



HAL
open science

Elaboration de photocatalyseurs à base d'argile pour la décontamination des polluants organiques en solution aqueuse

Amina Bakhtiar

► **To cite this version:**

Amina Bakhtiar. Elaboration de photocatalyseurs à base d'argile pour la décontamination des polluants organiques en solution aqueuse. Catalyse. Université de Lille; Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed-Boudiaf (Algérie), 2022. Français. NNT : 2022ULILR054 . tel-04056969

HAL Id: tel-04056969

<https://theses.hal.science/tel-04056969v1>

Submitted on 3 Apr 2023

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 EN COTUTELLE ENTRE L'UNIVERSITÉ DE LILLE ET L'UNIVERSITÉ USTO MB

Présentée et soutenue publiquement en vue de l'obtention du titre de docteur
dans la spécialité Chimie des matériaux

par

Amina BAKHTIAR

**ÉLABORATION DE PHOTOCATALYSEURS À BASE D'ARGILE POUR
LA DÉCONTAMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES
EN SOLUTION AQUEUSE**

Soutenue le 12/12/2022 devant la commission d'examen

JURY

DUMON Michel	Professeur, Univ. de Bordeaux	Rapporteur
BENHAMOU Abdellah	Professeur, USTO-MB	Rapporteur
LECLERCQ Laurent	Directeur de recherche CNRS, Univ. de Montpellier	Examineur
HADJEL Mohamed	Professeur, USTO-MB	Examineur, Président du jury
BOUBERKA Zohra	Professeure, USTO-MB	Co-directrice de thèse
MASCHKE Ulrich	Directeur de recherche CNRS, Université de Lille	Directeur de thèse

Remerciements

Le chemin jusqu'à la rédaction de ce manuscrit fut long et semé d'embûches. J'ai heureusement pu compter sur des soutiens solides tout au long de ma thèse. Je tiens donc à remercier chaleureusement l'ensemble des personnes qui ont pu m'aider à aller jusqu'au bout, que ce soit par une aide scientifique ou morale.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre l'université des Sciences et Technologie Mohamed Boudiaf -Oran (USTO MB) et l'université de Lille, et dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement (LPCMCE-Algérie) et le Laboratoire Unité Matériaux Et Transformation (UMET- France).

Je voudrais tout d'abord remercier particulièrement mes deux directeurs de thèse **Mme. Zohra BOUBERKA**, Professeur à l'USTO MB et **Mr. Ulrich MASCHKE**, directeur de recherches HDR à l'U. Lille, pour m'avoir accueilli dans ces laboratoires, donné l'opportunité de réaliser cette thèse et qui ont su me guider tout au long de ces trois années notamment grâce à des qualités humaines exceptionnelles.

Je voudrais ensuite remercier Mr. Pascal ROUSSEL, Mr. Christophe VOLKRINGER, Mr. Ahmed ADDAD, Mr. Baghdad Ouddane et Mr. Christel Pierlot pour leur aide scientifique et par rapport aux commentaires constructifs qui m'ont été adressés.

Je remercie Mr. Mohamed HADJAL Professeur à l'USTO, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de thèse.

Mes plus vifs remerciements vont à Mr. Abdallah BEN HAMOU Professeur à l'USTO, Mr. LECLERCQ Laurent Professeur à l'université de Montpellier, et Mr. DUMON Michel Professeur à l'université de Bordeaux qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail et se plonger dans mon univers scientifique.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement (LPCMCE) d'Oran ainsi que tous les membres de l'Unité Matériaux Et Environnementale (UMET) de Lille, avec qui j'ai eu mes premiers pas vers la recherche scientifique..

Je ne pourrai oublier de remercier mes chères amies et collègues : Lamia BENZELMAT, Hana BOUGHRARA, Amine BENBEKDA, Zohra TAIBI, Hanen OUMEDDOUR, BENTALEB Kahina et Nesrine TOUAA pour leurs soutiens pendant la réalisation de ce travail et leur bonne humeur au quotidien qui ont grandement facilité mon intégration et rendu ces années inoubliables.

Mes derniers remerciements vont aux personnes sans lesquelles je n'aurais pas pu dépasser les obstacles de la vie : à ma famille en particulier mes parents qui m'ont toujours soutenu malgré la distance et qui m'ont toujours encouragé à aller décrocher ce Doctorat. Mes sœurs Nada et Sabrine je vous adore et merci d'avoir été là pour moi.

Enfin, je dédie cette thèse à mon petit prince Abdeslem et ma petite princesse Nihel, qui étaient toujours ma force motrice et dont leur présence à mes côtés est désormais indispensable.

« Les petits rêves risquent de les abandonner avec le temps, alors, désignez un rêve immense pour ne pas perdre le chemin en avançant ... »

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : Etat de l'Art.....	7
1.1 Procèdes d'Oxydations Avancées (POAS) et leur classification	8
1.1.1 Les avantages et les limites des POAs	8
1.2 La photocatalyse hétérogène.....	9
1.2.1 Traitement des effluents par photocatalyse hétérogène.....	11
1.2.2 Activité photocatalytique : choix et mode d'action de TiO ₂	12
1.2.3 Mode d'action photocatalytique de TiO ₂	16
1.2.4 Effet de la phase allotropique de TiO ₂ sur l'activité photocatalytique	17
1.2.5 Effet de la cristallinité de TiO ₂	18
1.3 Voies de synthèse des nanoparticules.....	19
1.3.1 Les principaux procédés de synthèse	20
1.3.2 Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique (colloïdale)	21
1.4 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	24
1.4.1 Influence de la concentration en catalyseur.....	24
1.4.2 Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood.....	24
1.4.3 Influence du pH.....	26
1.4.4 Influence du flux lumineux.....	27
1.4.5 Influence de la structure cristalline	27
1.4.6 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules	28
1.4.7 Influence de la composition aqueuse.....	28
1.4.8 Influence de l'oxygène dissous	29
1.4.9 Influence de la température.....	29
1.5 Références bibliographiques.....	30
Chapitre II : Le dioxyde de titane supporté sur argile	33
2.1 Généralités sur les catalyseurs supportés.....	34
2.1.1 Support en silice.....	34
2.1.2 Membranes.....	35
2.1.3 Structure en maille	35
2.1.4 Autres matériaux minéraux.....	35
2.2 Les propriétés physico-chimiques des catalyseurs supportés de TiO ₂ /argile	37

SOMMAIRE

2.3	Aperçu sur les minéraux argileux.....	37
2.3.1	Définition.....	37
2.3.2	Classification des argiles	38
2.3.3	Propriétés des argiles	40
2.4	Argile intercalées.....	42
2.5	Les argiles modifiées.....	43
2.5.1	Introduction.....	43
2.5.2	La modification de la sépiolite : TiO ₂ /sépiolite	43
2.6	Les colorants organiques persistants	47
2.6.1	Historique des colorants	47
2.6.2	Classification des colorants	47
2.6.3	Les procédés d'élimination des colorants.....	54
2.7	Mécanisme et cinétique d'adsorption.....	55
2.7.1	Généralité.....	55
2.7.2	Facteurs influençant le processus d'adsorption	56
2.7.3	Mécanisme d'adsorption.....	57
2.7.4	Isothermes d'adsorption	57
2.7.5	Cinétiques d'adsorption.....	60
2.8	Références bibliographiques.....	62
Chapitre III : Matériaux et Techniques expérimentales		66
3.1	Matériaux	67
3.1.1	Réactifs utilisés	67
3.1.2	Protocole de l'élaboration du photocatalyseur.....	67
3.2	Méthodes d'analyses	70
3.2.1	Analyse par spectrophotométrie UV-visible.....	70
3.3	III.3. Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux	71
3.3.1	Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD – ATG)	71
3.3.2	Diffraction des rayons X.....	72
3.3.3	Microscopie Électronique à Balayage et à Transmission (MEB-MET).....	73
3.3.4	Le Potentiel Zêta	74
3.3.5	Adsorption physique sur le solide	74
3.3.6	Analyse chimique par ICP/AES.....	79
3.3.7	Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse	80

SOMMAIRE

3.4	La dégradation des polluants organiques par photocatalyse.....	81
3.4.1	Le dispositif expérimental	81
3.5	Références Bibliographiques.....	82
Chapitre IV : Résultats et discussions		83
4.1	Introduction.....	84
4.2	Caractérisation physicochimiques des matériaux	84
4.2.1	Capacité d'échange cationique (CEC)	84
4.2.2	Analyse thermogravimétrique.....	85
4.2.3	Analyse DRX	87
4.2.4	Analyse microscopique	91
4.2.5	Adsorption/désorption du N ₂	94
4.2.6	Analyse Quantitative par Spectroscopie d'Emission Atomique par Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES).....	96
4.2.7	Potentiel Zeta	97
4.3	L'efficacité photocatalytique des matériaux élaborés	98
4.3.1	Spectroscopie UV-Visible des photocatalyseurs	98
4.3.2	Etude de l'effet du pH sur l'adsorption de l'orange G sur les photocatalyseurs	100
4.3.3	Etude de l'effet de charge de la sépiolite en TiO ₂ sur la décoloration du bleu de méthylène.....	101
4.3.4	Etude de la décoloration de l'Orange G par photocatalyse hétérogène	102
4.3.5	Régénération de matériaux fonctionnels après adsorption de MB et après photodégradation de l'Orange G	109
4.4	Références bibliographiques.....	112
5	Conclusion générale et perspectives.....	114

INTRODUCTION GENERALE

Contexte de l'étude

Notre planète terre est connue par la richesse et la diversité des sources d'énergies. On peut distinguer deux types d'énergie selon leur abondance ; des énergies renouvelables comme l'énergie solaire, éolienne et l'énergie géothermique...etc., et des énergies non renouvelables qui peuvent être disponibles un peu partout dans le monde mais ne couvrent pas les besoins de l'homme d'une manière éternelle comme l'énergie de l'eau. Selon le Centre d'information sur l'eau (CIEAU), en 4,6 milliards d'années, il a été estimé que la quantité d'eau perdue correspond à une hauteur de trois mètres sur la totalité de la surface de la Terre. Le 6 août 2019, le think tank "World Resources Institute" a publié un rapport qui a déclenché l'alarme sur la consommation de la ressource en eau de la planète. Dix-sept pays se trouveraient en situation de "stress hydrique grave" c'est-à-dire qu'ils consommeraient presque toute l'eau dont ils disposent. Et pour cette raison on devra développer le savoir-faire pour une bonne gestion des ressources d'eaux. L'étude de la gestion de l'eau est une étape primordiale pour tous les secteurs d'activité qui la prélèvent ou bien qui la consomment. Il est important de distinguer entre les deux type d'exploitation de l'eau ; les prélèvements désignent la quantité d'eau prélevée dans le milieu naturel puis rejetée après utilisation (donc à nouveau disponible), tandis que la consommation correspond à une quantité d'eau prélevée, réellement consommée, absorbée. Qui ne peut être pas renvoyée directement dans la nature après usage [1].

Une gestion intelligente consiste à faire un plan d'exploitation de sorte que la quantité d'eau prélevée de l'environnement sera régénérable ; c'est-à-dire traiter les effluents pollués avant de les rejeter dans l'environnement. Ces effluents peuvent être réutilisés par prélèvement ou par consommation.

Dans le présent travail on visera une simulation d'un traitement de finition de l'effluent pollué par une matière organique persistante, non biodégradable.

On propose aux industriels qui rejettent leurs eaux usées dans le milieu naturel (rivières, lacs, fleuves) une solution pour contrôler leurs rejets. On appuie sur la nécessité d'installer une station d'épuration sur site à l'extrémité d'un réseau de collecte. Aussi ils doivent tenir en compte la possibilité de la mise en œuvre d'une installation de traitement complémentaire (traitement de finition) afin de respecter les normes de leurs rejets et participer à la préservation de l'environnement.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les molécules organiques peuvent être dégradées par plusieurs traitements complémentaires (traitements de finition):

- Un traitement physique : il s'agit d'un transfert de matière d'une matrice et la stocker dans une autre phase (à l'aide d'un adsorbant, une membrane...), le polluant nécessite un traitement ultérieur car il n'est pas encore dégradé.

-Le traitement biologique : La biodépollution ou bioremédiation est l'utilisation d'organismes vivants, et plus particulièrement de micro-organismes (champignons, bactéries), pour éliminer les polluants toxiques des différents milieux naturels. Il est nécessaire d'optimiser quelques facteurs dans le milieu pour une activité remarquable des micro-organismes, le degré de toxicité des polluants organique, une concentration élevée de polluant pourra affecter le rendement de la conversion des polluants, c'est pour cela, se procéder d'un traitement biologique pour la dépollution d'un effluent industriel n'est pas rentable. Un post-traitement est nécessaire afin de se débarrasser des boues biologiques résultantes en cas de choisir cette méthode de traitement.

Le traitement chimique :

Quand il s'agit des molécules non biodégradables (persistantes) ou la concentration de la pollution est élevée ou toxique, l'oxydation chimique est souvent appliquée. Les autres procédés tels que l'utilisation des microorganismes ne peuvent pas traiter ou transformer en produits non nocifs les molécules persistantes ou les solutions à haute concentration. La technique de l'oxydation chimique est basée sur l'activité des espèces à pouvoir oxydant très élevé comme l'O₃, H₂O₂, O₂, OH[°], ces espèces sont capables de réduire la dangerosité des polluants organiques ou carrément les minéraliser. Et pour en réaliser plusieurs choix de procédés sont possible tel que l'ozonation [2], UV/O₃ [3], UV/H₂O₂ [4], l'électro-fenton [5], les procédés plasma [6], et la photocatalyse [7].

La photocatalyse comme méthode intervenante dans le traitement complémentaire de l'effluent liquide, s'est avérée efficace, est largement appliquée pour la dégradation des contaminants organiques. Elle représente une alternative extrêmement prometteuse par rapport aux techniques de séparation/dégradation classiques. Le photocatalyseur le plus utilisé et le plus efficace est le dioxyde de titane. Dans une application réelle ; la réalisation d'un procédé de photocatalyse doit surmonter deux obstacles : la limite de l'absorbance de semi-conducteur dans le domaine ultra-violet (Absorbance de TiO₂ ≤380nm) et l'optimisation du cout technique, énergétique et économique de l'étape de la récupération des particules de TiO₂ après photocatalyse qui nécessite un poste traitement pour la filtration.

Afin de participer au développement de l'ingénierie environnementale, des matériaux ont été synthétisés au laboratoire pour la mise en œuvre d'un procédé de photocatalyse hétérogène. Cette élaboration est dans le cadre de l'application du principe de la chimie verte. Il s'agit de particules de TiO_2 synthétisées par une méthode facile et immobilisées sur un support poreux, naturel et abondant, afin de surmonter les deux défis de la photocatalyse hétérogène cités ci-dessus.

Enjeux et verrous scientifiques et techniques

L'arsenal de notre plan de recherche est conçu pour réaliser une sorte de simulation d'une réaction de photocatalyse hétérogène. Il s'agit d'améliorer les conditions opératoires d'un procédé de la photocatalyse en utilisant des nanoparticules de TiO_2 comme semi-conducteur supporté sur une argile pour la décontamination des polluants organiques model en solution aqueuse. Plusieurs enjeux scientifiques sont à confronter : (i) assurer une élaboration facile et pas couteuse des matériaux de TiO_2 /argile, (ii) faciliter la mise en œuvre du procédé photocatalytique, (iii) réaliser les expériences de l'adsorption et de la photocatalyse dans des conditions opératoires plus simples, (iv) réutilisation des matériaux élaborés pour plusieurs cycles d'adsorption et de photocatalyse.

Plusieurs verrous scientifiques devront être levés à partir de ce travail. On peut alors déjà citer :

- La maîtrise de la méthode sol-gel pour synthétiser des particules de TiO_2 à haute performance photocatalytique :
 - *le choix des produits de synthèse* : précurseur, solvant et le catalyseur adéquat, types de l'argile utilisé.
 - *le choix des paramètres de synthèses* : température de synthèse, temps de murissement, température de séchage, méthode de récupération du solide, programme thermique de calcination, méthode de stockage du matériau final.
- La mise au point des méthodes de caractérisation physico-chimiques et l'interprétation des résultats.
- La détermination de la cinétique d'adsorption et de la dégradation par photocatalyse d'un polluant model.
- L'évaluation de l'efficacité des matériaux synthétisés.
- Etude de la réutilisation des matériaux dans le procédé photocatalytique.

Présentation du travail réalisé

Trois parties principales composent ce manuscrit, une partie bibliographique, une partie expérimentale et une partie résultats et discussion, chacune se divisant en différents chapitres comme suit :

L'état de l'art du travail

Cette phase présente une étude bibliographique sur les termes-clés découlant de la stratégie de travail choisie le long de cette thèse. Elle contient trois chapitres : **le premier** décrit le phénomène de la photocatalyse hétérogène en utilisant le TiO_2 comme semi-conducteur, ses principes, les paramètres fondamentaux décrivent ce procédé et la problématique des procédés de photocatalyse utilisant le TiO_2 sous forme nanoparticules libres. **Le second** chapitre est une revue bibliographique sur les matériaux argileux, notamment la sépiolite. **Le troisième** chapitre entame les matériaux de TiO_2 supporté sur argile, pour étudier d'une manière comparative l'efficacité des propriétés d'adsorption et de photocatalyse. L'état de l'art sur l'élaboration d'un photocatalyseur de TiO_2 supporté sur sépiolite et son efficacité catalytique pour dégrader un polluant organique model est mis en évidence.

Partie expérimentale

Cette partie illustre tous le protocole expérimental et les techniques de caractérisation associées à ce travail de recherche. Dans un premier temps, la synthèse et les caractérisations des photocatalyseurs de dioxyde de titane à base de sépiolite ($\text{TiO}_2/\text{Sépiolite}$) est décrite avec détails. Le dispositif expérimental de la préparation de nanoparticules de $\text{TiO}_2/\text{sépiolite}$ par voie sol-gel. Ensuite, les principes des différents appareillages de caractérisations physico-chimiques utilisées sont présentés afin de rassembler le maximum possible d'informations liées aux propriétés structurales et morphologiques des photocatalyseurs élaborés.

Partie discussion des résultats

S'attèle à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes caractérisations structurales, physicochimiques, texturales et microstructurales, obtenus sur les différents matériaux photocatalyseurs TiO_2 supportés.

Partie d'évaluation des activités des matériaux synthétisés

Nous exposons d'abord les résultats d'évaluation du pouvoir adsorbant ainsi que les activités photocatalytiques des différents matériaux élaborés, vis-à-vis l'élimination des polluants réactifs model Bleu de méthylène (BM) pour les tests de l'adsorption et Orange G (OG) pour les tests de la photocatalyse. Ensuite, nous établissons une étude comparative des

INTRODUCTION GÉNÉRALE

performances d'activités entre les photocatalyseurs supportés sur sépiolite et la poudre commercialement disponible sous le nom de Degussa P25.

Une étude de régénération sera entamée par la suite, pour caractériser le matériau fonctionnel le plus performant en photodégradation.

Références bibliographiques

- [1]. Site WEB <https://www.cieau.com/le-metier-de-leau/ressource-en-eau-eau-potable-eaux-usees/comment-leau-est-elle-prelevee-et-utilisee-dans-le-monde/>
- [2]. J. Pablo Costales, M.M. Sein, W. Knolle, C.VonSonntag, T. C. Schmidt, Degradation of Ozone-Refractory Organic Phosphates in Wastewater by Ozone and Ozone/Hydrogen Peroxide (Peroxone): The Role of Ozone Consumption by Dissolved Organic Matter, *J. Environ. Sci. Technol.*, Vol.44, 8248–8253 (2010).
- [3]. J. Gong, Y. Liu, X. Sun, O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater, *J. Water Res*, Vol.42, 1238– 1244 (2008).
- [4]. O. Autin, J. Hart, P. Jarvis, J. MacAdam, S A. Parsons, B. Jefferson, The impact of background organic matter and alkalinity on the degradation of the pesticide metaldehyde by two advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/TiO₂, *J.Water Res*, 47 (2013)2041– 2049.
- [5]. S. M. Miron, J. Brendle, L. Josien, F. Fourcade, F. Rojas, A. Amrane, L. Limousy, Development of a new cathode for the electro-Fenton process combining carbon felt and iron-containing organiceinorganic hybrids, *J. C. R. Chim*, 22 (2019) 238– 249.
- [6]. Mika Sillanpaa, M. Ncibi, Anu Matilainen, Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review, *J. Environ. Manage.* 208 (2018) 56– 76.
- [7]. Y. Mokhbi, M.Korichi, H.M. Sidrouhou, K. Chaouche. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂, *J. Energy Procedia*, 50 (2014) 559 – 566.

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

1.1 Procédés d'Oxydations Avancées (POAS) et leur classification

L'effet des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que les législations sur la qualité de l'eau devenues de plus en plus strictes ces dernières années [1] ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement de l'eau telles que les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs).

Les POAs sont définis par Glaze et al. [2] comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques de traitements. Ces POAs sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant puissant, le radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$). Ce radical hydroxyle peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques [Tableau 1.1].

Tableau 1.1. Classification des procédés d'oxydation avancés

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / H_2O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV / H_2O_2)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV / O_3)
Radiolyse	UV / H_2O_2 / O_3
Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

1.1.1 Les avantages et les limites des POAs

- Les avantages :

1. Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses.
2. Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO_2 et H_2O .
3. Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération.
4. Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé.

- Les limites :

Les POAs sont très efficaces pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants. Ils sont complémentaires aux techniques habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon active ou osmose inverse. Cependant, dans le cas de fortes concentrations en carbone organique totale [3] ou dans le cas des rejets dont la demande chimique en oxygène est

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

supérieure à $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{DCO} > 5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) [4], il devient peu intéressant d'utiliser ces POAs. L'oxydation par voie humide, ou l'incinération de l'effluent pour une charge organique très importante, seront donc privilégiées.

1.2 La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse peut être définie comme étant un processus dans lequel un catalyseur (un semi-conducteur) est activé par l'absorption de photons (rayonnement lumineux) générant des agents oxydants capables de dégrader des molécules organiques [1]. Elle est dite hétérogène si le photocatalyseur est dans un état physique différent de celui des polluants, il ne doit être ni consommé ni altéré. D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement, il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur.

Bruner et al est le premier auteur qui a cité le terme photocatalyse dans un travail de recherche est publié dans un journal allemand qui porte sur la dégradation de l'acide oxalique sous illumination en présence de sels d'uranium [2]. En 1970 à l'Institut de Catalyse et à l'Université Claude Bernard en France (Lyon), le terme photocatalyse hétérogène apparut pour la première fois dans une revue internationale. Cette notion a fait l'objet de recherche de l'équipe de Teichner. Leurs premières publications ont porté sur la description de l'oxydation partielle des alcanes et des hydrocarbures oléfiniques, les réactions de la photo-induction de CO , SO_2 , et le NO en présence de TiO_2 et autres [3]. Les publications sur la photocatalyse hétérogène se multiplient et augmentent chaque année. Une extraction du nombre de publications dont le sujet contient le terme « heterogeneous photocatalysis » sur 5670 et 18933 enregistrements (entre 1991-octobre 2020) depuis la base de données bibliographiques ISI Web Of Knowledge, nous permet d'apprécier cette multiplication des travaux dans ce domaine depuis les vingt dernières années. (Figure 1.1).

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

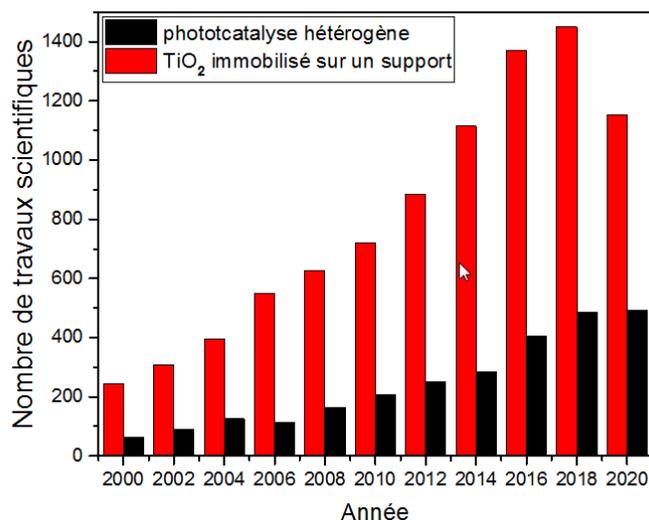


Figure 1.1. Évolution du nombre de travaux scientifiques dont le sujet comporte les termes « heterogeneous photocatalysis » et « supported TiO₂ » (au 14 octobre 2020 - ISI Web of Knowledge).

La photocatalyse hétérogène peut simultanément être efficace en chimie verte [4], produits de la chimie fine et des procédés d'oxydation émergents [5]. La photocatalyse peut s'appliquer en solution ou en phase gazeuse en utilisant le catalyseur sous forme des particules en suspension ou supporté. Des configurations de réacteur contenant des particules en suspension (type slurry) ont été proposées comme les plus efficaces par rapport aux catalyseurs immobilisés sur des supports solides [6]. La taille des particules influence deux caractéristiques importantes du photocatalyseur : sa surface spécifique et sa dispersion en solution. Diminuer la taille des particules augmente la surface de contact et améliore la dispersion de la poudre en solution, favorisant ainsi les interactions photons/catalyseur/polluant [7], [8], [9]. Cependant, l'emploi de poudres dispersées en solution présente un inconvénient majeur : une fois la solution dépolluée, le catalyseur doit en être éliminé par filtration. Cette opération augmente la durée globale du traitement et le coût de l'installation. Pour éviter ce problème, la recherche s'est orientée vers des systèmes à catalyseur supporté. L'immobilisation du photocatalyseur sur un support inerte présente de nombreux avantages. Elle rend flexible le transport et la recharge du photocatalyseur (sous forme de filtre, par exemple), permet un flux continu des polluants, ne nécessite pas de système de filtration, et peut être utilisé pour des applications à petite et moyenne échelle, comme les purificateurs d'air en milieu domestique, en voiture, en bus ou dans le train, et facilite aussi la purification des effluents liquides.

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

1.2.1 Traitement des effluents par photocatalyse hétérogène

Principe et mécanisme

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur.
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur.
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée.
4. Désorption des produits.
5. Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. Quand un catalyseur semi-conducteur (SC) de type oxyde (TiO_2 , ZnO) ou chalcogénure (CdS , ZnS) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création, dans la masse du solide, de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence (Figure 1.2.a et b) [10]. Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque adsorbat, un transfert d'électron a lieu vers les molécules de caractère accepteur (A), tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur (D).

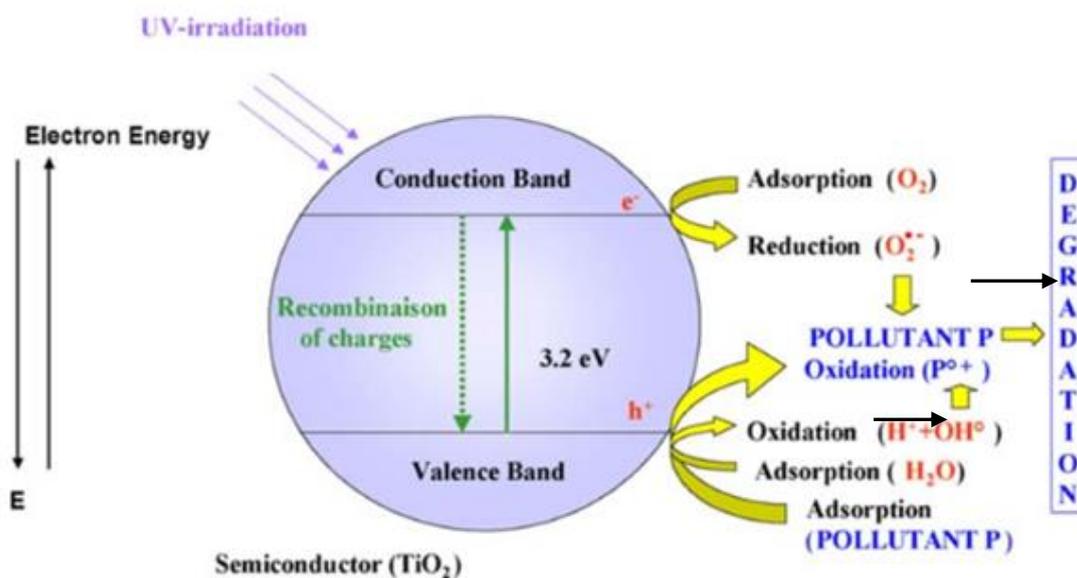


Figure 1.2.a. Représentation synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 [10].

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

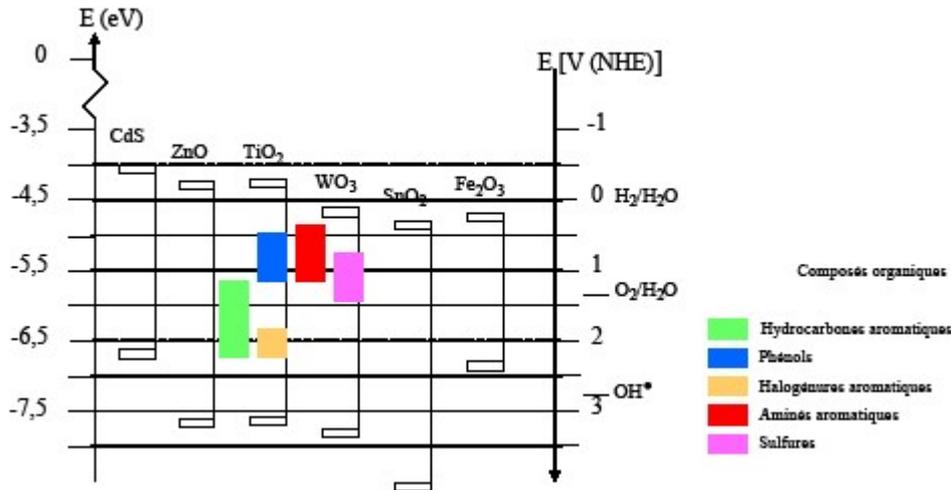


Figure 1.2.b. Position des bandes de valence et de conduction pour de nombreux semi-conducteurs, à pH = 0 sans illumination.

Chaque ion formé réagit pour donner les produits intermédiaires et les produits terminaux.

D'après les équations (1.1-3), l'excitation photonique du catalyseur apparaît comme l'étape initiale de l'activation du système catalytique total. Le photon efficace doit être considéré comme un réactif et le flux photonique comme une phase particulière, «la phase électromagnétique». L'énergie photonique est adaptée à l'absorption de photons par le catalyseur et non par les réactifs. L'activation du processus passe par l'excitation du catalyseur solide non par celle des réactifs : il n'y a pas de processus photochimique dans la phase adsorbée, mais uniquement un régime de photocatalyse hétérogène [10].



1.2.2 Activité photocatalytique : choix et mode d'action de TiO_2

a. Choix de TiO_2

Le procédé de photocatalyse à base de semi-conducteurs, utilisé pour la purification de l'air et de l'eau, s'est surtout développé autour du dioxyde de titane grâce aux avantages considérables que présente ce composé [29] :

- a. Il est stable, peu onéreux, non toxique (sous forme de nanoparticules il est classé comme matière CMR (catégorie 2B) susceptible à provoquer le cancer du poumon).
- b. C'est le photocatalyseur le plus efficace.

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

c. Il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants d'intérieur à température ambiante.

d. L'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire.

b. Caractéristiques de TiO₂

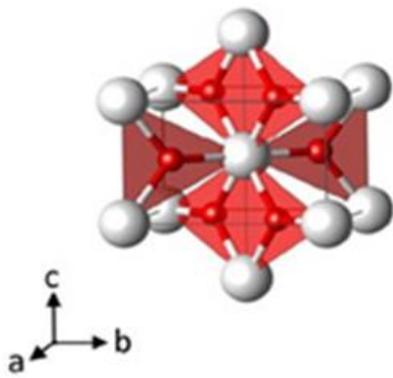
Le TiO₂ existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze (TiO₂-B) et des phases obtenues sous haute-pression (Tableau 1.1). De plus, TiO₂ existe sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale TiO_{2-x}. Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de TiO₂. Leurs structures sont présentées sur la Figure I.3. Dans le rutile, les ions O₂⁻ forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti⁴⁺ occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO₆ s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile [12] et 1,93Å dans l'anatase [13]. La brookite (Br) [14] a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes (Figure 1.3). La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire TiO₂ dans les trois structures (Tableau 1.2) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > brookite > anatase. L'anatase est la moins compacte des trois

Tableau 1.2. Les caractéristiques de dioxyde de Titane

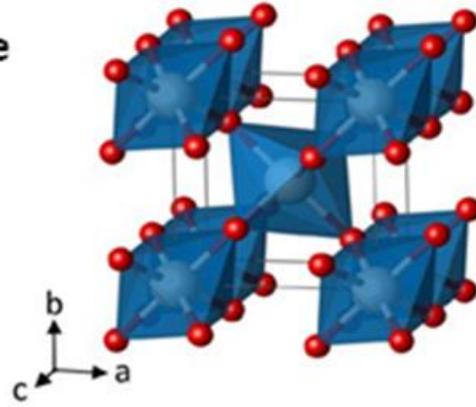
Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO ₂		
Masse molaire g.mol ⁻¹	79,89		
Apparence	Solide blanc		
Phase Cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca
a(Å)	4,5845	3,7842	9,184
b(Å)			5,447
c(Å)	2,9533	9,5146	5,145
Densité	4,27	3,89	4,12
Volume d'espace par unité TiO ₂ (Å ³)	31	34,1	32,2
Energie de gap (eV)	3,0 (λ < 414 nm)	3,2 (λ < 390 nm)	3,10
Propriétés du TiO ₂ massif	[11]		

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

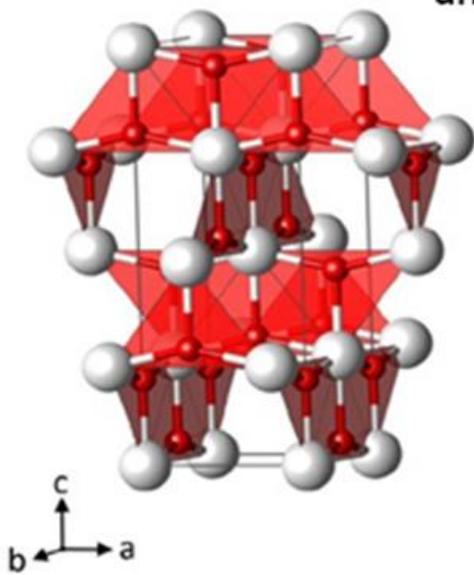
(a)



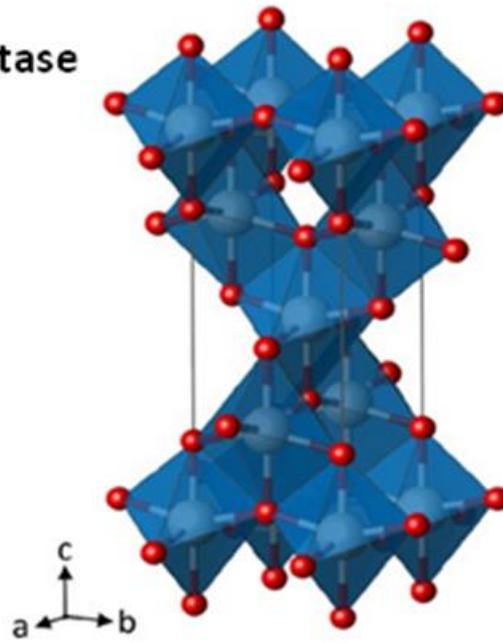
rutile



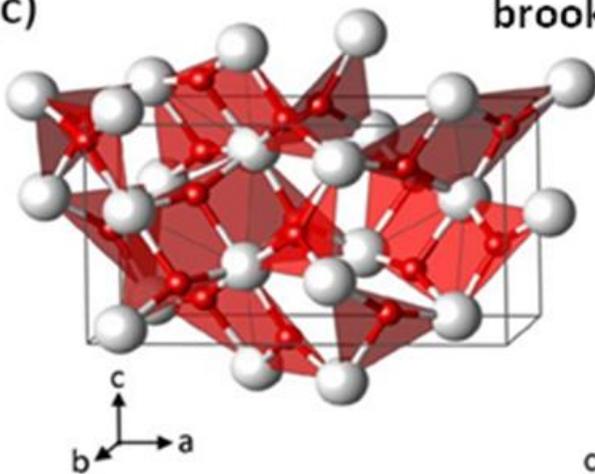
(b)



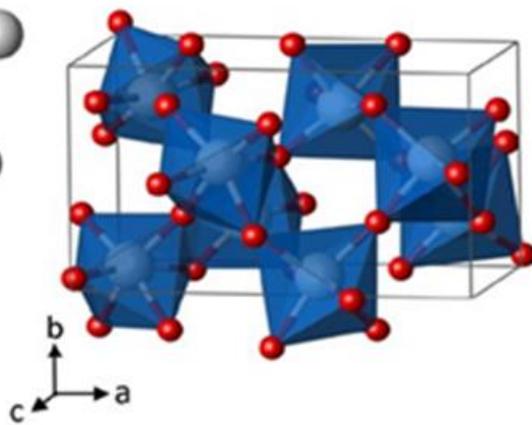
anatase



(c)



brookite



CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

Figure 1.3. Représentation du bloc de construction planaire Ti_3O (à gauche) et TiO_6 polyèdres (à droite) pour les phases TiO_2 rutile (a), anatase (b) et brookite (c) (Ti (blanc) ; O (rouge)). [15]

c. Stabilité des phases cristallines

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane dans les conditions standard. La stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique. Zhang et al. [16] ont montré que l'anatase est plus stable que le rutile quand la taille des grains est inférieure à 14 nm. Des analyses expérimentales, des calculs thermodynamiques et des calculs basés sur la structure confirment que quand la taille des cristallites diminue suffisamment, l'énergie libre de formation du rutile devient plus grande (moins négative) que celle de l'anatase. Ainsi, la stabilité relative des phases s'inverse et l'anatase devient la phase la plus stable. Cette différence s'explique par la différence d'énergie de surface entre les deux variétés allotropiques. D'après Gribb et al. [17] l'anatase présente une énergie de surface inférieure de 15% à celle du rutile et devient donc la forme stable de TiO_2 lorsque les cristaux sont de taille nanométrique. Une inversion du même type a été observée entre $\gamma-Al_2O_3$ et $\alpha-Al_2O_3$ [18].

d. Influence de la taille des cristallites

La transition de phase peut être affectée par plusieurs facteurs comme la présence d'impuretés, la taille des grains, la présence de gaz réactifs ou la méthode de synthèse [30], [31], [32]. Le contrôle de la transition séquentielle entre les phases allotropiques est encore un sujet d'étude. Il est établi que la transition de phase commence aux joints de grains. La taille des grains de chaque côté de l'interface joue donc un rôle important. Kim et al. [33] ont étudié l'influence de la taille des cristallites sur la température de la transition anatase–rutile : plus la taille est faible, plus la température de transformation est basse. Gribb et al. [17] ont aussi montré que la vitesse de transformation anatase-rutile est d'autant plus grande que la taille des cristaux est faible. Basée sur la différence d'énergie de surface entre anatase et rutile, la nucléation du rutile peut atteindre une limite (barrière) thermodynamique. A basse température, l'anatase se forme lorsque la taille des germes est inférieure à 14 nm car il n'y a pas de force motrice pour les convertir en rutile.

L'anatase, bien que métastable, peut subsister même lorsque la taille de grain favorable à la formation du rutile est dépassée, car la température est trop basse pour que la transformation de phase se produise (limite cinétique). Au-delà de 700°C la vitesse de la transformation anatase - rutile est suffisamment grande pour produire des particules constitués entièrement de rutile.

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

e. Récapitulatif des caractéristiques d'anatase et du rutile

Le Tableau I.3 présente les caractéristiques de deux phases de TiO₂, anatase et rutile.

Tableau I.3. Comparaison entre les caractéristiques de la phase anatase et rutile de TiO₂

Caractéristiques des phases	Anatase	Rutile
Stabilité thermodynamique	Métastable	Stable
Energie de surface	Faible (si nanocristallin)	15% supérieure à celle de l'anatase
Élaboration	à basse température	à haute température
	Grande vitesse de nucléation	Transformation de l'anatase facile à T > 600°C (si anatase nanostructuré)
Cristallinité	Nano-structuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Surface spécifique	grande	plus faible
Mobilité de port de charges	Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles (d'avantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite	E _g = 3,2 eV	E _g = 3,0 eV
Densité (g.cm ⁻³)	3,9	4,27
Indice de réfraction (à 589 nm)	2,49 – 2,55	2,61 – 2,90
Température de fusion (° C)	1843	1843
Photoconductivité	élevée	faible
Efficacité photocatalytique	Plus actif	Moins actif

*conditions standard (1 bar, 0°C)

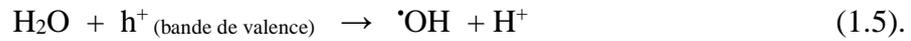
1.2.3 Mode d'action photocatalytique de TiO₂

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm (Equation 1.4), ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) [19]:

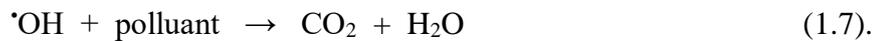
CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART



Un électron de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h^+). Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO_2 , suivant les réactions (1.5) et (1.6) :



Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (1.7) participent également à la dégradation des polluants :



Il faut également considérer la réaction de recombinaison électron trou dans le volume de la particule ou sur la surface :



La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons (Equation 1.4) dépend de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. La vitesse de diffusion des charges vers la surface des cristallites est déterminante pour la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ et donc pour la vitesse de dégradation du polluant. La vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux : la composition allotropique [20], la cristallinité [21], la taille des cristallites [22], et le taux de dopage ionique [23]. Ces facteurs ont une influence sur l'activité photocatalytique également. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule.

1.2.4 Effet de la phase allotropique de TiO_2 sur l'activité photocatalytique

La différence de largeur de bande interdite de l'anatase (3,2 eV) et du rutile (3,0 eV) permet de comprendre pourquoi H^+ est réductible sur l'anatase tandis que sur le rutile c'est thermodynamiquement impossible [24], [25], [26]. Du point de vue thermodynamique, l'anatase et le rutile sont aptes à initier des réactions d'oxydation photocatalytique car la position de la bande de valence est similaire. Cependant, dans plusieurs travaux scientifiques

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

[27], [21], l'anatase a été identifiée comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse.

Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO_2 sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV (affectée par la taille des particules et la texture) sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques.

Des travaux sur la photoconductivité comparée entre l'anatase et le rutile ont montré que la durée de vie des porteurs de charge, électrons et trous positifs, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile [20], [27]. La vitesse de recombinaison des porteurs de charge est significativement plus grande pour le rutile. Cette recombinaison ralentit la photodégradation des polluants car elle limite la formation des espèces oxydantes, nécessaires à la minéralisation des matières organiques adsorbées sur la surface des grains. Ku et al. [27] ont comparé l'efficacité de dégradation du 2-chlorophénol des poudres d'anatase et de rutile élaborés par la société CERAC Inc. En utilisant diverses masses de catalyseurs de structures différentes, les auteurs ont constaté que la vitesse globale de destruction du 2-chlorophénol par unité de poids de rutile est inférieure à celle mesurée en utilisant la poudre d'anatase. Toutefois, en prenant en compte la différence de surface spécifique des deux poudres ($10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'anatase et seulement 2-13,3 mg pour le rutile), la vitesse globale de destruction du 2-chlorophénol est identique pour les deux variétés.

1.2.5 Effet de la cristallinité de TiO_2

Le taux de la cristallinité joue aussi un rôle dans l'efficacité photocatalytique du TiO_2 . Kurkin et al. [28] ont observé un maximum de la vitesse de dégradation photocatalytique de l'acétone en phase gazeuse en fonction de la température de calcination (recuit) du catalyseur élaboré par hydrolyse de TiCl_4 dans une solution aqueuse d'ammoniaque ou de soude. Ils ont constaté que la surface spécifique d'une poudre d'anatase diminue avec l'augmentation de la température du recuit. Ceci s'explique par l'augmentation de la taille des cristallites avec la température, de 11 à 17 nm entre 360°C et 500°C .

L'activité photocatalytique augmente avec la température de recuit et présente un maximum pour un recuit aux environs de 450°C . La réflexion diffuse (diffuse réflectance) des échantillons atteint aussi un maximum à 450°C . Cette augmentation serait due à

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

l'amélioration de la cristallinité et donc due à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge vers la surface des cristallites.

1.3 Voies de synthèse des nanoparticules

Plusieurs méthodes ont été développées pour produire des nanoparticules métalliques. Deux approches de synthèse ont été identifiées : l'approche descendante et l'approche ascendante. Les méthodes descendantes comprennent le fraisage, la lithographie et la trempe répétée. Cette approche n'a pas un bon contrôle de la taille et de la structure des particules. La méthode ascendante est l'approche la plus utilisée par les scientifiques dans la synthèse de nanoparticules car elle consiste à construire un matériau à partir du bas : atome par atome, molécule par molécule et cluster par cluster [36, 37,38].

Le principal avantage de cette approche est que l'ensemble de paramètres peut être ajusté pour un meilleur control de l'état nanométrique. Il s'agit d'utiliser des phénomènes physico-chimiques ordonnés à l'échelle atomique-moléculaire pour transformer chimiquement un précurseur en particules métalliques. L'emplacement des différentes entités chimiques permet de construire des nanostructures en plus grande diversité d'architectures.

Dans l'approche ascendante « Bottom-up » deux types de réactions importantes sont précisées : les réactions de réduction et de décomposition. Ces deux catégories de réactions peuvent avoir lieu en phase gazeuse, liquide ou solide [39].

Les procédés d'élaboration des nanomatériaux par approche « Bottom-up » se basent généralement sur des voies de transformation physique et chimique. Les voies de transformation chimique regroupées sous l'appellation de « chimie des colloïdes » sont particulièrement abondantes à la fois du fait du grand nombre de composés possibles à être synthétisés et du fait de la flexibilité des procédés permettant de faire varier un grand nombre de paramètres. Aucune tendance générale ne se dégage de ces méthodes, il est donc nécessaire de déterminer la méthode de synthèse appropriée ainsi que le stabilisant adéquat en fonction de l'application visée.

Il est possible de regrouper les procédés de synthèse selon les différents mécanismes responsables de leur formation (Aitken, 2004; BSI, 2005), les différents procédés de synthèse par grande classe de NP ou les principaux procédés de synthèse à la façon de l'AFSSET (2006) et selon les approches utilisées (NP synthétisées) : les procédés chimiques, les procédés physiques et les procédés mécaniques.

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

1.3.1 Les principaux procédés de synthèse

Les principaux procédés chimiques sont présentés à continuation:

- Les réactions en phase vapeur (carbures, nitrures, oxydes, alliages métalliques, etc.);
- Les réactions et les précipitations en milieu liquide (la plupart des métaux et oxydes);
- les réactions en milieu solide (la plupart des métaux et oxydes);
- Les techniques sol-gel (la plupart des oxydes);
- Les fluides supercritiques avec réaction chimique (la plupart des métaux, oxydes et quelques nitrures);
- Les réactions par co-précipitation chimique ou hydrolyse (métaux et oxydes métalliques);
- La polymérisation en chaîne par étape en phase liquide (polymères organiques tels les dendrimères et les dendrons);
- La polymérisation en phase gazeuse, greffage, électrofilage (polymères organiques tels les dendrimères et les dendrons).

Les principaux procédés physiques sont montrés à continuation :

- L'évaporation / condensation sous pression partielle inerte ou réactive (Fe, Ni, Co, Cu, Al, Pd, Pt, oxydes);
- La pyrolyse au laser (Si, SiC, SiCN, SiCO, Si₃N₄, TiC, TiO₂, fullerènes, suies carbonées, oxydes métalliques, etc.);
- La synthèse au plasma ou des méthodes à arc électrique (oxydes métalliques);
- La combustion à la flamme (oxydes métalliques);
- Le fluide supercritique sans réaction chimique (matériaux pour la vectorisation de principes actifs);
- Les micro-ondes (Ni, Ag);
- L'irradiation ionique ou électronique (production de nano pores dans un matériau de dimensions macroscopiques ou de nanostructures immobilisées dans une matrice);
- Le recuit à basse température (alliages métalliques et intermétalliques complexes avec trois à cinq éléments à base d'Al, de Zr et de Fe.);
- Le plasma thermique (des nanopoudres céramiques comme des carbures (TiC, TaC, SiC), des siliciures (MoSi₂), des oxydes dopés (TiO₂) ou complexes (HA, YIG, pérovskites);
- Le dépôt physique en phase vapeur (des dépôts de TiN, CrN, (Ti, Al) N, notamment).

En ce qui concerne les principaux procédés mécaniques, nous pouvons citer :

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

- Les procédés de mécano synthèse et d'activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres (tous les types de matériaux (céramiques, métaux, oxydes métalliques, polymères, semi-conducteurs));
- La consolidation et la densification;
- La forte déformation par torsion, laminage ou friction (oxydes métalliques).

Le présent travail consiste à mettre en valeur un de ces procédés d'élaboration ; c'est celui qui porte sur l'élaboration des nanoparticules par voie chimique (colloïdale).

1.3.2 Procédés d'élaboration des nanoparticules par voie chimique (colloïdale)

Ce sont les plus anciennes procédés de faire une dispersion nanométrique de la matrice. La première application de la méthode colloïdale revient à Faraday, qui a produit des colloïdes à partir d'Or dès 1857 [40].

Ce sont les méthodes les plus anciennes utilisées pour la préparation de dispersions nanométriques dans les matrices. La première utilisation de la méthode colloïdale remonte à Faraday qui dès 1857 a préparé des colloïdes d'Or [73]. La méthode colloïdale est très utile pour la l'élaboration de grandes quantités de produits et adaptés à la production des nanoparticules. Ces méthodes de synthèse sont basées sur de simples principes bien qu'il reste difficile de contrôler certaines réactions de façon uniforme. Elles sont peu coûteuses et nécessitent moins d'énergie que les autres procédés de synthèse de nanoparticules. Parmi ces méthodes : Les réductions (chimique, l'électrochimie, la sonochimie, photochimie ...), les méthodes classiques (sol-gel) et la décomposition thermique de composés métalliques en milieux aqueux ou organiques en présence de tensio-actifs, de ligands ou de polymères. Dans ce travail on s'intéresse à l'élaboration des nanomatériaux en milieu liquide par voie sol-gel.

1.3.2.1. Procédés d'élaboration des nanoparticules par la méthode sol- gel

La technique sol-gel est un processus de développement de matériaux de diverse nature ; la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir d'un agent précurseur en solution. Elle permet aussi de réaliser des couches minces constituées d'empilements de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé est réalisé dans des conditions chimiques dites douces, l'énergie consommée est beaucoup plus basse que celles des méthodes classiques de synthèse. Ces conditions de synthèse permettent l'association des espèces organiques et minérales pour former des nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux, avec des nouvelles propriétés [41].

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

La méthode sol-gel peut être utilisée dans un champ d'application varié tels que l'élaboration des matériaux en vrac, les matériaux fibreux, les matériaux composites, les matériaux en poudre, l'encapsulation et l'élaboration de matériaux poreux et hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application [42].

Les matériaux en vrac font référence aux matériaux utilisés pour construire des structures. Il joue le rôle de support de charge, d'enceinte, de cloison, d'isolation thermique, d'isolation thermique, d'isolation acoustique et de protection contre le vent. Les matériaux en vrac préparés par la méthode sol-gel spécifient un produit avec différentes formes et sans fissures, avec une structure tridimensionnelle et dont chaque dimension est supérieure à 1 mm.

Il peut également être distingué des matériaux stratifiés de nano fils et de points quantiques (matériaux quasi-zéro-dimensionnels). Le procédé de base consiste à hydrolyser, solder, gélifier, vieillir et sécher le précurseur en fonction des exigences de performance du matériau à obtenir, et finalement obtenir le matériau par le processus de traitement thermique.

Cette méthode permet de préparer des matériaux en vrac avec une grande pureté, un contrôle facile de la composition du matériau, composition diversifiée, une bonne uniformité, des formes de matériaux variées, et peuvent être synthétisés et densifiés à une température plus basse. En termes d'application, la méthode et les matériaux peuvent être utilisés pour préparer diverses lentilles optiques, des matériaux de céramique fonctionnels, du verre à gradient d'indice, etc. [42].

Le matériau poreux est une sorte de réseau de pores interpénétrés ou fermés, c'est une structure composée d'une phase solide continue de l'armature de base du matériau lui-même et de fluide formant des pores. Les matériaux poreux, de par leur grande surface et leur réactivité souvent exaltée suscitent actuellement un vif engouement en raison de leurs applications très variées dans des domaines aussi divers. On peut citer les capteurs et biocapteurs, la catalyse et biocatalyse, les techniques de séparation et de purification (membranes, chromatographie), l'élaboration de matériaux structuraux ultralégers, d'isolants acoustiques et électriques, la libération contrôlée de substances actives, le transport de gaz ou d'espèces chargées, et plus généralement la chimie en milieu confiné ou encore la conception de nanomatériaux originaux. La chimie douce est particulièrement bien adaptée à la construction d'édifices texturés car elle met en œuvre une grande variété de précurseurs et de solvants dans des conditions qui assurent une bonne compatibilité organo-minérale. La synthèse de matériaux inorganiques ou hybrides poreux à architecture complexe et/ou hiérarchique peut être réalisée sur une très grande gamme de taille par le contrôle des réactions de polymérisation et de

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

précipitation. Ces matériaux poreux, élaborés sous la forme de films, membranes, monolithes, particules submicroniques ou de poudres, offrent de nombreuses propriétés physico-chimiques différentes qui sont obtenues en combinant leur texture poreuse (accessibilité, volume poreux, surface spécifique, rapport surface sur volume) avec les caractéristiques intrinsèques de la matrice (propriétés mécaniques, d'adsorption, d'oxydoréduction, etc.).

Des développements complémentaires et plus approfondis seront enseignés dans les cours des années futures. Après quelques définitions et classifications des matériaux poreux (Figure 1.4.), nous avons présenté et commenté les différentes familles de matériaux poreux en fonction de la taille des pores et de la nature de la charpente (matériaux macroporeux, mésoporeux, microporeux cristallins, zéolithes et microporeux minéraux, microporeux à charpente hybride) pour finir par les matériaux présentant des systèmes polymodaux de pores et des matériaux poreux à structures hiérarchiques. Nous avons en particulier insisté sur les concepts mis en jeu par le chimiste et sur sa démarche pour synthétiser des systèmes poreux de plus en plus complexes qui commencent à avoir un impact conséquent sur les sciences environnementales et le domaine des matériaux pour l'énergie. En particulier, les structures poreuses multimodales et multifonctionnelles présentent des avantages pour les applications en catalyse et biocatalyse, photocatalyse, adsorption et séparation, car elles permettent d'améliorer les régimes de diffusion et de confinement associés aux différentes tailles de pores. La présence de macropores diminue les contraintes diffusionnelles, permettant un accès plus facile aux sites actifs, et minimise les phénomènes d'obstruction par les réactifs ou les produits formés. Les nano pores procurent à la fois une grande interface, facilitant les interactions réseau hôte-molécule invitée, et la sélectivité de taille et de forme aux molécules invitées [43].

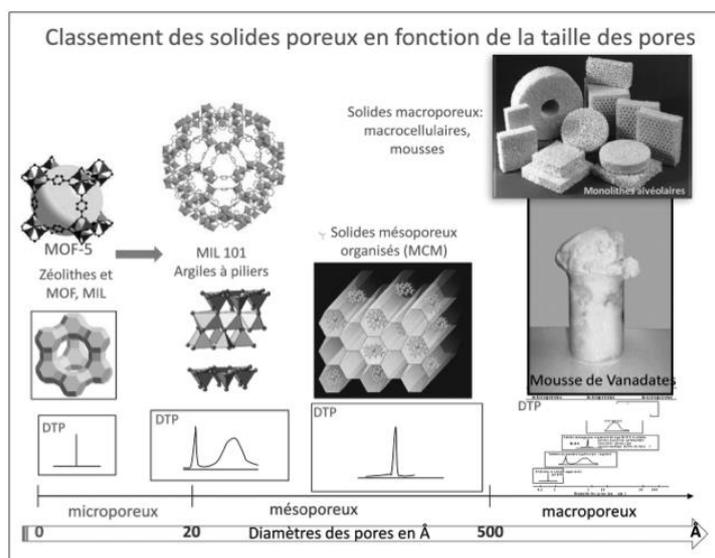


Figure 1.4. Classement des solides poreux en fonction de la taille des pores

1.4 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont : la concentration en catalyseur, la concentration initiale du polluant, le pH, le flux lumineux, la structure cristalline, la taille des particules, la composition aqueuse, l'oxygène dissous et la température.

1.4.1 Influence de la concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photo-réacteur. Hermann [44] a reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photo-réacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [TiO₂]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO₂. Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.

1.4.2 Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le hétérogène du système photocatalytique [44]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [45]. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ollis [46] pour décrire des réactions liquide-solide.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- 1- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- 2- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche)
- 3- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

4- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.

5- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique v est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur [47] (Figure 1.5).

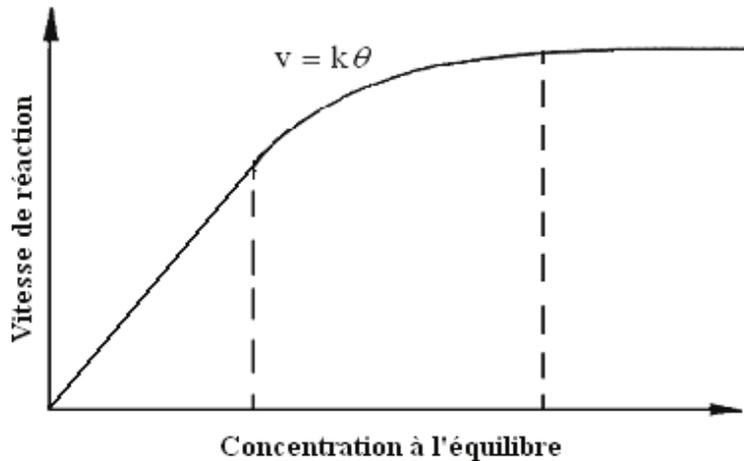


Figure 1.5: Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre [44]

La vitesse est donc représentée par l'équation 1.9:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k\theta = k \frac{Q_e}{Q_{max}} \quad (1.9).$$

La quantité de substrat adsorbé à l'équilibre Q_e dépend de la concentration en solution à l'équilibre C_e :

$$Q_e = \frac{K \cdot Q_{max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (1.10).$$

Le taux de recouvrement s'écrit :

$$\theta = \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} = \frac{Q_e}{Q_{max}} \quad (1.11).$$

L'expression de la vitesse s'écrit donc :

$$v = \frac{k \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (1.12).$$

Où v : vitesse de la réaction ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$), θ : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat, k : constante cinétique de dégradation ($\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$), K :

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

constante d'adsorption du substrat ($L \cdot mmol^{-1}$), C_e : concentration à l'équilibre du polluant ($mmol \cdot L^{-1}$).

Pour des faibles concentrations en polluants, $K C_e$ devient négligeable devant 1 ($K C_e \ll 1$), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration en polluant. La réaction est alors du premier ordre et elle s'écrit selon l'équation 1.13.

$$v = K' \cdot C_e = k \cdot K \cdot C_e \quad (1.13).$$

Pour de grandes concentrations en polluants, $K C_e \gg 1$, la vitesse de réaction devient égale à k , elle est maximale et d'ordre zéro [44,48].

1.4.3 Influence du pH

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle point de zéro Charge (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (PIE). Pour TiO_2 Degussa P25 ce pH_{PZC} est compris approximativement entre 6 et 6,5 [127, 128]. En milieu aqueux et à pH acide, la surface de TiO_2 est chargée positivement ($TiOH^{2+}$) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement (TiO^-) et attire les cations. Lorsque le pH est proche du pH_{PZC} , TiO_2 possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO_2 est alors favorisé [49]. Herrmann et al. [50] ont indiqué qu'une élévation de pH au-dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux OH^\cdot



Cependant, suivant la nature du composé organique l'adsorption est défavorisé et l'efficacité photocatalytique fortement diminuée. Guillard et al. [51] ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique des différents colorants (rouge Congo, orange G (OG), bleue de méthylène (BM), etc.) en présence de TiO_2 . Ils ont trouvé une meilleure dégradation du BM à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique, ce qui favorise son adsorption sur la charge négative de TiO_2 . Contrairement, la charge négative d'OG a empêché son adsorption à pH élevé. Norzita et al. [52] ont montré une meilleure oxydation photocatalytique de l'éthanol à pH acide qu'à pH alcalin ou neutre. Plusieurs auteurs ont étudié l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique de divers composé azotés [55, 56, 57], des acides aminés et aussi des bactéries (*E. coli* K12) [53].

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

1.4.4 Influence du flux lumineux

Plusieurs auteurs [44, 54] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW.cm^{-2} , la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($v = k I$), puis varie en fonction de $I^{0.5}$ ($v = I k^{0.5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = k I^{0.0}$), tel qu'il est montré sur la figure 1.6.

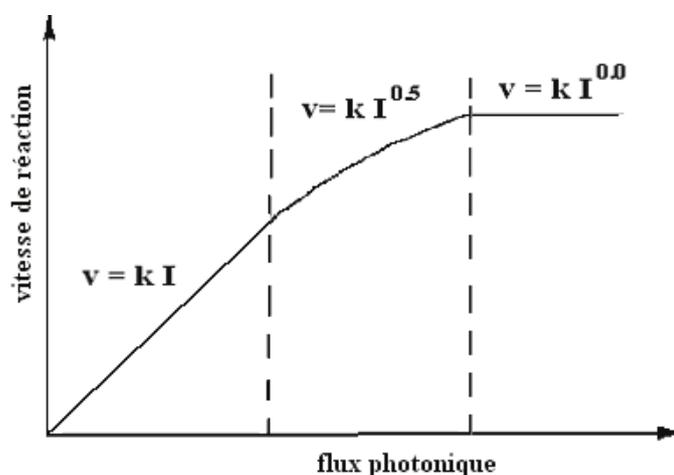


Figure 1.6. Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique [44]

1.4.5 Influence de la structure cristalline

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes: anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photocatalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase.

Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré que la vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [58] ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants.

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

L'anatase est considéré comme la forme la plus photo active, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique. La plus grande activité de l'anatase par rapport à celle du rutile pourrait s'expliquer par l'aptitude la plus élevée de l'anatase (i) à photo adsorber l'oxygène sous forme O^{2-} et O^- ; (ii) de la photo-désorption de l'oxygène et (iii) d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) [59].

Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de Degussa P25, donne une photo activité plus importante que chaque forme utilisée seule [60]. La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée diminuer la recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) photo générées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé seul [61].

1.4.6 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) [62]. Ismat et al. [63] ont étudié la photodégradation de 2-chlorophénol solutions sous irradiation UV en utilisant TiO_2 anatase avec différentes tailles moyennes (12, 17, 23 nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photo réactivité de l'anatase de taille 17 nm.

1.4.7 Influence de la composition aqueuse

L'efficacité du traitement photocatalytique est idéale dans de l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ et Mg^{2+} liés aux particules de TiO_2 ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants [50]. Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates (HCO_3^-) réagissent avec les radicaux OH^\bullet et forment des radicaux carbonates ($CO_3^{\bullet-}$) moins actifs [64]. Dans le but de se rapprocher des conditions naturelles et environnementales, Rincon et al. [53] ont étudié l'effet de l'ajout des substances organiques et inorganiques à la suspension aqueuse d'*Escherichia coli*, sur l'inactivation photocatalytique d'*E. coli* K12 en présence de TiO_2 . Les auteurs ont trouvé que l'ajout de certains ions inorganiques ($0,2 \text{ mmol.L}^{-1}$) comme HCO_3^- , HPO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} retardait le taux d'inactivation par compétition d'*E. coli* aux radicaux oxydants avec ces anions, ou en bloquant les sites actifs sur le catalyseur TiO_2 .

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

1.4.8 Influence de l'oxygène dissous

La dégradation photocatalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :

Polluants organiques + O₂ → CO₂ + H₂O + acides minérale

L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O₂⁻. Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation.

1.4.9 Influence de la température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée.

1.5 Références bibliographiques

[1] <http://www.ecologie.gouv.fr>. Accédé le 03/05/2021

[2] W.H. Glaze, Drinking water treatment with ozone, Environmental Science & Technology 21 (1987) 224-230

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

- [3] K. Azrague, S. W. Osterhus, J. G. Biomorgi, Degradation of PCBA by catalytic ozonation in natural water, *Water Science and Technology* 59 (2009) 1209-1217.
- [4] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis today* 53 (1999) 51-59.
- [1]. M. Fox and M. Dulay, "Heterogenous Photocatalysis", *Chem. Rev.*, vol.93, 341-357, (1993).
- [2]. L. Bruner, J. Kozak, Information on the photocatalysis in the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures, *Zeitschrift Fur Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie*, Vol. 17 354-360 (1911).
- [3]. N. Serpone, A. V. Emeline, S. Horikoshi, V. N. Kuznetsov, V. K. Ryabchuk, On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s. *J. Photochem. Photobiol. Sci*, Vol. 11, 1121 (2012).
- [4]. P. Pichat, J. Disdier, J.M. Herrmann, P. Vaudano, Photocatalytic oxidation of liquid 4-tert-butyl toluene to 4-tert-butylbenzaldehyde", *New J. Chem.* 10 (1986) 545.
- [5]. Jean-Marie Herrmann, Fundamentals and misconceptions in photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, Vol.216, 85-93, (2010).
- [6]. A. D. Modestov, O Lev, Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A*, Vol. 112, 261-270 (1998).
- [7]. M. Fallet, S. Permpoon, J. L. Deschanvres, M. Langlet, Influence of physico-structural properties on the photocatalytic activity of sol-gel derived TiO₂ thin films, *J. Mater. Sci.*, Vol. 41, 2915 (2006).
- [8]. Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J. Y. Ying, Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts, *J. Phys. Chem. B*, 102, 10871 (1998).
- [9]. A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue, C. K. Chan, Size Effects in Gas-Phase Photo-oxidation of Trichloroethylene Using Nanometer-Sized TiO₂ Catalysts, *J. Catal*, 192, 185 (2000).
- [10]. J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *J. Catal Today*, Vol. 53, 115-129, (1999).
- [11]. U. Diebold, *Surface Science Reports* 2003, 48, 53.
- [12]. S. Anderson, A. D. Wadsley, *Nature (London)* 1966, 211, 581.
- [13]. D.T Cromer, K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 4708.
- [14]. E.P Meagher, G. A. Lager, *Can. Miner.* 1979, 17, 77.
- [15]. M Landmann, E Rauls, W G Schmidt, The, Electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂, *J. Condens. Matter Phys.* Vol. 24 (2012).
- [16]. H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mat. Chem.* 1998, 8, 2073.
- [17]. J. F. B. Amy A. Gribb, *Am. Mineral.* 1997, 82, 717.
- [18]. J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science* 1997, 277, 788.
- [19]. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.* 1994, 75, 2042.
- [20] K.-M. Schindler, M. Kunst, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 8222.
- [21] M. Maeda, T. Watanabe, *Surface and Coatings Technology* 2007, 201, 9309.
- [22] C. B. Almquist, P. Biswas, *Journal of Catalysis* 2002, 212, 145.
- [23] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 13669. [20].
- [24] B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 2239.
- [25] B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 5985.

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

- [26] M. V. Rao, K. Rajeshwar, V. R. P. Verneker, J. DuBow, *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 1987.
- [27] Y. Ku, R.-M. Leu, K.-C. Lee, *Wat. Res.* 1996, 30, 2569.
- [28] A. V. Vorontsov, A. A. Altynnikov, E. N. Savinov, E. N. Kurkin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2001, 144, 193.
- [29]. J. Zhao, X. Yang, *Building and Environment* 2003, 38, 645.
- [30].H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 3481.
- [31].K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, *J. Am. Ceram. Soc.* 2001, 84, 1591.
- [32].H. Z. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Res.* 2000, 15, 437.
- [33].C.-S. Kim, I.-M. Kwon, B. K. Moon, J. H. Jeong, B.-C. Choi, J. H. Kim, H. Choi, S. S. Yi, D.-H. Yoo, K.-S. Hong, J.-H. Park, H. S. Lee, *Materials Science and Engineering: C* 2007, 27, 1343.
- [34] Matthews R., *Photocatalysis in water purification: possibilites, problems and prospects, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Science Publishers, (1993).
- [35] R. Morancho, étude de couches minces préparées par dépôt chimique en phase vapeur à partir du composé de coordination tris (2,2'. bipyridine) titane (o) : introduction à l'étude de nouveaux matériaux très désordonné, thèse doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse, (1980).
- [36] Takalani Cele, Préparation de nanoparticules, Publié: 16 février 2020, Doi : 10.5772/intechopen.90771
- [37] Adlim.A. Review: Preparation and application of metal nanoparticles. *Indonisian Journal of Chemistry* 2006 ; 6(1) :1-10. <https://doi.org/10.22146/ijc.21785>
- [38] J.Biswal, N. MisrabLalit C.Bordec, S.Sabharwald. Synthesis of silver nanoparticles in methacrylic acid solution by gamma radiolysis and their application for estimation of dopamine at low concentrations. *Radiation Physics and Chemistry* .Volume 83, February 2013, Pages 67-73
- [39] thèse de Diane Elodie Djoumessi Lekeufack. Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'or pour des applications en optique : perspective en photocatalyse.
- [40] Fraday., *M. Philos. Trans.*,1857, 147, 145.
- [41] Dossier Technique : Le Procédé Sol-Gel, Rescoll centre technologique
- [42] X. Wang, Preparation, synthesis and application of Sol-gel method 28-10-2020, https://www.researchgate.net/publication/344942631_Preparation_synthesis_and_application_of_Sol-gel_method.
- [43] <https://www.college-de-france.fr/site/clement-sanchez/course-2011-03-16-16h00.htm>
- [44] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115129.
- [45] C.N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press, Cambridge, MA (1970) 177–179.
- [46] D.F. Ollis, Contaminant degradation in water, *Environmental Science & Technology* 19 (1985) 480-484.
- [47] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Applied Catalysis B: Environmental* 7 (1995) 49-63.
- [48] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (2000) 193-206.

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

- [49] X. Weimin, S.U. Geissen, Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration, *Water Research* 35 (2001) 1256-1262.
- [50] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment, *Catalysis today* 17 (1993) 7-20.
- [51] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 (2003) 27-36.
- [52] N. Norzita, S.K. Jamaludin, effects of ph on ethanol photocatalytic oxidation using TiO₂ and zeolite 13x as catalyst, *jurnal Teknologi* 43 (2005) 27-38.
- [53] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: Implications in solar water disinfection, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 283-302.
- [54] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 1522-1529.
- [55] S. Kim, W. Choi, Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of (CH₃)_nNH_{4-n}⁺ (0 ≤ n ≤ 4) in TiO₂ Suspension: The Role of OH Radicals, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 2019-2025.
- [56] A. Bravo, J. Garcia, X. Domenech, J. Peral, Some aspects of the photocatalytic oxidation of ammonium ion by titanium dioxide, *J. Chem. Res* 9 (1993) 376-377
- [57] X. Zhu, S.R. Castleberry, M.A. Nanny, E.C. Butler, Effects of pH and Catalyst Concentration on Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia and Nitrite in Titanium Dioxide Suspensions, *Environmental Science & Technology* 39 (2005) 3784-3791.
- [58] K.M. Schindler, M. Kunst, Charge-carrier dynamics in titania powders, *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 8222-8226.
- [59] A. Sclafani, J.M. Herrmann, Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 13655-13661.
- [60] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration, *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003) 263-284.
- [61] T.E. Agustina, H.M. Ang, V.K. Vareek, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 6 (2005) 264-273.
- [62] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, D.K. Sharma, Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *Journal of the American Chemical Society* 107 (1985) 8054-8059.
- [63] S. Ismat Shah, C.P. Huang, J. G. Chen, D. Doren, M. Barteau, Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis., NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference NSF NIRT Grant No. 0210284 (2003).
- [64] M. Bekbölet, I. Balcioglu, Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO₂ dispersions: The influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion, *Water Science and Technology* 34 (1996) 73-80.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

CHAPITRE II: LE DIOXYDE DE TITANE SUPPORTÉ SUR ARGILE

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

2.1 Généralités sur les catalyseurs supportés

L'utilisation du TiO₂ en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du TiO₂. La taille des particules de TiO₂ étant de l'ordre de 50 nm, le prix requis pour la séparation rend le procédé difficilement rentable à grande échelle. En effet, l'économie obtenue par l'énergie solaire (en principe gratuite) ne compense pas les surcoûts occasionnés par la filtration du catalyseur [1, 2, 3]. La décantation pourrait être une solution mais cela suppose l'utilisation d'énormes réservoirs pour le stockage de la suspension et une utilisation différée de l'eau traitée.

Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. Des travaux ont été réalisés ces dernières années entraînant d'une part l'utilisation de supports très variés (gel de silice, fibres optiques en quartz, fibre de verre, billes de verre, céramiques, argiles ...) et d'autre part le développement des méthodes d'immobilisation du catalyseur [4]. Un support utilisé pour le TiO₂ pour des applications photocatalytiques doit présenter certaines propriétés, [36]

1. Être transparent aux UV si sa géométrie l'impose,
2. Avoir une grande surface spécifique et permettant d'associer faible perte de charge et efficacité photocatalytique [37]
3. Être inerte chimiquement,
4. Avoir une forte interaction avec les particules de TiO₂ sans modifier leur activité

En vue de leur utilisation, les supports doivent permettre de traiter un grand volume de polluants avec des temps de contact de l'ordre de la seconde [37]. Par ailleurs, la géométrie du support joue directement sur l'accessibilité des photons sur le TiO₂. Ces aspects nécessitent donc un arrangement entre la configuration du catalyseur et l'absorption de la lumière UV pour optimiser l'activité photocatalytique. Dans ce but, les supports poreux de géométrie complexe et transparents à la lumière UV sont privilégiés.

2.1.1 Support en silice

La silice constitue un bon support pour l'oxyde de titane, du fait de ces propriétés de présence en surface de liaison OH. Elle peut être présente dans différentes catégories de verre comme le verre standard, quartz ou encore pyrex, ces types de verres peuvent être confectionnés sous différentes formes destinées pour être utilisés comme un support pour le TiO₂ pour des études de photodégradation : fibres de verres, plaque de verre [38,39], fibres optiques, tube, parois de réacteur photocatalytique et bille [40].

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

Plusieurs études comparatives ont été aussi publiées sur l'immobilisation du TiO₂ sur des supports en verre de nature différente, par exemple les travaux de Fernandez et al. [41] qui ont étudié la photodégradation en phase liquide de l'acide malique utilisant l'oxyde de titane élaboré par méthode sol-gel et déposé sous forme de film d'épaisseur de l'ordre de 100 à 200 nm sur le verre, et la silice pure (quartz) par méthode Dip-Coating. Ils ont remarqué que le photocatalyseur TiO₂/quartz a donné une meilleure activité photocatalytique que le photocatalyseur TiO₂/verre ordinaire, ils ont attribué cette différence d'activité au fait que le verre contient des impuretés cationiques type Si⁴⁺, Na⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ qui migrent vers le film de TiO₂ pendant le traitement thermique ce qui assure la bonne cohésion entre le support et le film [42]. Ces cations vont perturber la cristallisation de film de TiO₂ et par conséquence induire une réduction de son activité photocatalytique.

2.1.2 Membranes

Les membranes ont pu être utilisées comme des supports d'oxyde de titane [43] ; la réalisation du dépôt a été faite dans les travaux de Meissner et al. [44]. La structure obtenue est stable mécaniquement mais elle possède néanmoins une faible surface spécifique.

2.1.3 Structure en maille

Plusieurs variétés de matériaux de structure en maille ont été utilisées comme support pour le TiO₂, citant : les zéolites [45], les fibres de cellulose tissées (« papier tissé ») les polymères sous forme de nid d'abeille, des fibres de verres tressées, des fine aiguilles de silice [46].

2.1.4 Autres matériaux minéraux

Différents matériaux ont été testés comme support pour le TiO₂. Les métaux comme l'acier inoxydable, où le dépôt peut s'effectuer par voie électrochimique : électrophorèse [47, 48], les polymères organiques [49], les fibres de carbone [50], charbon actif et l'alumine (Al₂O₃) par méthode CVD [51], les tissus [52], des céramiques [53] et fibres de coton [54]. Il est possible de comparer l'activité de différents supports comme le montre l'étude de Herrmann et al. [55] où du TiO₂ a été déposé sur différents supports rigides. Ils ont remarqué que l'activité photocatalytique varie selon le support utilisé. En effet, l'oxyde de titane Degussa P25 a montré une meilleure activité que le TiO₂ déposé sur le quartz, qui a lui-même une meilleure activité que le TiO₂ déposé sur l'acier inoxydable. Ce dernier, était également meilleur que le TiO₂ déposé sur verre ordinaire. Ces résultats de différence d'activité ont été déjà obtenus par

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

Fernandez et al. [41]. Il est également important de parler des travaux de Dumitriu et al. [56], qui ont comparé la photodégradation du phénol en utilisant divers supports pour le titane tel que le verre ordinaire, la silicone, l'alumine (Al₂O₃) et le verre contenant de l'oxyde d'indium-étain (ITO). Leurs études ont montré que la vitesse de photodégradation varie selon le support utilisé.

En effet, la meilleure vitesse de photodégradation a été obtenue lors de l'utilisation de l'Alumine Al₂O₃ comme support. Ils ont proposé le classement suivant :

$$R_{Al_2O_3} > r_{verre} > r_{SiO_2} > r_{ITO}$$

2.2 Les propriétés physico-chimiques des catalyseurs supportés de TiO₂/argile

Il est clair que les nanoparticules de TiO₂ libres ne pouvant pas avoir les mêmes propriétés structurales que des nanoparticules immobilisées sur un support, car l'effet des sites qui se trouvent à la surface du support existe toujours pour former des liaisons avec la substance qu'elle accueille. L'utilisation de matériaux composites de TiO₂/support en photocatalyse faisait l'objectif de plusieurs projets de recherche scientifiques [5].

Les minéraux argileux sont très utilisés comme composants supports afin d'élaborer des composites fonctionnels. Ce choix provient principalement de leur polyvalence de leur composition et de la possibilité d'utiliser les lamelles de silicate comme des blocs de construction préfabriqués prêts à être utilisés dans la synthèse. L'exploitation des argiles pour cette utilisation est en évolution. Des stratégies innovantes sont utilisées pour la fabrication des matériaux de TiO₂/argile avec des caractéristiques physico-chimiques ciblées. Plusieurs techniques permettant, d'optimiser leurs performances catalytiques et/ou photocatalytiques.

Les minéraux argileux sont des matériaux abondants, non toxiques, à faible coût. Ces avantages les orientent pour les utiliser en procédés de chimie verte. Elles ont une structure lamellaire avec une épaisseur entre couches de l'ordre du nanomètre, ce qui justifie leur utilisation en synthèse avancée de matériaux fonctionnels. Les argiles peuvent accueillir des réactifs par physisorption ou en chimisorption, ce qui facilite le contact avec les nanoparticules immobilisées (sur l'argile), alors le processus catalytique/photocatalytique est beaucoup plus amélioré [6].

La structure des argiles les rend manipulable pour les utiliser en nanostructure fonctionnelles et sophistiquées, elle leur permet d'être utilisées dans les designs de tendance comme les nano-architectoniques. La nano-architectonique par définition, est une technologie permettant d'agencer des unités structurales de taille nanométrique, généralement un groupe d'atomes ou

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

de molécules, dans une configuration prévue. Elle fait appel à deux grands procédés : la nano-création et la nano-organisation. La nano-organisation implique le réarrangement des unités structurales selon un modèle souhaité, tandis que la nano-création est la synthèse de nouveaux matériaux qui n'existent pas dans la nature. Par exemple, en décollant des feuilles atomiques d'une plaque de graphite, un nouveau graphène nanomatériau peut être obtenu, qui a des propriétés très différentes du graphite.

La nano-architectonique ne se limite pas à la nano-création et à la nano-organisation, mais utilise plutôt ces techniques pour comprendre et utiliser les fonctions ultimes des matériaux. Les technologies importantes pour atteindre cet objectif impliquent la manipulation d'atomes et de molécules uniques par le biais d'interactions physiques, de réactions chimiques, de champs appliqués ou d'auto-assemblage.

Cette approche fait appel à une manipulation astucieuse de blocs de construction à l'échelle nanométrique, qui s'appuie sur une compréhension approfondie des interactions entre les éléments structurels employés. Il convient de noter que la préparation de nanocomposite argile-oxyde métallique dans les années 1970 [7], connus sous le nom de « pillared interlayered clays » (PILC) et décrits en détail plus loin, est très probablement le premier exemple d'une telle approche, qui a été réalisée bien avant que le terme « nanoarchitectonique » ne soit inventé.

2.3 Aperçu sur les minéraux argileux

2.3.1 Définition

Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol ; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres. Les argiles sont généralement cristallisées, on les trouve très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction siliceuse des roches magmatiques et métamorphiques [8]. Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates ; empilements de feuillet bidimensionnels silicatés. Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de Tétraèdres siliceux SiO₄ et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferriques ou magnésiens (2/1 ou 1/1) (Figure 2.1). L'organisation structurale des

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O²⁻ et OH⁻ [9]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O²⁻ et OH⁻) et tétraédrique O₂. Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si⁺⁴, Al⁺³, Fe⁺², Mg⁺²) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire

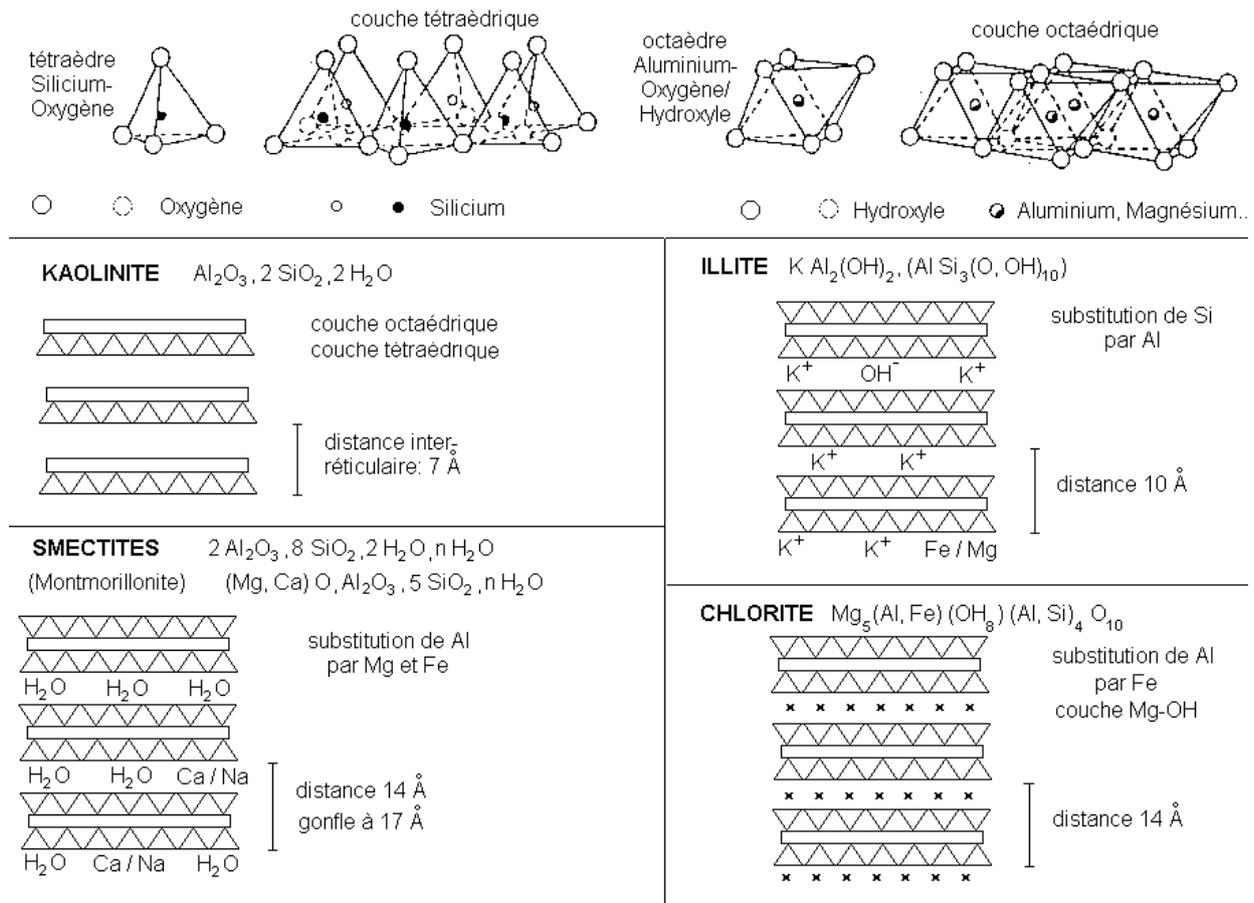


Figure 2.1. Structure des minéraux argileux.

2.3.2 Classification des argiles

2.3.2.1 Critères de classification

a- Nombre de feuillets :

On distingue trois types d'accolement:

- Une couche d'octaèdres (O) et une couche de tétraèdres (T): phyllites 1/1 ou T.O.
- Une couche d'octaèdres, insérée entre deux couches de tétraèdres: phyllites 2/1 ou T.O.T.
- un feuillet de type 2/1 avec une couche d'octaèdres supplémentaires, isolée dans l'espace interfoliaire: phyllites 2/1/1 ou T.O.T.O.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

b- Substitutions atomiques :

On subdivise les trois catégories précédentes selon le taux de substitution des atomes et leur lieu (Si \leftrightarrow Al ou Al \leftrightarrow Mg, Fe: substitution di-octaédrique ou tri-octaédrique), et la nature des cations compensateurs.

c- Espacement des feuillets :

Selon les minéraux, et les constituants qui se logent dans les espaces interfoliaires, ceux-ci présentent des largeurs différentes.

2.3.2.2 Description des grandes catégories

1- Kaolinite : C'est une phyllite 1/1 sans substitution. Le feuillet est neutre. La distance de la surface d'un feuillet à celle du feuillet suivant est de 0,7 nm (7 Å), sa formule est : Si₂ Al₂ O₅ (OH)₄ ou Si₄ Al₄ O₁₀ (OH)₈

2- Illites : phyllites 2/1, avec des substitutions foliaires, compensées électriquement par des ions K en position interfoliaire. L'équidistance moléculaire est de 1nm. Formule générale: (Si_{4-x} Al_x) (Al,M1,M2)₂ O₁₀ (OH)₂ K. La glauconite est le pôle ferrique de l'illite.

3- Smectites : (anciennement montmorillonites) : le modèle est le même que celui des illites, mais avec une moindre organisation dans l'empilement des feuillets : chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement. Dans cet espace peuvent se loger divers cations, de l'eau et des molécules organiques d'encombrement divers, d'où une équidistance réticulaire variant de 1 à 1,8 nm, et la grande variété des minéraux de cette famille.

Notons qu'en géologie économique, on nomme bentonites les smectites exploitables commercialement. Pour le sédimentologue, par contre, ce terme désigne un lit argileux issu de l'altération de cendres volcaniques, et pouvant contenir des smectites, mais aussi de la kaolinite, des minéraux inter stratifiés et des zéolites.

4- Chlorites : leur structure est, là encore, semblable à celle des illites et des smectites, mais l'espace interfoliaire est occupé par une couche d'hydroxydes de natures variées. Cette couche octaédrique supplémentaire est stable, et l'équidistance réticulaire est fixe, et de 1,4 nm.

5- Minéraux argileux inter stratifiés : dans ces minéraux alternent des feuillets avec des espaces interfoliaires de largeurs différentes, déterminables seulement si cette alternance est régulière. Ces minéraux sont les étapes de transformation d'un minéral argileux à l'autre.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

6- Minéraux en lattes, sépiolite et attapulgite (argiles fibreuses) : ils sont composés, non de feuillets, mais de rubans à trois couches accolés en quinconce. La couche octaédrique comprend 8 cations (Mg) pour la sépiolite, 5 pour l'attapulgite (Mg, Al, Fe).

2.3.3 Propriétés des argiles

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable [10-11].

2.3.3.1. Charge des surfaces argileuses

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectite, se caractérise principalement par une surface électrique, qui est due à la fois aux substitutions iso morphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes [12].

✓ La charge permanente

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions iso morphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li⁺, Na⁺, Ca²⁺, K⁺ ou Mg²⁺

✓ La charge variable

Elle peut être positive ou négative est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

2.3.3.2. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents (Li⁺, Na⁺, Ca²⁺, K⁺ ou Mg²⁺) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). Le tableau 2.1 donne les différentes valeurs de la capacité d'échange cationique des principales familles argileuses [13].

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

Tableau 2.1. Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses

Type d'argile	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	1-10
Illite	10-40
Chlorite	≤ 10
Smectite	80-150
Vermiculite	120-200

a) La CEC interne

Les substitutions iso morphiques au niveau des couches tétraédrique et octaédrique du feuillet confèrent au feuillet une charge négative, qui va être compensée par des cations placés dans les espaces interfoliaires, c'est la CEC interne.

b) La CEC externe

La CEC externe est due aux phénomènes de bords. En effet aux bords des feuillets, les valences des ions (Si⁴⁺, Al³⁺, Mg²⁺, O²⁻) ne sont pas saturées. Pour les compenser, des groupements silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) se forment et selon le pH de la suspension du minéral argileux, ces groupements peuvent capter ou libérer un proton par réaction acidobasique avec l'eau. Ces protons peuvent ensuite être échangés par d'autres cations.

2.3.3.3. Surface spécifique

C'est la somme de deux types de surfaces externe et interne. La surface externe correspond la surface de la particule et les bords, tandis que la surface interne correspond aux surfaces basales. La surface spécifique est une surface par unité de masse (m²/g), peut être déterminée soit théoriquement à partir des paramètres de maille, soit expérimentalement en utilisant adsorption d'un composé chimique. Théoriquement, la surface spécifique d'une argile s'écrit [14].

$$S = 2abN / M$$

M : masse molaire du minéral argileux ;

N : Nombre d'Avogadro

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

a et b sont les paramètres de la maille projetée sur le plan basal.

La détermination expérimentale repose sur le principe de l'adsorption de l'argile d'une substance. A partir de la quantité d'adsorbat et les dimensions des molécules adsorbées et leurs possibilités d'arrangement, on peut évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbat sont fixées. Les substances adsorbables sont généralement des gaz inertes (N₂) et des molécules polaires (polyalcools). La valeur de la surface spécifique dépend du prétraitement auquel a été soumis l'échantillon (broyage, température de séchage...) et de la nature des cations interfoliaires [15].

2.3.3.4. Degré d'hydratation

Le gonflement ou le degré d'hydratation est la capacité d'incorporer les molécules d'eau dans la structure d'une argile est variée d'une famille argileuse à autre. [16]. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes, le gonflement est lié à la charge de la couche, à la concentration et à la nature des actions échangeables situés dans l'espace interfoliaire selon le type de cation compensateur, le gonflement est décroissant suivant la séquence suivante : $Li^+ \geq Na^+ \geq Ca^{2+} \geq Fe^{2+} \geq K^+$. Le potassium présente un cas particulier, ce cation possède exactement la taille des cavités en surface du feuillet et s'y retrouve piégé, devenant ainsi moins hydratante et moins facilement échangeable le même cas de notre argile qui est la muscovite.

2.4 Argile intercalées

L'intercalation consiste à prendre comme réseau hôte un silicate lamellaire gonflant et d'y intercaler, par échange cationique entre les feuilles des argiles, des espèces chimiques variées minérales ou organiques, neutre ou chargées. Cette intercalation est quasi réversible [17] a son issue, la distance interréticulaire peut atteindre plusieurs fois l'épaisseur initiale du feuillet. Dès les années cinquante, Barrer et McLeod [18-19] introduisirent des tétra-alkyl-ammoniums pour obtenir des argiles intercalées. Ces argiles n'étant pas stable thermiquement, d'autres chercheurs ont proposé de les intercalées par des espèces minérales telles que les polyhydroxydes de métaux. Depuis, les investigations dans les domaines de l'intercalation et le pontage des argiles se sont multipliées.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

2.5 Les argiles modifiées

2.5.1 Introduction

Il y a eu plusieurs tentatives pour améliorer la qualité et les caractéristiques des argiles en les modifiant avec différentes techniques. Parmi les argiles modifiées on trouve l'argile activée, pontée et (ou) organophile. Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des minéraux argileux modifiés inorganiques et similaires à celles des zéolites ont été réalisés par les laboratoires pionniers [20-21]. Plusieurs voies peuvent être utilisées pour modifier les argiles et les minéraux argileux. On peut citer l'adsorption, l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, le pontage avec différents cations polyhydroxo métal, la polymérisation, la calcination [22]. Toute modification se fait selon l'utilisation et le besoin de l'argile. L'application de ce type d'argile au contrôle de la pollution environnementale en termes d'élimination des composés organiques (Nolan et al, 1989 ; Srinivasan et Fogler, 1990 ; Michot et Pinnavaia 1991 ;) [23-24-25].

2.5.2 La modification de la sépiolite : TiO₂/sépiolite

2.5.2. 1. La structure des minéraux fibreux

La structure des minéraux fibreux se présente sous la forme dite en pseudo-feuillets ou en briques creuses (Figure 2.2). Leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet selon l'axe b. Ce pseudo-feuillet est constitué de plans continus d'oxygène. Dans ces plans, les oxygènes sont aux sommets d'un hexagone plus ou moins régulier. Entre deux plans continus d'oxygène, on trouve deux plans discontinus formés d'oxygène et d'hydroxyle. L'empilement des deux plans discontinus forme des octaèdres enchevêtrés créant ainsi un ruban. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans. Les oxygènes du plan continu forment la base du tétraèdre dont la pointe est constituée par un oxygène du ruban. Au niveau de la transition entre deux rubans voisins, on assiste à une inversion de l'orientation des tétraèdres SiO₄. La largeur de ces rubans est caractéristique de chaque minéral de cette famille. On distingue deux types de minéraux argileux fibreux:

- la palygorskite (appelée aussi attapulgite) dans laquelle l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres (Figure 2.2a). Les particules ont la forme d'aiguilles rigides.
- la sépiolite au sein de laquelle l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres (Figure 2.2b). Les particules ont la forme de fibres flexibles.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

La palygorskite est riche en Mg et Al; sa formule idéale se présente comme Si₈O₂₀Al₂Mg₂(OH)₂(H₂O)₄. En revanche, la sépiolite est purement magnésienne ; sa formule idéale est Si₆Mg₄O₁₅(OH)₂.6H₂O.

Les substitutions isomorphiques de Si par Al dans les couches tétraédriques de ces minéraux fibreux sont limitées. Al et Fe se substituent à Mg dans la couche octaédrique notamment dans la palygorskite. Pour une palygorskite à caractère di-octaédrique prédominant, les ions Mg relativement plus petits, et éventuellement les ions Fe²⁺ tendent à occuper les sites de bords (M3) tandis que les ions Al³⁺, occupent les sites intérieurs (M2) tandis que les sites M1 restent vacants, comme il est présenté sur la figure 2.3 [26, 27]. Par ailleurs, pour des palygorskites à caractère mixte di-tri-octaédrique, Suarez et Garcia-Romero [28] proposent que les ions Al³⁺ peuvent exister dans tous les sites M1, M2 et M3. Une faible teneur de cations échangeables Ca²⁺ et Fe²⁺ peuvent occuper les sites M2 alors que les ions Mg²⁺ ainsi que des quantités variables d'eau zéolithique sont contenues dans les canaux rectangulaires. En plus de l'eau zéolithique, des molécules d'eau liées se localisent aux bords des rubans, complétant la coordination des cations octaédriques Mg²⁺.

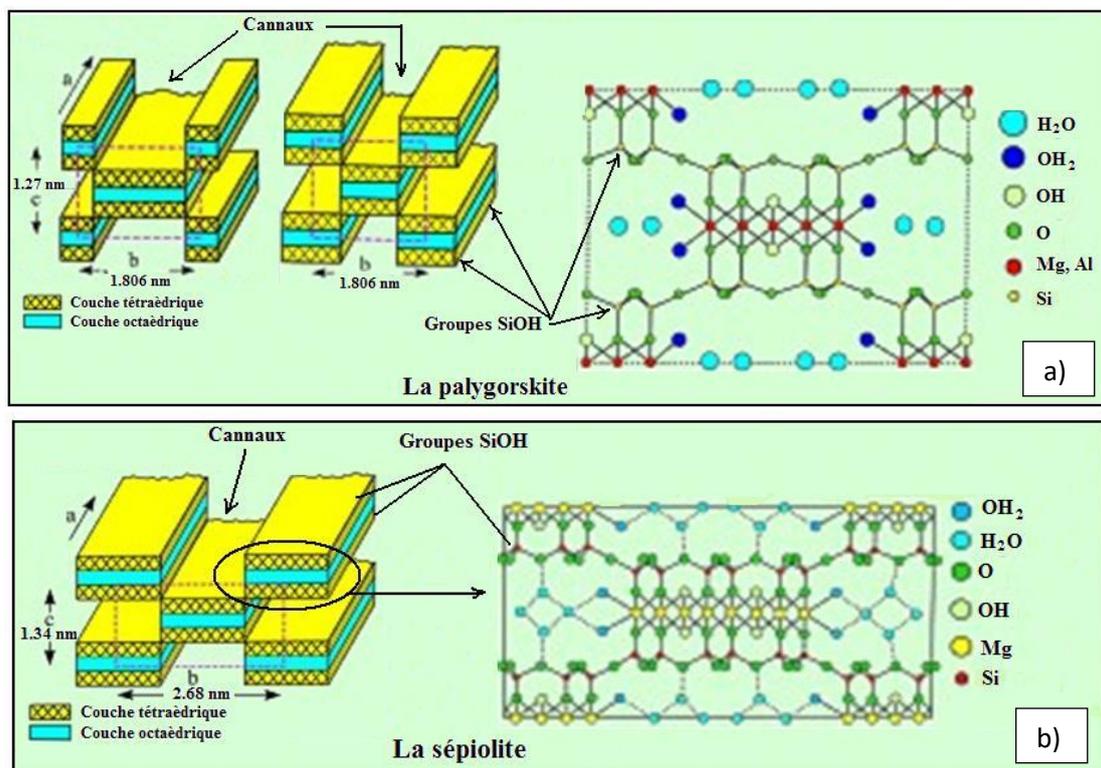


Figure 2.2 : Schéma de la structure des minéraux argileux fibreux: a) palygorskite et b) sépiolite montrant des rubans formés de pseudo-feuillets 2:1 (ou TOT) de deux couches tétraédriques (T) prenant en sandwich une couche octaédrique (O). Les rubans sont connectés par les oxygènes apicaux des couches tétraédriques.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

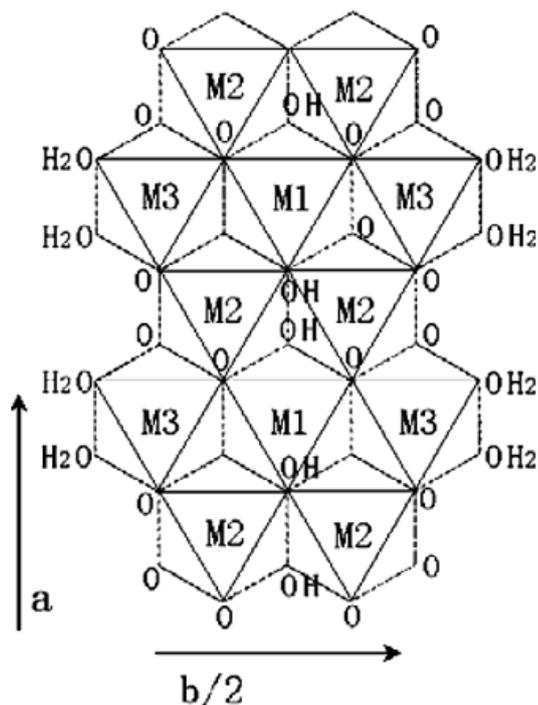


Figure 2.3: Structure du ruban octaédrique avec des sites M1 (trans), M2 (Cis) et M3 (Cis) dans une palygorskite [26].

2.5.2.2 Etat de l'art de la sépiolite modifiée

La sépiolite est un minéral argileux fibreux à canaux fins interconnectés [29,30], qui est considérée comme un bon adsorbant naturel. Diverses études ont porté sur l'adsorption des polluants sur la sépiolite, telles que le traitement des solutions contenant des métaux lourds par un lit de sépiolite afin de retenir les cations métalliques soit à la surface ou par les piéger dans les canaux [31]. D'autres travaux ont été consacrés pour expliquer le mécanisme d'adsorption des polluants organiques comme les colorants réactifs sur la sépiolite [32]. La sépiolite est utilisée pour ses bonnes capacités d'adsorption de différents colorants réactifs : Basic Red 46 et les colorants Direct Blue 85 trouvés dans des eaux usées de l'industrie textile [30]. La sépiolite est aussi appliquée dans la catalyse hétérogène comme support de la matière active [30,31]. Peu d'études ont été rapportées sur les synthèses dans les canaux de la sépiolite en raison de sa nature non extensible contrairement aux silicates en couche [32].

S. Inagaki et al. ont expliqué la contribution de la sépiolite dans la photocatalyse ; les canaux structuraux sont remplis de molécules d'eau sous conditions atmosphériques ($T=25^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{atm}$). La désorption des eaux liées par chauffage peut écraser les canaux par le mécanisme de pliage supposant que seuls les espaces inter-fibres ou les pores dus à des défauts structuraux [30, 33] seraient les principaux sites d'adsorption ou de réaction catalytique. Les surfaces des

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

canaux dont les molécules d'eau liées sont alignées devraient être des sites actifs intéressants de catalyse.

Neren Okte [32] et al. ont étudié les propriétés structurales et photocatalytiques du TiO₂ supporté sur sépiolite préparée par une méthode sol-gel. L'échantillon TiO₂/Sépiolite calciné à 500°C a montré une destruction évidente de la structure de la sépiolite brute due à l'adsorption des particules de TiO₂ sur la sépiolite. L'étude a confirmé que le pontage de la sépiolite n'est pas si facile à réaliser, en raison de sa nature non extensible. La surface spécifique du matériau TiO₂/Sépiolite ($S_{\text{BET}} = 136 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) était plus faible que celle du support ($S_{\text{BET}} = 149 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ; cela peut être dû aux agrégats des particules de TiO₂ sur la surface de l'argile [33]. La photodégradation d'un polluant modèle le β -Naphthol, a été étudiée en utilisant le matériau TiO₂/sépiolite calciné à 500°C. L'étude a montré que la réaction de photocatalyse prend un temps d'irradiation très long ($t_{\text{irr}} = 300 \text{ min}$) pour dégrader une solution de β -Naphthol de concentration de $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Yalei Zhang et al. [34] ont élaboré un matériau de TiO₂ à base de sépiolite. Les résultats ont montré que la structure ordonnée de la sépiolite dans les échantillons chauffés / calcinés pendant 2h à différentes températures (70°C, 200°C, 300°C, 400°C) a été détruite résultant une seule couche exfoliée et d'autres feuilles en multicouches. La taille des particules de TiO₂ dans le composite est entre 5- 10 nm pour le matériau préparé à 70°C. La taille des matériaux de TiO₂/sépiolite calcinés à 200°C, 300°C et à 400°C n'est pas mentionnée dans son papier. L'échantillon calciné à 400°C pendant 2h a montré une diminution de la valeur de la surface spécifique $S_{\text{BET}} = 133.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ par rapport à celle du support (S_{BET} de la sépiolite = $147.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La photodégradation d'un polluant modèle Acide Red G (ARG) a été étudiée en utilisant un seul matériau TiO₂/sépiolite chauffé à 70°C [15]. L'étude a montré que le photocatalyseur prend un temps d'irradiation relativement long ($t_{\text{irr}} = 120 \text{ min}$) pour dégrader une solution d'ARG de concentration de $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ avec modification de pH de la solution [35].

Dans le présent travail, nous avons réalisé une étude approfondie qui aborde une synthèse sol-gel facile et non couteuse d'un matériau de TiO₂ supporté sur une argile de type fibreuse (sépiolite) pour dépolluer les solutions aqueuses par le biais d'un procédé de photocatalyse simple à réaliser.

Le matériau élaboré est analysé par divers analyses de caractérisation physico-chimiques. Ces analyses aident à étudier sa structure et ses propriétés avant de l'appliquer en photocatalyse. Une molécule POP modèle, Orange G a été choisi pour étudier l'efficacité photocatalytique du matériau élaboré.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

2.6 Les colorants organiques persistants

2.6.1 Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ocre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [57]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 [58] (pas de données récentes sur la production actuelle). La consommation de colorants et de pigments dans le secteur de textile en Tunisie s'élève à 2646 t/an. La consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 1622 t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 11418 m³/jour et celui du lavage du jean, 10029 m³/jour. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [59] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7).

2.6.2 Classification des colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [60]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau 2.2. [61].

Tableau 2.2. Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

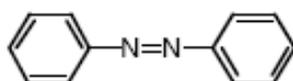
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxyle (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

2.6.2.1. Classification des colorants selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [61].

Les colorants azoïques

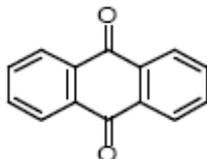
Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo.



CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

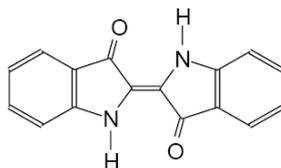
Les colorants anthra quinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.



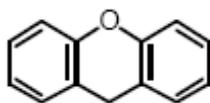
Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



Les colorants xanthène

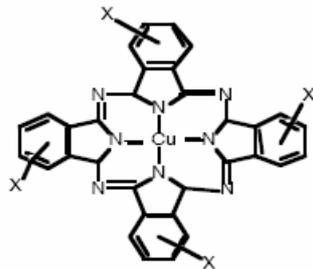
Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



Les phtalocyanines

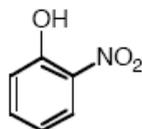
Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE



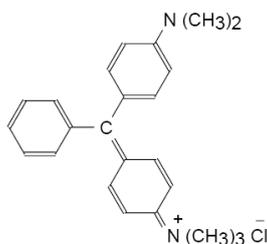
Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).



Les colorants triphénylméthanés

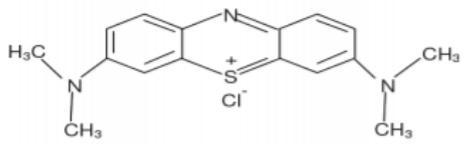
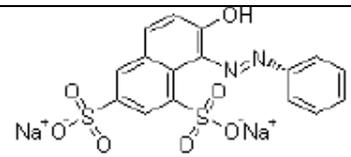
Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. Exemple: C.I. Basic Green 4



Dans le présent travail nous nous intéressons à deux types de colorant model Orange G et Bleu de méthylène. Les propriétés de ces colorants sont montrées dans le tableau 2.3.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

Tableau 2.3. Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.

Nom	Bleu de méthylène	Orange G
Famille	Colorant basique (cationique)	Colorant acide (anionique)
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	C ₁₆ H ₁₂ Na ₂ O ₇ S ₂
Appellation chimique	bis- (diméthylamino) - 3, 7 phenazathionium chlorure.	(phénylhydrazinylidène) naphthalène-1,3-disulfonate de disodium
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	319,85 g.mol ⁻¹	452,38 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	4 g.100ml ⁻¹ (20°C)	5g .100 mL ⁻¹ (20°C)
λ _{max}	655	476
Structure		

2.6.2.2. Classification tinctoriale des colorants

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles.

Les colorants acides ou anioniques

Ces composés sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils sont appliqués sur des fibres animales telles que la laine et la soie et sur quelques fibres acryliques modifiées. Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons ioniques entre les anions sulfonates et les groupes d'ammonium de la fibre. La figure 2.5 représente un exemple de ces colorants.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

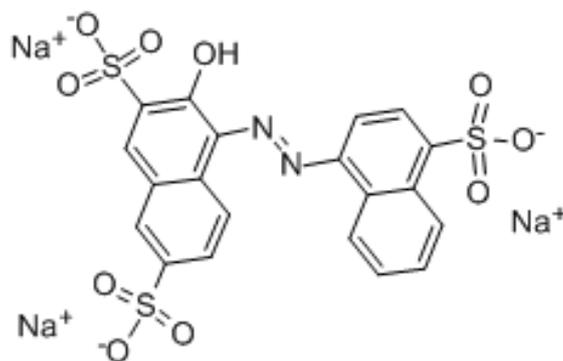


Figure 2.5 Structure du colorant C.I. Acid red 27

Les colorants basique ou cationique

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques. Ils sont solubles dans l'eau et ils établissent des liaisons solides avec les fibres. De nombreux colorants basiques présentent un impact dangereux sur l'environnement. Leurs manipulations doivent se faire correctement. Ce type de colorants peut être appliqué sur le coton, sur certains types de polyamides et de polyester modifiés.

Les colorants développés ou azoïques insolubles

Ce type de colorants est insoluble. Il se développe directement sur la fibre grâce à une réaction de couplage qui se produit entre une base diazotée et un agent de couplage. Cette classe de colorant permet d'obtenir des teintures très solides de manières générales sur les fibres cellulosiques.

Les colorants de cuve

Ce type de colorants est insoluble dans l'eau. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre (Figure 2.6). Les colorants de cuve permettent de teindre les fibres cellulosiques (notamment le coton) et les fibres animales.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

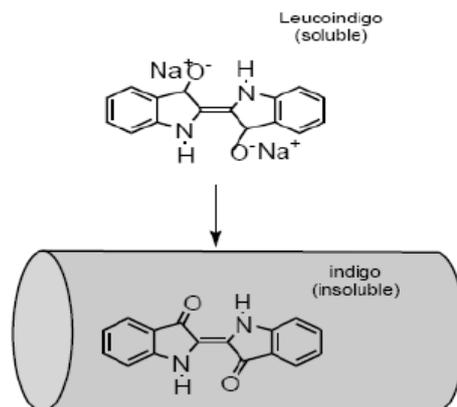


Figure 2.6. Formule développée de cuve

Les colorants réactifs

Ce type de colorants est caractérisé par la présence des groupements fonctionnels capables de former des liaisons covalentes fortes avec les fibres. Ils sont capables de teindre les fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides. Un exemple représentatif de cette famille est illustré sur la figure 2.7.

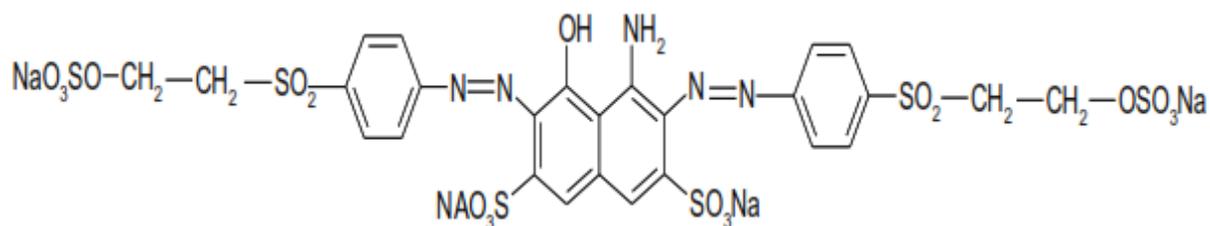


Figure 2.7 Structure du Noir Réactif 5

Les colorants directs ou substantifs

Il s'agit de colorants anioniques solubles dans l'eau. Ils se fixent sur les fibres par des liaisons faibles ce qui explique leurs résistances limitées aux épreuves humides (eau, lavage, sueur...). Ce sont les moins chers des colorants utilisés pour teindre les fibres cellulosiques, comme le coton.

Les colorants à mordant

Les colorants à mordant sont caractérisés par la présence des groupements fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques qui ont été fixé après un traitement préalable sur la fibre. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable. En teinturerie industrielle, les sels les plus utilisés sont à base de bichromate, c'est pourquoi on parle de colorants au chrome.

Les colorants dispersés

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. La fixation de ces colorants sur la fibre peut être le résultat soit des interactions hydrogène, interactions dipôle-dipôle ou forces de van der Waals. Ces molécules sont appliquées dans la teinture des fibres artificielles et synthétiques.

Toxicité des colorants synthétique

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires important qui leurs permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation. Les colorants diazo sont considérés les plus toxiques. D'après de nombreuses études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérogènes pour l'homme [62-63]. Cet effet cancérogène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque [64,65,66]. Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces composés est accru du fait qu'ils sont pratiquement toutes liposolubles. La toxicité des colorants azoïques et leurs dérivés est aggravée par la substitution dans le noyau aromatique notamment par le groupement méthyle, nitro et halogène [67,68]. En revanche la présence d'autres substitutions telles que les groupes sulfonâtes (SO₃H) diminue leur toxicité [69].

Les colorants Indigoïdes peuvent aussi causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier durant la manipulation de la poudre colorante. Des réactions cutanées allergiques, asthme ou rhinite d'origine professionnelle sont fréquemment observés. De leurs parts, les dérivés du triphénylméthane présentent un risque aussi important que celui des autres colorants mentionnés ci-dessus. Il entrain l'eczéma et des troubles gastriques. Leur injection répétée peut provoquer même des effets cancérogènes [70,71].

2.6.3 Les procédés d'élimination des colorants

L'utilisation intense et irrationnelle des colorants et l'énorme risque que représente pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. Des procédés biologique, physique et chimique ont été développés pour éradiquer ces colorants des milieux aquatiques. Les méthodes connues sont ;

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

- La méthode biologique,
- La méthode physique : Adsorption sur les phases solides, la coagulation-floculation, les techniques membranaires).
- La méthode chimique : Le procédé d'oxydation classique, procédé d'oxydation avancée, procédé Fenton (Fe²⁺ /H₂O₂), peroxydation (O₃/H₂O₂), photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV- H₂O₂), et la photocatalyse du peroxyde d'hydrogène (TiO₂/UV/ H₂O₂)

Dans le présent travail on étudie l'élimination :

- D'un colorant organique persistant model (Bleu de méthylène) par adsorption sur une argile (sépiolite)
- D'un colorant organique persistant model (Orange G (OG)) par voie photocatalytique hétérogène.

2.7 Mécanisme et cinétique d'adsorption

2.7.1 Généralité

La rétention des polluants par la surface des solides correspond en général à trois phénomènes possibles :

- ✓ L'absorption qui correspond à l'incorporation de contaminant à l'intérieur de la matrice solide.
- ✓ La précipitation qui correspond à la formation d'une nouvelle phase solide grâce aux interactions entre les deux phases solide et liquide.
- ✓ L'adsorption qui correspond à la fixation des molécules du contaminant sur la surface du solide.

On distingue deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique (physisorption) qui est due à des forces électrostatiques entre le soluté et la surface solide. Elle met en jeu des énergies faibles. Ce type d'adsorption est réversible et exothermique.
- L'adsorption chimique (chimisorption) qui met en jeu des liaisons chimiques covalentes ou de type hydrogène entre l'adsorbat et l'adsorbant. Contrairement à l'adsorption physique, la chimisorption est irréversible puisque les énergies mises en jeu sont importantes.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

2.7.2 Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

a) Structure des adsorbants

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage des différents composés organique et inorganique présent dans les eaux. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté.

Parmi les adsorbants naturels qui ont fait l'objet de nombreuses études d'adsorption, on trouve les argiles. La taille de leur particule fine, leur structure en feuillet et leur grande surface spécifique sont les principales propriétés qui leur confèrent une importante capacité d'adsorption. Les zéolites sont aussi parmi les adsorbants naturels qui sont caractérisés par une grande capacité de rétention qui est due essentiellement à leurs structures fibreuses et à leurs surfaces spécifiques importante.

Les adsorbants industriels font aussi partie des solides qui possèdent des propriétés considérables d'adsorption ; notamment le charbon actif qui est caractérisé par une surface spécifique importante et par une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques ont aussi une grande surface spécifique. Cette catégorie de solides sont essentiellement utilisés pour adsorber les métaux lourds vu l'affinité qu'ils ont envers ces éléments.

b) Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire.

c) Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

d) Influence de la température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [72]

2.7.3 Mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est généralement dû à plusieurs forces physico-chimiques qui se produisent à l'interface solide-liquide tels que :

- a) Les forces de van der Waals : une attraction dipôle-dipôle qui se produit entre les atomes ou les molécules grâce à des perturbations électriques de faible intensité. Ce type d'attraction a une grande importance pour l'adsorption des espèces organiques
- b) Les forces coulombiennes : force électrostatique qui se produit entre une surface chargée et une espèce de charge opposée. La charge de surface peut être le résultat d'une substitution iso morphique ou d'une protonation ou déprotonation des groupes fonctionnels de surface sous l'effet du pH. Ce genre de forces se manifeste essentiellement dans le cas de l'adsorption des ions inorganiques et des molécules organique ionisées.
- c) Les liaisons hydrogène : il s'agit de liaison intermoléculaire qui se produit entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif (O, F, S, Cl).
- d) Les interactions hydrophobes : ce type d'effet concerne les molécules non polaires. La nature exacte de l'adsorption par ce type d'interaction reste incertaine. Il y a des chercheurs qui proposent que les molécules apolaires occupent les sites hydrophobes de la surface sans aucune compétition avec les molécules d'eau. D'autres pensent qu'il s'agit d'une simple partition. Les composés apolaires ont tendance à diffuser de la phase aqueuse vers les sites hydrophobe de la surface des adsorbants [73,74].

2.7.4 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante :

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

$$q = (C_i - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (2.1).$$

Où: q : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g), C_i : Concentration initiale de soluté en (mg·L⁻¹), C_e : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg·L⁻¹), V : volume du soluté en litre (L), m : masse d'adsorbant en gramme (g).

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat. Pour notre étude, nous avons eu recours à deux modèles empiriques les plus sollicités. Le modèle de Freundlich et celui de Langmuir. Ces deux modèles donnent dans la plupart des cas une représentation correcte des isothermes d'adsorption.

2.7.4.1. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface [75].

La forme non linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$q = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.2).$$

Où : q: Quantité d'adsorption en mg·g⁻¹; K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption ; C_e : Concentration à équilibre du soluté en mg·L⁻¹ ; 1/n : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

Les constantes K_f et 1/n peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\text{Log}(q) = \text{log}(K_f) + 1/n \text{ log}(C_e) \quad (2.3).$$

Une valeur de K_f élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est importante. Tandis qu'une valeur de 1/n inférieure à 1 indique que le processus d'adsorption est favorable.

2.7.4.2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les approximations suivantes :

- La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés d'adsorption
- Il n'y'a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution
- L'adsorption est limitée à la monocouche.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation 2.4 :

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

$$q = \frac{K_L M C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.4).$$

Où: K_L : constant de Langmuir, M : quantité d'adsorption maximale du soluté sur la phase solide en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

Les deux constantes K_L et M peuvent être calculées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L M} + \frac{C_e}{M} \quad (2.5).$$

2.7.5 Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre le deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

Dans le présent travail, trois modèles cinétiques ont été sélectionnés pour étudier le comportement cinétique des polluants à la surface des argiles, à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire

2.7.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren [76] et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t . Le modèle est présenté dans l'équation 2.6 :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (2.6).$$

Où: q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g , q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g , K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) ;

Après intégration, l'équation 2.6 devient:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (2.7).$$

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse K_1 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine.

2.7.5.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation 2.8 :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.8).$$

Où : K_2 est la constante de vitesse du pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Après intégration, l'équation 2.8 devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.9).$$

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe t/q en fonction de t .

2.7.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption [77].

L'expression mathématique de ce modèle est présentée dans l'équation 2.10 [78,79] :

$$q_t = k_3 t^{0,3} + C \quad (2.10).$$

Où : k_3 : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire et C : constante.

Les valeurs de k_3 et de la constante C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe de q_t en fonction de $t^{0,5}$.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

2.8 Références bibliographiques

- [1] Matthews, R. W. Photocatalysis in Water Purification: Possibilities, Problems and Prospects. In Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air; Ollis, D. F., Al-Ekabi, H., Eds.; Elsevier: New York, 1993; p 121-138
- [2] O.Myakonkaya, Z.Hu, M. F. Nazar, J. Eastoe, Recycling Functional Colloids and Nanoparticles, *J. Chem. Eur.* 16 (2010) 11784–11790
- [3] M.D. Argyle, C.H. Bartholomew, Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* 5 (2015) 145–269.
- [4] R. Morancho, étude de couches minces préparées par dépôt chimique en phase vapeur à partir du composé de coordination tris (2,2'. bipyridine) titane (o) : introduction à l'étude de nouveaux matériaux très désordonnés, thèse doctorat, l' institut national polytechnique de Toulouse, (1980).
- [5] E. M. Serwicka, Titania-Clay Mineral Composites for Environmental Catalysis and Photocatalysis, *J. Catal.* 11 (2021) 1087
- [6] R.A Schoonheydt, C.T. Johnston, F. Bergaya, Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals : Clay minerals and their surfaces, Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2018; Volume 9, pp. 1–21
- [7] D.E.W. Vaughan, Pillared clays- a historical perspective. *Catal. Today* 2 (1988) 187–198.
- [8] D. Pokhel, T. Viraraghavan, Treatment of pulp and paper mill wastewater, *J. Sci. Total Environ.* 333(2004) 37-58.
- [9] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*. Edition Masson, Tome 1-2 (1982) 184.
- [10] G. Besson, A. Decarreau, A. Manceau, J. Sanz, H. Suquet, Organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris, (1990).
- [11] H. Chambley, *Clay sedimentology*. Edition Springer Verlag, (1989).
- [12] A. Takrarit, Elimination de l'orange G par différents matériaux à base d'un géomatériau, Thèse de Master, Université des sciences et de la technologie Oran, Algérie. (2017).
- [13] K. Chinoune, K. Bentaleb, Z. Boubberka, A. Nadim. U. Maschke, Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. *Appl. Clay Sci.* 23 (2016) 64–75.
- [14] A. Decarreau, *Minéraux argileux, structure, propriétés et applications*, Société Française de Minéralogie et Cristallographie, Paris, (1990).
- [15] A. Ait Aghzzaf, Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Nancy. France (2014).
- [16] B. Velde, Composition and mineralogy of clay minerals. Origin and mineralogy of clays. New York, Springer-Velag, (1995) 8-42.
- [17] A. Mansari, Composite à base de copolymères et de bentonite pour la rétention des polluants et pour l'inhibition de la corrosion, Thèse de doctorat, Université de sciences et de la technologie Oran, Algérie (2016).
- [18] R.M. Barrer, G.S. Perry, Sorption of mixtures, and selectivity in alkylammonium montmorillonites. Part I. Methylammonium bentonite, *J. Chem. Soc. (A)*, (1961) 842
- [19] Z. Boubberka, Elimination compétitive de deux colorants anioniques par des hydroxydes Thèse de magister, Université de Mostaganem, Algérie (1998).
- [20] G. W. Brindley, S. A. Yamanaka, a study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. *American Mineralogist*, 64 (1979), 830-835.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

- [21] O. Lahodny-Sarc, H. Khalaf, Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-pillared clays. *Appl. Clay Sci.* 8 (1994) 405-415.
- [22] F. Bergaya, G. Lagaly, Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science *J. Appl. Clay Sci.* (2006) 1-18
- [23] T. Nolan, K.R. Srinivasan, H.S. Fogler, Dioxin sorption by hydroxyl aluminum treated clays. *Clay Clay Miner.* 37 (7) (1989), 487–492.
- [24] K.R. Srinivasan, H.S. Fogler, Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: adsorption of benzo (a) pyrene and chlorophenols from aqueous solutions. *Clay Clay Miner.* 38(3), (1990) 287–293.
- [25] L.J. Michot, T.J. Pinnavaia Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. *Clay Clay Miner.* 39(6), (1991) 634–641.
- [26] Y.J. Huang, Z. Li, S.Z. Li, Z.L. Shi, L. Yin, Y.F. Hsia, Mössbauer investigations of palygorskite from Xuyi, China., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 260 (2007) 657–662.
- [27] N. Güven, J.P.E. Caillere, J.J. Fripiat, The coordination of aluminum ions in the palygorskite structure. *Clays and Clay Minerals* 40 (1992) 457-461.
- [28] M. Suárez, E. García-Romero, FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *J. Appl. Clay Sci.* 31 (2006) 154-163.
- [29] S. Inagaki, Y. Fukushima, M. Miyata, Inclusion polymerization of isoprene in the channels of sepiolite, *J. Res. Chem. Intermed.* 21 (1995) 167-180.
- [30] G. Tian, G. Han, F. Wang, J. Liang, Sepiolite nanomaterials: structure, properties and functional applications, *Nanomaterials from Clay Minerals*, in : A. Wang, W. Wang , *Nanomaterials from Clay Minerals, A New Approach to Green Functional Materials*, 2019, pp. 135-201.
- [31] A. Kausar, M. Iqbal, A. Javed, K. Aftab, H.N. Bhatti, S. Nouren, Dyes adsorption using clay and modified clay: a review, *J. Mol. Liq.* 256 (2018) 395-407.
- [32] S.C. Santos, R. Boaventura, Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: equilibrium and kinetic studies in batch mode, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 1473-1483.
- [33] S. Inagaki, Y. Fukushima, H. Doi, O. Kamigaito, Pore size distribution and adsorption selectivity of sepiolite, *J. Clay. Miner.* 25 (1990) 99-105
- [34] Y. Zhang, D. Wang, G. Zhang, Photocatalytic degradation of organic contaminants by TiO₂/sepiolite composites prepared at low temperature, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 1-10.
- [35] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He, An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures, *J. Water Res.* 79 (2015) 128-146.
- [36] R.L. Pozzo, M.A. Baltanfis, A.E. Cassano, Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art, *J. Catal. Today* 39 (1997) 219-231.
- [37] J. Zhao, X. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Building & Environment* 38 (2003) 645-654.
- [38] R.M. Alberici, W.F. JARDIM, Photocatalytic destruction of VOCs in the gas- phase using titanium dioxide, *J. Applied Catal. B: Environ.* 14 (1997) 55-68.
- [39] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy, Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, *Dyes and Pigments* 49 (2001) 117-125.
- [40] P. Pucher, M. Benmami, R. Azouani, G. Krammer, K. Chhor, J-F. Bocquet, A.V. Kanaev, Nano-TiO₂ sols immobilized on porous silica as new efficient photocatalyst, *J. Appl. Catal. A: Gen.* 332 (2007) 297-303

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

- [41] A. Fernandez, G. Lassaletta, V.M. Jimenez, A. Justo, A.R. Gonzalez-Elipe, J. M. Vorontsov, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *J. Appl. Catal. B: Environ.* 7 (1995) 49-63.
- [42] C. Guillard, B. Beaugiraud, C. Dutriez, J-M. Herrmann, H. Jaffrezic, N. Jaffrezic-Renault, M. Lacroix, Physicochemical properties and photocatalytic activities of TiO₂-films prepared by sol-gel methods, *J. Appl. Catal. B: Environ.* 39 (2002) 331-342.
- [43] N. Doucet, Procédé d'élimination photocatalytique de COVs, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France (2005).
- [44] D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, Light-induced generation of hydrogen at CdS Monograin membranes, *J. Chem. Phys. Lett.* 96 (1983) 34-37.
- [45] V. Kandavelu, M.R. Dhannanjeyan, R. Renganathan, S.K. Badamali, P. Selvam, Photocatalysed reaction of meso-tetraphenylporphyrin on mesoporous TiMCM-41 molecular sieves, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 157 (2000) 189-192.
- [46] R. Huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports media : application à la conception d'un photoréacteur pilote, Thèse de Doctorat, Université Paris XIII, France (2009)
- [47] M. Masayuki, K. Itoh, K. Okamura, H. Yamazaki, T. Yoshida, Gas-phase photocatalytic degradation of PCE in the underground water and soil, *Proc. Electrochem. Soc.* 99-39 (Environment Aspects of Electrochemical Technology) (2000) 85-95.
- [48] D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J.K. Lee, D. Park, Photocatalytic TiO₂ Deposition by chemical vapor deposition, *J. Hazardous Mater.* 73 (2000) 199-206.
- [49] T. Temtchenko, R. Marchetti, A. Locaspi, Self-cleaning perfluoropolyther based coatings, *J. Surf. Coat. Int.*, 81 (1998) 448-450.
- [50] B. Herbig, P. Lobmann, TiO₂ photocatalysts deposited on fiber substrates by liquid phase deposition, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 163 (2004) 359-365.
- [51] Z. Ding, X. Hu, P. L. Yue, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, Synthesis of anatase TiO₂ supported on porous solids by chemical vapor deposition, *J. Catal. Today* 68 (2001) 173-182.
- [52] F. Toshiaki, O. Hotta, Method and device for purifying air in clean room in semiconductor industries, Japan Patent, 1999.
- [53] C. Linkous, Photocatalytic surfacing agents with varying oxides for inhibiting algae growth, US Patent, 1999.
- [54] M.J. Uddin, F. Cesano, F. Bonino, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, A. Zecchina, Photoactive TiO₂ films on cellulose fibres: synthesis and characterization, *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry* 189 (2007) 286-294.
- [55] J.M. Herrmann, H. Tahiri. C. Guillard, P. Pichat, Photocatalytic degradation of aqueous hydroxybutanedioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water, *J. Catal. Today* 54 (1999) 131-141.
- [56] A. Dumitriu, R. Bally, C. Bally, C. Ballif, P. Hones, P.E, Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy, V.I. Pârvulescu, Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering, *J. Appl. Catal. B: Environ.* 25 (2000) 83-92.
- [57] A. Welham, The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour.* 116 (2000) 140-143.
- [58] H. Zollinger, Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH, 1991.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

- [59] Colour Index, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.
- [60] L.Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15thWorld Conference on Non Destructive Testing, 15-21 October 2000, Rome.
- [61] E. Guivarc. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, France (2004)
- [62] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith: A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology* 98(1982) 101-243.
- [63] G. S .Heiss, B. Gowan, E.R. DabbsR: Cloning of DNA from a rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. *FEMS Microbiology Letters* 99 (1992) 221-226.
- [64] U. Pagga, D. Brown: The degradation of dyestuffs: Part ii behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 15 (1986) 479-491.
- [65] M. A. Brown, S. C. De Vito, Predicting azo dye toxicity. *Critical reviews in environmental science and technology* 23 (1993) 249-324.
- [66] F. Rafii, J.D. Hall, C.E. Cerniglia, Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by clostridium species from the human intestinal tract. *Food and chemical Toxicology* 35 (1997) 897-901.
- [67] P. Sandhu, J.K. Chipman, Bacterial mutagenesis and hepatocyte unscheduled DNA synthesis induced by chrysoidine azo-dye components. *Mutation Research/Genetic Toxicology* 240 (1990) 227-236.
- [68]E. Guivarch, M.A. Oturan: Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques: Comment les détruire? Application du procédé électro-fenton. *L'Actualité Chimique* (2004) 65-69.
- [69] R. Jung, D. Steinle, R. Anliker: A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids. *Food and chemical Toxicology* 30 (1992) 635-660.
- [70]C. Fernandes, V.S. Lalitha, K .V. Rao: Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neoplastic lesions induced by n-nitrosodiethylamine in rats. *Carcinogenesis* 12 (1991) 839-845.
- [71]S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy: Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology* 66 (2004) 319-329.
- [72]Emna Errais: Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France (2011)
- [73]D.A. Dzombak, R. G. Luthy: Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils. *J. Soil Sci.* 137 (5) (1984) 292-308.
- [74] C.T. Chiou, L.J. Peters, V.H. Freed: A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *J. Sci.* 206 (1979) 831-832.
- [75]H. Freundlich: Ueber die adsorption in loesungen. Engelmann,Leipzig, 1906.
- [76] S. Lagergren: Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens* 24 (1898) Handlingar, 1-39
- [77]W. J. Weber, J. C. Morris: Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanitary Eng. Div.* 89 (1963) 31-60.
- [78] C. K. Jain, M. K. Sharma: Adsorption of cadmium on bed sediments of river hindon: Adsorption models and kinetics. *J. Water, Air, and Soil Pollution* 137 (2002) 1-19.

CHAPITRE II. TiO₂ SUPPORTÉ SUR ARGILE

[79] M. Basibuyuk, C. F. Forster: An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red bl-n) on to live activated sludge system. J. Process Biochem. 38 (2003) 1311-1316

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE III : MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

3.1 Matériaux

3.1.1 Réactifs utilisés

Au cours de ce travail, nous avons eu besoin d'un certain nombre de réactifs chimiques consignés dans le tableau 3.1. Il s'agit essentiellement de composés modèles, des réactifs pour diverses applications et enfin, des acides et bases pour ajuster et contrôler de pH.

Tableau 3.1. Tableau récapitulatif des différents produits utilisés

Composé	Formule	Pureté	Provenance	Utilisation	CAS
Sépiolite	$Mg_2H_2Si_3O_9 \cdot xH_2O$	Argile commerciale	Sigma Aldrich	Composé Cible	63800-37-3
Tétrachlorure de titanium	$TiCl_4$	$\geq 99\%$	Fluka	Composé Cible	7550-45-0
Ethanol absolu	CH_3CH_2OH		Fluka	Synthèse	64-17-5
Acide chlorhydrique de synthèse	HCl	35% -37%	Fluka	Synthèse et Régularisation du pH	7647-01-0
Hydroxyde de sodium de synthèse	NaOH	$\geq 98\%$	Sigma Aldrich	Régularisation du pH	1310-73-2
Bleu de Méthylène (BM)	$C_{16}H_{18}ClNS \cdot 3H_2O$	$\geq 90\%$	Merck	Etude d'adsorption	61-73-4
Orange G (OG)	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	$\geq 98\%$	Merck	Etude de la photocatalyse	1936-15-8

3.1.2 Protocole de l'élaboration du photocatalyseur

Une suspension d'argile (2wt-%) a été agitée dans l'eau distillée pendant 48 h pour atteindre la saturation; ce mélange sera appelé mélange A. Le mélange B représente une synthèse sol-gel des particules de TiO_2 amorphe (TiO_2 cru). Dans un réacteur ouvert à 10°C, 8 mL de $TiCl_4$ ont été versés goutte à goutte dans 4 mL d'éthanol, en respectant le rapport molaire 1.06 (Ti/Eth) sous agitation magnétique à 400 trs.min⁻¹. L'éthanol a été choisi car une phase mixte anatase-rutile peut être obtenue après calcination du TiO_2 amorphe à 500°C [1]. 4 mL d'acide chlorhydrique (6N) ont été ajoutés goutte à goutte à la solution précédente ($TiCl_4$ + Ethanol), qui agit comme un agent peptisant [2] et permet de générer des particules de taille nanométrique [3]. Le rapport molaire Ti/HCl=0,57 a été maintenu. 15mL d'eau distillée (pH eau=5.8) ont été ajoutés goutte à goutte pour hydrolyser le $TiCl_4$, ce qui a donné une

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

concentration totale de titane de 1.3M. Le rapport alcool/eau contrôle également la taille des nanocristaux obtenus [4]. Le sol-gel est agité magnétiquement pendant quelques minutes pour obtenir un sol-gel frais. Le sol-gel frais a été ajouté goutte à goutte à la solution A pour obtenir le mélange C qui a été laissé à maturation pendant 48h afin que les particules de TiO_2 se déposent sur les fibres d'argile. Ensuite, le mélange C a été lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les chlorures. A l'aide d'une centrifugeuse, on a récupéré la partie solide du mélange C qui a été prétraitée thermiquement à 80°C . Un solide sec a été récupéré à la fin du processus de séchage (nommé Mc-80), broyé avec un mortier en agate, et calciné dans un four ventilé. Une rampe de chauffage de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a été appliquée de la température ambiante à 500°C , suivie d'une période isotherme de 12h, avant de refroidir l'échantillon à la température ambiante avec une rampe de $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le matériau TiO_2 /sépiolite calciné récupéré est appelé Mc-80-500.

L'élaboration du catalyseur est présentée dans la figure 3.1.a,b.

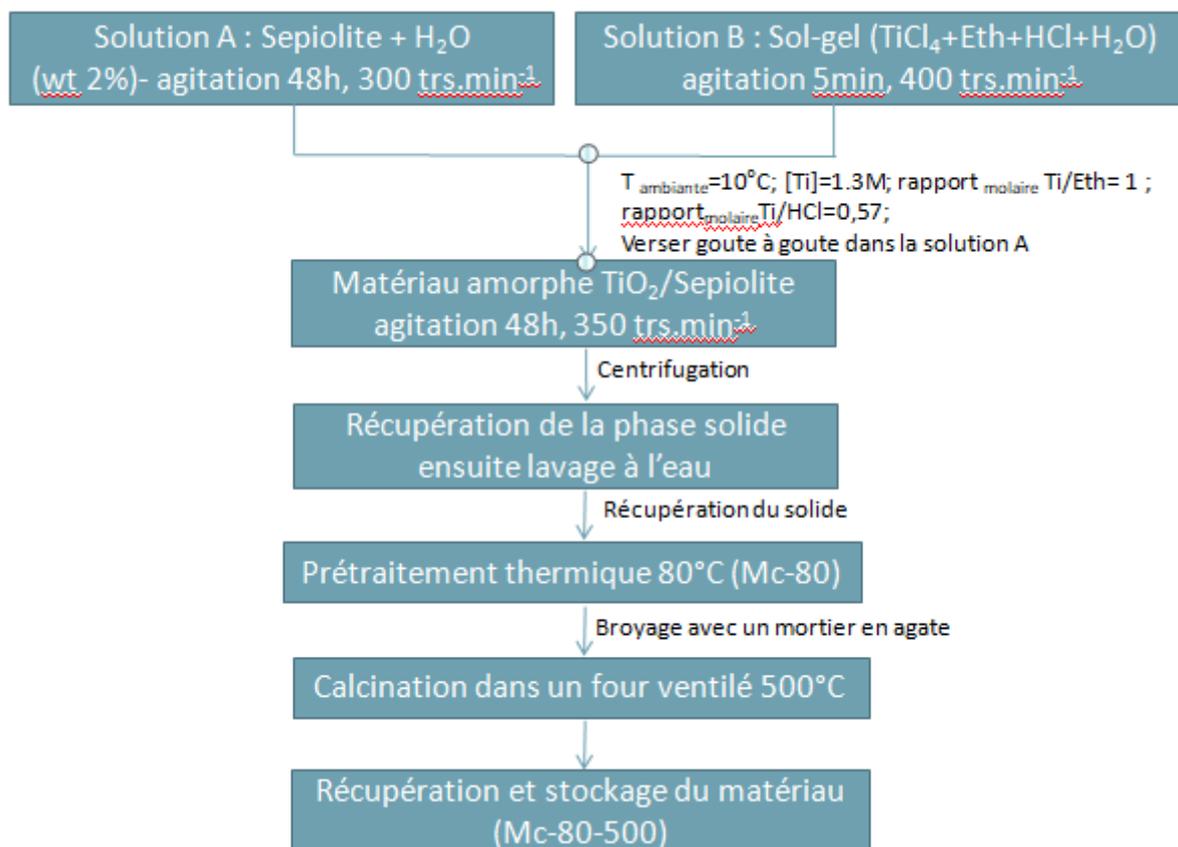


Figure 3.1.a diagramme de l'élaboration du photocatalyseur

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

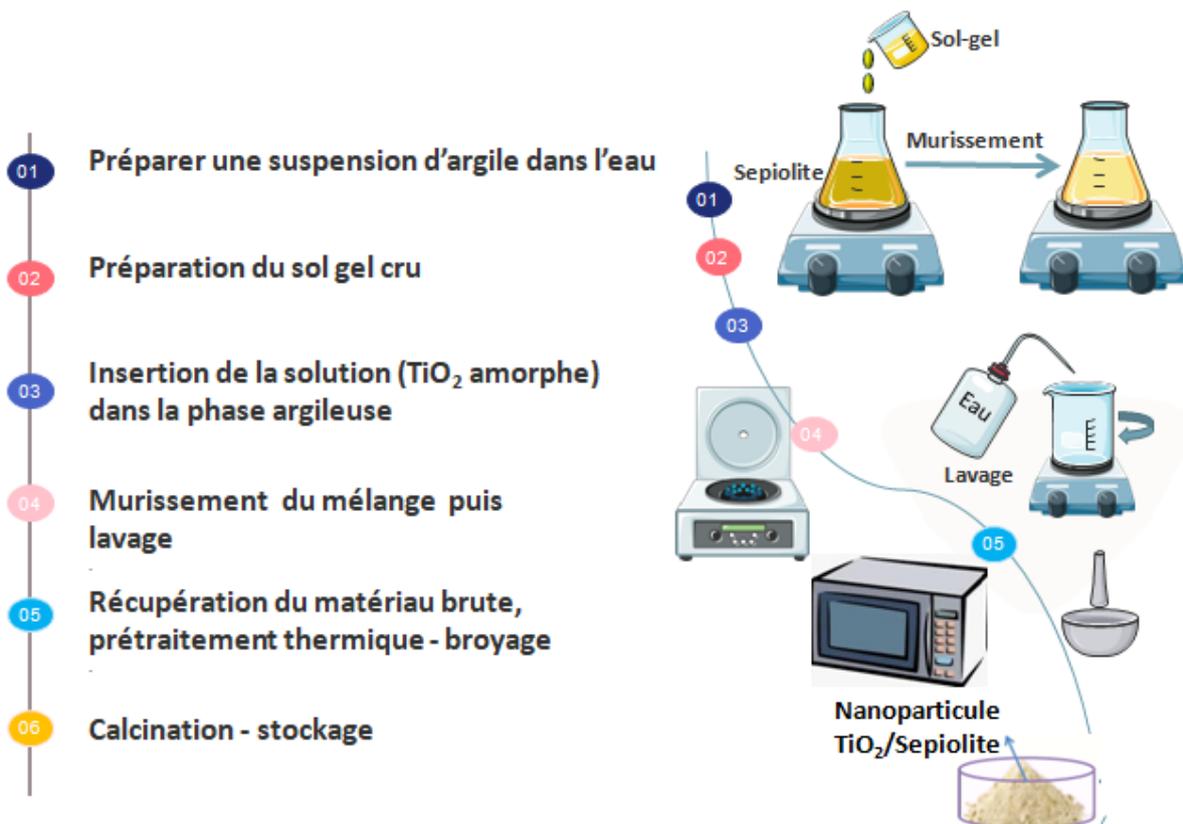


Figure 3.1.b Protocole de l'élaboration du photocatalyseur

3.2 Méthodes d'analyses

3.2.1 Analyse par spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est de type (Varian Cary 100) est de gamme spectrale de 190 à 1000 nm. Nous avons réalisé les mesures dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 2 mm. L'analyse est effectuée dans le domaine de l'UV-Visible. Pour les molécules utilisées (colorant OG et BM). La valeur maximale d'absorbance mesurée que nous nous sommes fixés est de 2,5.

Le colorant OG absorbe dans l'UV-Visible à la longueur d'onde de 248 nm, 331 nm, et 480 nm tandis que le colorant bleu de méthylène absorbe à une longueur d'onde de 246 nm, 292 nm, et 664 nm avec un épaulement à 613 nm. Les spectres UV-visible des deux colorantes sont montrés dans les figures 3.2 et 3.3.

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

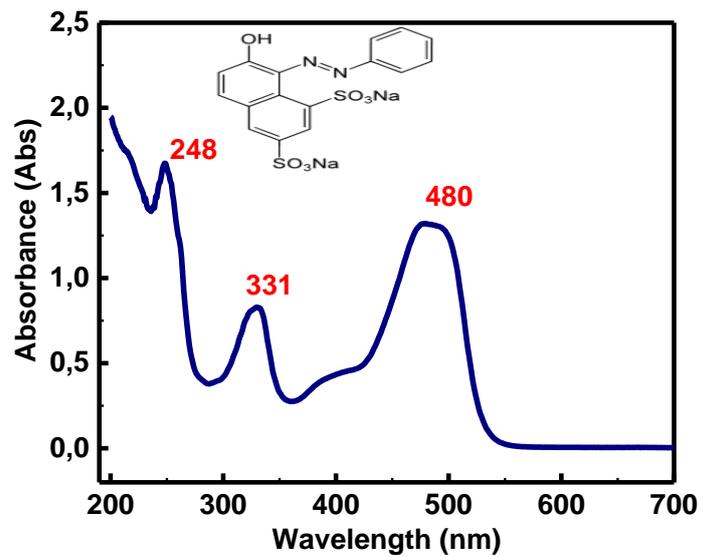


Figure 3.2. Spectre UV-Vis absorption de la solution de OG, [OG] = 5mg.L⁻¹.

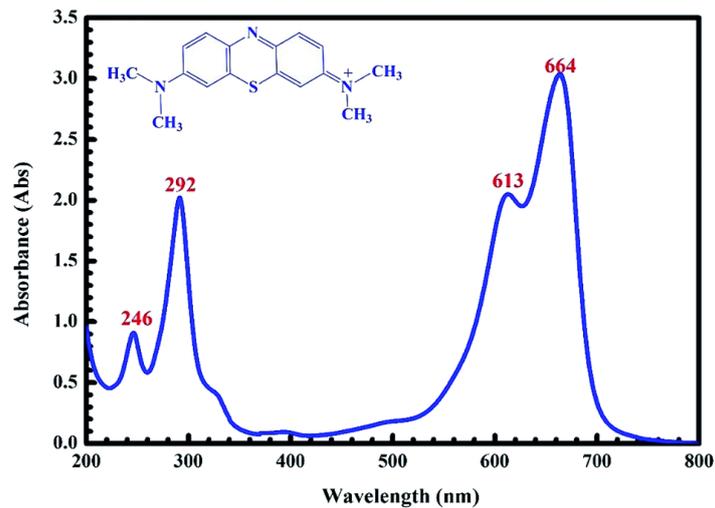


Figure 3.3. Spectre UV-Vis absorption de la solution de BM, [BM] = 5mg.L⁻¹.

L'évolution des réactions d'adsorption et de photocatalyse est suivie par la mesure des absorbances et les concentrations sont ainsi déduites de la loi Bér Lambert :

$$A = -\text{Log} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_0 C L d \quad (3.1)$$

Où :

A : l'absorbance ou densité optique (sans unité) ;

L : le trajet optique (dans notre cas, L = 10 mm) ;

I₀ et I représentent respectivement l'intensité lumineuse émise par la lampe avant traversée de l'échantillon et celle ayant traversé la substance ;

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

d : le facteur de dilution ;

ϵ_0 : coefficient d'extinction molaire du composé.

3.3 III.3. Méthodes de caractérisation des propriétés physico-chimiques des matériaux

Le catalyseur préparé a été caractérisé par différentes techniques :

- ✓ Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD – ATG)
- ✓ Diffraction des rayons X (DRX).
- ✓ Microscopie Électronique à Balayage et à Transmission (MEB-MET)
- ✓ Le Potentiel Zêta
- ✓ Adsorption d'azote
- ✓ Analyse chimique par ICP/AES
- ✓ Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse.

3.3.1 Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD – ATG)

3.3.1.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo-balance en fonction du temps ou de la température lorsqu'il est exposé à une atmosphère contrôlée. La courbe thermogravimétrique permet d'obtenir des informations sur la stabilité thermique de l'échantillon, sur la composition du résidu éventuel et la composition de tout composé intermédiaire pouvant être formé. Si un échantillon était amené à être exposé à un programme de calcination après sa synthèse, il serait conseillé d'obtenir sa courbe ATG par avance, pour avoir une idée sur la nature du programme thermique (programmer le four de calcination sans perte de temps et énergie).

Les analyses thermiques mesurent le comportement de l'échantillon à tester au cours d'une montée en température imposée. L'analyse thermique différentielle (ATD) mesure la différence de température entre l'échantillon et une référence. Si l'échantillon est plus froid que la référence c'est qu'il est le siège d'un phénomène endothermique tel qu'une décomposition. Inversement si l'échantillon est plus chaud, il s'agit d'un phénomène exothermique, par exemple une recristallisation.

3.3.1.2. Appareillage et modes opératoires

L'analyse thermique du matériau préparé était de la courbe thermogravimétrique (TG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) dans un équipement Perkin Elmer Pyris 1, avec une

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

résolution de masse de 1 µg. La masse moyenne de l'échantillon à analyser est de mg et ils ont été préparés dans des plateaux en platine HT. Les échantillons ont été exposés à une rampe de chauffage de 10 K/min dans la gamme comprise entre 298.15 K et 1273.15 K, sous atmosphère d'azote (flux de 20 ml / min).

3.3.2 Diffraction des rayons X

3.3.2.1. Principe

La DRX est une technique d'analyse qui permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leurs tailles et leurs orientations dans le plan. Elle permet aussi d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un solide.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la « diffusion élastique », ou « diffusion de Rayleigh ». Lorsque les rayons X se projettent sur un morceau de matière, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), ces interférences vont être constructives dans certaines directions (c'est à dire les ondes s'additionnent), et sont destructives dans d'autres directions (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. Si l'on détermine les directions pour lesquelles on observe un signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple, si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans « distance interréticulaire », alors les interférences sont constructives, si $2d \sin \theta = n\lambda$, où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », et λ est la longueur d'onde des rayons X (nous rappelons que nous travaillons en rayonnement monochromatique). C'est la loi de Bragg.

Le principe consiste à faire varier l'incidence du faisceau X par rapport à la surface de l'échantillon. Lorsque la condition de Bragg est vérifiée pour une famille de plans donnée, il y a diffraction du faisceau X. L'intensité diffractée est proportionnelle au nombre de plans de cette famille en position de diffraction. Nous obtenons un diffractogramme où les différents pics correspondent aux différentes familles de plans cristallins.

3.3.2.2. Appareillage et modes opératoires

La structure et la cristallinité des matériaux en poudre (sépiolite et TiO₂/sépiolite) sont analysées par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000,

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

avec une radiation Cu K α (1.5406 Å). Le tube des rayons est opéré à une puissance de 40Kv avec un faisceau de courant de 30mA. Une masse de 50 mg de poudre à analyser est dispersée sur un support en PMMA (Poly-Methyl MethAcrylate). La vitesse de rotation du goniomètre est de 0.5°.s⁻¹ avec un pas de 0.02°. Les spectres sont en général enregistrés pour des angles 2 θ de 5° à 80°.

3.3.3 Microscopie Électronique à Balayage et à Transmission (MEB-MET)

3.3.3.1. Principe

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électron engendré par un "canon à électrons" et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétrodiffusés quittant la surface, sous l'impact de la sonde électronique, est attiré par le collecteur. Le balayage de la sonde sur l'échantillon est utilisé pour en obtenir une image point par point, ligne par ligne, selon un processus séquentiel. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDAX) donne une information semi-quantitative sur la composition chimique du matériau examiné [7].

Le principe de la microscopie électronique à transmission est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons et accélérés par une tension V₀ stabilisée et un échantillon mince. Le faisceau d'électrons transmis à travers l'objet mince est utilisé, moyennant un ensemble de lentilles, pour donner une image ou une image à l'infini correspondant au diagramme de diffraction [7]. Ainsi, la technique de MET permet de recueillir des informations à caractères divers:

- Morphologiques: taille et forme de poudres très fines, existence de domaines différents (amorphes ou cristallins, ferromagnétiques ou magnétiques,...),
- Cristallographiques : identification des structures cristallines (réseaux de Bravais, paramètres de la maille, groupe spatial),...
- Chimiques: analyse élémentaire quantitative par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDAX),
- Electroniques, électriques et magnétiques.

3.3.3.2. Appareillage et modes opératoires

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à l'aide d'un appareil JEOL JSM-7800F, fonctionnant de 0,5 à 30 kV, qui était équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX) pour l'analyse chimique. Le matériau en poudre a été dispersé sur un support avec un ruban de carbone conducteur double face. Pour éviter toute charge électronique, cette préparation a été complétée par un dépôt de chrome d'épaisseur nanométrique. Pour l'analyse par microscopie électronique à transmission (TEM), un appareil TECNAI-62-20-Twin fonctionnant à 200kV a été utilisé, équipé d'un EDX. La MET a été appliquée pour obtenir des images en mode faisceau parallèle (ou en mode balayage (STEM)). Ce dernier mode permet également la cartographie chimique de l'échantillon avec une résolution de 10 nm. Les échantillons TEM ont été obtenus en déposant une monocouche de poudre sur une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'un film de carbone (transparent aux électrons).

3.3.4 *Le Potentiel Zêta*

3.3.4.1. Principe

Le potentiel zêta représente la charge que la particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en solution. Le potentiel zêta (ξ) des particules argileuses permet une estimation de la charge de surface portée par ceux-ci et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption de composés organiques

.

3.3.4.2. Appareillage et modes opératoires

Les mesures du potentiel zêta ont été effectuées à température ambiante avec un Zetasizer (modèle Nano-ZS, Malvern Instruments, Angleterre). Afin d'étudier l'effet du pH de la solution sur la charge de surface, plusieurs solutions aqueuses de matériau/eau ont été préparées à différents pH ajustés à des valeurs données avec des solutions de HCl 0.1N ou de NaOH. La concentration du matériau était de 1g.L^{-1} dans un volume de 10mL. Chaque valeur de potentiel zénithal a été déterminée en double (souvent en triple) en utilisant deux ou trois échantillons différents.

3.3.5 *Adsorption physique sur le solide*

Phénomène d'adsorption

A l'interface solide-gaz, les molécules provenant de la phase gazeuse peuvent soit rebondir sur la surface du solide, conformément au modèle simple de la théorie des gaz, soit se fixer à

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

la surface pendant un temps plus ou moins long entraînant une surconcentration ou une quantité en excès à la surface du solide. Lorsque les forces mises en jeu ne font intervenir que des forces intermoléculaires du type Van der Waals, il s'agit d'adsorption physique. Dans ce cas, l'énergie d'interaction « E_a » entre le solide (adsorbant) et la molécule adsorbée (adsorbat) est légèrement supérieure à l'énergie de liquéfaction « E_l » de l'espèce gazeuse. Généralement, les équilibres d'adsorption sont représentés par des courbes isothermes qui représentent la quantité adsorbée (isotherme d'adsorption) ou désorbée (isotherme de désorption) en fonction de la pression « P » d'équilibre du gaz au-dessus du solide. En pratique, on utilise la pression relative P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de mesure ($\approx 77K$ dans le cas d'azote) [5]. Les isothermes peuvent être classées en 6 catégories d'après la classification de l'IUPAC [6]. La figure 3.4 représente les différentes courbes d'isothermes d'adsorption pouvant être rencontrées :

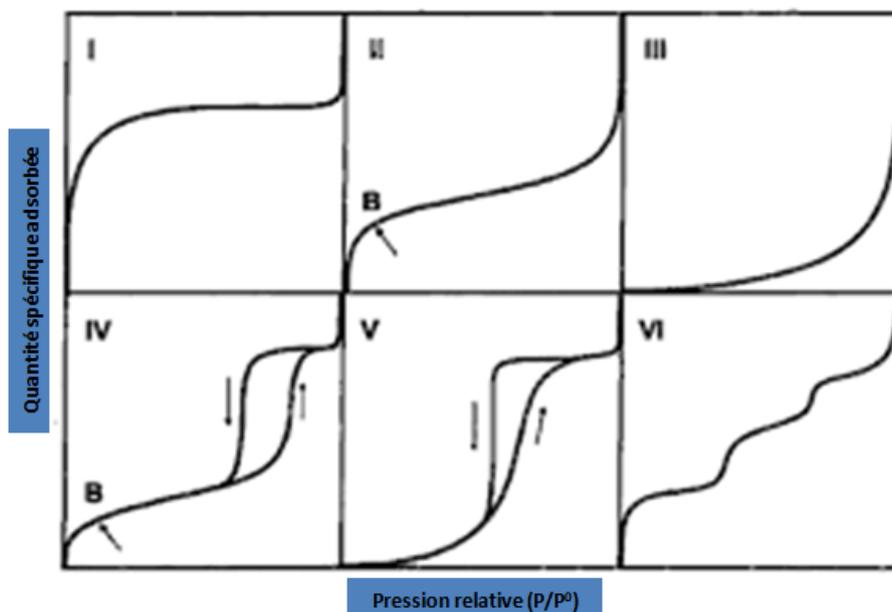


Figure 3.4. Les différentes courbes d'isothermes d'adsorption [6].

L'isotherme d'adsorption du type I est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

L'isotherme d'adsorption du type II est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption du type IV est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre [5]. La Figure 3.5 présente les 4 types de boucles d'hystérésis

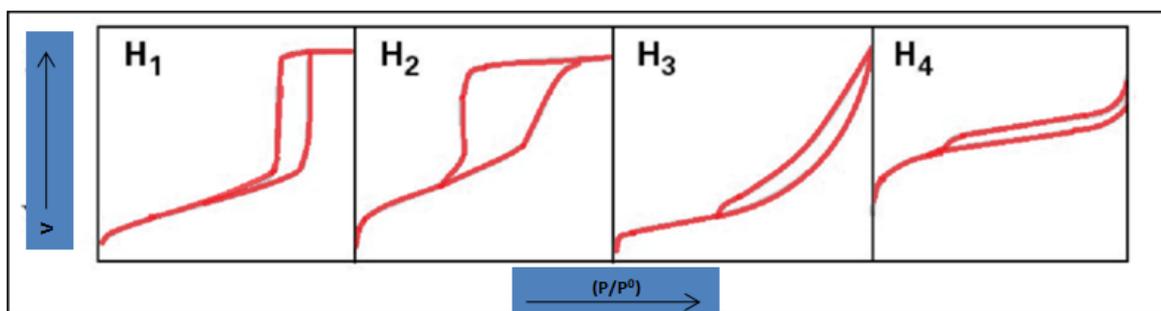


Figure 3.5 Les quatre types de boucles d'hystérésis

- ✓ Type H1 est souvent associé à des solides constitués d'agglomérats (particules fortement liées les unes aux autres) conduisant à des distributions étroites de tailles des pores.
- ✓ Type H2 correspond à des solides poreux dont la distribution en tailles et dont les formes des pores ne sont pas uniformes et pour lesquels les effets de réseaux (blocage des pores) jouent un rôle important (cas des agrégats où les particules sont peu liées entre elles)
- ✓ Type H3 et H4 sont observés pour les agrégats générant des pores en fentes de tailles non uniformes (H3) et uniformes (H4).

Microporosité

Des solides microporeux possèdent des pores de taille inférieure à 2 nm (zéolithes, charbons actifs, argiles...). Donc, la dimension des pores est du même ordre que celle des molécules adsorbées. Lors de l'adsorption, le remplissage de ces micropores s'effectue pour des pressions relatives très faibles (remplissage brutal en raison de la forte interaction adsorbant surface). Une fois les micropores remplis l'adsorption se poursuit à l'extérieur des

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

micropores, sur la surface externe. Dans ce cas, les hypothèses de l'adsorption multicouches ne sont plus applicables. En conséquence, l'équation BET ne peut plus être valablement utilisée pour mesurer l'aire spécifique. En fait, dans la pratique et pour des raisons de commodité, on continue toujours à caractériser un solide microporeux par son aire BET, car elle permet une comparaison et un classement rapide entre les divers échantillons. Plusieurs méthodes d'exploitation des isothermes d'adsorption permettent d'obtenir des informations quantitatives sur la microporosité. Ainsi une isotherme « t-plot » permet d'accéder au volume microporeux « V_{micro} » et à la surface externe « S_{ext} » simultanément. Elle considère que l'augmentation du volume adsorbé correspond à l'accroissement d'un film physisorbé d'épaisseur $t = f(P/P_0)$ sur la surface externe non poreuse. L'épaisseur t de ce film peut être reliée de manière semi-empirique à P/P_0 par différentes isothermes modélisant l'adsorption sur un solide non-poreux de même nature [5].

Mésoporosité

Dans le cas des solides mésoporeux, l'adsorbat se condense dans les mésopores pour des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante P_0 . De même, lors de la désorption, l'évaporation du liquide hors des pores s'effectue à des pressions plus faibles que P_0 et la courbe de désorption ne suit pas celle de l'adsorption. Cet écart est attribuable à la pression capillaire qui empêche le gaz condensé de se désorber à la même pression que lors de l'adsorption. L'équation de Kelvin renseigne sur la tension de vapeur P régnant à la surface d'un liquide dans un capillaire. Elle peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{f\gamma V_m}{r_p RT} \quad (3.2)$$

Où :

V_m : volume molaire du liquide.

r_p : rayon du ménisque.

γ : tension superficielle.

T : température absolue.

R : constante des gaz parfaits.

f : facteur dépendant de la forme des pores.

Cette relation indique que dans un pore de rayon r , la vapeur se condense à une pression inférieure à la pression saturante P_0 lors de l'adsorption et que lors de la désorption, le liquide

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

ne commence à s'évaporer que si la pression devient égale à P. Il ne faut cependant pas oublier que la paroi va se recouvrir avant que la condensation ne se produise. Elle aura lieu pour un rayon apparent plus faible que le rayon réel r_p , la différence entre ces valeurs étant l'épaisseur de la monocouche adsorbée t . Dès lors, l'équation de Kelvin devient :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{f\gamma V_m}{r(p-t)RT} \quad (3.3)$$

La méthode de Barrett, Joyner et Halenda ou méthode BJH est la plus utilisée pour calculer la distribution de la taille des pores. Elle est appliquée à la branche de désorption de l'isotherme et est basée sur l'équation de Kelvin. Cette méthode suppose l'existence de pores cylindriques ouverts aux deux extrémités et tient compte de la variation de l'épaisseur de la couche d'adsorption dans les grands pores. Elle permet de relier, pour un rayon de pore calculé, le volume adsorbé pour une pression P ; la dérivée du volume par rapport au rayon de pore en fonction de ce dernier donne l'allure de la distribution de la taille de pores ($\frac{dV}{dr} = f(r)$) [5].

Méthode BET

L'aire spécifique représente la surface accessible par unité de masse ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La technique utilisée est la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) qui s'appuie sur l'équation 3.4 [5]:

$$\frac{X}{V_a(1-X)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{X(C-1)}{V_m C} \quad (3.4)$$

Où :

X: pression relative comprise entre 0,05 et 0,35.

V_a : volume adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

V_m : volume adsorbé correspondant à la monocouche par unité de masse d'adsorbant.

C : constante d'adsorption du gaz utilisé.

A partir de cette équation, on peut déterminer les valeurs C et V_m . Donc, on peut ainsi obtenir l'aire S_{BET} en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la valeur s de la surface occupée par une molécule de l'adsorbat. Dans le cas de l'azote ($\delta_{N_2} = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$), cas le plus courant, l'aire spécifique S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est calculée selon l'équation 3.5 :

$$S_{BET} = 4.37 \cdot 10^6 V_m \quad (3.4)$$

2.3.5.1. Appareillage et modes opératoires

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les propriétés texturales des échantillons préparés ont été déterminées par les isothermes d'adsorption/désorption d'azote mesurées avec un analyseur Micromeritics ASAP 2020. La surface spécifique a été obtenue par la méthode d'analyse multipoint Brunauer-Emmett-Teller (BET) à partir de l'adsorption d'azote ou de krypton à 77 K. Le volume total des pores a été calculé à partir de la quantité de gaz adsorbée à $(p / p_0) = 0,99$, et le volume des micropores a été calculé à l'aide du modèle Barrett-Joyner-Halenda (BJH) sur la branche de désorption.

3.3.6 Analyse chimique par ICP/AES

3.3.6.1. Principe

La spectrométrie d'émission atomique (AES) par plasma à couplage induit (ICP) (ICP/AES) constitue un des outils privilégiés pour le dosage d'éléments en solution. Elle permet de doser qualitativement et quantitativement presque tous les éléments de la classification périodique dans diverses matrices. Le principe de l'ICP/AES [7] est basé sur l'ionisation de l'échantillon grâce à une source d'énergie: le plasma. L'échantillon solide à analyser est d'abord minéralisé, c'est-à-dire transformé en liquide par attaque acide. L'analyte obtenu est ensuite entraîné par une pompe péristaltique et est nébulisé. L'aérosol ainsi obtenu est alors transporté dans le plasma où il est désolvaté, vaporisé, atomisé ou ionisé. La détection des éléments composant l'échantillon se fait par l'observation de photons caractéristiques émis par ces éléments lors de leur retour à un état d'énergie plus bas. Un monochromateur ou polychromateur permet la séparation des différentes longueurs d'ondes. Elles sont transformées en signaux électroniques qui sont convertis en informations.

3.3.6.2. Appareillage et modes opératoires

La composition chimique (Mg, Al, Ti, Fe, K) du Mc-80-500 et de la sépiolite brute a été déterminée avec un spectromètre d'émission à plasma à couplage inductif Agilent Technologies (ICP-AES 5110, dual view, Santa Clara, CA, USA). Des solutions acides de $(\text{HF} + \text{HClO}_4 / \text{HCl} + \text{HNO}_3)$ ont été préparées pour minéraliser 40 mg des matériaux broyés avec un volume final de 10 mL dans un analyseur ICP. Les longueurs d'onde et la limite de détection des éléments ci-dessus étaient respectivement de 279.800 nm (Mg), 396.152 nm (Al), 336.122 nm (Ti), 259.940 nm (Fe), 766.491 nm (K), et $4 \mu\text{g.L}^{-1}$. Le spectromètre était équipé d'un nébuliseur pneumatique en PTFE comprenant une double chambre de pulvérisation cyclonique. Les conditions instrumentales optimales étaient les suivantes : puissance du plasma: 1 kW, temps d'intégration: 5 s, correction du fond en mode dynamique ; pression du nébuliseur: 300 kPa, débit auxiliaire d'argon: 1.5 L.min^{-1} ; débit du plasma

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

d'argon: 15 L.min⁻¹, débit de la pompe péristaltique : 15 rpm. Des tubes en téflon, des bouteilles en polyéthylène et un pH-mètre (WTW) équipé d'une électrode en verre ont également été utilisés.

3.3.7 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse

3.3.7.1. Principe

La spectroscopie électronique concerne les sauts des électrons de valence des ions entre orbitales moléculaires [9]. Les propriétés optiques des matériaux synthétisés, dans le domaine UV-Visible sont particulièrement importantes pour les différentes applications visées. L'objectif est de mesurer la position du seuil d'absorption des nanoparticules, qui correspond à la valeur de la largeur de la bande interdite (gap optique).

3.3.7.2. Appareillage et modes opératoires

Un spectrophotomètre Cary 100 d'Agilent a été utilisé en mode de diffusion de la réflectance. La fonction de Kubelka de Munk a été utilisée pour calculer l'énergie de gap des matériaux photocatalyseurs afin de choisir la source lumineuse qui émet une lumière d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de gap des matériaux afin de créer le couple (e, trou) pour réaliser une série d'expériences de photodégradation. Une masse de 3 mg de solide est placée dans 10 mL d'eau distillée sous agitation. La solution est mise dans une cuve en quartz afin d'analyser son absorbance et sa réflectance. Cette mesure a donc été effectuée sur poudres par réflexion diffuse sur un domaine de longueur d'onde de 190 à 900 nm. Cela permettra également une comparaison avec les résultats obtenus dans la littérature, par la même technique.

3.4 La dégradation des polluants organiques par photocatalyse

Les performances catalytiques des matériaux préparés (TiO₂ pur et TiO₂/Sépiolite) systématiquement évaluées dans la réaction de dégradation de l'orange G (OG). La formule semi développée du colorant OG ainsi que sa structure sont présentées en chapitre II.

3.4.1 Le dispositif expérimental

Les expériences d'adsorption dans le noir ont précédé les expériences photocatalytiques. Le pH de la solution (OG-matériau) a été ajusté à pH = 6,2, correspondant à la valeur de la majorité des eaux usées industrielles contenant des colorants persistants. Cette valeur de pH a été obtenue en utilisant des solutions de NaOH et de HCl 0,1M et un pH-mètre, équipé d'une

CHAPITRE III. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

électrode combinée. La solution reste sous agitation mécanique pendant 1h. Le rapport solide (mg)/polluant (mL) est de 1/1 avec un volume total de solution (OG-Solide) de 5 mL. Les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans un système ouvert en utilisant un montage simple à température ambiante. La solution est toujours agitée pour maintenir l'homogénéité du mélange. La source lumineuse utilisée était un modèle LC8 de Hamamatsu avec une distribution d'intensité de 20 mW/cm^2 à 3 cm de distance de la solution. Son spectre d'émission continu se situe principalement dans la gamme des longueurs d'onde visibles (400-700nm), simulant ainsi essentiellement la lumière solaire. La gamme d'irradiation totale était comprise entre 300 nm et 700 nm, ce qui correspond à une énergie de 2,851 eV et 3,405 eV. Le montage du dispositif expérimental est présenté dans la figure 3.6.

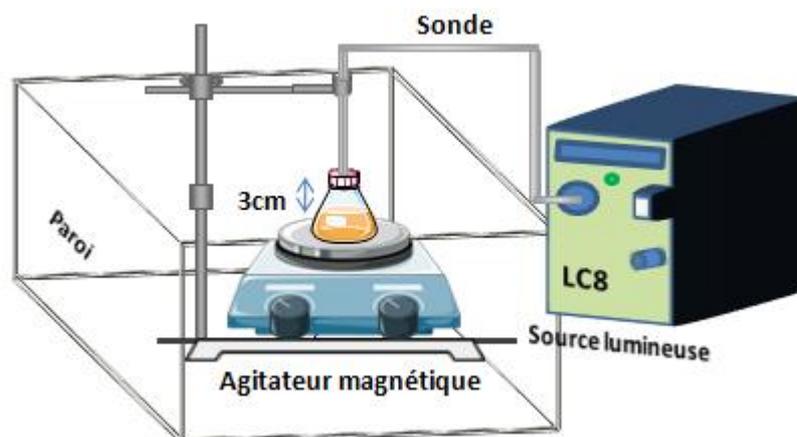


Figure 3.6. Montage du dispositif expérimental de la photodégradation de l'Orange G.

3.5 Références Bibliographiques

- [1] A. Mahyar, A.J.M. Amani-Ghadim, N. Letters, Influence of solvent type on the characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles prepared by the sol-gel method, *Micro. J. Nano Lett.* 6 (2011) 244-248.
- [2] P. Arnal, R.J. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux, Preparation of anatase, brookite and rutile at low temperature by non-hydrolytic sol-gel methods, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1925-1932.
- [3] Y. Chen, C. Lee, M. Yeng, H. Chiu, The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders, *J. Cryst. Growth* 247 (2003) 363-370.
- [4] W. Wang, B. Gu, L. Liang, W.A. Hamilton, D. Wesolowski, Synthesis of rutile (α -TiO₂) nanocrystals with controlled size and shape by low-temperature hydrolysis: effects of solvent composition, *J. Phys. Chem.* 108 (2004) 14789-14792.
- [5] Tarek BARAKAT, Oxydation des COVs en présence de catalyseurs Au et/ou Pd déposés sur TiO₂ nanostructuré dopé. Thèse de doctorat, Université du Littoral - côte d'opale, France (2012)
- [6] A. IUPAC, Manual of Symbols and Terminologie, Part 1 Colloid and Surface Chemistry, *Pure. Appl. Chem.* 1972, 31, 578.
- [7] J. E. Kogel, S.A. Lewis. Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analysis by inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) *J. Clays Clay Miner* 49 (2001) 387-392.
- [8] J. Dejous, La surface spécifique des argiles, sa mesure, relation avec la CEC et son importance agronomique. In: *La capacité d'échange cationique et la fertilisation des sols.*, Amyet Y. ed., 1987.
- [9] Svetlana IVANOVA, Formation de nanoparticules d'or supportées : de la préparation à la réactivité catalytique. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France (2004)

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Introduction

Dans le présent travail, une étude approfondie a été menée sur la synthèse sol-gel facile et peu coûteuse d'un matériau TiO_2 supporté par de la sépiolite, afin de décontaminer des solutions aqueuses par un processus de photocatalyse simple et efficace. Le matériau développé a été analysé par diverses techniques de caractérisation physico-chimique, telles que la diffraction des rayons X sur poudre (PXRD), la microscopie électronique, la porosimétrie, la zétamétrie, la thermogravimétrie (TGA) et la spectrométrie d'émission à plasma induit (ICP-AES). Ces techniques et d'autres permettent d'étudier la structure et les propriétés du matériau TiO_2 / sépiolite synthétisé avant son application comme photocatalyseur. L'orange G a été choisie comme molécule modèle pour les polluants organiques persistants (POP), afin d'étudier l'efficacité photocatalytique du matériau développé.

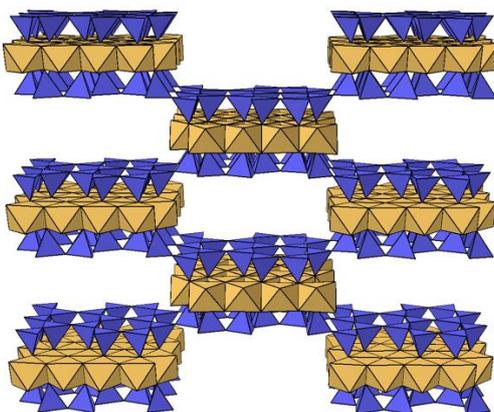


Figure 4.1 Représentation schématique de la structure de la sépiolite, montrant Mg^{2+} sous forme d'octaèdres orange et Si^{4+} sous forme de tétraèdres bleus. Les molécules d'eau piégées n'ont pas été incluses pour des raisons de clarté.

4.2 Caractérisation physicochimiques des matériaux

4.2.1 Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) des matériaux synthétisés a été calculée par la méthode du bleu de méthylène (MB). Les isothermes d'adsorption des solutions de MB/matériau ont été étudiées à température ambiante (25°C) et à la pression atmosphérique en utilisant une gamme de concentrations de Bleu de méthylène (BM) allant de 20 à $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La capacité d'échange cationique (CEC) a été calculée pour la sépiolite brute (raw sepiolite), sépiolite calcinée à 500°C (sep-500), et Mc-80-500, donnant 11, 17, $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivement.

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

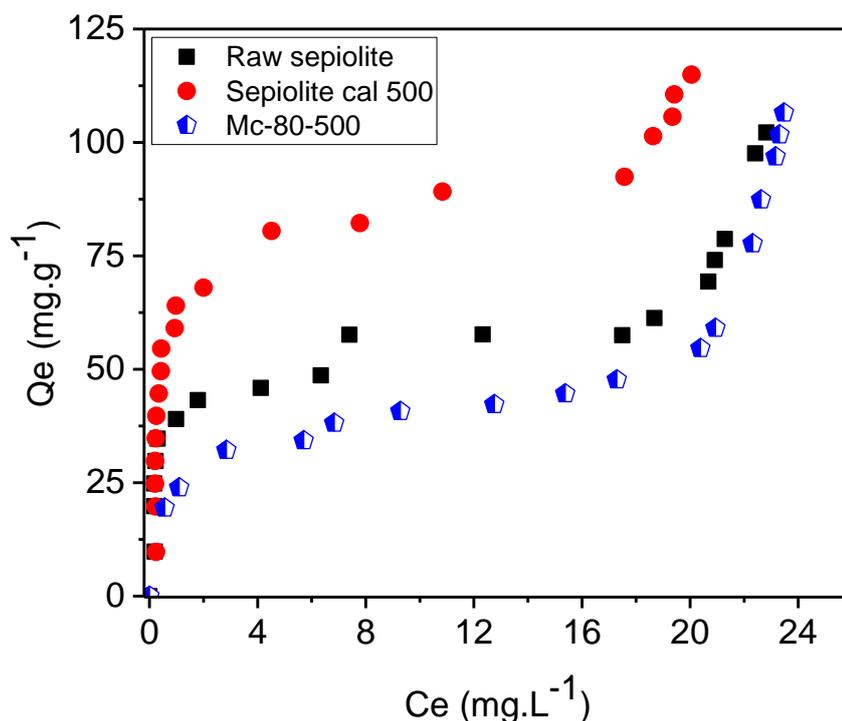


Figure 4.2. CEC du matériau TiO₂/sépiolite étudié par la méthode de BM.

La Figure 4.2 présente les isothermes d'adsorption (Q_e en fonction de C_e) du système BM/matériau. Q_e est exprimée par l'équation: $Q_e = (C_0 - C_e)/(V/m)$, où C_0 représente la concentration initiale du BM, et C_e étant la concentration du BM à l'équilibre. A température ambiante et sous pression atmosphérique, la sépiolite brute est considérée comme humide, puisque les canaux sont remplis de molécules d'eau. Les canaux deviennent libres pour Sep-500, c'est-à-dire que de nouveaux sites d'adsorption sont créés, expliquant ainsi la différence de la quantité maximale de BM adsorbée par les deux argiles (sépiolite brute et sep-500) [1]. Le chargement de la sépiolite brute avec des nanoparticules de TiO₂ n'améliore pas la CEC. La charge en TiO₂ est considérable pour la Mc-80-500, ce qui colmate le réseau argileux et empêchant par la suite l'échange cationique.

4.2.2 Analyse thermogravimétrique

Les graphiques ATG de la sépiolite brute et du Mc-80 sont présentés dans la figure 3.

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

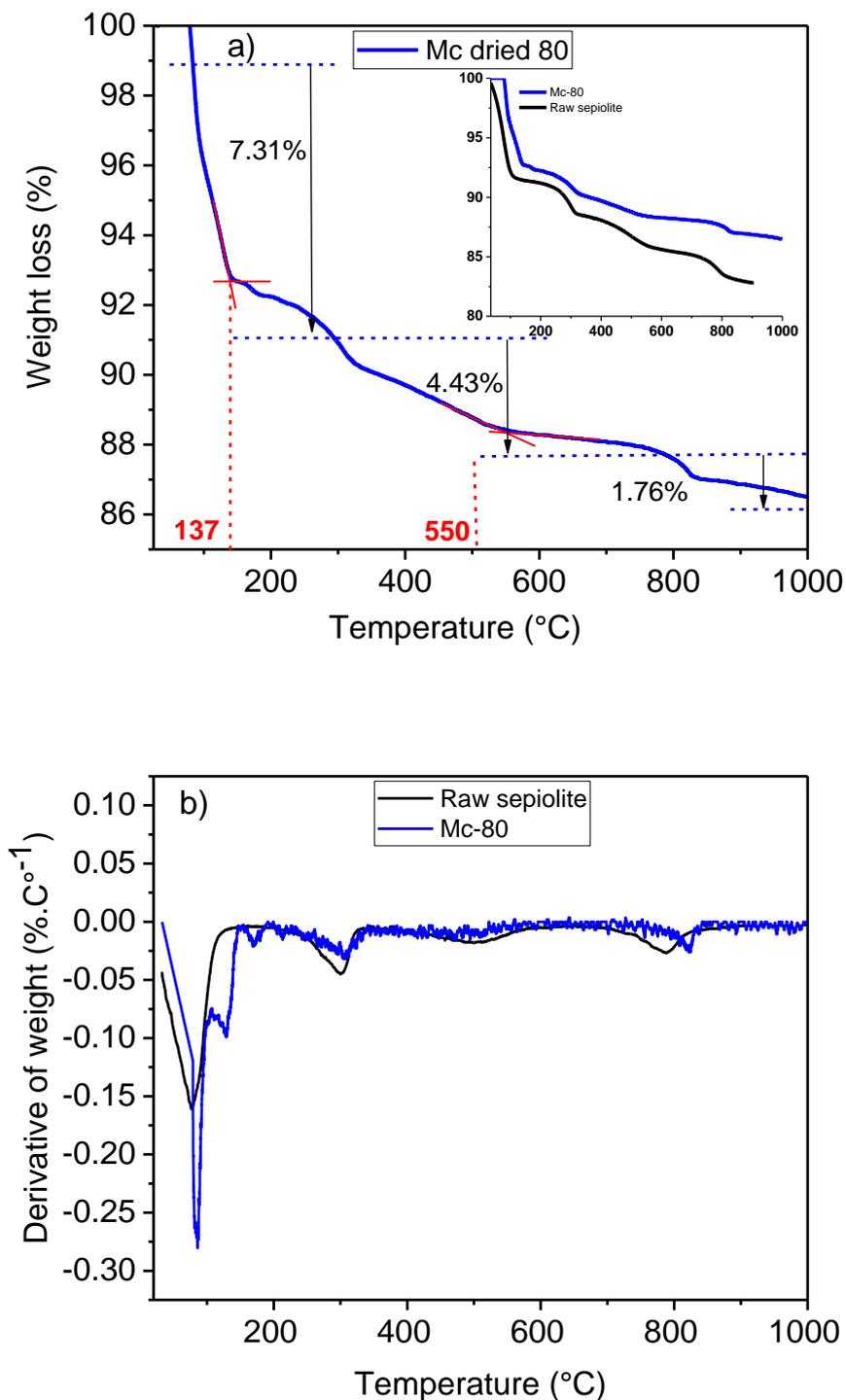


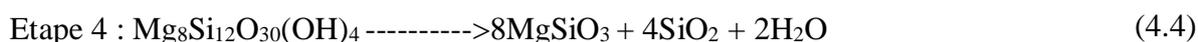
Figure 4.3. Résultats de l'ATG des matériaux, a) perte en masse, b) dérivée de perte en masse, de la sépiolite brute et le matériau Mc-80.

Les deux matériaux montrent un processus de déshydratation en plusieurs étapes pendant le chauffage dans la gamme entre 25 et 1000°C. L'analyse de la sépiolite brute est conforme à la littérature [2]. La première perte de poids (~8%) a été attribuée à la perte des molécules d'eau

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

situées dans les canaux. Cette étape se termine vers 130°C et est suivie de deux autres processus de déshydratation, correspondant au départ de l'eau liée (perte de ~3%) dans la gamme de température de 150 à 300°C. La déshydratation à des températures plus élevées (de 300°C à 560°C) peut être attribuée à une élimination supplémentaire des molécules d'eau. Au-dessus de 550°C, l'eau constitutive (groupes hydroxyle associés au feuillet octaédrique) est éliminée, et une destruction non réversible de la structure est observée. Au-dessus de 700°C, une autre étape de dégradation a lieu en raison de la transformation de phase de la sépiolite en enstatite (MgSiO_3) [3].

Les équations suivantes expliquent le phénomène du traitement thermique de la sépiolite brute:



Il est intéressant de noter que le Mc-80 présente une stabilité thermique plus élevée que la sépiolite brute, même à des températures élevées. On peut donc constater que le dépôt d'un semi-conducteur (TiO_2) améliore la stabilité thermique de la sépiolite.

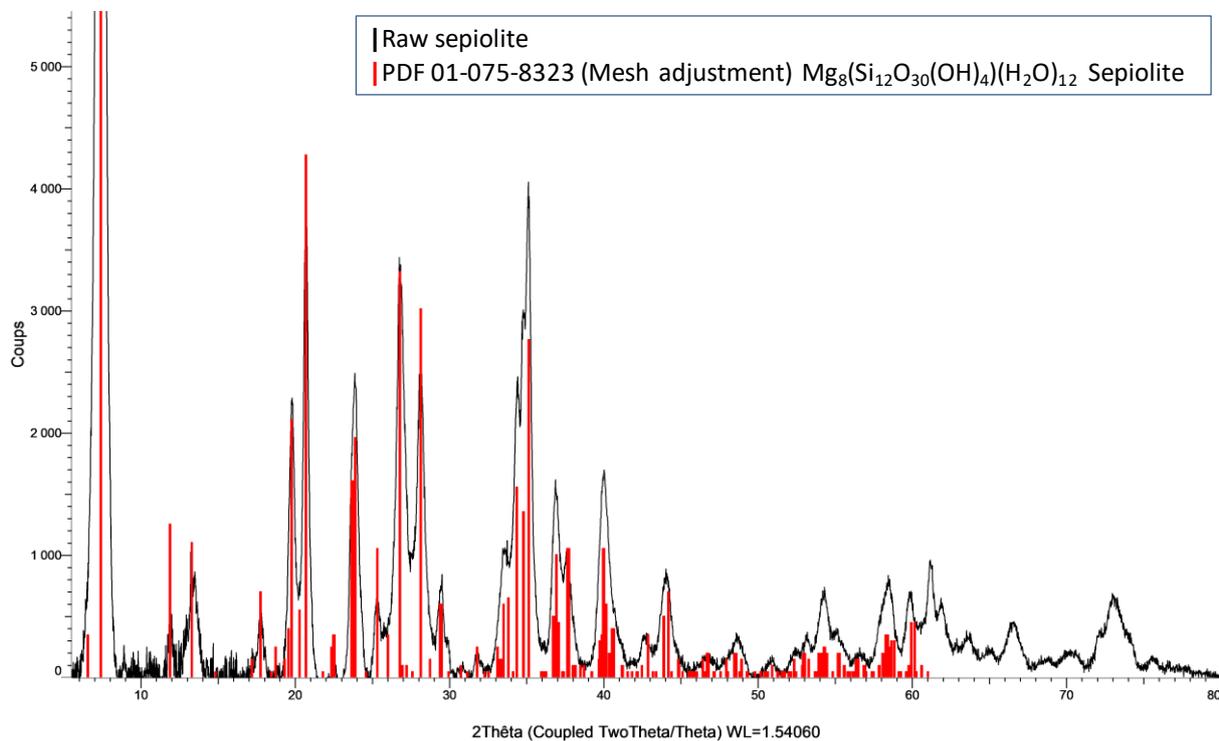
4.2.3 Analyse DRX

La structure et la cristallinité des matériaux en poudre, avant et après traitement thermique, ont été analysées par DRX. Pour identifier les différents pics de diffraction, les bases de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de la sépiolite, de la sépiolite partiellement hydratée $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4$, du TiO_2 (anatase) et du TiO_2 (rutile), ont été utilisées par le logiciel de traitement des données (Eva) (PDF 01-075-8323, PDF 26-1227, PDF 00-021-1272, et PDF 01-086-0148, respectivement). Le diffractogramme de la sépiolite brute confirme clairement sa structure cristalline (Figure 4.4.a). Les pics caractéristiques de la sépiolite selon diverses références bibliographiques ont été trouvés à $2\theta = 7.44^\circ$, 12.06° , 13.38° , 17.86° , 19.90° , 20.76° , 23.72° , 26.74° , 28.12° , 35.16° , 36.84° , et 40.14° , assignés au plan cristallographique (110), qui correspond à la surface basale de 12.16 \AA , (130), (200), (150), (060), (131), (260), (400), (331), (191), (291), et (541). L'indexation a été effectuée

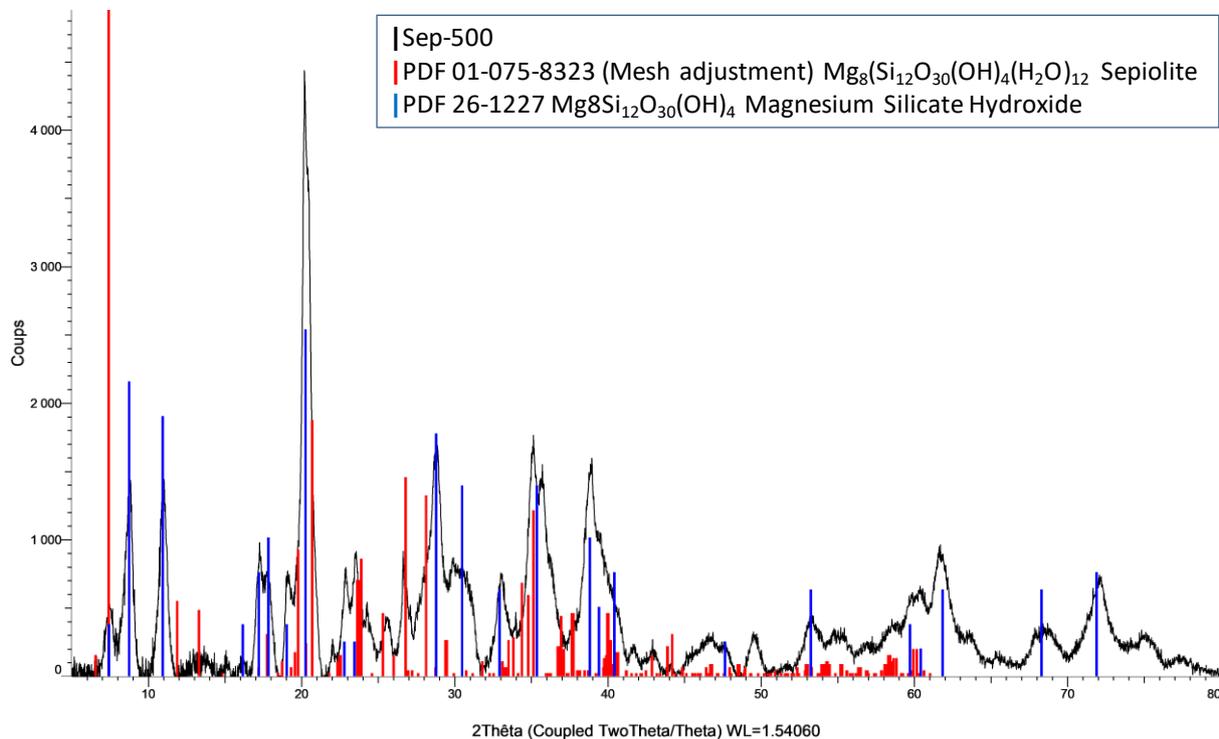
CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

selon la feuille de référence cristallographique 26-1227, confirmée par la feuille JCPDS 75-1597 utilisée dans d'autres travaux similaires [4,5].

a)

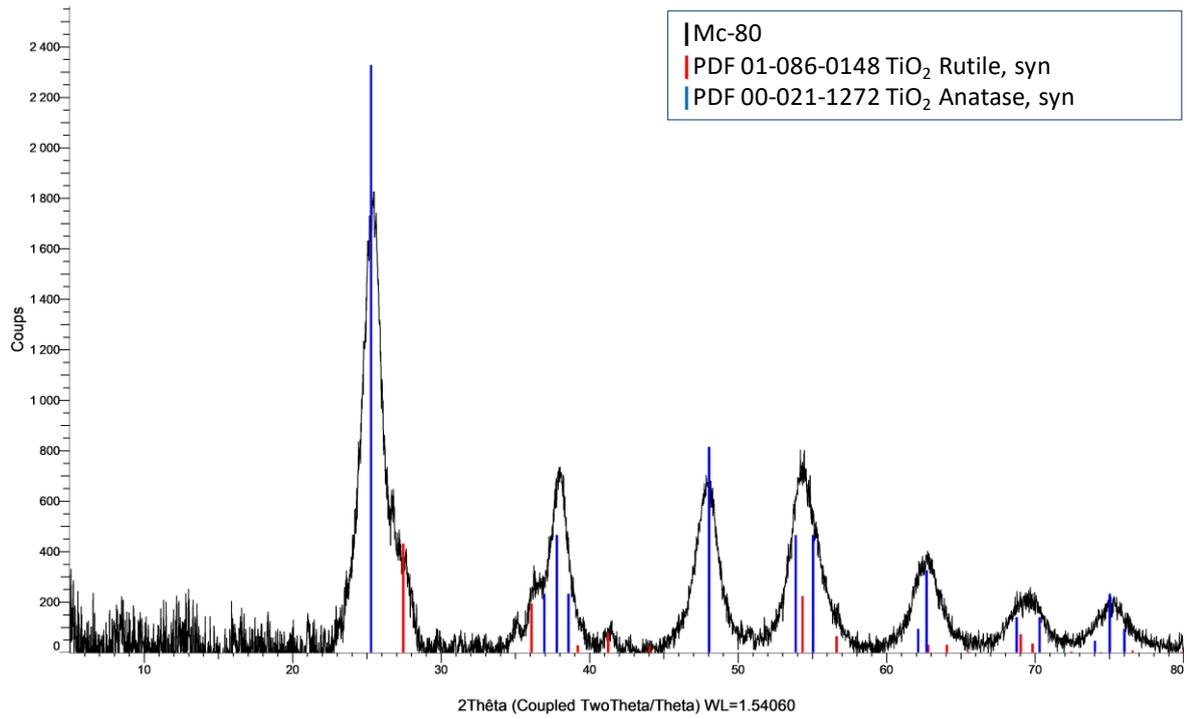


b)

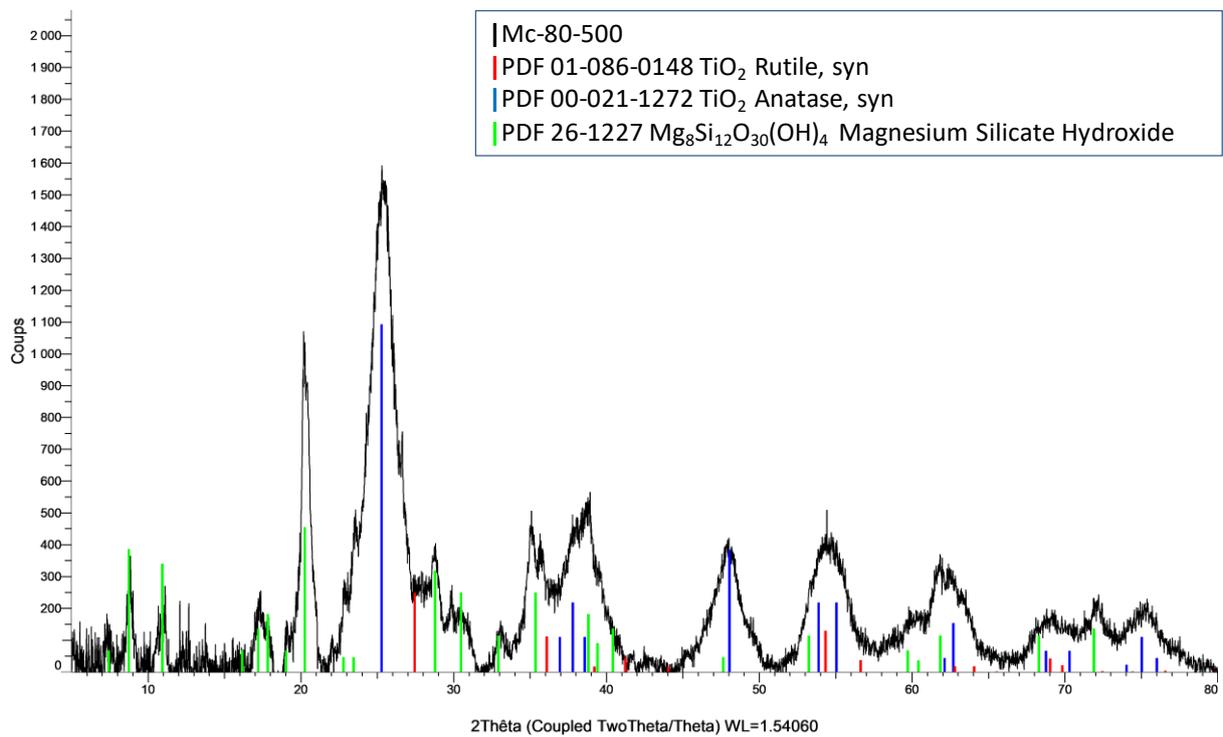


CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

c)



d)



CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

e)

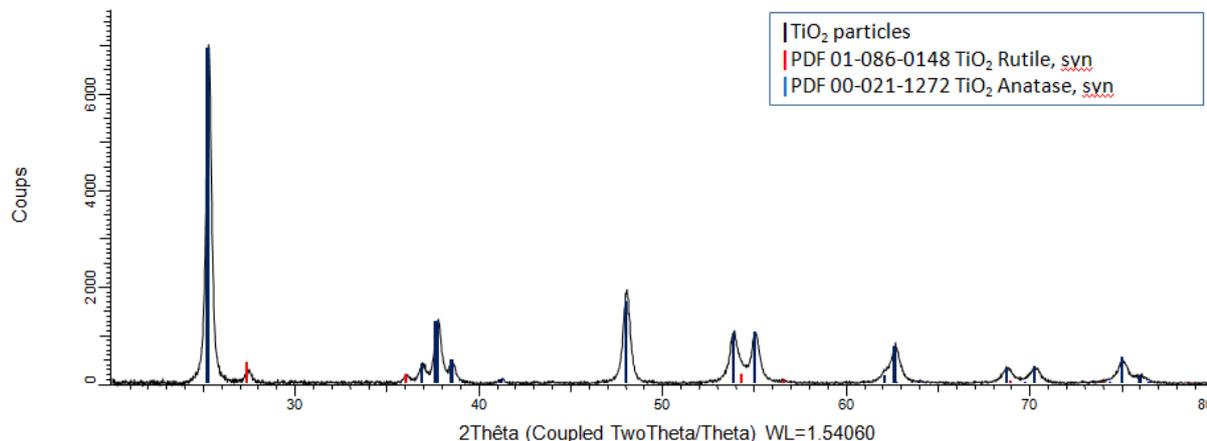


Figure 4.4. Diffractogrammes de l'analyse DRX de a) sépiolite brute, b) Sep-500, c) Mc-80, d) Mc-80-500, et e) TiO₂ (sans support) calciné à 500°C.

La taille des cristallites a été calculée en utilisant l'approche des paramètres fondamentaux sur l'ensemble du profil de la poudre par le logiciel Jana 2006. Le logiciel suppose que le modèle est isotrope et que l'élargissement des pics de diffraction est dû uniquement à la taille des cristallites. La taille de grain calculée de la sépiolite est de l'ordre de 11 nm. Les phases cristallines présentes dans le Mc-80 et le Mc-80-500 ne sont pas similaires. La phase anatase (lignes bleues) existe dans les deux matériaux avec une très faible contribution de rutile (lignes rouges dans le Mc-80 et le Mc-80-500, figures 4.4.c et d). Le séchage du matériau Mc à 80°C (Mc-80) a pu fournir une énergie suffisante pour faire apparaître des particules de TiO₂. Une quantité considérable d'anatase est exprimée par différents pics caractéristiques [6,7], alors que les pics de la sépiolite anhydre ont disparu. La sépiolite semble se briser au moins partiellement comme mentionné dans la littérature [6,8,9]. Ce phénomène pourrait être dû à l'incorporation du sol-gel acide dans la sépiolite pendant la synthèse, conduisant à une diminution de l'intensité de la réflexion, caractéristique du plan (110) de la sépiolite [10,11].

Une dégradation partielle de la structure de la sépiolite a été observée pour le Mc-80-500, liée au traitement acide [10,12]. Le prétraitement de la Mc par séchage à 80°C, puis calcination à 500°C à une vitesse de 1°C.min⁻¹, a fourni une énergie suffisante pour produire des pics caractéristiques du réseau cristallin du TiO₂ plus intenses que ceux de la Mc-80. La silice de la sépiolite a été capable de stabiliser une grande quantité de la phase anatase [13,14]. La taille des nanoparticules d'anatase pour le Mc-80 était d'environ 6 nm, tandis que la taille des nanoparticules de rutile était d'environ 5 nm. La taille des nanoparticules du Mc-80-500 augmente de 2 nm pour l'anatase. Quant au rutile, il conserve sa taille (4 nm). On constate que

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

le traitement de calcination n'a pas influencé de manière significative la dimension des nanoparticules de TiO₂. La surface présente la texture des particules agrégées. L'utilisation d'une matrice à base de silice comme support des particules de TiO₂ empêche le développement de la taille des particules de TiO₂, ce qui est bénéfique pour l'application photocatalytique [15]. La stabilité de la phase anatase peut être liée aux interactions Si-O-Ti et à la dispersion élevée des particules de TiO₂ à la surface de la matrice argileuse riche en silicium, empêchant ainsi la transition de l'anatase vers la forme rutile [16]. Les diffractogrammes du Mc-80 et du Mc-80-500, comparés au diffractogramme du TiO₂ non supporté (TiO₂ libre), montrent des pics plus larges. Il existe trois causes d'élargissement des pics de réflexion DRX : la taille des cristallites, la distorsion du réseau et les artefacts du réseau [17]. Dans le cas présent ; après avoir calculé la taille des particules de TiO₂, l'élargissement de ces réflexions peut être attribué à la petite taille des cristallites déposées sur la surface de l'argile. En effet, la taille des nanoparticules de TiO₂ supportées sur la sépiolite s'est avérée être beaucoup plus petite que celle du TiO₂ libre (sans argile): anatase : 20 nm ; rutile : 8 nm.

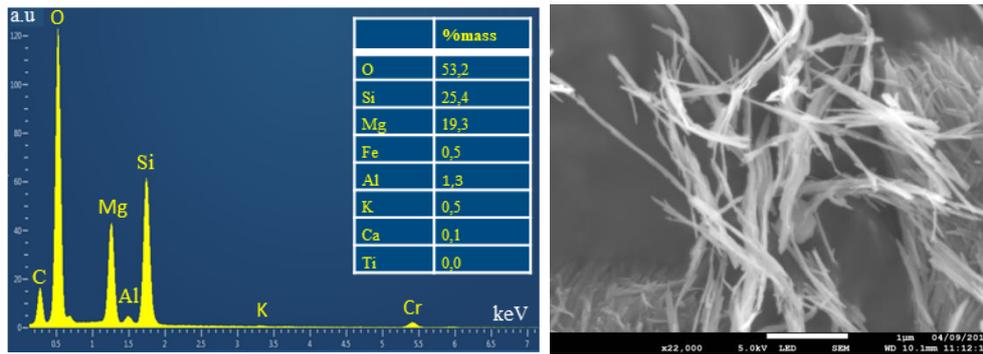
4.2.4 Analyse microscopique

La microstructure, la texture de surface et la composition chimique de Sep-500 et Mc-80-500 ont été explorées par des analyses MEB et TEM. La figure 5.5.A1 représente une image MEB de Sep-500 montrant une structure homogène, avec une longueur de fibre de plusieurs micromètres. L'analyse chimique correspond bien à la composition qualitative attendue. Les images TEM à fond clair montrées dans la figure 5.5.A2 confirment les observations SEM pour Sep-500, avec un diamètre moyen des fibres de 70 nm. Malgré le traitement thermique à 500°C, la sépiolite a conservé sa structure cristalline (son aspect fibreux est toujours remarquable). La figure 5.5.B1 montre une image MEB de Mc-80-500, révélant une morphologie cristalline différente de celle de Sep-500. En fait, la structure fibreuse contient des amas, qui s'avèrent être des particules riches en titane.

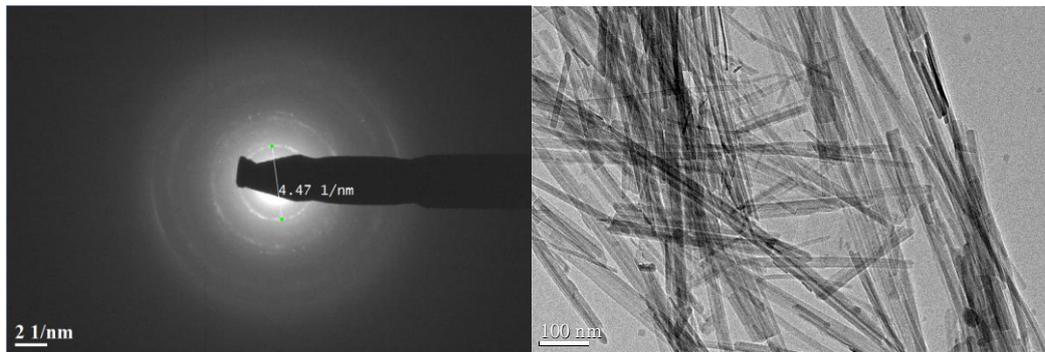
Les images TEM en champ clair de la figure 4.5.B2 (Mc-80-500) montrent que la microstructure de la sépiolite est préservée avec l'apparition de nanoparticules à la surface. L'image TEM haute résolution (l'agrandissement d'une partie de l'image B2) montre des plans inter-réticulaires, ce qui est en accord avec la présence de TiO₂. La cartographie chimique de la figure 4.5.B3 confirme la présence de TiO₂ dans l'échantillon.

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

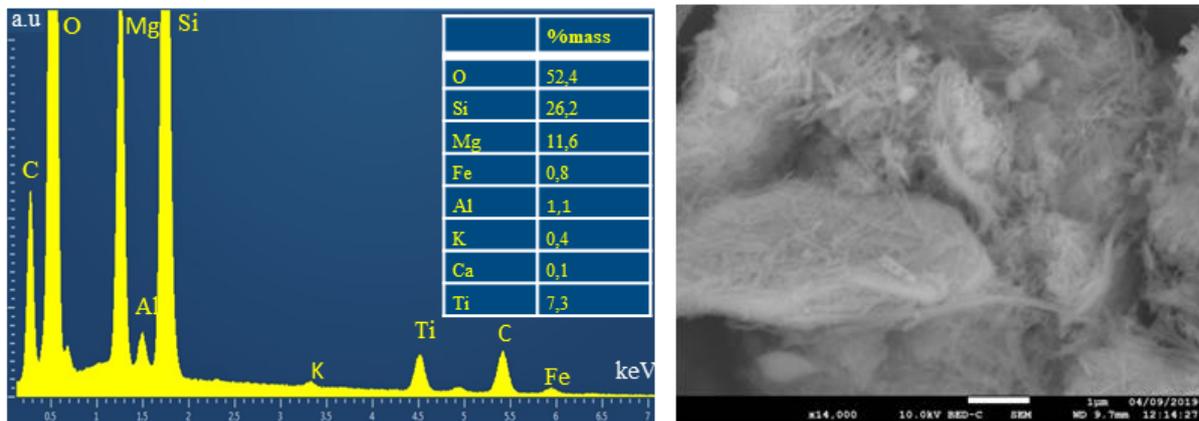
A1- Sep-500 :



A2- Sep-500 :



B1-Mc-80-500 :



CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

B2-Mc-80-500 :

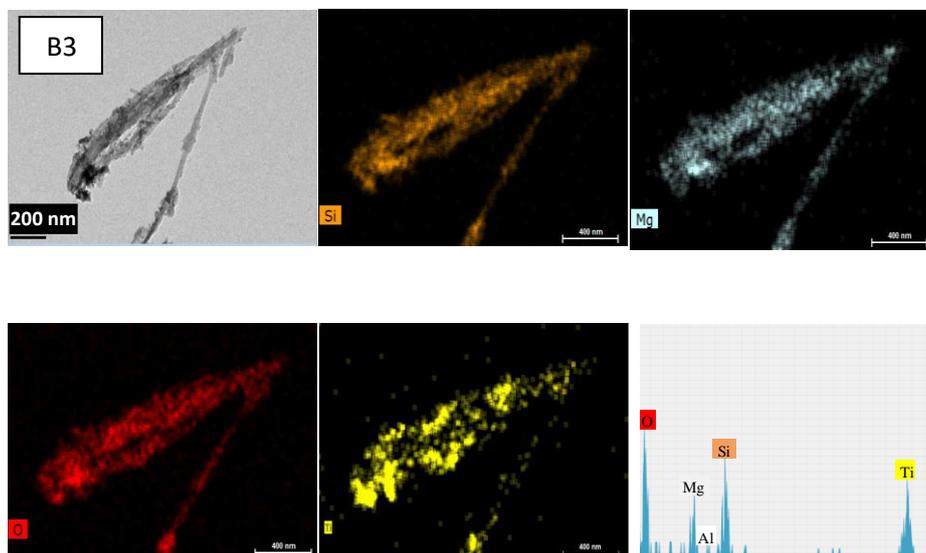
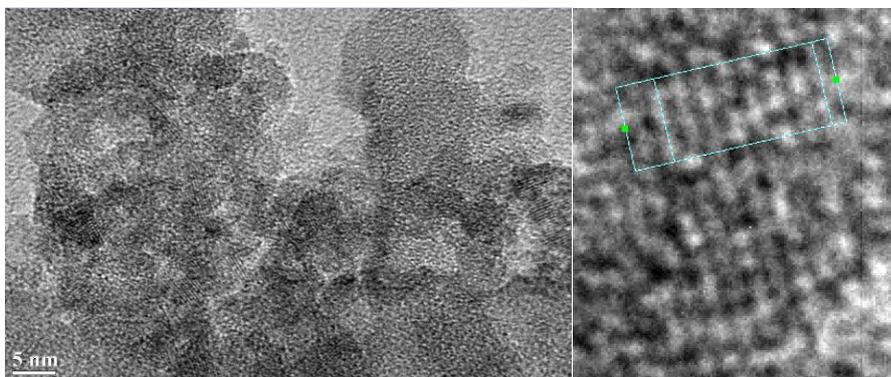
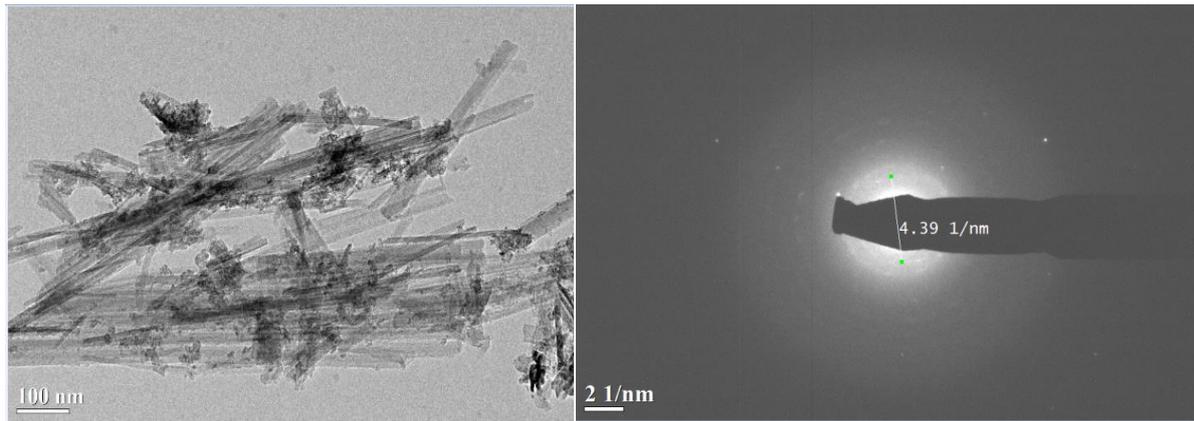
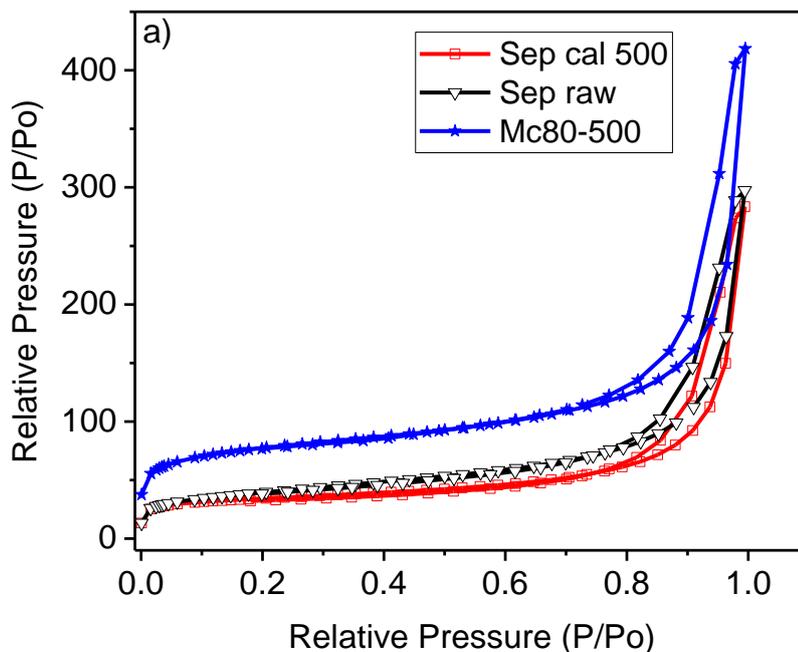


Figure 4.5. Analyses microscopiques des matériaux, A1: Analyse chimique (EDX), et image MEB à faible grossissement de Sep-500; A2: images MET de Sep-500; B1: Analyse chimique (EDX) et image MEB à faible grossissement du Mc-80-500 ; B2 : image MET du Mc-80-500 ; et B3 : cartographie chimique du Mc-80-500

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.2.5 Adsorption/désorption du N_2

La figure 4.6.a. décrit les isothermes d'adsorption-désorption pour le Mc-80-500 ainsi que pour la sépiolite brute et calcinée (sep-500). Toutes les isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H3, indiquant la présence de mésopores (IUPAC). La surface spécifique est $S_{BET}=137.82$, 115.68 , et $261.17 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour la sépiolite brute, sep-500, et Mc-80-500, respectivement. La surface spécifique de la sépiolite brute est inférieure à celle des autres argiles de type sépiolite : $S_{BET} = 147,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Hunan Province, Chine, Zhang et al. [6]) ; $S_{BET} = 149 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Anatolie, Turquie, Ökte et al. [3]) ; $S_{BET} = 364 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Amboseli, Kenya, Dandy et al. [1]). Ces différences peuvent être attribuées aux différentes cristallinités de ces argiles [9]. Pour la sépiolite utilisée dans ce travail, aucune impureté n'a été détectée (telle que la présence de quartz) lors de sa précédente analyse physico-chimique.



CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

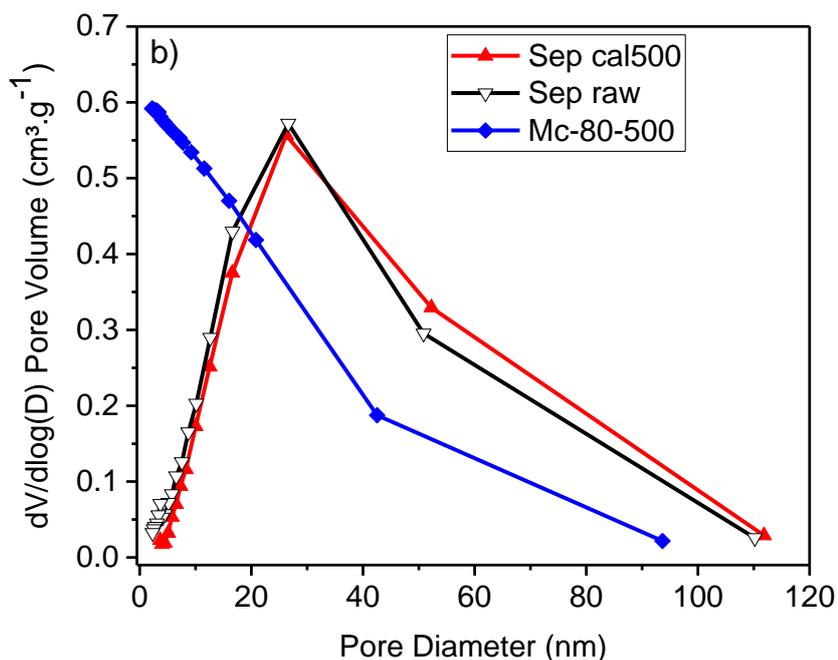


Figure 4.6 a) Isothermes d'adsorption-désorption. b) Distribution des pores des matériaux, sépiolite brute (noir), Sep-500 (rouge) et Mc-80-500 (bleu).

Les tailles de pores des matériaux ont été rassemblées dans le tableau 4.1. Pour le Mc-80-500, les nanoparticules de TiO_2 sont localisées à la surface de l'argile, créant une sorte d'hétéroporosité, exprimée par l'augmentation de la surface accessible. La surface spécifique de la Mc-80-500 est supérieure à la S_{BET} de la sépiolite brute indiquant une bonne dispersion des nanoparticules de TiO_2 sur le support.

L'incorporation du sol-gel de forte acidité, à une certaine concentration en titane, provoque un changement de la surface de la sépiolite, puisque l'acidité agressive dégrade partiellement le feuillet octaédrique. Le Mg résiduel du feuillet compense le déficit de charge des atomes d'oxygène libres au bord des tétraèdres. Cette dégradation explique l'augmentation du S_{BET} du matériau TiO_2 /Sépiolite [12]. Le sol-gel contient une masse de titane qui se dépose à la surface, attirée par les maximums de densité électronique pour compenser les déficits des squelettes T-O-T (feuille octaédrique entre deux feuilles tétraédriques) [12]. La figure 4.6.b. montre la distribution des pores de différents matériaux. La taille des pores varie de 2 nm à 50 nm, ce qui confirme leur mésoporosité. La courbe de distribution des pores du matériau de TiO_2 à base d'argile est décalée vers des tailles de pores plus petites par rapport à celle de la sépiolite brute, ce qui confirme la création d'une sorte de porosité hétérogène dans la phase argileuse.

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Table 4.1. a) Les différents paramètres de porosimétrie des matériaux, b) Comparaison des paramètres de porosimétrie des matériaux par rapport à la sépiolite brute.

a) Matériaux	$S_{(BET)}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$S_{Langmuir}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Q_{mBET} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$Q_{m \cdot Langmuir}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Surface des micropores ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{tot-pore}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
Sépiolite brute	137	195	31	44	24	0,291
Sep-500	115	161	26	37	24	0,392
Mc-80-500	261	366	59	84	118	0,427

b) Paramètres matériau/ paramètres sépiolite brute	Mc-80-500	Sep -500
S_{BET} (Matériau/sep brute)	1,9	0,8
V_{mp} (Matériau/sep brute)	4,9	2,2
S_{mp} (Matériau/sep brute)	4,7	2,1
S_{ext} (Matériau/sep brute)	1,2	0,5

Les rapports des différents paramètres texturaux des matériaux sont résumés dans le tableau 4.1.b. La surface spécifique, la surface microporeuse, la surface externe ainsi que le volume microporeux du Mc-80-500 présentent des valeurs supérieures à celles de la sépiolite brute, ce qui confirme que le Mc-80-500 ne représente pas une simple incorporation de nanoparticules de TiO_2 , mais un dépôt homogène réussi, exprimé par la taille nanométrique des particules de TiO_2 sur la surface de la sépiolite. Ces interprétations sont en bon accord avec les résultats de l'analyse DRX des différents matériaux et avec les images MEB et MET correspondantes [18,17,14].

4.2.6 Analyse Quantitative par Spectroscopie d'Emission Atomique par Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES)

La composition chimique (Mg, Al, Ti, Fe, K) du Mc-80-500 et de la sépiolite brute a été déterminée par la spectrométrie d'émission atomique (AES) par plasma à couplage inductif (ICP). Les solides ont été déminéralisés au préalable dans un mélange de solutions acides. L'analyse a été effectuée pour confirmer la teneur en TiO_2 dans le composite et pour calculer les rapports Mg/Ti et Al/Ti, et enfin pour identifier les principales impuretés. Les autres éléments identifiés par ICP-AES pour les échantillons étaient Na, Ca, K et Fe. Ces éléments sont généralement présents dans les silicates naturels. Le silicium étant un élément majeur, sa concentration n'apparaît pas dans les résultats obtenus. La minéralisation de l'argile par

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

attaque acide est susceptible de provoquer une certaine volatilité du silicium, il n'est donc pas possible d'obtenir des résultats fiables par cette méthode.

Tableau 4.2. Analyse ICP-AES de quelques éléments chimiques dans une masse de 40 mg de matériau

	Concentration (mg.g ⁻¹)					Rapports	
	Al	Ti	Mg	Fe	K	Ti/Mg	Ti/Al
Raw sepiolite	2.29	0.61	13.79	2.86	7.88	0.04	0.26
Mc-80-500	3.78	191	0.93	0.44	4.29	205.4	50.53

Selon les résultats du tableau 4.2., la sépiolite brute contient une quantité négligeable de Ti. La quantité théorique de Ti incorporée dans la phase argileuse et la quantité réelle analysée par ICP-AES sont distinctes. Ceci peut être dû aux effets de lavage après la synthèse pour éliminer les chlorures adsorbés sur le matériau ainsi que l'excès de Ti. La forte acidité du sol-gel préparé peut affecter la structure ordonnée de la sépiolite dès les premières minutes d'incorporation du sol-gel dans la phase argileuse. Par conséquent, une dissolution partielle de la feuille octaédrique de la structure peut avoir lieu, exprimée par la diminution des concentrations en ions Mg²⁺, Fe²⁺, K⁺, Na⁺ et Ca²⁺ dans le matériau élaboré [10,12].

4.2.7 Potentiel Zeta

Plusieurs solutions aqueuses des solides (sépiolite brute et Mc-80-500) dans l'eau ont été préparées avec un ajustement final du pH, afin de déterminer leur potentiel zêta. Les résultats sont présentés dans la figure 4.7.

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

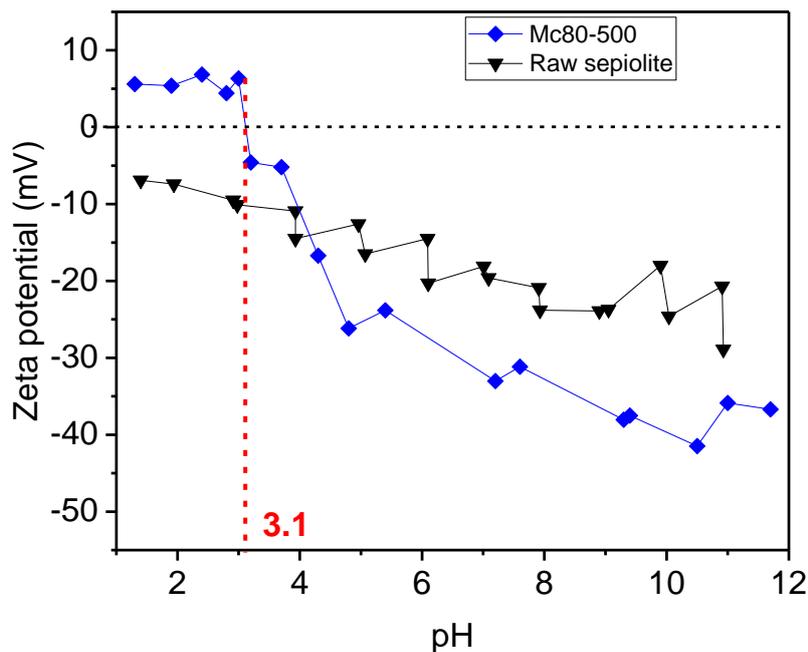


Figure 4.7.: Potentiel zêta en fonction du pH de Mc-80-500 comparé à la sépiolite brute.

L'intersection des données avec l'axe du pH donne lieu au point de charge nulle pour chaque matériau appelé pH₀. Les valeurs du potentiel zêta des suspensions étudiées révèlent une grande différence entre le Mc-80-500 et la sépiolite brute. Cette dernière reste chargée négativement pour toutes les valeurs de pH dans la gamme de pH=1,4 à 11. En revanche, la Mc-80-500 atteint le pH₀ à un pH acide de 3,1. Par conséquent, la modification de la sépiolite par le dépôt de TiO₂ change l'état chimique des groupes de surface de l'argile.

4.3 L'efficacité photocatalytique des matériaux élaborés

4.3.1 Spectroscopie UV-Visible des photocatalyseurs

Le spectre UV-visible suivant (Figure 4.8.) fournit les valeurs d'E_g évaluées pour les matériaux préparés ici. Ces calculs ont été basés sur le tracé de $(F(R).h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie du photon ($h\nu$), où F(R) est proportionnel à ce qu'on appelle le coefficient d'extinction, h représente la constante de Planck ($4,14 \times 10^{-15}$ eV.s), et représente la fréquence du photon (Hz). Le spectre de réflexion diffuse UV-visible résultant est obtenu sous forme de pourcentage de réflexion R (%) en fonction de la longueur d'onde.

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

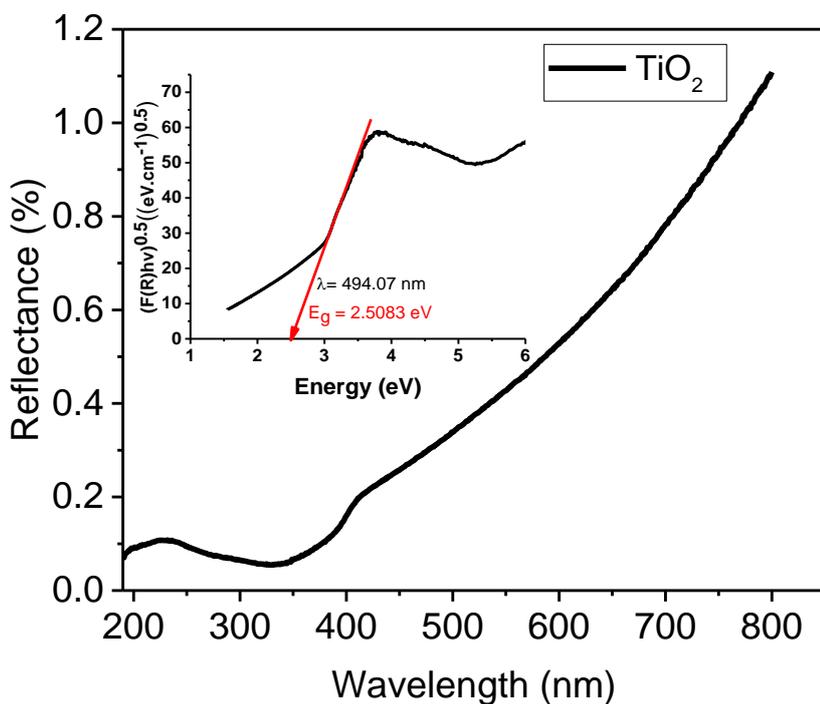
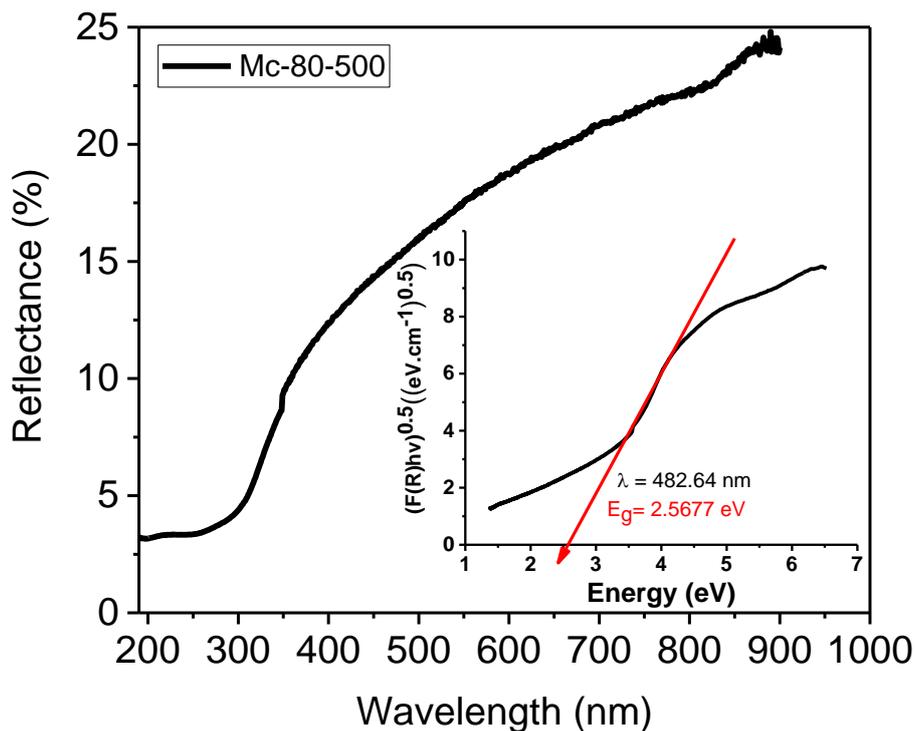


Figure 4.8 : Spectre UV-visible de la réflectance des matériaux en fonction de la longueur d'onde et leurs énergies de gap correspondantes.

La mesure de la réflexion permet de calculer la fonction de Kubelka-Munk $F(R)$ représentant le coefficient d'absorption effectif (α) de l'échantillon. [19].

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

$$F(R) = \alpha = (1-R)^2 / 2R \quad (4.1)$$

α varie avec la longueur de la bande interdite du semi-conducteur (E_g) et avec l'énergie du photon absorbé ($h\nu$) selon l'équation de Tauc :

$$\alpha h \nu \propto (h\nu - E_g)^n \quad (4.2)$$

La bande interdite E_g peut être obtenue en traçant $(\alpha h \nu)^{1/n} = (F(R) E)^{1/n}$ en fonction de l'énergie $h\nu$. Elle est déterminée par extrapolation de la partie linéaire de l'énergie $h\nu = E$. L'intersection de l'axe des abscisses $(F(R) E)^{1/n} = 0$ avec la tangente à la partie linéaire de la courbe donne donc la bande interdite expérimentale de l'échantillon. La valeur de n dépend du type de transition électronique ($n = 1/2$ pour la transition directe permise).

Une masse de 3 mg de solide est placée dans 10 mL d'eau distillée sous agitation afin d'analyser son absorbance et sa réflectance. L'énergie de gap trouvée pour le Mc-80-500 et le TiO_2 libre (sans support) a été déterminée comme étant de 2,567 eV et 2,50 eV, respectivement. Ces valeurs correspondent aux longueurs d'onde d'absorption de 482 nm et 263 nm.

4.3.2 Etude de l'effet du pH sur l'adsorption de l'orange G sur les photocatalyseurs

L'effet du pH sur l'adsorption d'Orange G (OG) sur les photocatalyseurs a été étudié sur des suspensions de 30 mg.L⁻¹ d'OG, (rapport solide/solution = 1 g.L⁻¹). Le pH initial de la solution de colorant a été ajusté à des valeurs comprises entre 1,25 et 10 en ajoutant des solutions de NaOH 0,1 M ou de HCl 0,1 M. Les suspensions ont été agitées pendant un temps d'équilibre à température ambiante, puis centrifugées. La concentration de colorant a été déterminée par absorption UV-visible en appliquant la formule $Re \text{ (Removal)} = (C_0 - C_e) / C_0 * 100\%$, où Re est le taux d'adsorption de OG par le photocatalyseur, C_0 représente la concentration initiale de la solution de OG, et C_e correspond à la concentration de OG à l'équilibre. Les résultats ont été présentés dans la figure 4.9, révélant une faible élimination de l'OG par adsorption pour les deux systèmes: Sep brut-OG et Mc-80-500-OG.

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

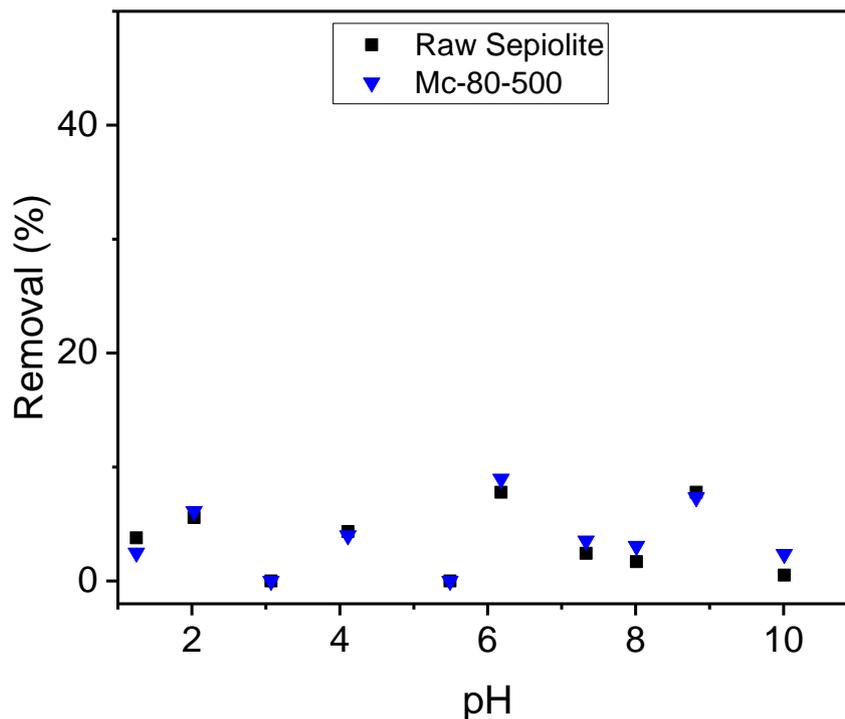


Figure 4. 9. Effet du pH sur la décoloration de l'OG ($[\text{matériau}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{OG}] = 30 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; Vitesse d'agitation = 450 tr/min; $t_{\text{contact}} = 60 \text{ min}$).

4.3.3 Etude de l'effet de charge de la sépiolite en TiO_2 sur la décoloration du bleu de méthylène

L'échantillon Mc-80-500 a été étudié pour examiner l'effet du TiO_2 supporté sur sépiolite sur la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM). Selon la Figure 4.10, la sépiolite calcinée à 500 (sep-500) et le matériau TiO_2 /sépiolite (Mc-80-500) adsorbent mieux le colorant réactif que la sépiolite brute, et ceci provient de l'augmentation de la somme des charges négatives à la surface de l'argile due au traitement thermique (pour la sépiolite calcinée à 500°C), et de la charge du TiO_2 à la surface de l'argile (pour Mc-80-500).

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

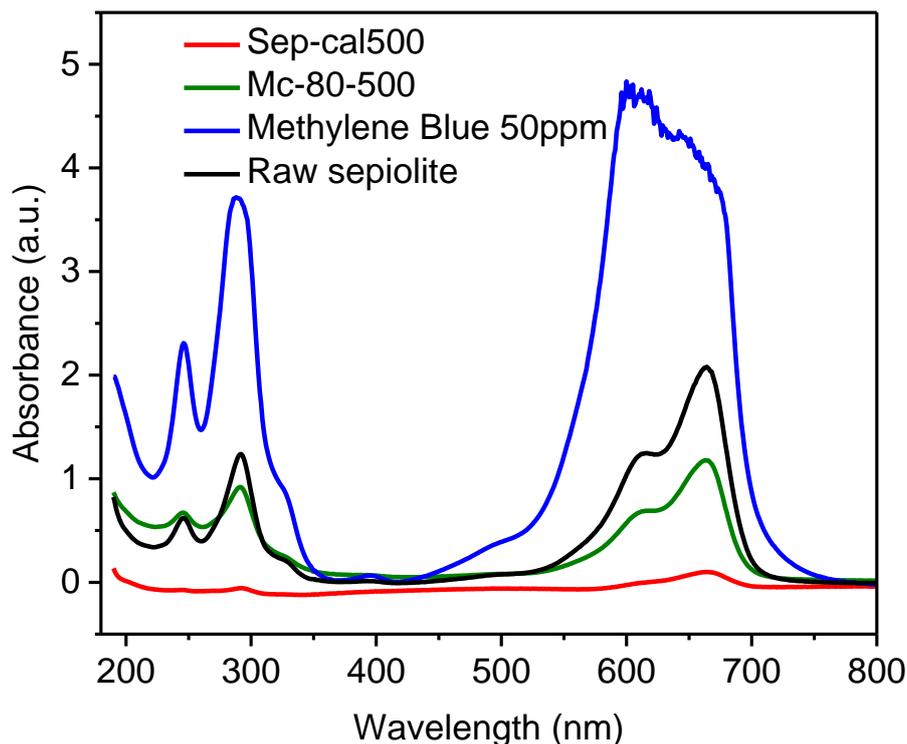


Figure 4.10. Effet de charge de la sépiolite en TiO_2 sur la décoloration du BM ($[\text{matériau}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $[\text{MB}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; pH naturel; vitesse d'agitation = 450 tr.min^{-1}).

4.3.4 Etude de la décoloration de l'Orange G par photocatalyse hétérogène

4.3.4.1. Description expérimentale

Les expériences d'adsorption dans le noir ont précédé les expériences photocatalytiques. Le pH de la solution (OG-matériau) a été ajusté à $\text{pH} = 6,2$, correspondant à la valeur de la majorité des eaux usées industrielles contenant des colorants persistants. Cette valeur de pH a été obtenue en utilisant des solutions de NaOH et de HCl 0,1M et un pH-mètre, équipé d'une électrode combinée. La solution reste sous agitation mécanique pendant 1h. Le rapport solide (mg)/polluant (mL) est de 1/1 avec un volume total de solution (OG-Solide) de 5 mL. Les expériences photocatalytiques ont été réalisées dans un système ouvert en utilisant un montage simple à température ambiante. La solution est toujours agitée pour maintenir l'homogénéité du mélange. La source lumineuse utilisée était un modèle LC8 de Hamamatsu avec une distribution d'intensité de 20 mW/cm^2 à 3 cm de distance de la solution. Son spectre d'émission continu est situé principalement dans la gamme de longueurs d'onde visibles (400-700nm), simulant ainsi essentiellement la lumière solaire. La gamme d'irradiation totale était comprise entre 300 nm et 700 nm, ce qui correspond à une énergie de 2,851 eV et 3,405 eV, respectivement. A la fin de l'irradiation, la solution a été centrifugée pendant 5 min à 3500

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

rpm⁻¹. Les concentrations résiduelles d'OG ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre (la courbe d'étalonnage est $C_{(OG)} = 23.183 * Abs$ (à $\lambda = 478$ nm)). En outre, toutes les expériences ont été réalisées au moins deux fois. On note qu'aucun changement de température remarquable n'est détecté au moment de l'expérience de photocatalyse. Comme prévu ; la sépiolite pure n'a aucun effet sur la photocatalyse ; elle ne possède pas de semi-conducteur pour réagir avec la lumière afin de dégrader le polluant. L'étude de la cinétique de la photodégradation de l'OG par le Mc-80-500 a suivi le modèle de pseudo-premier ordre, avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0.9818$.

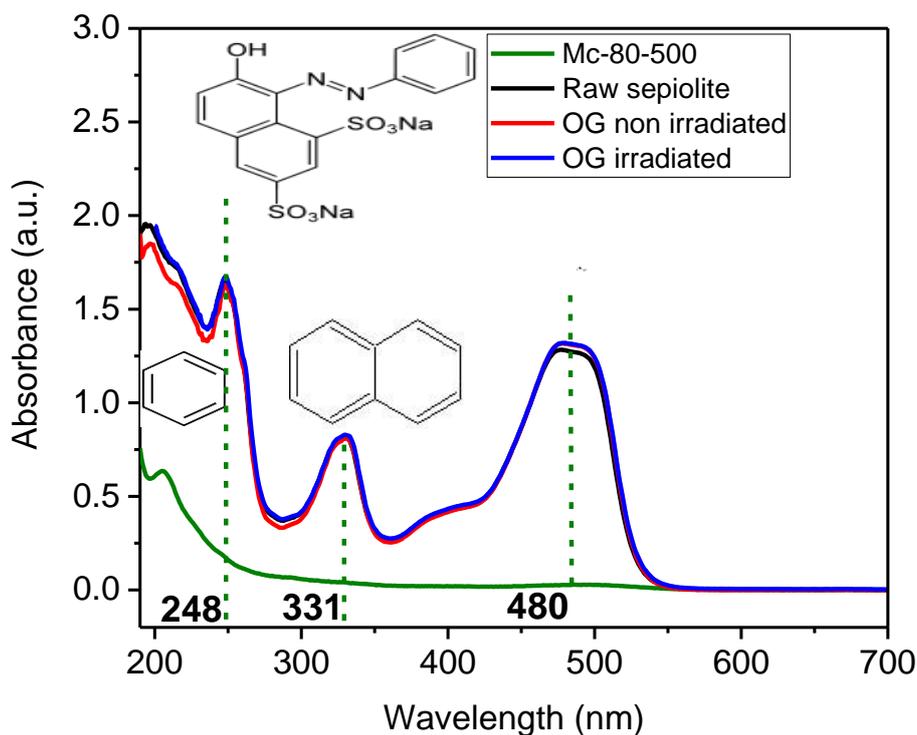


Figure 4.11. Effet de charge de la sépiolite en TiO₂ sur la décoloration de l'OG ([matériau]=1g.L⁻¹; [OG]=30mg.L⁻¹; T=25°C ; pH=6.2 ; vitesse d'agitation =450 tr.min⁻¹ ; λ_{lampe} =300 nm – 700 nm; $t_{irradiation}$ =60min).

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

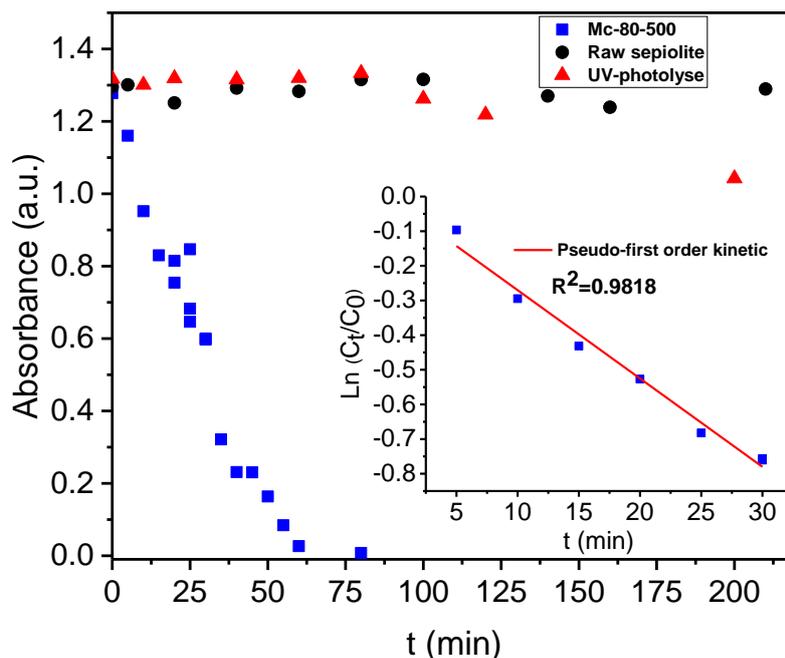


Figure 4.12. Cinétique de la décoloration de l'(OG) ([matériau]=1g.L⁻¹, [OG]=30mgL⁻¹; T=25°C ; pH=6.2 ; vitesse d'agitation =450 tr.min⁻¹; λ_{lampe} =300nm–700nm; t_{irradiation}=60min).

4.3.4.2. Comparaison de l'efficacité catalytique des catalyseurs synthétisés avec d'autres travaux similaires

Les tableaux ci-dessous (tableau 4.3 et tableau 4.4) rassemblent quelques résultats de la littérature, concernant les études photocatalytiques de l'OG (ou d'un autre colorant azoïque) par des photocatalyseurs TiO₂ à base d'argile fibreuse (sépiolite ou palygorskite), synthétisés par procédé sol-gel. Le tableau 3a indique que le temps d'irradiation (temps de dépollution) pour dégrader l'OG (élimination totale de la couleur) est relativement lent. Un temps de dépollution beaucoup plus court pour obtenir une élimination totale de la couleur ont été observés dans ce rapport, par rapport à d'autres études [6,11,20]. Le tableau 3b indique en outre que l'efficacité catalytique du Mc-80-500 a été jugée supérieure à celle d'autres travaux similaires.

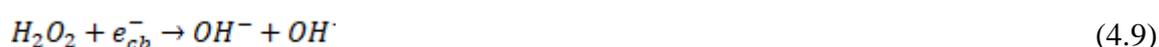
Le tableau 4.4, quant à lui, montre la nécessité d'effectuer des études de recyclage des matériaux synthétisés, afin de pouvoir les réutiliser (voir la section de recyclage).

4.3.4.3. Mécanisme photocatalytique

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'être à l'origine de la haute efficacité photocatalytique du Mc-80-500, tels que la taille des particules de TiO₂, les propriétés structurales, la charge de la

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

surface en contact avec le polluant et le pH initial de la solution [11,21,22]. Les particules de TiO₂ nanostructurées, insérées dans le réseau de la sépiolite, créent un nouveau système qui facilite la séparation des charges de cette hétérostructure afin de favoriser le processus d'oxydation et d'éviter la recombinaison entre les charges de l'oxyde et de l'argile. Les propriétés texturales du Mc-80-500 telles que l'augmentation de la surface spécifique sont principalement dues à la taille nanométrique des particules de TiO₂ et à leur bonne dispersion. La photocatalyse est un phénomène de surface. Alors, la surface spécifique du Mc-80-500 joue un rôle important dans son efficacité. Il faut également mentionner le facteur synergique entre la surface de la sépiolite et l'activité photocatalytique du TiO₂, contrôlé par la quantité et la taille des particules d'anatase. Au cours du processus photocatalytique, les espèces formées par l'action du photocatalyseur favorisent le processus de dégradation représenté par les équations suivantes [22] :



La constante de dissociation acide de l'OG ainsi que la charge de surface de la sépiolite et du TiO₂ dépendent du pH de la solution initiale. Le TiO₂ a un point de charge nulle = 6,2 [23], donc la variation du pH de la solution affecte la charge de surface des particules de TiO₂.

La surface du TiO₂ est chargée négativement dans un milieu alcalin (pH > 6,2) alors qu'elle est chargée positivement dans un milieu acide (pH < 6,2), selon les réactions suivantes :



Où : TiO⁻, TiOH et TiOH²⁺ représentent respectivement les groupes hydroxyle de surface négatifs, neutres et positifs.

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce travail, les réactions photocatalytiques ont été réalisées à $\text{pH} = 6,2$ où l'adsorption de l'OG sur le Mc-80-500 est optimale (cette valeur (6,2) est proche du pH initial de la solution (5,49)). L'ajustement du pH de 5,49 à 6,2 n'a pas nécessité une grande consommation de produits chimiques, permettant de réduire l'impact environnemental par rapport à une application du matériau TiO_2 / sépiolite.

D'après la littérature [11], le TiO_2 a une activité oxydante plus importante à pH acide, mais l'excès d'ions de type H^+ diminue la vitesse de la réaction. Les réactions photocatalytiques (à $\text{pH}=6,2$) montrent une bonne efficacité, ceci peut être expliqué par le fait que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) sont considérés comme des espèces prédominantes à pH neutre et basique ($\text{pH}=6-9$). Ces radicaux sont plus facilement générés par oxydation avec plus d'ions hydroxyle disponibles à la surface du TiO_2 , ce qui augmente l'efficacité du processus. D'autre part, un excès d'ions OH^- empêche la formation de radicaux hydroxyles à pH basique ($\text{pH}>9$). Il faut également noter que dans les solutions alcalines, il y aura une répulsion coulombienne entre la surface chargée négativement du photocatalyseur et les anions hydroxydes, ce qui pourrait empêcher la formation de OH^\bullet et donc diminuer la photo-oxydation.

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 4.3.

a) Comparaison des conditions d'élaboration du matériel et de son application par rapport à des travaux similaires (TiO₂/argile fibreuse).

Auteur	Argile	n Ti/argile (mol.g ⁻¹)	C ₀ polluant (mg.L ⁻¹)	C matériau (g.L ⁻¹)	Flux de photon (mW.cm ⁻²)	λ _{irr} (nm)	Temps dépollution (min)
Bouna (2013) [24]	Palygorskite	0.0164	45 OG	1.5	1	365	90
Zhang et al. (2011) [6]	Sépiolite	0.03	30 ARG	1.5	20. 102	253.7	90
Du et al. (2015) [20]	Sépiolite	0.0062	100 ARG	1.5	30	420	20% à 40min
Zhou et al. (2018) [11]	Sépiolite	0.04	10 OG	0.8	300.103	365	150
Le présent travail (2022)	Sépiolite	0.004	30 OG	1	20 (distance : 3cm)	300-700	60

b) Comparaison de l'efficacité catalytique de TiO₂/sépiolite sous irradiation de la lumière visible

Auteur	photocatalyseur	C matériau (g.L ⁻¹)	C ₀ polluant (mg.L ⁻¹)	Efficacité catalytique (%)	Temps dépollution (min)
Liu et al. (2017) [25]	TiO ₂ /sépiolite	0.15	6 MB	58	120
Zhou et al. (2020) [26]	TiO ₂ /sépiolite	0.8	10 OG	10	540
Hu et al. (2019) [27]	BiOCl/TiO ₂ /sépiolite	0.6	50 eaux usées simulées contenant des antibiotiques (TC)	49.8	180
Le present travail (2022)	TiO ₂ /sépiolite	1	30 OG	100	60

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Table 4.4. Comparaison de l'efficacité catalytique des matériaux de TiO₂/différents supports.

Auteur	Nature de support	Ti _{chargement} (wt %)	Nature de polluant	C ₀ polluant (mg.L ⁻¹)	Temps dépollution (min)	λ _{irr} (nm)	Méthode de régénération
Chun et al. (2001) [28]	Gel de silice	30	Colorant azoïque R15	20	40	>330	Non étudiée
Sakthivel et al. (2002) [29]	TiO ₂ (P-25)/ Lit d'aluminium TiO ₂ (P-25)/ Lit de verre	~ 7-8	Brun acide 14	124	210-240	Lumière solaire	Non étudiée
Li et al. (2008) [30]	Mordenite naturel (zéolite)	5	Orange de méthyle	30	110	365	Non étudiée
Trabelsi et al. (2016) [31]	TiO ₂ PC500/ les fibres synthétiques (cellulose, avec un peu de polyester)	PC500- feuille	Orange de méthyle	35	240	Lumière solaire	Non étudiée
Saqib et al. (2021) [32]	Aluminosilicate (Zéolite synthétique)	80	Blue de Méthylène	150	180	400-750	combustion à haute température et méthode de Fenton oxydation

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.3.5 Régénération de matériaux fonctionnels après adsorption de MB et après photodégradation de l'Orange G

Après l'étude de l'adsorption et de la photocatalyse hétérogène, le matériau adsorbant/photocatalyseur doit subir des études de cycle de vie. La régénération de l'adsorbant/photocatalyseur, c'est-à-dire la restauration de la capacité d'adsorption/photocatalyse, est un facteur crucial pour l'application pratique de ces matériaux. Les argiles sont connues pour leur capacité d'adsorption considérable vis-à-vis des polluants organiques, que ce soit sous leur forme brute ou modifiée. Cela permet de prévoir un cycle de réutilisation du matériau relativement long par rapport à d'autres adsorbants tels que le charbon actif dont l'opération de réutilisation délicate limite son utilité [33]. De nombreuses études ont été réalisées afin de réutiliser l'adsorbant, mais les conditions opératoires étaient plus ou moins coûteuses et nécessitaient souvent l'utilisation de produits chimiques. Malgré toutes ces procédures, la capacité d'adsorption diminue parfois considérablement après les premiers cycles, même dans un environnement peu pollué [34]. D'autres méthodes ont été utilisées pour recycler les matériaux, c'est-à-dire qu'après utilisation, une suspension de TiO_2 est mélangée à l'adsorbant puis exposée à une irradiation afin de le nettoyer des adsorbats à la surface et dans les cavités. Cette méthode peut assurer la réutilisation de l'adsorbant plusieurs fois mais elle ne garantit pas une bonne efficacité de nettoyage. D'autres préfèrent fixer des particules de TiO_2 à la surface de l'adsorbant. Cette méthode génère une sorte de catalyseur-adsorbant avec de meilleures caractéristiques telles qu'une meilleure séparabilité ou de meilleures propriétés d'agrégation. Dans ce cas, l'adsorption et l'oxydation des composés organiques se font de manière continue, ce qui évite le recours à des opérations cycliques [11]. Afin de réutiliser l'adsorbant de manière écologique et de minimiser la consommation d'énergie pendant la procédure de recyclage, une méthode simple a été adoptée. Le polluant choisi est une solution de MB avec une concentration de 20 mg.L^{-1} à pH naturel et température ambiante. Cette solution est adsorbée par une concentration de 1 g.L^{-1} de solide. La désorption du MB est réalisée dans de l'eau distillée sans ajout d'autres produits. Le solide lavé est récupéré par une simple centrifugation, séché par la suite et réutilisé pour le prochain cycle d'adsorption. Les résultats de la régénération sont décrits dans la figure 4.13. L'efficacité de la régénération est exprimée par la formule: $\text{Efficacité de la régénération} = (C_0 - C_e)/C_0$, correspondant à la fraction de MB adsorbée à l'équilibre. C_0 : représente la concentration initiale de la solution de MB, et C_e : représente la concentration de MB à l'équilibre. Après cinq cycles de réutilisation, le Re de la sépiolite brute et de la sépiolite calcinée diminue à

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

79% et 84%, respectivement. La Mc-80-500 conserve ses performances pour l'adsorption de BM jusqu'au sixième cycle de réutilisation avec un taux d'efficacité de 71%. Il est évident que la nature chimique de la surface solide (exprimée dans ce travail par l'augmentation du nombre de groupes fonctionnels de surface des matériaux), affecte davantage la capacité d'adsorption et le mécanisme d'élimination des polluants dans la solution [31,6]. La régénération du Mc-80-500 après photocatalyse a été étudiée en réalisant une série d'expériences de photocatalyse avec de l'OG, en solution aqueuse. Sur la base d'autres travaux antérieurs, un pH = 6 a été choisi pour la solution à décontaminer pour une situation proche d'un cas réel de rejet industriel contenant des contaminants organiques réactifs.

Le cycle 0 consiste à mettre 5 mg du solide dans 5 mL de solution d'OG de concentration 30 mg.L⁻¹ à pH= 6, agitée mécaniquement à 350 rpm pendant 60min pour assurer le contact adsorbat-adsorbant, puis irradiée avec une source de lumière UV-visible (LC8) pendant 60 min. Après centrifugation à 2500 tr.min⁻¹ pendant 3min, le surnageant a été analysé par absorption UV-Visible, suivant la longueur d'onde caractéristique du colorant OG. Le solide est ensuite récupéré, lavé à l'eau distillée, récupéré à nouveau et séché à 100°C pendant 4h pour éliminer tout excès d'eau. Le solide a été broyé et utilisé pour le premier cycle de photocatalyse en respectant le ratio solide/solution 1g.L⁻¹. Pour les deux études de réutilisation des matériaux TiO₂/argile, adsorption de MB et photocatalyse d'OG, les régénérations successives ne montrent pas de diminution significative de leurs capacités d'adsorption/photocatalyse. Ceci indique que le revêtement de TiO₂ sur le support sépiolite est stable et ne se détache pas au cours des processus d'adsorption ou de régénération par photocatalyse [35.36].

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

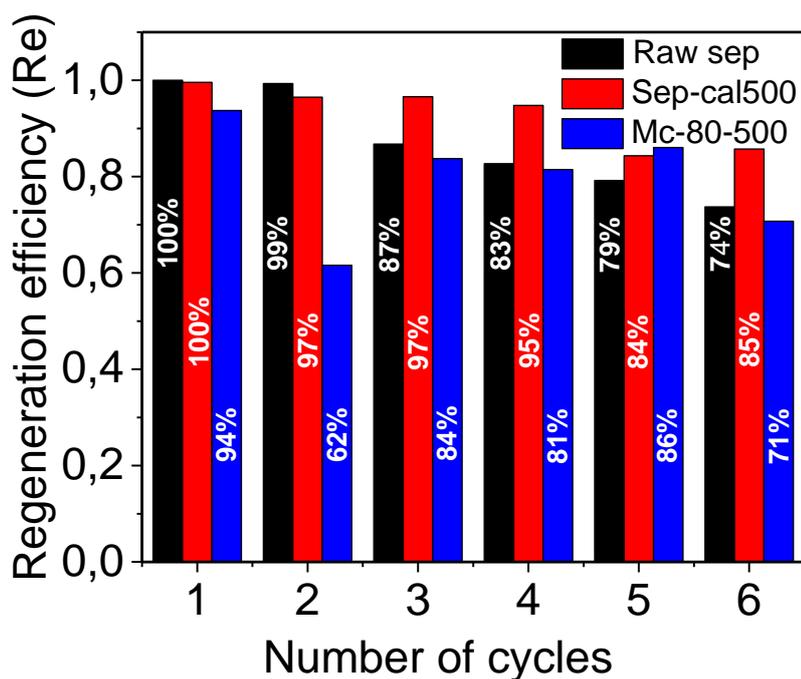


Figure 4.13. Régénération des matériaux après adsorption de BM ($[BM]=20\text{ mg.L}^{-1}$; vitesse d'agitation 450 tr.min^{-1} ; $t_{\text{contact}}=60\text{min}$; $\lambda_{\text{suivie}}=664\text{nm}$).

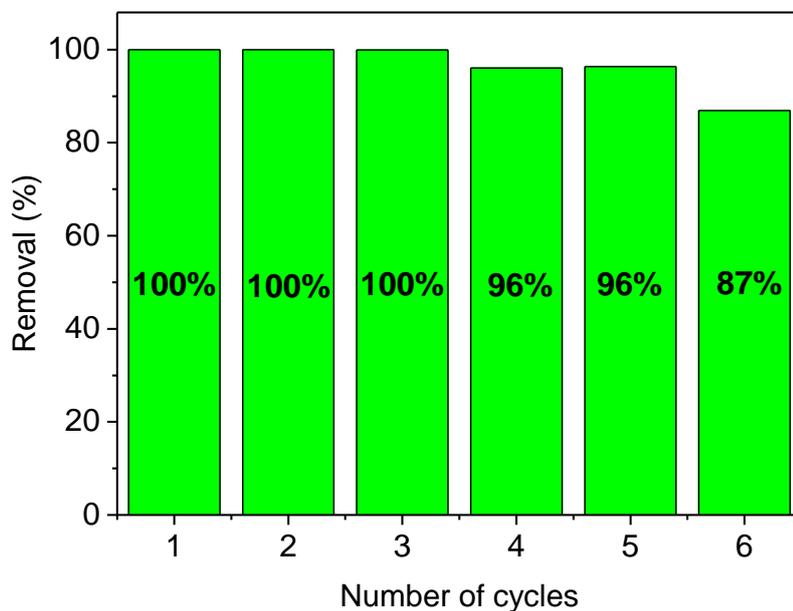


Figure 4.14. Pourcentage de régénération de Mc-80-500 après photocatalyse de l'OG ($[OG]=30\text{ mg.L}^{-1}$; vitesse d'agitation= 450 tr.min^{-1} ; $t_{\text{irradiation}}=90\text{min}$; $\lambda_{\text{suivie}}=478\text{nm}$; $\lambda_{\text{lampe}}=300\text{nm}-700\text{nm}$).

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.4 Références bibliographiques

- [1] A. J. Dandy, Zeolitic water content and adsorptive capacity for ammonia of microporous sepiolite, *J. Chem. Soc. A* (1971) 2383-2387.
- [2] S. Ovarlez, A.-M. Chaze, F. Giulieri, F. Delamare, Indigo chemisorption in sepiolite. Application to Maya blue formation, *C. R. Chim.* 9 (2006) 1243-1248.
- [3] A.N. Ökte, E. Sayınsöz, Characterization and photocatalytic activity of TiO₂ supported sepiolite catalysts, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 535-543.
- [4] F.M. Fernandes, I. Manjubala, E. Ruiz-Hitzky, Gelatin renaturation and the interfacial role of fillers in bionanocomposites, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 4901-4910.
- [5] W.V.d. Oliveira, A.Í.S. Morais, L.M.C. Honorio, P.A. Trigueiro, L.C. Almeida, R.R.P. Garcia, B.C. Viana, M.B. Furtini, E.C. Silva-Filho, J. Osajima, TiO₂ immobilized on fibrous clay as strategies to photocatalytic activity, *Mat. Res.* 23 (2020) e20190463.
- [6] Y. Zhang, D. Wang, G. Zhang, Photocatalytic degradation of organic contaminants by TiO₂/sepiolite composites prepared at low temperature, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 1-10.
- [7] E. Haro-Poniatowski, R. Rodríguez-Talavera, M. Heredia, O. Cano-Corona, R. Arroyo-Murillo, Crystallization of nanosized titania particles prepared by the sol-gel process, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 2102-2108.
- [8] G. Tian, G. Han, F. Wang, J. Liang, Sepiolite nanomaterials: structure, properties and functional applications, *Nanomaterials from Clay Minerals*, in : A. Wang, W. Wang , *Nanomaterials from Clay Minerals, A New Approach to Green Functional Materials*, 2019, pp. 135-201.
- [9] S. Inagaki, Y. Fukushima, H. Doi, O. Kamigaito, Pore size distribution and adsorption selectivity of sepiolite, *Clay. Miner.* 25 (1990) 99-105.
- [10] F. Zhou, C. Yan, T. Liang, Q. Sun, H. Wang, Photocatalytic degradation of Orange G using sepiolite-TiO₂ nanocomposites: Optimization of physicochemical parameters and kinetics studies, *Chem. Eng. Sci.* 183 (2018) 231-239.
- [11] J. Valentín, M. López-Manchado, A. Rodríguez, P. Posadas, L. Ibarra, Novel anhydrous unfolded structure by heating of acid pre-treated sepiolite, *Appl. Clay Sci.* 36 (2007) 245-255.
- [12] A. Yebra-Rodríguez, J. Martín-Ramos, F. Del Rey, C. Viseras, A. Lopez-Galindo, Effect of acid treatment on the structure of sepiolite, *Clay. Miner.* 38 (2003) 353-360.
- [13] A. Mishra, A. Mehta, S. Basu, Clay supported TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review, *J. Env. Chem. Eng.* 6 (2018) 6088-6107.
- [14] A. Nilchi, S. Janitabar-Darzi, S. Rasouli-Garmarodi, Sol-gel preparation of nanoscale TiO₂/SiO₂ composite for eliminating of Con Red azo dye, *Mater. Sci. Appl.* 2 (2011) 476-480.
- [15] P. Aranda, R. Kun, M.A. Martín-Luengo, S. Letaïef, I. Dékány, E. Ruiz-Hitzky, Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route, *Chem. Mater.* 20 (2008) 84-91.
- [16] J. Aguado, R. Van Grieken, M.-J. López-Muñoz, J. Marugán, A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO₂ and mixed TiO₂/SiO₂ photocatalysts, *Appl. Catal. A* 312 (2006) 202-212.
- [17] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. MacKenzie, Effect of silica additive on the anatase to rutile phase transition, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 1591-1596.
- [18] Y. Chen, C. Lee, M. Yeng, H. Chiu, The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO₂ nanopowders, *J. Cryst. Growth* 247 (2003) 363-370.
- [19] U. Gaya, *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, J. Springer Netherlands (2014) 43-71.

CHAPITRE IV. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

- [20] Y. Du, D. Tang, G. Zhang, X. Wu, Facile synthesis of Ag₂O-TiO₂/sepiolite composites with enhanced visible-light photocatalytic properties, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 2219-2228.
- [21] C. Belver, J. Bedia, J.J. Rodriguez, Titania–clay heterostructures with solar photocatalytic applications, *J. Appl. Catal. B: Env.* 176 (2015) 278-287.
- [22] W. Vieira de Oliveira, A.Í. Sousa Morais, L.M. Castro Honorio, P. Aragão Trigueiro, L. Costa Almeida, R.R. Peña Garcia, B. Cruz Viana, M. B. Furtini, E. C. Silva-Filho, J. Antevelli Osajima, TiO₂ immobilized on fibrous clay as strategies to photocatalytic activity, *Mater. Res.* 23 (2020) e20190463.
- [23] G.A.Parks, The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews* 65 (1965) 177-198.
- [24] L. Bouna, B. Rhouta, F. Maury, Physicochemical Study of Photocatalytic Activity of TiO₂ supported Palygorskite Clay Mineral, *Int. J. Photoenergy* (2013) Article ID 815473.
- [25] S. Liu, D. Zhu, J. Zhu, Q. Yang, H. Wu, Preparation of Ag@AgCl-doped TiO₂/sepiolite and its photocatalytic mechanism under visible light, *J. Environ. Sci.* 60 (2017) 43-52.
- [26] F. Zhou, H. Wang, S. Zhou, Y. Liu, C. Yan Fabrication of europium-nitrogen co-doped TiO₂/Sepiolite nanocomposites and its improved photocatalytic activity in real wastewater treatment, *J. Appl. Clay Sci.* 197 (2020) 105791.
- [27] X. Hu, Z. Sun, J. Song, G. Zhang, C. Li, S. Zheng, Synthesis of novel ternary heterogeneous BiOCl/TiO₂/sepiolite composite with enhanced visible-light-induced photocatalytic activity towards tetracycline, *J. Colloid Interface Sci.* 533 (2019) 238-250.
- [28] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao, Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalysis for azo dyes, *Appl. Catal. B.* 30 (2001) 277-285.
- [29] S. Sakthivel, M. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, V. Murugesan, Photocatalytic decomposition of leather dye: comparative study of TiO₂ supported on alumina and glass beads, *J. Photochem. Photobiol.* 148 (2002) 153-159.
- [30] F. Li, S. Sun, Y. Jiang, M. Xia, M. Sun, B. Xue, Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO₂ supported by natural porous mineral, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 1037-1044.
- [31] H. Trabelsi, G.P. Ateba, O. Hentati, Y.D. Mariette, D. Robert, P. Drogui, M. Ksibi, Solar photocatalytic decolorization and degradation of methyl orange using supported TiO₂, *J. Adv. Oxid. Technol.* 19 (2016) 79-84.
- [32] N.U. Saqib, R. Adnan, I. Shah, I. Hussain, Sequential uptake of Cadmium and Methylene Blue from Binary Solution using Zeolite-TiO₂ Modified Porous CaCu₃Ti₄O₁₂ Photocatalyst, *Environ. Prog. Sustainable Energy* (2021) e13595.
- [33] S. Kacha, Z. Derriche, Equilibrium and kinetics of color removal from dye solutions with bentonite and polyaluminum hydroxide, *Water. Environ. Res.* 75 (2003) 15-20.
- [34] J.M. Dias, M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review, *J. Environ. Manag.* 85 (2007) 833-846.
- [35] G. Wang, W. Tang, W. Xie, Q. Tang, Y. Wang, H. Guo, P. Gao, S. Dang, J. Chang, Type-II CdS/PtS₂ heterostructures used as highly efficient water-splitting photocatalysts, *J. Appl. Surf. Sci.* 589 (2022) 152931.
- [36] S. Liu, M. Lim, R. Amal, TiO₂-coated natural zeolite: rapid humic acid adsorption and effective photocatalytic regeneration, *J. Chem. Eng. Sci.* 105 (2014) 46-52

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse est divisé en deux volets. Le premier volet concerne la préparation des catalyseurs de TiO₂ pur (sans support) et TiO₂ à base d'argile (sépiolite) à différentes concentrations en TiO₂. Le matériau TiO₂/sépiolite qui contient 15 mmol de Ti/g sépiolite est le plus performant, appelé Mc-80-500 est sélectionné pour étudier son application.

Les matériaux en question (TiO₂ pur, Sépiolite brute et TiO₂/ Sépiolite) ont été analysés à l'aide de plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques :

- Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD – ATG)
- Diffraction des rayons X (DRX).
- Microscopie Électronique à Balayage et à Transmission (MEB-MET)
- Le Potentiel Zêta
- Adsorption d'azote
- Analyse chimique par ICP/AES
- Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse.

Nous avons étudié l'évolution structurale et texturale de TiO₂ /Sépiolite avant et après traitement thermique. Les résultats obtenus ont montré que :

- ✓ La méthode sol-gel à basse température est efficace pour synthétiser un nanomatériau de TiO₂ supporté sur sépiolite.
- ✓ Le matériau développé (avant calcination) Mc-80 présente une stabilité thermique plus élevée que la sépiolite brute, même à des températures élevées. On constate alors, que le dépôt d'un semi-conducteur (TiO₂) améliore la stabilité thermique de la sépiolite.
- ✓ Les images TEM ont montré que la sépiolite a conservé son aspect fibreux après incorporation du sol-gel acide (le mélange de TiO₂ amorphe), et traitement de calcination à 500°C.
- ✓ Les particules de TiO₂ sont bien cristallisées après calcination et dispersées sur la sépiolite. Leur taille est parfaite (4nm - 8nm), ce qui leur permet d'être efficaces en photocatalyse hétérogène.

Le deuxième volet porte sur l'application du matériau Mc-80-500 en photocatalyse hétérogène, afin de développer une application dans la dépollution de l'eau.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

- ✓ Le matériau TiO₂/sépiolite développé contient une petite quantité de TiO₂ dispersée sur l'argile avec une efficacité photocatalytique plus élevée par rapport aux travaux précédents où la sépiolite était utilisée comme support pour une quantité relativement importante en TiO₂.
- ✓ Le Mc-80-500 représente un matériau de haute performance ; il peut être efficace dans la gamme d'irradiation visible et recyclé au moins six fois, avec une haute efficacité, pour transformer une molécule persistante (colorant Orange G) en molécules de benzène. Le temps d'irradiation pour dégrader l'Orange G est beaucoup plus court par rapport à d'autres études.
- ✓ Le recyclage du matériau Mc-80-500 élaboré est assez simple, il consiste en une procédure de lavage à l'eau sans ajout de produits chimiques, et de séchage pour revenir à son état initial (matériau en poudre réutilisable).
- ✓ En général, la synthèse du matériau TiO₂/sépiolite n'est pas coûteuse, les nanoparticules de TiO₂ sont bien immobilisées sur l'argile. Il est très efficace en photocatalyse et recyclable.

Comme perspectives, nous envisageons d'utiliser le matériau Mc-80-500 pour dépolluer des effluents issus de l'industrie textile qui contiennent plusieurs colorants persistants. Ces effluents vont subir une dilution comme post-traitement avant photocatalyse.

RÉSUMÉ DE LA THÈSE

Résumé de la thèse

Un matériau nanocomposite de TiO_2 à base d'argile a été synthétisé par une méthode facile pour étudier sa structure et son efficacité photocatalytique. Les nanoparticules de TiO_2 supportées ont été générées par une méthode sol-gel, puis mélangées à une suspension de sépiolite. Le matériau a été récupéré sous forme de poudre (Mc-80), puis calciné afin d'arranger le réseau cristallin des particules de TiO_2 pour une utilisation en photocatalyse hétérogène. Il est appelé donc (Mc-80-500). Le diffractogramme des rayons X de la poudre du Mc-80-500 révèle une dispersion de particules de TiO_2 en phase anatase et rutile sur la surface de l'argile, présentant une taille de l'ordre de 4-8 nm. Les images TEM du Mc-80-500 ont confirmé la présence de billes de TiO_2 isolées à la surface de la sépiolite fibreuse. La surface spécifique du Mc-80-500 est supérieure à celle de la sépiolite brute et à celle des nanoparticules de TiO_2 libres. Le Mc-80-500 s'est révélé plus efficace dans la photocatalyse hétérogène par rapport aux autres matériaux TiO_2 à base de sépiolite. Une dépollution totale d'un colorant réactif (Orange G) a été obtenue après 1h d'irradiation, ce qui est relativement rapide par rapport aux rapports précédents. Le matériau photocatalyseur peut être lavé avec de l'eau distillée sans additifs chimiques ou calcination, et peut être réutilisé plusieurs fois pour la photocatalyse sans perte d'efficacité.

Mots clé : nanoparticules, photocatalyse, sol-gel, sépiolite, dioxyde de titane

Abstract

A clay-based TiO_2 nanocomposite material was synthesized by a facile method to investigate its structure and photocatalytic efficiency. The supported TiO_2 nanoparticles were generated from a sol-gel method, and subsequently, mixed with a suspension of sepiolite. The material was recovered in powder form (Mc-80), and then calcined to properly arrange the crystal lattice of the TiO_2 particles for use in heterogeneous photocatalysis (Mc-80-500). The powder X-ray diffractogram of Mc-80-500 reveals a dispersion of anatase and rutile phase TiO_2 particles on the clay surface, exhibiting a size in the order of 4-8 nm. TEM images of Mc-80-500 confirmed the presence of isolated TiO_2 beads on the surface of the fibrous sepiolite. The specific surface area of Mc-80-500 is larger than that of raw sepiolite and that of free TiO_2 nanoparticles.

Mc-80-500 was found to be more efficient in heterogeneous photocatalysis compared to other TiO_2 materials based on sepiolite. A total depollution of a reactive dye (Orange G) was achieved after 1h irradiation time, which is relatively quick compared to previous reports. The

RÉSUMÉ DE LA THÈSE

photocatalyst material can be washed with distilled water without chemical additives or calcination, and can be reused several times for photocatalysis without loss of efficiency.

Keywords: nanoparticles, photocatalysis, sol-gel, sepiolite, titanium dioxide

ملخص الرسالة

تم تصنيع مادة ثنائي أكسيد التيتانيوم النانو مترية القائمة على الصلصال بطريقة سهلة لدراسة هيكلها وكفاءتها في التحفيز الضوئي. تم إنشاء جزيئات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانوية المركبة بطريقة (سول - جل) ثم خلطها مع معلق طين السيبوليت. تمت استعادة المادة على شكل مسحوق. ثم تحميمها لترتيب الشبكة البلورية لجزيئات ثنائي أكسيد التيتانيوم لاستخدامها في التحفيز الضوئي غير المتجانس. تكشف الأشعة السينية للمسحوق عن تشكل جسيمات الاناتاز و الروتيل على سطح الطين بحجم 4-8 نانومتر. أكدت صور المجهر الإلكتروني لوجود حبات جزيئات ثنائي أكسيد التيتانيوم النانو مترية معزولة على سطح السيبوليت اللينفي. السطح المحدد لمادة ثنائي أكسيد التيتانيوم المبتكرة في هذا البحث أكبر من السطح الخاص بسيبوليت الخام و أكبر أيضا من السطح المحدد لحبيبات ثنائي أكسيد التيتانيوم الحرة. لقد اثبتنا أن مادة ثنائي أكسيد التيتانيوم النانو مترية على أساس طيني أكثر فعالية في التحفيز الضوئي غير المتجانس مقارنة بمواد مشابهة مدروسة مسبقا. تم الحصول على إزالة كاملة للتلوث من صبغة صعبة التفكيك -صبغة البرتقالي، جي- بعد ساعة واحدة من التشعيع مقارنة بالتقارير السابقة. يمكن غسل مادة المحفز الضوئي بالماء المقطر بدون إضافات كيميائية أو تحميم ، ويمكن إعادة استخدامها عدة مرات للتحفيز الضوئي دون فقدان الكفاءة.

.الكلمات المفتاحية: الجسيمات النانومترية ، التحفيز الضوئي ، سول-جل ، سيبوليت ، ثاني أكسيد التيتانيوم