

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 : Technologie des matériaux**

Préparation sous ultrason d'un  
photocatalyseur à base de titane pour la  
dégradation photocatalytique en phase  
hétérogène de colorants organiques

Présenté par :

DAMOUN Ali

Encadré par :

DAMARDJI Boualem

Année universitaire 2015/2016

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION .....	01
<b>Chapitre I : Aspect théorique</b>	
I.1.La photocatalyse.....	02
I.1.1. Introduction.....	02
I.1.2. Les photo-transformations.....	04
I.1.3.La photocatalyse hétérogènes.....	04
I.2.Le dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> .....	06
I.2.1. Le dioxyde de titane à forme rutil.....	08
I.2.2. Le dioxyde de titane à forme anatase.....	09
I.2.3.Effets relatifs à la surface.....	10
I.3. Les procédés d'élaboration de photocatalyseur.....	12
I.4. Les techniques sol-gel.....	12
I.4.1.principe de synthèse .....	13
I.4.2.Définition de l'état de sol .....	14
I.4.3.Définition de l'état de gel.....	14
I.4.4.Les avantages des techniques sol-gel .....	15
I.4.5. Les inconvénients des techniques sol-gel.....	15
I.5.Ultrason et sonochimie .....	15
I.5.1.Les ultrasons.....	15
I.5.2.Aspect théorique.....	16
I.5.3 Les ultrasons et leurs applications .....	17
I.5.4.La cavitation acoustique.....	18
I.5.5. Paramètres influençant les réactions sonochimiques.....	19
I.5.6. L'intensité acoustique.....	19
I.5.7. Caractérisation du système générateur d'ultrasons.....	19
I.5.7.1. La puissance ultrasonore.....	20
I.5.7.2.La sonochimie.....	21
I.5.7.3. Protocole expérimental de la mesure calorimétrique.....	21
I.5.8.Ultrasons appliqués à la dépollution de l'eau.....	22
I.5.9. Dépollution des eaux par emploi simultané photocatalyse / ultrason.....	23
I.6.les colorants .....	23
I.6.1.Généralités.....	23

I.6.2 Origine de la couleur.....	23
I.6.3. La rhodamine 6G.....	25

### **Chapitre II: Méthode et matérielles**

II.1.étude de l'amplitude de travail.....	27
II.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène.....	28
II.3.Dosage au KI.....	28
II.4. préparation de catalyseur.....	29
II.4.1.préparation de sol-gel.....	29
II.4.2 séchage de catalyseur.....	29
II.5.étude de photo dégradation de rhodamine.....	30

### **Chapitre III: discussions des résultats**

III.1- étude de l'amplitude de travaille.....	33
III.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène.....	34
III.3- Dosage au KI.....	35
III.4.étude de la photo dégradation de rhodamine.....	36
III.4.1. Spectre d'absorption du colorant.....	36
III.4.2. Courbe d'étalonnage de la colorante rhodamine 6G.....	37
III.4.3.La photolyse.....	39
III.4.4. Essais de photodégradation du colorant.....	40
III.5. Etude comparative.....	42
CONCLUSION.....	43

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1:</b> Mécanisme de dégradation photo catalytique de polluant organique.....	02
<b>Figure I.2:</b> Maille élémentaire du Rutile.....	09
<b>Figure I.3:</b> Maille élémentaire de l'anatase.....	10
<b>Figure I.4:</b> Adsorption de l'eau sur le photocatalyseur.....	11
<b>Figure I.5:</b> domaines des ultrasons.....	16
<b>Figure II.1:</b> (a) montage ultrasonore et (b) sonde 20 kHz.....	28
<b>Figure II.2:</b> Schéma du photo-réacteur.....	31
<b>Figure III.1:</b> Puissance délivrée en fonction de la puissance de sonication.....	33
<b>Figure III.2:</b> Taux en radicaux libres.....	35
<b>Figure III.3:</b> Détermination du nombre des radicaux totaux.....	36
<b>Figure III.4:</b> Spectre d'absorption du colorant Rhodamine 6G .....	37
<b>Figure III.5:</b> Absorbance en fonction de la concentration du colorant à pH=3.....	38
<b>Figure III.6:</b> Absorbance en fonction de la concentration du colorant pour pH=7.....	38
<b>Figure III.7:</b> Absorbance en fonction de la concentration du colorant pour un pH=10 .....	39
<b>Figure III.8:</b> Taux de réduction en fonction du pH par traitement UV de 5 min.....	40
<b>Figure III.9:</b> Taux de réduction en fonction du pH par traitement UV de 15 min.....	41
<b>Figure III.10:</b> Taux de réduction en fonction du pH par traitement UV de 30 min.....	41
<b>Figure III.11:</b> Taux de dégradation en fonction De temps par traitement UV d'un catalyseur synthétisé par la méthode conventionnel.....	42

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Liste des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse .....	06
Tableau I.2: Le dioxyde de titane.....	07
Tableau I.3: Caractéristique des phases anatase et rutile,.....	11
Tableau I.4 : Applications des ultrasons de forte de puissance.....	18
Tableau I.5: Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	24
Tableau I.6: Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.....	25
Tableau I.7 : Caractéristiques de colorante rhodamine.....	26
Tableau III-1: Evolution de la concentration de colorant en fonction du temps.....	39

## Résumé

La photocatalyse hétérogène est une méthode de plus en plus utilisée pour décontaminer des eaux polluées. Dans ce travail, on a essayé de préparer un photocatalyseur à base de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) par le couplage de deux techniques de synthèse le sol-gel et le sonolys, et testé l'efficacité photocatalytique de photocatalyseur obtenu.

Le procédé sol-gel est parmi les méthodes de synthèse les plus utilisées, cette technique est basée sur deux réactions, l'hydrolyse et la condensation d'un composé organométallique, le produit obtenu est un gel imprégné de solvant, ce dernier est séché dans une microonde. Le procédé sol-gel conduit à la formation d'un produit homogène.

Dans la méthode conventionnelle de synthèse de photocatalyseur à base de dioxyde de titane par le procédé sol-gel on laisse le sol sous agitation pendant une nuit pour le condenser à un gel, l'utilisation de système sonolys nous permet de minimiser la durée de l'agitation à quelques minutes.

La photodégradation a été testée par le colorant rhodamine (G6), choisi comme polluant modèle, est réalisée à température ambiante dans une suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$  en présence du système UV/ $\text{O}_2$  pendant une durée d'une heure.

## **Abstract**

The heterogeneous photocatalysis is the most common method to decontaminate the polluted water, in this work we have try to prepare a photocatalysts based on titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) by the coupling of two synthetic techniques the sol-gel and the sonolys, and tested the efficiency of photocatalytic photocatalyser obtain.

The sol-gel method is one of the most used methods of synthesis, this technique is based on two reactions, hydrolysis and condensation of an organometallic compound, the product obtained is a gel impregnated in the solvent, this gel is dried in a microwave. The sol-gel method conduct to the formation of a homogeneous product.

In the conventional method to synthesis the photocatalyser based on titanium dioxide by the sol-gel process we live the sol stirring overnight to condense in to a gel, but using the sonolys system afford to minimize the duration of the stirring in to some minutes.

Photodégradation been tested by the dye rhodamine (G6), chosen as model pollutant, is carried out at room temperature in an aqueous  $\text{TiO}_2$  slurry in the presence of UV /  $\text{O}_2$ , during a period of one hour.

## ملخص

تستخدم طريقة التحفيز الضوئي الغير متجانس بشكل متزايد لتنظيف المياه الملوثة، في هذه الدراسة حاولنا إعداد من خلال دمج تقنيتين مختلفتين لصناعته الا وهما تقنية محول-هلام ( $TiO_2$ ) من ثاني أكسيد التيتانيوم محفز ضوئي التحفيز الضوئي للمحفز الناتج فعالية ، واختبار كفاءة (sonolysis) وتقنية الذبذبة الفوق صوتية ((sol-gel).

طريقة محول-هلام هي واحدة من الطرق الأكثر استخداما لتحضير المحفزات الضوئية، وهذه التقنية تعتمد على تفاعلين اساسيين، الإماهة والتكثيف لمركب عضوي-معدي، تكون النتيجة على شكل هلام مذاب في الماء، بعد تجفيف هذا الأخير في الميكروويف نحصل على منتج متجانس في حجم الحبيبات وشكلها.

في الطريقة التقليدية لإعداد محفز ضوئي من ثاني أكسيد التيتانيوم باستخدام تقنية محول-هلام نترك المحلول في الخلاط لليلة كاملة حتى يتكاثف ليصير هلاما، بينما تمكنا تقنية الذبذبة الفوق صوتية من تقليل هذه المدة الى دقائق معدودة.

لتجريب المحفز الضوئي قمنا باختيار الملون رُودامين (صغ أحمر متألق) كمادة ملوثة، وتم التحفيز الضوئي في درجة حرارة الغرفة بواسطة خليط مائي يحوي ثاني أكسيد التيتانيوم معرض للأكسجين والإشعاعات الفوق بنفسجية لمدة ساعة واحدة.

## REMERCIEMENTS

*J'exprime ma très sincère reconnaissance à mes directeurs de thèse, Monsieur Boualem DAMARDJI, Professeur au l'université de Saad Dahleb BLIDA 1, pour avoir assuré l'encadrement de ce travail et pour m'avoir guidé durant cette année.*

*Je remercie chaleureusement tous mes collègues et mes amis que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant mes études au sein de l'université de Saad Dahleb BLIDA 1 ; ils ont constitué la source de bonheur sans laquelle ce travail n'aurait pas été possible : BENSALD Billel et OUZERI Marouane.*

*Enfin, je finirai par remercier les personnes qui sont les plus chères à mon cœur, mes parents, ma sœur et mes Frères d'avoir travaillé dur pour que je sois là aujourd'hui, pour votre soutien constant et vos efforts qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici, c'est pour vous que je dédie ce manuscrit.*

## Introduction

Au cours des deux dernières décennies, une attention particulière a été accordée par les autorités internationales à la protection de l'environnement, en particulier en ce qui concerne les substances toxiques non biodégradables dont les normes ont été renforcées et applicables à celles qui n'étant pas détruites par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques. D'autres technologies couplées aux traitements biologiques devraient être mises en place afin de les éliminer. Alors que les procédés conventionnels de séparation de phase ne font que déplacer le problème sans le résoudre, les procédés d'oxydation avancée (POA) conduisent à la minéralisation totale des contaminants toxiques.

Les filières de traitement classiques mettent en jeu divers procédés de dégradation :

- l'épuration biologique, applicable sur les effluents classiques, biodégradables et peu toxiques. C'est une technique peu onéreuse, mais engendre d'importantes quantités de boues biologiques nécessitant un traitement ultérieur [1].
- Les procédés de séparation physiques tels que les techniques d'adsorption (charbon actif, tamis moléculaire...), et physico-chimiques (coagulation, floculation et décantation). L'inconvénient de ces techniques est qu'elles nécessitent d'éliminer le polluant, après concentration de celui-ci, par incinération ou par mise en décharge [2].
- L'incinération, étape ultime de traitement de la pollution, a l'inconvénient d'être onéreuse et ne peut convenir dans le cas de polluants chimiques organiques engendrant une toxicité comme par exemple les composés chlorés.

# Chapitre I

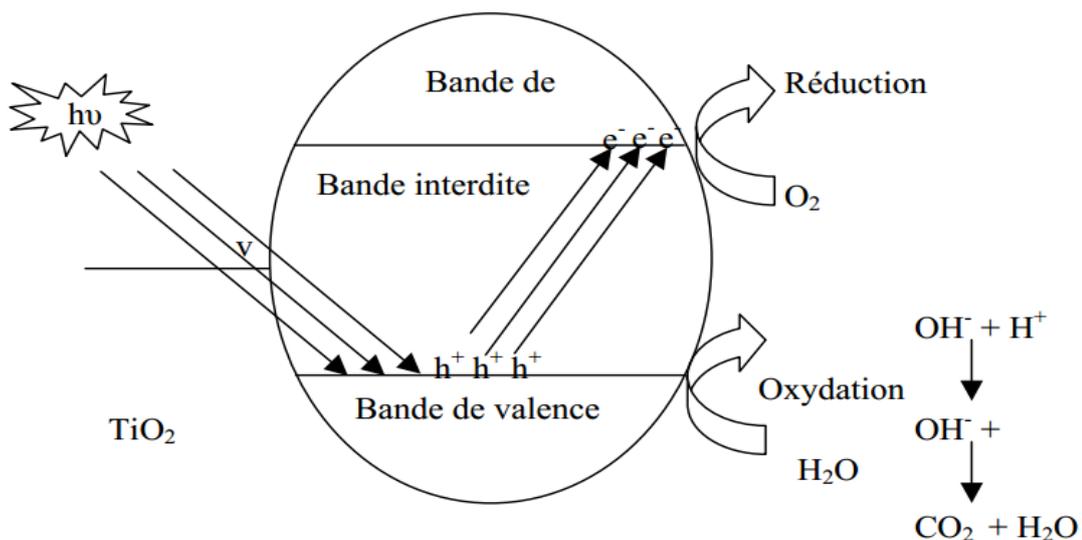
## Aspect théorique

### I.1. La photocatalyse

#### I.1.1. Introduction

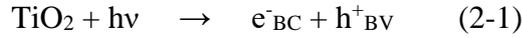
Les recherches relatives à la photocatalyse ont commencé au début des années 1970, après le choc pétrolier, dans le but d'utiliser les énergies renouvelables. Les applications se sont succédées rapidement, de traitement de l'eau et de l'environnement tels que les chlorophénols [3], les pesticides [4], les colorants [5] [6] [7] [8].

Les réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semi-conducteur de type « n » absorbe des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence, qui est remplie, à la bande de conduction. Il en résulte la création de paires d'électrons ( $e^-$ ) / trou ( $h^+$ ) ou lacune électronique. La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des électrons de conduction par un accepteur (A) adéquat via un transfert interfacial et le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur (D) adsorbé (figure II-1)

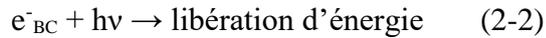


**Figure I.1:** Mécanisme de dégradation photo catalytique de polluant organique

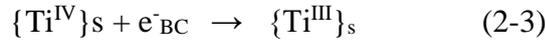
Les espèces actives caractérisées par les étapes photocatalytiques successives sont indiquées ci-dessous après la génération des paires  $e^- / h^+$  par absorption des photons (équation 2-1).



Les charges peuvent soit se recombiner entre elles au sein du matériau (équation 2-2), soit migrer vers la surface où elles peuvent se recombiner ou être piégées, ou bien être capturées par des molécules adsorbées sur la surface et dans un processus très rapide, les électrons de la bande de valence peuvent être piégés par



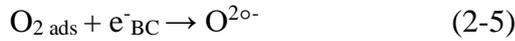
les sites  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  (équation 2-3) ou par des espèces oxydantes présentes à la surface,  $A_{\text{ads}}$ ,



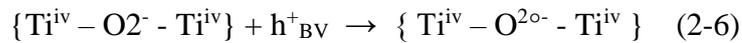
via un transfert interfacial d'électron (équation 2-4) :



L'espèce la plus reconnue en tant qu'accepteur d'électron est le dioxygène moléculaire qui forme les radicaux anions superoxydes  $\text{O}_2^{\circ-}$  (équation 2-5), les cations ou quelques composés organiques peuvent aussi être des accepteurs efficaces.



Les trous de la bande de valence peuvent être captés par les anions  $\text{O}_2^-$  du réseau cristallin (équation 2-6) ou bien par des donneurs d'électrons  $D_{\text{ads}}$  sur la surface de la particule (équation 2-7)



Lorsqu'il s'agit d'une surface de  $\text{TiO}_2$  fortement hydratée ou hydroxylée, le piégeage de  $h^+$  donne des radicaux  $\text{OH}^\circ$  liés à la surface (équation 2-8)



Et en solution l'eau est le principal piègeur de trou (équation 2-9)



Le radical hydroxyle est un composé très réactif. Il est majoritairement impliqué dans la dégradation des composés organiques en photochimie.

### I.1.2 Les photo-transformations.

La désactivation de l'état excité est à l'origine des processus de désactivation radiative (phosphorescence, fluorescence) ou non radiative et de réactions chimiques. Pour qu'un état excité puisse conduire à une réaction chimique, il faut que cette dernière soit plus rapide que les autres processus de désactivation. De nombreuses réactions photochimiques sont possibles, parmi elles les réactions de photo-oxydation qui permettent la dégradation de la matière organique.

Une réaction photochimique ne peut se réaliser que si la molécule absorbe dans le domaine de longueur d'onde concerné par le spectre auquel elle est soumise, ce qui rend les réactions photochimiques très sélectives. Dans la plupart des cas seul une partie de la molécule est concernée par l'absorption. Une réactivité photochimique peut être le résultat d'une interaction directe ou indirecte avec la radiation lumineuse absorbée.

### I.1.3. La photocatalyse hétérogène

En catalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase. En catalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur supporté par un solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits, [9]. Le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semiconducteur par un rayonnement. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface, [10]. Le photocatalyseur est un semi-conducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux.

Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal. La dégradation photochimique des substances chimiques organiques est fortement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs

hétérogènes. Les photocatalyseurs les plus communément rencontrés sont:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CeO}_2$ , [11]. D'autres catalyseurs tels que le  $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  ont été testés, ils ont la faculté d'absorber une fraction plus large dans le spectre solaire, [12], mais ces derniers ne sont pas stables et se dégradent pendant le processus photocatalytique, nous présentons dans le Tableau I.1 quelques caractéristiques des semiconducteurs les plus communément utilisés.

Le  $\text{TiO}_2$ , semi-conducteur, non toxique, peu coûteux, semble être le plus efficace et combine d'une part de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis du réactif et d'autre part une capacité d'absorption des photons, [13]. Il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des colorants, [14], ceci est un avantage important par rapport à la plupart des autres POA. L'une des limites au développement de ce système réside dans la séparation du catalyseur de la solution, engendrant une étape supplémentaire [15]. Les avantages de la photocatalyse ont permis le développement des applications dans des procédés de purification de l'eau et de l'air, le  $\text{TiO}_2$  est aussi utilisé dans la production de matériaux autonettoyants et/ou antibactérien: vitres, armatures de tunnels, dalles en céramique et à la prévention de la formation d'odeurs. Plusieurs études ont été effectuées pour étudier la photodégradation des colorants spécifiques de différentes catégories chimiques et sous différentes conditions opératoires, [16] [17]. Dans la littérature, on trouve plusieurs travaux qui donnent les mécanismes réactionnels et les identifications des intermédiaires formés lors de la photocatalyse de colorants azoïques, [18] [19] [20] [21] [22] [23]

**Tableau I.1:** Liste des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse [24]

Semi-conducteur	Bande de valence E°(V/ESH)	Bande de conductance E°(V/ESH)	Largeur de la bande interdite (eV)	Band gap longueur d'onde (nm)
TiO <sub>2</sub>	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO <sub>2</sub>	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO <sub>3</sub>	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	729
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	886
GaP	+1.3	-1.0	2.3	539

### I.2. Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>

Les oxydes de titane sont utilisés dans une grande variété d'applications technologiques pour lesquelles les propriétés de surface jouent un rôle important. L'oxyde de titane est utilisé dans la catalyse hétérogène, dans les cellules solaires pour la production de l'hydrogène et l'énergie électrique, mais aussi comme pigment blanc dans les peintures et les produits cosmétiques, comme un revêtement protecteur contre la corrosion, revêtement optique et il trouve une application dans les batteries à base de 'Li' et dans diverses autres applications, [25]. On trouve le dioxyde de titane sous trois formes cristallines principales distinctes: le rutile, l'anatase et la brookite et plus rarement la variété bronze (TiO<sub>2</sub>-B) (Tableau I.2). De plus, le TiO<sub>2</sub> existe sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale TiO<sub>2-x</sub>. Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques, la brookite n'est jamais employée du fait de sa rareté et ne présentant pas d'activité photocatalytique. Les structures des trois formes cristallines du TiO<sub>2</sub> sont présentées sur les Figures I.2, I.3 et I.4. Dans le rutile, les ions O<sub>2</sub><sup>-</sup> forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique

compact déformé. Dans les deux structures, les cations  $Ti^{4+}$  occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres  $TiO_6$  s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets, les cristaux de l'anatase et rutile ne diffèrent que par les distorsions et l'arrangement des octaèdres, [26]. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile, [27] et 1,93Å dans l'anatase, [28] [29]. La brookite, [30], possède un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes. La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire  $TiO_2$  dans les trois structures (Tableau I.2) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > brookite > anatase. L'anatase est la moins compacte des trois, [31].

**Tableau I.2:** Le dioxyde de titane [31]

Nom	Dioxyde de titane $TiO_2$		
Masse molaire g /mol	79,89		
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	quadratique	quadratique	Orthorhombique
a (Å)	4.5845	3.7642	9.184
b (Å)	/	/	5.447
c (Å)	2.9533	9.5146	5.145
Densité	4.27	3.89	4.12
Volume du $TiO_2$ massif	31	34.1	32.2

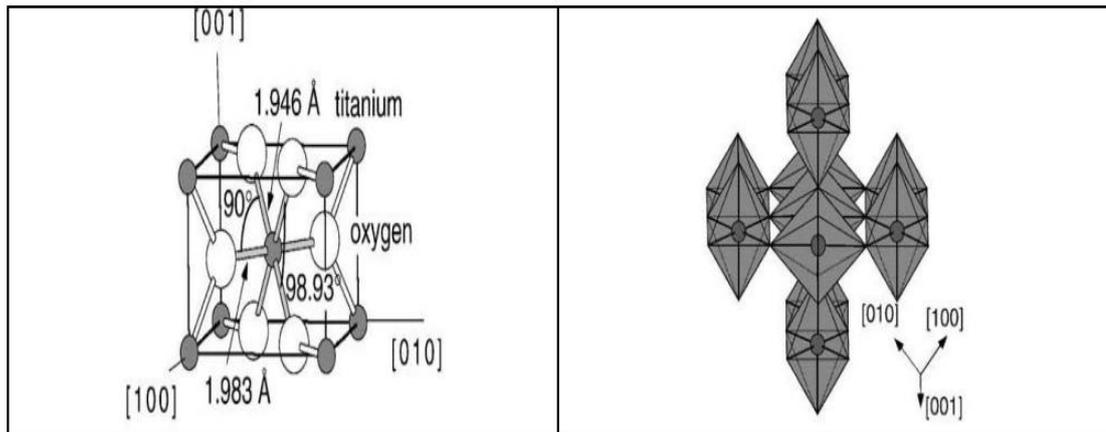
Thermodynamiquement, l'anatase et le rutile sont capables d'initier des réactions d'oxydation photocatalytique. Cependant, l'anatase a été identifié comme étant la variété la plus efficace des deux en photocatalyse, [32] [33]. Dans certains cas l'activité photocatalytique est presque comparable, voire même supérieure lors de l'oxydation du sucrose pour le rutile, [34]. Cette différence entre les deux variétés allotropiques sur l'efficacité photocatalytique peut être attribuée à différents paramètres tels que : la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, l'adsorption des polluants à dégrader, l'absorption des photons UV. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur  $TiO_2$  sous l'impact des photons.

La vitesse de recombinaison électron-trou ( $e^-$ ) ( $h^+$ ) est plus grande pour le rutile que pour l'anatase. La durée de vie du couple électron ( $e^-$ ) ( $h^+$ ) est plus élevée pour l'anatase. Cette recombinaison ralentit la photodégradation des polluants car elle limite la formation des espèces oxydantes,  $OH^\circ$ , nécessaires à la dégradation des polluants organiques adsorbés sur la surface du photocatalyseur. Une autre cause de la moindre efficacité du rutile est sa faible capacité à adsorber l'oxygène et le piégeage est par conséquent moins efficace, ce qui entraîne une faible activité catalytique, [35].

La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons dépend de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. La vitesse de diffusion des charges vers la surface du semi-conducteur est déterminante pour la formation des radicaux  $OH^\circ$  et donc pour la vitesse de dégradation du polluant. L'activité photocatalytique, vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison du  $TiO_2$  sont liées à plusieurs paramètres principaux, essentiellement structuraux: la composition allotropique, la cristallinité, la taille des cristallites, et le taux de dopage ionique. Ces différences de structure entraînent des caractéristiques particulières sur leur capacité à adsorber l'oxygène, [36]. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule, (processus d'adsorption/désorption ainsi que les réactions redox), [37].

### I.2.1. Le dioxyde de titane à forme rutile

C'est la forme la plus abondante, tire son nom de sa couleur rouge, la plus typique, bien que ce minéral puisse être également représenté par des couleurs jaunes ou noires, Figure I.2.

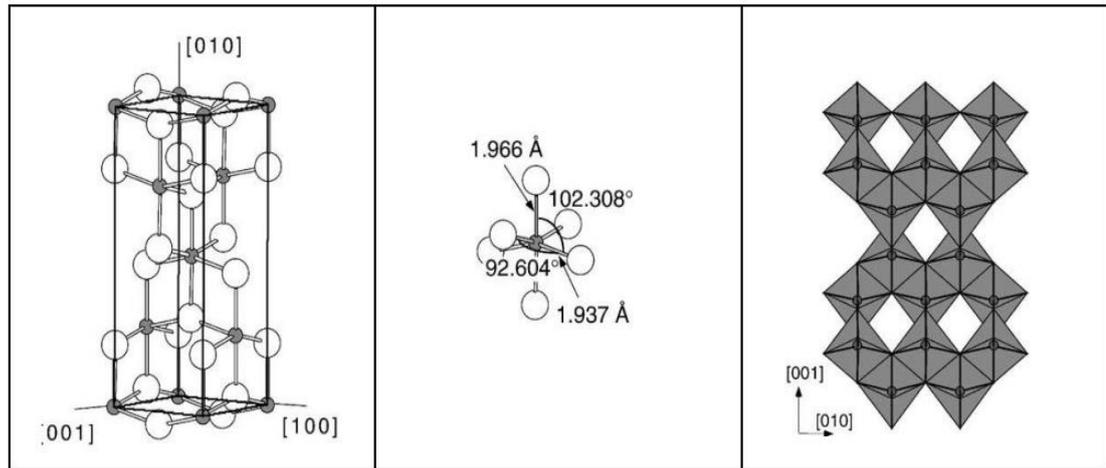


**Figure I.2:** Maille élémentaire du Rutile, [38]

Le rutile cristallise dans le réseau de Bravais quadratique. Le rayon ionique de l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  est de 74,5 pm (avec  $1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$ ), celui de l'ion  $\text{O}_2^-$  est de 126 pm, soit un rapport  $r^+/r^- = 0,591$ . Ce rapport favorise la structure suivante: les ions  $\text{O}_2^-$  s'organisent selon une structure hexagonale compacte, et les ions  $\text{Ti}^{4+}$  occupent un site octaédrique sur deux dans cette structure. Ceci cause naturellement une dilatation de la structure hexagonale compacte. Par duplication-translation du motif précédent, en alternant couche après couche le site octaédrique occupé, on obtient la structure quadratique des ions titane.

### I.3.2. Le dioxyde de titane à forme anatase

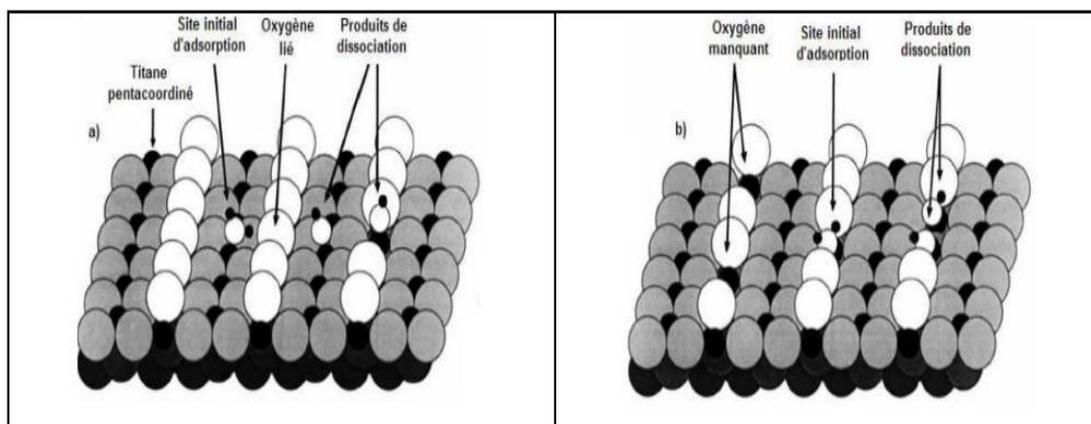
Montre une activité catalytique supérieure à celle du rutile, c'est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. Alors que le rutile se présente sous la forme de longs prismes, l'anatase se trouve sous la forme d'octaèdres. Au-delà de 700 °C, l'anatase se transforme en rutile. De tels effets de température seront utilisés par la suite pour obtenir les phases cristallines voulues. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile. Les octaèdres y ont été «déformés». La maille est représentée sur la Figure I.3.



**Figure I.3:** Maille élémentaire de l'anatase, [38]

### I.2.3. Effets relatifs à la surface

Concernant l'hydroxylation de la surface des oxydes en général et du  $\text{TiO}_2$  en particulier, lorsqu'ils sont dans une solution aqueuse, les molécules d'eau sont adsorbées, sous forme dissociées ou moléculaires, sur la surface du semi-conducteur, [39]. Les groupes hydroxyle peuvent jouer le rôle de sites d'adsorption pour les molécules qui ont tendance à former des liaisons hydrogène. Ces effets d'organisation semblent s'étendre sur plusieurs couches à partir de la surface, Figure I.4. Il faut donc prendre en considération la nécessité d'une diffusion dans la couche d'eau organisée adjacente à la surface du solide pour le transfert des molécules organiques du sein du liquide vers la surface du photocatalyseur. Bien que les radicaux  $\text{OH}^\circ$  soient formés sur la surface, ils pourraient, en solution aqueuse, se résorber et agir aux sein de la solution (première couches de la solution), [40] [41]. Les caractéristiques des phases anatase et rutile sont données dans le Tableau I.3.



**Figure I.4:** Adsorption de l'eau sur le photocatalyseur,[39]

Anatase	Rutile
Métastable thermodynamiquement*	Stable thermodynamiquement*
Faible énergie de surface (si nanocristallin)	Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Grande vitesse de nucléation	Transformation de l'anatase facile à $T > 600^{\circ}\text{C}$ et si anatase nanostructuré
Nano-structuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2$ eV	$E_g = 3,0$ eV
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

**Tableau I.3:** Caractéristique des phases anatase et rutile, [31]

### I.3. Les procédés d'élaboration de photocatalyseur

Depuis un demi-siècle environ, sont apparues des techniques nouvelles de refroidissement rapide, de chimie dite douce, techniques sol-gel par exemple, qui permettent d'accéder à des tailles de grains beaucoup plus faibles.

D'autres méthodes de production sous arc électrique, laser, plasma ou microondes ont permis d'accéder à des matériaux particuliers de très petite taille. Il a été ainsi possible d'obtenir des tailles de grain de dimensions de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme :

- les dislocations (propriétés mécaniques),
- les parois de Bloch (propriétés ferromagnétiques),
- les phénomènes qui n'interviennent qu'à l'échelle du nanomètre ou en dessous (effet tunnel, effets de « confinement » lorsque la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde des particules – électrons, photons – qui interviennent dans le phénomène étudié). Ces dimensions, selon les cas, varient entre quelques nanomètres à 100 nanomètres.

En parallèle de cette démarche de miniaturisation, dite "top-down", se développe une autre démarche, dite "bottom-up", qui consiste à construire de façon contrôlée à partir d'atomes et de molécules de nouveaux édifices et structures. Les procédés d'élaboration de ces matériaux constituent un champ d'investigation nouveau qui reste à développer. Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en 3 grandes catégories :

- élaboration par voie physique,
- élaboration par voie chimique,
- élaboration par méthode mécanique.

### I.4. Les techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques.

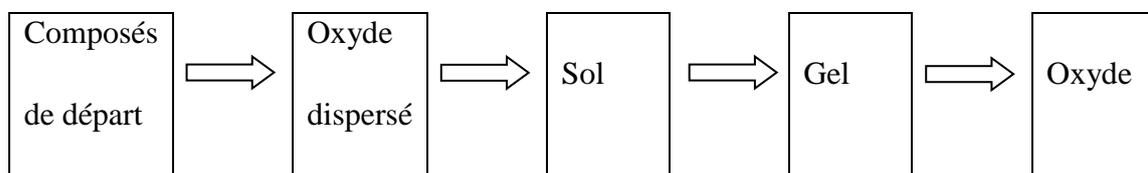
L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication.

Cette technique permet la production de pièces massives mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux.

Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, etc.

#### I.4.1.principe de synthèse

Le procédé sol gel est basé sur deux réactions fondamentales qui sont l'hydrolyse et la condensation. Un processus de polymérisation inorganique conduit a la formation d'un solide amorphe poreux, imprégné de solvant ayant servi à la synthèse. La partie solide est constituée d'enchainement M-O-M dans lesquels, l'élément M possède la valence n. la solution initiale (ou sol) est constituée d'alcoxydes de formule générale  $M(OR)_n$  en solution alcoolique, que l'on appelle précurseurs de M. les groupements alcoxy sont susceptibles d'être hydrolysés. L'hydrolyse entraine la substitution de groupements hydroxy (OH) aux groupements alcoxy, il peut ensuite y avoir condensation entre deux précurseurs hydrolysés.[42]



Les composés de départ sont traités chimiquement de façon à former une dispersion d'oxydes hydratés, ils forment un sol au contact de l'eau et d'un acide dilué.

L'évaporation de l'eau ou l'augmentation de la concentration en électrolytes provoque le passage du sol au gel, la transition sol gel étant dans ce cas réversible [43].

#### I.4.2.Définition de l'état de « sol »

Lorsque le verrier veut utiliser le procédé « gel » pour l'élaboration de matériaux vitreux, il est amené à s'interroger sur l'état colloïdal et sur la chimie colloïdale. C'est pourquoi avant d'aborder le sujet principal, il est nécessaire de présenter le domaine de la chimie des colloïdes en général. Il faut noter que certains auteurs désignent sous le même vocable « colloïdes » les solutions colloïdales et les gels. [44]

#### I.4.3.Définition de l'état de gel

Comme dans le cas des verres, aucune des définitions fournies dans la littérature n'est satisfaisante, car ce terme a été souvent utilisé pour qualifier des substances et des composés très différents tels que les gels pharmaceutiques et les gels de silice.

La difficulté pour définir ce concept provient des natures et des méthodes d'obtention très variées des gels mais aussi du fait que ces composés sont des milieux biphasés et qu'en tant que tels ils peuvent avoir les propriétés de l'une ou de l'autre phase.[44]

D'après Marc Henry [45] l'état gel a un domaine de stabilité restreint, c'est une forme particulière de l'état colloïdale. Graham [46] utilise le terme de gel pour décrire toute matière coagulée.

Pour Iler [47] c'est un réseau tridimensionnel rigide et cohérent de particules colloïdales. Mathieu [48] les considère comme des systèmes colloïdaux qui en dépit d'une teneur importante en liquide ont quelques propriétés des solides : forme définie, rigidité, élasticité.

Livage [49] définit un gel comme une structure rigide emprisonnant une grande quantité de solvant. De telles structures sont formées préférentiellement par des particules de forme longue ou plate qui peuvent être liées en croix ou enchevêtrées les unes aux autres, de telle façon qu'un réseau continu à trois dimensions se forme.

Pour former le gel à partir du sol, il faut créer une structure tridimensionnelle qui emprisonnera le solvant de telle façon, que macroscopiquement le milieu semble monophasé.

#### I.4.4. Les avantages des techniques sol-gel

Cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules. Ce procédé est réalisé à des températures plus basses que pour les autres procédés.

#### I.4.5. Les inconvénients des techniques sol-gel

- coût élevé des matériaux de base,
- faible rendement et produits de faible densité,
- résidus de carbone et autres composés, certains composés organiques étant dangereux pour la santé.

### I.5. Ultrason et sonochimie

#### I.5.1. Les ultrasons

Les premières applications chimiques des ultrasons sont apparues il y a une cinquantaine d'années dans la mise en œuvre de procédés de traitement de surfaces et la chimie des polymères. L'utilisation des ultrasons en chimie, dénommée sonochimie, a connu un essor dans les années 1980 de par leur emploi en synthèse organique. Longtemps réservés au domaine de la métallurgie pour le traitement des surfaces, les ultrasons trouvent aujourd'hui des applications toujours plus nombreuses en synthèse chimique (organique, organométallique, minérale,..), en chimie des polymères (dégradation, initiation, copolymérisation,..), ou en catalyse [50] [51]. De nombreuses études ont été

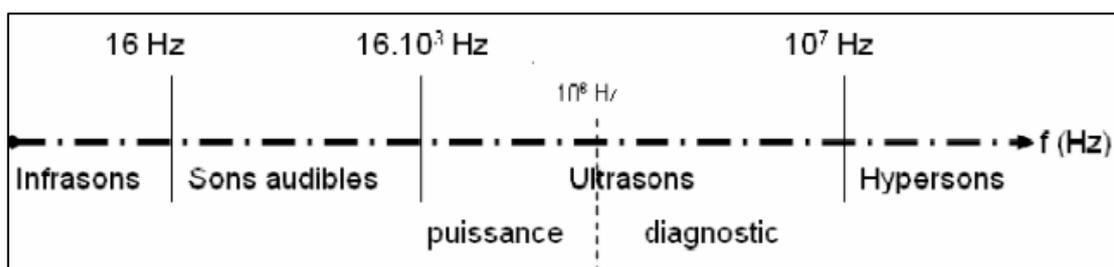
réalisées sur la dégradation ou la destruction de composés organiques [52] [53] étude des phénomènes acoustiques [54], étude de la sonoluminescence [55].

Le passage de l'échelle de laboratoire à l'application industrielle entraîne une augmentation importante de la taille des réacteurs. Pour le moment très peu d'études ont été effectuées pour que l'on puisse concevoir des réacteurs efficaces les équipes de recherche et les fabricants de matériels ultrasonore doivent par conséquent collaborer étroitement pour que le traitement des eaux puisse concurrencer les autres techniques de dépollutions en terme de coût [56]

### I.5.2.Aspect théorique

Les ultrasons sont des ondes acoustiques (mécaniques) sinusoïdales dont la fréquence se situe entre 16 KHz et 10 MHz, c'est à dire entre le domaine des sons audibles (16 Hz-16 KHz) et des hypersons (> 10 MHz). (Schéma II-1)

Il est à noter que les infrasons et les ultrasons sont communément utilisés par les animaux pour communiquer ou pour se diriger. Les deux exemples les plus connus sont les éléphants qui utilisent les infrasons pour communiquer sur de longues distances (parfois > 1 Km) et les chauves-souris qui se servent des ultrasons comme sonar pour se diriger.



**Figure I.5:** domaines des ultrasons

L'étude des effets chimiques induits par des ultrasons (sonochimie) a commencé en 1927 avec les travaux de Richards et Loomis. Mais il a fallu attendre la fin des années 1970 et le développement des transducteurs piézo-électriques, pour que se développent réellement les recherches en sonochimie [57].

Les phénomènes ultrasonores à l'origine des réactions chimiques induites commencent à être cernés mais la connaissance des événements qui les composent est encore incomplète.

La transformation d'une énergie acoustique en énergie "chimique" est contrôlée par de nombreux paramètres. Au centre de cette transformation se trouve le phénomène de cavitation ultrasonore.

### I.5.3 Les ultrasons et leurs applications

Les ultrasons sont des ondes mécaniques de fréquences inaudibles par l'oreille humaine (fréquence  $\geq 15$  KHz), Que l'on peut classer en deux catégories :

- Les ultrasons de faibles puissances (1 à 100 MHz pour une puissance inférieure à  $1 \text{ W/cm}^2$ ) utilisées pour le contrôle non destructif, la télémétrie.
- Les ultrasons de fortes puissances (15 kHz à 1 MHz pour une puissance supérieure à  $1 \text{ W/cm}^2$ ).

Les ultrasons de fortes puissances modifient le milieu dans lequel ils se propagent. Les modifications sont de type mécanique, chimique et thermique. Le tableau (2-3) donne quelques utilisations des ultrasons de puissance.

**Tableau I.4 : Applications des ultrasons de forte de puissance**

---

Applications industrielles des ultrasons de puissance

---

<p style="text-align: center;"><b><u>Milieux liquides</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Nettoyage, dégraissage, décontamination</li><li>• Dégazage</li><li>• Extraction</li><li>• Dispersions de particules</li><li>• Fabrication d'émulsion</li><li>• Détartrage</li><li>• Agitation</li><li>• Décolmatage</li><li>• Productions d'aérosols</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Traitement : usinage abrasif, perçage, polissage</li><li>• Soudage : soudage thermoplastique, insertion, soudage de film en continu, soudage métallique</li><li>• Découpage : découpe textile, tranchage de produits alimentaires</li></ul>
	<p style="text-align: center;"><b><u>Milieux pulvérisant</u></b></p>
	<ul style="list-style-type: none"><li>• Tamisage</li><li>• Compactage</li><li>• Dispersion de poudre</li><li>• Production d'aérosols</li></ul>
	<p style="text-align: center;"><b><u>Divers.</u></b></p>
<p style="text-align: center;"><b><u>Milieux solides</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Fromage : assistance à l'extrusion</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Démoussage</li><li>• Séchage</li><li>• Dépoussiérage</li></ul>

---

Dans les milieux liquides, les ultrasons de forte puissance génèrent le phénomène de cavitation acoustique qui est la base de la plupart des applications industrielles [58].

#### I.5.4.La cavitation acoustique.

La cavitation correspond à la formation de cavité dans un liquide où la pression hydrostatique  $P_{hyd}$  produite par les ondes ultrasonores développe des pressions acoustiques  $P_{ac}$  assez grandes pour que la différence  $P_{hyd} - P_{ac}$  s'abaisse jusqu'à la valeur de la pression de vapeur saturante. [59]

Souvent, le liquide impliqué contient des impuretés qui abaissent la limite de la pression de vapeur saturante du liquide.[60]. Les cavités sont produites par des actions chimiques, thermiques ou mécaniques

#### I.5.5. Paramètres influençant les réactions sonochimiques

Les effets chimiques des ultrasons sont étroitement liés au phénomène de cavitation. Les paramètres influençant l'intensité et la nature de la cavitation conditionnent la nature des réactions sonochimiques.

La viscosité du liquide s'oppose à la formation de bulles, provoque une atténuation des ondes ultrasonores et limite la cavitation. Une faible tension superficielle du liquide permet d'obtenir le phénomène de cavitation pour des seuils d'intensités peu élevés, tandis qu'une forte pression de vapeur du liquide implique une vaporisation importante lors de la phase de dépression, la condensation lors de la phase de compression amortit l'implosion et les énergies mises en jeu sont limitées. Une valeur faible de pression de vapeur permet d'obtenir une intensité de cavitation élevée.

#### I.5.6. L'intensité acoustique

L'activité sonochimique dépend de la puissance ultrasonore ou plus précisément de l'intensité acoustique qui lui est directement liée. L'augmentation de l'intensité acoustique favorise les effets sonochimiques.

#### I.5.7. Caractérisation du système générateur d'ultrasons

Deux paramètres sont généralement utilisés pour caractériser les systèmes ultrasonores : la puissance électrique et la production de peroxyde d'hydrogène. On quantifie ainsi un paramètre physique (l'énergie transmise au milieu) et un paramètre chimique (la production de radicaux hydroxyles).

### I.5.7.1. La puissance ultrasonore

Les ultrasons transforment l'énergie électrique en énergie mécanique : l'énergie ultrasonore. L'efficacité de la transformation énergétique dépend de l'équipement lui-même mais aussi de la température ambiante (réactionnelle), de la pression statique  $P_{\text{statique}}$ , de l'amplitude, de la nature du milieu (viscosité, tension de surface, concentration en particule solide en suspension)...[61].

La quantité d'énergie acoustique délivrée dans le milieu liquide ne peut pas être mesurée seulement par la quantité d'énergie électrique dépensée pour produire les vibrations acoustiques, car une partie de cette énergie peut être absorbée par effet joule dans le transducteur. L'énergie ultrasonore transférée au liquide est convertie en chaleur, la puissance transférée peut être mesurée calorifiquement.

La puissance calorimétrique est mesurée par enregistrement de l'augmentation de la température du liquide en fonction du temps [61] :

$$P_{\text{calorimétrique}} = (dT/ dt).C_P .m \quad (2-1)$$

Avec

- $P_{\text{calorimétrique}}$  = puissance ultrasonore estimée calorimétriquement.
- $(dT/ dt)$  = pente à l'origine de la courbe  $T=f(\text{temps})$
- $C_P$  = capacité calorifique du solvant (en  $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
- $m$  = masse de solvant utilisée (en Kg)
- $T$  = température (en K)
- $t$  = temps (en s)

pour un système idéal, le réacteur doit être isolé pour prévenir tout transfert de chaleur dans l'environnement. Mais il a été montré qu'un système adiabatique n'est pas nécessaire pour mesurer la puissance calorimétrique.

La calorimétrie n'est pas la meilleure méthode pour estimer l'énergie ultrasonore mais la plus utilisée car la plus simple à mettre en œuvre [62].

### I.5.7.2. La sonochimie

A partir des différents effets des ultrasons sur les réactions chimiques, une classification des réactions sono chimiques a été faite. Cette distinction a été faite par Luche et al. [63] [64] et fut depuis largement reprise (par exemple : cités par Mason [65], Ratoarinoro [66], Contamine [67] ...). L'auteur distingue :

- La vraie sonochimie : les ultrasons, par leur possibilité à produire des espèces réactives intermédiaires, accélèrent ou changent le mécanisme de la réaction, pour obtenir des produits différents de ceux obtenus dans des réactions classiques. En général les réactions impliquant un mécanisme ionique sont défavorisées par rapport à d'autres faisant intervenir un mécanisme monoélectronique ou radicalaire.
- La fausse sonochimie : les ultrasons par leurs effets sur le transfert de matière peuvent accélérer un grand nombre de réactions comme les réactions polyphasiques. Cela concerne les effets mécaniques de la sonication.

La vraie sonochimie découle des effets de la cavitation homogène, tandis que la fausse principalement de la cavitation hétérogène. Cependant les deux sonochimies peuvent coexister. D'une manière évidente, la vraie sonochimie est le domaine de prédilection de la chimie de synthèse, quant à la fausse c'est celui du génie des procédés. Il existe de nombreux exemples de réactions sonochimiques dans la littérature et de nombreux livres donnent un aperçu général de la sonochimie [65]

### I.5.7.3. Protocole expérimental de la mesure calorimétrique

Les mesures de puissances ultrasonores s'effectuent sans le fonctionnement du système de réfrigération. La puissance calorimétrique est calculée à partir de l'enregistrement de l'augmentation de la température au sein du volume réactionnel (volume d'eau déionisée correspondant au volume des dégradations). L'évolution de la température n'est enregistrée que pendant le laps de temps où les échanges de chaleur avec l'extérieur sont négligeables et où  $T = f(\text{temps})$  est linéaire, c'est à dire pendant les premières minutes d'irradiation ultrasonore (expérimentalement 3 minutes).

### I.5.8.Ultrasons appliqués à la dépollution de l'eau

La sonolyse de l'eau engendre la formation de radicaux très actifs. Ces radicaux sont capables d'oxyder les polluants organiques. Les composés hydrophiles sont notamment oxydés par les radicaux hydroxyles pour donner des espèces plus facilement biodégradables. Les composés plus hydrophobes peuvent entrer dans les bulles de cavitations et subir, en plus des attaques radicalaires, des dégradations de pyrolyse à haute température. C'est le cas par exemple des hydrocarbures chlorés aliphatiques [68].

Avec la recherche de nouvelles techniques de traitements d'effluents aqueux, de nombreuses études prometteuses sur le comportement de molécules polluantes organiques en présence d'ultrasons ont été effectuées ces dernières années, cependant les conditions opératoires sont très différentes d'une étude à l'autre, et parfois certaines données sont manquantes (en particulier la puissance acoustique) aussi il est très difficile de faire une étude comparative entre les diverses dégradations.

De plus le passage de l'échelle du laboratoire à l'application industrielle entraîne une augmentation importante de la taille des réacteurs. Pour le moment très peu d'études ont été effectuées pour que l'on puisse concevoir des réacteurs efficaces [57]. Les chercheurs et les fabricants de matériels ultrasonores doivent par conséquent collaborer étroitement pour que le traitement des eaux puisse concurrencer les autres techniques de dépollutions en termes de coût.

Cependant l'emploi des ultrasons pour la dépollution des eaux présente de nombreux atouts :

- absence d'additifs chimiques et la formation de radicaux réactifs à partir de l'eau.
- Possibilité de traiter des eaux opaques.
- Possibilité de concentrer les polluants hydrophobes dans la bulle de cavitation, ce qui permet de traiter des solutions très faiblement chargées.

### I.5.9. Dépollution des eaux par emploi simultané photocatalyse / ultrason

La photocatalyse hétérogène et la cavitation ultrasonore peuvent dégrader les polluants organiques en milieu aqueux par les radicaux hydroxyles. Ce point commun entre les deux AOP peut conduire à des similarités dans la distribution des produits intermédiaires de dégradation, ainsi la dégradation des monochlorophénols donne les mêmes produits hydroxylés par ultrason et photocatalyse sur TiO<sub>2</sub> [58].

## I.6.les colorants

### I.6.1.Généralités

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique (azoïques, anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc...) ou selon leur domaine d'application. Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents) et aux attaques microbiennes, [69], les caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [37].

### I.6.2 Origine de la couleur

C'est en 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore (je porte la couleur). Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se

colorait. Il devient donc un chromogène; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. Le Tableau I.5 répertorie quelques chromophores. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente) alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH<sub>2</sub>) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome (Tableau I.5).

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
N = N : groupe azoïque	NH <sub>2</sub> : Amino
N = O : groupe nitroso	NHCH <sub>3</sub> : Methylamino
C = O : groupe cétonique ou carbonyle	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : Demethylamino
C=C : groupe vinyl	OH: Hydroxyle
C = S : groupe thio carbonyle	OR: Alkoxyl
C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

**Tableau I.5:** Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [69]

Cette liste a été complétée par d'autres éléments qui sont capables de donner de la couleur à une molécule. Les chromophores sont donc des groupes aromatiques (systèmes  $\pi$ ), conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition,[70]. La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau I.6, [39].

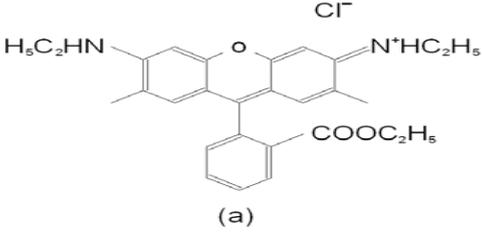
$\lambda$ longueur d'onde absorbée (Å )	Couleur observé (transmise)
4000 (violet)	Jaune-verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu-vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune-vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900 (orange)	Bleu
6400 (rouge)	bleu-vert
7300 (pourpre)	vert

**Tableau I.6:** Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise, [39].

### I.6.3. La rhodamine 6G

La rhodamine 6G est un composé organique colorant, une teinture. Elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Les colorants rhodamines sont fluorescents et sont ainsi facilement et à peu de frais détectables par des instruments appelés fluoromètres. Les colorants rhodamines sont utilisés abondamment dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cryométrie en flux, la spectroscopie, l'ELISA.

La rhodamine 6G est aussi utilisée dans les lasers à colorants et est pompée par la seconde harmonique (à 532 nm) d'un laser Nd-YAG ou d'un laser azote (en). Ce colorant a une haute photostabilité remarquable, un rendement quantique très élevé (0.95), un coût peu élevé et sa gamme laser est proche de son maximum d'absorption (~530 nm). La gamme laser de ce colorant est de 555 à 585 nm avec un maximum à 551 nm. [71]

<b>Formule brute</b>	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Cl
<b>Nom</b>	Ester méthylique de la rhodamine
<b>Synonymes</b>	Rhodamine 590, R6G, Rh6G, C.I. Rouge 81 de Colorant, C.I. Rouge 169 de Colorant, C.I. 45160 et Jaune de base de Rhodamine.
<b>Apparence</b>	Poudre cristalline de brun à noir avec des nuances pourpre rouge foncé
<b>Masse molaire (gmol<sup>-1</sup>)</b>	479,02
<b>Solubilité</b>	20g L <sup>-1</sup> dans l'eau à 25 °C
<b>λ<sub>max</sub>(nm)</b>	526
<b>Structure chimique</b>	 <p style="text-align: center;">(a)</p>

**Tableau I.7 :** Caractéristiques de colorante rhodamine

## Chapitre II

### Méthode et matérielles

#### II.1.étude de l'amplitude de travail

L'activité ultrasonore peut être mesurée par divers méthodes (physiques ou chimiques), nous avons choisi de nous référer à la méthode calorimétrique décrite par Mason et al [69]. Elle consiste en la mesure de l'échauffement global de la solution pour déterminer l'énergie dissipée dans le milieu réactionnel et estimer la puissance acoustique globale reçue. Cette méthode facile à mettre en œuvre.

Cette méthode consiste à prendre un volume d'eau (égal à 200ml) le mettre dans le réacteur à ultrasons. Un thermocouple plongé dans la solution est relié à un enregistreur qui trace l'évolution de la température en fonction du temps. On soumet des solutions à l'irradiation ultrasonore on changeant l'amplitude de travail. On suit l'évolution de la température pour avoir la différence de température pendant trois minutes et calculer par la suite la quantité de chaleur diffusée dans l' eau en utilisant le principe zéro de la thermodynamique (équation 2-1)

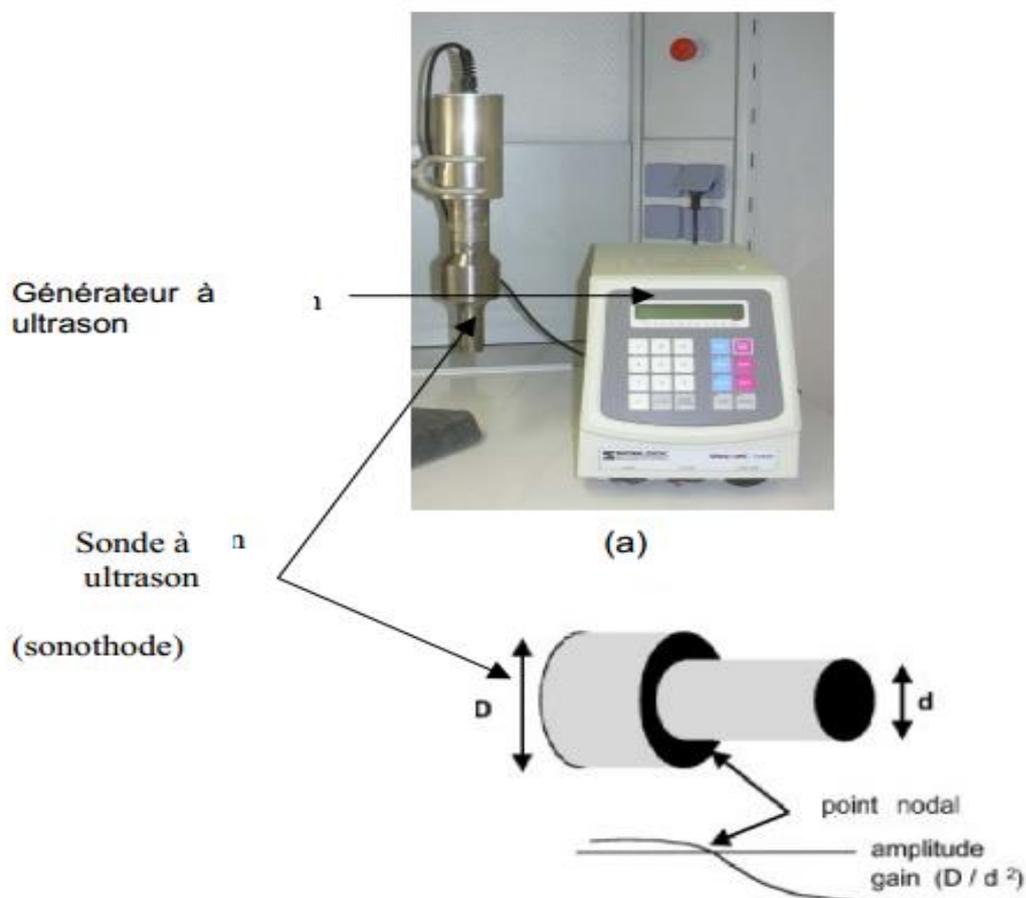
$$Q = mc\Delta T \quad (2-1)$$

Où :

Q : quantité de chaleur produite lors de la sonication (joule)

m : masse d' eau (Kg)

c : capacité calorifique de l' eau (joule/Kg.K)



**Figure II.1:** (a) montage ultrasonore et (b) sonde 20 kHz

## II.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène

On fait passer 200 ml de l'eau distillé à l'irradiation ultrasonore, chaque 8 min on prend 3 ml de cette solution, on lui ajoute 0.3 ml de solution KI(0.1N) et 0.03 ml de Molybdate( $10^{-3}$  M), puis on mesure l'absorbance de ces solutions

## II.3.Dosage au KI

On prépare une solution de KI(0.1N) , chaque fois on prendre 200 ml de cette solution et on les passer à l'irradiation ultrasonore et on changent la duré de traitement, puis on mesure l' absorbance de chaque solution irradié .

## II.4. préparation de catalyseur

On procède à la préparation du polymère par la méthode appelée (méthode sol-gel) basée sur la préparation d'une solution colloïdale de titane à partir du tétra-isopropoxyde de titane  $[\text{TiO}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]$ .

### II.4.1.préparation de sol-gel

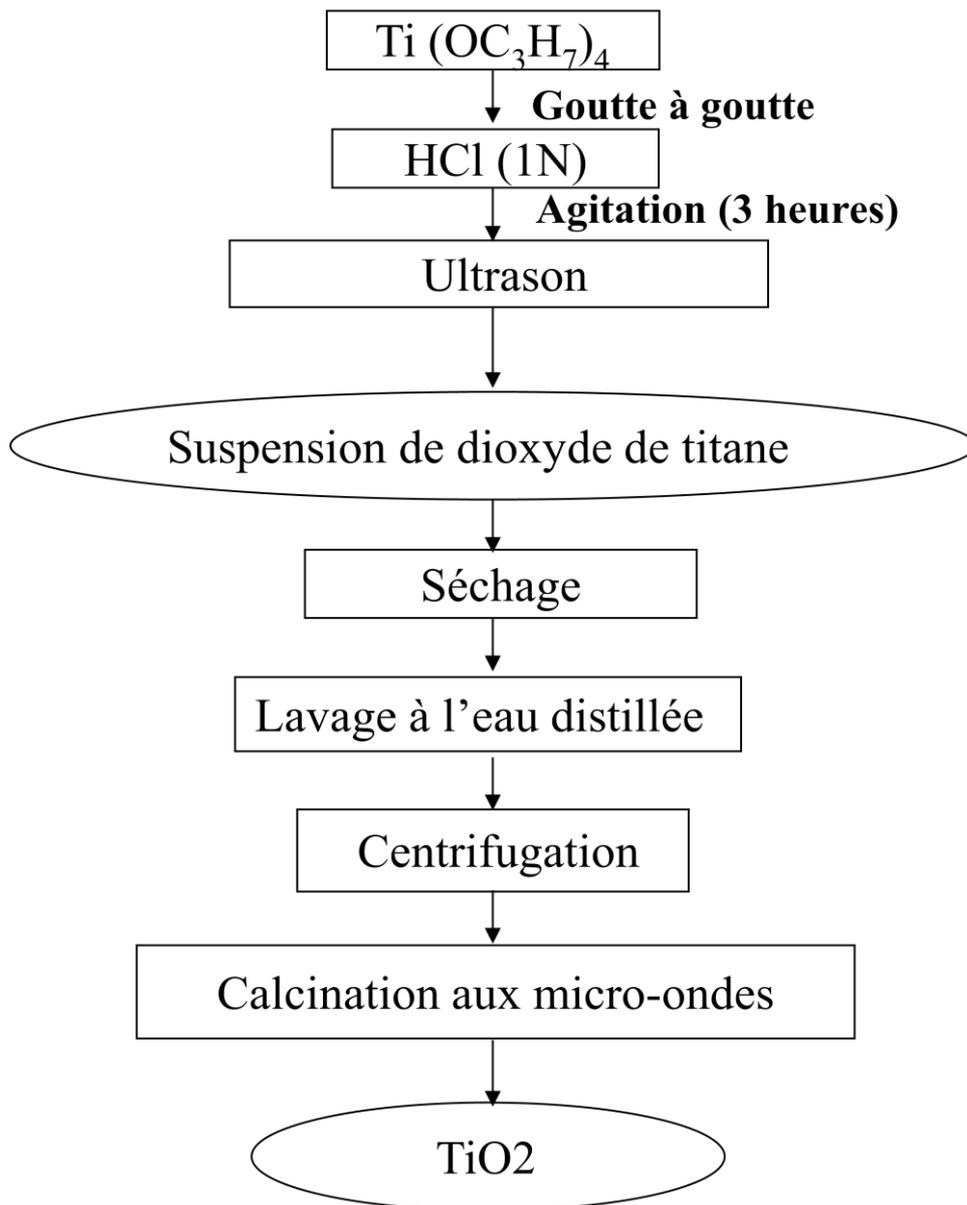
Préparation d'une solution de HCl (1M) à partir de la solution mère de 37% massique.

- On prend 270 ml de cette solution qu'on met sous agitation vigoureuse.
- On met 15 ml d'isopropoxyde de titane dans une burette propre et sèche.

On additionne la solution d'isopropoxyde goutte à goutte à celle de HCl avec le débit le plus faible possible. On laisse la solution obtenue sous agitation pendant 3 h. On divise la solution obtenue en 4 parties, la première sera laissée reposer pendant une nuit, les trois autres échantillons on les passe sous ultrason pendant 5,10,15 et 30 minutes

### II.4.2 séchage de catalyseur

Les quatre échantillons ont été passés à l'étuve pour l'évaporation de l'eau et le séchage de ce catalyseur a une température de 80 °C pendant 12h, le catalyseur récupéré est rincé à l'eau puis centrifugé pour récupérer pour la calcination au un micro-onde pendant 15 minutes.[ ]

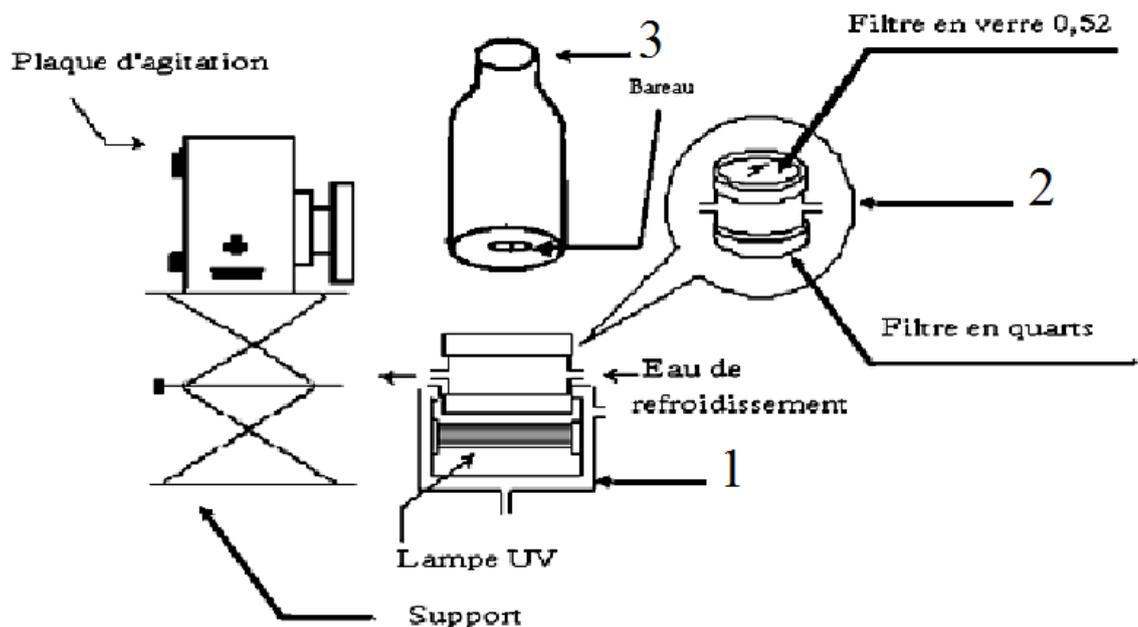


### II.5.étude de photo dégradation de rhodamine

On a préparé une solution coloré de rhodamine (20mg /l) le pH de cette solution est neutre, à partir de cette solution on prépare deux autres solution, une est ajustée à un pH=3 par le HCl, et l'autre est ajustée à un pH=10 par le NaOH, pour faire les essais avec trois différents pH (3,7 et10).

Dans un bécher on met 50 ml de la solution de rhodamine à 20 mg/l, on ajoute à cette solution 0.025g de catalyseur préparé, on laisse sous agitation pendant 30 minute pour que le colorant s'adsorbe sur les particules du catalyseur.

Après 30 minutes d'agitation on fait subir à cette solution la réaction de photodégradation dans un photo-réacteur approprié qui est schématisé ci-dessous (fig. II-2)



**Figure II.2: Schéma du photo-réacteur**

Où :

- 1- une boîte d'acier à double enveloppe contenant la lampe UV (lampe à mercure à haute pression, de marque Philips HPK de puissance 125 W, l'énergie théorique de la lampe est de  $47 \text{ Wm}^{-2}$ ). A l'intérieur de l'enveloppe circule de l'eau froide.
- 2- une cellule cylindrique située au-dessus de la boîte d'acier, dotée de paroi en inox d'une hauteur de 3 cm. Les bases inférieures et supérieures de celle-ci sont des filtres en quartz et en verre respectivement. Le rôle du filtre en quartz est d'éliminer les irradiations dont la longueur d'ondes dépasse les 340 nm. Ceci permet d'obtenir des conditions similaires à celles apportées par un rayonnement solaire. Et à l'intérieur circule de l'eau froide pour éviter l'échauffement du milieu réactionnel.

3- le photo-réacteur de forme cylindrique conçu en pyrex d'une capacité de 100 ml et avec un diamètre interne de 4 cm ouvert à l'air libre, on le place verticalement à une distance de 3 cm de la boîte d'acier.

La réaction de photo-dégradation à été fait pendant une heure à la température ambiante, chaque 10 minute on prend un prélèvement de 3 ml et on le passe au spectromètre UV-Visible fixé à une longueur d'onde d'absorption maximale de 526 nm.

## Chapitre III discussions des résultats

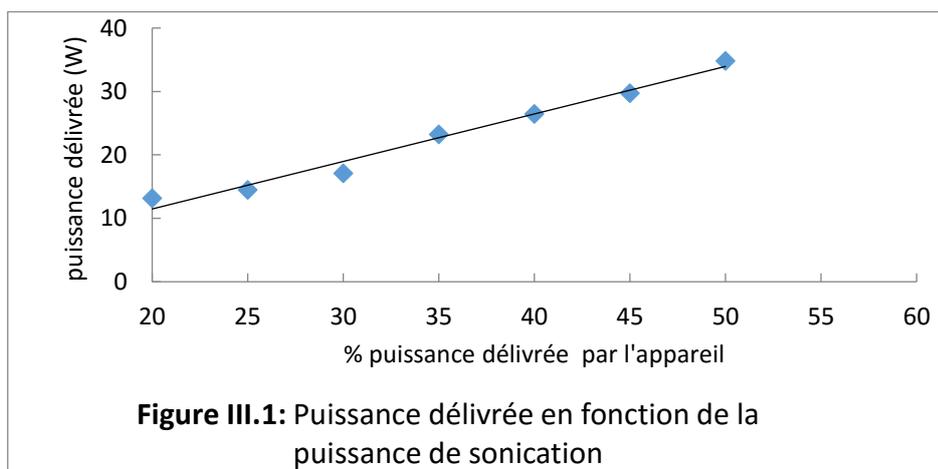
### III.1- étude de l'amplitude de travail

L'évolution de la température en fonction de l'amplitude de travail a été enregistrée pour calculer la puissance thermique reçue après chaque essai de sonication. La puissance thermique est déterminée par la relation (3-33) :

$$P_{\text{thermique}} = mC_p \left( \frac{dT}{dt} \right)$$

- $P_{\text{thermique}}$  : puissance thermique (W)
- $C_p$  : capacité calorifique de l'eau (JKg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)
- $m$  : masse d'eau (Kg)

La figure (III.1) illustre l'évolution de la puissance thermique en fonction de l'amplitude fournie par le générateur à ultrasons à basse fréquence (20 kHz). Dans ce cas un volume de 200 ml d'eau est soumis à l'action d'onde ultrasonore pendant trois minutes. L'opération est répétée en faisant varier l'amplitude fournie par le générateur.



sur la base des performances du matériel sur lequel nous avons travaillé, toutes les expériences ont été menées à 20 W calorimétrique qui correspond à une amplitude du générateur ultrason à 32%. Cette faible amplitude est choisie afin de ne pas dégrader les molécules présentes en solution, sachant que la sonodégradation débute à partir de 30 W calorimétrique [57].

### III.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène

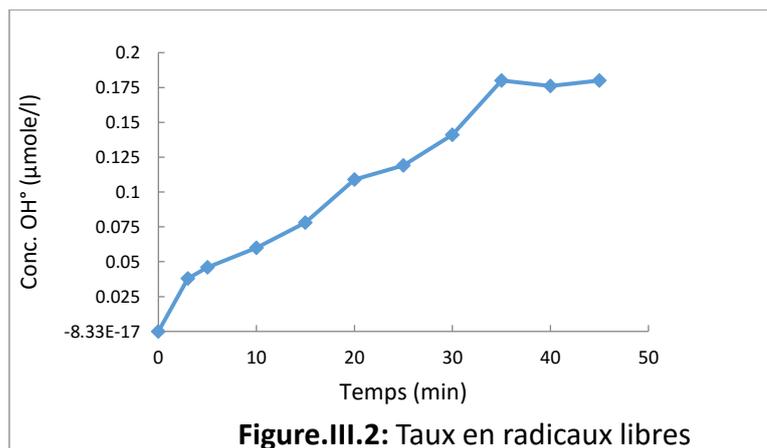
Le dosage du peroxyde d'hydrogène permet d'estimer la concentration des radicaux libres OH° générés lors de la sonication par dégradation de l'eau et de l'oxygène. La méthode est basée sur la formation des ions iodures par réactions dans la cellule de mesure du peroxyde d'hydrogène avec l'iodure de potassium en présence d'heptamolybdate de potassium comme catalyseur. La mesure se fait au spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde de 352 nm. La concentration d'eau oxygénée est calculée selon l'équation :

$$\begin{aligned}C_{H_2O_2} &= DO * (V_{sol} + V_{KI} + V_{Molybdate}) / 26400 * V_{sol} \\ &= DO * 1,22 / 26400 * 1\end{aligned}$$

Le volume de la cellule étant égal à 3 ml

On utilisera le mode de mesure du spectrophotomètre en « time course » avec un temps de réaction de 5 à 6 mn afin que la réaction entre les réactifs soit complète [72]. Les résultats sont représentés dans le graphe III-2.

Nous remarquons que la concentration optimale en radicaux OH° ne dépasse pas 0.2 µmole/l, cette quantité reste négligeable et n'affecte pas notre système.



### III.3- Dosage au KI

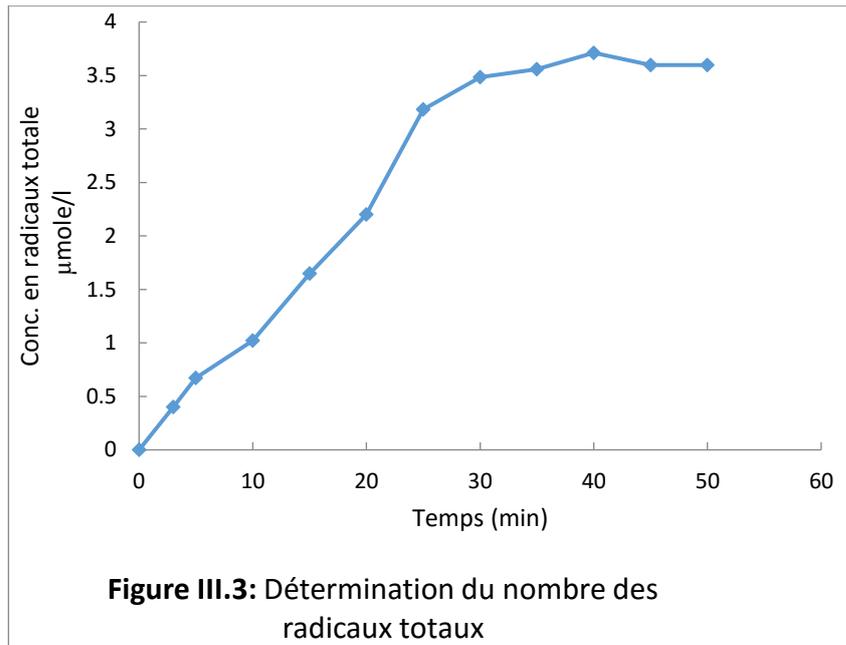
le dosage de KI permet de déterminer la concentration de tous les radicaux issus des différents éléments présents dans la solution (eau, oxygène dissout, azote dissout, impureté telle que nitrate). On prend 200 ml d'une solution 0.1 M en KI. La solution est irradiée. Les radicaux formés vont oxyder le KI pour former I<sup>3-</sup> celui-ci est dosé à la longueur d'onde de 352 nm [72]. la concentration en radicaux OH° est calculée à l'aide de la relation de Beerlambert

$$C = A/\epsilon.l$$

A: absorbance de la solution

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire (26400 pour I<sup>3-</sup>)

l : chemin optique de la cellule (1 cm)

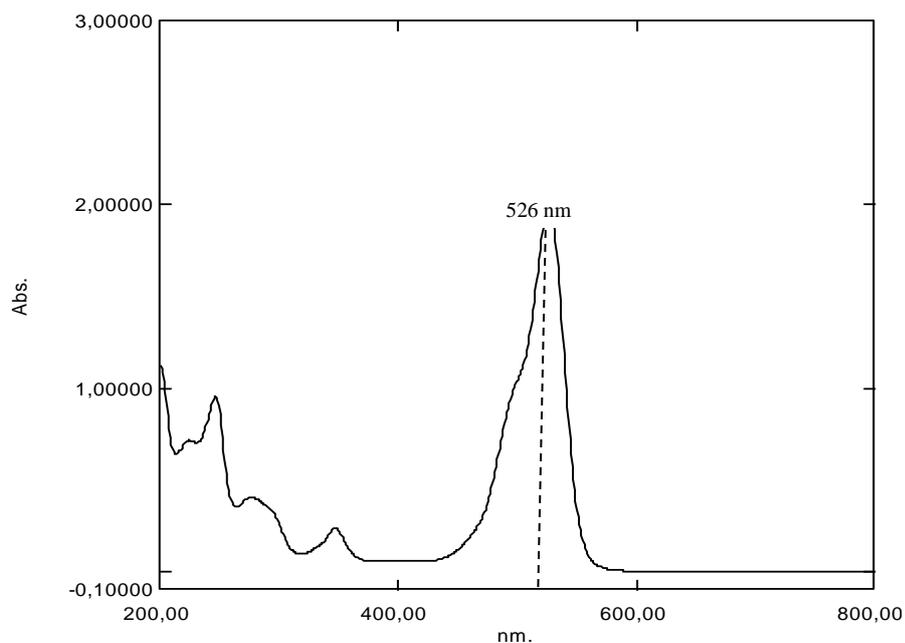


Nous constatons que la quantité en radicaux libres totaux croît avec le temps jusqu'à un temps de 35 mn, puis elle reste constant au-delà de ce temps ceci est due à l'obtention, à cet instant, de l'égalité des vitesses d'apparition et de disparition des radicaux libres. La valeur maximale de cette concentration est de 3.5  $\mu\text{mole/l}$ , elle est très inférieure à la valeur nominale de dégradation des produits par les ultrasons basse fréquence.

#### III.4.étude de la photo dégradation de rhodamine

##### III.4.1. Spectre d'absorption du colorant

La figure (III.4) représente le balayage du colorant rhodamine 6G à une concentration de 20  $\text{mg.L}^{-1}$  par un spectromètre UV-Visible.

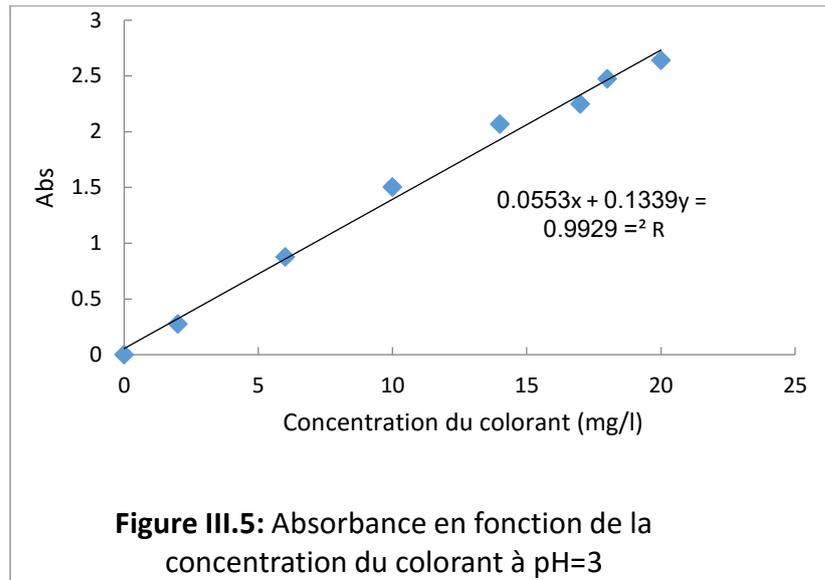


**Figure III.4:** Spectre d'absorption du colorant Rhodamine 6G

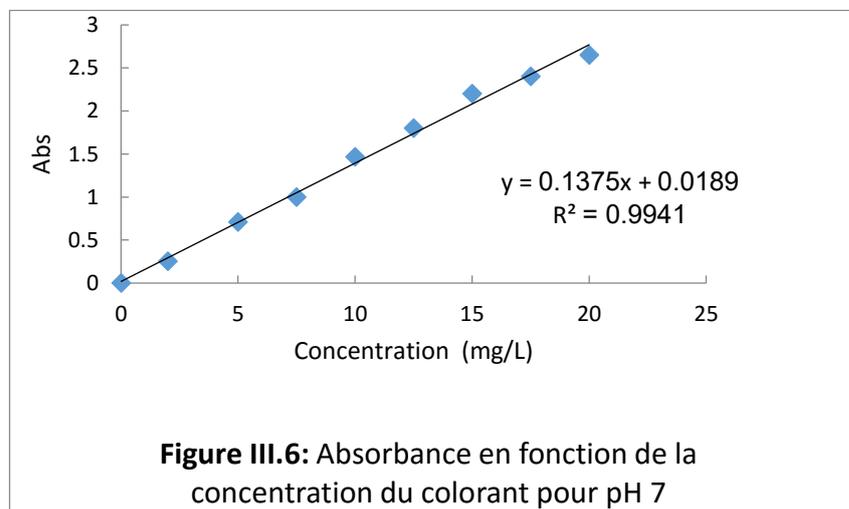
Le balayage du colorant rhodamine 6G à une concentration de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  nous a permis de fixer sa longueur d'onde maximale d'adsorption à 526 nm pour toutes les analyses du spectromètre UV-Visible qui sont faites pour l'étude de la photodégradation.

#### III.4.2. Courbe d'étalonnage du colorant rhodamine 6G

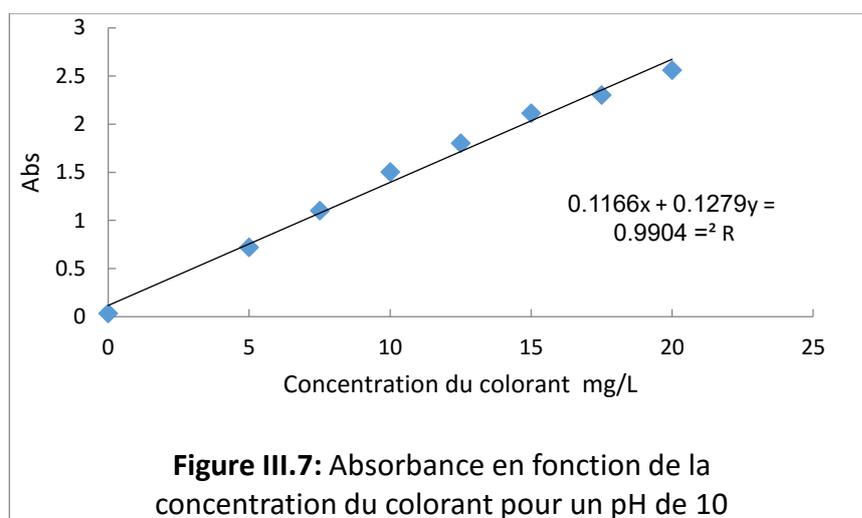
Afin de trouver la relation entre la concentration de la solution de colorant rhodamine 6G et la mesure de l'adsorption du spectromètre UV-Visible on prépare plusieurs solution à concentration connue pour différent pH (3,7 et 10) pour tracer les courbes d'étalonnage ( $\text{Abs} = f(C)$ ) représentées par les figures (III.5) (III.6) (III.7).



la courbe tracée pour un pH =3 a donné la relation  $Abs = 0.133 C + 0.055$  avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.992$ .



La courbe tracée pour un pH =7 à donné la relation  $Abs = 0.137 C + 0.018$  avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.994$ .



la courbe tracée pour un pH =10 à donner la relation **Abs = 0.127 C + 0.116** avec un coefficient de corrélation  **$R^2 = 0,990$** .

### III.4.3.La photolyse

Une solution de colorant à une concentration connue du colorant est exposée au rayon UV-visible en absence de catalyseur, afin de mettre en évidence l'effet de la photolyse sur ce colorant, en suivant la variation de la concentration en fonction du temps.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III-1

Echantillon	C (ppm)	temps
Ech01	19.72	à t=0 min
Ech02	18,88	à t=45 min
Ech03	18,80	à t=90 min
Ech04	18.73	à t= 2 h
Ech05	18.71	à t= 3 h

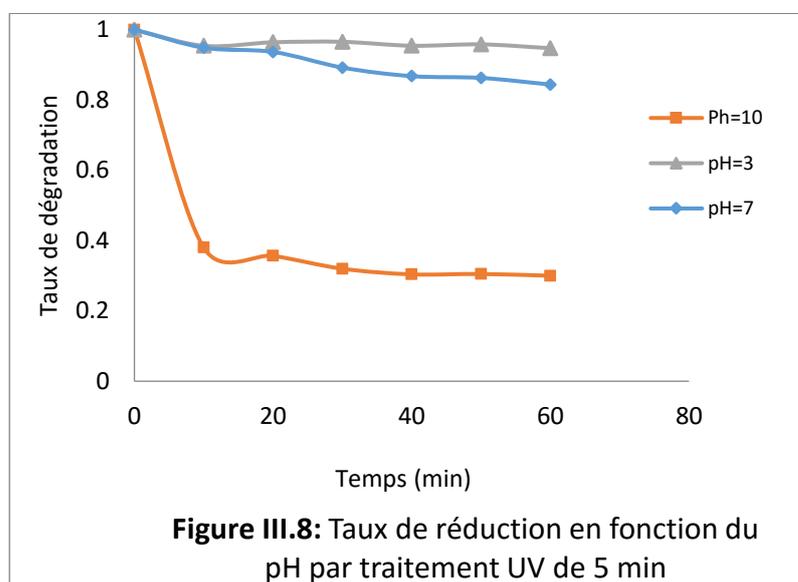
**Tableau III-1:** Evolution de la concentration de colorant en fonction du temps

D'après les résultats obtenus, le colorant rhodamine 6G ne se dégrade pas sous l'effet des rayons UV-visible en absence de catalyseur, cette dégradation ne dépasse pas 1 ppm durant les tests de photodégradation (3 heures).

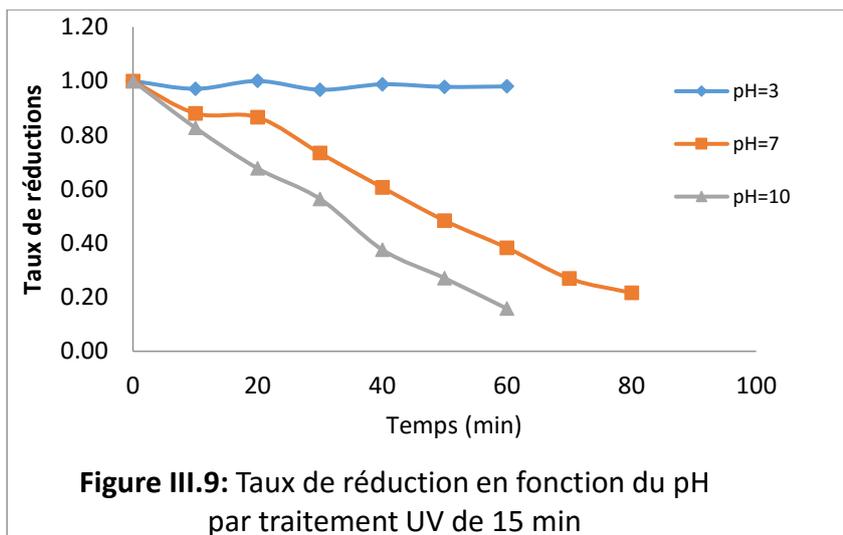
#### III.4.4. Essais de photodégradation du colorant

On a préparé 4 types de catalyseur pour chaque type on effectue des essais pour 3 pH différents.

La courbe III-8 représente la dégradation du colorant en présence de catalyseur sonifié durant 5 mn pour différents pH. Nous remarquons que le taux de dégradation est faible pour le pH neutre et acide, il est de 70% pour le PH basique.

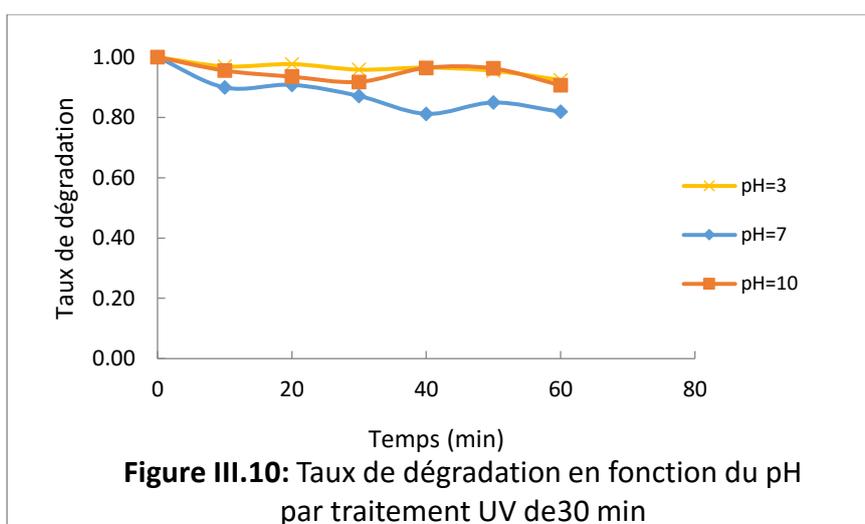


La courbe III-9 représente la dégradation du colorant en présence de catalyseur sonifié pendant 15 mn.



Le graphe montre également que pour le pH acide il n'y a pas de dégradation, charge portée par le catalyseur et le colorant est la même, l'adsorption, étape nécessaire avant adsorption, n'a pas eu lieu. La dégradation est meilleure pour les autres pH, 80% pour pH=7 au bout de 80 mn et 85% pour pH=3 au bout de 60 mn.

La courbe III-10 est tracée pour un catalyseur sonifié pendant 30 mn. Les résultats restent mitigés, une longue exposition aux ultrasons dégrade les réactifs bien que la concentration en radicaux libres soit faible.



### III.5- Etude comparative.

Nous présentons dans le graphe III-11, une étude comparative entre notre catalyseur synthétisé et un catalyseur commercial TiO<sub>2</sub> Dégussa utilisé dans les travaux de Soares et al [73] pour un pH=8 sous irradiation UV-visible. Nous remarquons que l'activité du photocatalyseur synthétisé a été améliorée par l'introduction de l'étape ultrason qui a favorisé l'homogénéisation (en remplacement de l'agitation énergique pendant 3 heures) de la solution de polymérisation.

## CONCLUSION

Dans notre travail nous avons amélioré le mode opératoire de synthèse du photocatalyseur par remplacement de l'étape d'agitation par la sonication de la solution. Ce procédé nous a permis en premier d'avoir un gain de temps et d'énergie et en second lieu une amélioration de l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude pour déterminer la puissance calorimétrique optimale des ultrasons et le temps optimal de sonication afin d'améliorer encore l'activité photocatalytique du catalyseur et de faire un gain d'énergie lors de sa synthèse.