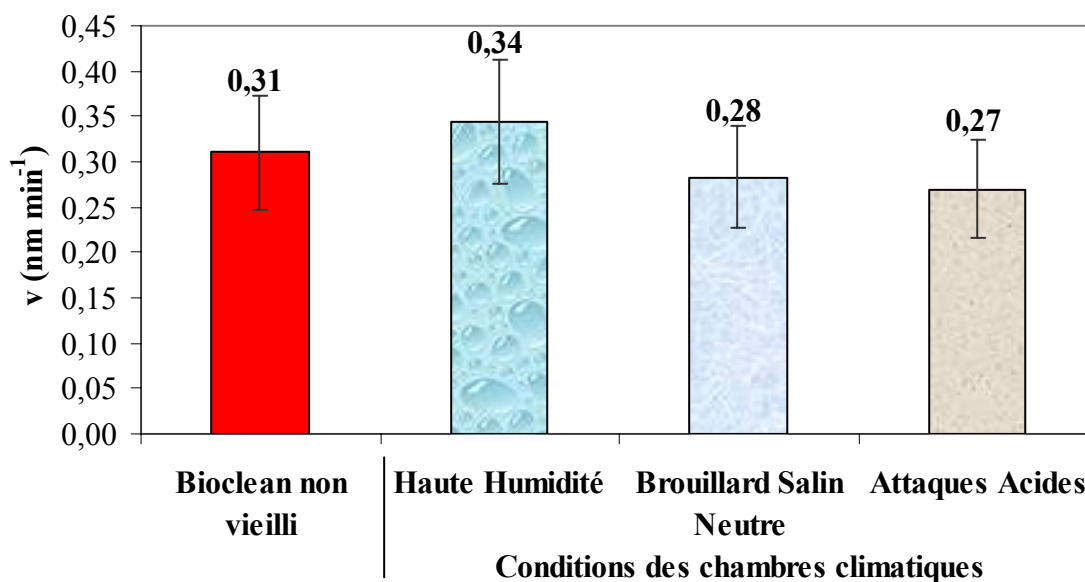


Figure 19 : Dégradation de l'acide stéarique au contact de Bioclean vieilli en chambre climatique

La résistance de la couche de TiO_2 dans les conditions suivantes de chambre climatique : attaques acides (SO_2), haute humidité et spray salin neutre (NaCl), est satisfaisante. Compte tenu de l'erreur expérimentale sur la vitesse de dégradation de l'acide stéarique, aucun effet significatif du traitement en chambre climatique sur l'activité photocatalytique de Bioclean n'est observé.

7.2. Test en phase aqueuse avec le bleu de méthylène

Le test est réalisé dans le photoréacteur en pyrex à double enveloppe à une température de 22°C avec un flux irradiant de $3,5 \text{ mW cm}^{-2}$. La vitesse de dégradation est déterminée par calcul de l'aire de la bande principale d'absorption à 664 nm en fonction du temps d'irradiation UV. Les résultats obtenus dans chaque cas de vieillissement en chambre climatique pour Bioclean sont présentés **Tableau 11**.

	Vieillessement	v (nmol L ⁻¹ min ⁻¹)
Planilux (photochimie)	-	5 ± 1
Bioclean	-	14 ± 4
	Brouillard Salin Neutre	11 ± 4
	Haute Humidité	10 ± 3
	Attaques Acides SO ₂	10 ± 3

Tableau 11 : Vitesse de dégradation du Bleu de méthylène avec Bioclean vieilli en chambre climatique. Photochimie du Bleu de méthylène avec Planilux

Les résultats obtenus avec les échantillons vieillis en chambre climatique en utilisant le test du bleu de méthylène confirment ceux obtenus avec le test de l'acide stéarique. Un effet négligeable du vieillissement est observé sur les performances photocatalytiques du verre autonettoyant Bioclean.

8. Conclusion

Afin d'évaluer les performances photocatalytiques des verres autonettoyants, des tests de dégradation en phase adsorbée, gazeuse et aqueuse, ainsi que l'influence de différents paramètres ont été étudiés.

Un test en phase gazeuse avec l'acétylène et deux tests en phase aqueuse avec l'acide malique ou le bleu de méthylène ont été réalisés afin d'éviter l'influence de l'humidité et d'étudier l'effet d'autres paramètres en complément du test en phase adsorbée avec l'acide stéarique.

Il a été montré que l'augmentation de la température, ainsi que de l'intensité d'irradiation augmente les performances des SCG. La gamme de longueurs d'onde d'irradiation sélectionnée influence l'activité photocatalytique. Celle-ci est plus efficace lorsque l'irradiation UV comprend des UV-C. L'absorption du TiO₂ semble être plus importante à 254 nm (UV-C) qu'à 365 nm (UB-A). Cependant les conditions d'irradiation à 254 nm ne sont pas représentatives des conditions réelles (solaire).

La dégradation photocatalytique d'un polluant organique en présence de sel, notamment du sulfate de calcium, a un comportement différent si le sel est en contact ou non avec la couche photocatalytique.

Références bibliographiques du chapitre 4

-
- ⁵¹ Mills A., Wang J. Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO₂: an ambiguous system? *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, *127(1-3)*, 123-134
- ⁵² Yan X., Ohno T., Nishijima K., Abe R., Ohtani B. Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *429(4-6)*, 606-610
- ⁵⁹ Paz Y., Luo Z., Rabenberg L., Heller A. Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass *J. Mater. Res.* **1995**, *10(11)*, 2842-2848
- ⁶³ Mills A., Lepre A., Elliott N., Bhopal S., Parkin I.P., O'Neill S.A. Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst? *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *160(3)*, 213-224
- ⁸⁹ Sitkiewitz S., Heller A. Photocatalytic oxidation of benzene and stearic acid on sol-gel derived TiO₂ thin films attached to glass *New J. Chem.* **1996**, *20*, 233-41
- ⁹⁰ Roméas V., Pichat P., Guillard C., Chopin T., Lehaut C. Degradation of palmitic (hexadecanoic) acid deposited on TiO₂-coated self-cleaning glass : kinetics of disappearance, intermediate products and degradation pathways *New J. Chem.* **1999**, *23*, 365-373
- ⁹¹ Minabe T., Tryk D.A., Sawunyama P., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A. TiO₂-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *137(1)*, 53-62
- ⁹³ Lee S.-K., McIntyre S., Mills A. Visible illustration of the direct, lateral and remote photocatalytic destruction of soot by titania *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, *162(1)*, 203-206
- ¹¹⁹ Herrmann J.-M., Tahiri H., Guillard C., Pichat P. Photocatalytic degradation of aqueous hydroxyl-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water *Catal. Today* **1999**, *54*, 131-141
- ¹²⁰ Thevenet F., Guaitella O., Herrmann J.-M., Rousseau A., Guillard C. Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts *Appl. Catal. B: Env.* **2005**, *61*, 58-68

CHAPITRE 5

DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE DIFFÉRENTES FAMILLES DE POLLUANTS

1. INTRODUCTION	165
2. FAMILLE DES ACIDES GRAS.....	165
2.1. ESTIMATION DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE D'ACIDE GRAS DÉPOSÉE	166
2.2. EFFICACITÉ PHOTOCATALYTIQUE DES VERRES AUTONETTOYANTS.....	169
3. FAMILLE DES ALCANES.....	171
3.1. ESTIMATION DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE D'ALCANE DÉPOSÉE.....	173
3.2. EFFICACITÉ PHOTOCATALYTIQUE DES VERRES AUTONETTOYANTS.....	173
4. FAMILLE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES.....	175
4.1. PROTOCOLE D'ANALYSE DES HAP	176
4.2. EFFICACITÉ PHOTOCATALYTIQUE DU VERRE AUTONETTOYANT ACTIV.....	176
5. CORRELATION ENTRE LA NATURE DU POLLUANT ET L'EFFICACITÉ PHOTOCATALYTIQUE.....	178
6. POLYMERE A BASE D'ACIDE POLYACRYLIQUE	179
6.1. VIEILLISSEMENT DU PAA SUR PLANILUX	180
6.2. PHOTOCHEMIE DU PAA	182
6.3. DÉGRADATION DU PAA AU CONTACT D'ACTIV.....	183
7. CONCLUSION	184
<i>Références bibliographiques du chapitre 5</i>	<i>186</i>

1. Introduction

L'étude de composés de différentes familles est réalisée afin de corréler la nature du polluant aux performances des verres autonettoyants, Activ et Bioclean.

Les polluants sélectionnés sont représentatifs des salissures déposées à la surface des vitrages : les acides gras, les alcanes et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (caractéristiques décrites dans le chapitre 2).

Une couche composée de polymère linéaire à base d'acide polyacrylique a été dégradée au contact du verre autonettoyant afin de déterminer sa vitesse de disparition.

2. Famille des acides gras

Les acides gras sont choisis selon la longueur de leur chaîne hydrocarbonée parmi tous ceux présents dans l'environnement. D'après Limbeck et Puxbaum³², les acides monocarboxyliques les plus abondants dans l'atmosphère sont les C₁₈, C₁₆, C₁₄ et C₁₂; selon la zone géographique.

Les acides gras utilisés pour le test de dégradation photocatalytique avec les verres autonettoyants sont l'acide béhénique C₂₂, l'acide stéarique C₁₈, l'acide myristique C₁₄, l'acide laurique C₁₂ et l'acide caprique C₁₀. Chaque acide gras (AG) est déposé sur l'échantillon de verre par spin-coating à une concentration de 10 g L⁻¹, sauf pour l'acide béhénique (2 g L⁻¹). Le spectre FTIR de chacun de ces acides gras est présenté **Figure 1**.

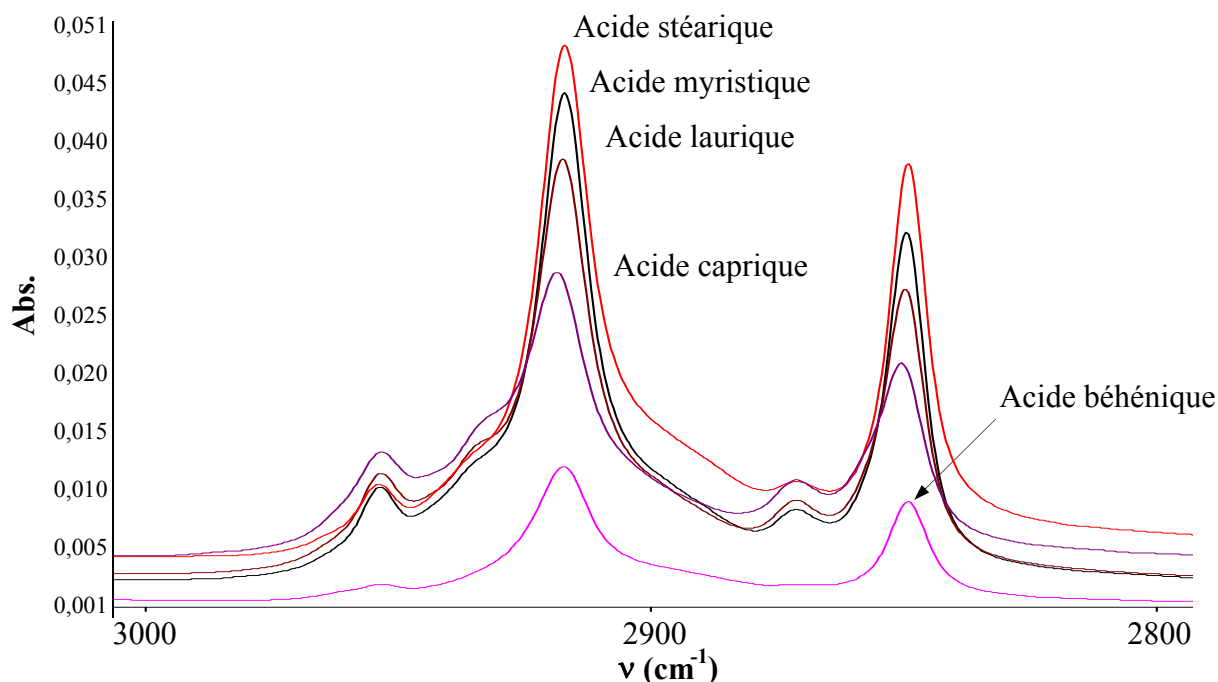


Figure 1 : Spectres FTIR sur la gamme 2800-3000 cm^{-1} des différents acides gras à une concentration initiale de 10 g L^{-1} , sauf pour l'acide béhénique qui est de 2 g L^{-1}

Les bandes d'élongation caractéristiques des **groupements CH_2 et CH_3** localisées à 2849 cm^{-1} ($\nu_s \text{ CH}_2$), 2916 cm^{-1} ($\nu_a \text{ CH}_2$) et 2953 cm^{-1} ($\nu_a \text{ CH}_3$) sont observées sur tous les spectres, comme reporté **Figure 1**. En conséquence, le même protocole d'analyse peut-être utilisé pour chacune des molécules. Ce protocole est celui décrit précédemment (chapitre 2) pour l'acide stéarique.

2.1. Estimation de l'épaisseur de la couche d'acide gras déposée

Dans le chapitre 3, l'aire FTIR intégrée entre 2992 et 2752 cm^{-1} a été corrélée à l'épaisseur en nm du dépôt dans le cas de l'acide stéarique. Il a été décrit qu'une aire intégrée FTIR de $0,072 \text{ cm}^{-1}$, correspond à une monocouche dont l'épaisseur en nm est déduite de Eq. (5). Cette équation, Eq. (5), a donc été utilisée afin de déterminer l'épaisseur en nm de la couche d'acide gras autre qu'AS à partir de l'aire FTIR intégrée entre 2992 et 2752 cm^{-1} . Les résultats sont présentés dans le **Tableau 1**.

C (g L ⁻¹)		10				2	
Acides		Stéarique	Myristique	Laurique	Caprique	Stéarique	Béhénique
Nombre de carbones		18	14	12	10	18	22
Activ	Aire FTIR initiale (cm ⁻¹)	1,6245	1,5196	1,4926	1,1329	0,3506	0,3616
	Epaisseur (nm)	52,6	49,2	48,3	36,7	11,3	11,7
Bioclean	Aire FTIR initiale (cm ⁻¹)	1,6916	1,5651	1,4773	1,1406	0,3759	0,3613
	Epaisseur (nm)	54,7	50,6	47,8	36,9	12,2	13,5
Epaisseur moyenne (nm)		53,6	50	48	36,8	11,7	12,6

Tableau 1 : Epaisseur de la couche d'acide gras déposée sur l'échantillon de verre autonettoyant

L'épaisseur de la couche d'acide gras peut être reliée au nombre de carbones de la chaîne hydrocarbonée (**Figure 2**). Le cas de l'acide béhénique n'est pas présenté sur cette figure puisqu'il n'a pas été déposé avec la même concentration que les autres acides gras.

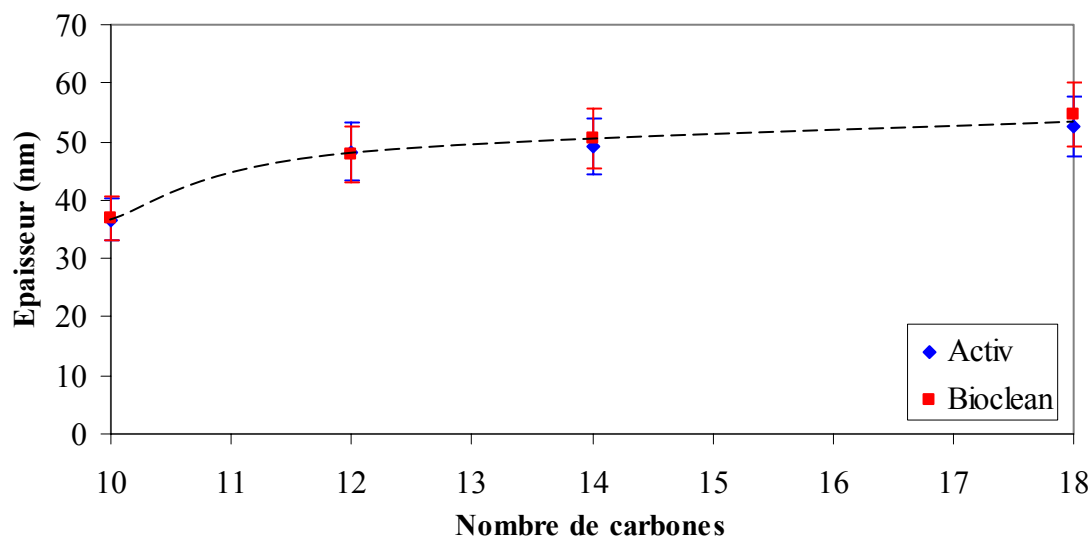


Figure 2 : Epaisseur de la couche d'acide gras déposée sur chaque verre autonettoyant en fonction de la longueur de chaîne

L'aire FTIR intégrée entre 2992 et 2752 cm^{-1} d'une monocouche d'AS correspond aux 17 groupements CH_2 et CH_3 de sa chaîne puisque les COOH ne peuvent être observés en spectroscopie FTIR. Donc, on peut calculer l'aire FTIR d'une monocouche de chaque acide gras (acide béhénique, acide myristique, acide laurique et acide caprique) (**Tableau 2**) et en déduire le nombre de couches d'acides gras pour chaque Aire FTIR initiale (**Tableau 3**). Enfin, le nombre de groupements CH correspondant à l'épaisseur de la couche d'acide gras est déterminé à partir de l'Aire FTIR initiale (**Tableau 3**).

Acides	<i>Stéarique</i>	Myristique	Laurique	Caprique	Béhénique
Nombre de CH dans chaque AG	17	13	11	9	21
Aire FTIR monocouche AG (cm^{-1})	0,072	0,055	0,047	0,038	0,089

Tableau 2 : Détermination de l'Aire FTIR pour une monocouche d'acide gras

Acides	Stéarique	Myristique	Laurique	Caprique	Béhénique
Aire FTIR initiale $\pm 5\%$ (cm^{-1})	1,66	1,54	1,48	1,14	0,36
Nombre de couches AG	23	28	32	30	4
Nombre de groupes CH_2 et CH_3	391	364	355	270	84

Tableau 3 : Détermination du nombre de couches d'acide gras déposées sur le verre autonettoyant à partir de l'Aire FTIR initiale et calcul du nombre de groupements CH

L'épaisseur de la couche initiale d'acide gras déposée à la surface du verre autonettoyant correspond à un nombre de groupements CH_2 et CH_3 défini. La **Figure 3** présente l'épaisseur de la couche déposée en fonction du nombre de groupements CH.

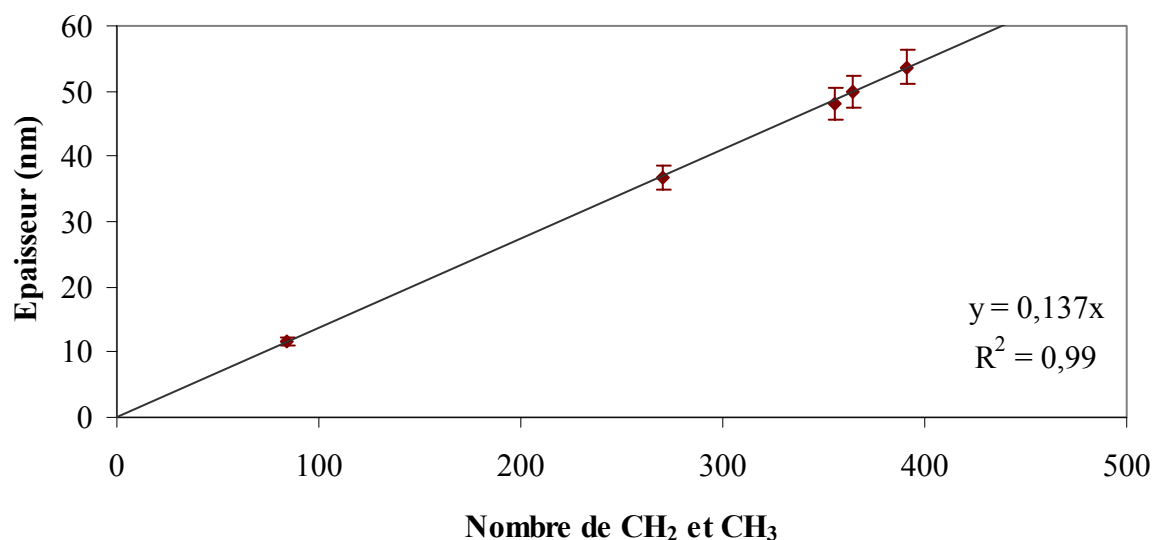


Figure 3 : Corrélation entre le nombre de groupements CH₂, CH₃ et l'épaisseur de la couche déposée

A partir de la droite définie **Figure 3** et du nombre de couches d'acides gras déposées, il est possible de déterminer l'épaisseur du film en nm.

Les couches déposées d'acide gras ne sont pas de la même épaisseur, cependant il a été démontré dans le chapitre 3 qu'il n'y a aucune influence de l'épaisseur de la couche polluante sur l'efficacité photocatalytique dans la gamme de 7 à 150 nm.

2.2. Efficacité photocatalytique des verres autonettoyants

Le test de dégradation par photochimie et par photocatalyse des différentes molécules a été réalisé dans les mêmes conditions que précédemment, à une température de 26°C à l'intérieur du photoréacteur A, avec la gamme de longueurs d'onde $\lambda \geq 290$ nm et un flux lumineux de 5,7 mW cm⁻² (lampe Philips HPK 125W). Les vitesses de dégradation obtenues pour chacun des acides gras avec les verres autonettoyants, Activ et Bioclean, ainsi qu'avec Planilux, sont représentées en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des molécules (**Figure 4**).

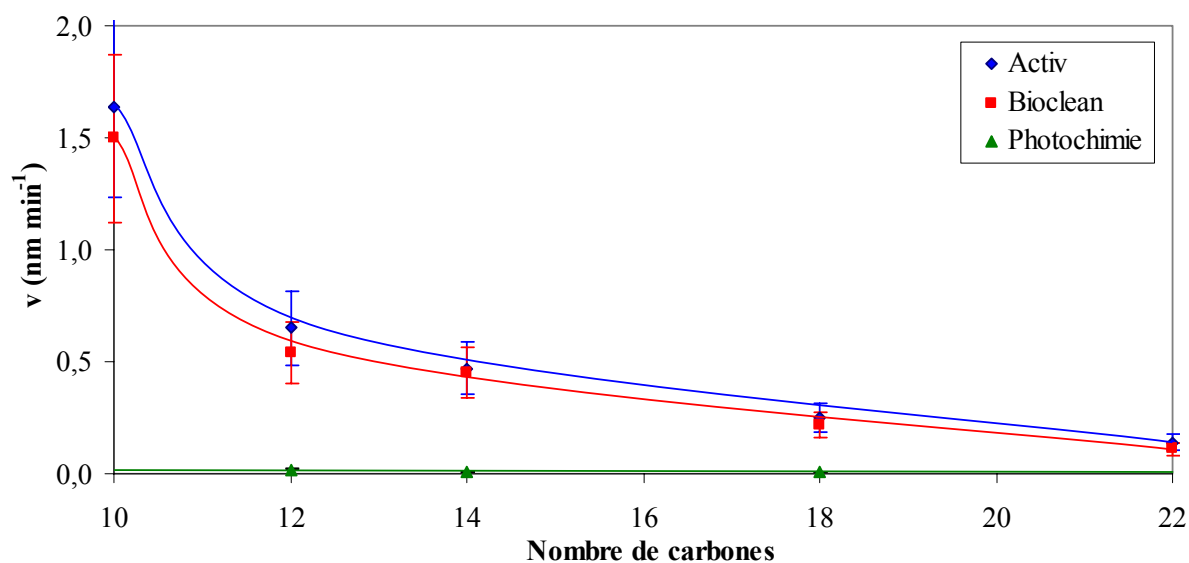
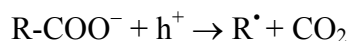


Figure 4 : Vitesse de dégradation des différents acides gras selon la longueur de leur chaîne hydrocarbonée

En l'absence de TiO_2 , il n'y a pas de dégradation des acides gras par irradiation UV (photochimie avec Planilux).

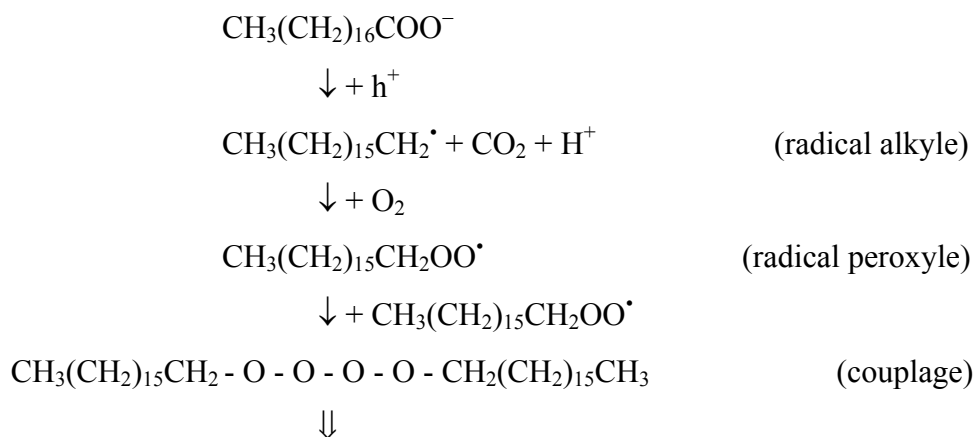
La vitesse de dégradation photocatalytique semble diminuer lorsque la longueur de chaîne du polluant augmente. Ces résultats peuvent être interprétés comme étant liés à la formation plus rapide d'intermédiaires à chaîne courte dans le cas des plus petits acides gras (C_{10} , C_{12}). Ces intermédiaires sont plus volatils et n'entrent pas en compétition avec la dégradation photocatalytique des acides gras restants. Les travaux de Roméas⁹⁰ sur la dégradation de l'acide palmitique (acide gras linéaire saturé en C_{16}) ont montrés qu'il y avait formation de nombreux intermédiaires tels que des alcanes, des alcools, des aldéhydes et des acides ayant des chaînes plus courtes que l'acide initial, ainsi que l'acétone et l'acétaldéhyde.

La chaîne d'acide gras est au contact du verre autonettoyant par sa fonction carboxylique (tête hydrophile). Aussi, la première réaction de dégradation serait certainement une décarboxylation par attaque des trous positifs h^+ de la bande de valence de TiO_2 sur la fonction COOH de l'acide gras selon la **réaction photo-Kolbe**¹²⁶ présentée ci-après :



Un mécanisme de dégradation de l'acide stéarique peut être proposé d'après le schéma présenté dans la thèse de V. Roméas¹²⁷ sur l'acide palmitique, puisque l'acide stéarique est similaire à cette molécule.

L'initiation de la dégradation de l'acide gras par le **trou photogénéré** serait la voie majoritaire. Le mécanisme de dégradation serait le suivant :



CO₂, acétone, formaldéhyde, acétaldéhyde, aldéhydes (> C₂), alcools, acides, alcanes

La formation d'acides carboxyliques linéaires (C₁, C₂ et de C₉ à C₁₃), d'aldéhydes linéaires (de C₅ à C₁₄), d'alcanes linéaires (de C₁₂ à C₁₅), de deux alcools linéaires (C₇ et C₈) et d'acétone en phase gazeuse a été détectée. Si on considère que ce mécanisme peut être appliqué aux plus petits acides gras, alors les intermédiaires formés seront d'autant plus court et donc il y en aura d'autant plus qui seront volatils.

3. Famille des alcanes

Les alcanes sélectionnés sont à l'état solide à température ambiante afin de pouvoir étudier leur dégradation en phase adsorbée avec les verres autonettoyants. Les composés choisis sont l'eicosane C₂₀, le n-docosane C₂₂, le tétracosane C₂₄ et le triacontane C₃₀. La nature de l'alcane peut être caractérisée par son point de fusion (**Tableau 4**).

<i>Alcanes</i>	<i>Formule brute</i>	<i>Température de fusion (°C)</i>
Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	36 - 38
n-Docosane	C ₂₂ H ₄₆	43 - 46
Tétracosane	C ₂₄ H ₅₀	49 - 52
Triacontane	C ₃₀ H ₆₂	65 - 67

Tableau 4 : Caractéristiques des alcanes sélectionnés

Ces alcanes sont mis en solution dans l'éthanol afin d'être déposés sur l'échantillon de verre par spin-coating. Suivant la solubilité de la molécule dans ce solvant et afin d'obtenir des dépôts homogènes et d'épaisseur similaire, les concentrations initiales des différents alcanes utilisés ne seront pas les mêmes. La concentration de l'eicosane a été déterminée à 30 g L^{-1} et celle du n-docosane à 5 g L^{-1} . Pour le tétracosane et le triacontane, la concentration de la solution déposée est de $0,6$ et $0,8 \text{ g L}^{-1}$ respectivement. Les dépôts d'eicosane, de docosane et de tétracosane sont moins homogènes que celui de triacontane. Il est donc indispensable de mesurer le spectre FTIR toujours au même endroit sur l'échantillon et plusieurs fois.

Le profil des spectres FTIR des alcanes (**Figure 5**) est similaire à celui des acides gras.

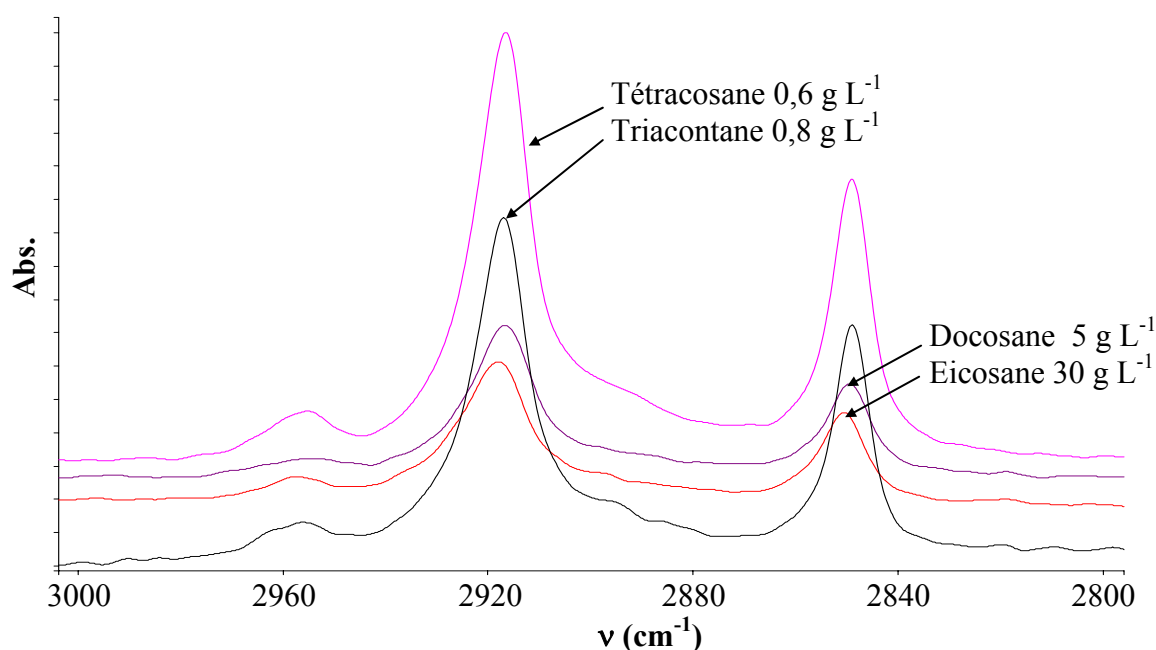


Figure 5 : Spectres FTIR sur la gamme $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ des différents alcanes

Les caractéristiques des bandes d'élongation des **groupements CH_2 et CH_3** localisés à 2848 cm^{-1} , 2916 cm^{-1} et 2953 cm^{-1} sont observées sur tous les spectres. Par conséquent, la gamme FTIR analysée est la même que celle des acides gras. Le protocole d'analyse de l'acide stéarique peut être appliqué aux alcanes.

3.1. Estimation de l'épaisseur de la couche d'alcane déposée

La similitude des signaux observés en FTIR pour les chaînes hydrocarbonées des alcanes et des acides gras, nous permet d'appliquer les équations déterminées chapitre 3. paragraphe 1.2. pour corrélérer l'aire FTIR intégrée entre 2992 et 2752 cm^{-1} à l'épaisseur en nm du dépôt. Les résultats sont présentés dans le **Tableau 5**.

Alcanes		Eicosane	n-Docosane	Tétracosane	Triacotane
Nombre de carbones		20	22	24	30
C (g L^{-1})		30	5	0,6	0,8
Activ	Aire FTIR initiale (cm^{-1})	0,2645	0,1804	0,3905	0,4459
	Epaisseur (nm)	8,6	5,8	12,6	14,4
Bioclean	Aire FTIR initiale (cm^{-1})	0,2900	0,1650	0,4169	0,3922
	Epaisseur (nm)	9,4	5,3	13,5	12,7
Epaisseur moyenne (nm)		9,0	5,6	13,1	13,6

Tableau 5 : Epaisseur de la couche d'alcanes déposée sur l'échantillon de verre autonettoyant

Comme il a déjà été précisé dans le chapitre 3, la différence d'épaisseur entre les dépôts des différents alcanes ne doit pas ou peu intervenir sur l'efficacité photocatalytique des verres autonettoyants.

3.2. Efficacité photocatalytique des verres autonettoyants

Les dégradations par photochimie et par photocatalyse de ces différents composés de la famille des alcanes ont été réalisées dans le photoréacteur en Pyrex à la température de 26°C. Le flux d'irradiation UV est de 5,6 mW cm^{-2} ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$) à la surface de l'échantillon de verre. Les vitesses de dégradation des alcanes au contact des verres autonettoyants, Activ et

Bioclean, ainsi que de Planilux (verre sans TiO₂) sont présentées **Figure 6** en fonction du nombre de carbones de la chaîne hydrocarbonée.

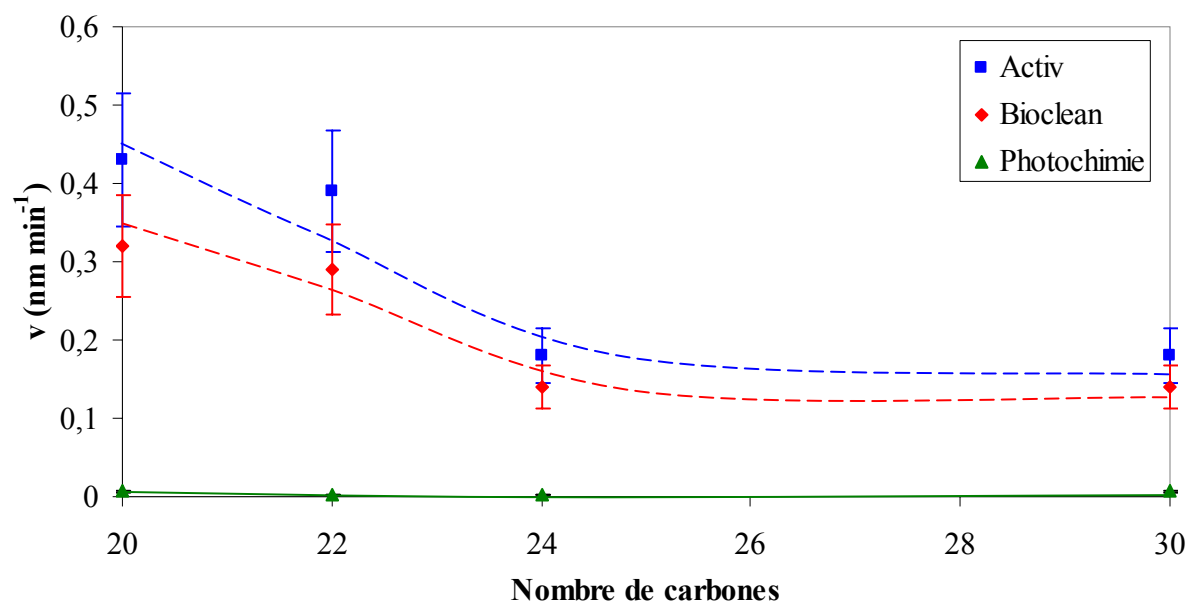


Figure 6 : Vitesse de dégradation des différents alcanes selon la longueur de leur chaîne hydrocarbonée

En l'absence de TiO₂, il n'y a pas de dégradation des alcanes par irradiation UV (photochimie avec Planilux).

L'influence du nombre de carbones de la chaîne de l'alcane sur la vitesse de dégradation a un effet similaire sur Activ et sur Bioclean.

Comme précédemment observé avec les acides gras, les vitesses de disparition des dépôts de polluants diminuent d'autant plus que la longueur de la chaîne alkyle du composé augmente. Cela peut s'expliquer pour les alcanes comme pour les acides gras, par la formation plus rapide de composés volatils dans le cas des molécules à chaîne plus courte. Il faut cependant noter qu'au-delà de 24 carbones, la vitesse de disparition reste constante, ce qui indique que les espèces intermédiaires générées restent en phase adsorbée au contact du verre.

Un mécanisme de dégradation par photocatalyse des alcanes peut être proposé d'après celui donné par Sturini *et al.*¹²⁸. Ce mécanisme serait semblable à celui des acides gras, puisque la formation d'acides monocarboxyliques C₁-C₁₂ a principalement été observée lors de la dégradation du dodécane (C₁₂H₂₆).

4. Famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les composés sélectionnés sont des HAP constitués de deux ou trois cycles benzéniques, sous forme cristallisée : l'anthracène, le naphthalène et le fluoranthène. Ces molécules sont des polluants atmosphériques courants. La concentration initiale des HAP en solution dans le dichlorométhane est de 10 g L^{-1} pour le dépôt par spin-coating, sauf dans le cas du naphthalène pour lequel la concentration a été augmentée à 31 g L^{-1} afin d'obtenir un signal FTIR significatif de $0,09 \text{ cm}^{-1}$.

Les spectres FTIR des différents composés de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques sont présentés **Figure 7**.

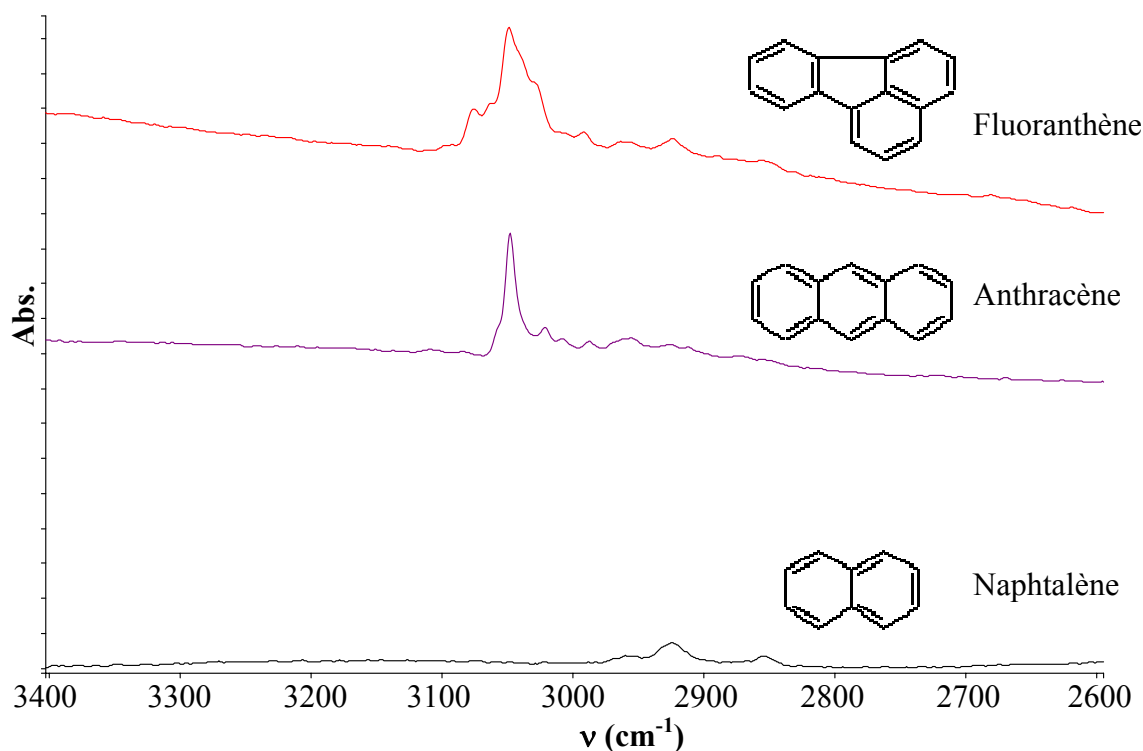


Figure 7 : Spectres FTIR sur la gamme $2600\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$ des différents HAP

4.1. Protocole d'analyse des HAP

Bien que ces différentes molécules soient constituées de cycles aromatiques, le profil de leurs spectres FTIR diffère (**Figure 7**). Par conséquent, la gamme FTIR analysée sera différente d'une molécule à l'autre :

- ♦ Naphtalène : $\lambda_{\max} = 2925 \text{ cm}^{-1}$, limites aire FTIR : 2997 – 2800 cm^{-1}
- ♦ Anthracène : $\lambda_{\max} = 3048 \text{ cm}^{-1}$, limites aire FTIR : 3068 – 2760 cm^{-1}
- ♦ Fluoranthène : $\lambda_{\max} = 3049 \text{ cm}^{-1}$, limites aire FTIR : 3117 – 2750 cm^{-1}

Les bandes FTIR localisées entre 3000 et 3100 cm^{-1} correspondent au mode élongation des **CH des cycles aromatiques**. La bande principale de l'anthracène et du fluoranthène est localisée à 3049 cm^{-1} , alors que celle du naphtalène est à 2925 cm^{-1} . Le profil de ces spectres n'est pas semblable à celui des acides gras ou des alcanes. Les bandes FTIR analysées correspondent au groupement CH dans ce cas, et aux groupements CH₂ et CH₃ dans les deux autres cas. Aussi, les relations permettant de corrélérer l'aire intégrée FTIR à l'épaisseur de la couche du polluant en nm ne pourront pas être appliquées dans le cas des HAP.

Comme il l'a été précisé dans le cas de la famille des acides gras et des alcanes, on considère que l'épaisseur (ou l'aire FTIR) du dépôt dans la gamme utilisée n'a pas d'influence sur l'efficacité photocatalytique des verres autonettoyants, aussi les vitesses de dégradation des différents HAP ont pu être comparées.

4.2. Efficacité photocatalytique du verre autonettoyant Activ

Les conditions de dégradation par photochimie et par photocatalyse sont les mêmes que pour les acides gras et les alcanes. Les tests ont été réalisés dans le réacteur A sous irradiation UV avec un flux lumineux de 5,6 mW cm^{-2} ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$) à 26°C. Les vitesses de dégradation des HAP en fonction du nombre de carbones sont présentées **Figure 8**. Le nombre de carbones pour chaque molécule est rappelé dans le **Tableau 6**.

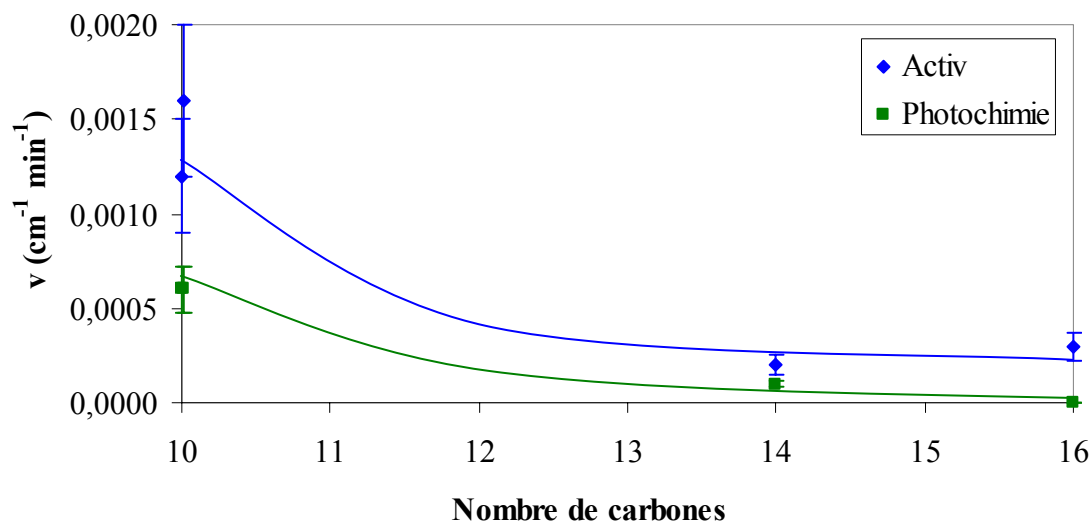


Figure 8 : Vitesse de dégradation de différents hydrocarbures aromatiques polycycliques en fonction de leur nombre de carbones

HAP	Naphtalène	Anthracène	Fluoranthène
Nombre de carbones	10	14	16

Tableau 6 : Nombre de carbones des différents hydrocarbures aromatiques polycycliques

En l'absence de TiO_2 , il n'y a pas de dégradation de l'anthracène, ni du fluoranthène par irradiation UV (photochimie avec Planilux), cependant le naphtalène semble être sensible aux longueurs d'onde utilisées ($\lambda \geq 290$ nm, lampe Philips UV HPK 125W) puisqu'on observe une diminution. Les maximums d'absorption des différents HAP sont présentés dans le **Tableau 7**.

HAP	Naphtalène	Anthracène	Fluoranthène
Maximums des longueurs d'onde d'absorption (nm)	286, 312	379	240 , 275, 285

Tableau 7 : Maximums d'absorption des différents hydrocarbures aromatiques polycycliques

Le spectre d'absorption UV-visible du naphthalène comporte une bande à 312 nm, or la lampe UV Philips HPK 125W émet à cette longueur d'onde. Il semble donc que ce HAP est dégradé par photolyse sous irradiation UV. Le fluoranthène absorbe en dessous de 290 nm, ce qui ne correspond pas à la gamme de longueurs d'onde utilisée. La bande d'absorption de l'anthracène ne correspond pas aux bandes d'émission de la lampe UV Philips HPK 125W.

L'efficacité photocatalytique du verre autonettoyant Activ est moins importante pour l'anthracène C_{14} ($0,20 \cdot 10^{-3} \pm 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$) et le fluoranthène C_{16} ($0,3 \cdot 10^{-3} \pm 0,06 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$) que pour le naphthalène C_{10} ($1,4 \cdot 10^{-3} \pm 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Comme précédemment observé, il semble que plus le nombre de carbones de la molécule augmente, moins la vitesse de dégradation du dépôt est importante. De plus, la vitesse de disparition reste constante au-delà d'un certain nombre de carbones. Ce résultat peut s'expliquer en considérant la nature des produits de dégradation susceptibles de se former. D'après les travaux de V. Roméas¹²⁷ sur la dégradation du fluoranthène, certains des intermédiaires de dégradation restent en phase adsorbée sur le verre (acides : oxalique, malonique, succinique, benzoïque, phtalique...), tandis que d'autres sont volatils (CO_2 , alcènes, alcanes, aldéhydes, cétones, acides : acétique et propanoïque, esters).

5. Corrélation entre la nature du polluant et l'efficacité photocatalytique

L'étude des différents composés de la famille des acides gras, des alcanes et des HAP a permis d'observer que les acides gras et les alcanes ont un comportement similaire, tandis que les hydrocarbures aromatiques polycycliques se distinguent.

Ces résultats ont montré que la dégradation par photochimie est négligeable dans le cas des acides gras et des alcanes, alors qu'on observe une dégradation sous irradiation UV des HAP, en particulier du naphthalène.

La dégradation photocatalytique des **alcanes** peut être comparée à celle des **acides gras** puisqu'il y a une similitude des chaînes hydrocarbonées et donc de la méthode d'analyse. La

vitesse de dégradation des alcanes semble être plus rapide que celle des acides gras pour un nombre de carbones identique (**Tableau 8**).

<i>Molécules en C₂₂</i>	v ± 20% (nm min⁻¹)	
	Acide béhénique	n-Docosane
Activ	0,14	0,39
Bioclean	0,11	0,29

Tableau 8 : Vitesse de dégradation d'un alcane et d'un acide gras de même longueur de chaîne (22 carbones)

La différence de vitesse de dégradation entre l'alcane et l'acide carboxylique de chaîne similaire peut être due aux groupements carboxyliques des acides gras qui ne sont pas analysés en FTIR et donc pas pris en compte lors de la mesure de la vitesse de dégradation.

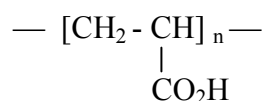
Le résultat est néanmoins inattendu en considérant les constantes de vitesses de dégradation d'un alcane et d'un acide par les radicaux OH[•]¹²⁹. Cependant, si on considère que l'acide gras est rapidement décarboxylé par la réaction de photo-Kolbe¹²⁶ (décrite paragraphe 2.2.), alors ce résultat pourrait être expliqué. Les vitesses de dégradation des molécules sont estimées par FTIR d'après l'aire des bandes correspondant aux groupements CH₂ et CH₃, hors c'est le groupement carboxylique qui semble être au contact du verre autonettoyant et qui est dégradé en premier.

Les différences d'analyse entre les HAP et les deux autres familles de polluants étudiées (acides gras, alcanes) ne permettent pas de comparer les vitesses de disparition des HAP avec celles obtenues pour les acides gras et les alcanes.

6. Polymère à base d'acide polyacrylique

La dégradation par photocatalyse au contact des verres autonettoyants d'une couche polymère à base d'acide polyacrylique a été étudiée.

La formule du polymère PAA est la suivante :



Le polymère PAA en solution dans du THF à une concentration initiale de 7 mg mL⁻¹ est déposé par spin-coating. La concentration initiale du polymère a été choisie de façon à obtenir une fine couche de polymère avec un signal FTIR suffisant pour l'analyse. Les tests sont réalisés dans le photoréacteur en Pyrex thermostaté à 26°C sous irradiation UV pendant 24 heures (flux lumineux 5,4 mW cm⁻², λ ≥ 290 nm).

Le signal FTIR du polymère observé dans la zone 3100 et 2800 cm⁻¹, dont le maximum est à 2950 cm⁻¹, correspond aux vibrations d'élongation en mode asymétrique des groupements -CH₃. L'aire FTIR de la bande du PAA est intégrée entre 3080 et 2880 cm⁻¹. La vitesse de dégradation par photocatalyse et par photochimie est alors déterminée à partir des valeurs obtenues de l'aire des bandes FTIR du polymère en fonction du temps d'irradiation UV. L'étude du vieillissement à l'obscurité de la couche PAA a également été réalisée.

6.1. Vieillessement du PAA sur Planilux

La stabilité de la couche polymère PAA déposée sur Planilux a été étudiée sur une période de huit jours (soit 187 heures). Les spectres FTIR du polymère au cours du temps de stockage à l'obscurité de l'échantillon sont présentés **Figure 9**. Seul le signal compris entre 3080 et 2880 cm⁻¹ a été pris en compte pour la mesure de l'aire FTIR intégrée. Cependant, on observe d'autres bandes sur les spectres FTIR. Une bande large localisée à 3400 cm⁻¹ est caractéristique des groupements OH des fonctions alcool et une autre à 3200 et 2500 cm⁻¹ correspond aux groupements OH des acides, avec liaison hydrogène. La bande localisée à 2650 cm⁻¹ caractérise le groupement aldéhyde H-C=O.

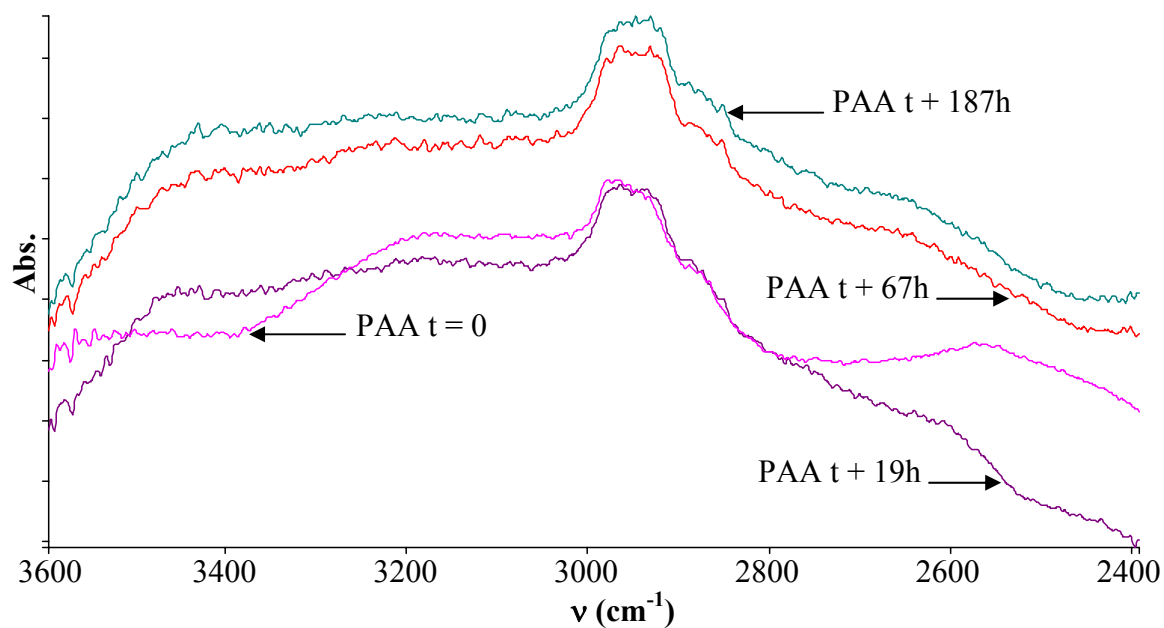


Figure 9 : Spectres FTIR du polymère déposé sur Planilux au cours du stockage à l'obscurité

L'évolution de l'aire du signal FTIR du polymère intégrée entre 3080-2880 cm^{-1} est présentée **Figure 10** en fonction du temps de stockage à l'obscurité.

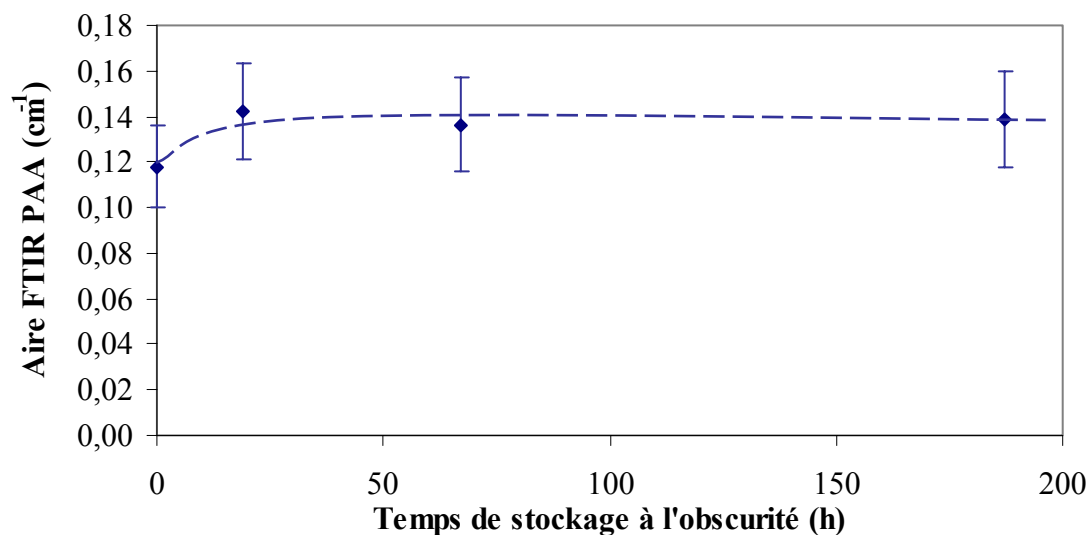


Figure 10 : Vieillessement du polymère au cours de huit jours de stockage à l'obscurité

Si l'on considère uniquement ce signal ($3080\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$), on observe une légère augmentation de l'aire FTIR au cours des premières heures de stockage à l'obscurité, puis celle-ci reste constante. De plus, le profil des spectres FTIR est différent entre le spectre initial et les suivants au niveau des quatre autres bandes citées précédemment. La bande large à 3400 cm^{-1} augmente, tandis que les autres bandes à 3200 , 2650 et 2500 cm^{-1} diminuent au cours des premières heures de stockage à l'obscurité. Aussi, les OH des groupements acides disparaissent pour donner des groupements alcools et des groupements CH_3 . Il se peut que le polymère se réorganise durant les quelques heures qui suivent son dépôt sur le verre.

La couche PAA est néanmoins considérée comme stable pendant ces huit jours de stockage à l'obscurité.

6.2. Photochimie du PAA

L'évolution de la dégradation par photochimie du polymère déposé sur Planilux (verre classique) a été suivie pendant 24 heures. Les spectres FTIR de la couche PAA en fonction du temps d'irradiation UV sont présentés **Figure 11**.

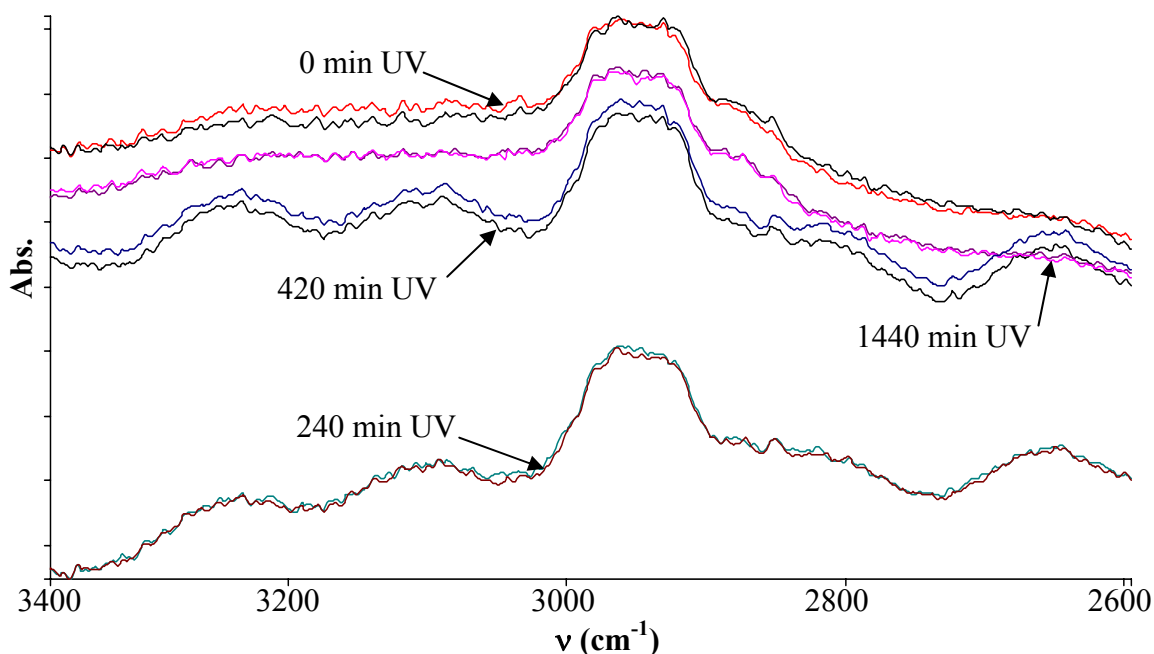


Figure 11 : Spectres FTIR du polymère PAA déposé sur Planilux à différents temps d'irradiation UV (deux mesures à chaque temps)

Le signal FTIR ($3080\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$) initial (avant irradiation) et celui après 24h d'irradiation UV (1440 min UV) sont semblables. La couche de polymère PAA déposée sur Planilux n'est pas dégradée par irradiation UV.

6.3. Dégradation du PAA au contact d'Activ

La dégradation photocatalytique de la couche polymère est réalisée au contact de l'échantillon "Activ" pendant 24 heures sous irradiation UV. Les spectres FTIR du PAA sur Activ à différents temps d'irradiation sont présentés **Figure 12**.

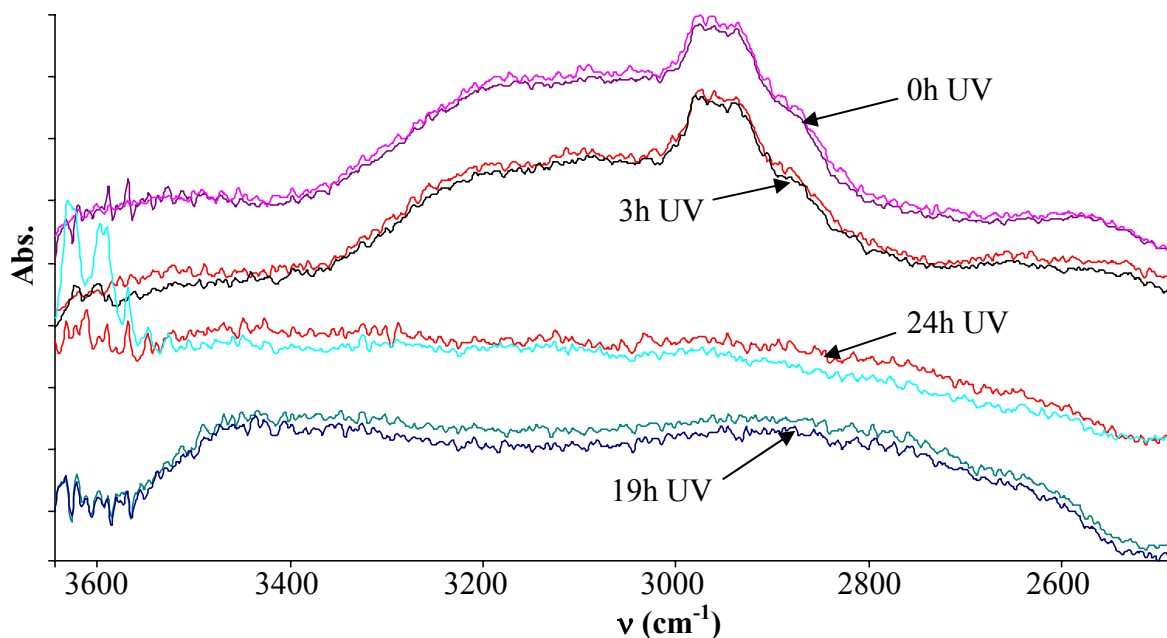


Figure 12 : Spectres FTIR du polymère déposé sur Activ à différents temps de la dégradation photocatalytique (deux mesures à chaque temps)

Le signal FTIR entre 3080 et 2880 cm^{-1} diminue au cours de l'irradiation UV jusqu'à disparaître complètement en 24 heures. L'évolution de l'aire du signal FTIR du polymère PAA en fonction du temps d'irradiation est présentée **Figure 13** pour Activ et pour Planilux.

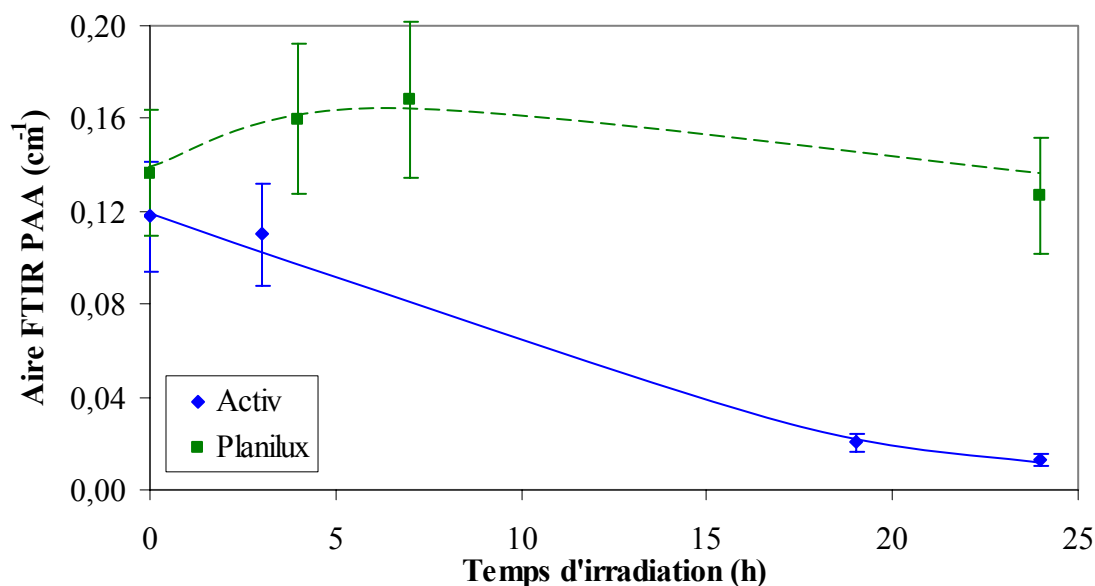


Figure 13 : Dégradation du polymère PAA déposé sur Activ et sur Planilux (photochimie) ($5,4 \text{ mW cm}^{-2}$, $\lambda \geq 290 \text{ nm}$)

Le signal du polymère déposé sur Planilux évolue au cours du temps d'irradiation UV. Cette évolution semble correspondre à une réorganisation du PAA durant les premières heures d'irradiation, comme il a été montré lors du vieillissement, plutôt qu'à une dégradation.

La disparition du signal du polymère entre 3080 et 2880 cm^{-1} au contact du verre autonettoyant Activ ne signifie pas une élimination totale de la matière organique par dégradation photocatalytique. Le verre est opaque en spectroscopie infrarouge pour les longueurs d'onde inférieures à 2200 cm^{-1} , aussi on ne peut observer toutes les bandes qui peuvent caractériser des produits intermédiaires.

7. Conclusion

L'étude de différentes familles de polluants organiques a permis de montrer l'efficacité photocatalytique des verres autonettoyants, Activ et Bioclean, pour des composés de nature différente. Les polluants choisis sont tous représentatifs des salissures adsorbées en surface des vitrages. Ils se trouvent plus ou moins en abondance dans l'atmosphère et sont pour la plupart issus de la pollution urbaine. Les trois grandes familles sélectionnées sont celles des acides gras, des alcanes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques.

La vitesse de dégradation photocatalytique des acides gras et des alcanes a pu être comparée car ces composés présentent une similitude de chaîne hydrocarbonée. Il a été observé que la longueur de chaîne du polluant a un effet sur l'efficacité des verres autonettoyants : plus la molécule est longue, plus la vitesse de dégradation photocatalytique diminue. L'étude des hydrocarbures aromatiques polycycliques a été plus difficile à mettre en œuvre car les dépôts n'étaient pas homogènes, cependant on observe leur dégradation avec les SCG à une vitesse peu élevée.

Un polymère linéaire à base d'acide polyacrylique a également été dégradé. La dégradation photocatalytique du polymère déposé sur le verre autonettoyant (couche fine) ne peut être considérée comme totale après 24 heures d'irradiation UV, puisque dans les conditions d'analyse utilisées on ne peut pas observer toute la gamme spectrale en infrarouge.

Références bibliographiques du chapitre 5

-
- ¹²⁶ Kraeutler B., Bard A.J. Heterogeneous photocatalytic synthesis of methane from acetic acid – new Kolbe pathway *J. Amer. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 2239-2240
- ¹²⁷ Roméas V. Dégradations photocatalytiques de l'acide palmitique et du fluoranthène déposés sur verre autonettoyant à base de TiO₂, Th : Chimie Analytique - Environnement : Université Claude Bernard Lyon 1 : Villeurbanne : **1998**
- ¹²⁸ Sturini M., Soana F., Albini A. Reaction paths in the titanium dioxide photocatalysed degradation of dodecane and some of its derivatives *Tetrahedron* **2002**, *58(15)*, 2943-2950
- ¹²⁹ Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.L., Ross A.B. Reactivity of Hydroperoxyl/Superoxide Radicals in Aqueous Solution *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, *14*, 1041-100

Autres références citées dans le chapitre 5 :

- ³¹ Limbeck A., Puxbaum H. Organic acids in continental background aerosols *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 1847-1852
- ⁹⁰ Roméas V., Pichat P., Guillard C., Chopin T., Lehaut C. Degradation of palmitic (hexadecanoic) acid deposited on TiO₂-coated self-cleaning glass : kinetics of disappearance, intermediate products and degradation pathways *New J. Chem.* **1999**, *23*, 365-373

CONCLUSIONS GENERALES

Depuis 2001, les verres autonettoyants (SCG) Activ et Bioclean sont commercialisés par les sociétés européennes Pilkington (GB) et Saint Gobain (F), spécialistes verriers. Ces verres sont basés sur les propriétés photocatalytiques et superhydrophiles d'une couche sub-micronique de photocatalyseur TiO_2 déposée à leur surface. Sous irradiation UV (solaire), TiO_2 réagit avec l'oxygène et l'eau de l'atmosphère pour produire des radicaux libres (OH^\bullet , O_2^\bullet , ...), capables d'induire des réactions d'oxydo-réductions. Ainsi, ces espèces éliminent les salissures organiques adsorbées à la surface du verre par combustion lente à température ambiante. De plus, la photogénération de ces radicaux induit simultanément un phénomène de « superhydrophilie » à la surface de la couche de TiO_2 , qui participe à la propriété autonettoyante des verres, en présence d'eau (pluie).

Dans le cadre du projet européen « Self-Cleaning Glass » (6^{ème} PCRD), plusieurs laboratoires européens dont IRCELYON (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon) collaborent avec les deux groupes industriels Saint Gobain et Pilkington afin d'étudier les propriétés de surface de ces vitrages. L'objectif du projet « Self-Cleaning Glass » a été de définir un test de standardisation pour évaluer les propriétés autonettoyantes. Dans ce cadre, notre travail a consisté à mieux comprendre les phénomènes d'interaction entre la fine couche de TiO_2 et les salissures réelles, ainsi que les mécanismes physico-chimiques photocatalytiques impliqués.

L'étude bibliographique sur la nature des polluants responsables de la salissure des vitrages, nous a permis de sélectionner différents composés pour notre étude, notamment l'acide stéarique $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ (AS), choisi comme molécule modèle représentative des salissures « grasses ».

Le test défini pour évaluer les propriétés photocatalytiques des verres autonettoyants consiste à déposer la molécule modèle sur le substrat de verre préalablement nettoyé et de la dégrader sous irradiation UV en suivant son évolution par spectroscopie FTIR. Le dépôt est réalisé par *spin-coating* afin d'obtenir des dépôts se rapprochant le plus des couches réelles de polluants.

Nous avons tout d'abord établi un **étalonnage de l'épaisseur** de la couche polluante déposée à la surface de l'échantillon de verre par la technique de *Langmuir-Blodgett*. La corrélation entre la mesure FTIR des bandes de l'acide stéarique et le nombre de couches déposées par la technique de Langmuir-Blodgett a permis de déterminer l'épaisseur du dépôt de polluant en nanomètre. La vitesse de dégradation du polluant a pu alors être exprimée en

nanomètre par minute. Il est à noter que l'épaisseur de la couche d'acide stéarique n'influence pas ou peu la vitesse de dégradation du polluant au contact du verre autonettoyant pour la gamme d'épaisseur de 7 à 150 nm.

L'influence de différents paramètres sur l'efficacité photocatalytique des verres autonettoyants a été étudiée.

Le prétraitement de l'échantillon de verre autonettoyant avant utilisation, notamment le traitement sous irradiation UV, a un effet important sur l'activité photocatalytique et la propriété superhydrophile du SCG. Afin d'obtenir un nettoyage permettant la meilleure activité photocatalytique et une grande mouillabilité de la surface, le traitement sous irradiation UV doit être réalisé en présence d'UV-C.

Il a été démontré que l'augmentation de la *température* et de l'*intensité du flux* a un effet positif sur les performances photocatalytiques des verres autonettoyants. La sélection de la *gamme de longueurs d'onde* d'irradiation est très importante, puisque les photons émis dans les UV-C sont plus efficaces que ceux émis dans les UV-A. Cependant, l'activité photocatalytique du verre dépend de la capacité de la couche de TiO₂ à absorber les photons. En présence d'UV-C, Bioclean est plus efficace qu'Activ, alors que le phénomène est inversé avec les UV-B, Activ étant plus efficace que Bioclean. De plus, certains composés peuvent être sensibles aux UV-C et se dégrader par photochimie, notamment les molécules aromatiques (bleu de méthylène).

Le test principalement utilisé pour la caractérisation des performances photocatalytiques des verres autonettoyants est le test en phase adsorbée avec l'acide stéarique afin de se placer dans les conditions les plus représentatives des conditions réelles d'application des vitrages. Cependant, trois autres tests ont été employés afin de compléter notre étude : deux tests en phase aqueuse et un test en phase gazeuse. Les polluants dégradés sont l'acide malique (test standard du laboratoire) et le bleu de méthylène en phase aqueuse, l'acétylène en phase gazeuse. La gamme de longueurs d'onde d'irradiation UV a également été étudiée avec les deux tests en phase aqueuse. L'influence sur l'activité photocatalytique des verres est similaire dans les trois cas. Néanmoins, dans le cas de l'acide malique sous irradiation UV-A et B, la différence d'efficacité entre les deux verres autonettoyants est moins marquée que dans les autres cas ; tandis que dans le cas du bleu de méthylène, aucune différence n'a été observé entre les deux verres sous irradiation en présence d'UV-C.

De nombreux contaminants de nature inorganique ont été identifiés sur les vitrages lors de l'étude des salissures par le LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes

Atmosphériques, Université Paris 12), partenaire du projet. Leur impact sur les propriétés photocatalytiques a été étudié en prenant pour modèle le *sulfate de calcium* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), l'un des plus abondants contaminants atmosphériques trouvé à la surface des verres exposés à l'église St Eustache (site de test du LISA à Paris). La *présence de ce sel* diminue nettement les performances autonettoyantes lorsque celui-ci est en contact direct avec la couche photocatalytique.

L'étude de l'effet du vieillissement en chambre climatique de Bioclean a été réalisée avec le test de dégradation d'AS. Quelles que soit les conditions de vieillissement (haute humidité, brouillard salin ou attaques acides) du verre autonettoyant, très peu d'impact sur ses performances photocatalytiques a été noté.

Par ailleurs, nous avons caractérisé les **propriétés superhydrophiles** de la couche de TiO_2 par la mesure de l'angle de contact d'une goutte d'eau à la surface du substrat. Celui-ci est de l'ordre de 50-60 degrés avant irradiation de la surface et de 10 degrés après irradiation sous UV pour les verres autonettoyants. La superhydrophilie de la surface n'est cependant pas un phénomène permanent. Le temps de stockage entre le prétraitement sous UV et le dépôt est un paramètre important à prendre en compte lors du développement d'un test standard.

L'étude de la **dégradation de différentes familles de polluants** a été réalisée afin de corréler la nature du polluant aux performances photocatalytiques des verres autonettoyants. Les vitesses de dégradation des différents composés de la famille des *acides gras*, des *alcanes* et des *hydrocarbures aromatiques polycycliques* (HAP) ont été étudiées en fonction de la longueur de chaîne hydrocarbonée ou du nombre de carbones. Les molécules les plus petites sont les plus rapidement dégradées. De plus, les alcanes et les acides gras ont une vitesse de disparition plus importante que les HAP.

Une couche de polymère linéaire à base d'acide polyacrylique (PAA) a également été dégradée. Cependant, la diminution du signal FTIR du PAA ne permet pas de déterminer si le composé organique est complètement dégradé, le verre absorbant en dessous de 2200 cm^{-1} .

Actuellement, les standards nationaux et/ou internationaux dédiés aux verres autonettoyants sont basés uniquement sur les qualités optiques de ces produits. Il n'existe pas encore de tests standards sur les propriétés autonettoyantes.

Notre travail a permis de mettre en évidence les paramètres importants à prendre en compte lors de la mise en place d'un test standard, notamment le prétraitement du verre, les

conditions d'irradiation, la température, la nature du polluant, le type de réaction (phase adsorbée, aqueuse ou gazeuse) et la présence de contaminant inorganique. Il est donc nécessaire de définir l'objectif exact du test standard afin d'établir la liste des paramètres appropriés. Le phénomène autonettoyant correspondant aux propriétés photocatalytiques, mais aussi superhydrophiles d'une couche de TiO_2 , est très complexe. Aussi, un test standard sur la fonction autonettoyante sera différent de celui sur les performances photocatalytiques des verres.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ¹ Chabas A., Lefèvre R.A. Soiling of soda-lime-silica float glass in the polluted atmosphere of Paris *Glass Technol.* **2002**, 43C, 79-83
- ² Lombardo T., Lefèvre R.A., Chabas A., Ausset P., Cachier H., Ionescu A. Characterisation of particulate matter deposition inducing soiling of modern glass "Air pollution and cultural heritage"- EC International Workshop-Seville, Spain, 1-3 December **2003**
- ³ Jacob D.J. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone *Atmos. Environ.* **2000**, 34(12-14), 2131-2159
- ⁴ Laj P., Sellegri K. Les aérosols atmosphériques : impacts locaux, effets globaux *Revue française des Laboratoires*, **Janvier 2003**, 349, 28
- ⁵ SCHAEFER (Vincent J.), DAY (John A.) L'atmosphère : Guide d'interprétation des phénomènes atmosphériques- Ottawa : Broquet **1997**, 357p (Les guides peterson)
- ⁶ Harrison R.M., Ping Shi J., Jones M. Continuous measurements of aerosol physical properties in the urban atmosphere *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 1037-47
- ⁷ Harrison R.M., Jones M., Collins G. Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 309-21
- ⁸ Pesava P., Aksu R., Toprak S., Horvath H., Seidl S. Dry deposition of particles to building surfaces and soiling *Sci. Total Environ.* **1999**, 235, 25-35
- ⁹ Del Monte M., Rossi P. Fog and gypsum crystals on building materials *Atmos. Environ.* **1997**, 31(11), 1637-1646
- ¹⁰ Capel P.D., Leuenberger C., Giger W. Hydrophobic organic chemicals in urban fog *Atmos. Environ. A* **1991**, 25(7), 1335-1346
- ¹¹ Tsai W., Cohen Y. Dynamic partitioning of semivolatile organics in gas/particle/rain phases during rain scavenging *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25(12), 2012-2023
- ¹² Elbir T., Muezzinoglu A. Estimation of emission strengths of primary air pollutants in the city of Izmir, Turkey *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 1851-57
- ¹³ Astarita G., Wei J., Iorio G. Theory of dispersion, transformation and deposition of atmospheric pollution using modified Green's functions *Atmos. Environ. (1967)* **1979**, 13(2), 239-246
- ¹⁴ Sanhueza E., Ishizaki C., Africano M., Peña R. Incidence of secondary components in the suspended particles of the caracas *Atmos. Environ. (1967)* **1979**, 13(8), 1205-1208
- ¹⁵ Derwent R.G., Hov Ø. The potential for secondary pollutant formation in the atmospheric boundary layer in a high pressure situation over England *Atmos. Environ.* **1982**, 16(4), 655-665
- ¹⁶ Brich K.A., Penkett S.A., Atkins D.H.F., Sandalls F.J. et al. Atmospheric measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) in rural, south-east England: Seasonal variations winter photochemistry and long-range *Atmos. Environ. (1967)* **1984**, 18(12), 2691-2702

- ¹⁷ Blumenthal D. L., White W. H., Smith T. B. Anatomy of a Los Angeles smog episode: Pollutant transport in the daytime sea breeze regime *Atmos. Environ.* **1978**, *12(4)*, 893-907
- ¹⁸ Derwent R.G., Jenkin M.E. Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and pan across Europe *Atmos. Environ. Part A. General Topics* **1991**, *25(8)*, 1661-1678
- ¹⁹ Jenkin M.E., Clemitshaw K.C. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer *Atmos. Environ.* **2000**, *34(16)*, 2499-2527
- ²⁰ Shukla J.B., Chauhan R.S. Unsteady state dispersion of air pollutant from a time dependent point source forming a secondary pollutant *Atmos. Environ. (1967)* **1988**, *22I(11)*, 2573-2578
- ²¹ Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 1112-25
- ²² Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 636-51
- ²³ Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 1892-1904
- ²⁴ Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2700-11
- ²⁵ Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2736-44
- ²⁶ Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 6. Cigarette smoke in the urban atmosphere *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 1375-88
- ²⁷ Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 7. Hot asphalt roofing tar pot fumes *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2726-30
- ²⁸ Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 8. Boilers burning no. 2 distillate fuel oil *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2731-37
- ²⁹ <http://www.airparif.asso.fr>
- ³⁰ <http://www.airparif.asso.fr/page.php?rubrique=polluants&article=inventaire>
- ³¹ Hou X., Zhuang G., Sun Y., An Z. Characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acids in PM_{2.5} aerosols in dust season in China *Atmos. Env.* **2006**, *40*, 3251-3262

- ³² Limbeck A., Puxbaum H. Organic acids in continental background aerosols *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 1847-1852
- ³³ Azimi S., Rocher V., Muller M., Moilleron R., Thevenot D.R. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France) *Sci. Total Environ.* **2005**, *337*, 223-239
- ³⁴ Liu Q.T., Diamond M.L., Gingrich S.E., Ondov J.M., Maciejczyk P., Stern G.A. Accumulation of metals, trace elements and semi-volatile organic compounds on exterior window surfaces in Baltimore *Environ. Pollution* **2003**, *122*, 51-61
- ³⁵ Hench L.L., Clark D.E. Physical chemistry of glass surfaces *J. Non-Crystalline Solids* **1978**, *28(1)*, 83-105
- ³⁶ Clark D.E., Pantano C.G., Hench L.L. Corrosion of glass *Books for Industry and the Glass Industry*, New York **1979**
- ³⁷ Hench L.L. Characterisation of glass corrosion and durability *J. Non-crystalline Solids* **1975**, *19*, 27-39
- ³⁸ Lombardo T., Chabas A., Lefèvre R.A., Verità M., Geotti-Bianchini F., Hreglich S. Weathering of a float glass exposed in urban area *Annual meeting of the international commission on glass*, Sao Paolo, **2003**
- ³⁹ Cummings K., Lanford W.A., Feldmann M. Weathering of glass in moist and polluted air *Nucl. Inst. Meth. B* **1998**, *136-138*, 858-62
- ⁴⁰ Pio C.A., Ramos M.M., Duarte A.C. Atmospheric aerosol and soiling of external surfaces in an urban environment *Atmos. Environ.* **1998**, *32(11)*, 1979-89
- ⁴¹ Drewello U., Weißmann R., Rölleke S., Müller E., Wuertz S., Fekrsanati F., Troll C., Drewello R. Biogenic surface layers on historical window glass and the effect of excimer laser cleaning *J. Cult. Heritage* **2000**, *1*, S161-S171
- ⁴² Munier I., Lefèvre R.A., Geotti-Bianchini F., Verità M. Influence of polluted urban atmosphere on the weathering of low durability glasses *Glass Technol.* **2002**, *43(6)*, 225-237
- ⁴³ Munier I., Lefèvre R.A., Losno R. Atmospheric factors influencing the formation of neocrystallisations on low durability glass exposed to urban atmosphere *Glass Technol.* **2002**, *43C*, 114-124
- ⁴⁴ Verità M., Hreglich S., Profilo B. Study on the corrosion and colour of potassium glass: church of S.S. Giovanni e Paolo, Venice. *CV News letter* **1980**, *31/32*, 16-23
- ⁴⁵ Heller A. Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 503-508
- ⁴⁶ Ma M., Hil R.M. Superhydrophobic surfaces *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2006**, *11(4)*, 193-202

- ⁴⁷ Yoshida N., Takeuchi M., Okura T., Monma H., Wakamura M., Ohsaki H., Watanabe T. Super-hydrophobic photocatalytic coatings utilizing apatite-based photocatalyst *Thin Solid Films* **2006**, 502(1-2), 108-111
- ⁴⁸ Guan K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films *Surf. Coat. Technol.* **2005**, 191(2-3), 155-160
- ⁴⁹ EN1096-4:2004 Glass in building. Coated glass. Evaluation of conformity/Product standard
- ⁵⁰ <http://www.self-cleaning-glass.com/>
- ⁵¹ Mills A., Wang J. Photobleaching of methylene blue sensitised by TiO₂: an ambiguous system? *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1999**, 127(1-3), 123-134
- ⁵² Yan X., Ohno T., Nishijima K., Abe R., Ohtani B. Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light responsive titania *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 429(4-6), 606-610
- ⁵³ Herrmann J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants *Catal. Today* **1999**, 53, 115-129
- ⁵⁴ Matthews R.W. Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide *Water Res.* **1986**, 20(5), 569-578
- ⁵⁵ Bahnemann D., Bockelmann D., Goslich R. Mechanistic studies of water detoxification in illuminated TiO₂ suspensions *Solar Energy Materials* **1991**, 24(1-4), 564-583
- ⁵⁶ Mills A., Belghazi A., Rodman D. Bromate removal from drinking water by semiconductor photocatalysis *Water Res.* **1996**, 30(9), 1973-1978
- ⁵⁷ Negishi N., Iyoda T., Hashimoto K., Fujishima A. Preparation of transparent TiO₂ thin film photocatalyst and photocatalytic activity *Chem. Lett.* **1995**, 841-842
- ⁵⁸ Sauer M.L., Ollis D.F. Photocatalyzed Oxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Humidified Air *J. Catal.* **1996**, 158(2), 570-582
- ⁵⁹ Paz Y., Luo Z., Rabenberg L., Heller A. Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass *J. Mater. Res.* **1995**, 10(11), 2842-2848
- ⁶⁰ Hata S., Kai Y., Yamanaka I., Oosaki H., Hirota K., Yamazaki S. Development of hydrophilic outside mirror coated with titania photocatalyst *JSAE Review*, **2000**, 21(1), 97-102
- ⁶¹ Tryk D.A., Watanabe T., Hashimoto K., Fujishima A. Titanium dioxide coatings on window glass – self cleaning glass, an update *International Glass Rev.* **2001**, 2, 34-37
- ⁶² Lackhoff M., Prieto X., Nestle N., Dehn F., Niessner R. Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement-influence of semiconductor type and cement ageing *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 43(3), 205-216

- ⁶³ Mills A., Lepre A., Elliott N., Bhopal S., Parkin I.P., O'Neill S.A. Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst? *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *160*(3), 213-224
- ⁶⁴ Herrmann J.-M., Guillard C., Pichat P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment *Catal. Today* **1993**, *17*, 7-20
- ⁶⁵ Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2000**, *1*(1), 1-21
- ⁶⁶ Vautier M., Guillard C., Herrmann J.-M. Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine *J. Catal.* **2001**, *201*(1), 46-59
- ⁶⁷ Chang C.-N., Ma Y.-S., Fang G.-C, Chao A.C., Tsai M.-C., Sung H.-F. Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO₂ *Chemosphere* **2004**, *56*(10), 1011-1017
- ⁶⁸ Konstantinou I.K., Albanis T.A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways *App. Catal. B: Environ.* **2003**, *42*(4), 319-335
- ⁶⁹ Danion A., Bordes C., Disdier J., Gauvrit J.-Y., Guillard C., Lantéri P., Jaffrezic-Renault N. Optimization of a single TiO₂-coated optical fiber reactor using experimental design *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, *168*(3), 161-167
- ⁷⁰ Kemmitt T., Al-Salim N.I., Waterland M., Kennedy V.J., Markwitz A. Photocatalytic titania coatings *Curr. Appl. Phys.* **2004**, *4*, 189-192
- ⁷¹ Nuida T., Kanai N., Hashimoto K., Watanabe T., Ohsaki H. Enhancement of photocatalytic activity using UV light trapping effect *Vacuum* **2004**, *74*, 729-733
- ⁷² Ohko Y., Fujishima A. Kinetic analysis of the photocatalytic degradation of gas-phase 2-propanol under mass transport-limited conditions with a TiO₂ film photocatalyst *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1724-1729
- ⁷³ Roméas V., Pichat P., Guillard C., Chopin T., Lehaut C. Testing the efficacy and the potential effect on indoor air quality of a transparent self-cleaning TiO₂-coated glass through the degradation of a fluoranthène layer *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3878-3885
- ⁷⁴ Kim S.B., Hong S.C. Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst *Appl. Catal. B: Environ.* **2002**, *35*(4), 305-315
- ⁷⁵ Pengyi Z., Fuyan L., Gang Y., Qing C., Wanpeng Z. A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *156*(1-3), 189-194
- ⁷⁶ Ao C.H., Lee S.C., Yu J.C. Photocatalyst TiO₂ supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO₂ *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, *156*(1-3), 171-177

- ⁷⁷ Ao C.H., Lee S.C., Zou S.C., Mak C.L. Inhibition effect of SO₂ on NO_x and VOCs during the photodegradation of synchronous indoor air pollutants at parts per billion (ppb) level by TiO₂ *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, 49(3), 187-193
- ⁷⁸ Mills A., Lee S.-K. A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 152, 233-247
- ⁷⁹ Duffy E.F., Touati F.A.I., Kehoe S.C., McLoughlin O.A., Gill L.W., Gernjak W., Oller I., Maldonado M.I., Malato S., Cassidy J. A novel TiO₂-assisted solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries *Solar Energy* **2004**, 77(5), 649-655
- ⁸⁰ Rincón A.-G., Pulgarin C. Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure *Escherichia coli* and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, 49(2), 99-112
- ⁸¹ Christensen P.A., Curtis T.P., Egerton T.A., Kosa S.A.M., Tinlin J.R. Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of *E. coli* suspensions by titanium dioxide *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 41(4), 371-386
- ⁸² Kühn K.P., Chaberny I.F., Massholder K., Stickler M., Benz V.W., Sonntag H.-G., Erdinger L. Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light *Chemosphere* **2003**, 53(1), 71-77
- ⁸³ Fretwell R., Douglas P. An active, robust and transparent nanocrystalline anatase TiO₂ thin film - preparation, characterisation and the kinetics of photodegradation of model pollutants *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, 143(2-3), 229-240
- ⁸⁴ Puzenat E., Pichat P. Studying TiO₂ coatings on silica-covered glass by O₂ photosorption measurements and FTIR-ATR spectrometry: Correlation with self-cleaning efficacy *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* **2003**, 160(1-2), 127-133
- ⁸⁵ Mellott N.P., Durucan C., Pantano C.G., Guglielmi M. Commercial and laboratory prepared titanium dioxide thin films for self-cleaning performance and chemical durability *Thin Solid Films* **2006**, 502, 112-120
- ⁸⁶ Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T. Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces *Adv. Mater.*, **1998**, 10(2), 135-8
- ⁸⁷ Watanabe T., Nakajima A., Wang R., Minabe M., Koizumi S., Fujishima A., Hashimoto K. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass *Thin Solid Films* **1999**, 351(1-2), 260-263
- ⁸⁸ Mills A., Hill G., Bhopal S., Parkin I.P., O'Neill S.A. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2003**, 160(3), 185-194
- ⁸⁹ Sitkiewitz S., Heller A. Photocatalytic oxidation of benzene and stearic acid on sol-gel derived TiO₂ thin films attached to glass *New J. Chem.* **1996**, 20, 233-41

- ⁹⁰ Roméas V., Pichat P., Guillard C., Chopin T., Lehaut C. Degradation of palmitic (hexadecanoic) acid deposited on TiO₂-coated self-cleaning glass : kinetics of disappearance, intermediate products and degradation pathways *New J. Chem.* **1999**, *23*, 365-373
- ⁹¹ Minabe T., Tryk D.A., Sawunyama P., Kikuchi Y., Hashimoto K., Fujishima A. TiO₂-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *137(1)*, 53-62
- ⁹² Vicente J.P., Gacoin T., Barboux P., Boilot J.P., Rondet M., Gueneau L. Photocatalytic decomposition of fatty stains by TiO₂ thin films *International J. Photoenergy* **2003**, *5(2)*, 95-98
- ⁹³ Lee S.-K., McIntyre S., Mills A. Visible illustration of the direct, lateral and remote photocatalytic destruction of soot by titania *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, *162(1)*, 203-206
- ⁹⁴ Young T. An essay on the cohesion of fluids *Philos. Trans. R. Soc. London* **1805**, *95*, 65
- ⁹⁵ Gibbs J.W. The collect works of J. Willard Gibbs, Vol 1, Thermodynamics, Yale Univ. Press, New Haven, **1928**
- ⁹⁶ http://audience.cerma.archi.fr/cerma/pageweb/theorie/solaire/rayont_solaire.html
- ⁹⁷ http://www.who.int/uv/uv_and_health/fr/
- ⁹⁸ <http://www.meteofrance.com/FR/sante/rayonnement.jsp>
- ⁹⁹ http://www.ffme.fr/fiches.technique/protection/soleil/vue/ultra_violet
- ¹⁰⁰ <http://www.obs-hp.fr/www/lumi/lumat.html>
- ¹⁰¹ Yamagishi M., Kuriki S., Song P. K., Shigesato Y. Thin film TiO₂ photocatalyst deposited by reactive magnetron sputtering *Thin Solid Films* **2003**, *442(1-2)*, 227-231
- ¹⁰² Talpaert X., Simonet M., Lehaut C., Chopin T., Magnin-Feysot F. Substrate with a photocatalytic coating, Patent Saint Gobain Vitrage, **2003-05-01**, US2003082367
- ¹⁰³ Ammerlaan J., Andreas M., McCurdy R.J., Richard S.J., Hurst S. Photocatalytically active coated substrates, Patent Pilkington PLC., **2002-11-06**, EP1254870
- ¹⁰⁴ http://www.saint-gobain.com/fr/html/groupe/verre_plat.asp
- ¹⁰⁵ Sheel D.W., McCurdy R.J., Hurst S.J. Method of depositing tin oxide and titanium oxide coatings on flat glass and the resulting coated glass, Patent Pilkington PLC., **1998-02-19**, WO 98/06675
- ¹⁰⁶ Mills A., Elliott N., Parkin I.P., O'Neill S.A., Clark R.J. Novel TiO₂ CVD films for semiconductor photocatalysis *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *151(1-3)*, 171-179
- ¹⁰⁷ www.heraeusnoblelight.com

- ¹⁰⁸ Marchetti M. Aspects globaux et locaux de la mise en œuvre de la lubrification fluide en ambiance spatiale, Th : Matériaux : INSA, Lyon 1 : **2000**
- ¹⁰⁹ Liston E.M., Martinu L., Wertheimer M.R. Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review *J. Adhesion Sci. Technol.* **1993**, 7, 1091-1127
- ¹¹⁰ Liston E.M. Plasma Treatment for Improved Bonding: A Review *J. Adhesion* **1989**, 30, 199-218
- ¹¹¹ Krüger P., Knes R., Friedrich J. Surface cleaning by plasma-enhanced desorption of contaminants (PEDC) *Surf. Coat. Technol.* **1999**, 112, 240-244
- ¹¹² Guyon C., Cavadias S., Amouroux J. Heat and mass transfer phenomenon from an oxygen plasma to a semiconductor surface *Surf. Coat. Technol.* **2001**, 142-144, 959-963
- ¹¹³ Garrec R. Caractérisation photoélectrochimique de nanoparticules de dioxyde de titane déposées sur verre applications aux vitrages autonettoyants, Th : Electrochimie : Institut National Polytechnique, Grenoble : **2001**
- ¹¹⁴ Ulman A. An introduction to ultra thin organic films from Langmuir-Blodgett to coil-assembly; Academic Press: Boston, MA, **1991**; chapter 2
- ¹¹⁵ Blodgett K.B., Langmuir I. Built-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties *Phys. Rev.* **1937**, 51, 964
- ¹¹⁶ <http://lgeb.univ-lyon1.fr/langmuir%20technique.htm>
- ¹¹⁷ Gilman J.B., Eliason T.L., Fast A., Vaida V. Selectivity and stability of organic films at the air-aqueous interface *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 280(1), 234-243
- ¹¹⁸ Girard-Egrot A.P., Morelis R.M., Coulet P.R. Dependence of Langmuir-Blodgett film quality on fatty acid monolayer integrity. 2. Crucial effect of the removal rate of monolayer during Langmuir-Blodgett film deposition *Langmuir* **1993**, 9(11), 3107-3110
- ¹¹⁹ Herrmann J.-M., Tahiri H., Guillard C., Pichat P. Photocatalytic degradation of aqueous hydroxyl-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water *Catal. Today* **1999**, 54, 131-141
- ¹²⁰ Thevenet F., Guaitella O., Herrmann J.-M., Rousseau A., Guillard C. Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts *Appl. Catal. B: Env.* **2005**, 61, 58-68
- ¹²¹ Girard-Egrot A.P., Morelis R.M., Coulet P.R. Bioactive nanostructure with glutamate dehydrogenase associated with LB films: protecting role of the enzyme molecules on the structural lipidic organization *Thin Solid Films* **1997**, 292(1-2), 282-289
- ¹²² Sawunyama P., Jiang L., Fujishima A., Hashimoto K. Photodecomposition of a Langmuir-Blodgett film of stearic acid on TiO₂ film observed by in situ atomic force microscopy and FT-IR *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 11000-11003
- ¹²³ Bonnerot A., Chollet P.A., Frisby H., Hoclet M. Infrared and electron diffraction studies of transient stages in very thin Langmuir-Blodgett films *Chem. Phys.* **1985**, 97, 365-377

- ¹²⁴ Kimura F., Umemura J., Takenaka T. FTIR-ATR studies on Langmuir-Blodgett films of stearic acid with 1-9 monolayers *Langmuir* **1986**, 2, 96-101
- ¹²⁵ Sano T., Puzenat E., Guillard C., Geantet C., Matsuzawa S. Improvement of acetylene photocatalytic degradation with visible-light after UV pretreatment *J. Phys. Chem. B* (soumis **2007**)
- ¹²⁶ Kraeutler B., Bard A.J. Heterogeneous photocatalytic synthesis of methane from acetic acid – new Kolbe pathway *J. Amer. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 2239-2240
- ¹²⁷ Roméas V. Dégradations photocatalytiques de l'acide palmitique et du fluoranthène déposés sur verre autonettoyant à base de TiO₂, Th : Chimie Analytique - Environnement : Université Claude Bernard Lyon 1 : Villeurbanne : **1998**
- ¹²⁸ Sturini M., Soana F., Albini A. Reaction paths in the titanium dioxide photocatalysed degradation of dodecane and some of its derivatives *Tetrahedron* **2002**, 58(15), 2943-2950
- ¹²⁹ Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.L., Ross A.B. Reactivity of Hydroperoxyl/Superoxide Radicals in Aqueous Solution *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, 14, 1041-100

ANNEXES

ISO TC 206/SC N

Date: 2005-05-12

ISO/WD 0000

ISO/TC206/WG 00

Secretariat: JISC

Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) —Test method for self-cleaning performance of semiconducting photocatalytic materials - Part2 :Decomposition of wet methylene blue

Standard Method for Testing Decomposition Performance of Photocatalyst Products

2004.05.28 (revised)

Introduction

This standard specifies the method for testing the decomposition performance of photocatalyst products under irradiation with a laboratory light source. This experimental method does not attempt to define permissible standards for the decomposition performance of photocatalyst products, nor does it define the only possible test conditions. These are decided based on agreement between parties concerned.

1. Scope

This test method is prescribed for testing the decomposition of organic compounds on the surface of photocatalyst products under irradiation with a laboratory light source. In general, the decomposition of organic compounds by photocatalyst products is influenced by various factors such as the contact efficiency of the material to be decomposed with the photocatalyst and, because the environmental conditions are not fixed, one cannot assume that a correlation exists between test results and the decomposition performance under actual usage environments. As a general rule, the user should verify that the degree of correlation for the product tested is permitted for the objective in question.

2. Definitions

The main terms used in this test method are defined as follows:

- a) **Photocatalyst:** A substance that assumes a state of high energy through light adsorption, absorbs the energy itself, and then provides it to a reactive substance in order to cause a chemical reaction.
- b) **Photocatalyst processing:** A process in which a photocatalyst is fixed to the surface or interior of a product.
- c) **Photocatalyst product:** A product fabricated by photocatalyst processing.
- d) **Decomposition performance:** Ability to oxidatively decompose an organic compound on the photocatalyst product surface.
- e) **Decomposition performance index:** A measure of the decomposition performance of a photocatalyst product.

3. General test conditions

3.1 Laboratory temperature and humidity

A laboratory set according to the Grade 3 standard prescribed in **JIS K 7100** (temperature = $23 \pm 5^\circ\text{C}$; relative humidity = 50 +20/-10%) or the 20°C Grade 5 standard and 65% humidity Grade 10 standard prescribed in **JIS Z 8703** (temperature = $20 \pm 5^\circ\text{C}$; relative humidity = $65 \pm 10\%$) is desirable. The temperature and humidity of the laboratory must be recorded in the test results.

3.2 Standard state of sample

As a general rule, the sample must be stored for more than 12 h after fabrication, and must be kept for more than 1 h in the atmosphere specified in 3.1 before the test.

3.3 Rounding off of test results

Test results should be rounded off in accordance with JIS Z 8401.

3.4 Sampling

Sufficient sample should be cut off the product from a location considered representative of overall product quality.

4. Test method

4.1 Organic compound used in test

The organic compound used in this test method is specified as methylene blue ($C_{16}H_{18}N_3S \cdot Cl$): A blue basic dye that is a typical thiazine dye. One of its resonance structures is shown in Figure 1.

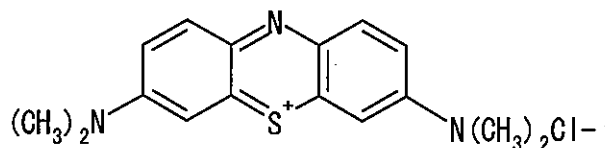


Fig. 1: Structural formula of methylene blue

4.2 Reagents, materials, and apparatus

The chemicals, materials and apparatus to be used in this test are as follows unless otherwise indicated.

Ethanol	Class 1 as specified in JIS K 8101 or higher.
Acetone	Guaranteed reagent specified in JIS K 8034.
Methylene blue trihydrate	Guaranteed reagent specified in JIS K 8897.
Purified water	Conforming to standard of Japanese Pharmacopoeia (14th Revision).
Silicone grease	High vacuum, chemical-resistant grade.
Test cell	Cylindrical cell, 40 mm inside diameter and 30 mm height, made from a material that does not adsorb methylene blue, such as polyethylene resin, polypropylene resin, or acrylic resin. A cell with smooth, flat bottom should be used to prevent solution leakage during the test. <i>Multiform 40-mm dia</i> from Marumoto Struers K.K. (code: EFOPY, No: 40300046) can be used. If the shape of the product is not suitable for a cylindrical cell with I.D. of 40 mm, use of a tubular cell made from the same material with similar cross-sectional area and height is permitted.
Pipette	Precision conforming to or equivalent to JIS K 0970 or class A specified in JIS R 3505.
Spectrophotometer	A spectrophotometer that can measure absorption spectra down to a precision of three decimal places over a wavelength range of 600 to 700 nm with bandwidth of 1 nm.
Spectrophotometer measurement cell	Plastic with optical path length of 10 mm. Transmittance in the 600- to 700-nm wavelength range of more than 80%.

Black light fluorescent lamp	Straight tubular 20-W lamp with peak wavelength of 352 nm and a full width at half maximum of 40 nm. (BaSi ₂ O ₅ :Pb is used as the phosphor, and the glass tube of the fluorescent lamp is of a type that absorbs all visible light).
Ultraviolet light radiometer	One with detector whose peak of sensitivity is at about 360 nm. <i>UVR-2</i> with <i>UD-36</i> detector from Topcon Corp. or equivalent.

4.3 Test procedures

a) Sample preparation

From a flat part of the product cut square samples with sides of 60 ± 2 mm; this is the standard size sample. Prepare three sample pieces and a glass plate¹⁾ of this size. Pay close attention to avoid organic contamination (such as grease) and contamination transfer between samples during preparation.

Although it is desirable to obtain samples from the product itself, if it is difficult to prepare samples because of the shape of the product, samples may be prepared from a test plate fabricated using the same raw material/s and processing method/s. If it is impossible to cut the product into a square with sides of 60 ± 2 mm, then a sample of different size and shape from those specified above may be used, as long as the test cell can be placed on it. If the product is too small to accommodate the test cell, several pieces of product may be glued together to realize sufficient sample area. If the product's form is such that it cannot retain the test solution (a mesh, for example), evaluation may be performed by immersing the sample in a test cell sealed at the bottom.

Note 1) Glass plate: A smooth, flat sample cut from bare glass. Transmittance (T_{glass} [%]) of ultraviolet light at 360 nm should be measured in advance. As long as the transmittance is more than 70%, the type and thickness of the glass is not prescribed. This glass plate sample is used to adjust the intensity of the light source in 4.3e.

b) Sample cleaning

Rinse samples prepared according to 4.3a with solvents²⁾, followed by purified water, and then hold in the laboratory under standard conditions for more than 24 h. Ultrasonic cleaning may also be used if required. If these cleaning procedures cause changes in the sample, such as softening, dissolution of the surface coating or elution of certain components that may affect test results, other appropriate methods may be used. Moreover, if the product to be tested is new, cleaning may be skipped if adjudged unnecessary by the tester. Pre-treatment of samples such as cleaning may affect test results. On this account, pre-treatment steps and the conditions under which they were carried out must be recorded in the test report. After cleaning, irradiate the sample with ultraviolet light of more than 1 mW/cm^2 intensity using the black light fluorescent lamp for more than 24 h to decompose any remaining organic contamination by photocatalytic reaction.

Note 2) Solvent: Ethanol or acetone, whichever is suitable.

c) Preparation of methylene blue adsorption solution and methylene blue test solution

Dissolve methylene blue trihydrate completely in purified water and dilute. The concentration of the adsorption solution is 0.02 ± 0.002 mmol/L, and that of the test solution is 0.01 ± 0.001 mmol/L. Although it is desirable to prepare the solutions just before each test, in case it is not possible, the solutions may be preserved under dark, refrigerated conditions to be used within one week.

d) Attaching test cell to sample

Silicon grease is applied to the edges of each test cell that will be attached to a sample. Each test cell is placed at the center of the sample and is fixed by pressing from above. Be careful not to contaminate the test surface³⁾ during this procedure.

Note 3) Test surface: The surface of the product possessing photocatalytic activity. Even if the product possesses photocatalytic activity inside, never use the cross sectional face as the test surface.

e) Adjusting ultraviolet light intensity

As described in 4.3d, fix a test cell to the glass plate prepared in 4.3a, place 35.0 ± 0.3 mL of methylene blue test solution in the test cell, and then cover with a glass lid⁴⁾ to prevent drying. Position the ultraviolet light radiometer so that the center of the test cell and the center of the sensor are in line. Measure the intensity of ultraviolet light that has passed through the cover glass, test solution and glass plate, and adjust the relative positions of the black light blue lamp⁵⁾ and sample so that the ultraviolet light intensity is 1.0 ± 0.05 mW/cm² at the surface of the glass plate; in other words, so that the light intensity satisfies Equation 1. Carry out this step for each sample to be tested.

$$I \times 100/T_{\text{glass}} = 1.0 \quad (1)$$

where I = ultraviolet light radiometer reading (mW/cm²) and T_{glass} = transmittance of glass plate at 360 nm (%).

Note 4) Cover glass: The type and thickness of the cover glass are not defined, but it is preferable to use thinner glass for higher transmission of ultraviolet light. The standard size of the cover glass is a square with sides of 50 ± 2 mm. If the standard-size cover glass cannot be used, glass of any applicable size and shape may be used, as long as the upper part of the cell is sealed and evaporation of the methylene blue test solution is prevented. The cover glass is cleaned in advance with solvents in order to render the surface clean and difficult to fog.

Note 5) Black light blue lamp: The lamp is not stable immediately after it is switched on. Therefore it should be switched on more than 20 minutes before the test in order that it stabilizes.

f) Methylene blue adsorption

Pour 35 ± 0.3 mL of methylene blue adsorption solution into each of the 3 test cells fixed onto samples as prepared in 4.3d, cover with cover glasses, and allow methylene blue to adsorb onto the samples until a saturated state is reached while taking care to avoid exposure to light. After 12 h of adsorption, remove the solution and measure the absorption spectrum⁶⁾. If the absorbance is larger than that of the methylene blue test solution, adsorption is considered to be complete. Otherwise, replace the solution with a new methylene blue adsorption solution (0.02 ± 0.002 mmol/L), repeat the adsorption procedure for another 12 h, and measure the absorption spectrum again. Thus, the adsorption procedure is repeated until the concentration of the adsorption solution is higher than that of the test solution. Measurement of the absorption spectrum to check that adsorption is complete needs to be carried out for only one sample.

Note 6) Absorption spectrum measurements: Spectrophotometric measurements are first performed with purified water in a reference cell. Sufficient methylene blue test solution or adsorption solution for the measurement cell (cuvette) is extracted from the test cell using a pipette, and the absorption spectrum is measured in the 600- to 700-nm range with a bandwidth of 1 nm. If the spectrum is difficult to measure, the absorbance can be measured at a single wavelength of 664 nm. After the measurement, the test solution must be returned to the test cell with minimal residual solution left in the cuvette and pipette.

g) Measuring initial absorption spectrum

Measure the absorption spectrum of the methylene blue test solution and take this as the initial absorption spectrum.

h) Measuring methylene blue decomposition under ultraviolet light irradiation

Once methylene blue adsorption is complete, extract the methylene blue adsorption solution from the test cells on the samples and inject 35.0 ± 0.3 mL of new methylene blue test solution. Irradiate each sample with 1.00 ± 0.05 mW/cm² of ultraviolet light for 20 min (see Fig. 2). Immediately after irradiation, measure the absorption spectrum of the methylene blue test solution. The solution used for absorption spectrum measurements should then be immediately returned to the test cell, and irradiation of ultraviolet light continued. This procedure of 20 minutes of irradiation followed by measurement of the absorption spectrum is repeated 9 times until the total irradiation time becomes 3 h.

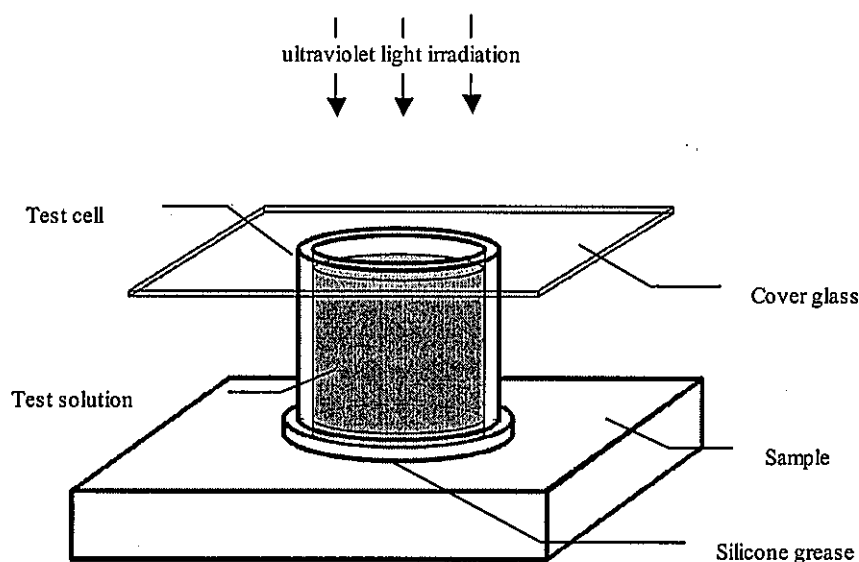


Figure 2: Schematic diagram of setup for the test method

4.4 Test results: Calculation of decomposition performance index

The decomposition performance index is evaluated using the following procedure.

- a) Read the peak absorbance value of the absorption spectrum of the methylene blue test solution after t minutes of ultraviolet light irradiation, $Abs.(t)$, as shown in Figure 3 ($t = 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180$).

In addition, read the peak absorbance value of the initial absorption spectrum and take this as $Abs.(0)$. The peak of the spectrum is usually observed at around 664 nm, although some shift may be seen.

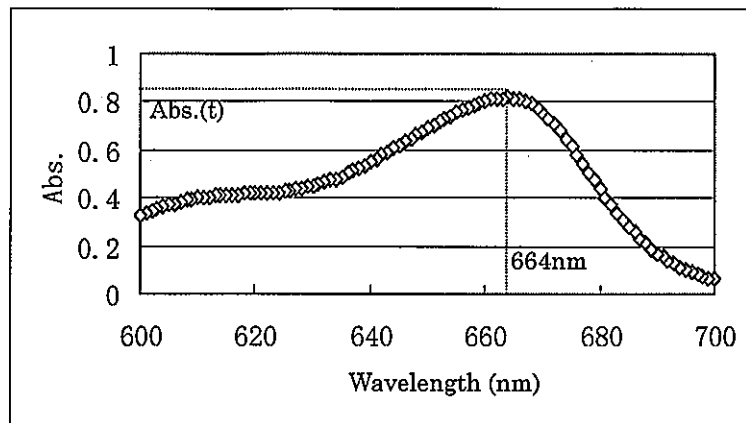


Figure 3: Example of absorption spectrum peak and Abs.(t)

- b) Calculate the conversion factor K , which converts absorbance to concentration, by substituting Abs.(0) into Equation 2.

$$K = 10 [\mu\text{mol/L}]/\text{Abs.}(0) \quad (2)$$

- c) The concentration of the methylene blue test solution after t minutes of ultraviolet light irradiation, $C(t)$ [$\mu\text{mol/L}$], is converted from Abs.(t) by substituting the conversion factor K and Abs.(t) into Equation 3.⁷⁾

$$C(t) = K \times \text{Abs.}(t) [\mu\text{mol/L}] \quad (3)$$

Note 7) Converting absorbance to concentration of the test solution: Generally, absorbance is in proportion to concentration (Beer's law), and the concentration can thus be obtained from the absorbance using the conversion factor.

- d) For each sample, nine data points for $C(t)$ [$\mu\text{mol/L}$] are plotted versus ultraviolet light irradiation time [min.] as in Figure 4 ($t = 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180$).
- e) For each sample, four consecutive data points that lie within the range of linear variation and that give rise to the maximum slope are chosen from the nine data points plotted. The slope of the linear approximation is then calculated from these 4 points using the least squares method. Slopes thus derived for the three samples are defined as a_n ($n = 1, 2, 3$).
- f) The decomposition performance index R is calculated using Equation 4. The index is rounded to two decimal places.

$$R = |(a_1 + a_2 + a_3)/3| \times 10^3 [\text{nmol/L/min}] \quad (4)$$

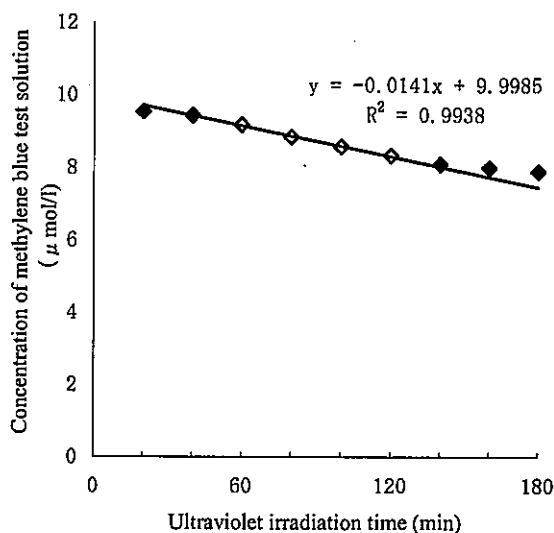


Figure 4: Derivation of a_n

5. Recording of test results

The following data must be recorded in the report.

- a) Sample type, size, and shape
- b) Sample pre-treatment conditions.
- c) Temperature and humidity of laboratory.
- d) Decomposition performance index R .
- e) Model of black light blue lamp and ultraviolet light radiometer used.
- f) Shape of test cell when it is not a 40-mm-inside-diameter cylinder.
- g) Any alterations in the conditions of the test method.
- h) Date of test.

Appendix Table 1: Standard references

JIS K 8101 (1994)	<i>Ethanol (99.5% reagent grade)</i>
JIS K 8034 (1995)	<i>Acetone (reagent grade)</i>
JIS K 8897 (1992)	<i>Methylene blue trihydrate (reagent grade)</i>
JIS K 0970 (1989)	<i>Piston operated micro-volumetric apparatus</i>
JIS R 3505 (1994)	<i>Volumetric glassware</i>
JIS Z 8401 (1999)	<i>Guide to rounding of numbers</i>
JIS K 7100 (1999)	<i>Plastics — Standard atmospheres for conditioning and testing</i>
JIS Z 8703 (1983)	<i>Standard atmospheric conditions for testing</i>

ANNEXE 2

Détermination de l'humidité relative ou pression partielle de H₂O (P_{H₂O}) en fonction de la température

Température (°C)	log P _{H₂O}	P _{H₂O} (mmHg)	P _{H₂O} (%)
9	0,9336	8,5829	1,1293
18	1,1891	15,4581	2,0340
22	1,2969	19,8131	2,6070
24	1,3495	22,3665	2,9430
26	1,4014	25,2018	3,3160
30	1,5027	31,8227	4,1872
33	1,5767	37,7328	4,9648
38	1,6963	49,7032	6,5399
43	1,8117	64,8204	8,5290
53	2,0302	107,2141	14,1071

LISTE DES ABBREVIATIONS

AG	Acide Gras
AM	Acide Malique
AS	Acide Stéarique
AS-LB	Acide Stéarique déposé par la technique de Langmuir-Blodgett
APCVD	Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition
BM	Bleu de Méthylène
BTEX	Benzène Toluène Ethylène Xylène
CLHP ou HPLC	Chromatographie Liquide Haute Pression
COV	Composé Organique Volatil
CPG ou GC	Chromatographie en Phase Gazeuse
FID	Flame Ionisation Detector
FTIR	Fourier Transformed InfraRed
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
LB	Langmuir-Blodgett
PAA	<i>polymère à base d'Acide PolyAcrylique</i>
SCG	Self-Cleaning Glass (verre autonettoyant)
SGG	Saint Gobain Glass (D)
SGR	Saint Gobain Recherche (F)
TCE	TriChloroEthylène
THF	TétraHydroFurane
UV	Ultra-Violet

Après une dizaine d'années de recherche, les verres autonettoyants ont été commercialisés en 2001. Leur principe est basé sur les propriétés photocatalytiques d'une couche submicronique de TiO₂ déposée à leur surface. Sous l'action du rayonnement solaire et en présence d'oxygène, ils sont capables de dégrader les salissures organiques adsorbées en surface.

Le présent travail a pour but d'apporter une meilleure compréhension des interactions entre la couche TiO₂ et les salissures réelles, ainsi que d'évaluer les cinétiques de dégradation photocatalytique de polluants modèles par les verres. L'influence de différents paramètres tels que la température, les caractéristiques de l'irradiation, la nature des familles des polluants a été étudiée et corrélée aux performances des verres.

Mots clés : dégradation photocatalytique, TiO₂, verre autonettoyant, polluants

Characterisations of the Photocatalytic Properties of Self-Cleaning Glass – Correlation between the Physicochemical Parameters and the Photocatalytic Activity

After about ten years of research, Self-cleaning glasses have been commercialized in 2001. The principle is based on the photocatalytic properties of a submicronic layer of TiO₂ deposited on their surface. Under UV solar irradiation and in presence of oxygen, they are able to degrade organic stains adsorbed at the surface.

The present work aims to provide a better understanding of the interactions between TiO₂ layer and real stains, as well as to evaluate the photocatalytic degradation kinetics of model pollutants by the glasses. The influence of different parameters such as the temperature, the characteristics of the irradiation, the nature of the different pollutant families has been studied and correlated to the performances of the glasses.

Keywords : photocatalytic degradation, TiO₂, self-cleaning glass, pollutants

IRCELYON, Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon,
2 avenue Albert Einstein, Villeurbanne, F-69626 cedex, France ; CNRS,
UMR5256, Villeurbanne F-69626, France ; Université de Lyon,
Villeurbanne, F-69626, France ; Université Lyon 1, Villeurbanne, F-69626,
France ; Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, F-69626, France.

