

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

Intitulé du mémoire

Synthèse et caractérisation des nanoparticules de
TiO₂ (Application en photocatalyse)

Présenté par :

Melle ZIAD Nourhane

Melle YACOUB Amel

Encadré par :

Dr. IKERMOUD Dalila

Pr. BENSACIA Nabila

Soutenu publiquement, le 04/07/2022, devant le jury composé de

Dr. DJEDRI-BONI Safia

MCA, Univ. Blida 1

Présidente

Dr. BOUMAD Souad

MAB, Univ. Blida 1

Examinatrice

Blida 2022

ملخص

مياه الصرف الصناعي من أهم مصادر التلوث البيئي. تعد تقنية التحفيز الضوئي مرشحاً ممتازاً للتعامل مع هذا التلوث. الهدف الرئيسي من البحث في هذه المذكرة هو تخليق وتوصيف جسيمات أكسيد التيتانيوم النانوية. في العمل الحالي، تم استخدام التحفيز الضوئي الغير المتجانس لاختزال الكروم (VI) وهو ملوث عالي السمية إلى الكروم (III) بواسطة ثاني أكسيد التيتانيوم.

تم استخدام العديد من تقنيات: مطيافية الأشعة المرئية وفوق بنفسجية, المجهر الضوئي, SEM, و IRTF.

الكلمات الدالة: ثاني أكسيد التيتانيوم, التحفيز الضوئي, مياه الصرف, الكروم (VI).

RESUME

Les eaux usées industrielles occupent une part importante dans les sources de pollution environnementale. La technologie photocatalytique est un excellent candidat pour faire face à cette pollution. Dans ce mémoire, l'objectif est la synthèse ainsi que la caractérisation de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2), puis l'étude de la capacité photocatalytique de ce dernier. La photocatalyse hétérogène a été utilisée pour la réduction du chrome(VI) qui est un polluant hautement toxique, en chrome(III) par le dioxyde de titane. Dans cette étude, on a utilisées plusieurs techniques d'analyse et de caractérisation, telles que : La spectrophotométrie UV-vis, la microscopie optique, la MEB et l'IRTF.

Mots clés : TiO_2 , photocatalyse hétérogène, eaux usées, chrome(VI).

ABSTRACT

Industrial wastewater occupies an important part in the sources of environmental pollution. Photocatalytic technology is an excellent candidate to deal with this pollution. In this work, the objective is the synthesis as well as the characterization of nanoparticles of titanium dioxide (TiO_2), then the study of the photocatalytic capacity of the latter. Heterogeneous photocatalysis has been used for the reduction of chromium (VI), which is a highly toxic pollutant, to chromium (III) by titanium dioxide. In this study, several analysis and characterization techniques were used, such as: UV-vis spectrophotometry, optical microscopy, SEM and IRTF.

Keywords: TiO_2 , Heterogeneous photocatalysis, wastewater, chromium (VI).

DEDICACES

Je dédie ce mémoire:

A toute la famille Ziad, en particulier à ma mère et à mon père, que Dieu les protège et prenne soin d'eux. Je les remercie beaucoup pour leur soutien tout au long de ma vie.

A mes chers frères et sœurs ainsi qu'à leurs enfants Youcef, Rodina et Tawba, que Dieu les protège.

A mon grand-père.

A mon amie Yacoub Amel, mon partenaire dans ce travail.

A mon amie Manel Chaheb.

Nourhane

DEDICACES

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices pour m'aider à avancer dans la vie.

Mes chéries sœurs Mounia et Sarah, et mon frère Elhachemi, pour leur amour et leur encouragement.

Ma petite princesse Hadil.

Mes compagnons et mes âme sœurs Nourhane Ziad, mon partenaire dans ce projet et Manel Chaheb.

Amel

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions Dieu de nous avoir accordé le succès et de nous avoir donné la force d'accomplir ce modeste travail qui a été réalisé au niveau du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE).

Tout d'abord, nous tenons à remercier Mme Bensacia Nabila, Professeur à l'Université de Blida 1, pour avoir accepté la supervision de ce mémoire ainsi que pour ses précieux conseils et orientations.

Nous adressons également nos plus vifs remerciements à Mme Ikermoud Dalila, Maitre de recherche au CRTSE, qui nous a accompagnées dans la réalisation de ce travail avec ses conseils et son savoir-faire, qui ont accru nos progrès et nos connaissances, que Dieu la préserve.

Nous tenons à remercier Mme Djedri-Boni Safia, Maitre de conférences à l'Université de Blida 1, pour avoir accepté de présider le jury et d'avoir consacré de son temps pour examiner notre travail.

Nous tenons également à remercier Mme Boumad Souad, Maitre-assistant à l'Université de Blida 1, pour avoir accepté d'être membre de notre jury et d'avoir consacré de son temps pour examiner notre travail.

Nous tenons à remercier M. Badis Abdelmalek, qui nous a accompagnées dans le parcours du Master, dont on a bénéficié de ses connaissances.

Nous adressons nos remerciements à tous les chercheurs et employés de CRTSE, qui nous ont aidées à mener à bien ce travail, en particulier M. Manseri Amar, M. Belkhattab Ilyes, M. Cheraga Hocine, M. Benharrat Lyes et M. Tablaoui Meftah.

Enfin nous remercions tous les professeurs et employés de l'Université Saad Dahlab de Blida 1 qui nous ont accompagnées dans notre cheminement scientifique et nous dédions ce travail à tous les étudiants de deuxième année de Master en Génie de l'Environnement.

Merci à vous tous

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLAUX

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Généralités sur le dioxyde de titane	3
1.1.1. Introduction	3
1.1.2. Propriétés de TiO ₂	4
1.1.3. Méthodes de synthèse de TiO ₂	8
1.2. Procédés de traitement des eaux usées	12
1.2.1. Introduction	12
1.2.2. Procédés physiques	12
1.2.3. Procédés chimiques	13
1.2.4. Procédés biologiques	14
1.2.5. Procédés d'oxydation avancée POA	15

CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Introduction	19
2.2. Réactifs	19
2.3. Synthèse de TiO ₂	20
2.3.1. TiO ₂ synthétisé selon la première méthode	20
2.3.2. TiO ₂ synthétisé selon la deuxième méthode	21
2.3.3. Traitement thermique de TiO ₂ synthétisé	21
2.4. Etude de l'activité photocatalytique de TiO ₂	22
2.4.1. Dispositif expérimental du test photocatalytique	22
2.4.2. Mode opératoire	23
2.4.3. pH des solutions	23
2.4.4. Procédure expérimentale des essais photocatalytiques	24
2.4.5. Méthodes de mesure et d'analyse	24

2.5. Les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées dans cette étude	26
2.5.1. La spectrophotométrie UV-visible	26
2.5.2. La microscopie optique	26
2.5.3. La microscopie électronique à balayage	27
2.5.4. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	27

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction	28
3.2. Observation par microscope optique	28
3.3. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage	29
3.4. Caractérisation par la spectroscopie IRTF	33
3.5. Etude de la cinétique de réduction du chrome (VI)	34
3.5.1. Etude de l'évolution de la concentration résiduelle du chrome (VI) en fonction du temps d'irradiation	34
3.5.2. Etude de l'ordre de la cinétique de réduction	35
Conclusion générale	39
Références bibliographiques	41
Annexes	48

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

ILLUSTRATIONS ET GRAPHIQUES

Figure 1.1 : (a) Structure de la phase anatase de TiO_2 ; (b) Structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase.	4
Figure 1.2 : (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 ; (b) Structure de l'octaèdre constitutif de rutile.	5
Figure 1.3 : (a) Structure de la phase brookite de TiO_2 ; (b) L'arrangement de l'octaèdre constitutif de brookite.	5
Figure 1.4 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO_2 .	6
Figure 1.5 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO_2 .	7
Figure 1.6 : Principales étapes de synthèse par voie sol-gel.	11
Figure 1.7 : Nombre de travaux publiés sur les procédés d'oxydation avancée depuis 1989.	15
Figure 1.8 : Schéma du principe de la photocatalyse.	17
Figure 1.9 : Positions des bandes de valence et de conduction pour différents semi-conducteurs en comparaison avec divers couples redox	18
Figure 2.1 : (a) Photo de la poudre de TiO_2 synthétisé par la 1 ^{ère} méthode après l'étape de recuit ; (b) Photo de la poudre finale de TiO_2 synthétisé.	20
Figure 2.2 : (a) Photo de la poudre de TiO_2 synthétisé par la 2 ^{ème} méthode après l'étape de recuit ; (b) Photo de la poudre finale de TiO_2 synthétisé.	21
Figure 2.3 : Le four tubulaire utilisé pour le recuit des poudres.	22
Figure 2.4 : Dispositif expérimental du procédé photocatalytique.	22
Figure 2.5 : Ajustement du pH avec un pH-mètre type HANNA HI 2211.	23
Figure 2.6 : Représentation de la gamme d'étalonnage.	25
Figure 2.7 : Courbe d'étalonnage du chrome hexavalent à $\lambda = 540 \text{ nm}$.	25
Figure 2.8 : Microscope optique « EuromexOxion OX. 3030 ».	26
Figure 2.9 : Microscope électronique à balayage du CRTSE.	27
Figure 3.1 : Images par microscope optique de la morphologie de la poudre de TiO_2 synthétisée par la première méthode.	28
Figure 3.2 : Images par microscope optique de la morphologie de la poudre de TiO_2 synthétisée par la deuxième méthode.	29
Figure 3.3 : Micrographie MEB de TiO_2 synthétisé par la première méthode.	30

Figure 3.4 : Spectre EDX de la poudre de TiO ₂ synthétisée par la première méthode.	30
Figure 3.5 : Micrographie MEB de TiO ₂ synthétisé par la deuxième méthode.	31
Figure 3.6 : Spectre EDX de la poudre de TiO ₂ synthétisée par la deuxième méthode.	32
Figure 3.7 : Spectre infrarouge des poudres de TiO ₂ synthétisées par deux méthodes différentes.	33
Figure 3.8 : Variation temporelle de la concentration réduite du chrome (VI) pour les deux types de poudres synthétisées.	34
Figure 3.9 : Tracé de C_{Cr} en fonction du temps d'irradiation.	36
Figure 3.10 : Tracé de $\ln C_{Cr}/C_{Cr0}$ en fonction du temps d'irradiation.	37
Figure 3.11 : Tracé de $1/C_{Cr}$ en fonction du temps d'irradiation.	38

TABLEAUX

Tableau 1.1 : Différents paramètres thermiques de TiO ₂ .	7
Tableau 1.2 : Propriétés physiques de TiO ₂ .	7
Tableau 1.3 : Classification des procédés d'oxydations avancées.	16
Tableau 2.1 : Les produits chimiques utilisés avec leur formule chimique, leur pureté et le fournisseur.	19
Tableau 2.4 : Le volume de la solution mère de chaque concentration préparée.	24
Tableau 3.1 : Composition de la poudre de TiO ₂ synthétisée par la première méthode.	31
Tableau 3.2 : Composition de la poudre de TiO ₂ synthétisée par la deuxième méthode.	33
Tableau 3.3 : Pourcentages de réduction du Cr(VI) en Cr(III).	35

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La protection de l'environnement et le résous des problèmes de pollution sont des défis pris dans le but d'améliorer la qualité de vie de l'être humain ainsi que de préserver le développement durable. Les eaux usées issues des activités humaines en particulier l'activité industrielle est l'un des problèmes environnementaux les plus importants de notre époque dus à la pollution de cette eau causée par différentes classes de substances chimiques et biologiques toxiques. Il est bien connu que ces substances sont des polluants courants qui menacent l'être humain et l'environnement, leur existence dans des effluents industriels est néfaste pour la santé humaine et pour l'écosystème, ce qui impose le traitement de ces eaux de rejet. Le traitement des eaux usées dans une station d'épuration comporte une suite d'opérations impliquant à la fois des procédés physiques, chimiques et biologiques ; une des méthodes complémentaire à ces procédés de traitement est la *photocatalyse*.

Dans ce cadre, la photocatalyse est une technique prometteuse, rendant possible l'élimination de nombreux polluants organiques et/ou minéraux. La photocatalyse hétérogène fait partie des Procédés d'Oxydation Avancée (P.O.A) opérant à une température ambiante dont l'intérêt n'a cessé de croître au cours des dernières années. La méthode est basée sur l'action simultanée de photons UV/visibles et d'un photocatalyseur. Ces procédés nécessitent la mise en œuvre d'un catalyseur semi-conducteur, qui est activé par une longueur d'onde appropriée. Ce phénomène développe des propriétés oxydantes ou réductrices capables d'oxyder ou de réduire une grande partie de molécules organiques ou de polluants métalliques.

A l'heure actuelle, un des catalyseurs les plus couramment utilisés est le dioxyde de titane (TiO_2) pour des raisons d'efficacité, de stabilité, de faibles coûts de production et de non toxicité. Il nécessite seulement une activation dans le proche UV (380 nm) ou dans le visible pour oxyder ou réduire un grand nombre de polluants dans l'eau [1]. Les propriétés de ce catalyseur sont liées aux propriétés de ce semi-conducteur, ce qui rend possible le site actif à l'oxydation et à la réduction à l'interface liquide/solide, où les réactions de dégradation des polluants se déroulent. Divers travaux sur l'utilisation du TiO_2 ont été rapportés dans la littérature et ont donné des résultats intéressants dans le domaine de traitement des eaux contaminées [2-7]. La préparation des oxydes métalliques nanoparticulaires et plus particulièrement le TiO_2 est réalisée à partir de méthodes chimiques ; en particulier, la méthode sol-gel ; celle-ci est fréquemment utilisée pour la synthèse du TiO_2 sous forme de nanoparticules pour des applications photocatalytiques. Ce procédé présente les avantages

d'être peu coûteux, de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et de conférer une grande pureté au matériau réalisé [8].

Dans cet axe de recherche, notre travail est basé sur la synthèse de TiO_2 sous forme de poudre par voie sol-gel avec deux approches différents, ainsi que l'étude de ses propriétés photocatalytiques afin de réduire les ions (Cr^{+6}) qui représentent une forme ionique du chrome très toxique en chrome trivalent (Cr^{+3}) beaucoup moins toxique.

Ce manuscrit est divisé en 3 chapitres :

- ❖ Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique en donnant des généralités sur le dioxyde de titane et les procédés de traitement des eaux usées.
- ❖ Le chapitre 2 présente le matériel, les produits et la méthodologie expérimentale utilisés dans la synthèse du composant photocatalytique ainsi que les tests de ce photocatalyseur.
- ❖ Dans le dernier chapitre de ce travail, nous détaillerons les résultats que nous avons obtenus.

A la fin de ce manuscrit une conclusion générale est donnée.

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1.Généralités sur le dioxyde de titane

1.1.1.Introduction

Le dioxyde de titane (TiO_2) est une substance composée d'oxygène et de titane, qui est extrait du minerai d'ilménite principalement d'Australie, d'Inde ou de Malaisie. Il existe dans la nature sous forme de sel minéral naturel, il est ensuite purifié par des procédés chimiques. Le processus de fabrication industrielle de cet oxyde consiste à attaquer le minerai avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de l'acide chlorhydrique (HCl); après différentes étapes de traitement, on obtient du dioxyde de titane sous forme de poudre [9].

Historiquement, le titane a été découvert en 1791 par un prêtre anglais du nom de *William Gregor* après avoir examiné les minéraux trouvés dans le sable alluvial de la rivière d'Helford à Mannaccan ; il a pu séparer le minerai noir appelée mannalite (c'est-à-dire ilménite) qu'il avait avec un aimant permanent [10]. Après la dissolution des cristaux d'ilménite dans de l'acide chlorhydrique chaud concentré, le dioxyde de titane est obtenu sous forme de poudre insoluble, il est considéré comme le premier dioxyde de titane impur. Indépendamment, à Berlin en 1795, le chimiste allemand *Martin Heinrich Klaproth* a préparé le même oxyde à partir de rutilite hongrois. *General Electric* a également produit le dioxyde de titane pur pour la première fois en 1910 [10]. Cependant, ce n'est qu'en 1921 qu'il a été commercialisé comme pigment blanc dans la peinture. En 1929, le concept de photoactivité lié au TiO_2 a été proposé suite à la décoloration des bâtiments qui ont été peints avec des peintures contenant ce pigment blanc après une longue exposition au soleil. Ce n'est qu'en 1938 qu'un rapport fiable a été publié parlant de la décomposition des polluants par cet oxyde sous irradiation lumineuse. *Maschio et al* sont les auteurs qui ont utilisé le terme "photocatalyseur" pour la première fois et cela en 1956 [11].

Selon la littérature le dioxyde de titane est considéré comme le meilleur photocatalyseur car il présente la meilleure efficacité vis-à-vis du plus grand nombre de réactions. L'activité photocatalytique du TiO_2 dépend d'une part des propriétés du matériau, telles que : sa structure cristalline, sa surface spécifique, la taille des particules, la porosité, etc., et d'autre part de paramètres relatifs aux conditions expérimentales, tels que : la masse de catalyseur, l'intensité de l'irradiation, la longueur d'onde d'irradiation, la température, le pH du milieu, etc. [12-15]. L'un des inconvénients de ce photocatalyseur est que le TiO_2 n'absorbe que des photons dans l'ultraviolet, ce qui rend le procédé photocatalytique dans ce cas plus ou moins coûteux.

1.1.2. Propriétés de TiO₂

1.1.2.1. Propriétés cristallographiques :

Le dioxyde de titane existe dans la nature sous trois formes différentes. La cristallographie les a classées par ordre de découverte en : anatase (1801), rutile (1803) et brookite (1825) [16]. Les trois polymorphes sont constitués d'une seule brique. Les octaèdres qui forment la structure cristalline sont répliqués.

➤ La phase anatase :

La forme cristallographique "anatase" de TiO₂ est une structure tétragonale (Figure 1.1.a) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier (Figure 1.1.b). Les paramètres de grille sont : $a = b = 3,782 \text{ \AA}$ et $c = 9,430 \text{ \AA}$, sauf que les distances interatomiques dans le cristal sont très petites : quatre liaisons courtes quasi-équatoriales ($1,933 \text{ \AA}$) et deux liaisons apicales. Chaque atome de titane est muni de quatre liaisons longues ($1,978 \text{ \AA}$). L'atome d'oxygène est trivalent, il a deux liaisons courtes et une liaison longue ; il appartient au groupe d'espace 141/amd [17, 18].

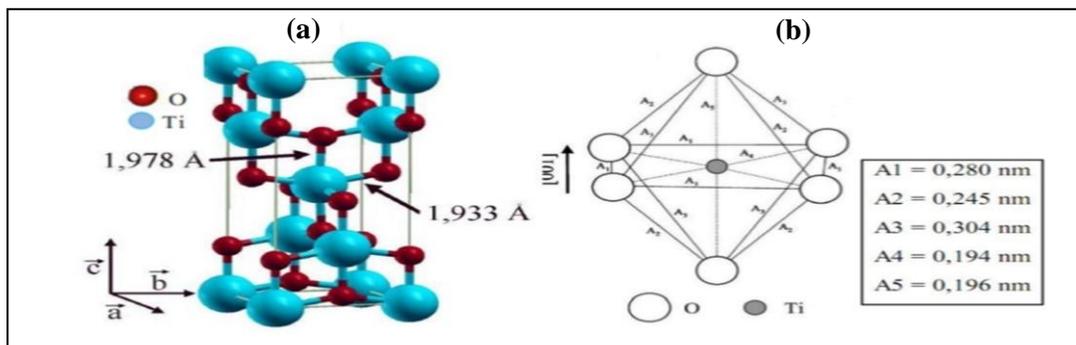


Figure 1.1 : (a) Structure de la phase anatase de TiO₂ ; (b) Structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [19].

➤ La phase rutile :

La cellule unitaire de cette phase est à symétrie tétragonale. Les paramètres $a = 4,5933 \text{ \AA}$ et $c = 2,9592 \text{ \AA}$ ont le rapport $c/a = 0,644$; appartenant au groupe d'espace P42/mnm (Figure 1.2.a). L'atome de titane est situé au centre de l'octaèdre, l'atome d'oxygène forme quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes ($1,945 \text{ \AA}$) et deux liaisons apicales plus longues ($1,979 \text{ \AA}$) (Figure 1.2.b). Ces octaèdres sont complétés par des arêtes ou des sommets. Chaque deux atomes d'oxygène sont liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue). Les plans les plus favorables pour cette structure cristalline sont (110) [19].

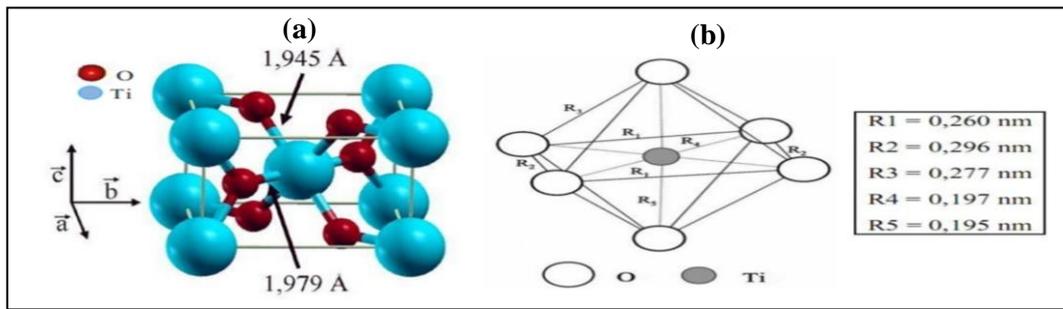


Figure 1.2 : (a) Structure de la phase rutile de TiO_2 ; (b) Structure de l'octaèdre constitutif de rutile [19].

➤ **La phase brookite :**

La brookite se cristallise dans une structure orthorhombique (Figure 1.3.a). La cellule unitaire est décrite par le groupe d'espace $Pbca$ de paramètres : $a = 9,18 \text{ \AA}$; $b = 5,447 \text{ \AA}$ et $c = 5,145 \text{ \AA}$. Cette structure est organisée sous forme octaédrique (Figure 1.3.b), l'atome de titane est situé au centre de l'octaèdre et l'atome d'oxygène dans le coin [17, 20].

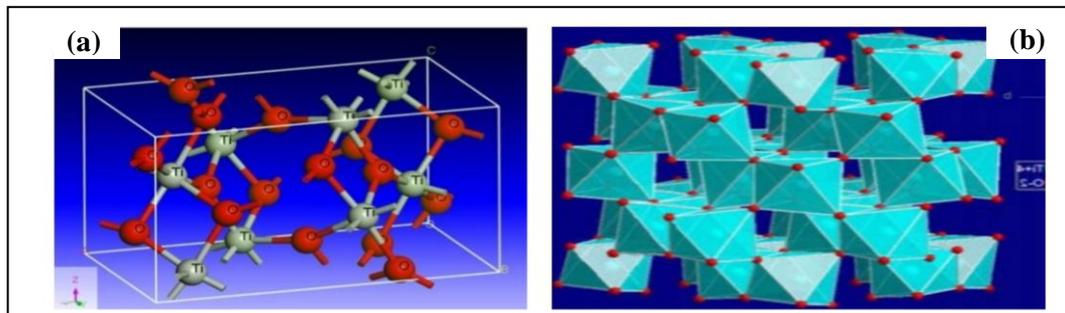


Figure 1.3 : (a) Structure de la phase brookite de TiO_2 ; (b) L'arrangement de l'octaèdre constitutif de brookite [21].

1.1.2.2. Propriétés optoélectriques :

L'oxyde de titane est un semi-conducteur à large bande interdite ($\sim 3,2 \text{ eV}$) comme le ZnO ($3,3 \text{ eV}$) et le CoS ($2,7 \text{ eV}$). Contrairement aux conducteurs métalliques qui ont un état continu électronique, les semi-conducteurs comme le dioxyde de titane ont une bande de valence (BV) pleine et une bande de conduction (BC) vide qui sont séparées par une bande interdite appelée "gap". La bande de valence se compose principalement d'orbitales $2p$ d'atomes d'oxygène et la bande de conduction se compose d'orbitale $3d$ de l'atome de titane (Figure 1.4) [22].

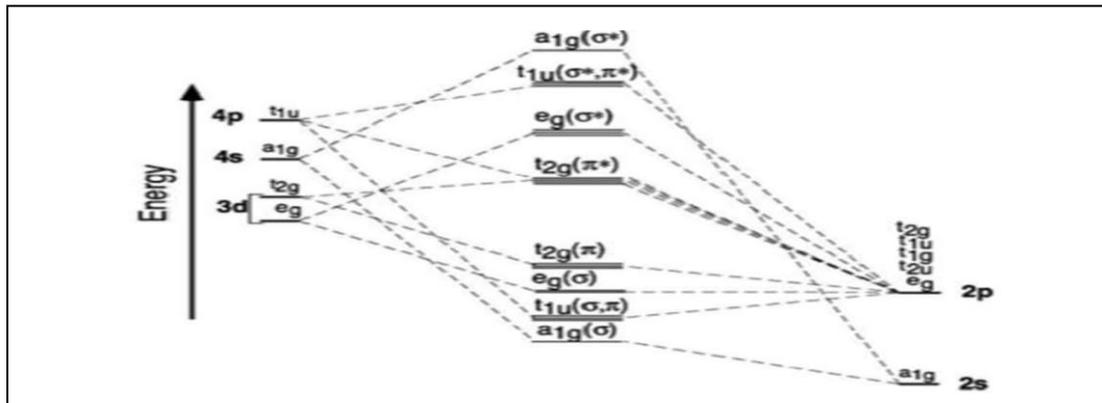


Figure 1.4 : Représentation schématique de la structure électronique de TiO_2 [23].

1.1.2.3. Propriétés électriques :

Le TiO_x présente des propriétés électriques déficientes en oxygène ayant des valeurs stœchiométriques de x comprises entre 1,75 et 2. La conductivité augmente significativement avec une stœchiométrie insuffisante de 10^{-7} à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ [24, 25]. L'augmentation de la conductivité peut s'expliquer par la création de défauts ponctuels sous forme d'ions de titane interstitiels Ti^{3+} ou sous la forme de lacunes d'oxygène générées ultérieurement [25]. Cela fait du dioxyde de titane un semi-conducteur de type **n** (donneur d'électron). Les propriétés de conduction dans les matériaux peuvent être caractérisées par l'évolution de la conductivité ou de la résistivité qui dépendent de la température. En fait, la conductivité électrique des métaux diminue avec l'augmentation de la température.

1.1.2.4. Propriétés optiques :

L'indice de réfraction n des variétés de TiO_2 rutile est proche de 2,66 ; cette valeur est supérieure à celle des variétés anatase ($n \sim 2,54$). Par conséquent, le TiO_2 se comporte comme un matériau semi-conducteur à large bande interdite. Les bandes interdites ainsi que la longueur d'onde d'absorption des trois formes cristallographiques de TiO_2 rutile, anatase et brookite sont 3,0 eV (411 nm) ; 3,2 eV (384 nm) et 3,1 eV (400 nm) respectivement. Ces valeurs d'écart conduisent ainsi à des transitions correspondant aux photons dans le domaine ultraviolet (Figure 1.5) [26]. En fait, seulement 5% de la lumière du soleil est utilisé dans le cas de TiO_2 anatase. A cet effet et afin de le déplacer dans l'espace du visible, le dopage de TiO_2 anatase a été étudié. Le décalage dépend de la quantité de dopant introduit [27, 28].

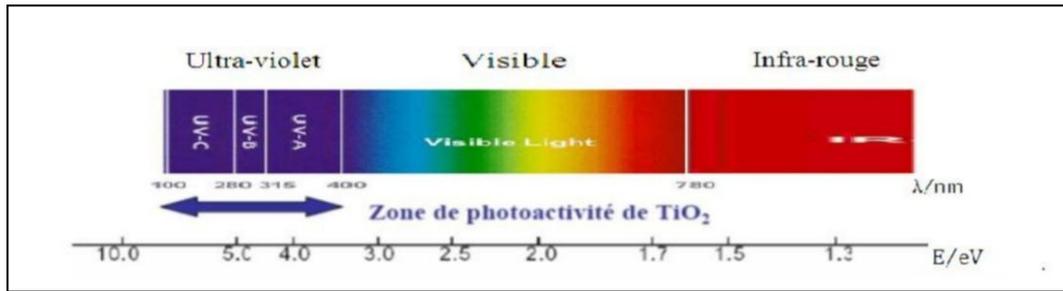


Figure 1.5 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO₂ [29].

1.1.2.5. Propriétés thermiques :

Le tableau 1.1 présente les paramètres thermiques de deux formes cristallographiques de dioxyde de titane.

Tableau 1.1 : Différents paramètres thermiques de TiO₂ [30].

Les structures	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition à la pression 101,325 kPa (°C)	Capacité calorifique standard (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Rutile	1870	2927	55,06
Anatase	-	-	55,52

1.1.2.6. Propriétés physiques :

Le tableau 1.2 présente quelques propriétés physiques des différentes formes cristallographiques de TiO₂.

Tableau 1.2 : Propriétés physiques de TiO₂ [31].

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction (n _g -n _p)	2,95 – 2,65	2,66 – 2,57	2,81 – 2,68
Densité	4,13	3,79	3,99
Energie du gap (eV)	3,05	3,26	3,14
Constante diélectrique	110	55	78

1.1.2.7. Propriétés catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. En suspension dans l'eau, le dioxyde de titane peut jouer le rôle de catalyseur photochimique qui rentre dans des réactions d'oxydation ou de réduction d'un grand nombre de substances chimiques. Grâce à ses différentes

propriétés structurales et son faible coût, le TiO_2 est le catalyseur photochimique le plus utilisé dans les processus de dépollution des eaux usées. Ces propriétés catalytiques dépendent essentiellement du degré de perfectionnement de son réseau cristallin qui agit sur son énergie de surface.

1.1.3. Méthodes de synthèse de TiO_2

La synthèse de dioxyde de titane peut être réalisée via diverses méthodes dues à la diversité des applications de ce matériau dans différents domaines, comme : la méthode sol-gel [32], le broyage mécanique [33], la pyrolyse laser [34], la précipitation [35, 36], les méthodes hydrothermale et solvothermale [37]. En ajustant les conditions expérimentales, toutes ces méthodes permettent de synthétiser des nanoparticules de faible taille et de cristallinité contrôlée.

1.1.3.1. Synthèse par voie mécanique :

La mécano-synthèse est une méthode de broyage de poudre de TiO_2 micrométrique en utilisant un broyeur contenant des billes, qui peuvent être en carbure de tungstène ou en agate. Par conséquent, à une vitesse d'agitation élevée de 710 tr/min, on peut obtenir une poudre de nano-titane [38]. Le broyage peut entraîner une transition de phase de l'anatase au rutil. Les propriétés sont très intéressantes car généralement le traitement thermique est la clé de la conversion de l'anatase en rutil ; cette méthode est bon marché et facile à mettre en œuvre [39].

1.1.3.2. Synthèse par méthodes hydrothermales et solvothermales :

Ces méthodes impliquent des réactions chimiques de précurseurs de titane, un solvant aqueux (méthode hydrothermale) ou un solvant organique (méthode solvothermique). Dans la méthode hydrothermale, la température de synthèse peut atteindre la température d'ébullition du solvant et donc la pression de vapeur saturante. Dans la méthode solvothermique, la température peut être encore plus élevée si un solvant à un point d'ébullition élevé est utilisé. En ajustant les conditions opératoires, ces techniques permettent d'obtenir de petites nanoparticules, avec une distribution de taille petite et une cristallinité contrôlable [40]. En plus de la forme sphérique, d'autres formes des nanoparticules de TiO_2 peuvent être synthétisés par ces méthodes telles que : les nanofils, les nanotubes ou les nanobâtonnets [41-44].

1.1.3.3. Synthèse par microémulsion :

La synthèse du TiO_2 par microémulsion nécessite la présence d'une phase organique, une phase aqueuse et un tensioactif. Ce dernier est constitué d'une partie hydrophobe et d'une partie hydrophile qui en présence ou en absence d'eau forme des micelles. Une microémulsion peut donc être définie comme une solution de deux liquides non miscibles stabilisées par un film interfacial de tensioactifs [45, 46].

1.1.3.4. Synthèse par méthodes électrochimiques et oxydation directe :

L'électrodéposition est une méthode de synthèse utilisée pour produire des revêtements métalliques de surface par le dioxyde de titane. La cathode dans ce cas est le substrat, elle est immergée dans une solution contenant le sel du matériau qui doit être déposé. Les ions métalliques sont réduits sur la cathode. Parmi les précurseurs les plus utilisés, le $\text{TiO}(\text{SO}_4)$, le $(\text{NH}_4)\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. En utilisant un « Template » d'alumine comme anode, des nanotubes de TiO_2 peuvent être obtenus par anodisation dans une solution de TiCl_3 . Il est possible de contrôler dans ce cas aussi la structure et la morphologie du dépôt en ajustant le potentiel de travail, la densité de courant ou le pH [47, 48].

1.1.3.5. Synthèse par précipitation

Le principe de cette technique consiste à provoquer la précipitation d'un hydroxyde ou de carbonate métallique par la réaction d'une base avec le précurseur métallique. Après l'étape de précipitation, le matériel est filtré, lavé et séché puis calciné pour cristalliser l'oxyde [49].

1.1.3.6. Synthèse par voie sol-gel :

L'appellation *sol-gel* est une contraction des termes « solution-gélification ». Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. La méthode sol-gel est un procédé de chimie douce, c'est-à-dire qu'il s'effectue en solution liquide à température ambiante. Cette technique est utilisée pour l'élaboration de TiO_2 en poudres, en couches minces sur des verres, des céramiques et des composés hybrides organiques et inorganiques [40].

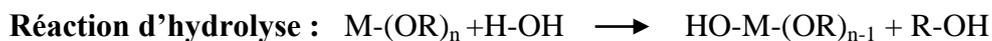
Le photocatalyseur synthétisé dans cette étude est élaboré par la méthode sol-gel car elle est simple, en plus de ces performance en terme de qualité et de son moindre coût de revient.

- **Principe de la méthode**

Le procédé sol-gel fait appel à des précurseurs moléculaires en solution, qui se transforme progressivement en un réseau d'oxydes par des réactions de polymérisations. Ces précurseur sont généralement des alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$, dont **M** désigne un métal de degré d'oxydation **n** (Ti, Si, Al, etc.) et **OR** un groupement alkyle. En plus des précurseurs la solution de départ contient un solvant, parfois un catalyseur et de l'eau [50].

- *Mécanisme réactionnel*

Le procédé sol-gel se déroule en deux étapes : hydrolyse et condensation. La réaction d'hydrolyse a pour but d'engendrer des fonctions M-OH, il s'agit d'une conversion de fonctions alcoxy en fonction hydroxy. La condensation consiste en la conversion des fonctions hydrolyse en des ponts M-O-M, cela correspond à la formation d'un réseau polymérique solide appelée la transition sol-gel.



- *Vieillissement des gels*

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification, car la réaction qui conduit à la gélification se poursuit après la formation du gel, dans cette étape le réseau du gel formé se renforce.

- *Séchage des poudres*

L'opération s'effectue dans la plage de température de 60 à 200°C et élimine l'eau ou le solvant contenu dans les pores du solide, et éventuellement de l'eau physiquement adsorbée [49].

- *Recuit des poudres*

Le traitement thermique ou recuit, permet d'une part l'élimination des espèces organiques résiduelles après séchage, et d'autre part la densification du matériau par

crystallisation. C'est uniquement après recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type Alkyles (-OR-) sont toujours présents dans les échantillons obtenus, seul le recuit peut les éliminer. Les recuits sont généralement réalisés à des températures comprises entre 300 °C et 1400 °C [51, 52].

La figure 1.6 représente les différentes étapes de synthèse d'oxydes métalliques par voie sol-gel sous forme de poudre, de film dense ou de céramique dense.

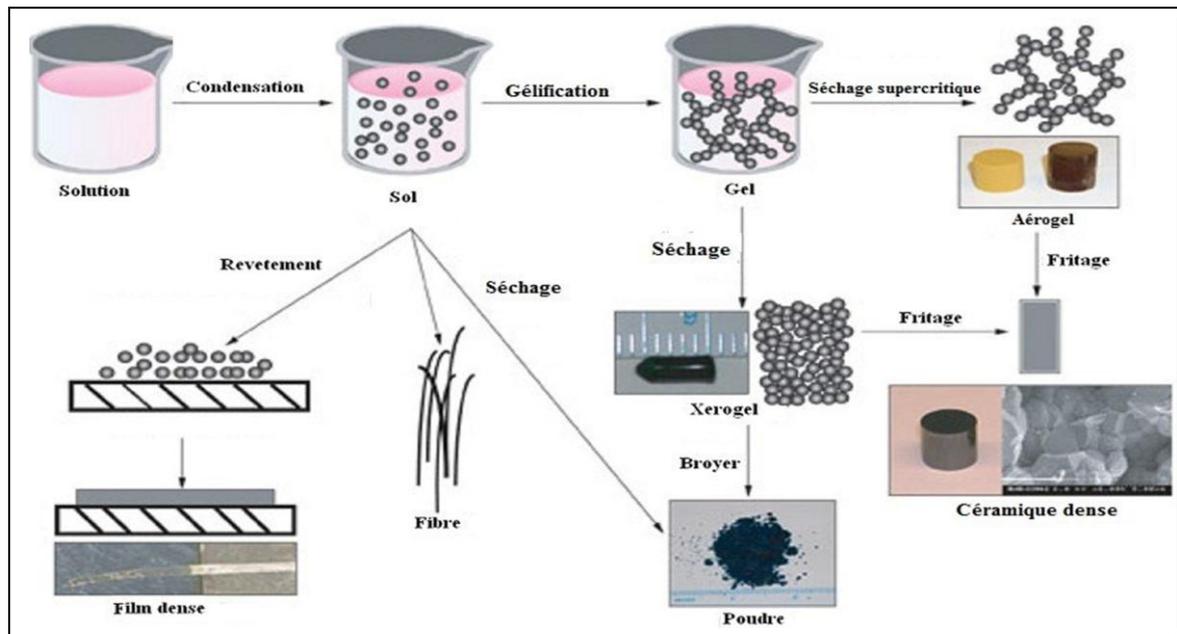


Figure 1.6 : Principales étapes de synthèse par voie sol-gel.

- **Paramètres influençant la cinétique des réactions**

La transition sol-gel est irréversible dans le cas des précurseurs alcoxydes. Les cinétiques relatives à l'hydrolyse et à la condensation, responsables de la croissance des amas polymères qui produisent le réseau, vont conditionner les caractéristiques du gel obtenu. Les vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration [50] :

- *La température* : c'est un paramètre qui a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, ensuite pendant le vieillissement ou le stockage. Plus la température est élevée plus les réactions sont rapides.
- *La nature et la concentration de l'alcoxyde* : Le choix de l'alcoxyde se fait en fonction de son réactivité et du type d'échantillon qu'on veut synthétiser. La concentration dans le sol est importante lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules capables de se lier sont écartés les unes des autres, ce qui retarde les réactions.

- *Le solvant* : Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc important de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur dans un solvant commun. Le sol de départ est généralement une solution alcoolique, l'alcool à utiliser doit correspondre au ligand $-OR$ de l'alcoxyde pour éviter des réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques des réactions.
- *Le pH du sol* : Le pH est un facteur important dans l'évolution des réactions. Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Les H_3O^+ sont attirés par l'oxygène facilitant la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse) ; alors que OH^- attiré par le métal M électro-négatif, privilégiant la formation des liaisons $M-O-M$ (condensation).

1.2.Procédés de traitement des eaux usées

1.2.1.Introduction

Les industries rejettent de grands volumes d'eaux usées. La nature des polluants et les volumes d'eau rejetés varient selon les étapes du processus industriel. L'utilisation de différentes matières lors de la production en plus de la variation des opérations de rinçage et de nettoyage entraînent une grande variabilité des effluents générés. Dans ce cas si ces eaux ne sont pas traitées avant leur déversement, elles peuvent avoir des pH loin d'être neutres et contenir des éléments toxiques organiques ou minéraux, dont quelques éléments sont difficiles à dégrader et qui peuvent nuire au milieu naturel ; donc le traitement de ces eaux est nécessaire car la protection de l'environnement en dépend [53].

Les eaux usées, qu'elles soient d'origine domestique ou industrielle, sont collectées par un réseau d'assainissement complexe pour être traitées dans une station d'épuration avant d'être rejetées dans le milieu naturel. En station, les traitements varient en fonction de la nature de ces eaux usées et de la sensibilité à la pollution du milieu récepteur. Le traitement des eaux usées comprend une suite d'opération impliquant à la fois des procédés physiques, chimiques et biologiques.

1.2.2.Procédés physiques

Les procédés physiques sont appliqués dans le prétraitement des eaux usées qui représentent une phase d'épuration grossière, dans laquelle on élimine tous les éléments solides volumineux et grossiers qui pourraient d'ailleurs endommager les installations par la

suite. Ces procédés rentrent dans le cadre des opérations de séparation de phases non miscibles dont au moins un est liquide [54]. Parmi ces processus, les plus courants sont :

- ✓ Le dégrillage : on fait passer l'eau à travers des grilles plus ou moins grossières pour récupérer tous les éléments solides plus gros que les espacements des grilles [54].
- ✓ La filtration est un procédé de séparation dans lequel on fait percoler un mélange solide-liquide à travers un milieu poreux (filtre) qui idéalement retient les particules solides et laisse passer le liquide (filtrat) [55].
- ✓ La décantation est la méthode la plus fréquente de séparation de la matière en suspension (MES) et des colloïdes, qui devront être préalablement rassemblés sous forme de floc après coagulation-floculation [56].
- ✓ La centrifugation est une opération de séparation mécanique, par action de la force centrifuge, de deux à trois phases entraînées dans un mouvement de rotation. On peut séparer deux phases liquides ou une phase solide en suspension dans une phase liquide, voire deux phases liquides contenant une phase solide [57].
- ✓ La flottation est la méthode la plus utilisée dans une station d'épuration [58], conçue pour séparer la phase solide de la phase liquide par la poussée d'Archimède. En flottation naturelle, les flocs de faible densité montent librement à la surface. La flottation assistée est obtenue par injection d'air [54].

1.2.3. Procédés chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement utilisées dans le processus biologique est invalide. L'oxydation chimique est souvent utilisée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables à des concentrations toxiques et/ou élevées qui ne peuvent pas être traitées par d'autres processus ou transformés en produits biodégradables et/ou non toxiques. Par conséquent, l'oxydation chimique est considérée comme un procédé efficace pour le traitement des eaux usées, dont nous distinguons :

- Le procédé d'oxydation chimique conventionnel.
- Le processus d'oxydation avancé.

Les procédés d'oxydation chimique traditionnels sont basés sur l'ajout d'oxydants dans la solution à traiter. Les principaux oxydants sont :

- **Cl₂** : le chlore représente un oxydant moyennement fort, il est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection. En revanche, il présente l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme.
- **O₂** : l'oxygène est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi.
- **H₂O₂** : le peroxyde d'hydrogène est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.
- **O₃** : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site. Comme il a le rôle d'un désinfectant.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants métalliques ou des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée [59].

1.2.4. Procédés biologiques

Ces traitements éliminent les contaminants dissous, pour le faire, on utilise des micro-organismes qui peuvent se nourrir sur ces derniers. Son principe général est de soutenir la croissance de la communauté bactérienne aérobie, c'est-à-dire la communauté bactérienne absorbant l'oxygène qui rentre dans leur métabolisme. Il existe différents types :

- **Lagunes naturelles** : Dans ce cas, les eaux usées sont stockées dans des plans d'eau peu profonds : les lagunes. L'activité et la croissance microbiennes se fait naturellement : échange avec l'atmosphère, photosynthèse ; comme on peut utiliser un aérateur dont son rôle est d'agiter avec l'air et d'optimiser l'activité des bactéries. Ces processus conduisent à la formation de boues de lagon au fond du bassin récupéré.
- **Boues activées** : Ici on force le mélange de l'oxygène, des eaux usées et des bactéries dans un bassin. Les espèces sont sélectionnées en fonction des substances à éliminer : carbone, azote, phosphore. Les bactéries et leurs déchets métaboliques forment des boues (boues secondaires) dans un bassin appelé clarificateur. Ces boues sont

généralement transformées et utilisées pour fertiliser le sol. Une partie des boues est renvoyée dans le bassin afin d'éviter une perte bactérienne excessive.

- **Bio filtres et filtres bactériens** : L'eau peut également s'infiltrer à travers le matériau bactérien. Il peut s'agir de galets ou de supports (lits bactériens) ou d'argile cuite, de schiste, de sable, etc. Ces traitements sont utilisés en complément du procédé à boues activées, qui élimine davantage de nombreux types de polluants. En fait, dans ce traitement, le but est de focaliser les bactéries et ainsi que de positionner leur rôle pour plus d'efficacité.

De nombreuses stations d'épuration combinent entre le traitement primaire et le traitement secondaire. Les traitements avancés ou tertiaires sont utilisés moins fréquemment. En effet, à l'issue des traitements biologiques, il reste encore des éléments dissous dans l'eau (azote, phosphore, etc.) que les bactéries n'absorbent pas [60].

1.2.5. Procédés d'oxydation avancée POA

1.2.5.1. Introduction

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques biologiquement récalcitrants [61]. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux (CO_2 et H_2O) : ce sont les Procédés d'Oxydations Avancées (POA). Sachant, qu'au cours des dernières années, de nombreux efforts de recherche ont porté sur ces procédés, dont le début d'un sérieux intérêt a commencé vers la fin des années quatre-vingt, tel qu'elle le montre la figure 1.7.

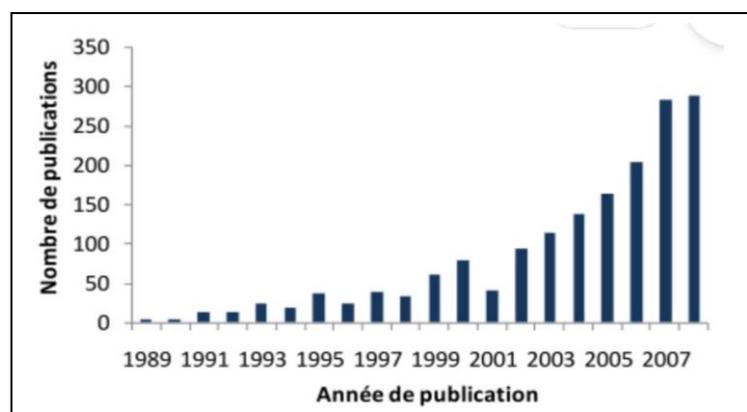


Figure 1.7 : Nombre de travaux publiés sur les procédés d'oxydation avancée depuis 1989 [62].

Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire les radicaux OH^\bullet par différentes techniques. Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique [63]. Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des POAs : seuls les rejets avec des valeurs de la DCO inférieures à 5,0 g/L peuvent être traités par ces techniques, car les grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités des réactifs.

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologique ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée par le tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Classification des procédés d'oxydations avancées [64].

$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+}) \text{ UV}$	Photo-fenton (photo catalyse homogène)
TiO_2 / UV	Photocatalyse hétérogène
O_3 / UV	Oxydation UV
$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation sous vide et sonochimie

Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène, particulièrement sur le dioxyde de titane, s'est révélée comme un moyen potentiel pour l'élimination des micropolluants présents dans l'eau. La technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (TiO_2) par une source de lumière ultraviolette en phase aqueuse. Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique du spectre solaire ($\lambda < 400 \text{ nm}$) afin d'induire des réactions d'oxydo-réduction. Nous cherchons dans ce contexte à ce qu'une substance toxique minérale ou organique se trouvant dans le milieu soit soumise à une réduction ou à une oxydation qui modifie sa structure la rendant moins toxique ou plus biodégradable.

La figure 1.8 montre les différentes réactions se produisant au cours du processus photocatalytique.

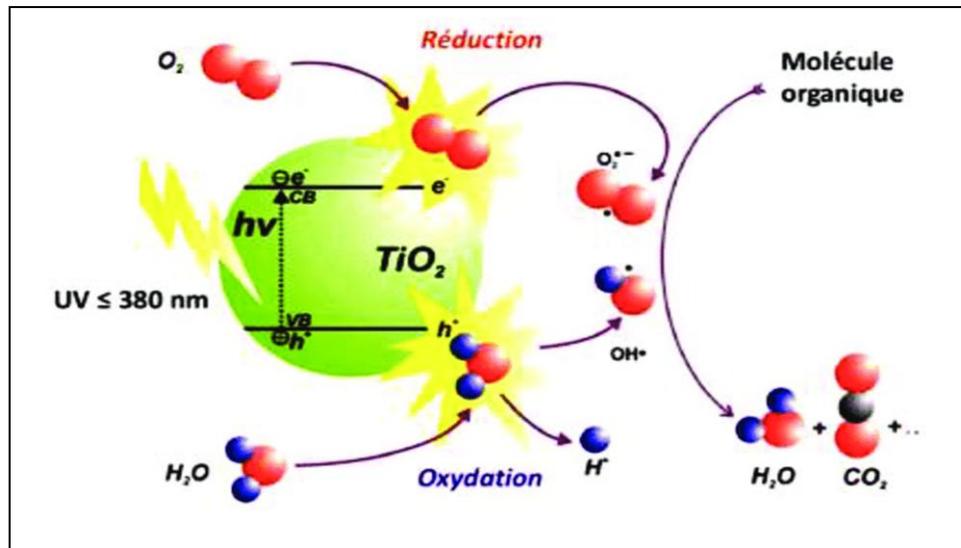


Figure 1.8 : Schéma du principe de la photocatalyse [65].

1.2.5.2. La photocatalyse hétérogène

- **Principe de la photocatalyse hétérogène**

L'irradiation par UV d'une particule d'un semi-conducteur mène à une absorption de photons. Ces photons absorbés peuvent créer des paires (électron/trou) pour autant que leur énergie soit supérieure ou égale à son énergie de gap E_g ($h\nu \geq E_g$). Ces paires se dissocient par la suite en photon-électron ($h\nu/e^-$) libres dans la bande de conduction et en photon-trou ($h\nu/t$) dans la bande de valence. En présence d'une phase fluide, une adsorption spontanée des contaminants a lieu, il se produit un transfert d'électron : les ($h\nu/e^-$) vers les molécules accepteurs et les ($h\nu/t$) vers les molécules donneurs d'électrons. Ces transferts initient la transformation oxydative des substances organiques en produits finaux de réaction (CO_2 , H_2O et sels minéraux) et la transformation minérale des substances métalliques (Ex : Cr^{+6} en Cr^{+3}). De nombreuses recherches sur la photocatalyse hétérogène évoquées dans la littérature ont démontré que la plupart des composés minéraux tels que le chrome hexavalent, sont réduits en produits non toxiques, tels que le chrome trivalent.

La photocatalyse hétérogène peut être décrite à travers 5 étapes réactionnelles [66] :

1. Transfert des réactifs de la phase fluide vers le photocatalyseur ;
2. Adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur ;
3. Réactions de surface ;

4. Désorption ;

5. Transfert des produits réactionnels du photocatalyseur vers la phase fluide.

- **Les semi-conducteurs en photocatalyse**

Plusieurs oxydes ou sulfures semi-conducteurs ont une large bande interdite (E_g) suffisante pour permettre le processus photocatalytique comme TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , WO_3 , SrTiO_3 , SnO_2 et Fe_2O_3 [67-69]. Un semi-conducteur est caractérisé par sa capacité à adsorber simultanément deux réactifs, qui peuvent être réduits et/ou oxydés par une activation photonique grâce à une absorption efficace ($h\nu \geq E_g$).

La Figure 1.9 montre les bandes interdites de plusieurs semi-conducteurs et quelques potentiels standards de couples redox. La capacité d'un semi-conducteur à subir le transfert d'un électron photo-induit vers un substrat adsorbé est gouvernée par la position des bandes d'énergie du semi-conducteur et du potentiel redox de l'adsorbat. Afin de réduire une espèce chimique, la bande de conduction (CB) du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel redox de l'espèce chimique. A l'inverse, pour oxyder une espèce adsorbée, le potentiel de la bande de valence (VB) du semi-conducteur doit être plus positif que le potentiel redox de l'adsorbat [70].

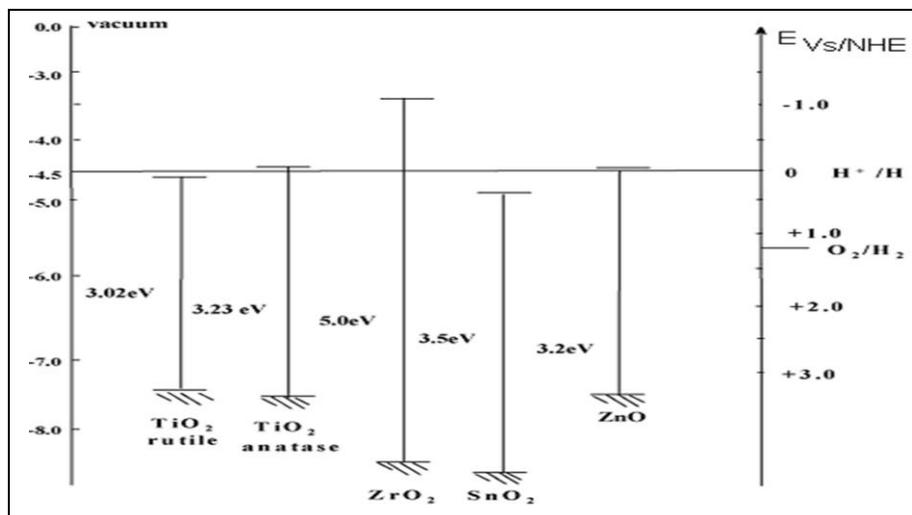


Figure 1.9 : Positions des bandes de valence et de conduction pour différents semi-conducteurs en comparaison avec divers couples redox [70].

CHAPITRE 2

PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Introduction

Le but de ce travail consiste à synthétiser un photocatalyseur (TiO_2) au laboratoire par voie sol-gel en utilisant deux approches différentes, et de tester l'activité photocatalytique des deux produits obtenus. Dans la première méthode on a utilisé l'acide acétique par contre dans la deuxième méthode on a utilisé l'acide nitrique comme catalyseur dans la réaction de synthèse. Ce chapitre présente les matériaux, les techniques utilisées pour la synthèse du dioxyde de titane par voie sol-gel et la détermination de sa capacité photocatalytique.

Cette étude a été réalisée au niveau de la division Croissance Cristalline des Semi-conducteurs et Procédés Métallurgiques (CCPM3) au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE). Ce photocatalyseur synthétisé au laboratoire a été caractérisé par différentes techniques telles que la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la diffraction aux rayons X (DRX). Cependant, l'activité photocatalytique des nanoparticules de TiO_2 ainsi synthétisé a été testée par des essais de réduction du chrome hexavalent (Cr^{+6}) dans des solutions synthétiques sous illumination UV-A. Sachant que cet ion (Cr^{+6}) est l'un des polluants toxiques rejeté par l'industrie photovoltaïque ; il est issu de l'utilisation de l'acide chromique (H_2CrO_4) en combinaison avec l'acide fluorhydrique (HF) dans les opérations de gravures.

2.2. Réactifs

Tous les produits chimiques utilisés comme réactifs dans cette étude sont présentés dans le tableau 2.1 :

Tableau 2.1 : Les produits chimiques utilisés avec leur formule chimique, leur pureté et le fournisseur.

Produits chimiques	Formule chimique	Pureté (%)	Fournisseur
Acide acétique	CH_3COOH	99,8-100,5	Honeywell Fluka TM
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\geq 99,8$	Honeywell Fluka TM
Isopropoxyde de titane	$\text{Ti} [\text{OCH}(\text{CH}_3)]_4$	99,999	Aldrich
Acétone	CH_3COCH_3	99,5	BIOCHEM

Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98	BIOCHEM
Dichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	99,9	BIOCHEM
Hydroxyde de sodium	NaOH	98	BIOCHEM
1,5 - Diphényl-carbazide	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O	+ 97	Alfa Aesar
Acide nitrique	HNO ₃	≥ 99,8	Honeywell Fluka TM

2.3. Synthèse de TiO₂

2.3.1. TiO₂ synthétisé selon la première méthode :

La synthèse de la poudre de TiO₂ a été réalisée comme suit : une quantité nécessaire d'isopropoxyde de titane Ti [OCH(CH₃)₂]₄ a été mise dans 8 mL d'éthanol (CH₃CH₂OH) sous agitation vigoureuse. Après agitation pendant 5 min, on a additionné goutte à goutte 4 mL d'une autre solution composée de : eau distillée à 20 %, éthanol à 75 % et acide acétique à 5%. La solution reste sous agitation pendant 1 heure. Après l'étape d'agitation, on laisse la solution dans le bêcher bien fermé pendant 48 heures à 25 °C, le temps suffisant pour terminer les réactions chimiques de formation de la poudre de TiO₂. La solution obtenue est centrifugée à une vitesse de 5000 tours/min, la poudre obtenue a été séchée à 60 °C pendant 24 heures. Après l'étape de séchage la poudre a subi un traitement thermique (recuit) afin de renforcer le réseau cristallin de TiO₂. Après l'étape de recuit (figure 2.1a), la poudre a été réduite en fines particules à l'aide d'un mortier en agate (figure 2.1b).



Figure 2.1 : (a) Photo de la poudre de TiO₂ synthétisé par la 1^{ère} méthode après l'étape de recuit ; (b) Photo de la poudre finale de TiO₂ synthétisé.

2.3.2. TiO₂ synthétisé selon la deuxième méthode :

La synthèse de la poudre de TiO₂ a été réalisée comme suit : une quantité nécessaire d'isopropoxyde de titane Ti [OCH(CH₃)₂]₄ a été mise dans le même volume d'éthanol (CH₃CH₂OH), auquel on a additionné de l'eau distillée avec un rapport molaire avec (eau/isopropoxyde de titane = 200). La solution reste sous agitation pendant 30 minutes, puis on ajoute de l'acide nitrique avec un rapport molaire (H⁺/Ti = 0,2), on laisse encore agiter pendant 15 minutes. La solution obtenue est centrifugée à une vitesse de 5000 tours/min la poudre obtenue a été séchée à 60 °C pendant 24 heures. Après l'étape de séchage la poudre a subi un recuit (Figure 2.2a), puis elle a été réduite en fines particules à l'aide d'un mortier en agate (Figure 2.2b).



Figure 2.2 : (a) Photo de la poudre de TiO₂ synthétisé par la 2^{ème} méthode après l'étape de recuit ; (b) Photo de la poudre finale de TiO₂ synthétisé.

2.3.3. Traitement thermique de TiO₂ synthétisé :

L'étape de traitement thermique dans la synthèse des oxydes (Ex : TiO₂) est une étape très importante dans la détermination des phases cristallines des poudres obtenues. Pour avoir du dioxyde de titane bien cristallisé et pur, les poudres après le séchage ont subi un recuit ; cette étape nous a permis d'éliminer toutes traces de fonctions organiques et de vapeur d'eau. Ce traitement thermique a été réalisé dans un four tubulaire de marque « Nobertherm » (Figure 2.3), en utilisant des creusets en céramique supportant des températures élevées. Ce four est constitué d'éléments chauffants et de programmeurs de température. Ces derniers assurent une température uniforme dans le four pouvant atteindre 1100 °C. Dans ces conditions, les nanopoudres obtenues sont calcinées pendant 2 heures sous air à 500 °C, ce palier est atteint avec une vitesse de montée de 5 °C/min. L'étape de refroidissement a été obtenue par inertie.



Figure 2.3 : Le four tubulaire utilisé pour le recuit des poudres.

2.4. Etude de l'activité photocatalytique de TiO_2

2.4.1. Dispositif expérimental du test photocatalytique :

Afin d'étudier la photoréduction du chrome (VI), une installation (Figure 2.4) équipée d'un réacteur de volume 50 mL contenant la solution à traiter, placé à une distance de 15 cm de la lampe UV. Le dispositif est protégé par un cache en carton couvert d'aluminium de l'intérieur et de l'extérieur afin d'empêcher la pénétration du rayonnement solaire ainsi que pour se protéger des rayons UV.



Figure 2.4 : Dispositif expérimental du précédé photocatalytique.

2.4.2. Mode opératoire :

- *Préparation d'une solution de chrome(VI) de 5 mg/L*

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on introduit à l'aide d'une pipette 5 mL de la solution étalon de chrome (VI) à la concentration 100 mg/L, puis on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée.

- *Préparation d'une solution de NaOH 0,5 N*

Dans une fiole jaugée de 100 mL, on fait dissoudre 2,0 g d'hydroxyde de sodium dans environ 80 mL d'eau distillée et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution peut être conservée pendant 6 mois.

- *Préparation d'une solution d'acide sulfurique 2 N*

Dans une fiole jaugée de 500 mL, on verse lentement 28 mL de H₂SO₄ dans environ 450 mL d'eau distillée, puis on laisse refroidir et on complète jusqu'au trait de jauge avec le même solvant.

- *Préparation d'une solution de 1,5-diphénylcarbazine*

Dans une fiole jaugée de 50 mL, on fait dissoudre 250 mg de 1,5-diphénylcarbazine dans environ 45 mL d'acétone, puis on complète au trait de jauge avec de l'acétone. Il est important de conserver cette solution dans un contenant en verre marron.

2.4.3. pH des solutions :

Le pH des solutions dans cette étude est mesuré par un pH-mètre de type HANNA HI2211. Le pH est ajusté à l'aide de solutions acides et basiques : H₂SO₄ et NaOH respectivement. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons.



Figure 2.5 : Ajustement du pH avec un pH-mètre type HANNA HI 2211.

2.4.4. Procédure expérimentale des essais photocatalytiques :

Les essais ont été effectués en réacteur fermé. Pour chaque essai, une masse de TiO_2 égale à 25 mg est mise dans un bêcher de 50 mL contenant la solution de chrome hexavalent à traiter, puis mis sous agitation dans le noir pendant 30 min afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption entre le polluant et le semi-conducteur. Après l'étape d'adsorption le bêcher est alors mis sous irradiation UV, selon le temps de réaction déterminé pour chaque essai. Après l'écoulement du temps de réaction, on éteint la lampe et on prend un échantillon à l'aide d'une seringue, qu'on filtre à l'aide d'un filtre-seringue.

2.4.5. Méthodes de mesure et d'analyse :

Les solutions étalons de chrome (VI) de 3, 4, 5, 6 et 7 mg/L sont préparées à partir d'une solution mère de concentration de 100 (mg/L) comme le montre le tableau 2.4 :

Tableau 2.4 : Le volume de la solution mère de chaque concentration préparée.

Concentration de la solution étalon préparée (mg/L)	Volume de la solution mère 100 pris (uL)	Volume final (mL)
3	750	25
4	1000	25
5	1250	25
6	1500	25
7	1750	25

Pour le dosage du Cr(VI), on met dans le tube à essai (tout en agitant après chaque addition) : 1 mL d'échantillon (ou d'étalon), 4 mL d'acide sulfurique (2N), 0,2 mL de la solution de diphénylcarbazine et 4,8 mL d'eau distillée ; on effectue la lecture après un temps allant de 5 à 10 min. Avec la préparation d'un témoin contenant juste 6 mL d'eau distillée et 4 mL d'acide sulfurique. Lors du dosage, le chrome hexavalent réagit avec le diphénylcarbazine pour former en milieu acide un complexe rose à violet (Figure 2.6).



Figure 2.6 : Représentation de la gamme d'étalonnage.

Après avoir ajusté la longueur d'onde du spectrophotomètre à 540 nm et après l'avoir mis en mode d'étalonnage, on fait passer les échantillons pour le dosage. Avant toute série d'analyse, une courbe d'étalonnage du chrome (VI) (Figure 2.7) est établie, en utilisant des étalons allant de 0,3 à 0,7 mg/L. Les résultats sont exprimés en termes de concentration réduite (C/C_0) mais également en termes de taux de réduction (efficacité de traitement R) qui est donné par l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100$$

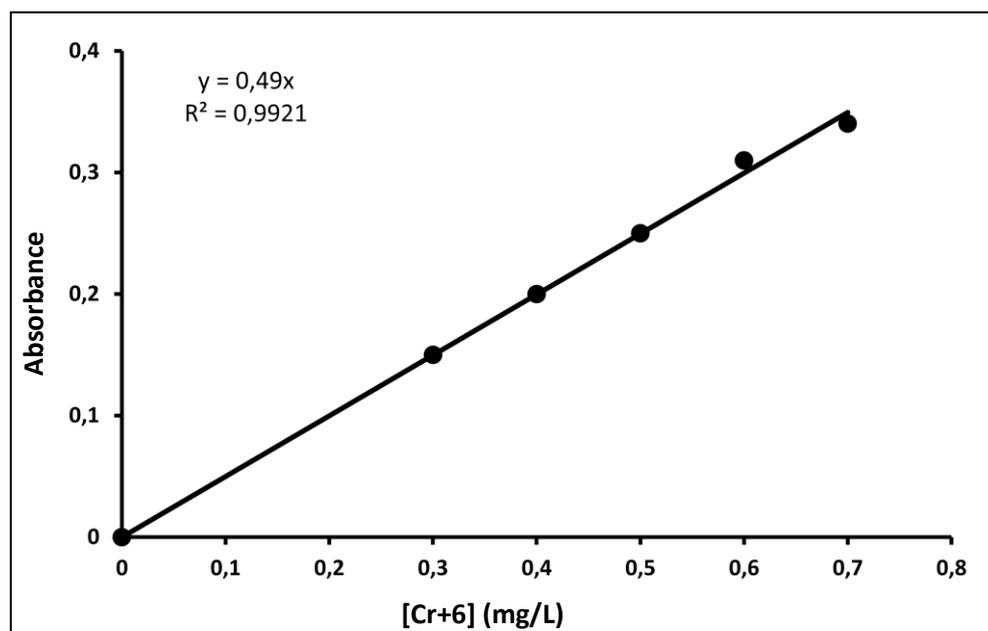


Figure 2.7 : Courbe d'étalonnage du chrome hexavalent à $\lambda = 540$ nm.

2.5. Les techniques d'analyse et de caractérisation utilisées dans cette étude

2.5.1. La spectrophotométrie UV-visible :

La spectrophotométrie UV-Visible est utilisée pour suivre l'évolution de la réduction du Cr(VI) en présence de TiO₂/UV. Dans la pratique, le spectromètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Les mesures d'absorbances des solutions du Cr(VI), à différents temps de réaction ont été suivies par le spectrophotomètre SHIMADZU 1900i. L'appareil réalise une mesure de l'intensité de la lumière après son passage au travers d'une cuve contenant la solution à étudier. L'intensité de la lumière émise (I_0) est connue. A partir de la mesure de l'intensité de la lumière transmise (I), l'appareil donne l'absorbance (A) selon la loi de Beer-Lambert qui s'écrit comme suit :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon.l.C$$

Où

A : l'absorbance de l'entité chimique ;

C : la concentration de cette entité dans la solution ;

ϵ : le coefficient d'atténuation molaire ou d'absorptivité propre à la substance chimique ;

l : la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré (la solution).

2.5.2. La microscopie optique :

Le microscope optique utilisé pour la photographie des poudres de TiO₂ est de type "Euromex Oxion-OX.3030" (Figure 2.8). Il se base sur des lentilles pour obtenir une image agrandie des échantillons.



Figure 2.8 : Microscope optique « EuromexOxion OX. 3030 ».

2.5.3. La microscopie électronique à balayage :

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Philips SEM 505- JOEL JSM-7610F Plus (Figure 2.9). Les conditions d'analyses utilisées sont : 1 et 2 kV comme tension d'accélération, avec une distance de travail optimale de 3,1 mm.



Figure 2.9 : Microscope électronique à balayage du CRTSE.

Le microscope électronique à balayage de CRTSE est équipé d'un analyseur EDX (Microanalyse par Energie Dispersive des rayons X). En effet, les photons X émis par les atomes sont triés au niveau du détecteur, il est donc possible d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique. De plus, le comptage de photons en fonction de leurs énergies permet une analyse quantitative. Les spectres EDX obtenus permettent une analyse élémentaire qualitative et quantitative des entités présentes dans les poudres de TiO_2 .

2.5.4. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

La technique IRTF utilisée dans cette étude est la Réflexion Totale Atténuée (RTA) ou (ATR) en anglais. Tous les spectres ont été obtenus en utilisant un spectrophotomètre infrarouge de marque Thermo-Nicolet, de modèle NEXUS 870. Les spectres ont été enregistrés à une résolution de 4 cm^{-1} , avec un nombre de scans égal à 10, dans la plage de 4000 à 500 cm^{-1} .

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus, concernant l'élaboration des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) par voie sol-gel. En vue de la photodégradation de polluant métallique, on utilisera le chrome hexavalent Cr(VI) . Les résultats de cette étude sont obtenus en utilisant les techniques d'analyse et de caractérisations citées dans le chapitre 2.

3.2. Observation par microscope optique

L'utilisation du microscope optique comme technique de caractérisation, nous a permis de visualiser la surface des poudres de TiO_2 synthétisées par la première méthode et la deuxième méthode à des résolutions de : 10, 20, 50 et 100 μm . Les images obtenues sont représentées par les figures (3.1 et 3.2) respectivement.

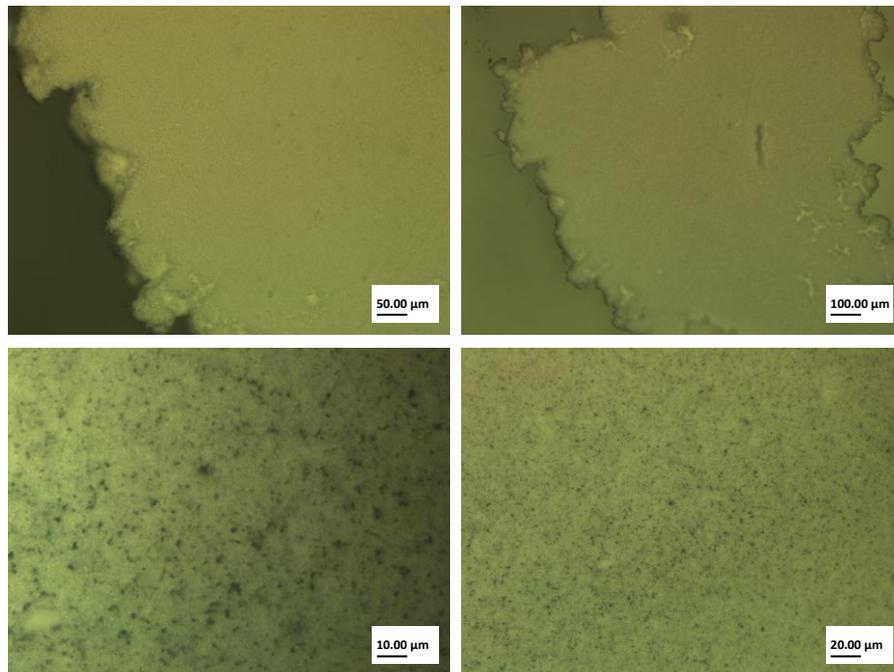


Figure 3.1 : Images par microscope optique de la morphologie de la poudre de TiO_2 synthétisée par la première méthode.

D'après la figure 3.1, les deux images de résolutions 50 et 100 μm montrent que la surface de la poudre de TiO_2 est homogène. En élevant l'agrandissement aux résolutions 10 et 20 μm , on peut distinguer la taille des grains qui apparaissent en blanc sur les images ; à cet agrandissement la surface de la poudre apparaît toujours homogène.

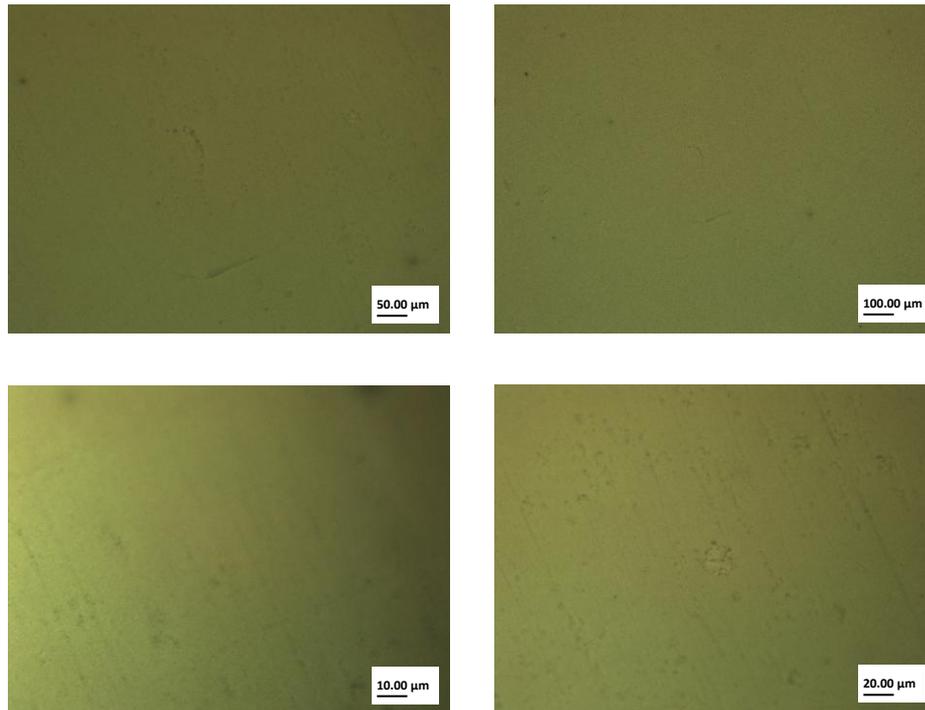


Figure 3.2 : Images par microscope optique de la morphologie de la poudre de TiO_2 synthétisée par la deuxième méthode.

La figure 3.2 montre que la surface de TiO_2 est homogène dans les quatre images obtenues par le microscope optique. Seulement, dans ce cas les résolutions 10 et 20 μm ne montrent pas en détail les grains de la poudre comme on l'a déjà vu dans la figure 3.1.

3.3. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage

- **Analyse de la première poudre de TiO_2 synthétisé**

L'observation par le microscope électronique à balayage des deux types de poudres de TiO_2 synthétisés par voie sol-gel a permis d'étudier leur morphologie à différents agrandissements (x1 000, x5 000, x10 000 et x50 000). Ce même appareil est muni d'un spectroscope d'analyse des rayons X dispersive en énergie (EDX) qui permet d'avoir la composition chimique de la matière analysée.

Les images de MEB de la figure 3.3 montrent clairement que la forme et la taille de l'ensemble des grains sont homogènes, avec une forme sphérique pour la plus part des grains. Suite à la présence de quelques grains de forme bacillaire, on peut dire que le TiO_2 ainsi synthétisé est sous deux phases cristallographiques.

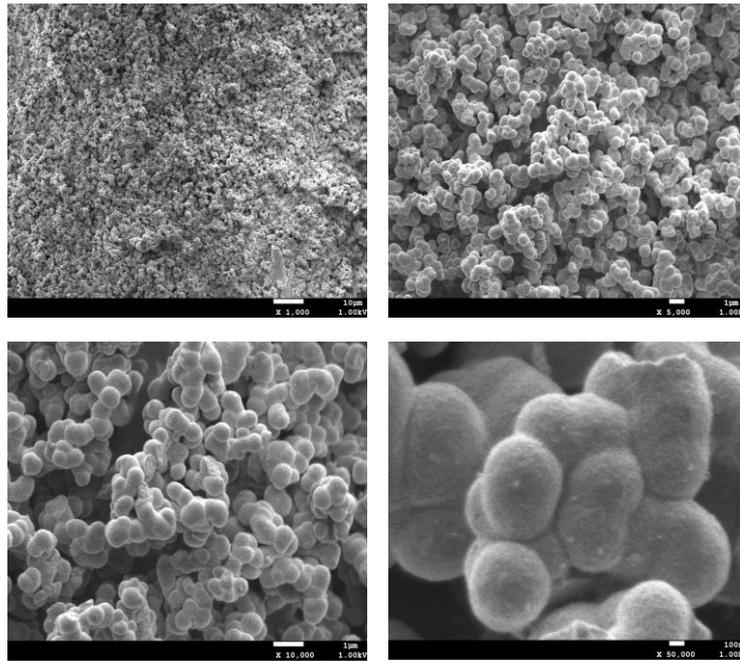


Figure 3.3 : Micrographie MEB de TiO_2 synthétisé par la première méthode.

La spectroscopie d'analyse des rayons X dispersive en énergie (EDX) réalisée sur cette même poudre révèle la présence de titane (Ti) et d'oxygène (O) avec des pics d'intensité importante, ces deux éléments constituant le dioxyde de titane confirmant ainsi la composition et la pureté de la poudre (Figure 3.4). Quant au premier pic apparu dans les environs de 0,3 keV, il est attribué aux impuretés de carbone (C) presque toujours présent sur les spectres EDX.

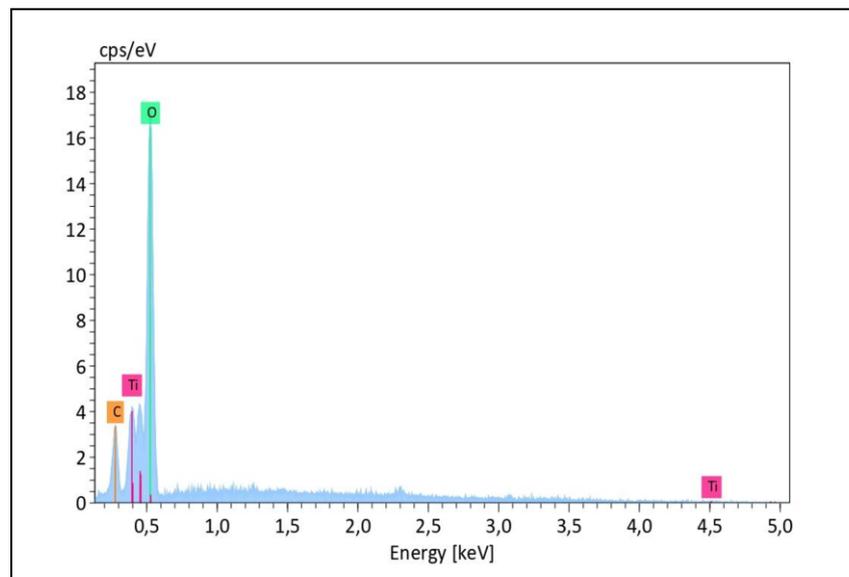


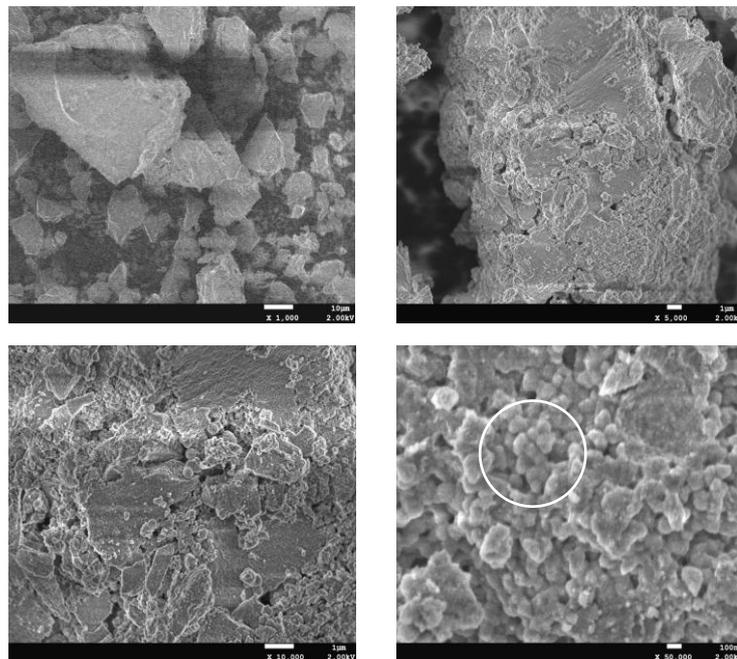
Figure 3.4 : Spectre EDX de la poudre de TiO_2 synthétisée par la première méthode.

Tableau 3.1 : Composition de la poudre de TiO₂ synthétisée par la première méthode.

Elément	A	Raie	Net	Mass. norm. [%]	Atom. [%]	erreur abs. [%] (1 sigma)	erreur rel. [%] (1 sigma)
titane	22	L-Serie	10299	56,12	29,37	7,85	13,99
oxygène	8	K-Serie	22027	40,24	63,03	5,13	12,76
carbone	6	K-Serie	3165	3,64	7,59	0,65	17,80
Total :				100,00	100,00		

Le tableau 3.1 montre que le pourcentage atomique en oxygène (63,03%) est presque le double du pourcentage atomique en titane (29,37%), c.à.d. pour chaque atome de titane on a deux atomes d'oxygène, ce qui confirme que la poudre synthétisée est du TiO₂ pur.

- **Analyse de la deuxième poudre de TiO₂ synthétisé**

**Figure 3.5** : Micrographie MEB de TiO₂ synthétisé par la deuxième méthode.

Les images obtenues par le microscope électronique à balayage représentées dans la figure 3.5 montrent de larges agglomérations de grains donnant une surface rugueuse. On peut voir la surface de la poudre composée de fragments de différentes formes, tel qu'il a été trouvé dans le travail de *Bessi Assia* [71]. On constate également sur cette même figure la

présence de quelques grains ayant une forme plus ou moins sphérique qui apparaissent à l'agrandissement x50 000. A cet agrandissement on peut voir clairement les grains de TiO_2 formés mais leurs tailles et leurs formes n'est pas homogènes.

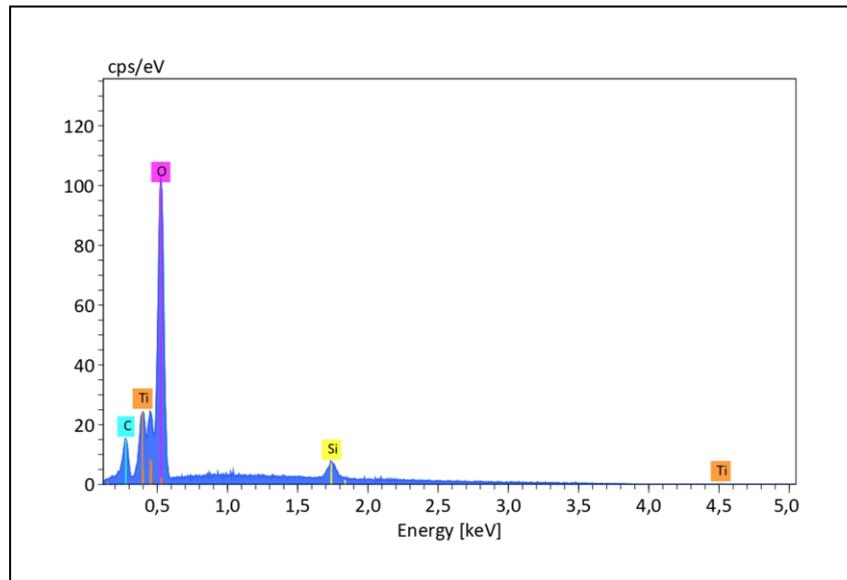


Figure 3.6 : Spectre EDX de la poudre de TiO_2 synthétisée par la deuxième méthode.

La figure 3.6 montrant les résultats de l'EDX réalisée sur cette deuxième poudre révèle la présence de titane et d'oxygène toujours avec des pics d'intensité importante, ce qui confirme la composition et la pureté de cette poudre. Dans cette figure, en plus du pic relatif au carbone apparu à 0,3 keV avec une faible intensité (comme dans le cas de la première poudre), on voit également la présence d'un autre pic d'intensité également faible apparu aux environs de 1,7 keV attribué au silicium, ces deux éléments sont considérés comme des impuretés ou des contaminants qui peuvent exister dans l'air ou dans la cupule d'analyse de l'appareil.

Le tableau 3.2 montre que le pourcentage atomique en oxygène (61,97%) est presque le double du pourcentage atomique en titane (28,97%), c.à.d. pour chaque atome de titane on a deux atomes d'oxygène, ce qui confirme que la poudre synthétisée est du TiO_2 pur.

Tableau 3.2 : Composition de la poudre de TiO₂ synthétisée par la deuxième méthode.

Elément	A	Raie	Net	Mass. norm. [%]	Atom. [%]	erreur abs. [%] (1 sigma)	erreur rel. [%] (1 sigma)
titane	22	L-Serie	35601	54,49	28,97	6,63	12,17
oxygène	8	K-Serie	82161	38,96	61,97	4,46	11,46
silicium	14	K-Serie	7251	3,97	3,60	0,24	6,05
carbone	6	K-Serie	8158	2,58	5,47	0,40	15,40
Total :				100,00	100,00		

3.4. Caractérisation par la spectroscopie IRTF

Dans cette étude, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est utilisée dans la caractérisation de la formulation de TiO₂ synthétisé par la voie sol-gel avec deux méthodes différentes. Le domaine d'analyse est compris entre les nombres d'onde allant de 4000 à 500 nm.

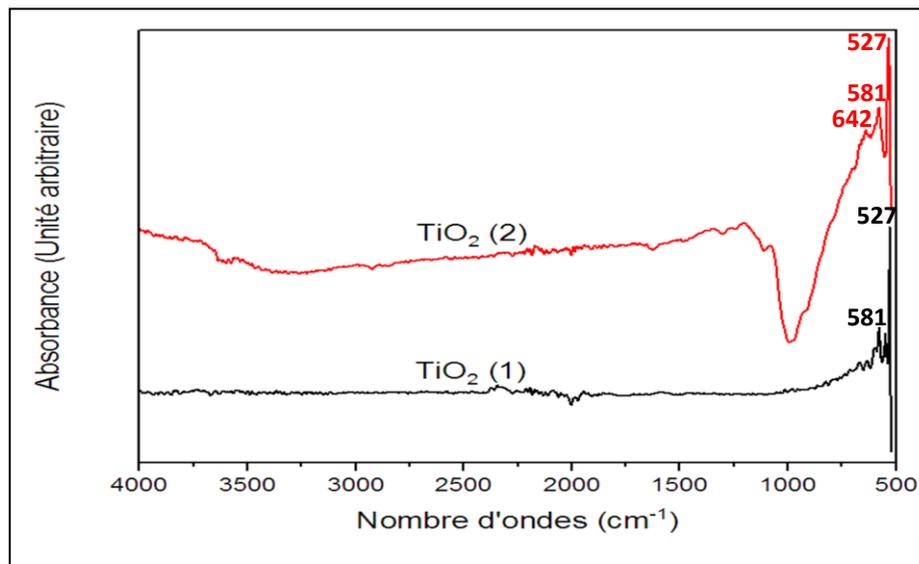


Figure 3.7 : Spectre infrarouge des poudres de TiO₂ synthétisées par deux méthodes différentes.

La figure 3.7 représente la superposition des spectres infrarouges de TiO₂ synthétisé par la première méthode et par la deuxième méthode. Ces spectres ont permis de révéler la présence d'un certain nombre de bandes caractéristiques :

- La bande à 527 cm⁻¹ : présente dans les deux spectres de TiO₂.
- La bande à 581 cm⁻¹ : présente dans les deux spectres de TiO₂.

- La bande à 642 cm^{-1} : présente seulement dans le deuxième spectre de TiO_2 .

Ces bandes situées dans le domaine de fréquences entre (450 et 750 cm^{-1}) sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison métal-oxygène Ti-O et Ti-O-Ti [29]. Ces même bandes de vibrations ont été trouvées dans plusieurs travaux où ils ont synthétisé le TiO_2 [72, 73].

3.5. Etude de la cinétique de réduction du chrome (VI)

3.5.1. Etude de l'évolution de la concentration résiduelle du chrome (VI) en fonction du temps d'irradiation :

Les essais ont été réalisés avec des solutions de concentration initiale en chrome (VI) de 5 mg/L avec 50 mL de volume, une vitesse d'agitation égale à 500 tours/min et en présence de 1 g/L du catalyseur. Chaque essai est effectué pour les deux types de poudres synthétisées. Les résultats obtenus à différents temps d'irradiation sont illustrés dans la figure 3.8.

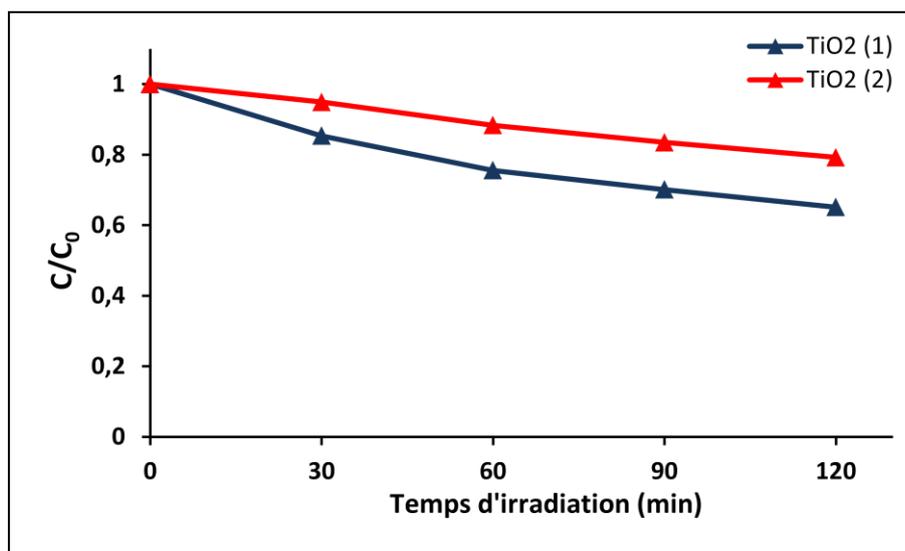


Figure 3.8 : Variation temporelle de la concentration réduite du chrome (VI) pour les deux types de poudres synthétisées.

De la figure 3.8, on remarque que l'allure des deux courbes est décroissante d'une façon continue, ce qui est due à la réduction du Cr (VI) en Cr (III) par le TiO_2 , avec des taux d'abattement obtenus après 120 min de temps de réaction atteignant $34,87\%$ et de $20,74\%$ pour la poudre (1) et la poudre (2) respectivement (Tableau 3.3).

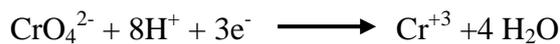
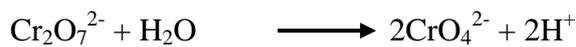
D'après cette figure 3.8, on constate aussi que la photocatalyse est plus efficace en utilisant la première poudre de TiO_2 synthétisée que la deuxième. Ces résultats viennent

confirmer les résultats de la MEB qui a montré que les grains de TiO₂ sont plus homogènes dans la première poudre que dans la deuxième.

Tableau 3.3 : Pourcentages de réduction du Cr(VI) en Cr(III).

Temps (min)	0	30	60	90	120
R (%) – TiO₂ (1)	0	14,63	24,45	29,85	34,87
R (%) – TiO₂ (2)	0	5,04	11,63	16,47	20,74

Sous un éclairage UV, le chrome (VI) a été photocatalytiquement réduit en chrome (III) par les électrons photogénérés dans la bande de conduction du dioxyde de titane comme le montrent les équations suivantes [74]:



3.5.2. Etude de l'ordre de la cinétique de réduction :

La cinétique de réduction du chrome (VI) est déterminée à partir des valeurs de concentration en Cr(VI) mesurées à 540 nm.

- **Cinétique d'ordre 0**

La vitesse de réaction d'ordre 0 est donnée par l'équation suivante :

$$v = -\frac{d[C]}{[dt]} = k \cdot [C]^0 = k$$

v : vitesse de réduction photocatalytique du chrome (VI) (mg.L⁻¹.min⁻¹) ;

k : constante apparente de réduction (mg.L⁻¹.min⁻¹) ;

[c] : concentration du chrome (VI) (mg.L⁻¹) ;

t : temps de réaction (min).

L'intégration de cette équation (avec C= C₀ à t = 0 min) conduit à l'équation suivante :

$$C_0 - C = k \cdot t$$

$$C = -k \cdot t + C_0$$

Donc la cinétique d'une réaction est considérée d'ordre 0, si le tracé de C en fonction du temps donne une droite qui passe par C_0 et ayant une pente $-k$.

En traçant C_{Cr} (la concentration résiduelle du chrome hexavalent) en fonction du temps d'irradiation par la lampe UV, on obtient les deux droites représentées dans la figure 3.9.

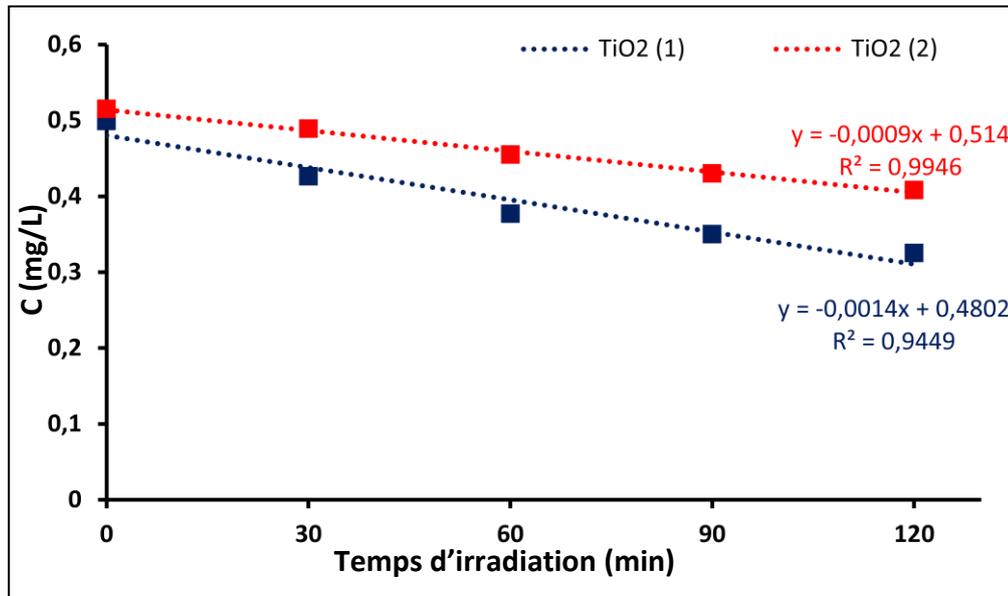


Figure 3.9 : Tracé de C_{Cr} en fonction du temps d'irradiation.

La figure 3.9 montre que les courbes C en fonction de temps sont des droites de coefficients de corrélation $R_1^2 = 0,9449$ et $R_2^2 = 0,9946$ pour le TiO_2 (1) et le TiO_2 (2) respectivement ; dont les constantes de vitesse $k_1 = 0,0014 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$ et $k_2 = 0,0009 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1}$.

• Cinétique de premier ordre

La vitesse de réaction d'ordre 1 est donnée par l'équation suivante :

$$v = -\frac{d[C]}{[dt]} = k' \cdot [C]^1$$

v : vitesse de réduction photocatalytique du chrome (VI) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ;

k' : constante apparente de réduction (min^{-1}) ;

$[c]$: concentration du chrome (VI) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

t : temps de réaction (min).

L'intégration de cette équation (avec $C = C_0$ à $t = 0$ min) conduit à l'équation suivante :

$$\ln(C_0/C) = k' \cdot t$$

Donc la cinétique d'une réaction est considérée d'ordre 1, si le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps donne une droite qui passe par 0 et ayant une pente k' .

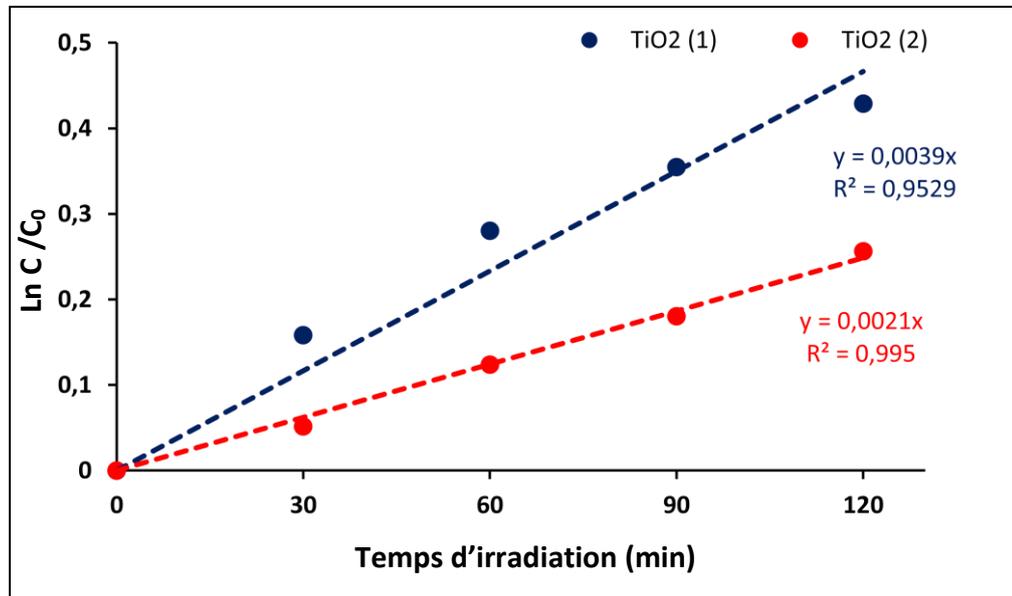


Figure 3.10 : Tracé de $\ln C_{Cr}/C_{Cr0}$ en fonction du temps d'irradiation.

La figure 3.10 montre que les courbes $\ln(C_0/C)$ en fonction de temps sont des droites de coefficients de corrélation $R_1^2 = 0,9529$ et $R_2^2 = 0,995$ pour le TiO_2 (1) et le TiO_2 (2) respectivement ; dont les constantes de vitesse $k'_1 = 0,0039 \text{ min}^{-1}$ et $k'_2 = 0,0021 \text{ min}^{-1}$.

• Cinétique de deuxième ordre

La vitesse de réaction d'ordre 2 est donnée par l'équation suivante :

$$v = -\frac{d[C]}{[dt]} = k'' \cdot [C]^2$$

L'intégration de cette équation (avec $C = C_0$ à $t = 0$ min) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k'' \cdot t$$

D'où :

$$\frac{1}{C} = k'' \cdot t + \frac{1}{C_0}$$

Donc la cinétique d'une réaction est considérée d'ordre 2, si le tracé de $1/C$ en fonction du temps donne une droite qui passe par $1/C_0$ et ayant une pente k'' .

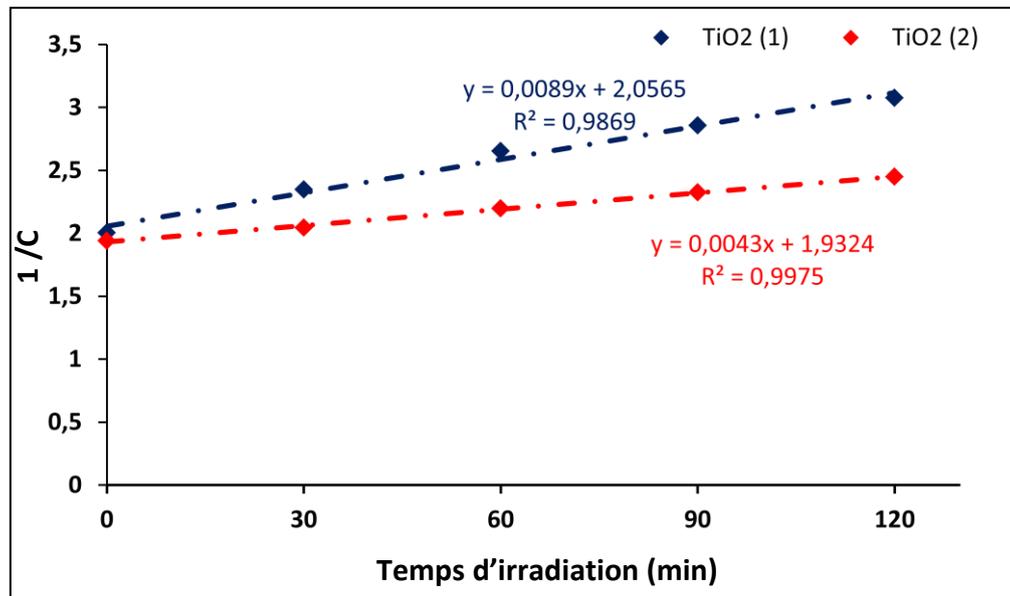


Figure 3.11 : Tracé de $1/C_r$ en fonction du temps d'irradiation.

La figure 3.11 montre que les deux courbes représentant $1/C_r$ en fonction de temps d'irradiation dans les deux cas sont des droites de coefficients de corrélation $R_1^2 = 0,9869$ et $R_2^2 = 0,9975$ pour le TiO_2 (1) et le TiO_2 (2) respectivement ; dont les constantes de vitesse $k''_1 = 0,0089 \text{ L.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et $k''_2 = 0,0043 \text{ L.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Ces résultats indiquent que les meilleurs coefficients de corrélation des droites dans tous les tracés sont obtenus dans le cas où on a considéré que la cinétique de réduction du chrome(VI) est d'ordre 2.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette étude, nous avons synthétisé par voie sol-gel des poudres de TiO_2 avec deux méthodes différentes ; dans ces dernières, les catalyseurs étaient l'acide acétique et l'acide nitrique respectivement. Nous avons également étudié l'activité photocatalytique de TiO_2 dans la réduction du chrome hexavalent sous rayons UV.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation de nos échantillons : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage muni d'un spectroscope d'analyse des rayons X dispersive en énergie et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Pour l'étude de l'activité photocatalytique, on a utilisé la spectrophotométrie UV-visible.

Les principaux résultats obtenus dans cette étude sont les suivants :

- La microscopie optique a montré que :
 - La surface de la première poudre de TiO_2 est homogène, avec des grains qui sont visibles au grand agrandissement.
 - La surface de la deuxième poudre de TiO_2 est également homogène. Seulement, les grains n'apparaissent pas clairement même au grand agrandissement.
- La microscopie électronique balayage a montré que :
 - Les grains composant la première poudre de TiO_2 sont de forme et de taille homogènes, avec une forme sphérique pour la plupart des grains.
 - La présence de quelques grains de forme bacillaire, ce qui peut dire que le TiO_2 ainsi synthétisé peut être sous deux phases cristallographiques.
- La spectroscopie d'analyse des rayons X dispersive en énergie a montré que :
 - Les deux poudres de TiO_2 synthétisé sont composées majoritairement de titane et d'oxygène, dont le pourcentage atomique d'oxygène est le double de celui de titane, confirmant ainsi la composition et la pureté de ces poudres synthétisées.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a montré :
 - La présence des bandes caractéristiques attribuées à la vibration d'élongation de la liaison métal-oxygène Ti-O et Ti-O-Ti confirme que les poudres obtenues sont du TiO_2 .

- Le suivi de la cinétique de réduction du chrome (VI) par la spectrophotométrie UV-visible a montré que :
 - Les deux poudres de TiO_2 synthétisées ont réduit efficacement le chrome hexavalent en chrome trivalent sous la lumière UV.
 - La photocatalyse est plus efficace en utilisant la première poudre de TiO_2 synthétisée que la deuxième.
 - La réaction photocatalytique est d'ordre 2 pour les deux poudres synthétisées.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Lafjah M., « Matériaux photocatalytiques à base de TiO_2 et de zéolithe Béta », Thèse de Doctorat, Université d'Oran-Université de Strasbourg, Algérie-France, (2011).
- [2] Rakotoarison A., « Synthèse de nanoparticule de dioxyde de titane (TiO_2) pour la photocatalyse : application à la décomposition des polluants organiques », Mémoire de Master, Université d'Antananarivo, Madagascar, (2018).
- [3] Hoang N. T.- T., Tran A. T.- K., Hoang M.- H., Nguyen T. T. H. et Bui X.- T., « Synergistic effect of TiO_2 /chitosan/glycerol photocatalyst on color and COD removal from a dyeing and textile secondary effluent », *Environmental Technology & Innovation*, vol. 21, (2020), 101255.
- [4] Zulakha Z., Rida F. et Jong-Oh K., « Experimental studies on water matrix and influence of textile effluents on photocatalytic degradation of organic wastewater using Fe- TiO_2 nanotubes : Towards commercial application », *Environmental Research*, vol. 197, (2021), 1111.
- [5] Rajput H., Changotra R., Sangal K. V. et Dhir A., « Photoelectrocatalytic treatment of recalcitrant compounds and bleach stage pulp and paper mill effluent using Au- TiO_2 nanotube electrode », *Chemical Engineering Journal*, vol. 408, (2020), 127287.
- [6] Silva C. P., Pereira D., Calisto V., Martins M. A., Otero M., Esteves V. I. et Lima D. L. D., « Biochar- TiO_2 magnetic nanocomposites for photocatalytic solar-driven removal of antibiotics from aquaculture effluents, *Journal of Environmental Management*, vol. 294, (2021), 112937.
- [7] Hoong N., « Adoption of TiO_2 -photocatalysis for palm oil mill effluent (POME) treatment: Strengths, weaknesses, opportunities, threats (SWOT) and its practicality against traditional treatment in Malaysia », *Chemosphere*, vol. 270, (2021), 129378.
- [8] Alim S. A., Rao, T. S., Raju I. M., Kumar M. R., Lakshmi et Divya K.V., « Fabrication of visible light driven nano structured Copper, Boron codoped TiO_2 for photocatalytic removal of Lissamine Green B », *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 23, (2019), 92-103.
- [9] Achour R., « L'effet de la température de calcination sur les propriétés des couches minces TiO_2 élaboré par voie sol-gel », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2020).
- [10] Fraoucene H., « Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales des TiO_2 nanotube », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2014).

- [11] Bouhadoun S., « Synthèse de Nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photo catalyse », Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud, France, (2015).
- [12] Twesme T. M., Tompkins D. T., Anderson M. A. et Root T. W., « Photocatalytic oxidation of low molecular weight alkanes : Observations with ZrO-TiO₂ supported thin films », *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 64, n° 3-4, (2006), 53-160.
- [13] Harstrick A., Kut O. M. et Heinzle E., « TiO₂-assisted degradation of environmentally relevant organic compounds in wastewater using a novel fluidized bed photoreactor », *Environmental Science & Technology*, vol. 30, (1996), 817-824.
- [14] Ortega-Liébaña M. C., Sánchez-López E., Hidalgo-Carrillo J., Marinas A., Marinas J. M. et Urbano F. J., « A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis », *Applied Catalysis B*, vol. 127, (2012), 316-322.
- [15] Chakrabarti S., Chaudhuri B., Bhattacharjee S., Ray A. K. et Dutta B. K., « Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst », *Chemical Engineering Journal*, Vol. 153, (2009), 86-93.
- [16] Carp O., « Photo induced reactivity of titanium dioxide », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 32, n°1-2, (2004), 33-177.
- [17] Goudjil T., « Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium, application photovoltaïque », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2013).
- [18] Pardis S., « Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser : Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Thèse de Doctorat, Université Paris Sud XI, France, (2011).
- [19] Bokhimi X., Morales A., Aguilar M., Toledo-Antonio J. A. et Pedraza F., « Local order in titania polymorphs », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, n° 12, (2001), 1279-1287.
- [20] Di Paola A., Bellardita M. et Palmisano L., « Brookite, the last known TiO₂ photocatalyst », *Catalysts*, vol. 3, (2013), 36-73.
- [21] Ben Atia R., « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) obtenue par procédé sol-gel : l'effet de la température du recuit », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2016).
- [22] Hanini F., « Etude des propriétés physiques de couches minces TiO₂ élaborées par différents techniques », Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, (2014).

- [23] Diebold U., « The surface science of titanium dioxide », *Surface Science Reports*, vol. 48, (2003), 53-229.
- [24] Lemounes K., « Caractérisation des couches minces d'oxyde de titane (TiO_2) élaborées par voie Sol-Gel (spin coating) : L'effet des différents catalyseurs », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider, Biskra, (2018).
- [25] Mechri F., « Préparation et caractérisation des nano-cristallites de TiO_2 effets des conditions préparatoires », Mémoire Master, Université Kasdi Merbah, Ouargla, (2014).
- [26] Ait Ali Yahia S., « Elaboration et caractérisation de nanotubes de TiO_2 », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2012).
- [27] Xiaoyun C., Dong-Hau K. et Dongfang L., « N-doped mesoporous TiO_2 nanoparticles synthesized by using biological renewable nanocrystalline cellulose as template for the degradation of pollutants under visible and sun light », *Chemical Engineering Journal*, vol 295, (July 2016), 192-200.
- [28] Jia H., Dong M., Yuan Z., Chen J., Gong Z. et Shao J., « Deep eutectic solvent electrolysis for preparing N and P co-doped titanium dioxide for rapid photodegradation of dyestuff and antibiotic », *Ceramics International*, vol. 47, n° 16, (August 2021), 23249-23258.
- [29] Boulkadra F., « Synthèse et caractérisation des nano-poudres de dioxyde de titane TiO_2 : Etude de l'effet de dopage », Mémoire de Magister, Université Mohammed Seddik Benyahia, Jijel, (2012).
- [30] Ben Achour M., « Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs », Mémoire de Magister, Université Mentouri, Constantine, (2011).
- [31] Bessekhoud Y., « Propriétés photocatalytiques de TiO_2 nanocristallins dopés par des cations (Li^+ , Na^+ at K^+) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques/ TiO_2 », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine, France, (2003).
- [32] Ouerghi O., Geesi M. H., Ibnouf E. O., Ansari M. J., Alam P., Ammar Elsanousi A., Kaiba A. et Riad Y., « Sol-gel synthesized rutile TiO_2 nanoparticles loaded with cardamom essential oil: Enhanced antibacterial activity », *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, vol. 64, (2021), 102581.
- [33] Galeano L., Valencia S., Restrepo G. et Marín J. M., « Dry-co-grinding of doped TiO_2 with nitrogen, silicon or selenium for enhanced photocatalytic activity under UV/visible and visible light irradiation for environmental applications », *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 91, (March 2019), 47-57.

- [34] Ilie A. G., Scarisoreanu M., Elena D., Dumitrache F., Banici A., Fleaca C., Vasile E. et Mihailescu I., « Study of phase development and thermal stability in as synthesized TiO₂ nanoparticles by laser pyrolysis: ethylene uptake and oxygen enrichment », *Applied Surface Science*, vol. 427, (January 2018), 798-806.
- [35] Delgado-Diaz D., Hernandez-Ramirez A., Guzman-Mar J. L., M. Villanueva-Rodriguez M., Maya-Trevino L. et Hinojosa-Reyes L., « N-S codoped TiO₂ synthesized by microwave precipitation method ; Effective photocatalytic performance for the removal of organoarsenic compounds », *Engineering*, vol. 9, n° 6, (2021), 106683.
- [36] Lafont U., « Oxydes de titane mésoporeux : Synthèse, caractérisation et modification de surface », Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, France, (2003).
- [37] Mamaghani A. H., Haghighat F. et Lee C., « Hydrothermal/Solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance », *Chemosphere*, vol. 219, (March 2019), 804-825.
- [38] D. H. Kim, H. S. Park et K. S. Lee, « Synthesis of novel TiO₂ by mechanical alloying and heat treatment-derived nanocomposite of TiO₂ and NiTiO₃ », *Catalysis Letters*, vol. 106, (2006), 22-33.
- [39] Anuradha T. V. et Ranganathan S., « Nanocrystalline TiO₂ by three different synthetic approaches : A comparison », *Bulletin of Materials Science*, vol. 30, n°3, (2007), 263-269.
- [40] Cassaignon S., Koelsch M. et Jolivet J. -P . « Selective synthesis of brookite, anatase and rutile nanoparticles: Thermolysis of TiCl₄ in aqueous nitric acid », *Journal of Materials Science*, Vol. 42, 2007, 6689-6695.
- [41] Zhang Y., Li G., Jin Y., Zhang J. et Zhang L., « Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires », *Chemical Physics Letters*, vol. 365, 2002, 300-304.
- [42] Khizir H. A. et Tariq Abdul-Hammed Abbas, « Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanorods as sensing membrane for extended-gate field-effect transistor (EGFET) pH sensing applications », *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 333, (January 2022), 113231.
- [43] Al-Haji, L. A., Ismail A. A., Al-Hazza, A., Ahmed S.A., Alsaïdi M., Almutawa F. et Bumajdad A., « Impact of calcination of hydrothermally synthesized TiO₂ nanowires on their photocatalytic efficiency », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1200, (January 2020), 127153.

- [44] Viet P. V., Huy T. H., You S. -J., Hieu L. V. et Thi C. M., « Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic activity of silicon doped TiO₂ nanotubes », *Superlattices and Microstructures*, vol. 123, (November 2018), 447-455.
- [45] Zhang D., Qi J., Ma J. et Cheng H., « Formation of crystalline nanosized titania in reverse micelles at room temperature », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 12, (2002), 3677-3680.
- [46] Keswani R. K., Ghodke H., Sarkar D., Khilar K. C. et Srinivasa R. S., « Room temperature synthesis of titanium dioxide nanoparticles of different phases in water in oil microemulsion », *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, vol. 369, n°1-3, (October 2010), 75-81.
- [47] Lei Y., Ahang L. D. et J. C. Fan, « Fabrication, characterization and Raman study of TiO₂ nanowire arrays prepared by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃ », *Chemical Physics Letters*, vol. 338, n° 4-6, (2001), 231-236.
- [48] Liu S. et Huang K., « Straightforward fabrication of highly ordered TiO₂ nanowire arrays in AAM on aluminium substrate », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 85, n° 1, 2005, 125-131.
- [49] Baillon F., « Procédé de synthèse du dioxyde de titane : analyse et modélisation des solutions titane-sulfate ; influence des ultrasons sur la précipitation », Thèse de Doctorat, Ecole des mines de Paris, France, (2002).
- [50] Bouzianni A., « Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique des matériaux à base de tungstène », Thèse de Doctorat, Université Mohamed V, Maroc, (2016).
- [51] Livage J., Sanchez C. et Babonneau F., « In chemistry of advanced materials », Edition Interrance and M. Hampden-Smith (Wiley-VCH, New York), (1998), 389.
- [52] Laghrib S., « Synthèse des films minces de : SnO₂-SnO₂ par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas 1, Sétif, (2018).
- [53] Kesbi R., « Etude des performances épuratoires d'une STEP de l'ouest Algérien cas de la nouvelle STEP d'Air Témouchent », Mémoire de Master, Université Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, (2016).
- [54] Bakiri Z., « Traitement des eaux usées par des procédés biologiques classiques : Expérimentation et modélisation », (Mars 2007).
- [55] Site consulté le 05/04/2022. Disponible à l'adresse : www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/filtration

- [56] Site consulté le 06/04/2022. Disponible à l'adresse : www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/decantation/differents-types-de-decantation
- [57] Site consulté le 06/04/2022. Disponible à l'adresse : https://www.emse.fr/~brodhag/TRAITEME/fich4_5.htm
- [58] Pronost J., Pronost R., Deplat L., Marlrieu J. et Berland J.- M., « Station d'épuration dispositions constructives pour améliorer leur fonctionnement et faciliter leur exploitation », Document technique, (2002). Disponible à l'adresse : <http://www.fndae.fr/documentation/PDF/Fndae22bis.pdf>
- [59] Hammami S., « Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : Application à la dépollution des rejets industriels », Thèse de Doctorat, Université Paris-Est et Tunis el Manar, (12 décembre 2008).
- [60] Solène M., David R. et Milena S., « Traitement des eaux usées », CERES-ERTI 24 rue Lhomond 75005, Paris, (2012-2013).
- [61] Golich R. et Bahnemann D., « Solar Water Treatment: Principles and Reactors, Intercalibration of Radical Sources and Water Quality Parameters », Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology EAWAG, Switzerland, (1997), 137-148.
- [62] Benalioua B., « Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photocatalyse », Thèse de Doctorat, Université Abdlhamid Ibn Badis, Mostaganem, (2015).
- [63] Andreozzi R., Caprio V., Insola A. et Marotta R., « Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery », Catalysis Today, vol. 53, (1999), 1-59.
- [64] Edelahi M., « Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le Fer : Application aux herbicides phénylurées », Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France, (2004).
- [65] Fessi N., « Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering », Thèse de Doctorat, Université de Lyon-Université de Gabès (France-Tunisie), (2018).
- [66] Simon J. C. et al, « Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants) », Revue Scientifique des ISILF n°22, (2008).

- [67] Zimbone M., Cantarella M., Sfuncia G., Nicotra G., Privitera V., Napolitani E. et Impellizzeri G., « Low-temperature atomic layer deposition of TiO₂ activated by laser annealing: Applications in photocatalysis », vol. 596, (2022), 153641.
- [68] Sa-nguanprang S., Phuruangrat A., Thongtem T. et Thongtem S., « Characterization and photocatalysis of visible-light-driven Dy-doped ZnO nanoparticles synthesized by tartaric acid-assisted combustion method». *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 117, (2020), 107944.
- [69] Wang C., Zhai J., Jiang H., Liu D. et Zhang L., « CdS/Ag₂S nanocomposites photocatalyst with enhanced visible light photocatalysis activity », *Solid State Sciences*, vol. 98, (2019), 106020.
- [70] Hatat-Fraile M. M., « Etude des méthodes d'élaboration et de la mise en œuvre de photocatalyseurs pour le traitement de la micro-pollution bio-réfractaire dans l'eau », Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, France, (2013).
- [71] Bessi A., « Synthèse et caractérisation d'un composites à base de polymère », Thèse de Doctorat, Université Mohameb Kheider, Biskra, (2019).
- [72] Ouadfeul S., « Synthèse et caractérisation des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂) par un procédé de chimie verte », Mémoire de Master, Université de Blida 1, (2020).
- [73] Mazouz Z. et Mazouz K., « Etude physique et structurale des poudres nanométriques de TiO₂ pur et dopé au Zn : Effet du dopage », Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, (2019).
- [74] Kajitvichyanukul P. et Changul C., « Photocatalytic removal of tri- and hexa-valent chromium ions from chrome electroplating waste water », *Asian Journal on Science and Technology for development*, vol.22, (2005), 355-362.

Annexes

Matériel, verrerie et consommable

A. Matériel :

Le tableau (a) présente les différents matériels utilisés dans cette étude.

Tableau (a) : Les différents matériels utilisés dans cette étude.

Désignation	Marque
Spectrophotomètre UV-Vis	SHIMADZU - UV-1900i
Balance	SHIMADZU- AUW220D
Centrifugeuse	Thermo Scientific Heraeus Labofuge 200
Distillateur	GFL 2001/4
Lampe UV-A, $\lambda = 370$ nm	NARVA LT 0,73 ; 60 cm de longueur
pH-mètre	HANNA HI 2211
Agitateur magnétique	STUART-SB162
Micro pipette (s)	250 uL et 500 uL

B. Verrerie et consommable :

Le consommable et la verrerie utilisés dans cette étude sont représentés dans le tableau (b) :

Tableau (b) : La verrerie et le consommable utilisés dans cette étude.

Verrerie et consommable	Caractéristique
Béchers	50 mL et 30 mL
Fioles	100 mL, 50 mL et 25 mL
Pipettes	10 mL, 5 mL et 1 mL
Filtres seringue	Ø 0,45 µm
Pissettes	500 mL
Pro-pipettes	10 mL
Tubes à essais	20 mL
Spatules	/
Portoir	/
Barreaux magnétiques	/
Seringues	/
Mortier en agate	/