

# Utilisation du $\text{TiO}_2$ pour la dépollution de l'eau par activation photochimique

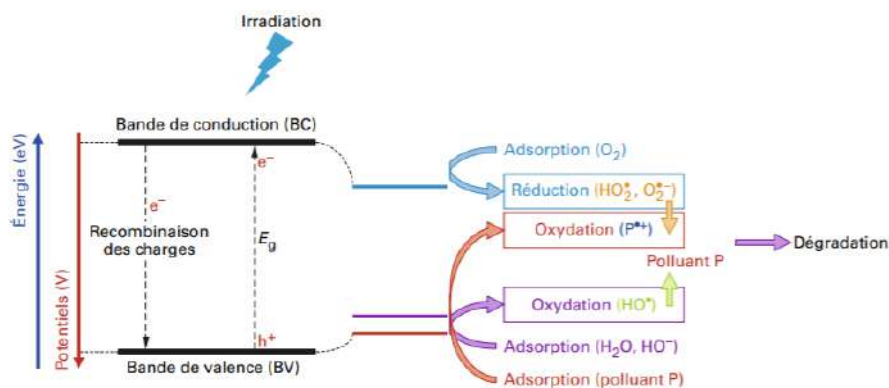
TP M1 – Université de Poitiers

Gestes/techniques	Montages
UV-visibles	MC2
Préparation de solution	MC6
Prélèvements à la seringue	MC9
Exploitation de courbes	

Introduction de la manipulation :  
Cette manip peut être utilisé :

- En montage chimie verte pour montrer une technique de dépollution
- En catalyse : la dégradation est effectuée grâce au dioxyde de titane qui n'intervient pas dans le bilan, c'est également une méthode de test de catalyseurs, pour les comparer entre eux
- En photochimie
- En cinétique

## I. Théorie



**Schématisation du procédé de photocatalyse par  $\text{TiO}_2$  permettant le traitement d'un polluant.** C.GUILLARD, B.KARTHEUSER, S.LACOMBE, La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants, Technique de l'ingénieur, nov.2011

Lors de l'irradiation, il y a **absorption** d'un photon entraînant la formation d'une paire électron-trou. Sous cette forme excitée, la nanoparticule peut réaliser des réactions d'oxydoréduction dite photoinduite : **l'oxygène adsorbé** à la surface du matériau pourra être réduit en radical superoxyde  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (par l'électron), tandis que l'eau adsorbée pourra être oxydée en radical hydroxyle  $\text{HO}^{\bullet}$  (par le trou). Le photocatalyseur doit être choisi de façon à ce que l'énergie de sa bande de conduction soit supérieure au potentiel de l'oxygène (couple  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $E(\text{pH}=7) = -0,33 \text{ V/ENH}$ ) pour le réduire facilement (thermodynamique). A l'inverse, l'énergie de la bande de valence doit être inférieure au potentiel de l'eau (couple  $\text{HO}^{\bullet}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $E(\text{pH}=7) = +2,32 \text{ V/ENH}$ ) pour qu'elle puisse être oxydée. Dans le système photochimique étudié, le **Carmin d'indigo joue le rôle-rôle de polluant de l'eau. Après être adsorbé** à la surface des nanoparticules, deux types de réactions pourront avoir lieu, -une oxydation du carmin d'indigo réalisé par les espèces réactives de l'oxygène (ROS en anglais) (mécanisme de photosensibilisation), ou une oxydation photoinduite directe par les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . Les mécanismes de dégradation sont complexes et souvent mal expliqués d'où une cinétique de dégradation compliquée à analyser.

L'efficacité de la réaction photochimique est limitée par la recombinaison de la paire électron-trou. Plus le temps de vie de cette paire électron-trou est grand et plus la réaction photochimique (adsorption/oxydation photoinduite/désorption) sera possible. La présence de défauts et d'impuretés dans le matériau est un facteur diminuant le temps de vie de la paire électron-trou.

Autre schéma avec explications (anglais):

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0021951701932324?token=DB28C5CE187E2EBD280B89CF8891BC7EC47A303DCCEF9C02122E3C2589C6618EDE638DE8BDCB64BCE325A71DD4F29480&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220414195544>

## II. Manipulation

### 1. Matériel et produits

- Lampe UV puissante
- Rideaux de protection et lunettes
- Spectrophotomètre UV-visible
- Seringue 1mL
- Ballon en quartz de 100mL
- Chronomètre
- Dioxyde de titane colloïdal 12,6% (diamètre 25-30nm)
- Carmin d'indigo (molécule modèle : 5,5'-indigosulfonate de disodium,  $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ , CAS N° 860-22-0)

### 2. Protocole

L'activité catalytique des différents matériaux à base de  $TiO_2$  va être évaluée lors de tests effectués en « réacteur batch ». Pour cela, une solution de carmin d'indigo sera soumise à une irradiation lumineuse UV-A en présence des différents matériaux synthétisés. Les expériences sont réalisées à température ambiante.

Se placer dans le noir. Préparer une solution de Carmin d'indigo de concentration <b>150 <math>\mu\text{mol.L}^{-1}</math></b> . Introduire 100mL de cette solution dans un ballon en quartz de 100mL et 1,0mL de solution de $TiO_2$ à 12,6%. Dans un premier temps, ne pas allumer la lampe UV.	35mg de Carmin dans 500mL  (0,12g de $TiO_2$ )
Afin de suivre l'élimination de la molécule modèle, des échantillons réguliers de 1,0mL sont prélevés toutes les 2min environ pendant 10-15min. Dans la cuve spectro, le prélèvement est dilué avec 1,0mL d'eau distillée. Une mesure de l'absorbance est alors effectuée à une longueur d'onde de <b>610 nm</b> . Ensuite allumer la lampe et continuer les prélèvements pendant 20-30min. Tracer les courbes représentant la dégradation du carmin d'indigo au cours du temps selon le catalyseur utilisé ( $C_t = f(t)$ ). <i>En considérant que la réaction de dégradation suit une cinétique d'ordre 1, déterminer les constantes de vitesse apparentes.</i>	

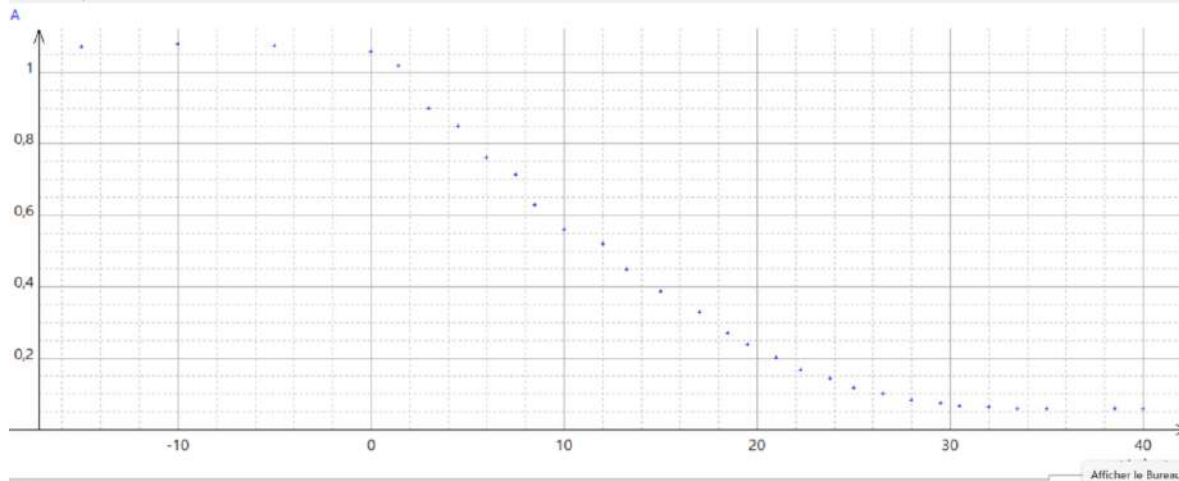
Afin de déterminer le coefficient d'extinction molaire, trois solutions de carmin d'indigo de concentration $20 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , $40 \mu\text{mol.L}^{-1}$ et $80 \mu\text{mol.L}^{-1}$ seront analysées.	
--	--

Gestes : on peut montrer la préparation de petits échantillons dans les cuves en quartz pour montrer le comportement à différentes longueurs d'onde.

### III. Interprétation

#### 1. Résultats

Le coefficient d'absorption molaire est  $\varepsilon = 16,7 \cdot 10^3 \text{ L/cm/mol}$



Le test comporte alors 2 phases :

- Une phase **d'adsorption** : le mélange reste tout d'abord à l'obscurité pendant 20 min (temps de réaction d'abscisses négatives de -20 à 0 minutes) ;
- Une phase **de catalyse** : lorsque le réacteur est en présence de la lampe UV-A, ce qui correspond au début de la seconde phase. Le début de l'irradiation de la solution correspond au temps  $t = 0$  de réaction.

Cf. [fiche dégradation de l'érythrosine pour les démos](#)

#### 2. Questions

**Quel est le type de catalyse mise en jeu lors de cette expérience ?** hétérogène, photocatalyse  
**Quelle propriété doit posséder le catalyseur pour mettre en œuvre ce type de catalyse ?** semi-conducteur dont le gap est situé dans l'UV-visible

**Que représente la phase d'adsorption ?** les molécules d'eau, de  $\text{O}_2$  et de Carmin d'indigo viennent s'adsorber à la surface du catalyseur.

**Pourquoi est-il nécessaire de réaliser des prélèvements durant cette phase ?** Pour montrer qu'il n'y a pas de dégradation sans excitation UV

**Quel est le taux de dégradation par heure sans lampe ? avec une lampe ?** calcul constante de vitesse

**Justifier la longueur d'onde utilisée pour les mesures d'absorbance.** Cf. spectre d'absorption du carmin d'indigo

Marion et Mélanie  
Merci à Timothée

**Pourquoi peut-on estimer que la réaction se fait sans variation de volume ?** quel problème ça pose comme nous c'est pas le cas ?

**Quel est le mécanisme de dégradation ?** cf TI

**Pourquoi l'activité du dioxyde de titane pour la dégradation n'est significative que si la taille des particules est inférieure à 100nm ?** la surface spécifique dépend de la taille des particules

**Expliquer la couleur du composé :** cercle chromatique + spectre d'absorption

**Idée pour compléter :**

Spectre d'absorption du TiO<sub>2</sub> pour montrer où on irradie

Avoir un témoin à la lumière visible pour comparer et montrer que les UV sont nécessaires.

+ Témoin : Carmin d'indigo sans TiO<sub>2</sub>

Tester avec un filtre anti-UV pour montrer qu'il ne se passe rien (ou quartz iode), ou petites diodes de couleurs (physique) en irradiant directement les cuves spectro.