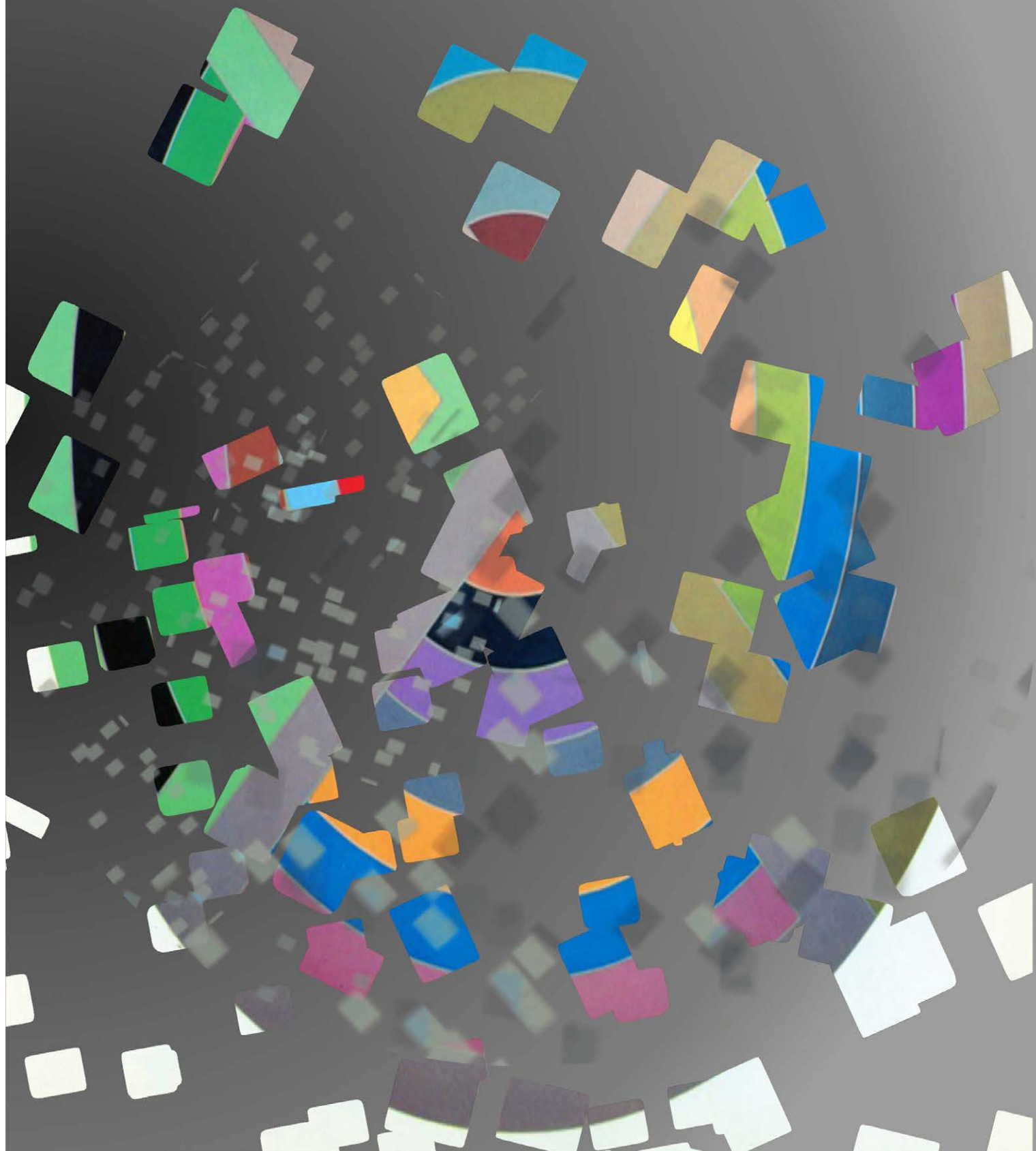


Stockage pour Hélioprocédés Photochimiques et Energétiques - SPHE



Stockage pour Hélioprocédés Photochimiques et Energétiques - SPHE

Fiche d'identité

Composition de l'équipe (ou participants)

Responsable : V. Goetz, (DR CNRS)

Permanents : X. Py (PR UPVD), D. Sacco (PR UPVD), P. Neveu 50% (PR UPVD), G. Plantard (MDC UPVD), R. Olives (MDC UPVD), Q. Falcoz 50% (MDC UPVD), N. Sadiki (Conv. Educ. Nat.), G. Hernandez 50% (AI CNRS), J.M. Mancaux (IGE UPVD)

Non permanents :

Post doctorants : F. Delaleux (12 mois, 2012/2013), F. Motte (12 mois, 2012/2013)

Doctorants :

(1) thèses soutenues : A. JeanJean (10/06/2013), A. Meffre (27/06/2013), S. Jacob (22/11/2013), K. Elatmani Co-tutelle (15/06/2013), A. Kéré (14/03/2014), G. Dejean (12/09/2014), M. Brienza Co-tutelle (12/03/2015), M. Kacem (07/07/2015), M. Miguet (20/11/2015), J.F. Hoffmann (03/12/2015)

(2) thèses en cours : H. Espargillière (02/2013), T. Nahhas (03/2013), A. Rosset Co-direction (09/2013), C. Télégang Co-tutelle (09/2013), C. Zhou Co-direction (04/2015), E ; Kenda Co-Tutelle (09/2013), T. Fasquelle Co-direction (10/2014), Y. Seshie Co-tuelle (09/2013), A. Benberrah Co-direction (03/2014), C. François Co-direction (10/2014), N. Lopez-Ferber Co-direction (11/2015)

CDD recherche : J.M. Mancaux (18 Mois 2011/2013)

Mots clés

Stockage ; Oxydation Avancée ; Eau ; Energie ; Déchets.

Les thèmes

Stocker l'énergie à haute température et améliorer l'impact environnemental des centrales solaires.

Traiter l'eau par oxydation avancée.

Les collaborations

Nationales

- S. Chiron (HSM, Montpellier), S. Brosillon (IEM, Montpellier), N. Wery (LBE, Narbonne), C. Calas (Images, Perpignan), F. Maury (Cirimat, Toulouse), J. Pruvost (GEPEA, Nantes), J.F. Cornet (Institut Pascal, Clermont Ferrand), A ; Nzihou (Rapsodee, Albi), C. Bessada (CEMHTI, Orléans), Dupont C. (CEA, LITEN, LTB, Grenoble), J. Walker (Arkéma, Lyon), M. Muselli (SPE, Corse), F. Delaleux (CERTES, Lieusaint), B. Cagnon (ICMN-CRMD, Orléans), O. Vidal (ISTerre, Grenoble), F. Ricci (Art-Dev, Montpellier), J.-F. Henry, M. Chirtoc (GRESPI/LTP, Reims).
- Y. Jaegger (Véolia, Montpellier), C ; Bourdil (EDF, Paris), G. Jeangros (Aqylon, Paris), A. Meffre (ETC, Perpignan), Da Silva Perez D. (FCBA, Pôle NMA, Grenoble), D. Rochier (Exosun, Mansle).

Internationales

- J. Blin (2iE-Cirad, Burkina Faso), S. Bufo (Univ. Basilicata, Italie), B. Rhouta (Univ. Marrakech, Maroc), L. Cabeza (GREa, Univ. Lleida, Espagne), D. Yamegueu (LESEE-2iE, Burkina Faso), A. Romagnoli (NTU, Singapour).
- N. Calvet (Masdar Institute, EAU)

Contrats

- ANR Stock-E: « SACRE », 2010, 42 mois (Partenaire).
- Projet Européen China-EU « ICARE », 2010, 60 mois (Partenaire)
- Contrat CNRS Institut technologique FCBA n° 0599822010, 2011, 36 mois.
- Projet Européen 7 ième PCRD: « OPTS », 2011, 36 mois (Partenaire).
- Contrat CNRS-EDF n° 62893 : 2012, 36 mois.
- Contrat CNRS-Aqylon-EDF n°87698 + Avenant n°1 et n°2, 2012, 36 mois.
- Contrat CNRS-Véolia n°84294, 2012, 36 mois.
- ANR SEED: « DRYRSP », 2013, 48 mois (Coordinateur).
- Communauté de Travail des Pyrénées: 2013, (Coordinateur).
- Projet DEFI CNRS « PaleoStock », 2013, 12 mois (Coordinateur)

- Contrats de collaboration de recherche CNRS-Université de Basilicata n°CT 085385 et n°CT 094167 ; 2012 + Avenant de prolongation d'un an en 2013, 18 mois.
- Chercheur d'Avenir Région LR : « Hybridation procédés membranaires AOPs » ; 2013, 24 mois (Coordinateur).
- Contrat Européen H2020, « SOLAREUROMED », 2013, 48 mois (Partenaire)
- PHC Toubkal Franco-Marocain n°30339QC: « Photocatalyseurs sur argiles naturelle » ; 2014, 36 mois (Partenaire).
- Contrat Européen H2020, « INPATH-TES », 2015, 36 mois (Partenaire).
- Defi-ENRS - ReMinER, 2014, 48 mois (Partenaire)
- Contrat de collaboration de recherche CNRS-IRD n°134844, « Isote-Ph7 », 2015, 6 mois (Partenaire).

Références

14, 15, 21, 27, 28, 29, 38, 48, 58, 67, 71, 72, 74, 79, 83, 89, 118, 130, 132, 142, 144, 206, 230, 249, 250, 251.

Rapport scientifique

INTRODUCTION

L'eau et l'énergie sont les deux matières premières indispensables au développement de la communauté humaine. Elles sont étroitement liées, fortement interdépendantes et les avancées, nouveaux développements, législations prises dans l'un de ces domaines se répercutent directement ou indirectement sur l'autre. Si la quantité d'eau nécessaire pour produire de l'énergie dépend du type de production énergétique choisi, il est dans tous les cas essentiel de minimiser celle-ci tout particulièrement dans les zones de stress hydrique où l'énergie est en concurrence directe avec d'autres utilisateurs (irrigation, industries, eau potable,...). Les eaux usées, auparavant considérées comme « déchets », commencent aujourd'hui à être envisagées comme une ressource d'intérêt pour la production de combustible ou la récupération de chaleur. Leur revalorisation pour des usages comme l'irrigation constitue un gain énergétique mais aussi économique non négligeable. Au-delà d'exemples particuliers, l'ensemble eau-énergie-déchets constitue un cadre tout particulièrement favorable à la mise en application de l'économie circulaire qui abordée sous le prisme de l'énergie solaire, conduit à la notion d'éco-technologies solaires. Celle-ci définit l'axe prioritaire numéro 4 du Labex SOLSTICE piloté par le laboratoire Promes, et constitue le cadre général de la démarche adoptée au sein de l'équipe SHPE. L'objectif assumé comme appliqué est de tirer partie de la valeur ajoutée de l'association de la ressource solaire avec des éléments du triptyque eau-énergie-déchets. C'est en s'appuyant sur des collaborations, notamment dans le domaine spécifique de la valorisation des déchets (Rapsodee Mines d'Albi, partenaire de Solstice), que nous développons une approche basée sur le génie des procédés et matériaux et qui se veut fortement pluridisciplinaire. Au regard de cet objectif d'ordre général, deux thématiques sont aujourd'hui tout particulièrement étudiées.

La première s'inscrit dans un ensemble de propositions qui ont pour vocation à améliorer l'impact environnemental des centrales solaires à concentration qui constituent « le cœur de métier » du laboratoire PROMES. L'activité centrale repose sur le développement d'un stockage d'énergie haute température basé sur la valorisation de déchets. Elle est complétée par différentes approches qui relèvent de la triangulation eau-énergie-déchets : diminuer la consommation d'eau des centrales qui constitue l'un des points critiques, tester des fluides de transfert durables La seconde thématique qui s'inscrit dans la filière du traitement de l'eau est l'oxydation avancée par voie solaire d'effluents contenant des agents pathogènes et/ou des polluants chimiques. Ce procédé avantageusement associé à la séparation par adsorption offre l'opportunité unique d'améliorer le niveau sanitaire d'un effluent considéré comme un déchet à coûts énergétiques nuls en vue d'une réutilisation des eaux par exemple à des fins d'irrigation.

Les questionnements scientifiques soulevés par ces actions de recherche seront détaillés dans les différents sous-thèmes. Néanmoins au cours de la période 2013-2015, cette approche a permis d'obtenir des avancées significatives concrétisées notamment par : (i) la création de la Startup EcoTechCeram (ETC) par Antoine Meffre ancien doctorant de l'équipe, lauréat du Concours Mondial de l'Innovation et dont l'objectif est la production de céramiques à partir de différents matériaux en fin de cycle de vie : déchets amiantés, cendres volantes, laitiers de la sidérurgie, ... ; (ii) la mise en place par Véolia d'une installation échelle 1, directement issue d'une collaboration (thèse Cifre) et assurant une production d'eau potable à partir d'une nappe phréatique polluée par des composés organiques volatiles. L'eau potable est obtenue par séparation sur colonne d'adsorbant. Cette étape s'inscrit dans le cadre des recherches menées sur le développement d'une filière durable de traitement de l'eau incluant la séparation, la régénération de l'adsorbant par voie solaire et la minéralisation des polluants par oxydation avancée.

Sommaire

1. Stocker l'énergie haute température et améliorer l'impact environnemental des centrales solaires.

- 1.1. Céramiques haute température issues de déchets*
- 1.2. Eco-fluide innovant pour CSP et stockage thermocline.*
- 1.3. Minimiser la consommation d'eau dans les centrales*

2. Traiter l'eau par oxydation avancée

- 2.1. Oxydation par voie solaire de micro-polluants et d'agents pathogènes*
- 2.2. Filière durable de production d'eau potable*
- 2.3. Matériaux pour photo-activation dans le domaine du visible*

1. STOCKER L'ÉNERGIE HAUTE TEMPÉRATURE ET AMÉLIORER L'IMPACT ENVIRONNEMENTAL DES CENTRALES SOLAIRES.

1.1. Céramiques haute température issues de déchets.

Le développement mondial estimé des centrales électrosolaires thermodynamiques en vue de la transition énergétique est de l'ordre de 10% du mix en 2050. Sur le plan technologique, cet objectif peut être aisément relevé par le CSP dont les réalisations telles qu'Andasol ou Gemasolar ont largement démontré la maturité. Cependant, les récentes études d'analyse de cycle de vie ou de besoins correspondant en ressources minérales ont démontré que l'empreinte environnementale de ces technologies peut être avantageusement réduite et que certaines ressources pourraient être limitantes ou fortement impactées. C'est en particulier le cas du stockage en chaleur sensible à base de sels de nitrate fondus, historiquement mis au point à Themis et aujourd'hui appliquée à toutes les centrales CSP. Ce stockage thermique représente 20% de l'empreinte environnementale du procédé et les enjeux de 2050 induisent un dépassement de la production mondiale de nitrates naturels. Ce constat a conduit le laboratoire à proposer une nouvelle approche dans le cadre du programme Solstock visant à remplacer la majeure partie de ces sels par des céramiques recyclées issues de déchets. Divers déchets industriels inorganiques ont été ainsi expérimentés au cours des projets ANR Solstock, SACRE et SESCO et des programmes Européens OPTS et Eurosunmed: déchets amiantés, cendres volantes (de centrale thermique au charbon ou d'incinérateur de déchet), mâchefers, laitiers sidérurgiques. Ces déchets sont portés à 1400°C puis soumis à un refroidissement contrôlé de manière à obtenir la structure cristalline appropriée et former des modules de stockage (Figure. 1) favorisant les échanges thermiques avec les fluides caloporteurs tout en minimisant les pertes de charge. Malgré les besoins énergétiques du traitement du déchet, l'application de stockage haute température visé permet d'avoir des temps de retour environnementaux inférieurs à 2 ans. Une analyse de cycle de vie comparative entre la technologie de stockage conventionnelle et l'alternative proposée a été effectuée et démontre le bien fondé de la démarche. Les laitiers étant initialement produits à l'état fondu, ces coproduits présentent un avantage supplémentaire. Les céramiques ainsi obtenues ont été caractérisées en termes de propriétés thermophysiques et thermomécaniques. Elles présentent des propriétés d'usage comparables aux céramiques de synthèse commerciales telles que la mullite et des propriétés thermomécaniques exceptionnelles en termes de tenue à la fatigue au cyclage et de résistance aux chocs thermiques jusqu'à plus de 1000°C. Cette étude a été l'occasion d'initier, en collaboration avec le GEMH (Limoges), une nouvelle activité au laboratoire concernant la caractérisation des céramiques par échographie ultrason et émission acoustique. Les céramiques de stockage recyclées ont aussi été étudiées en termes de compatibilité avec les fluides de transfert (huiles, sels fondus, air chaud atmosphérique ou sous pression) et testées à l'échelle pilote selon différentes géométries.

Sur le plan industriel, le gisement en déchets inorganiques est très largement supérieur aux besoins en matériaux de stockage et les céramiques obtenues sont 4 à 1000 fois moins coûteuses que les produits de synthèse du marché.

Très récemment, cette thématique de recherche a été étendue à la formulation en exploitant non plus un seul déchet initial mais un mélange de coproduits complétés éventuellement de produits naturels. C'est le cas des matériaux développés pour le projet CSP4Africa en collaboration avec le 2iE pour lesquels des mélanges de cendres de foyer de centrale thermique au charbon, de chaux éteinte de l'industrie de l'acétylène et le latérite sont exploités.

Dans un autre registre, la conductivité thermique des céramiques de stockage en chaleur sensible (notamment les céramiques recyclées) est souvent faible, de l'ordre de 1.5 W/(m K). Les SiC étant reconnues comme présentant de fortes conductivités à haute température, la démarche a été appliquée à la formulation visant à élaborer des céramiques contenant du SiC 100% issues de coproduits industriels. Ce sujet émergent a déjà permis d'obtenir des céramiques 30% SiC - 70% Mullite (Figure 2) à partir de déchets exclusivement tout en réduisant favorablement de 20% la température de synthèse.

Ces travaux ont été primés en 2011 (prix des Techniques innovantes pour l'Environnement Pollutec-Ademe), en 2015 (prix scientifique du pôle de compétitivité DERBI) et dans le cadre du Concours Mondial de l'Innovation CMI-1 2014 et CMI-2 2015 pour la Start-Up "Eco-Tech Ceram" créée par l'ex-doctorant du programme SESCO.



Figure 1 : Module de stockage thermique en céramique issue de coproduits inorganiques industriels.

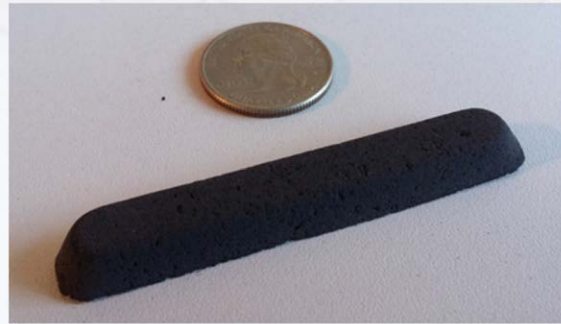


Figure 2 : Céramique 30% SiC - 70% Mullite élaborée à partir de déchets industriels.

1.2. Eco-fluide innovant pour CSP et stockage thermocline

Les céramiques élaborées à partir de déchets industriels apportent une solution durable à la question du solide capable d'assurer un stockage par chaleur sensible de grande dimension et susceptible de travailler à des températures de plusieurs centaines de degrés °C. L'air est aujourd'hui le fluide de transfert (HTF) qui permet d'envisager de faire fonctionner des solutions de stockage jusqu'à des températures de 800°C. Les sels fondus sont couramment utilisés comme moyens de stockage dans les centrales solaires et les huiles thermiques synthétiques sont mises à contribution comme HTF dans de très nombreuses installations qui atteignent des températures de 400°C. Aujourd'hui l'utilisation des cycles ORC pour une production d'électricité par la voie du solaire thermique permet d'envisager des installations fonctionnant à température modérée, de l'ordre de 200°C, tout en garantissant des rendements acceptables, ce qui implique de fait un très bon compromis technico-économique. Dans cette gamme de température l'huile végétale représente un candidat de choix comme HTF durable. Associée aux céramiques issues de déchets, mais aussi à des roches naturelles qui deviennent compatibles avec ces niveaux de température, l'huile végétale permet de combiner un coût de fonctionnement faible avec un bilan environnemental nécessairement favorable. Déterminer, sur la base de caractérisations physico-chimiques, de tests de vieillissement et de compatibilité (Thèse de J.F. Hoffmann), le potentiel réel des huiles végétales a constitué l'un des objectifs de recherche. Il s'inscrit en effet pleinement dans la volonté de mettre en place des solutions innovantes pour améliorer l'impact environnemental des centrales solaires. Sept huiles végétales : colza ; soja ; tournesol ; palme ; coprah ; coton ; jatropha ; représentant plus de 90% de la production mondiale aujourd'hui estimée à plus de 180 millions de tonnes ont été soumises à une série de tests et caractérisations à des températures allant jusqu'à 250°C. Ceci a permis de générer une banque de données jusqu'alors inexistante à ces niveaux de température : la conductivité thermique ; la chaleur spécifique (Figure. 3) ; la viscosité dynamique ; la masse volumique ; la stabilité thermique et l'évolution de la composition en acide gras avant et après vieillissement à 250 °C sur des périodes de plusieurs mois ; ont été systématiquement déterminés et traduit sous la forme de corrélations en fonction de la température. Sur l'ensemble de ces critères aucun point bloquant n'a été mis en évidence. Les huiles végétales et plus particulièrement l'huile de colza apparaissent aujourd'hui comme des HTF pertinents dans le cas de température de fonctionnement ne dépassant pas les 250°C. Au-delà de l'acquisition d'un ensemble de corrélations, ce travail a permis de dégager une relation entre la stabilité thermique -T3- (Figure 4) d'une huile et son indice d'acide, grandeur très facilement accessible qui peut être considérée comme un paramètre permettant de définir le renouvellement d'une partie de l'huile dans une installation en fonctionnement.

Les huiles végétales présentent une très bonne compatibilité physicochimique avec divers matériaux de stockage, qu'il s'agisse de roches naturelles ou de céramiques élaborées à partir de déchets. Ceci permet d'aboutir à un ensemble cohérent pour la définition d'un stockage thermocline sur lit de roche (DMT) regroupant avantage économique et compatibilité environnementale. Réalisé avec une seule cuve (ce qui lui permet d'être compétitif économiquement) ce stockage impose néanmoins une maîtrise stricte des échanges thermiques entre le fluide de transfert et le solide. Ceci afin de garantir en sortie de stockage un niveau de température qui soit compatible avec l'utilisation souhaitée (cycle ORC). Afin de disposer d'un outil de dimensionnement, un système thermocline d'une capacité de stockage de 10 kWh (Figure.5) a été conçu mis en service et testé.

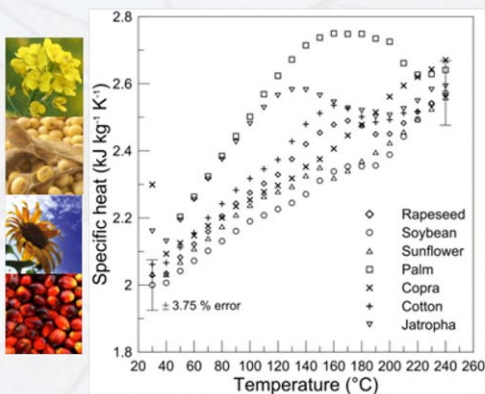


Figure 3 : Chaleurs spécifiques des huiles fonction de la température.

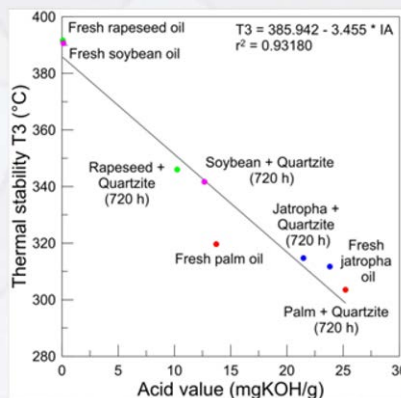


Figure 4 : Stabilité thermique des huiles en fonction de l'indice d'acide.

Cette installation permet d'effectuer des cycles de charges et de décharges sur des périodes allant de 1 à 5 heures. Conçu pour travailler dans une gamme allant de 150°C à 220°C, ce pilote a été expérimenté avec l'huile de colza comme fluide de transfert et le quartzite comme garnissage. Le pilote a permis de caractériser le fonctionnement thermique du réservoir pour une série de conditions opératoires qui se déclinent plus particulièrement en termes de tailles des particules du garnissage et de vitesse d'entrée du fluide. Cette dernière est le paramètre clé qui conditionne la taille de la zone thermocline, qui correspond à la zone de fort gradient de température. C'est en effet l'établissement d'un thermocline ou front de température à l'intérieur du réservoir (Figure. 6) qui garantit une température de sortie suffisamment haute et stable conduisant ainsi à un système de stockage efficace. Ceci n'est effectif que dans le cas de régimes fortement laminaires, pour des nombres de Reynolds de l'ordre de la dizaine correspondant à des vitesses de l'ordre du mm par seconde. Dans le meilleur des cas, pour ce démonstrateur on parvient à atteindre une efficacité de l'ordre de 70% correspondant à une hauteur de thermocline de 0.8m. 70% de la chaleur initialement stockée à 210°C est ainsi délivrée à une température supérieure à 200°C.

La compréhension d'un système thermique passe par l'expérimentation mais également par la modélisation. Dans le cas d'un réservoir travaillant selon le principe du thermocline, un formalisme 1D est suffisant pour rendre compte des profils de température dans le fluide selon le sens d'écoulement. Une discrétisation des particules solides n'est pas nécessaire sous réserve de respecter un nombre de Biot suffisamment faible. Un modèle 1D rendant compte de deux phases (liquide et solide) a été validé sur la base de comparaisons systématiques expérience/simulation portant sur des grandeurs locales (profils de température dans le réservoir, à la sortie de celui-ci), mais aussi sur l'efficacité thermique du stockage. La pertinence de cette modélisation a par ailleurs été confirmée via la comparaison avec des résultats issus des expérimentations à grande échelle menée au laboratoire Sandia et à la centrale solaire Solar One (USA).



Figure 5 : Démonstrateur (avant isolation). 10 kWh de stockage correspondant à 500 kg de quartzite, HTF = huile de Colza.

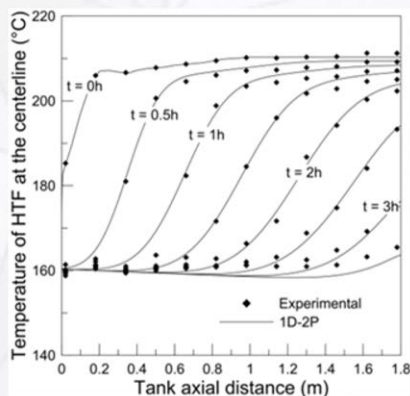


Figure 6 : Profils de températures axiales expérimentaux et simulés, phase de déstockage. Particules de 15mm de diamètre, débit = 20 10⁻³ kg/s.

L'ensemble de cette approche est actuellement étendue à d'autres couples HTF/solide avec comme objectif de disposer d'un panel de solutions maîtrisées qui permettront de proposer des stockages thermoclines adaptés sur l'ensemble de la gamme de température des CSP mais aussi aux ressources disponibles localement. Le latérite abondamment disponible dans le sol africain est ainsi étudié comme solide de stockage dans le cadre d'une coopération avec le 2iE (Thèse d' E. Kenda). Le granit très présent dans le sous-sol égyptien est testé dans le cadre du projet Européen SolarEuromed. (Thèse de N. Tamar). La compatibilité des céramiques issues de déchets avec les fluides de transfert « plus conventionnels » que sont les sels fondus et les huiles thermiques synthétiques est également caractérisée sur un banc d'essai dédié. Enfin, les travaux menés sur le stockage thermocline sont poursuivis avec l'intégration d'un réservoir au sein d'une boucle solaire complète installée à Odeillo dans le cadre de l'Equipex SOLSTICE (Thèse inter-équipe de T. Fasquelle).

1.3. Minimiser la consommation d'eau dans les centrales.

Les centrales électriques industrielles à champ de concentrateurs solaires (CSP) fonctionnent sur la base de cycles de Rankine. Elles bénéficient d'un retour d'expérience industriel de plus de 30 ans et sont depuis une dizaine d'années l'objet d'un fort déploiement mondial. Le système de refroidissement du condenseur du cycle thermodynamique est identifié depuis quelques années comme un verrou technologique majeur. Pour chaque MW électrique produit, de l'ordre de 2 MW thermiques doivent être évacués à 55°C dans l'environnement. Ces procédés étant destinés à être implantés en zones arides, cette température de condensation est souvent trop proche de la température ambiante. Actuellement, cette chaleur fatale est évacuée à l'aide soit d'une tour humide responsable d'une forte consommation d'eau (3.7 m³/MWh) ou soit d'aérothermes responsables d'une baisse de rendement du cycle et d'une forte consommation électrique. En zone aride, la ressource en eau est trop précieuse et peut présenter un conflit d'usage majeur alors que les aérothermes rendent le procédé tributaire de la température ambiante. Dans le cas des centrales fonctionnant à plus basse température avec des cycles organiques, le rendement est d'autant plus impacté par l'efficacité du refroidissement au niveau du condenseur. Le développement de systèmes de refroidissement sec performants s'avère donc primordial pour le déploiement de telles technologies dans les régions fortement ensoleillées. L'objectif est donc de concevoir et de valider un système innovant permettant d'évacuer la chaleur de condensation sans consommation d'eau, de sous refroidir le cycle en dessous de sa température sèche pour s'affranchir de la température ambiante et le cas échéant de produire de l'eau par condensation nocturne de l'humidité de l'air (Thèse d'H. Espargillière, projet ANR DryRSP). L'approche étudiée au sein du programme DryRSP consiste à exploiter le champ solaire de la centrale (qui ne représente pas moins de 50% de son investissement) en tant que macro-échangeur de chaleur. On bénéficie ainsi d'une surface d'échange considérable disponible le jour comme la nuit pour des échanges convectif (avec l'air ambiant) et radiatif (avec l'espace à 3 K via la fenêtre atmosphérique). Cette technologie a été brevetée par les deux partenaires CNRS et Exosun du programme ANR.

Bénéficiant des travaux historiques de Félix Trombe concernant le refroidissement radiatif des surfaces terrestres par rayonnement infra rouge dans la fenêtre atmosphérique 8-14 μm , les partenaires du projet ont tout d'abord caractérisé les surfaces de miroir tant traditionnelles qu'innovantes (Figure 7). Ces caractérisations sont réalisées sur des surfaces neuves mais aussi sur des surfaces soumises à des procédures de vieillissement accéléré. On démontre ainsi que les miroirs en verre traditionnels présentent déjà des performances adaptées et supérieures à celles des miroirs métalliques mais que les films réfléchissants présentent une émissivité élevée sur toute la bande spectrale concernée. Ces surfaces ainsi mises en œuvre, tant en vue de concentrer le rayonnement solaire, que de dissiper les chaleurs fatales du condenseur doivent être aussi associées à un échangeur de chaleur couplé au fluide caloporteur (Figure 8). Des circuits de fluide caloporteur innovants sont ainsi intégrés en face arrière des surfaces réfléchissantes conventionnelles. La maîtrise des transferts thermiques couplés nécessite l'optimisation des circuits afin de dissiper au mieux la chaleur sur l'ensemble des optiques. L'analyse thermodynamique et l'approche constructale s'avèrent pertinentes pour mener à bien cette optimisation. Il s'agit là d'un vaste champ d'étude qui reste encore à pleinement explorer. En découlent des optiques innovantes qui sont aussi testées dans différentes configurations météorologiques. On peut ainsi mieux justifier de l'intégration des nouveaux matériaux dans la conception des champs solaires pour CSP, intégration qui reste pour le moment plutôt lente.

Sur la base de la technologie de concentration type Fresnel linéaire, une comparaison est en cours entre la configuration la plus simple type tube-ailette et celle plus innovante intégrant un échangeur structuré type « roll bond ». Les expérimentations sont réalisées dans des conditions climatiques diverses (Perpignan, Ajaccio, Burkina-Faso) et selon des modes variés (dissipation thermique avec fluide circulant, sous refroidissement statique pour production d'eau). Les résultats obtenus, tant expérimentaux que simulés, démontrent que l'approche proposée permet effectivement de dissiper la chaleur de condensation du cycle sans consommation d'eau et sans impacter le rendement du procédé. Sur le site de Perpignan qui ne présente pas les conditions météorologiques optimales pour les échanges radiatifs, on obtient une puissance moyenne dissipée de l'ordre de 50 W/m² lors d'expérimentations nocturnes, avec des pics à 80-90 W/m² dans les conditions les plus favorables. Les estimations des besoins démontrent que la chaleur fatale à dissiper représente de l'ordre de 250 W/m², besoins souvent déjà couverts par les échanges convectifs. Le refroidissement radiatif peut donc arriver en complément et permettre un sous-refroidissement au bénéfice du rendement de cycle. Lorsque le concentrateur n'est pas alimenté par le

fluide de transfert venant du condenseur, la surface peut alors être sous-refroidie et si les conditions atmosphériques le permettent condenser l'humidité de l'air pour produire alors de l'eau douce. Cette dernière fonctionnalité, spécialité du laboratoire SPE, est actuellement étudiée expérimentalement sur le site de Vignola.

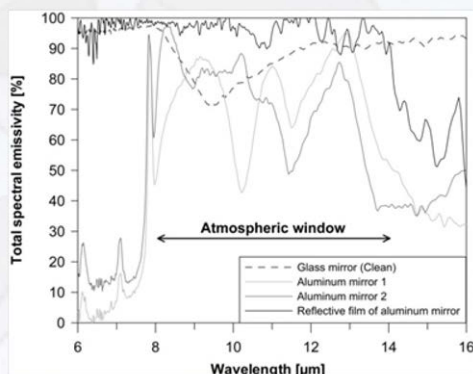


Figure 7 : Emissivité spectrale comparée des surfaces réfléchissantes conventionnelles et innovantes.

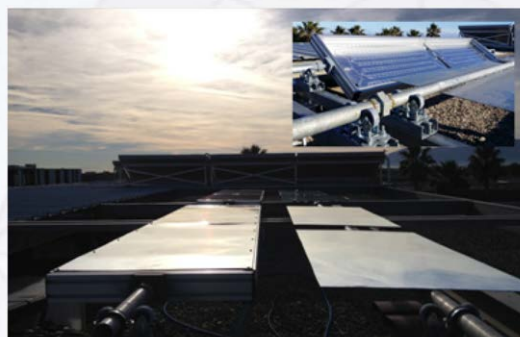


Figure 8 : Prototype expérimental de refroidissement radiatif intégrant en face arrière un échangeur de chaleur.

Si le froid est essentiellement produit la nuit par effet radiatif, il doit alors être stocké et utilisé en journée pour assurer la fonction de refroidissement souhaitée (ou pour condenser l'humidité et ainsi produire de l'eau douce). La gestion optimisée des déphasages entre les besoins et la production de froid renouvelable conduit alors à repenser l'intégration du stockage dans la centrale solaire. Dans ce cadre, le stockage par matériau à changement de phase peut constituer un atout intéressant du fait de la forte densité énergétique ainsi que de sa température autorégulée. Néanmoins, compte tenu des faibles valeurs de conductivité thermique de ces matériaux, de l'ordre de 0.24 W/(m K) , l'intensification des transferts par ailettes ou par ajout de matériaux conducteurs est un préalable nécessaire à la conception d'un réservoir. Des études d'optimisation sont actuellement menées au sein du programme DryRSP sur la base de l'analyse des irréversibilités au sein du matériau au cours des phases de stockage et déstockage en fonction de la forme géométrique des ailettes (Figure 9). Ces travaux complètent à une autre échelle les études précédentes menées sur les composites PCM/graphite.

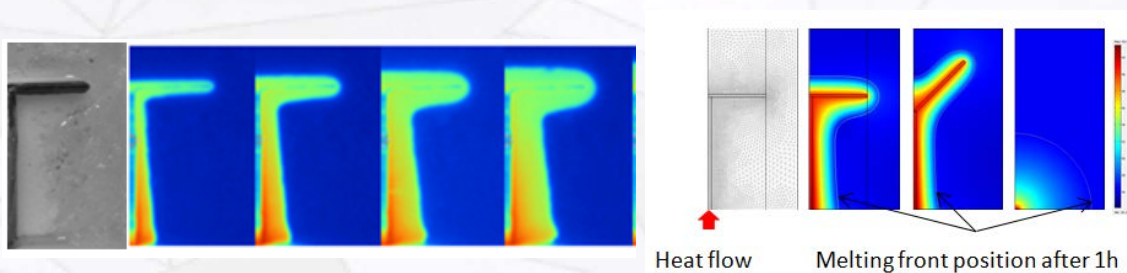


Figure 9 : a: Images IR de la fusion d'un composite dans le cas d'une ailette en forme de T (photographie de gauche).

b : Comparaison de simulation numériques de fusion de PCM dans le cas de différentes formes d'ailettes ou de composite graphite/PCM.

2. TRAITER L'EAU PAR OXYDATION AVANCEE

2.1. Oxydation par voie solaire de micro-polluants et d'agents pathogènes

La littérature scientifique est aujourd'hui très abondante sur le sujet du traitement de la pollution par oxydation avancée (AOP). Sensiblement moins importante pour les expériences menées en conditions d'irradiation solaire réelle, elle se raréfie véritablement sur le sujet des effluents complexes. Ceci est la conséquence des difficultés analytiques imposées par ce type d'expérimentations qui demandent in fine d'être capable d'assurer la détection de micropolluants présents dans des matrices complexes à des concentrations environnementales ; ce qui définit une thématique de recherche en tant que telle. Si la minéralisation des micro-polluants constitue le processus physico-chimique lié à l'oxydation avancée, la finalité de toute opération de dépollution et d'abaisser le niveau de toxicité de l'effluent grâce au traitement appliqué. Là aussi, compte tenu des niveaux de concentrations mis en jeu, les méthodes standardisées de mesure de toxicité (telle que Microtox) sont souvent très loin d'être adaptées et des techniques biologiques spécifiques permettant une mesure de l'activité ostrogénique, de la génotoxicité, sont les outils pertinents pour juger de l'efficacité du traitement. Assurer le suivi des différents micropolluants présents dans un effluent, être capable de quantifier un niveau de toxicité n'en reste pas moins un objectif qu'il est impératif de chercher à atteindre afin de pouvoir confronter les procédés d'oxydation avancée (solaires) aux applications pour lesquelles ils sont destinés à moyen terme. Cette démarche a donc été réalisée en procédant par étapes successives et par l'intermédiaire, lorsque nécessaire, de collaborations fortes avec des laboratoires tels que Hydroscience et l'Institut des Membranes qui disposent des compétences analytiques requises.

Une première étape a consisté à effectuer le suivi d'un perturbateur endocrinien spécifique, utilisé comme marqueur de pollution, le 17β œstradiol, au sein d'un effluent collecté à la sortie liquide d'une station d'épuration. Ces essais ont été réalisés pour la majeure partie en condition extérieure avec l'un des deux bancs d'essai solaire disponibles à PROMES. Ils ont également permis d'étendre le domaine d'expertise de l'équipe au-delà de la photocatalyse hétérogène solaire, aux procédés d'oxydation avancée en phase homogène de type photo-fenton (Thèse de M. Brienza). Les essais avec le peroxymonosulfate comme promoteur d'agent oxydant associé aux ions ferreux (Fe^{2+}) comme catalyseur ont été privilégiés. La génération de radicaux sulfates présente en effet l'avantage d'une sélectivité accrue (par rapport aux radicaux hydroxyles), l'utilisation de réactifs moins coûteux et dont la manutention est facilitée (réactif solide), ceci tout en conservant l'intérêt de l'oxydation en phase homogène qui permet d'obtenir des cinétiques de minéralisation élevées. Dans un deuxième temps des séries d'expérimentations en phase homogène et hétérogène ont été effectuées sur des mélanges de plusieurs polluants injectés par dopage au sein d'une solution. Qu'il s'agisse d'un « cocktail » de pesticides (Clothianidin + Mesotrione + Bifenthrin) ou de produits pharmaceutiques (Diclofenac + Carbamazépine + Sulfaméthazole) mélanges représentatifs d'un très large spectre de polluants, les AOP s'avèrent être un outil efficace pour leur minéralisation. C'est un travail à l'échelle du laboratoire sur une quinzaine de litre mais toujours en condition extérieure et effectué directement sur une eau prélevée en sortie de station qui a clôturé cette partie de notre activité. Sur plus de 60 micropolluants qui sont regroupés (Fig. 1) selon leur appartenance à une famille (antibiotique, antidépresseurs, anti-inflammatoire, produit hormonal, pesticides, ...) et initialement détectés dans l'effluent, une très grande majorité a soit totalement disparue, soit été fortement altérée après quelques heures sous irradiation solaire en présence d'oxydant.

Ce résultat démontre que le principe d'oxydation avancée appliqué à une matrice complexe, donc nécessairement chargée en divers produits organiques (30 mg/l), en bicarbonate et en nitrate, en ions de différentes formes (chlore, calcium, sodium et potassium)....., correspond à une réalité pour éradiquer de nombreux micropolluants présents à des concentrations très inférieures au $\mu g/l$. Cette suppression permet comme cela a été quantifié d'améliorer la compatibilité environnementale de l'effluent en abaissant par exemple son activité de perturbateur endocrinien. Au-delà de cette démonstration de principe l'objectif est à présent de qualifier la performance avec une installation de petite taille positionnée sur site sur une échelle de temps de fonctionnement de plusieurs mois.

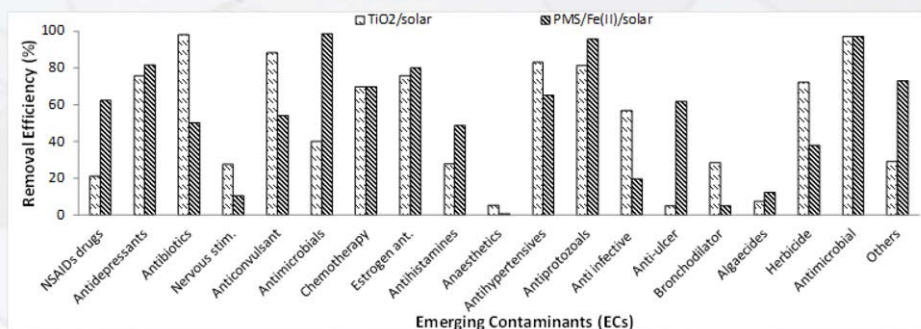


Figure 10 : Famille de contaminants émergents éliminés par le principe d'oxydation avancée par voie solaire (TiO₂-UV solaire ; PMS/Fe(II)/Solaire).

L'un des avantages des AOP est d'offrir l'opportunité de pouvoir à coût de fonctionnement quasi-nul, effectuer une opération simultanée de dépollution et de désinfection. Les aspects de désinfection ont été abordés dans le cadre de la thèse M. Kacem réalisée en étroite collaboration avec le Laboratoire de Biologie Environnementale (LBE) de l'INRA-Narbonne. Parmi les quatre espèces qui font aujourd'hui l'objet d'une réglementation pour la ré-utilisation des eaux usées en matière d'irrigation ou d'aspersion: les entérocoques fécaux ; les phages ARN F-spécifiques ; les spores de bactéries anaérobies sulfitoréductrices ; *Escherichia coli* ; seul le dernier pathogène a été utilisé pour effectuer des essais, ceci en prenant soin de travailler à partir d'une souche inoffensive. Les résultats obtenus dans ce domaine, qui constituent les premiers essais de désinfection menés au laboratoire, sont donc à considérer comme des résultats « préliminaires » qu'il conviendra de compléter le cas échéant par des campagnes à venir portant sur l'ensemble des pathogènes à maîtriser pour une ré-utilisation des eaux usées.

L'inactivation de *E. coli* a été abordée essentiellement du point de vue génie des réacteurs en proposant un mécanisme de dégradation qui repose sur le couplage du transfert des bactéries vers une interface avec le photocatalyseur et une attaque des membranes par les radicaux produits par le TiO₂ sous rayonnement UV (artificiel ou solaire). Le modèle proposé s'appuie ainsi sur la mise en équation : (i) d'un phénomène d'adhésion, notamment validé par des clichés issus d'observation au microscope environnemental (Figure 11) ; (ii) l'écriture d'un mécanisme d'inactivation qui se déroule simultanément dans la phase liquide au voisinage immédiat du catalyseur et sur les bactéries en adhésion avec les particules de TiO₂. Cette écriture a permis de rendre compte des vitesses d'inactivation (Figure 12) pour des rapports de forme variables bactéries/particules de catalyseur et pour un large panel de conditions opératoires en terme de population initiale de bactéries ou d'intensité de flux d'irradiation.

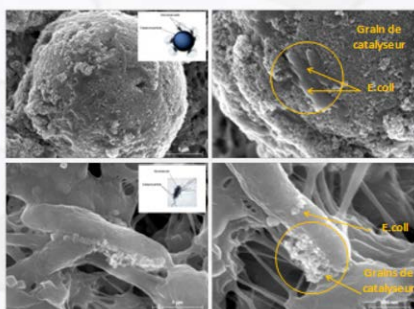


Figure 11 : Exemple d'adhésion de *E. coli* dans le cas d'un catalyseur de taille supérieure ou inférieure.

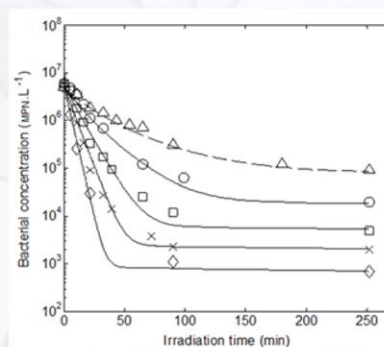


Figure 12 : Profils de concentration de *E. coli* expérimentaux et simulés. Suspension de Degussa P25 sous différentes intensités UV (0 à 35 W/m²).

L'efficacité d'une opération de désinfection est souvent évaluée via l'utilisation des techniques de culture. Cependant, les cellules soumises à un environnement stressant sont parfois susceptibles de perdre temporairement leur faculté de croissance, on parle alors de bactéries viables mais non cultivables (VBNC). Afin d'éviter tout phénomène de persistance, il est donc essentiel de pouvoir qualifier précisément le résultat des attaques radicalaires. Ceci a été possible grâce à l'utilisation combinée des méthodes de culture et des méthodes biologiques de quantification de l'ADN : q-PCR et q-PCR associée avec le monazide de propidium. Ce panel de caractérisation a ainsi permis de proposer une approche originale qui intéresse le génie des procédés et la biologie et qui met en évidence des vitesses différentes pour l'inactivation des bactéries (non culturabilité), l'altération irréversible des membranes des bactéries et la destruction de l'ADN correspondant à la destruction de nucléotides.

2.2. Filière durable de production d'eau potable

Les procédés d'oxydation avancés (AOP) par voie solaire permettent d'envisager le traitement d'un grand nombre de pollution. Très séduisant dans leur principe car parfaitement en accord avec le principe de développement durable, leur dissémination est néanmoins de fait limitée par des capacités de traitement qui restent très modestes. Ces éco-procédés extrêmement vertueux du point environnemental mais aussi économique sont ainsi aujourd'hui uniquement envisagées dans le cas d'applications de niches qui engendrent de faibles volumes à traiter. Ceci est compatible avec une dissémination dans les pays du sud, à fort ensoleillement, ou le réseau électrique est parfois défaillant et qui demande des procédés de traitement simples, robustes avec des coûts de fonctionnement les plus faibles possibles. Mais ceci est très pénalisant si l'on souhaite répondre à moyen ou long terme au problème aujourd'hui reconnu comme réel (et souligné par une série de directives cadres européennes) des rejets de micropolluants en sortie de station d'épuration. Par ailleurs à l'exception de l'ozonation qui ne peut être activée par voie solaire et nécessite une consommation d'électricité pour sa production, aucun AOP n'est aujourd'hui agréé en Europe pour la production d'eau potable. Pour l'ensemble de ces raisons il est tout à fait souhaitable d'étudier l'intérêt d'une hybridation des AOPs avec des procédés aujourd'hui largement reconnus et utilisés dans la filière globale de traitement de l'eau. Ceci afin de surmonter les difficultés précédemment évoquées tout en conservant les avantages environnementaux liés aux AOP activés par voie solaire.

Dans cet esprit le couplage d'un traitement de type oxydation avancée avec l'adsorption constitue une voie privilégiée. Ceci permet d'associer très efficacement les fortes capacités de séparation de polluants (mais aussi d'agents pathogènes) sur colonne d'adsorbant à un traitement différé dans le temps et dissocié dans l'espace de la pollution au cours de périodes plus longues par photocatalyse solaire. C'est cette option qui a été étudiée dans le cadre d'une collaboration avec la société Véolia (Thèse Cifre de M. Miguet) avec pour objectif à moyen terme de proposer une filière durable de production d'eau potable. Appliqué au cas très concret d'une production d'eau potable à partir d'une nappe phréatique polluée au perchloroéthylène (PCE), ce procédé se décline selon trois étapes distinctes : Adsorption/séparation du polluant sur colonne de charbon actif ; régénération thermique de l'adsorbant à partir d'énergie solaire ; minéralisation des condensats issus de la régénération par photocatalyse solaire. La première étape a fait l'objet d'un développement complet. Les résultats obtenus en laboratoire : mesures d'isothermes d'adsorption sur un banc dédié adapté aux composés volatils ; essai sur colonnes avec détermination des courbes de percée ; ont permis de mettre en place une modélisation du phénomène de sorption en régime dynamique (Figure. 13a). Ce modèle a été validé par un pilote pré-industriel (capacité de traitement de 1 m³/h) installé sur site et fonctionnant en conditions réelles (Figure. 13b). L'installation à échelle 1 pour le traitement d'un débit de 100 m³/h est actuellement en cours de réalisation sur le site de production.

La régénération thermique par voie solaire (Figure. 13c) qui peut s'effectuer avec un système de concentration de type cylindro-parabolique compte tenu des niveaux de température nécessaire, permet d'éviter le remplacement de l'adsorbant une fois celui-ci saturé. Bien qu'imparfaite, plus de 60% de la capacité initiale est préservée après cinq cycles de régénération (Figure. 13c) ce qui démontre le potentiel de ce mode de régénération dans le cas des composés volatils. Enfin la minéralisation du condensat par AOP solaire, étape ultime de la filière testée a été démontrée à l'échelle laboratoire. Grâce à l'opération de concentration du perchloroéthylène, une surface de réacteur de un mètre carré irradiée sur une durée de un à deux mois d'été est suffisante pour détruire la totalité de la quantité de polluant piégée au cours de trois mois de fonctionnement de la colonne pré-industrielle. L'enchaînement des trois phases, permet d'aboutir à la destruction du polluant avec un bilan environnemental extrêmement favorable.

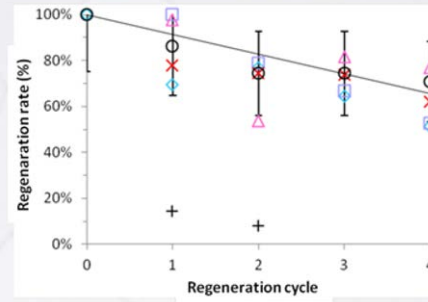
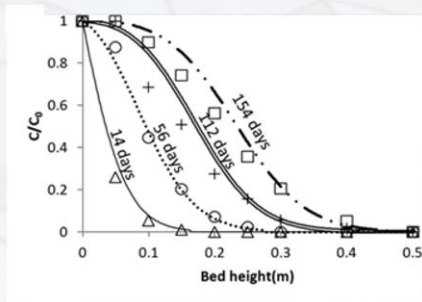


Figure 13a : Profils de concentration expérimentaux et simulés du PCE. Colonne de laboratoire ($v=2$ m/h).

Figure 13b : Pilote pré-industriel.

Figure 13c : Régénération pour T_{reg} variant 130 à 400°C. (+) = régénération à 25°C.

L'association oxydation-sorption peut également être abordée à l'échelle de la particule d'adsorbant. Ceci suppose de développer des méthodes d'élaboration de composites AC/TiO₂ efficaces qui permettent de conserver le pouvoir adsorbant du charbon actif et la photo-activité du catalyseur. Ce type de matériau présente la double fonctionnalité oxydation-sorption (Figure. 14a). Il permet d'envisager à terme un processus de régénération in situ. Il permet également sous réserve de respecter des critères de proportion et de tailles respectives des deux entités d'envisager une amélioration des vitesses de minéralisation grâce à la concentration naturelle du polluant au voisinage du photocatalyseur. Une première série de composites testés est issue de la collaboration avec un laboratoire marocain de l'Université Caddi Ayad, le LCMN et le Cirimat de Toulouse (Prog. Toubkal) : ces nano-composites sont synthétisés par voie sèche via l'association d'argiles naturelle (développant des propriétés d'adsorbant) au sulfate de titane utilisé comme précurseur moléculaire de TiO₂ (obtenu après activation sous air à 600°C). Une seconde série de composites a été synthétisée dans le cadre d'un doctorat effectué en co-tutelle avec le 2iE du Burkina Fasso (C. Telegang). Dans ce dernier cas l'adsorbant est élaboré préalablement selon des voies d'activation classiques avec la volonté de travailler à partir de biomasses disponibles localement (bois d'eucalyptus ou de karité), puis il est associé par *coating* avec un sol de titane disponible commercialement. Dans les deux cas on obtient des matériaux caractéristiques de l'intérêt de cette association qui assure une véritable modularité des propriétés possibles à obtenir. Le photocatalyseur supporté sur argile rejoint les vitesses de traitement obtenus avec le Degussa P25 considéré comme référence en catalyse hétérogène alors que le second matériau permet de développer les propriétés adsorbantes classiques des charbons actifs tout en présentant une fonctionnalité de minéralisation du polluant (Figure. 14b).

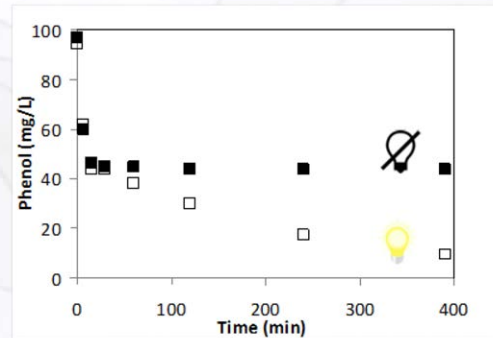
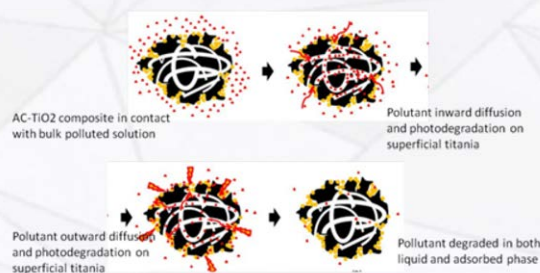


Figure 14a : Schéma « réactionnel » de disparition du polluant de la phase liquide en présence du composite.

Figure 14 b : Concentration en phénol d'une solution au contact d'un composite AC/TiO₂ 48% avec et sans UV.

Le principe de la valeur ajoutée du couplage AOP solaire à un procédé bien établi dans le domaine du traitement de l'eau a été également exploré dans le cas de la séparation sur membrane. Dans le cadre du financement « Chercheur d'Avenir » de la région Languedoc Roussillon, les Laboratoires PROMES et l'Institut Européens des membranes collaborent pour évaluer l'intérêt d'une hybridation AOP solaire/procédé membranaire. Appliquer aux effluents en sortie de STEP qui contiennent de nombreux μ -polluants sous forme de traces, le procédé membranaire assure la séparation de ceux-ci et offre la possibilité de les stocker sous forme concentrée en phase liquide ; ce stockage permet de lisser les flux entrants à traiter. La deuxième étape est constituée par le traitement de ces effluents très fortement concentrées en polluants dits bio-récalcitrants qui n'ont pu de fait être traités par un procédé biologique classique. Nous montrons que cette hybridation assure une minéralisation des polluants organiques diminuant fortement leur résistance aux attaques biologiques. Après

traitement l'effluent peut potentiellement être rejeté dans l'environnement ou renvoyé en tête de STEP pour que la filière biologique joue pleinement son rôle. A terme, il s'agit de pouvoir proposer une filière globale zéro rejet.

2.3. Matériaux pour photo-activation dans le domaine du visible

Notre activité de recherche est construite autour de l'utilisation de la ressource solaire qui implique une gestion de la discontinuité mais également de la faible disponibilité du rayonnement dans le domaine UV. Cette part de rayonnement disponible, soit une densité de flux maximale de $50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ lors de belles journées d'ensoleillement, ne représente que 5 - 7% de la part globale contre 50 % par exemple pour le domaine visible. Les performances photocatalytiques des semi-conducteurs actuellement disponibles industriellement ou élaborés en laboratoire sont insuffisantes et rendent quasi rédhibitoire tout développement à grande échelle du concept de traitement par photocatalyse. L'origine de ces faibles performances se trouve dans le principe même du processus de photo-excitation qui se déroule en trois étapes clefs. Une première étape de photo-excitation consiste en l'absorption de photon par un semi-conducteur qui a lieu quand le contenu énergétique des photons est suffisant pour exciter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction en créant une paire électron/trou. Lors de la deuxième étape de ce processus, cette paire de charges a la possibilité de migrer en surface ou de se recombiner selon plusieurs processus. La dernière étape est la réaction d'oxydation réduction en surface du catalyseur. Actuellement, notre travail s'inscrit au niveau des deux premières étapes, principalement à l'origine des faibles rendements des catalyseurs et qui font l'objet de nombreuses études. L'efficacité des catalyseurs peut être définie par le rendement qui informe sur le nombre de charges effectivement disponibles pour produire des radicaux selon le nombre de charges initialement photo-générées. Pour comprendre les mécanismes mis en jeu, il faut être capable d'une part, -de décrire le transfert de rayonnement et les interactions onde-matière ayant lieu dans le milieu poly-phasique que constitue le milieu réactionnel (eau-catalyseur), mais -également les processus de photo-excitation et de migration de charges pour initier les réactions redox.

La compréhension des transferts de rayonnement dans le milieu réactionnel est abordée de manière expérimentale et théorique. Des mesures optiques sur des médias fortement diffusants tels que les suspensions de catalyseur, les mousses revêtues de catalyseur, les fibres... sont réalisées à l'aide d'un banc constitué d'un simulateur solaire émettant une source collimatée du spectre solaire, d'un spectrophotomètre couplée à une sphère intégrante. L'objectif est de quantifier expérimentalement les propriétés optiques effectives du milieu que sont l'absorption, la transmission et la réflectivité de manière à décrire le transfert de rayonnement ayant lieu dans le milieu réactionnel. Ces résultats expérimentaux sont confrontés au travers d'une collaboration avec l'équipe TRECS au modèle radiatif développé par C. Caillot. Il s'agit d'identifier les propriétés optiques caractéristiques des différents médias et de modéliser la distribution du rayonnement. Cette approche rend possible l'évaluation du rendement optique du catalyseur. Il correspond au nombre de photons interagissant avec le catalyseur de manière efficace et donc effectivement disponibles pour photo-exciter le catalyseur en libérant des paires électrons/trous.

Pour intensifier les performances du procédé solaire, il est essentiel d'améliorer de manière significative le rendement du catalyseur fortement limité par les processus de recombinaison. Dans la littérature scientifique les voies proposées consistent à augmenter le nombre de photons effectifs en élargissant la bande spectrale au domaine du visible. Pour aborder cette thématique, nous collaborons avec différents partenaires (LGC, CIRIMAT), et en particulier avec l'équipe PPCM du laboratoire PROMES, qui maîtrise les modes de synthèse des nanocatalyseurs et les outils de caractérisation associés. Notre démarche vise à mettre en œuvre des catalyseurs et à évaluer leurs rendements sous différentes conditions d'irradiations à savoir rayonnement uniquement UV, visible ou solaire en vue de discriminer les domaines de fonctionnement et de proposer des pistes d'élaboration. Cette collaboration s'appuie sur la co-direction de la thèse d'Aurélie Rosset (Labex SOLSTICE) qui se déroule en deux parties – un premier volet qui consiste à maîtriser la synthèse de nanoparticules photocatalytiques en définissant les conditions de d'élaboration optimale et – un deuxième volet qui correspond à une quantification expérimentale des efficacités photocatalytiques de catalyseurs. La méthode d'élaboration de nanocatalyseur d'oxyde de Zinc, choisi comme catalyseur de référence, est basée sur une mise en œuvre sol-gel. Le sol est séché en conditions super critique et calciné pour activer le catalyseur. Les propriétés de structure (MEB, RX) et optique (réflectivité) sont caractérisées de manière à répondre au standard d'élaboration. Le focus est mis sur la taille et la cristallinité des nanoparticules qui constituent le catalyseur (Figure 15a, 15b).

Pour agir sur le rendement, des alliages catalyseur/dopant ont été synthétisés en faisant varier les conditions de synthèse (température, type de précurseur, ratio solvant/précurseur) et le dopage (type et composition en dopant). Au regard de ce qui est fait dans la bibliographie, un très large spectre de dopant et de composition ont été testés. Par exemple, des tests ont été réalisés sur une série de dopants appartenant aux différentes familles (alcalins, alcalino terreux, métaux, métaux de transition, organique...) et une étude plus poussée a été effectuée sur le $\text{Zn}_{1-x}\text{OCa}_x$ obtenu à partir de différents précurseurs et pour des compositions (x) allant de 0.01 à 0.2.

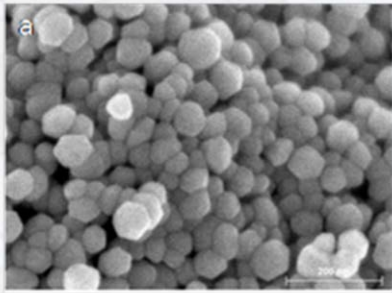


Figure 15a : Photographie MEB de $Zn_{0.9}Ca_{0.1}O$ calciné à $573^{\circ}K$.

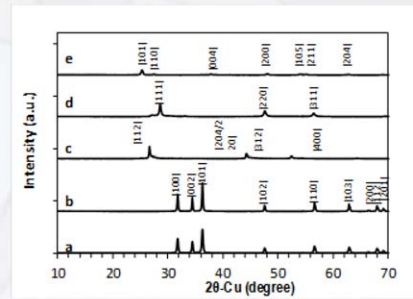


Figure 15b : DRX de nanoparticules de catalyseur élaborées par méthode sol-gel et calcination à $573^{\circ}K$: (a) $Zn_{0.95}Ca_{0.05}O$, (b) $Zn_{0.99}Ca_{0.01}O$ (c) $CuInSe_2$, (d) ZnS et (e) P25.

Pour répondre à une problématique forte liée à la diversité des méthodes d'élaboration, des conditions de synthèse, de la nature des catalyseurs et de leur dopant, notre démarche a consisté à mettre en œuvre un très large panel de catalyseur, représentatif de ceux étudiés, sur la base d'une méthode de synthèse unique. Pour réaliser une étude comparative, l'efficacité des nanocatalyseurs synthétisés a été établie par des mesures expérimentales réalisées sous conditions d'irradiations parfaitement maîtrisées (Figure 16). L'efficacité est déduite de cinétiques de minéralisation modélisées de manière à extraire une constante cinétique exprimant la variation de la quantité de molécules photo-dégradées par rapport au nombre de photons absorbés efficacement. Ces résultats montrent que les efficacités des catalyseurs sont faibles (Figure 17). Il ressort principalement que les photons absorbés sont d'autant moins efficaces que leur contenu énergétique est faible du fait que la structure des catalyseurs capables de les absorber (faible gap énergétique) facilite le processus de recombinaison.

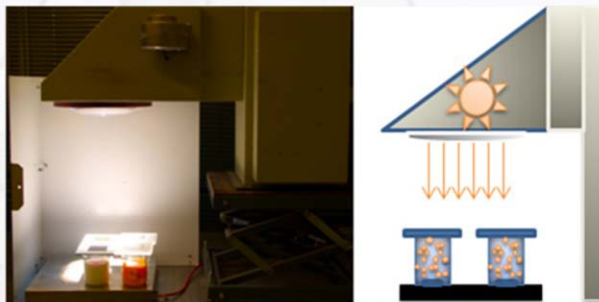


Figure 13 : Mesures de vitesses de minéralisation avec un simulateur solaire associé à différents types de filtres optiques.

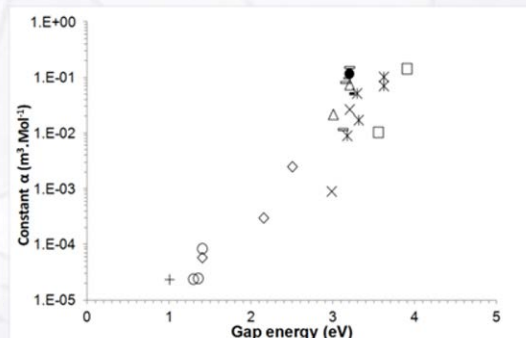


Figure 14 : Variation de la constante (α) en fonction du gap énergétique dans le cas des : (□) Oxydes, (◇) sulfures, (Δ) Alliages ZnO, (○) Disulfures, (+) Sélénide, (X).

Pour conclure, notre approche vise à moyen terme à établir une corrélation entre les propriétés de catalyseurs et leur rendement. Nos résultats montrent l'importance des conditions de synthèse. Ils mettent principalement l'accent sur le lien entre le rendement du catalyseur et son domaine spectral de fonctionnement : les photons faiblement énergétiquement sont peu efficaces. Sur le domaine du visible, améliorer le rendement de ces catalyseurs intensifierait les performances du procédé solaire de manière très significative. Limiter les processus de recombinaison pour produire un plus grand nombre de radicaux pour un nombre de photons donné, est le verrou à lever.