

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE MAGISTER

En Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

SYNTHESE, CARACTERISATION DES COMPOSITES

C-W - TiO₂ ET ETUDE DE LEUR ACTIVITE

PHOTOCATALYTIQUE

Par

IKLEF Mohammed Nadir

Devant le jury composé de

H. BOUTOUMI	Professeur	Univ. S.D Blida 1	Président
O. BENKORTBI	MC A	Univ. Y.F. Médéa	Examineur
S. MEGATELI	MC A	Univ. S D Blida 1	Examineur
M. HOUARI	MC B	Univ. S D Blida 1	Invité
H. KHALAF	Professeur,	Univ. S D Blida 1	Rapporteur

Blida, Octobre 2017

الطريقة الحرارية (- هلام)	أكسيد التيتان	150°	12	بهدف تحسين فعالية التحفيز
أكسيد التيتان	السينية أنه وكيت بينما 38 = 02 (أكسيد)	الضوئية	الروتيل الروتيل	إجابيا زيادة 2 %10 تدرجيا
المجهر	طريقة	الضوئية	الميثيلان	جيدة
شبه	10 %	فعالية التحفيز	أكسيد التيتان	98 % ساعتين
(تركيز	التجريبية (تركيز	تأثير	هذه
	الميثيلان	أكسيد التيتان،	مفاتيح: التحفيز	

RESUME

Dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique de photocatalyseur TiO_2 , la méthode thermique sol-gel a été utilisée en dopant le photocatalyseur par différents pourcentage de tungstène (W) à $150^\circ C$ et pendant 12 heures.

La caractérisation des photocatalyseurs synthésés par diffraction X (DRX), a prouvé qu'après l'insertion du tungstène dans la structure du TiO_2 il influe positivement sur l'intensité de pic relatif à l'anatase tandis que l'intensité des pics des autres formes cristallines de TiO_2 diminue. Cependant le passage de la teneur du tungstène de 2 à 10% fait presque disparaître tous les pics relatifs à la brookite et rutile. Donc le pic à $2 = 38$ qui correspond à WO_3 devient au fur et à mesure plus intense avec l'augmentation de taux d'insertion de W.

Afin de mieux caractériser les nanocomposites les méthodes de fluorescence X et microscope électronique à balayage ont été aussi utilisées. Le colorant bleu de méthylène a été utilisé comme composé modèle pour tester l'activité photocatalytique des photocatalyseurs synthésés sous irradiation UV-VIS.

Les meilleurs résultats de dégradation ont été obtenus avec le photocatalyseur TiO_2 dopé avec 10% de tungstène avec une dégradation quasi-totale de 98% après deux heures.

L'effet de certains paramètres opérationnels (la concentration de photocatalyseur, la concentration en polluant, le pH de la solution) sur la photodégradation a été élaboré dans cette étude.

Mots clé : Activité photocatalytique – TiO₂– W – photodégradation – bleu de méthylène.

ABSTRACT

In order to improve the photocatalytic activity of TiO₂ photocatalyst, the sol-gel thermal method was used by doping the photocatalyst with different percentages of tungsten (W) at 150 ° C. and for 12 hours.

The characterization of X-ray diffraction (XRD) photocatalysts has shown that after the insertion of tungsten into the TiO₂ structure it positively influences the relative peak intensity of the anatase while the peak intensity of the others crystalline forms of TiO₂ decreases. However the passage of the tungsten content of 2 to 10% is almost disappearing all the peaks relative to brookite and rutile. So the peak at $2\theta = 38$ which corresponds to WO₃ becomes progressively more intense with the increase of insertion rate of W. In order to better characterize the nanocomposites the X-ray fluorescence and scanning electron microscope methods were also used. The blue methylene dye was used as a model compound to test the photocatalytic activity of the photocatalysts synthesized under UV-VIS irradiation.

The best degradation results were obtained with the TiO₂ photocatalyst doped with 10% of tungsten with an almost total degradation of 98% after two hours. The effect of some operational parameters (photocatalyst concentration, pollutant concentration, pH of the solution) on photodegradation was developed in this study.

Key words : Photocatalytic activity – TiO₂– W – photodegradation - methylene blue.

REMERCIEMENTS

La présente étude a été réalisée à l'université SAAD DAHLAB de Blida 1 au sein de laboratoire Génie Chimique, au niveau du département Génie des Procédés.

Pour commencer, je veux adresser mes remerciements particuliers à mon promoteur monsieur Hussein KHALAF, professeur à l'université de Blida 1, d'avoir accepté de m'encadrer de me soutenir et de me conseiller tout au long de ma préparation de ce mémoire.

Je remercie profondément monsieur Hocine BOUTOUMI, professeur à l'université de Blida 1 d'avoir accepté de présider le jury.

Mes remerciements aux membres de jury ; Messieurs : Othman BENKORTBI, maître de conférence classe A à l'université Yahia Farés de Médéa, Smain MEGATELI, maître de conférence classe A à l'université de Blida 1, Mohamed HOUARI, maître de conférence classe B à l'université de Blida 1.

Un grand merci à tout le personnel de département Génie des Procédés de l'université de Blida 1 pour l'aide qu'il m'a attribuée ainsi que toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser les différentes caractérisations des échantillons.

Enfin à tous les membres de ma famille et toutes personnes ayant m'aidé pour l'élaboration de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	02
REMERCIEMENTS.....	04
TABLE DES MATIERES.....	05
Liste des illustrations graphiques.....	07
Liste des tableaux.....	08
INTRODUCTION.....	09
CHAPITRE 1 : POLLUTION DES EAUX ET COLORANTS TEXTILES.....	11
1.1. Introduction.....	11
1.2. Généralités sur la pollution.....	11
1.2.1. Définitions.....	11
1.2.2. Classification.....	12
1.2.2.1. Type de polluant.....	12
1.2.2.2. Origine de la pollution.....	13
1.3. Colorants textiles.....	14
1.3.1. Généralités.....	14
1.3.2. Définition des colorants.....	16
1.3.3. Nomenclature.....	16
1.4. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile.....	17
1.5. Réutilisation de l'eau dans l'industrie.....	18
1.6. Nécessité de traiter les effluents textiles.....	18
1.6.1. Les dangers évidents.....	18
1.6.2. Les dangers à long terme.....	19
CHAPITRE 2 : LA PHOTOCATALYSE.....	21
2.1. Introduction.....	21
2.2. Historique de la photocatalyse.....	22
2.3. Définition.....	23
2.4. La photocatalyse hétérogène.....	23
2.4.1. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	24
2.5. Les semi-conducteurs.....	26
2.5.1. Types des semi-conducteurs.....	27
2.6. Le dioxyde de titane.....	28
2.6.1. Les différentes structures du dioxyde de titane.....	29
2.7. Le tungstène.....	32
2.7.1. Les propriétés du tungstène.....	32
2.7.2. Structure des oxydes de tungstènes massiques.....	33
2.7.3. Structure des oxydes de tungstène supportés.....	35
2.8. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	36
2.8.1. La photolyse directe.....	36
2.8.2. Influence de l'oxygène dissous.....	37
2.8.3 Influence du pH.....	37
2.8.4. Influence de la concentration en catalyseur.....	38
2.8.5. Influence de la température.....	39
2.8.6. Influence d'ions en solution.....	39
2.8.7. Influence de la cristallinité du catalyseur.....	39
2.9. Application de la photocatalyse.....	40
CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES.....	41

3.1. Introduction.....	41
3.2. Présentation des produits et appareils.....	41
3.3. Préparation des photocatalyseurs.....	42
3.3.1 Préparation de photocatalyseur TiO ₂	42
3.3.2 Préparation des photocatalyseurs TiO ₂ avec insertion du W.....	43
3.4. Méthodes de caractérisation des nanocomposites.....	44
3.4.1. Diffraction de rayons X (DRX).....	44
3.4.2 Fluorescence X (FX).....	44
3.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	45
3.5. Méthode d'analyse des solutions.....	45
3.5.1. Spectrométrie (UV-Visible).....	45
3.5.2. Courbe d'étalonnage.....	46
3.6. Mise en œuvre des tests photocatalytiques.....	47
3.6.1. Description du photoréacteur.....	47
3.6.2. Choix des colorants à étudier.....	49
3.6.3. Photolyse du colorant.....	49
3.6.4. Test d'adsorption de colorant par les catalyseurs.....	50
3.6.5. Activité photocatalytique des catalyseurs.....	50
3.6.6. Effet des paramètres opérationnels.....	51
3.6.6.1. Effet de la concentration en catalyseur.....	51
3.6.6.2. Effet de la concentration en polluant.....	51
3.6.6.3. Effet de pH de la solution.....	51
CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	52
4.1. Introduction.....	52
4.2. Résultats de caractérisation.....	52
4.2.1. Analyse par diffraction de rayons X (DRX).....	52
4.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
4.2.3. Étude par la fluorescence X (FX).....	60
4.3. Tests photocatalytiques.....	65
4.3.1. Test de photolyse.....	65
4.3.2. Test d'adsorption de colorant par les catalyseurs.....	66
4.4. Activité photocatalytique des catalyseurs.....	68
4.5. Effet des paramètres opérationnels.....	69
4.5.1. Effet de la concentration en catalyseur.....	69
4.5.2. Effet de la concentration en polluant.....	71
4.5.3. Effet de pH de la solution.....	73
CONCLUSION.....	75
PERSPECTIVES.....	77
APPENDICE A : LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS.....	78

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES

Figure 2.1 : Principe de la dégradation photocatalytique.....	25
Figure 2.2 : Semi-conducteur de type n.....	27
Figure 2.3 : Semi-conducteur de type p.....	28
Figure 2.4 : Maille quadratique du TiO ₂ rutile.....	30
Figure 2.5 : Maille quadratique du TiO ₂ anatase.....	30
Figure 2.6 : Maille du brookite.....	31
Figure 2.7 : Structure de la maille cristalline du tungstène.....	32
Figure 2.8 : oxyde de tungstène (VI).....	34
Figure 2.9 : oxyde de tungstène (IV).....	35
Figure 3.1 : Schéma du réacteur à haute pression.....	43
Figure 3.2 : Courbe d'étalonnage du colorant de bleu de méthylène.....	47
Figure 3.3 : schéma de photoréacteur.....	48
Figure 4.1 : Diffractogramme de TiO ₂ pur.....	53
Figure 4.2 : Diffractogramme de dioxyde de titane (TiO ₂) dopé de 1% de tungstène (W).....	54
Figure 4.3. Diffractogramme de dioxyde de titane (TiO ₂) dopé de 2% de tungstène (W).....	54
Figure 4.4 : Diffractogramme de dioxyde de titane (TiO ₂) dopé de 5% de tungstène (W).....	55
Figure 4.5 : Diffractogramme de dioxyde de titane (TiO ₂) dopé de 10% de tungstène (W).....	55
Figure 4.6 : Diffractogrammes DRX des nanocomposites.....	56
Figure 4.7 : Images MEB des catalyseurs (TiO ₂ avec les différents pourcentages de W).....	58
Figure 4.8 : Images MEB des catalyseurs (TiO ₂ avec les différents pourcentages de W).....	59
Figure 4.9: Spectre (FX) de TiO ₂	60
Figure 4.10: Spectre (FX) de TiO ₂ + 5% W.....	61
Figure 4.11 : Spectre (FX) de TiO ₂ + 10% W.....	62
Figure 4.12: Spectre (FX) de TiO ₂ + 20% W.....	63
Figure 4.13: Spectre (FX) de TiO ₂ + 30% W.....	64
Figure 4.14: Photolyse du colorant BM (10 mg.l ⁻¹) sous irradiation UV-Vis.....	66
Figure 4.15 : Adsorption de BM par le catalyseur (TiO ₂ +5% W).....	67
Figure 4.16 : Adsorption de BM par le catalyseur (TiO ₂ +10% W).....	67
Figure 4.17 : Adsorption de BM par le catalyseur (TiO ₂ +20% W).....	68
Figure 4.18 : Adsorption de BM par le catalyseur (TiO ₂ +30% W).....	68
Figure 4.19 : La dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en fonction du temps en utilisant le titane sous forme cristalline avec dopage en différents pourcentage de tungstène.....	69
Figure 4.20 : Taux de photodégradation du colorant BM en fonction du temps par différente concentration de photocatalyseur (TiO ₂ - W).....	71
Figure 4.21 : Taux de photodégradation du colorant BM à différentes concentrations en polluant en fonction du temps, par le photocatalyseur (TiO ₂ - W).....	72
Figure 4.22 : Taux de photodégradation du colorant BM à différents pH de la solution en fonction du temps, par le photocatalyseur (TiO ₂ - W).....	74

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	16
Tableau 2.1 : Classification des semi-conducteurs de type n et p.....	28
Tableau 2.2 : Propriétés physique de tungstène.....	33
Tableau 3.1 : les produits utilisés.....	41
Tableau 3.2 : les différents pourcentages atomiques de TiO ₂ et W des catalyseurs....	43
Tableau 3.3 : Etalonnage de bleu de méthylène.....	47
Tableau 3.4 : Les caractéristiques du bleu de méthylène.....	49
Tableau 4.1 : Résultats de composition de nanocomposte donnée par la fluorescence X de l'échantillon (TiO ₂).....	61
Tableau 4.2 : Résultats de composition de nanocomposte donnée par la fluorescence X de l'échantillon (TiO ₂ +5% de W).....	61
Tableau 4.3 : Résultats de composition de nanocomposte donnée par la fluorescence X de l'échantillon (TiO ₂ +10% de W).....	62
Tableau 4.4 : Résultats de composition de nanocomposite donnée par la fluorescence X de l'échantillon (TiO ₂ +20% de W).....	63
Tableau 4.5 : Résultats de composition de nanocomposite donnée par la fluorescence X de l'échantillon (TiO ₂ +30% de W).....	64
Tableau 4.6 : Résultats de composition de nanocomposite donnée par la fluorescence X de l'échantillon.....	65
Tableau 4.7 : Dégradation de BM par les différents catalyseurs synthétisés après 150 min.....	69
Tableau 4.8 : Taux de dégradation de BM par les différentes concentrations en catalyseurs synthétisés après 150 min.....	70
Tableau 4.9 : Taux de dégradation de BM à différentes concentrations en polluant, par les catalyseurs synthétisés après 150 min.....	72
Tableau 4.10 : Taux de dégradation de BM à différents pH de la solution, par les catalyseurs synthétisés après 150 min.....	73

INTRODUCTION

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 tonnes par an dont 140000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [1]. Les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 %. Compte tenu de la composition très hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physique-chimique, biologique, et en utilisant les procédés d'oxydation avancées assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. Des études ont montré que plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et le traitement photocatalytique de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur. Les traitements physico-chimiques communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels. Malgré leur rapidité, ces méthodes se sont avérées peu efficaces compte tenu des normes exigées sur ces rejets. Le traitement photocatalytique qui repose sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables et en composés minéraux tels que le CO_2 et l' H_2O [1], constitue une alternative très fiable.

En effet le traitement par photocatalyse est une alternative prometteuse pour l'élimination de ces composés organiques solubles. Il peut conduire à la minéralisation complète de ces composés en gaz carbonique, eau, et acides minéraux dans des conditions douces de pression et de température. Contrairement aux procédés conventionnelles cités au par avant qui consistent au transfert de polluants.

Malgré que la photocatalyse soit un axe de recherche très vaste mais la photodégradation dans le visible reste faible donc ce qui nous intéresse c'est l'augmentation de l'activité photocatalytique de catalyseur sous irradiations visibles similaires à celles des irradiations solaires.

Le manuscrit comporte deux grandes parties :

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui traite les thèmes suivants :

- ✓ Le premier chapitre est un aperçu sur la pollution textile et les colorants textiles.
- ✓ Le deuxième chapitre est consacré à une revue bibliographique sur la photocatalyse.
- ✓ Le troisième chapitre est centré sur le tungstène et ses différentes propriétés.

La deuxième partie, concernant la partie expérimentale, comprend :

- ✓ Produits et matériels utilisés, ainsi que le procédé de préparation de photocatalyseur.
- ✓ Préparation du photocatalyseur dopé avec les différents pourcentages de tungstène.
- ✓ Caractérisation des différents nanocomposites synthétisé par : diffraction des rayons X (DRX), fluorescence X (XRF), et microscope électronique à balayage (MEB).
- ✓ Résultats des tests de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène, l'effet de quelques paramètres opérationnels et les discussions de ces résultats.

En fin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE 1

POLLUTION DES EAUX ET COLORANTS TEXTILES

1.1. Introduction

L'histoire du développement industriel s'est construite en partenariat avec l'eau. L'eau réunit un ensemble exceptionnel de propriétés physiques et chimiques : elle peut devenir solvant, fluide thermique ou tout simplement liquide facile à manipuler. C'est ce qui explique pourquoi l'eau est impliquée dans la plupart des fabrications industrielles [2].

Le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution [3].

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou un niveau de traitement insuffisant : Cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique. L'effluent désigne les eaux (généralement altérées de pollution organique, chimique, thermique...) sortant de chez un usager ou un groupe d'usagers [4].

L'industrie textile consomme de grandes quantités d'eau et produit des rejets liquides ayant une charge élevée en polluants de divers types. Les rejets des usines de teinture dans cette industrie sont classés parmi les sources de pollution les plus dangereuses. Les effluents peuvent présenter des caractéristiques variables en ce qui concerne leurs volumes et leurs concentrations en polluants [3].

1.2. Généralités sur la pollution

1.2.1. Définitions

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et les conséquences de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités

humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il ya des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc.)[3].

La pollution peut être définie comme une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature [3].

La pollution des eaux est définie par l'organisation mondiale de la santé (OMS) comme étant : « toute modification des propriétés physiques, chimiques ou biologiques , ou tout rejet de substances liquides, gazeuses ou solides dans l'eau de façon à créer une nuisance ou à rendre cette eau dangereuse ou préjudiciable du point de vue , soit de la santé, de la sécurité et du bien-être publique, soit de ses usages destinés à des fins domestiques, commerciales, industrielles, agricoles, récréatives et autres, soit de la faune sauvage et aquatique »[5].

1.2.2. Classification

1.2.2.1. Type de polluant

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories :

➤ Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution atomique (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [3].

➤ Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables [3].

➤ Pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, etc.) [3].

1.2.2.2 Origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories: Pollution urbaine, domestique, agricole et pollution industrielle [3].

➤ Pollution domestique

Due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.) [3].

➤ Pollution urbaine

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par de petites entreprises. Le flot déversé est très variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité. Le «tout à l'égout» est une expression significative, elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques [3].

➤ Pollution agricole

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates [3].

➤ Pollution industrielle

Les rejets liquides industriels véhiculent une importante pollution organique et toxique. Il s'agit de différents déchets provenant des industries diverses qui sont principalement installées au niveau du rivage à la fois pour se débarrasser des déchets directement et pour faire refroidir leurs machines (industrie alimentaire, industrie agricole, tannerie et textile, papeterie, industrie physique, industrie chimique, industrie pétrochimie).

Ce type de pollution peut avoir un effet toxique sur les organismes vivants et nuire au pouvoir d'autoépuration de l'eau, ou causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, radioactivité, etc.). L'impact des rejets industriels sur la qualité de l'eau est fonction de leur affinité avec l'oxygène, de la quantité de solides en suspension, et de leurs teneurs en substances organiques et inorganiques. Dans le meilleur des cas, une première étape d'épuration se fait sur le site même de production, le reste des eaux usées étant ensuite dirigé vers les systèmes de traitement municipaux. Malheureusement, pour de nombreuses unités de production, les eaux usées retournent dans un cours d'eau sans traitement préalable, ou insuffisamment assainies.

Généralement, les différents types de pollution sont mélangés et agissent les uns sur les autres. En effet, un rejet n'est jamais une source unique et un égout rejette des déchets de différentes natures.

En définitif, la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. La prévention est donc essentielle et repose sur les 3 aspects suivants :

- L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes
- L'aspect sanitaire comporte en particulier le contrôle technique des installations
- L'aspect scientifique et technologique enfin correspond à l'amélioration des procédés de dépollution [3].

1.3. Colorants textiles

1.3.1. Généralités

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 afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [6].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le Tableau 1.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [6].

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [6].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochromes donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique

conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [6].

Tableau 1.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [6].

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

1.3.2. Définition des colorants

Les colorants sont des composés organiques, capables d'absorber certaines radiations lumineuses et réfléchir ou diffuser les radiations complémentaires. Cette propriété résulte de l'introduction dans leurs molécules, certains groupes d'atomes dénommés chromophores ; les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes. Ces chromogènes n'acquièrent des possibilités tinctoriales que par association à d'autres groupes d'atomes, introduits eux aussi dans les molécules, et dénommés auxochromes. La multiplicité et la complexité structurale de ces colorants résident dans les variétés de chacun de ces groupes, ainsi que leur association selon la nature des fibres à teindre [5].

1.3.3. Nomenclature

Les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis des noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (Bleu de méthylène, Violet de méthyle, Vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant. Ce code est composé de

chiffres et de lettres pouvant avoir différentes significations (par exemple : B = bleuâtre, R = rougeâtre, Y ou G ou J = jaunâtre) [7].

1.4. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile

L'industrie textile est l'un des pollueurs majeur du secteur industriel, leurs eaux usées sont caractérisées par leur couleur intense, grandes quantités de surfactants, éléments dissous, pH élevé et possibilité de contenir des métaux lourds (Cu, Cr, Ni).

Les colorants modernes entrants dans l'industrie textile possèdent une grande stabilité et contiennent des cycles aromatiques. Cependant, 30% de la quantité de colorants utilisés est rejetée dans les eaux usées qui se trouvent chargées de colorants, difficiles à purifier et nuisent beaucoup à l'environnement de par leur faible biodégradabilité et la difficulté des microorganismes à les assimiler [5].

L'industrie des matières colorantes ou celle utilisant ces dernières, pollue par ses rejets l'environnement et engendre des problèmes toxicologiques pour l'être humain [5].

La couleur d'une eau est due à la présence de composés (colorants) variés d'origine minérale ou organique. La couleur est due à l'existence de bandes d'absorption dans le visible créées par la présence dans une même molécule de plusieurs liaisons insaturées (éthylénique, benzénique, carbonyle) ou de plusieurs groupes dits chromophores (groupements azoïques, nitrés, nitrites, sulfoxyde). Il suffit d'une très faible concentration en substance colorée pour induire une forte coloration. La nuisance générée est essentiellement visuelle [8].

L'augmentation de la couleur rend l'eau des effluents industriels correspondant impropre aux usages domestiques et industriels et réduit la transmittance de la lumière ce qui limite la croissance des plantes aquatiques et provoque indirectement un préjudice pour la pisciculture.

Les groupements électrophiles ou radicalaires attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer.

La formation d'amines primaires par rupture des liaisons azoïques, empêche le transport de l'oxygène dans le sang [5].

Due à leur nocivité, les colorants peuvent entraîner une sensibilité par contact avec la peau (Eczéma) [5].

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvres et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés [9].

1.5. Réutilisation de l'eau dans l'industrie

La demande en eau au niveau de l'industrie est importante mais ne nécessite pas toujours une qualité de type eau potable. Pour les usages en lavage ou en transport de produits bruts, une qualité type eau épurée est souvent suffisante. Pour les usages en refroidissement, des propriétés non entartrantes sont essentiellement requises. La réutilisation en eau de procédé nécessite des caractéristiques précises de l'eau recyclée, caractéristiques propres à chaque procédé mais qui souvent se rapprocheront d'une eau potable. Elles s'obtiendront par un affinage plus poussé portant sur la réduction des pollutions résiduelles conventionnelles, sur la salinité ou sur la couleur. Une désinfection complémentaire est nécessaire pour la protection du personnel et du réseau de distribution [8].

1.6. Nécessité de traiter les effluents textiles

1.6.1. Les dangers évidents

- Eutrophisation: Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération

anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- **Sous-oxygénation:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène.

- **Couleur, turbidité, odeur :** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [4].

1.6.2. Les dangers à long terme

- **La persistance :** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,

- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,

- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,

- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- **Bioaccumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

- **Cancer:** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène

apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [6,10].

- Sous produits de chloration: Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous produits de chloration sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [6,10].

CHAPITRE 2

LA PHTOCATALYSE

2.1. Introduction

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies on note les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs).

Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés [11] : chimique, photochimique biologique, électrochimique, ...etc.

La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles OH^\cdot . En effet, le radical OH^\cdot est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou que l'ozone O_3 . C'est pourquoi l'oxydation par OH^\cdot a été l'objet de l'attention de la plupart des chercheurs des technologies d'oxydation avancées.

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

- 1/ Les procédés d'oxydation homogène : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.
- 2/ La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux OH^\cdot .
- 3/ La photocatalyse hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .
- 4/ La radiolyse : Des espèces OH^\cdot , H^\cdot , e_{aq}^- sont produites par irradiation de forte énergie (Rayon γ) des solutions à traiter.

5/ Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc.

2.2. Historique de la photocatalyse

Les recherches relatives à la photocatalyse ont été éditées en 1930 par Plotnikov dans son livre "Allgemeine photochimie" [12]. Ce n'est qu'en 1950 que la première cinétique de photo-oxydation a été reportée, et ce n'est que vingt ans plus tard que les premières réactions photocatalytiques utilisant le TiO_2 ou le ZnO sont apparues.

Donc les premières recherches ont commencé au début des années 1970 [13]. En ce qui concerne les applications dans le domaine de l'environnement, elle a tout d'abord été développée pour le traitement de l'eau.

L'utilisation de la photocatalyse en Europe et aux USA a commencé en 1973. En pleine crise énergétique mondiale, des chercheurs ont découvert que l'eau peut se décomposer en oxygène et hydrogène grâce à une réaction photoélectrochimique en utilisant une anode de TiO_2 à pression atmosphérique et température ambiante [14].

Le principe a été considéré comme primordial pour une solution finale du problème énergétique de l'homme moderne. Le soleil et les océans sont des ressources inépuisables pour l'homme pour des millions d'années.

Cette technique est revenue d'actualité après les nouvelles réglementations mondiales pour la protection de l'environnement et le rejet minimum de dioxyde de carbone issu des ressources énergétiques fossiles.

De nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composées organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés [15,16], les composés oxygénés [15,16], les pesticides [17], les colorants [18], les acides aliphatiques [19,20], les tensioactifs [21] et divers composés aromatiques [15,16].

2.3. Définition

La photocatalyse est un phénomène dans lequel une substance, appelée photocatalyseur modifie la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière. Lors de cette réaction, le catalyseur n'est ni consommé, ni altéré.

Le terme de photocatalyse est encore sujet à beaucoup de débats. Par exemple, Suppan [22] et coll. affirment que l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que dans une réaction, la lumière est suppléante au catalyseur, lequel est toujours le réactant principal.

En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photoréaction par la présence du catalyseur. Le terme de photoréaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photoactivée [23].

2.4. La photocatalyse hétérogène

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernaient le comportement photoélectrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande gap initiés par Fujishima et Honda [14].

Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photoinduite par des électrodes de TiO₂ rutile.

Dans le milieu des années 80, l'intérêt s'est porté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs. La recherche s'est tournée vers la destruction de polluants par action photocatalytique du TiO₂ dans l'eau [24].

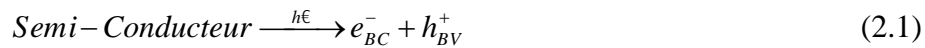
La photocatalyse hétérogène implique les photoréactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de photoréaction sensibilisée.

Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur.

L'oxydation de polluants par la photocatalyse hétérogène, tel le procédé TiO_2/UV , a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années. Une excellente revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse [25].

2.4.1. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur [26]. Ce matériau subit une excitation qui permet à un électron de la bande de valence d'être éjecté dans la bande de conduction suivant la réaction suivante [23], [27,28] :



Le trou h^+ formé peut réagir avec un groupement hydroxyle adsorbé à la surface du semi-conducteur pour former des radicaux OH^\bullet très oxydants. En général, le semi-conducteur utilisé est le dioxyde de titane.

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [29]. L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm) [30]. L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase.

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm (figure 2.1). Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-) [31] :



Les indices BC, BV et ads signifient respectivement bande de conduction, bande de valence et adsorbé.

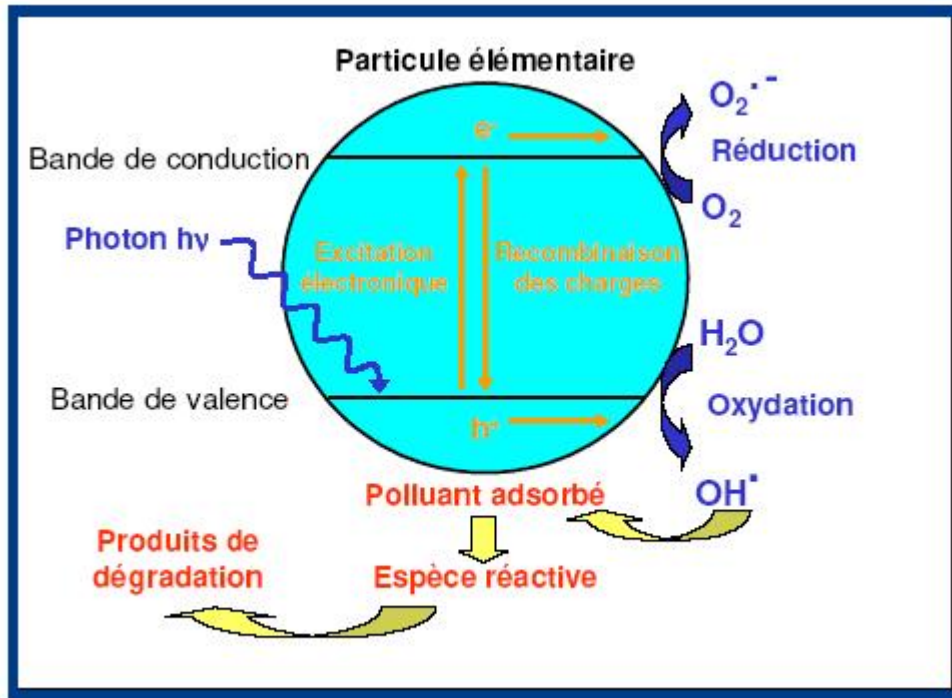
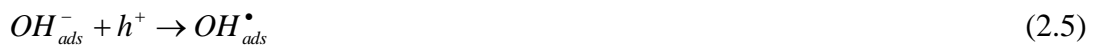


Figure 2.1 : Principe de la dégradation photocatalytique.

Les trous h^+ réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (équations (2.4), (2.5) et (2.6)) en formant des radicaux hydroxyles [32] et R^\bullet :



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes [33]. Cette réaction limite la recombinaison des charges (2.7)

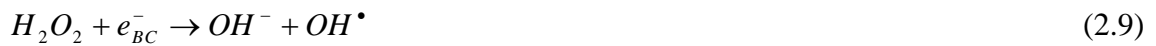


En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde [34]) :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [35]. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [36].

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux [37] pour augmenter la gamme d'absorption vers le visible, ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) [38,39] limitant la recombinaison des charges.



Le peroxyde d'hydrogène a le double avantage d'absorber dans l'UV et de conduire à la formation de nouveaux radicaux hydroxyles :



Malheureusement, le coefficient d'absorption molaire est faible entre 300 et 400 nm (composante UV du spectre lumineux de la lampe). Il est alors nécessaire d'utiliser une très forte concentration en peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des produits.

2.5. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs se présentent comme un vaste groupe de solides qui occupent une position intermédiaire entre les métaux et les diélectriques (isolants).

La différence entre eux, réside avant tout dans la valeur de leur conductibilité électrique, cette différence n'est pas seulement quantitative mais aussi qualitative, sous l'influence d'un facteur donné, ces facteurs sont les impuretés, la température et le champ électrique.

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes, d'autre

part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

2.5.1. Types des semi-conducteurs

2.5.1.1. Les semi-conducteurs du type n

Les semi-conducteurs de type n possèdent des niveaux additionnels entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces niveaux additionnels sont occupés à basse température s'il y'a une excitation énergétique convenable, alors leurs électrons peuvent passer dans la bande de conduction vide (figure 2.2) [40].

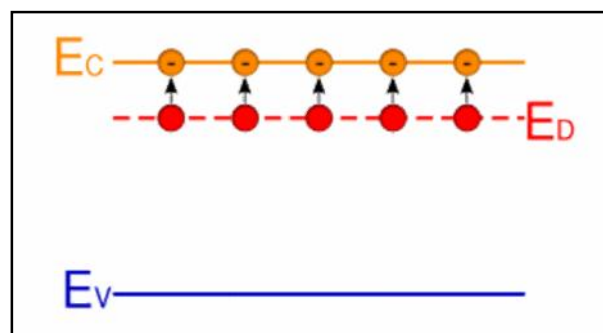


Figure 2.2 : Semi-conducteur de type n

Le dopage de type n consiste à produire un excès d'électrons dans le matériau. L'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction.

Ces oxydes métalliques existent sous un seul état d'oxydation.

2.5.1.2. Les semi-conducteurs de type p

Le dopage de type P, qui consiste à produire une carence en électrons (un niveau accepteur d'électrons), donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés (figure 2.3). L'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence [41].

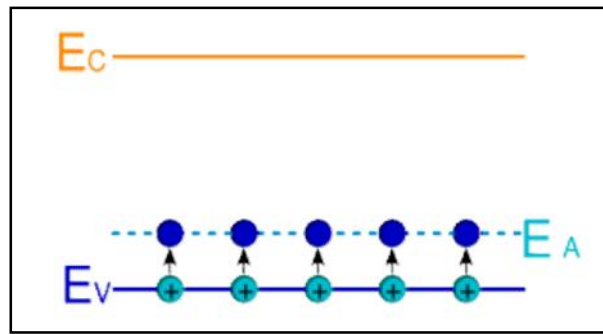


Figure 2.3 : Semi-conducteur de type p

L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence

Ces oxydes métalliques possèdent la forme d'état d'oxydation le plus bas (exp : Cu^+ , Co^{2+} , Ni^{+2}), qui peut ensuite entrer dans l'état d'oxydation plus élevé (exp: Cu^{2+} , Co^{3+} , Ni^{3+}).

Les semi-conducteurs n et p sont classés selon leurs propriétés électroniques dans le tableau 2.1 :

Tableau 2.1 : Classification des semi-conducteurs de type n et p

Semi-conducteur de type n	Semi-conducteur de type p
ZnO, CdO, HgO, SnO ₂ , As ₂ O ₅ , Pb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃ , ZrO ₂ , GeO ₂ , MoO ₃ , Ta ₂ O ₅ , WO ₃ , UO ₃ , Nb ₂ O ₅	NiO, Cr ₂ O ₃ , MnO, FeO, CoO, Cu ₂ O, Ag ₂ O, PtO

2.6. Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO₂) est largement répandu comme pigment blanc pour les peintures, les plastiques, les céramiques, les médicaments... etc.

C'est un semi-conducteur utilisé comme catalyseur pour la dégradation des polluants organiques sous l'action des radiations UV.

Le TiO₂ sous forme pulvérulente est très utilisé en photocatalyse hétérogène, car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle.

C'est, de plus, un excellent support pour les métaux du groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO_2 sont employés respectivement pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone, et la synthèse de l'ammoniac.

Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photoréduction de l'azote, et la purification d'effluents liquides et gazeux.

Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de TiO_2 , générant ainsi un système oxydo-réducteur [42].

Il existe plusieurs formes allotropiques du dioxyde de titane. Le TiO_2 cristallise le plus souvent en structure rutile mais l'anatase et la brookite sont notamment deux autres formes polymorphiques qui peuvent être rencontrées.

Il a été prouvé et démontré dans plusieurs cas que l'anatase est photocatalytiquement plus active que le rutile [43].

2.6.1. Les différentes structures du dioxyde de titane

2.6.1.1. Le rutile

La structure TiO_2 rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure 2.4), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti^{4+} .

Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont : $a = 0,45937 \text{ nm}$ et $c = 0,29581 \text{ nm}$ [42].

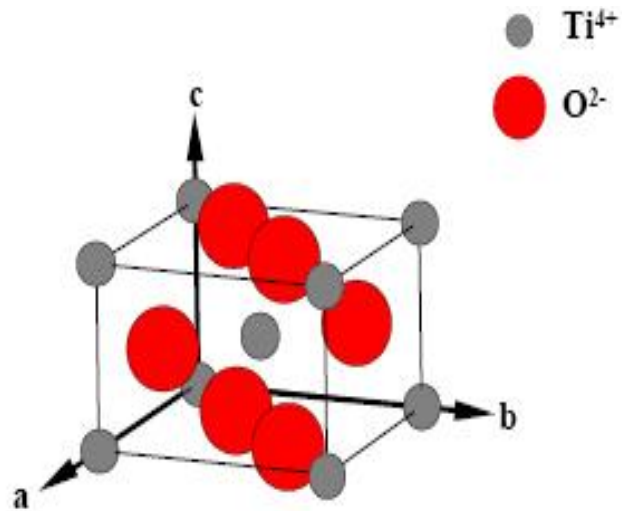


Figure 2.4 : Maille quadratique du TiO_2 rutile

C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV.

2.6.1.2. L'anatase

La maille de l'anatase est quadratique et contient quatre unités fondamentales TiO_2 . Ses constantes de réseau sont : $a = 0,378$ nm et $c = 0,951$ nm (figure 2.5).

En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C [42].

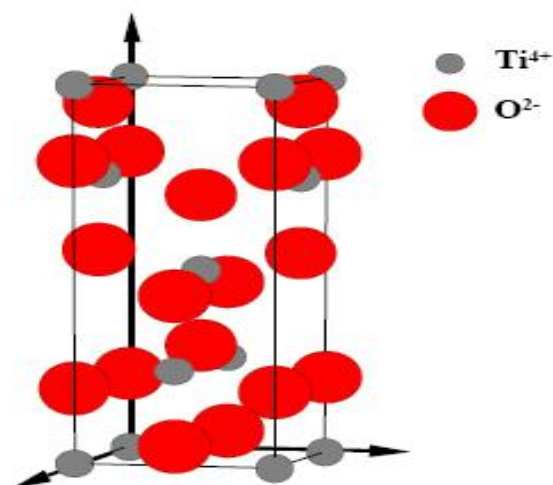


Figure 2.5 : Maille quadratique du TiO_2 anatase

2.6.1.3. La brookite

La brookite a une forme orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures, et est principalement observée à haute température.

Pour obtenir l'oxyde de titane, le minerai est broyé et mélangé avec du carbonate de potassium et de l'acide fluorhydrique aqueux. On obtient alors le fluorotitanate de potassium, K_2TiF_6 . Celui-ci est extrait à l'eau chaude et se décompose en présence d'ammoniac. L'oxyde ammoniacal hydraté obtenu est calciné dans un récipient en platine. Il se forme alors le dioxyde de titane TiO_2 .

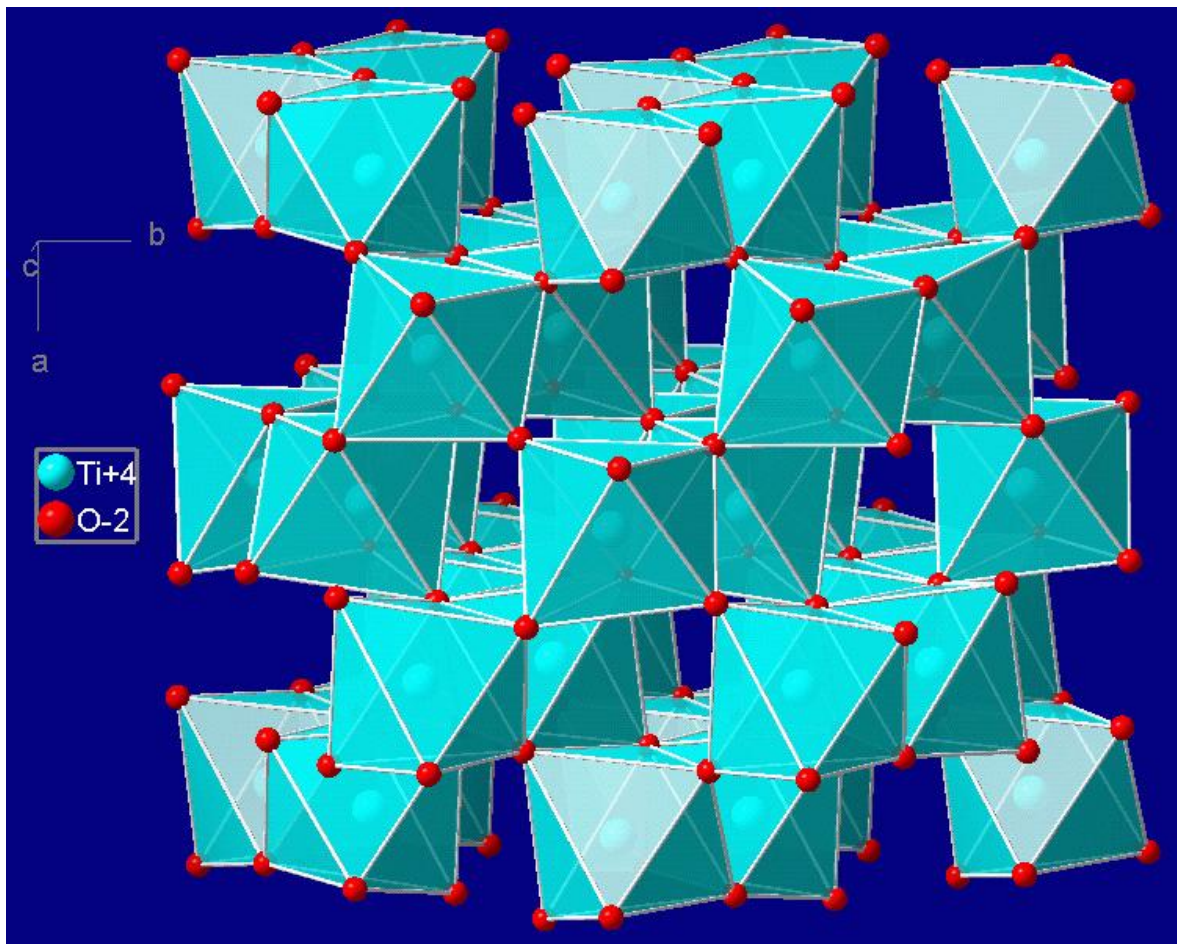


Figure 2.6 : Maille du brookite

2.7. Le tungstène

2.7.1. Les propriétés du tungstène

Le tungstène est un élément chimique du tableau périodique de Mendeleïev de symbole W et de numéro atomique 74. C'est un métal rare et peu abondant dans l'écorce terrestre (1.25 ppm). Il est présent sous forme d'oxyde dans les sels minéraux exploitables tels que la scheelite CaWO_4 et la wolframite $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$ et le tungstate de sodium Na_2WO_4 (utilisé dans nos expériences) [43, 44]. Le processus de réduction de ces minerais est complexe et l'on peut intervenir sur de nombreux paramètres pour contrôler la taille de grain des poudres de tungstène obtenues, comprise habituellement entre 0.4 à 10 μm , avec des puretés courantes de 99.95 à 99.99% [43]. Le tungstène est un métal dur et cassant. Il est très délicat à façonner lorsqu'il est impur, et on emploie généralement les techniques de frittage, extrusion, forgeage ou laminage pour sa mise en forme.

Le tungstène est un métal dense de masse volumique égale à 19.253 g.cm^{-3} [45]. Il est aussi extrêmement réfractaire, étant celui qui a le point de fusion le plus élevé avec 3683 K, et sa température de recristallisation se situe à 1773 K. Sa structure cristalline est de type cubique centrée (Figure 2.7), avec un paramètre de maille de 0.3165 nm [45]. De plus il a une bonne conductivité thermique, ainsi que des propriétés mécaniques intéressantes à améliorer (Tableau 2.2). Le tungstène est souvent utilisé à haute température. Toutes ces propriétés sont des atouts très intéressants qui font du tungstène un candidat potentiel pour l'amélioration de l'activité photocatalytique.

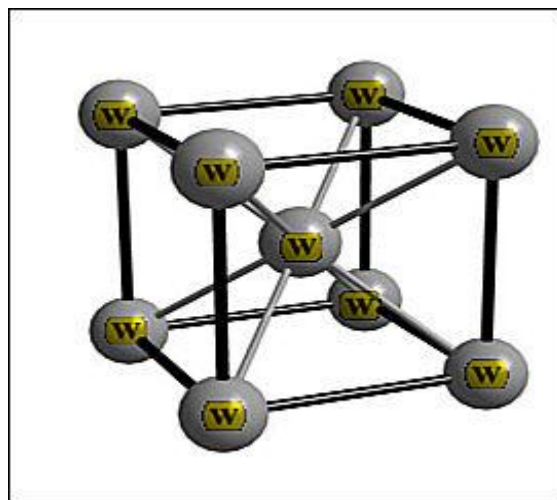


Figure 2.7 : Structure de la maille cristalline du tungstène.

Tableau 2.2 : Propriétés physique de tungstène [45] [46]

Propriété	Valeur	Unité
Nombre atomique	74	
Masse atomique	183.85	
Masse volumique	19.253	g.cm ⁻³
Densité atomique	6.316 x 10 ²⁸	at.cm ⁻³
Structure cristalline	cubique centré	
Paramètre de maille (a)	0.316522	Nm
Température de recristallisation	1773	K
Température de fusion	3683	K
Température d'ébullition	5973	K
Conductivité thermique (à 293 K)	145	W.mK ⁻¹
Emissivité	0.342	à $\lambda = 1.6 \mu\text{m}$

2.7.2. Structure des oxydes de tungstènes massiques

Les oxydes de tungstènes massiques ont fait l'objet de recherches intenses ces dernières années. Les investigations menées se sont concentrées sur la détermination des phases sous oxydes formées après traitement réducteur du trioxyde de tungstène ainsi que sur sa réductibilité. Nous essayerons de donner une présentation de quelques sous oxydes susceptibles de se former après réduction du système WO₃.

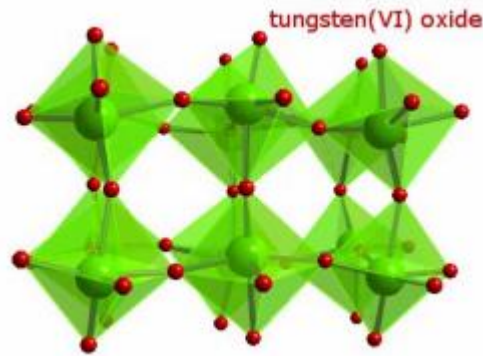


Figure 2.8 : oxyde de tungstène (VI)

Le trioxyde de tungstène (WO_3) est un oxyde stable à l'air. Sa structure cristallographique est cubique de type ReO_3 , légèrement déformée. Les cations W^{6+} sont dans un environnement octaédrique WO_6 .

En effet, plusieurs sous oxydes peuvent se former à partir du trioxyde de tungstène massique lorsqu'il est soumis à un traitement réducteur dépendant de plusieurs paramètres. Deux grandes familles de sous oxydes de formule générale $\text{W}_n\text{O}_{3n-1}$ et $\text{W}_n\text{O}_{3n-2}$ (n le nombre d'octaèdres séparant les plans de cisaillement) sont mises en évidence et peuvent être expliquées comme suit par un phénomène de Cluster: le trioxyde de tungstène possède une structure consistant en un réseau tridimensionnel d'octaèdres, WO_6 , reliés entre eux par leurs sommets. Bien que l'ensemble possède une structure du type ReO_3 , une légère distorsion des octaèdres réduit la symétrie du réseau passant de la forme cubique à monoclinique à température ambiante. Le départ de l'oxygène entraîne des plans de cisaillement. Le long de ces plans les octaèdres sont liés entre eux par les arêtes au lieu des sommets [47, 48].

Selon que les plans de cisaillement sont contenus dans la direction des plans (102) ou (103),

Le sous oxyde appartenant à l'une des deux familles se forme. La première famille rassemble les sous oxydes avec $15 \leq n \leq 25$, correspondant aux stœchiométries $\text{W}_{14}\text{O}_{44}$ à $\text{W}_{25}\text{O}_{74}$ ($\text{WO}_{2,96}$ à $\text{WO}_{2,93}$). La deuxième famille quant à elle, regroupe les sous oxydes $\text{WO}_{2,92}$ à $\text{WO}_{2,89}$, avec $18 \leq n \leq 25$. Parmi ces sous oxydes $\text{W}_{20}\text{O}_{25}$ étant le plus connu.

L'oxyde WO_2 possède une structure rutile déformée. Les cations W^{4+} sont dans un environnement octaédrique. Les octaèdres sont liés par les arêtes. La déformation provient de l'alternance de liaisons (σ). La délocalisation des électrons π , explique le caractère métallique du WO_2 .

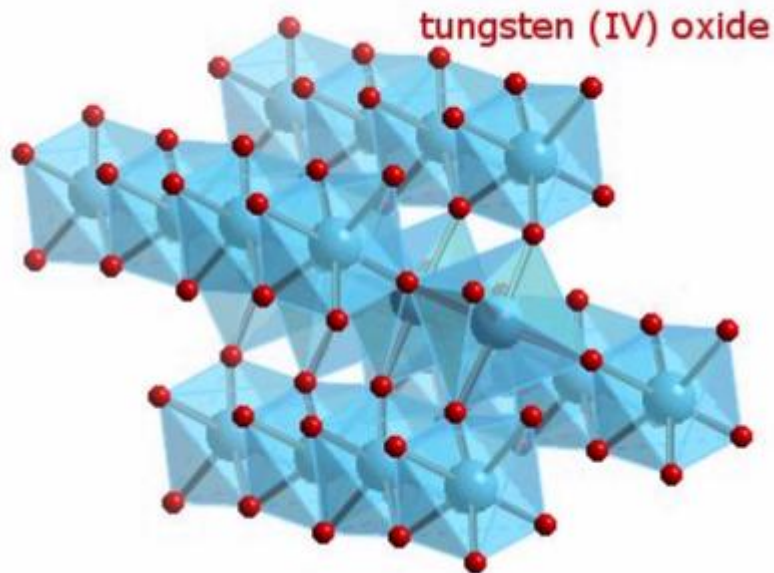


Figure 2.9 : oxyde de tungstène (IV)

Deux variétés de tungstène sont données dans la littérature. La première est une phase pure et stable de tungstène généralement appelée α -W, ayant une structure cubique à face centrée. La deuxième β -W, existe cependant, dite métastable avec pour formule probable W_3O . Cette phase peut être transformée irréversiblement en α -W à partir de $500\text{ }^\circ\text{C}$ sous atmosphère réductrice d'hydrogène [49].

2.7.3 Structure des oxydes de tungstène supportés

Des travaux ont été réalisés au départ avec des systèmes supportés sur Al_2O_3 afin de déterminer la coordination du tungstène en utilisant plusieurs techniques: spectroscopie Raman, UV-visible, EXAFS, TPR, DRX, IR [50,51]. Une controverse subsiste entre une coordination tétraédrique et octaédrique des espèces de tungstène. La teneur en tungstène et la température de calcination influent directement sur la structure ainsi que sur la

dispersion de la phase WO_3 [52], raison pour laquelle de nombreuses études ont été réalisées tout en faisant varier les méthodes de préparation de ces systèmes.

Dans une étude comparative de caractérisation par spectroscopie Raman, Chan et coll. [53] ont fait varier à la fois la teneur en oxyde de tungstène (4, 5, 10 et 15 %) et la température de calcination (800, 950, 1000 et 1050 °C), ils constatent que des spectres identiques des systèmes $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ peuvent être obtenus en faisant varier les deux paramètres. La teneur en oxyde est souvent choisie comme critère de comparaison.

Le pH et la concentration des solutions ont un grand effet sur la charge de tungstène déposé. Il s'avère qu'à un $\text{pH} > 6$, le dépôt de WO_3 est supérieur à la monocouche. La non réductibilité de WO_3 sur alumine a poussé à remplacer le support Al_2O_3 par SiO_2 et TiO_2 . Plusieurs études se sont portées sur la préparation, l'acidité, la teneur en tungstène et la réductibilité de ces systèmes [54-55]. Que ce soit sur TiO_2 ou SiO_2 , la réduction du WO_3 aurait lieu en deux étapes $\text{W}^{6+} \longrightarrow \text{W}^{4+} \longrightarrow \text{W}^0$. Dans les deux cas, l'espèce W^{4+} serait stabilisée. Dans le cas du TiO_2 , l'espèce serait stabilisée à cause du changement de la structure cristalline du titane (anatase \longrightarrow rutile) au cours de la réduction.

2.8. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

2.8.1. La photolyse directe

La dégradation photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'une radiation de longueur d'onde appropriée. Lors de l'absorption des photons, les molécules passent à un état excité.

L'absorption d'un quantum d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule.

Le rendement quantique w d'une réaction photochimique est défini par le rapport entre le nombre de molécules qui réagissent sur le nombre de photons absorbés en un temps donné [56,57].

$$w = \frac{r}{I_a} \quad (2.13)$$

Avec r : le nombre de moles réagissant par unité de temps

I_a : le nombre de moles de photons absorbés par unité de temps

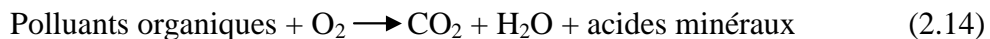
Trois cas sont alors envisageables,

- ↪ Si $w = 1$: chaque photon absorbé produit une transformation chimique ;
- ↪ Si $w < 1$: d'autres processus de désactivation entrent en compétition avec la transformation chimique ;
- ↪ Si $w > 1$: une réaction en chaîne se met en place à partir d'un produit de transformation chimique.

Le domaine de longueur d'onde utilisé se situe généralement entre 200 et 700 nm (UV et visible). Les radiations dans le proche infrarouge sont, en général, trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques. Cependant, il ne y'aura pas de dégradation.

2.8.2. Influence de l'oxygène dissous

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont généralement d'origine organique. L'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire :



L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur. L'oxygène limite la recombinaison trou/électron et forme des espèces $\text{O}_2^{\cdot -}$ très réactives.

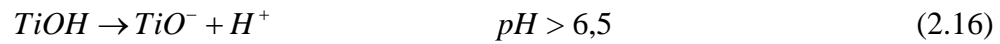
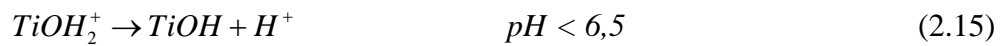
La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction, qui augmente avec la pression en oxygène (P_{O_2}) dans l'eau.

Une entrée d'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut être oxygénée par une vive agitation sous une pression atmosphérique.

2.8.3 Influence du pH

Le pH en solution affecte énormément l'efficacité du catalyseur TiO_2 . Il peut avoir une influence sur sa charge de surface et la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Zéro (pH_{PZC}). Il est de 6,5 environ pour le TiO_2 . La surface de l'oxyde est chargée positivement aux pH inférieurs au

point de charge zéro et négativement aux pH supérieurs comme le montre les équations ci-dessous [58]:



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur.

Le pH de la solution peut affecter la forme moléculaire d'un substrat ionisable en fonction de son pKa. Or, lorsqu'un pH donné, les molécules du substrat et la surface de TiO₂ ont des charges opposées, les interactions électrostatiques augmentent, ce qui favorise l'adsorption. Donc, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la quantité de soluté adsorbé sur la surface.

2.8.4. Influence de la concentration en catalyseur

Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur [59,60]. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur.

En effet, pour une quantité bien définie de TiO₂, il est nécessaire de bien connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur.

La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé.

Pour bien caractériser un réacteur, il faut déterminer la quantité minimale de catalyseur pour laquelle la vitesse de réaction est la plus grande. Généralement, la vitesse de réaction augmente très faiblement avec la concentration en catalyseur, sauf aux faibles concentrations (inférieures à 100 mg/l) où le phénomène est plus visible. Après que la

vitesse de réaction se soit stabilisée pour des concentrations plus élevées en TiO_2 , la vitesse de réaction va diminuer. Alors, il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration en catalyseur.

2.8.5. Influence de la température

Entre 10 et 80°C, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse. Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation apparente (E_a) soit très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 20-80°C. Cependant, à très faible température (entre -40 et 0°C), l'activité diminue et l'énergie d'activation (E_a) devient positive. A l'inverse, à plus haute température (70-80°C) pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation (E_a) devient négative. De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80°C, proche du point d'ébullition de l'eau, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [61].

2.8.6. Influence d'ions en solution

La présence d'ions métalliques est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels. Ces ions affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photocatalytiques. Ainsi, la variation de la vitesse de photodégradation a été observée pour les hydrocarbures aromatiques, les acides benzoïques, les composés phénoliques, et d'autres composés organiques en présence d'ions métalliques, essentiellement Cu^{2+} , Fe^{3+} et Ag^+ [62]. Sykora [63] et all. ont montré que l'influence des ions est fortement dépendante du type et de la concentration de l'ion considéré.

La variation de la vitesse de photodégradation par ajout d'ions métalliques peut être attribuée, dans un premier temps, à la faculté que possède cet ion à capturer les électrons formés à la surface du catalyseur, réduisant ainsi la recombinaison trou/électron. La vitesse d'annihilation trou/électron étant réduite, la quantité de radicaux hydroxyles à la surface du TiO_2 en est augmentée.

2.8.7. Influence de la cristallinité du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. Cela dépend fortement du mode de préparation et des conditions expérimentales. Il

est possible de comparer la photoactivité de différentes poudres et d'essayer de comprendre pourquoi des catalyseurs, apparemment identiques, présentent des activités photocatalytiques différentes.

Dans le cas du dioxyde de titane, il y a une différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile (la vitesse est beaucoup plus grande pour le rutile). Ce paramètre joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions.

2.9. Application de la photocatalyse

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement: destruction des polluants aqueux, purification de l'air, récupération des métaux, et surtout, plus récemment, obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées.

Elle a reçu beaucoup d'attention ces dernières années en raison de son efficacité à dégrader nombre de polluants dans les eaux, et ce dans des conditions relativement douces (pas de chauffage). Plusieurs études ont évalué l'efficacité du procédé TiO_2/UV pour le traitement de mélanges de contaminants dans des eaux usées, des sols ou de l'air

Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade du pilote industriel. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle sont sur le marché. Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée (3,5%) par le TiO_2 , des procédés solaires ont été mis en place [64].

CHAPITRE 3

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

3.1. Introduction

Ce chapitre englobe les techniques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail.

On présente d'abord le protocole de préparation des catalyseurs à base de la méthode thermique sol-gel ensuite les différentes techniques de caractérisations de nos catalyseurs : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la fluorescence X ainsi que la technique de dosage du colorant bleu de méthylène et la spectrophotométrie UV-vis.

En deuxième lieu, on décrira le protocole expérimental utilisé pour les expériences de photodégradation du bleu de méthylène par les photocatalyseurs.

3.2. Présentation des produits et appareils

3.2.1. Produits

Tableau 3.1 : les produits utilisés

Nom du produit	Symbole	Fournisseur
Isopropoxyde de titane	$C_{12}H_{28}O_4Ti$	Alfa Aesar
Acide chlorhydrique	HCl	Biochem
Tungstate de sodium di-hydraté	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	Biochem
Colorant Bleu de Méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	SIGMA-ALDRICH
Hydroxyde de sodium	NaOH	Biochem

3.2.2. Appareillages

- Autoclave.
- Centrifugeuse (eppendorf 5804).
- Etuve.
- Micro-ondes (Brandt MEG53H-E).
- Photoréacteur.
- Diffractomètre (XPERTO).
- Microscope électronique à balayage de marque JEOL.JSM-6360 LV.
- Microscope d'analyse de fluorescence X-ray (HORIBA XGT-5000).
- Four.

3.3. Préparation des photocatalyseurs

Après une recherche bibliographique qui nous a permis de connaître différentes méthodes de préparation du photocatalyseur de type $\text{TiO}_2\text{-W}$, on a procédé à l'utilisation de la méthode thermique sol-gel [65]

3.3.1 Préparation de photocatalyseur TiO_2

Le photocatalyseur TiO_2 sous forme cristalline a été préparé comme suit :

On utilise une méthode appelée « méthode de sol-gel » citée dans le paragraphe précédent où on a préparé une solution colloïdale de titane par l'ajout de l'isopropoxyde de titane $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$ à une solution d'acide chlorhydrique (1N) avec un rapport molaire $\frac{\text{HCl}}{\text{Ti}} = 4$.

Le mélange est laissé sous agitation pendant trois heures à température ambiante.

Juste après l'achèvement des trois heures, on met le mélange dans un réacteur à haute pression bien fermé (Figure 3.1) et on le met dans un four à 150°C durant 12 heures.

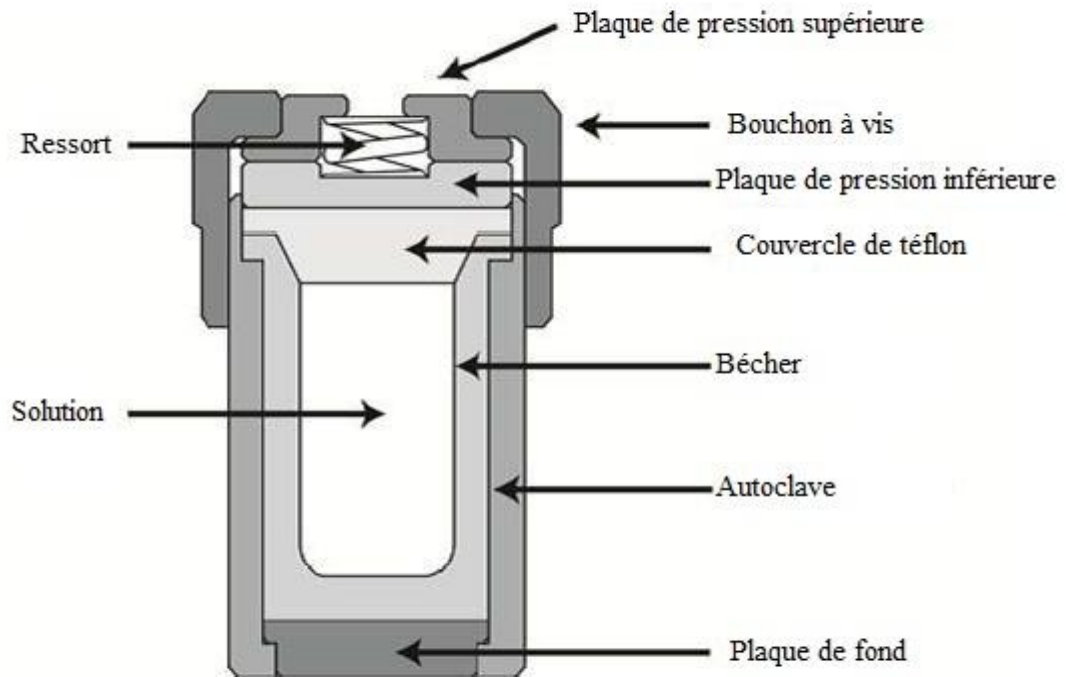


Figure 3.1 : Schéma du réacteur à haute pression.

Ensuite on récupère notre échantillon, on fait une centrifugation puis un séchage dans l'étuve et afin d'éliminer la matière organique résiduelle présente dans l'échantillon on fait une calcination de notre catalyseur dans un microonde à puissance moyenne.

3.3.2 Préparation des photocatalyseurs TiO_2 avec insertion du W

Dans le but d'augmenter l'activité photocatalytique de notre catalyseur qui est notre objectif final de ce travail, on a fait un dopage en ajoutant différents pourcentages (1%, 2%, 5%, 10%) de tungstène à notre catalyseur comme montre le tableau ci-dessous

Tableau 3.2 : les différents pourcentages atomiques de TiO_2 et W des catalyseurs

échantillons	% mol. TiO_2	% mol. W
1	100	0
2	99	1
3	98	2
4	95	5
5	90	10

3.4 Méthodes de caractérisation des nanocomposites

3.4.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayon X est une technique d'analyse propre aux produits cristallins. Pour ce genre de composés, elle fournit des renseignements importants sur l'identité minéralogique (quartz, calcite...), ainsi que la forme cristalline (dimension de la maille, position des atomes,...). Elle permet même la détermination quantitative des différentes phases minéralogiques.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées <<pics de diffraction>>, obéissent à la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm).

d : distance entre les plans réticulaire d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller : h, k, l (Å°).

θ : Angle de diffraction (°).

L'appareil utilisé est un diffractomètre de marque XPERT-PRO doté d'un micro-ordinateur pour l'exploitation des résultats.

3.4.2 Fluorescence X (FX)

La spectrométrie de fluorescence X, est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X.

L'irradiation d'un échantillon par des rayons X primaires rend cet échantillon excité. Cependant, l'analyse de l'énergie et l'intensité des rayonnements secondaires émis

par l'échantillon renseignent sur la nature et la concentration massique des éléments contenus dans cet échantillon.

L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de fluorescence X de marque (HORIBA XGT-5000), piloté par un micro-ordinateur pour l'exploitation des résultats.

3.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface d'un échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. La résolution spatiale dépend de l'énergie des rayonnements. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs. L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très importants.

L'examen microscopique a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque JEOL.JSM-6360 LV, piloté par un ordinateur.

3.5. Méthode d'analyse des solutions

3.5.1. Spectrométrie (UV-Visible)

La méthode d'analyse utilisée durant la réalisation de la partie expérimentale est la spectrophotométrie Ultraviolet-Visible.

L'absorbance d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de Beer-Lambert, qui est la suivante:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon . L . C$$

Avec:

I_0 : Intensité du faisceau incident,

I : Intensité du faisceau transmis,

A : L'absorbance,

ϵ : Coefficient d'extinction molaire,

C : Concentration,

L : Épaisseur de la cellule.

L'appareil utilisé est de type spectrophotomètre UV-vis SHIMADZU UV-1700 à double faisceaux, piloté par un micro-ordinateur.

Il comprend:

- un monochromateur (fentes, des miroirs en réseau) ;
- un détecteur ;
- une source de rayonnement: une lampe d'UV et une lampe du Visible ;
- une cellule en verre d'épaisseur 0,5 cm.

Le principe du spectrophotomètre repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur donnée qui traverse l'échantillon, ainsi qu'un détecteur en sortie de la cuve qui mesure l'absorption du rayon incident.

3.5.2. Courbe d'étalonnage

On prépare une solution mère du colorant bleu de méthylène de concentration connue (20 mg.l^{-1}), à partir de laquelle on prépare par dilution successives une série de solution de concentrations bien déterminées. Par la suite on les analyse par spectrophotométrie UV-Vis.

Par un balayage de la solution du colorant BM (dans le domaine 300 et 900 nm, on détermine la longueur d'onde maximale d'absorption de ce colorant, qui est $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$.

On établit ainsi la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration. Par ailleurs, on a vérifié que l'absorbance à 664 nm varie linéairement avec les concentrations du bleu de méthylène.

La courbe d'étalonnage du colorant bleu de méthylène présentée ci-dessous :

Tableau 3.3 : Etalonnage de bleu de méthylène

C (mg.l ⁻¹)	0	1	2	4	6	8	10
Abs	0	0.217	0.351	0.755	0.895	1.45	1.8

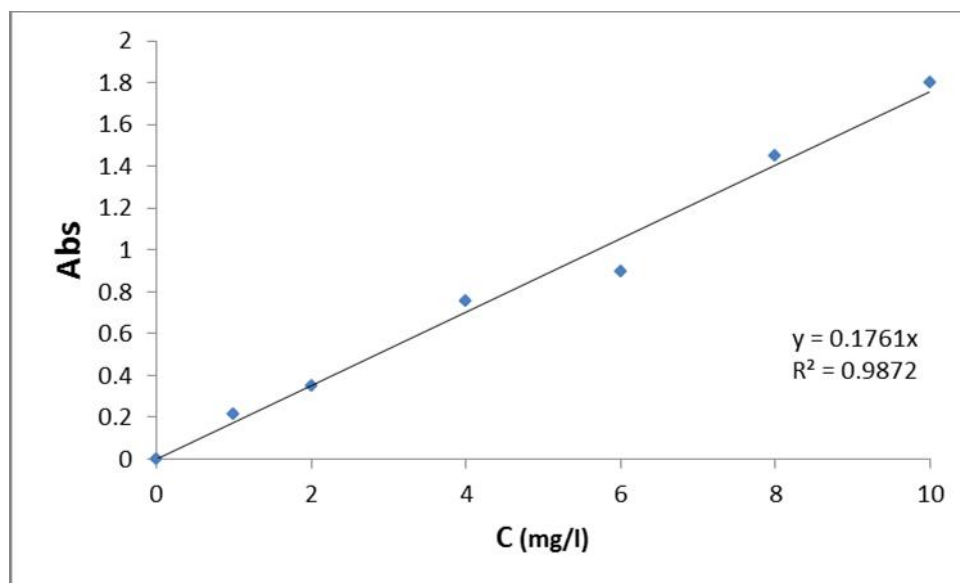


Figure 3.2 : Courbe d'étalonnage du colorant de bleu de méthylène

Les concentrations des solutions inconnues sont déterminées à partir de l'équation de la courbe dont la fonction ($Abs = f(C)$).

3.6. Mise en œuvre des tests photocatalytiques

3.6.1. Description du photoréacteur

Les réactions de la photodégradation ont été réalisés dans un photoréacteur approprié schématisé dans la figure 3.3. Il est constitué de trois parties.

La partie une : est 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 Wm^{-2}). A l'intérieur de l'enveloppe circule de l'eau froide.

La partie deux: est 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 et à son intérieur circule de l'eau froide pour éviter l'échauffement du milieu réactionnel.

La partie trois : est le photoréacteur de forme cylindrique conçu en verre pyrex d'une capacité de 100 ml et avec un diamètre interne de 4 cm ouvert à l'air libre, on le place verticalement sur la boîte d'acier.

Une agitation magnétique est assurée au sein du photoréacteur pour avoir une bonne suspension du photocatalyseur et une uniformité de mélange réactionnel, d'une part, et augmenter la surface de contact entre le photocatalyseur et la solution, d'autre part.

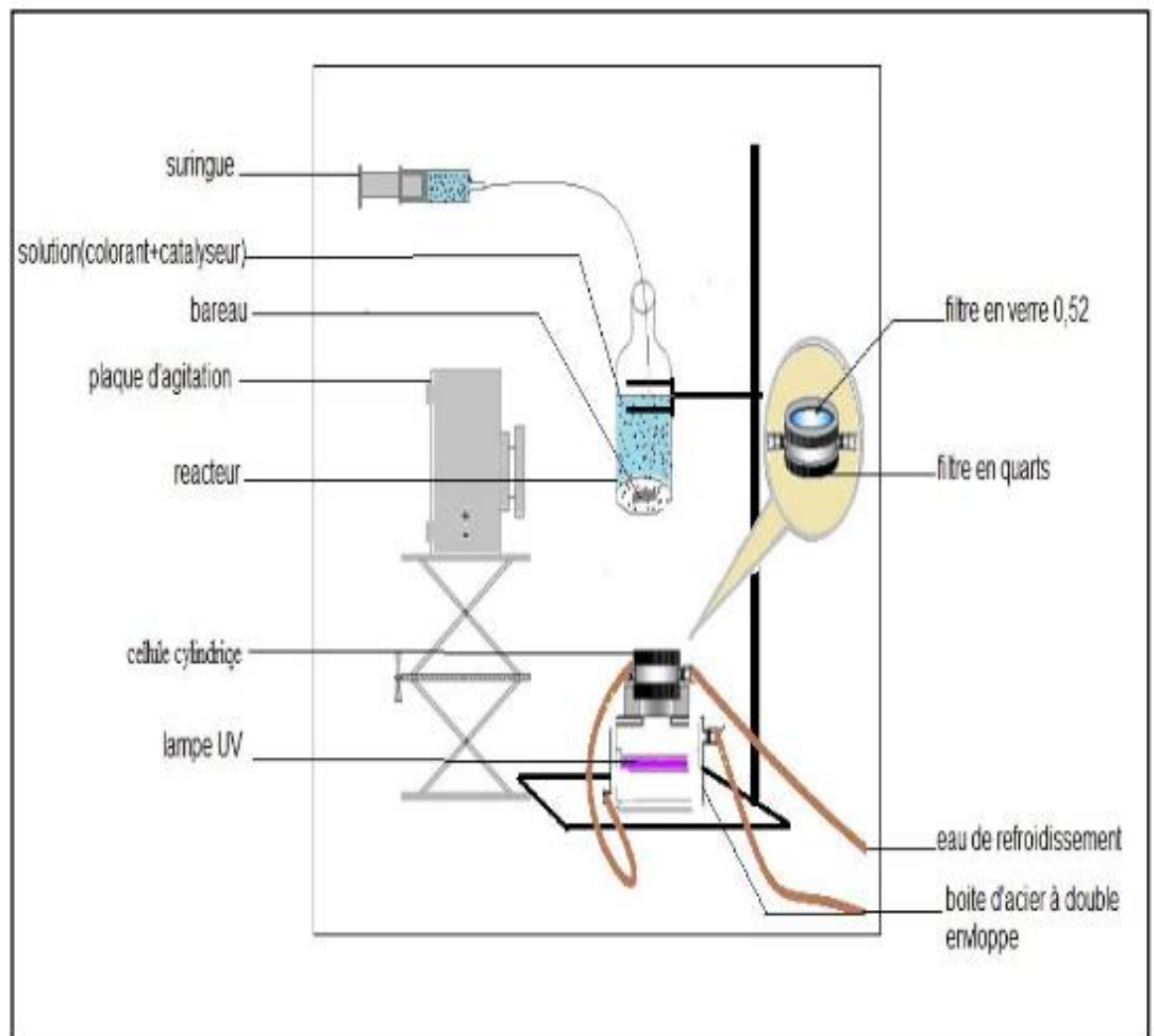
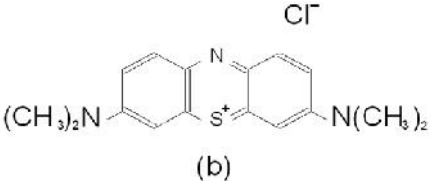


Figure 3.3 : schéma de photoréacteur.

3.6.2. Choix des colorants à étudier

Afin de tester l'activité photocatalytique des différents catalyseurs synthétisés dans notre travail et effectuer les expériences de la dégradation photocatalytiques des colorants textiles on a choisi aléatoirement le colorant bleu de méthylène car ce dernier est disponible au sein de notre laboratoire en plus ce qui nous intéresse dans notre projet c'est l'accroissement de l'activité photocatalytique, le tableau 3.4 montre les différentes caractéristiques du polluant choisi pour effectuer les tests photocatalytiques.

Tableau 3.4 : Les caractéristiques du bleu de méthylène

Caractéristiques	Bleu de méthylène
Synonyme	C.I.52015 C.I. Basic Blue 9
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Structure moléculaire	 <p>(b)</p>
Masse molaire	319,86 g.mol ⁻¹
λ_{\max}	664 nm
Solubilité	50g.l ⁻¹ dans l'eau à 20 °C 10g.l ⁻¹ dans l'éthanol à 20 °C

3.6.3. Photolyse du colorant

Une solution de concentration connue (10 mg.l⁻¹) du colorant, bleu de méthylène, on lui ajoute 2 ml de H₂O₂ (afin de fournir une certaine quantité minimale des radicaux OH* pour activer la réaction photocatalytique) 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.

On fait des prélèvements d'échantillons chaque quart d'heure jusqu'à 2 heures à partir de la solution préparée et on fait des analyses par spectrophotométrie à la longueur d'onde λ_{\max} .

3.6.4. Test d'adsorption de colorant par les catalyseurs

Une solution de concentration connue du colorant BM (10 mg.l^{-1}) est introduite dans le réacteur mis à l'obscurité (enveloppée par du papier aluminium) dans le but d'éviter tous rayons lumineux, avec une concentration connue en catalyseur ($0,4 \text{ g.l}^{-1}$). L'effet de l'adsorption sur le colorant se fait en suivant la variation de la concentration de la solution colorée en fonction du temps.

3.6.5. Activité photocatalytique des catalyseurs

Le protocole expérimental de la dégradation photocatalytique est le suivant :

Une concentration de ($0,4 \text{ g.l}^{-1}$) des différents photocatalyseurs synthétisés a été ajoutée à 70 ml de la solution aqueuse de bleu de méthylène de concentration (10 mg.l^{-1}) et 2 ml de H_2O_2 , les suspensions ont été mises sous agitation magnétique afin d'homogénéiser la solution préparée.

Afin de confirmer les résultats des tests d'adsorption effectués dans la partie (3.6.4), la première partie de l'expérience on la consacre au test d'adsorption du colorant en solution à la surface du catalyseur. On constate que l'effet d'adsorption est absent pour tout les catalyseurs synthétisés, rappelons que pour le test d'adsorption les échantillons sont mis à l'obscurité et on mesure l'absorbance par spectrophotomètre après 30 min jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint dans le réacteur.

Après 30 min, c'est l'instant $t=0$ de la cinétique de dégradation photocatalytique. La lampe est allumée et le chronomètre est déclenché.

Ensuite, la variation de la concentration en solution du colorant à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. La durée totale de la dégradation photocatalytique est de 150 min. on fait le prélèvement chaque 30 min. ces prélèvements

contiennent de la poudre des catalyseurs sont centrifugés. Les concentrations en colorant sont déterminées par spectrophotométrie UV-Vis à la longueur d'onde appropriée.

On note que toutes les expériences ont été réalisées à pH de la solution égal à 6,7 et à la température ambiante.

3.6.6. Effet des paramètres opérationnels

3.6.6.1. Effet de la concentration en catalyseur

Un volume de 70 ml de la solution de bleu de méthylène de concentration 10 mg.l⁻¹ est mis en contact avec quatre concentrations différentes (0,2, 0,4, 0,6 et 0,8 g.l⁻¹) de nanocomposite, à pH de la solution, sous agitation magnétique et pour un temps de réaction de 3 h. Le prélèvement et l'analyse des échantillons par UV-vis s'effectuent chaque 30 minute durant 120 minutes.

3.6.6.2. Effet de la concentration en polluant

Une concentration de 0,40 g.l⁻¹ de catalyseur a été ajoutée à 70 ml du colorant (bleu de méthylène) avec différentes concentrations (5, 10, 20, 30 mg.l⁻¹), à pH de la solution colorée. Le mélange est soumis à une agitation magnétique pendant une durée de réaction de 3 h avec prélèvement et analyse de l'échantillon par UV-vis, chaque 30 minute durant 150 minutes.

3.6.6.3. Effet de pH de la solution

On fait réagir 70 ml de la solution de bleu de méthylène à 10 mg.l⁻¹ avec une concentration de 0.40 g/l en nanocomposite en variant le pH (3, pH de la solution= 6.7 et 10). Ce dernier a été ajusté par une solution de **HCl** (1 N) et **NaOH** (1 N). La réaction a été réalisée à température ambiante pour une durée de 3 h, avec prélèvement d'échantillons chaque 30 minutes pour l'analyser par UV-vis.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations. Nous analysons respectivement les résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques des matériaux synthétisés, suivis par ceux des tests photocatalytiques.

4.2. Résultats de caractérisation

4.2.1. Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction de rayons X faite au niveau de laboratoire CETIM de Boumerdès nous a permis d'identifier les différentes phases cristallines de nos catalyseurs (Anatase, Rutile, et brookite).

La Figure 4.1 représente le diffractogramme de TiO_2 pur, qui révèle l'apparition des pics relatifs aux différents constituants (Anatase, Rutile, et brookite).

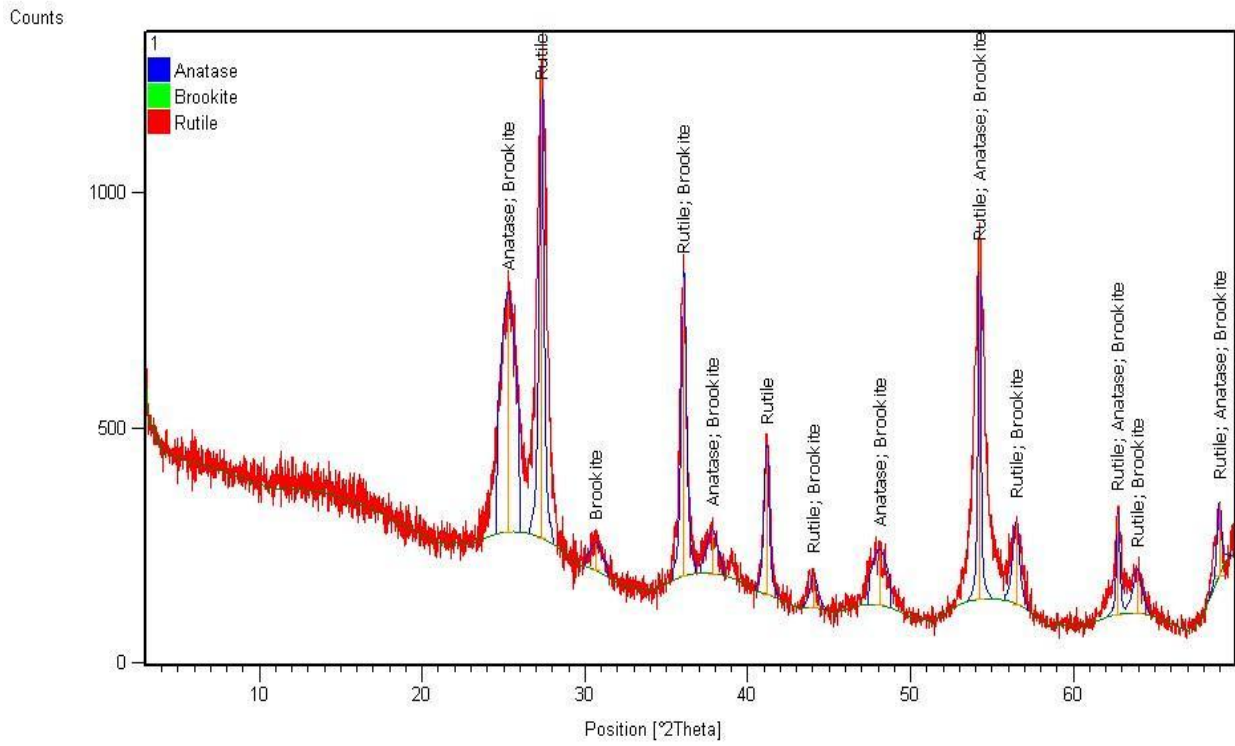


Figure 4.1 : Diffractogramme de TiO₂ pur.

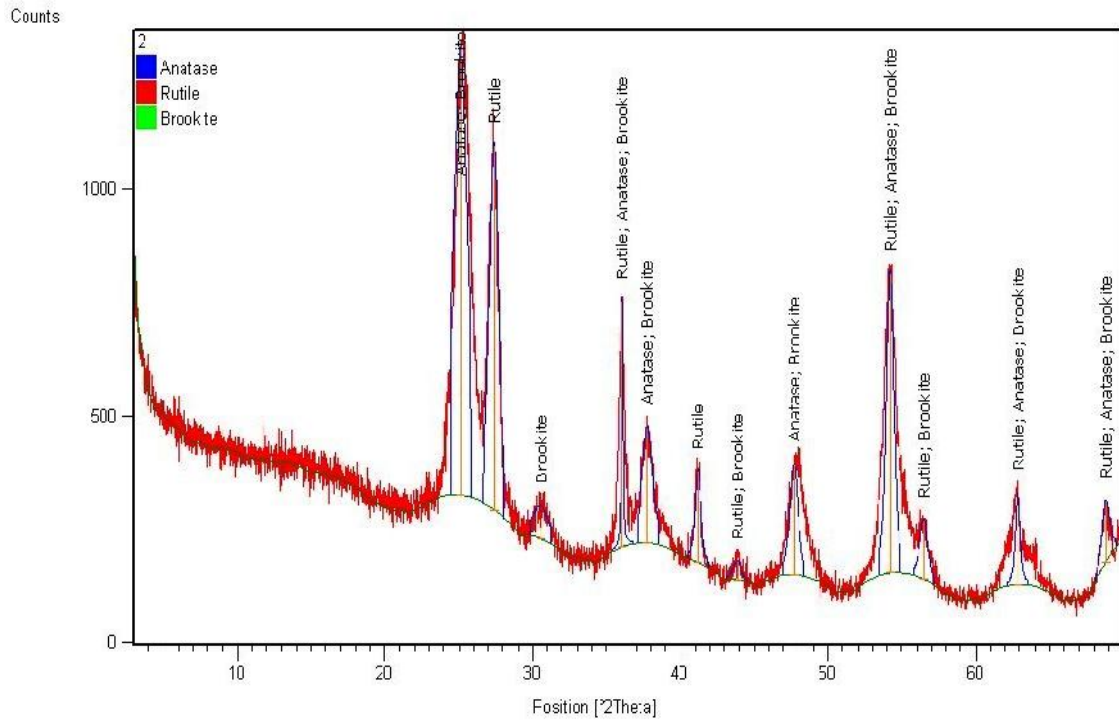


Figure 4.2 : Diffractogramme de dioxyde de titane (TiO_2) dopé de 1% de tungstène (W).

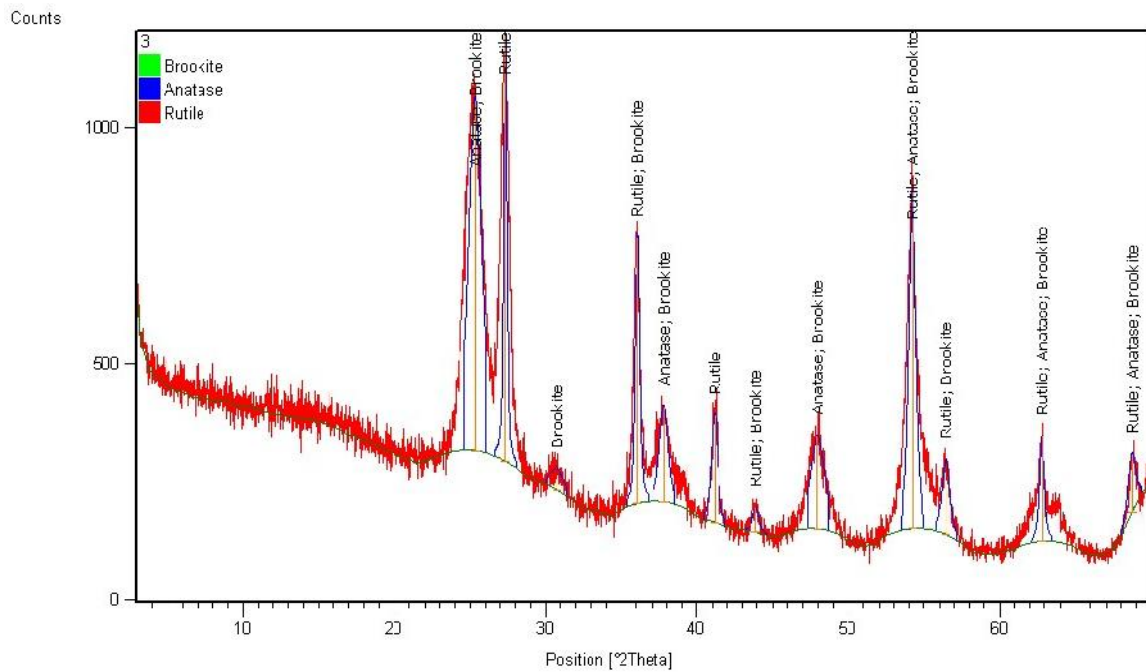


Figure 4.3 : Diffractogramme de dioxyde de titane (TiO_2) dopé de 2% de tungstène (W).

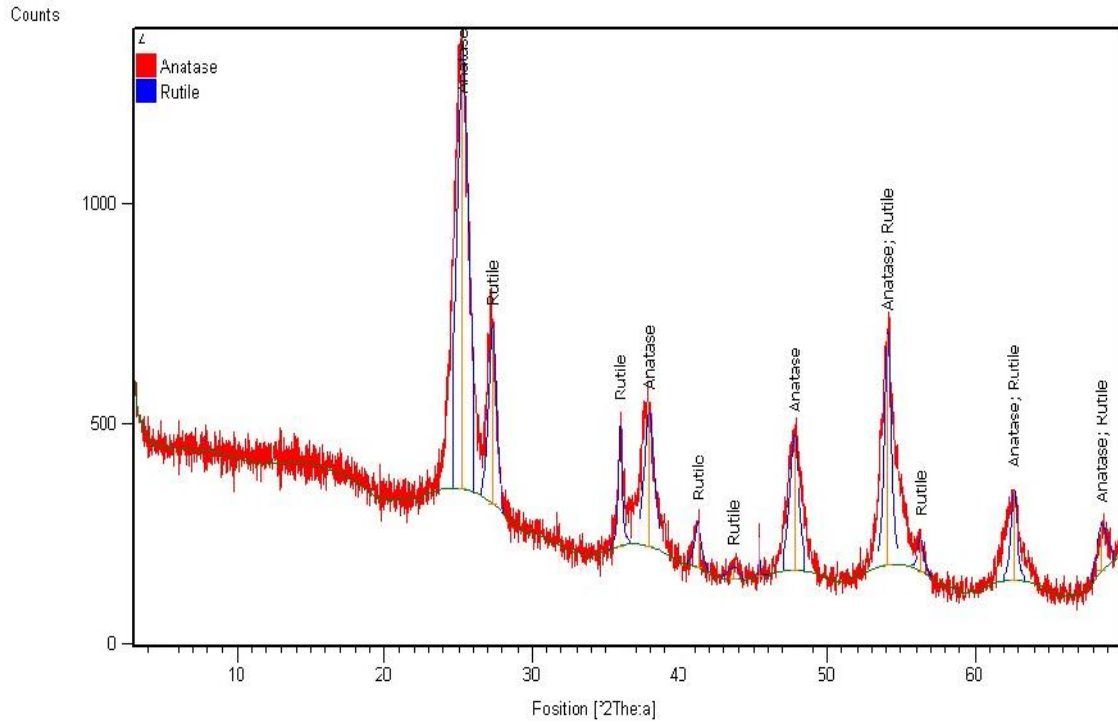


Figure 4.4 : Diffractogramme de dioxyde de titane (TiO₂) dopé de 5% de tungstène (W).

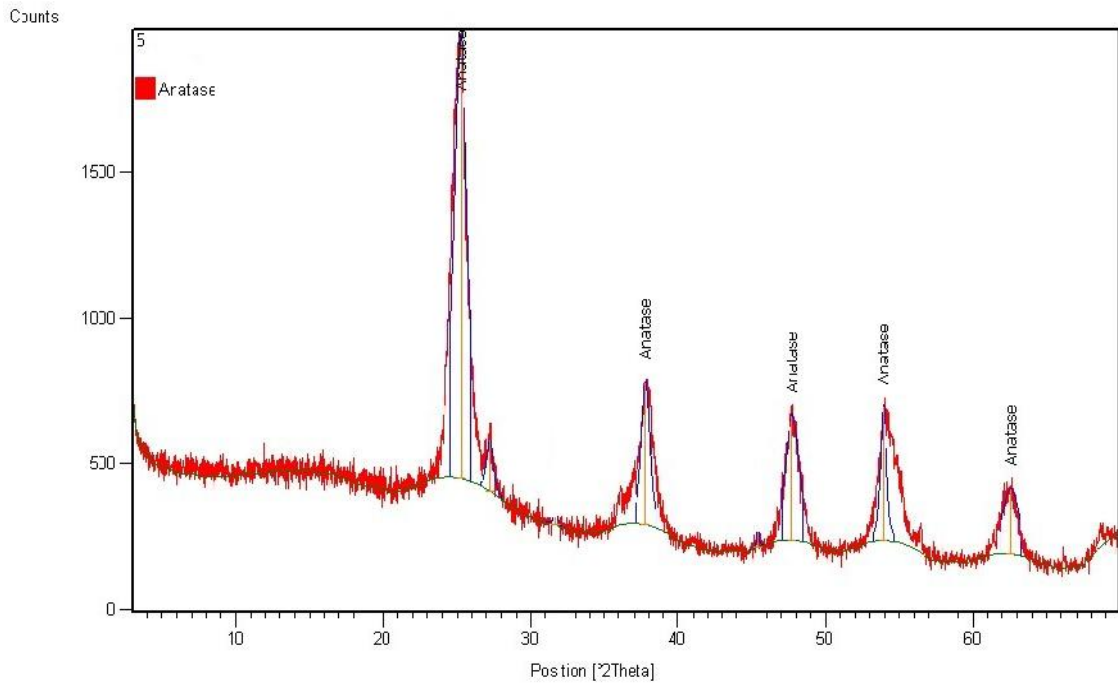


Figure 4.5 : Diffractogramme de dioxyde de titane (TiO₂) dopé de 10% de tungstène (W).

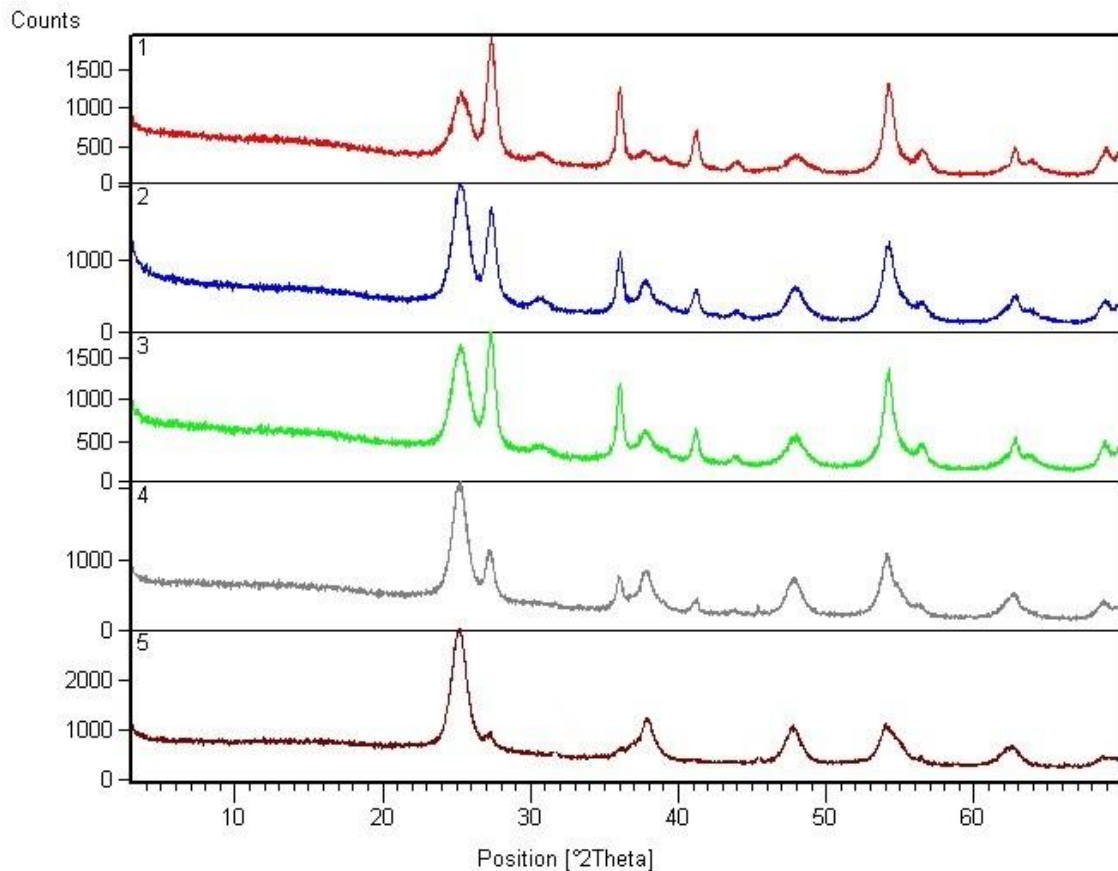


Figure 4.6 : Diffractogrammes DRX des nanocomposites

(1) TiO_2 (2) $\text{TiO}_2+5\% \text{ W}$ (3) $\text{TiO}_2+10\% \text{ W}$ (4) $\text{TiO}_2+20\% \text{ W}$ (5) $\text{TiO}_2+30\% \text{ W}$.

Interpretation des résultats obtenus par la DRX:

L'insertion du tungstène dans la structure du TiO_2 influe positivement sur l'intensité de pic relatif à l'anatase tandis que l'intensité des pics des autres formes cristallines de TiO_2 diminue. Cependant le passage de la teneur du tungstène de 2 à 10% fait presque disparaître tous les pics relatifs à la brookite et rutile. Donc le pic à $2\theta = 38$ qui correspond à WO_3 [66] devient au fur et à mesure plus intense avec l'augmentation de taux d'insertion de W.

L'insertion du tungstène dans la structure du TiO_2 influe positivement sur la cristallinité d'oxyde de titane, les 3 formes cristallines de TiO_2 sont bien distinctes sur le spectre DRX du TiO_2 . Cependant le passage de la teneur du tungstène de 2 à 5% fait disparaître tous les pics relatifs à la brookite. Donc au lieu de 12 pics pour le TiO_2 , on trouve 9 pics pour la

composition de 5% en W. Donc l'insertion de 5% en tungstène permet l'existence des 2 formes cristalline actives du TiO_2 .

4.2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie des nanocomposites préparés.

Les figures : 4.7, 4.8 représentent les images MEB à deux agrandissements, un agrandissement de 250 fois et l'autre avec un agrandissement de 1000 des échantillons des catalyseurs préparés (TiO_2 , $\text{TiO}_2+5\% \text{ W}$, $\text{TiO}_2+10\% \text{ W}$, $\text{TiO}_2+20\% \text{ W}$ et $\text{TiO}_2+30\% \text{ W}$).




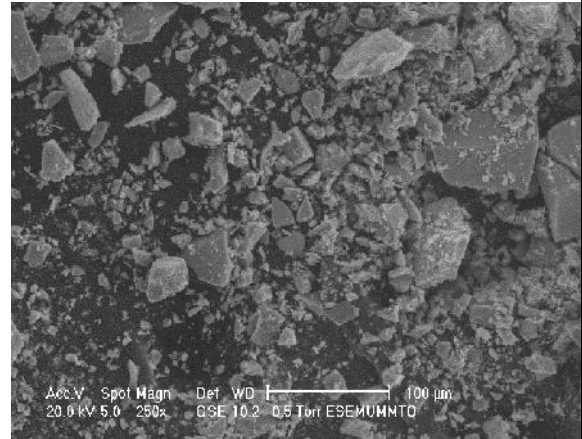

	
<p>TiO₂ avec un agrandissement de 250X</p>	<p>TiO₂+ 5% mass. W avec un agrandissement de 250X.</p>
	
<p>TiO₂+ 10% mass.W avec un agrandissement de 250X.</p>	<p>TiO₂+20% mass. W avec un agrandissement de 250X.</p>
	
<p>TiO₂+30% mass. W avec un agrandissement de 250X.</p>	

Figure 4.7 : Images MEB des catalyseurs (TiO₂ avec les différents pourcentages de W).

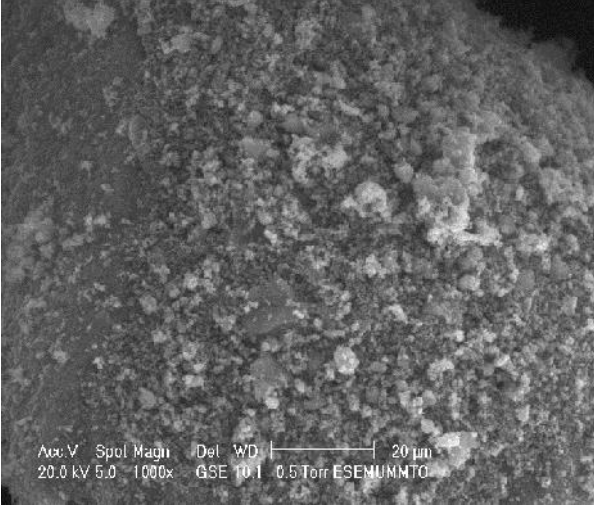
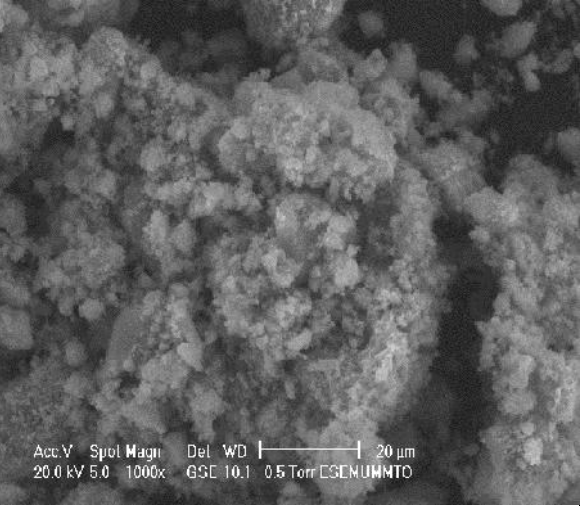
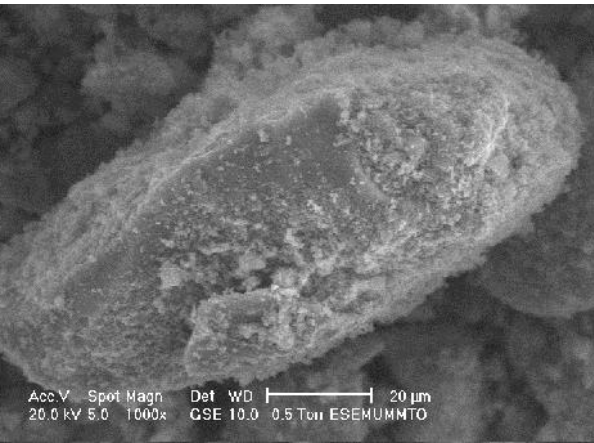
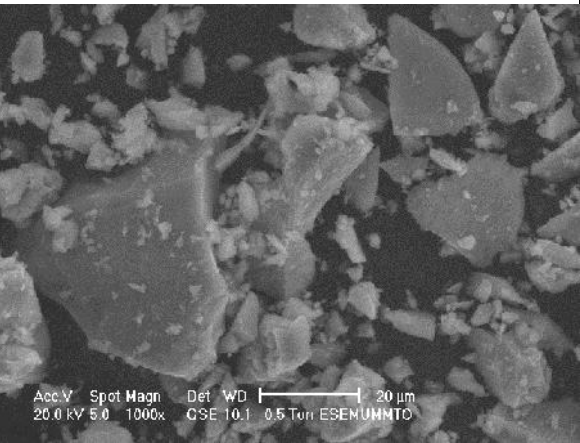
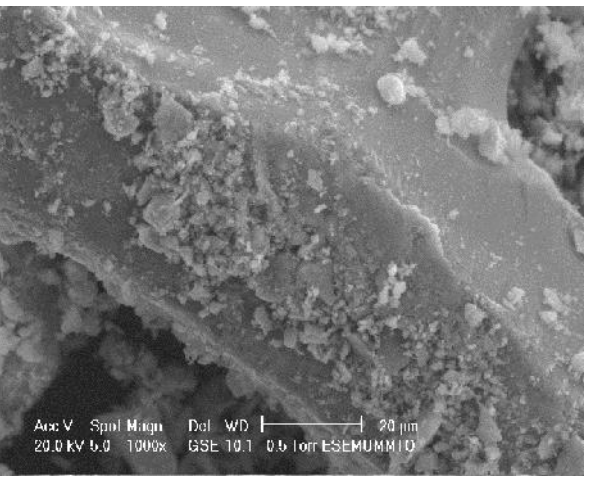
	
<p>TiO₂ avec un agrandissement de 1000X</p>	<p>TiO₂+ 5% mass. W avec un agrandissement de 1000X.</p>
	
<p>TiO₂+ 10% mass. W avec un agrandissement de 1000X.</p>	<p>TiO₂+20% mass. W avec un agrandissement de 1000X.</p>
	
<p>TiO₂+30% mass. W avec un agrandissement de 1000X.</p>	

Figure 4.8 : Images MEB des catalyseurs (TiO₂ avec les différents pourcentages de W).

Les images par microscope électronique à balayage (MEB) avec un agrandissement petit (250X) présentent une vue générale de nos particules des différents catalyseurs et les autres images avec un grand agrandissement (1000) qui nous donnent une image agrandie représentent la surface d'un seul grain des différents échantillons.

Les images MEB montrent que des sphères creuses de diamètres différents ont été formées. Il peut être observé que les sphères sont constituées de nanoparticules en cluster. En outre, la surface de ces sphères est rugueuse et beaucoup de nanoparticules avec des tailles nanométriques peuvent être observées sur la surface.

Sur l'image MEB de premier échantillon (TiO_2 seul) les surfaces des sphères apparaissent homogènes et semblables. Par contre, lorsque des pourcentages en tungstène (5, 10, 20 et 30%) les surfaces apparaissent plus rugueuses et des particules d'une couleur blanche sont clairement observées.

4.2.3. Étude par la fluorescence X (FX)

L'analyse chimique des différents échantillons, par cette technique, permet de donner une idée sur la composition des catalyseurs synthétisés, et d'établir avec précision la teneur en ses éléments.

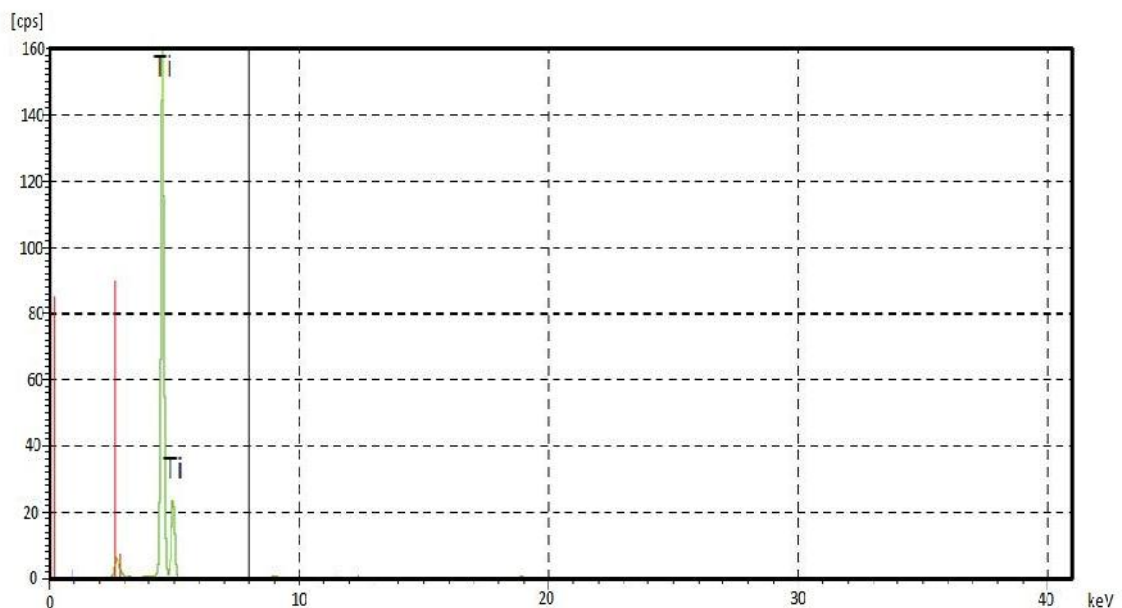


Figure 4.9: Spectre (FX) de TiO_2 .

Tableau 4.1 : Résultats de composition de nanocomposte donnée par la fluorescence X de l'échantillon (TiO_2).

Elément. line	Masse (%)	2 sigma (%)	Atomique (%)	Intensité (cp/mA)
22 Ti K	100	0	100	5869.82

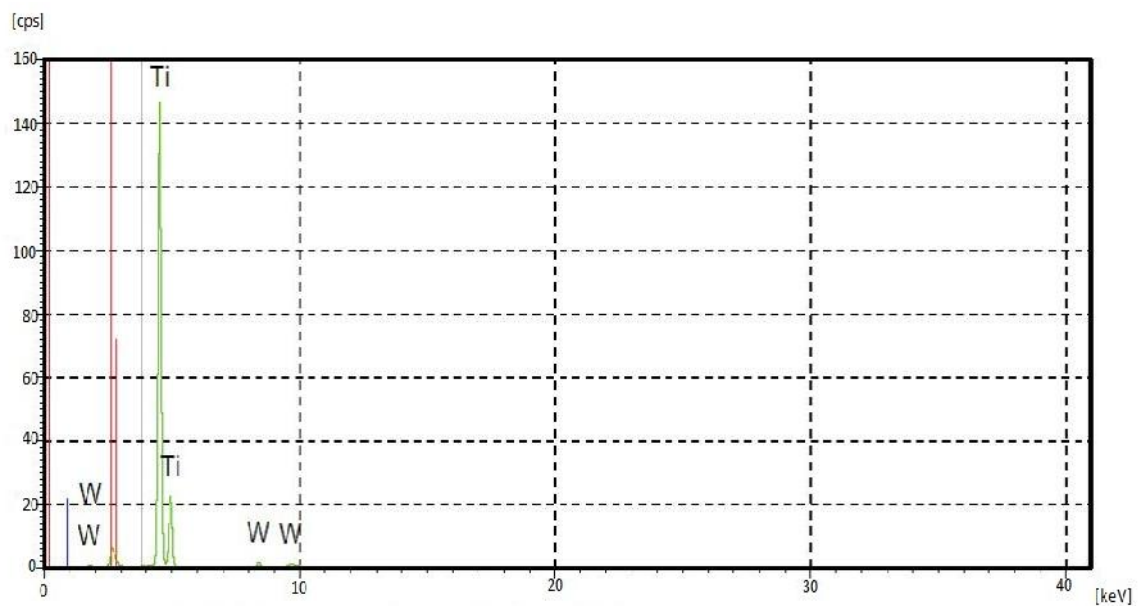


Figure 4.10: Spectre (FX) de $\text{TiO}_2 + 5\% \text{W}$.

Tableau 4.2 : Résultats de composition de nanocomposte donnée par la fluorescence X de l'échantillon ($\text{TiO}_2 + 5\% \text{ de W}$).

Elément. line	Masse (%)	2 sigma (%)	Atomique (%)	Intensité (cp/mA)
22 Ti K	95	0.21	98.65	5398
74 W L	5	0.21	1.35	73.36

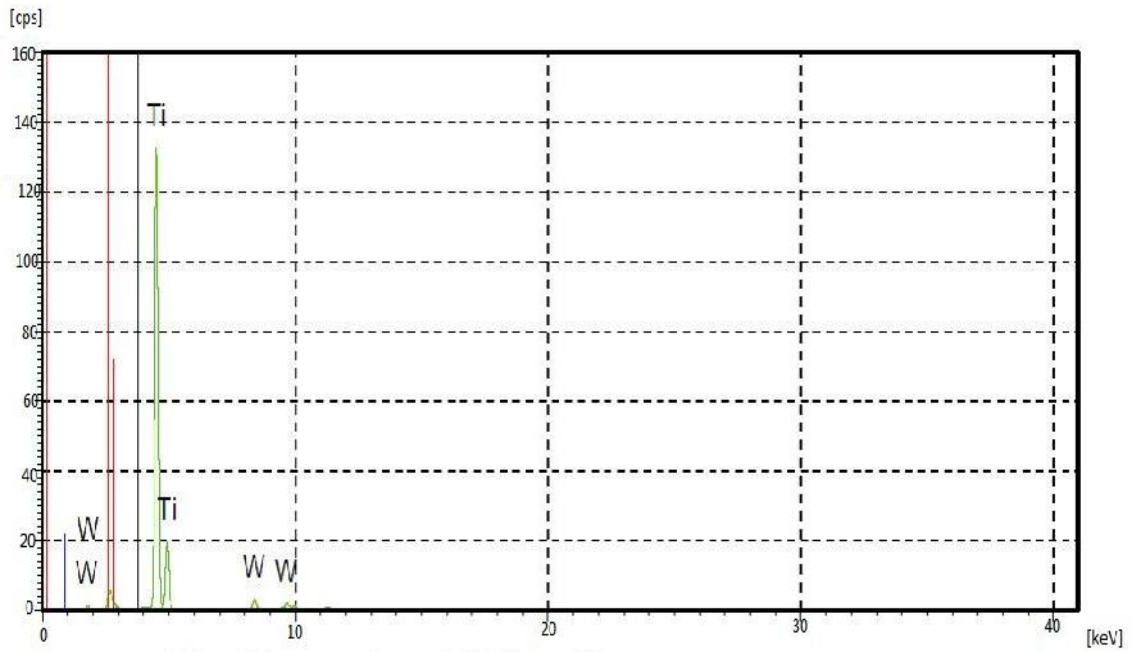


Figure 4.11: Spectre (FX) de $\text{TiO}_2 + 10\% \text{W}$.

Tableau 4.3 : Résultats de composition de nanocomposte donnée par la fluorescence X de l'échantillon ($\text{TiO}_2 + 10\%$ de W).

Elément. line	Masse (%)	2 sigma (%)	Atomique (%)	Intensité (cp/mA)
22 Ti K	91.35	0.27	97.59	4811.92
74 W L	8.65	0.27	2.41	124.5

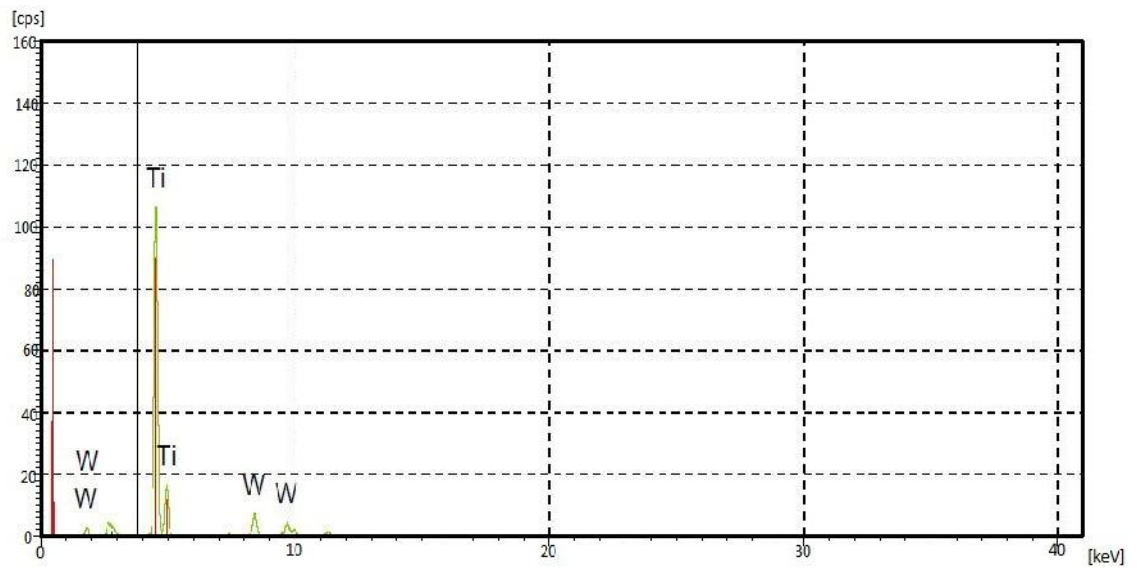


Figure 4.12: Spectre (FX) de $\text{TiO}_2 + 20\% \text{ W}$.

Tableau 4.4 : Résultats de composition de nanocomposite donnée par la fluorescence X de l'échantillon ($\text{TiO}_2 + 20\% \text{ de W}$).

Elément. line	Masse (%)	2 sigma (%)	Atomique (%)	Intensité (cp/mA)
22 Ti K	80.49	0.32	94.06	3881.57
74 W L	19.51	0.32	5.94	294.66

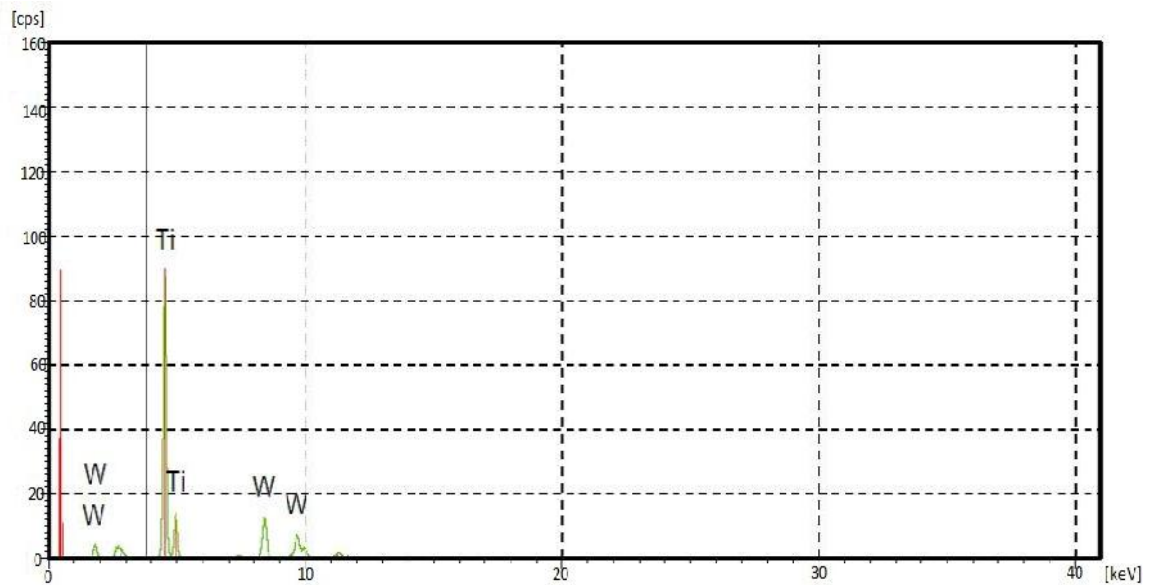


Figure 4.13: Spectre (FX) de $\text{TiO}_2 + 30\% \text{W}$.

Tableau 4.5 : Résultats de composition de nanocomposite donnée par la fluorescence X de l'échantillon ($\text{TiO}_2 + 30\%$ de W).

Elément. line	Masse (%)	2 sigma (%)	Atomique (%)	Intensité (cp/mA)
22 Ti K	67.85	0.34	89.01	3268.08
74 W L	32.15	0.34	10.99	548.39

Afin de discuter les résultats de différentes analyses de fluorescence X effectuées sur les nanocomposites synthétisés, un tableau récapitulatif (tableau 4.6) résume les résultats obtenus.

Tableau 4.6 : Résultats de composition de nanocomposite donnée par la fluorescence X de l'échantillon.

Echantillon	TiO ₂	W	TiO ₂	W
	% massique		% molaire	
01	100.00	0.00	100	0.00
02	95.00	5.00	98.65	1.35
03	91.35	8.65	97.59	2.41
04	80.49	19.51	94.06	5.94
05	67.85	32.15	89.01	10.99

A travers les valeurs de ce tableau on démontre par la fluorescence X que la composition introduite pour la préparation des nanocomposites est retrouvée à la fin de la récupération de nos catalyseurs.

4.3. Tests photocatalytiques

Plusieurs expériences ont été faites pour tester l'activité photocatalytique des nanocomposites synthétisés, les solutions aqueuses du colorant BM sont traitées par les nanocomposites : (TiO₂, TiO₂+5% W, TiO₂+10% W, TiO₂+20% W et TiO₂+30% W) sous irradiation UV-Vis ou à l'obscurité pour l'étape d'adsorption.

4.3.1. Test de photolyse

Dans cette partie, la solution aqueuse du colorant BM (10 mg.l⁻¹) est traitée par irradiation UV-Vis en absence de photocatalyseur, les résultats de photolyse sont illustrés dans la figure 4.14 ($C/C_0 = f(t)$, où 'C' est la concentration de la solution colorée à temps 't' ; ('C₀' est la concentration initiale ; et 't' est le temps d'irradiation).

D'après cette figure, l'expérience de photolyse a montré que moins de 1% de bleu de méthylène a été dégradé après trois heures d'irradiation, ce qui indique que le colorant tout seul ne suffit pas pour la dégradation du colorant, donc on doit introduire le catalyseur adéquat pour la dégradation.

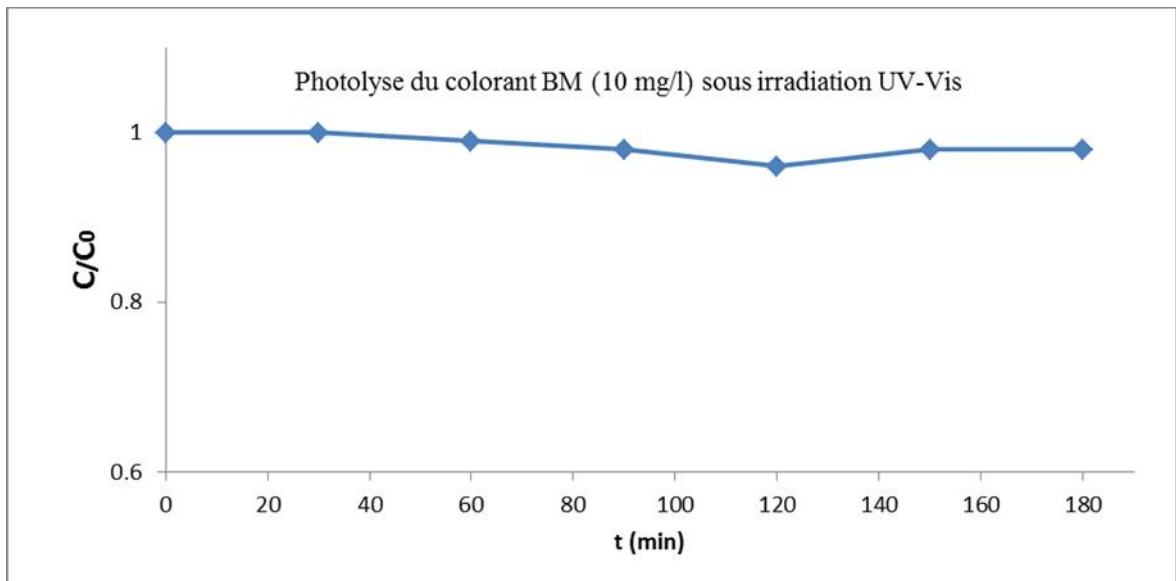


Figure 4.14: Photolyse du colorant BM (10 mg.l⁻¹) sous irradiation UV-Vis.

4.3.2. Test d'adsorption de colorant par les catalyseurs

Nous représentons l'adsorption du BM en présence des catalyseurs et en absence de la lumière sur les figures 4.15, 4.16, 4.17, 4.18.

D'après les résultats obtenus, on constate que les rendements d'adsorption sont faibles, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout d'une heure. On peut dire, que le catalyseur seul n'arrive pas à dégrader le polluant, donc les rayonnements lumineux sont nécessaires pour aboutir à la dégradation du BM.

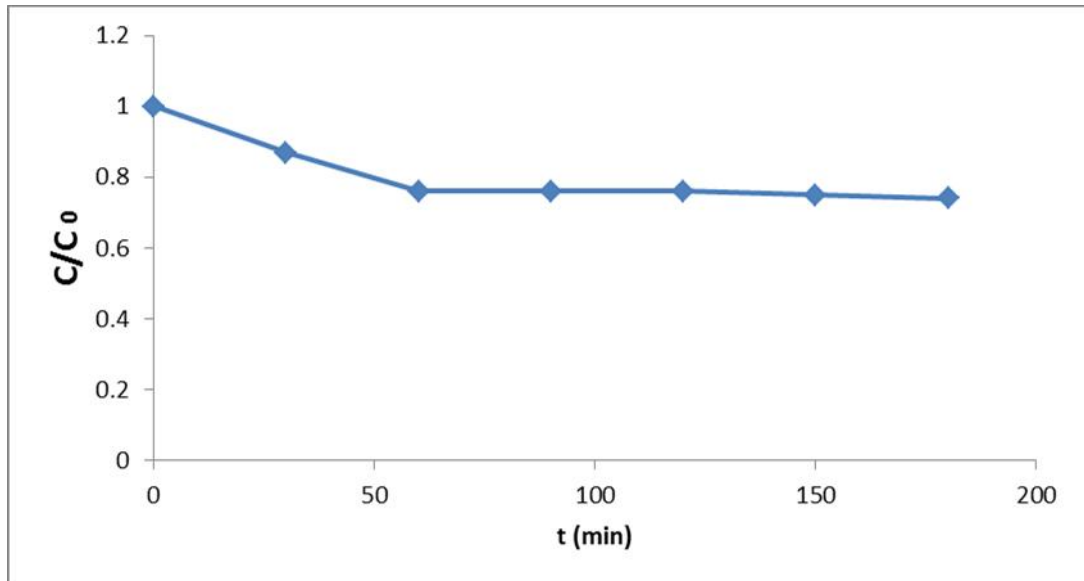


Figure 4.15 : Adsorption de BM par le catalyseur ($\text{TiO}_2+5\% \text{W}$).

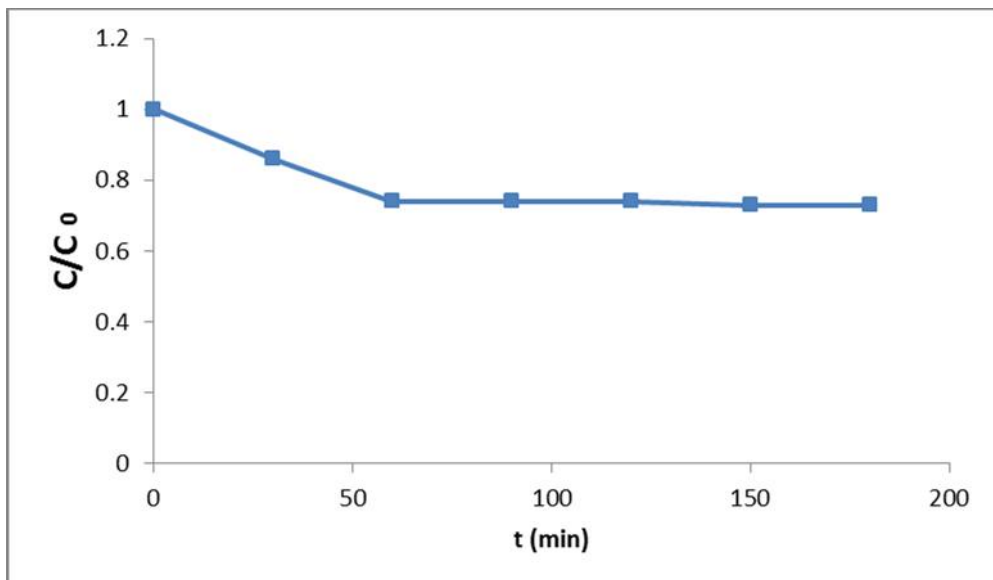


Figure 4.16 : Adsorption de BM par le catalyseur ($\text{TiO}_2+10\% \text{W}$).

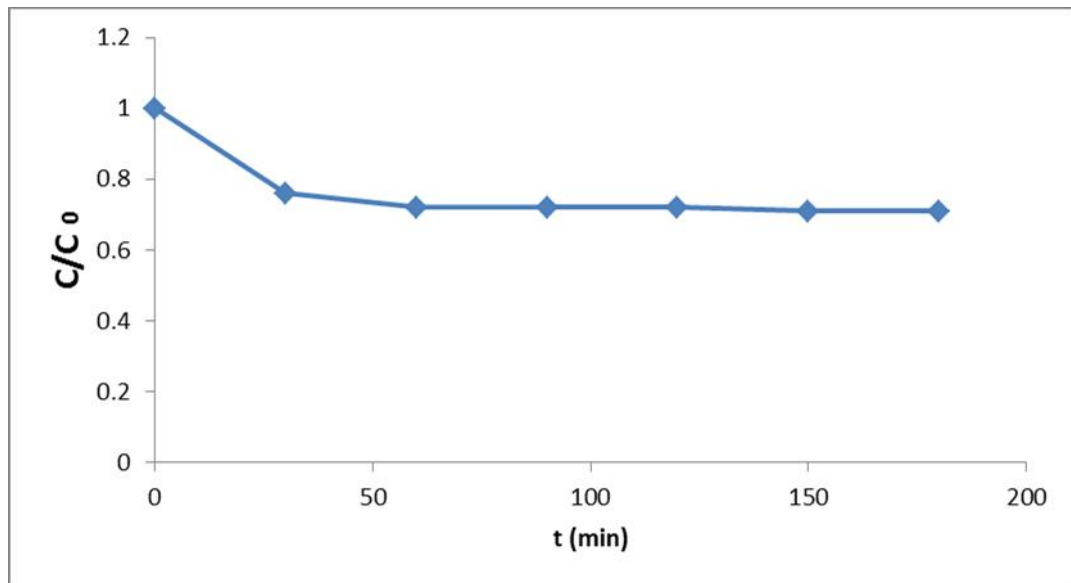


Figure 4.17 : Adsorption de BM par le catalyseur (TiO₂+20% W).

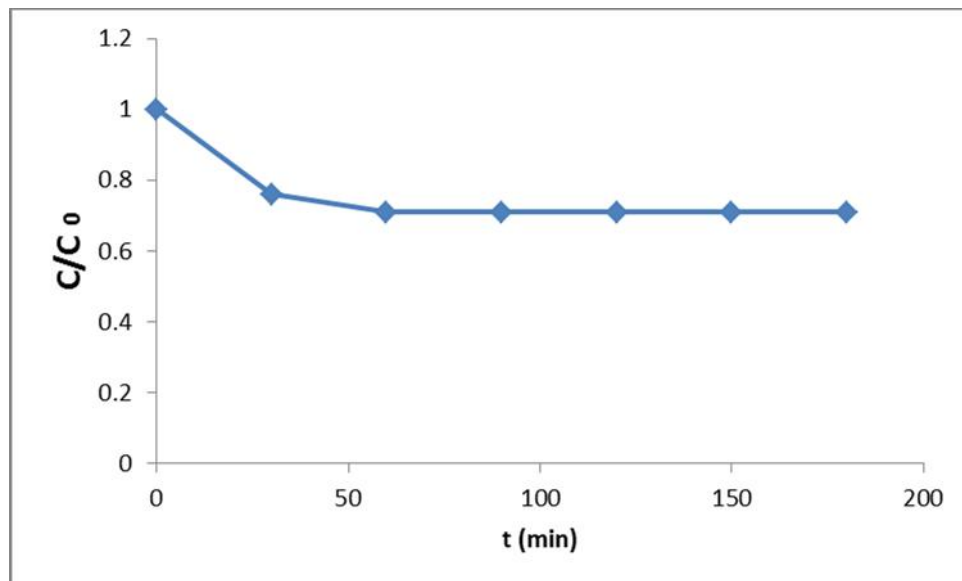


Figure 4.18 : Adsorption de BM par le catalyseur (TiO₂+30% W).

4.4. Activité photocatalytique des catalyseurs

Afin d'étudier l'effet de l'augmentation de l'activité photocatalytique par dopage sur la dégradation de polluant, des solutions de BM sont irradiées à pH= 6,7.

La figure 4.19 montre l'évolution de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en fonction du temps en utilisant le titane sous forme cristalline avec dopage en différents pourcentage de tungstène.

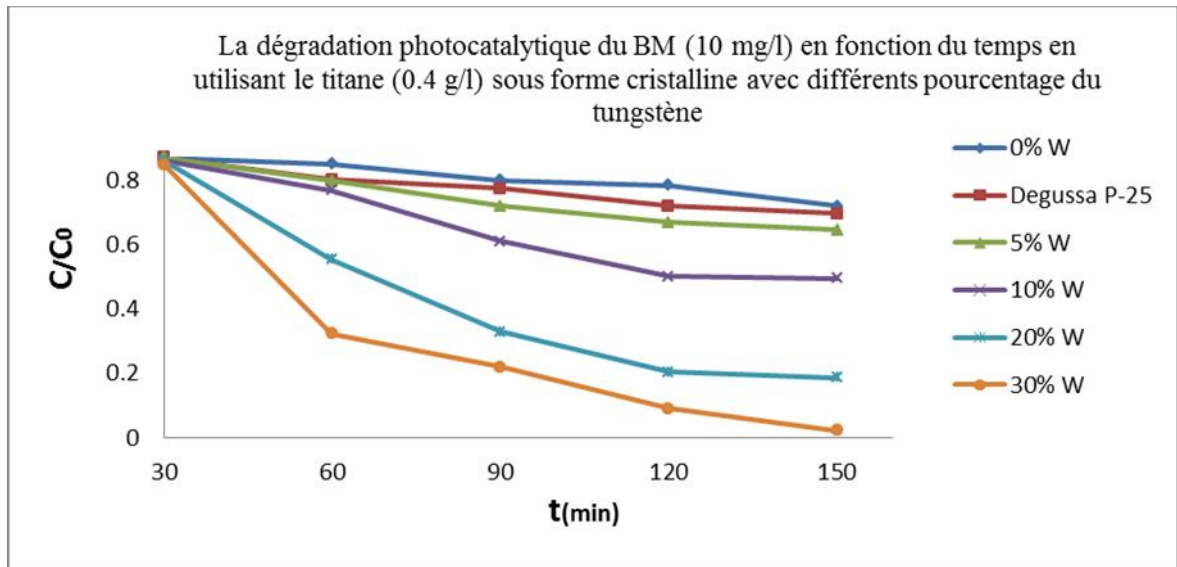


Figure 4.19 : La dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en fonction du temps en utilisant le titane sous forme cristalline avec dopage en différents pourcentage de tungstène.

D'après ces résultats, on constate que, quel que soit le pourcentage de W dopé avec le titane, l'allure des courbes est identique.

On remarque que les catalyseurs dopés de 20 et 30 % de W ont donné des taux de dégradation élevés soit, 81,4 et 97,7 % respectivement. Le tableau 4.7 montre le pourcentage de dégradation de BM par les différents catalyseurs synthétisés après 150 min.

Tableau 4.7 : Dégradation de BM par les différents catalyseurs synthétisés après 150 min.

Echantillon	Pourcentage de dégradation de BM (%)
01 (TiO ₂ +0% W)	28
02 (TiO ₂ +5% W)	35.5
03 (TiO ₂ +10% W)	50.4
04 (TiO ₂ +20% W)	81.4
05 (TiO ₂ +30% W)	97.7

4.5. Effet des paramètres opérationnels

4.5.1. Effet de la concentration en catalyseur

Pour étudier l'effet de la concentration des différents catalyseurs sur la dégradation photocatalytique, des solutions de BM à différentes concentrations sont irradiées à pH 6,7.

L'évolution de la concentration du BM en fonction du temps d'irradiation aux différentes concentrations en catalyseur est représentée sur la figure 4.20.

D'après ces résultats, nous pouvons constater que, les taux de dégradation augmentent par l'augmentation de la concentration en catalyseur (0.2 et 0.4 g/l), pour les deux autres concentrations (0.6 et 0.8 g/l), le taux de dégradation du colorant est quasi constant, effectivement une étude de S.K. kansal et al [67] dans ce contexte a montré qu'après des expériences effectuées afin de déterminer l'effet de la concentration du catalyseur ZnO et en faisant varier la concentration en colorant 25mg/l. Les résultats révèlent que les taux de dégradation augmentent par l'augmentation de la concentration en catalyseur de 0.25 à 1 g/l pour le méthyle orange, puis la vitesse de dégradation reste quasi constante, mais pour l'espèce polluant rhodamine G6, l'élimination était maximale avec seulement 0.5 g/l. Dans le même sens M. A. Rauf et al [68] et après avoir utilisé un catalyseur mixte Ti-Cr pour la dégradation photocatalytique du colorant BM de concentration $5 \cdot 10^{-6}$ M ont montré que les taux de dégradation étaient de 60, 65 et 70% et 66% pour les masses de catalyseur de 0.1, 0.13, 0.16 et 0.18g, pour 250 ml de la solution de BM.

Les résultats des taux de dégradation sont représentés dans le tableau 4.8.

Tableau 4.8 : Taux de dégradation de BM par les différentes concentrations en catalyseurs synthétisés après 150 min.

Concentration de catalyseur (g/l)	Pourcentage de dégradation de BM (%)
0.2	81
0.4	97.7
0.6	98
0.8	98.5

En effet une concentration faible ne produit pas suffisamment d'entité oxydante OH^\bullet responsable à la photodégradation, tandis qu'une augmentation de la quantité de catalyseur, qui conduira à un nombre plus important des radicaux hydroxyles favorisera une meilleure dégradation photocatalytique de colorant.

D'autre part, la turbidité de la suspension augmentera avec la concentration élevée du photocatalyseur, il y aura une diminution de la pénétration de la lumière UV-VIS, et donc le volume actif de la suspension diminuera, ce reste qu'une bonne agitation est nécessaire afin de maitre les particules en suspension.

Enfin on peut dire que la diminution du pourcentage de décoloration avec des concentrations supérieures en photocatalyseur, peut également être due à la désactivation des molécules actives par collision avec des molécules à l'état fondamental.

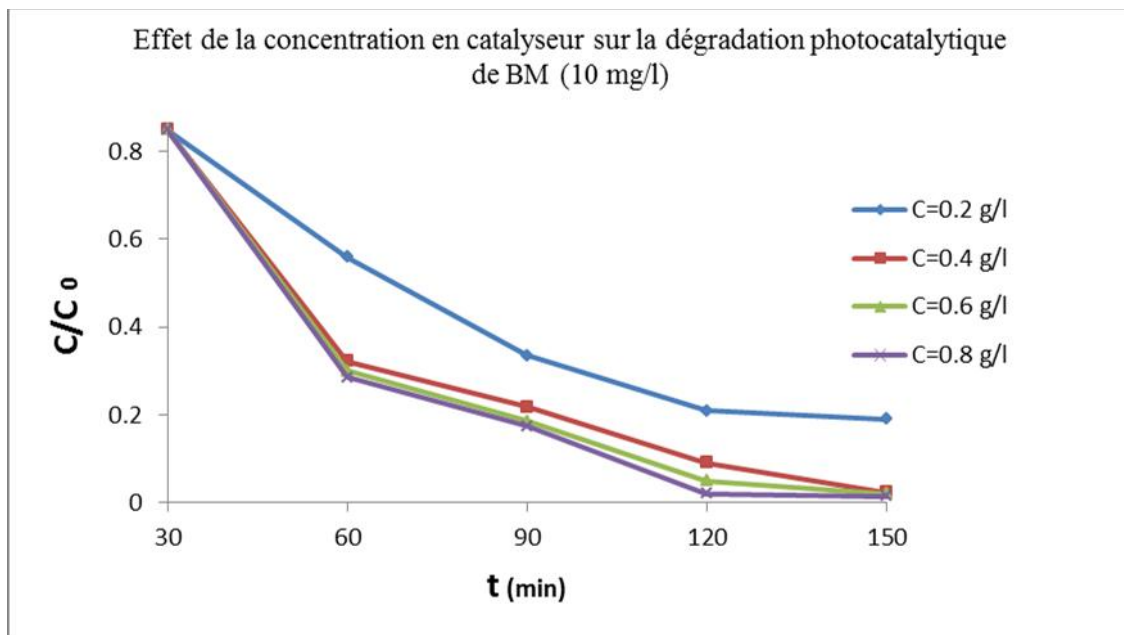


Figure 4.20 : Taux de photodégradation du colorant BM en fonction du temps par différente concentration de photocatalyseur (TiO_2 - W).

4.5.2. Effet de la concentration en polluant

La figure 4.21 représente la photodégradation du BM à différentes concentrations, en présence d'une concentration fixe du catalyseur (TiO_2 - W) (0.4 g/l).

Les résultats de l'effet de ce paramètre sur le taux de dégradation du colorant est sont représentés sur le tableau 4.9.

Tableau 4.9 : Taux de dégradation de BM à différentes concentrations en polluant, par les catalyseurs synthétisés après 150 min.

Concentration de polluant (mg/l)	Pourcentage de dégradation de BM (%)
5	98.5
10	97.7
20	68
30	48

D'après ces résultats on remarque que plus la concentration initiale du polluant augmente, le taux de dégradation diminue ce qui est logique, car les radicaux libres présents dans la solution ne sont pas suffisants pour le processus de photodégradation lorsque le polluant est présent à des concentrations élevées.

Cela signifie que pour des concentrations élevées du polluant, la longueur du trajet des photons entrant dans la solution diminue, ainsi que l'intensité de la lumière UV-Vis qui traverse la solution est absorbée par les molécules du polluant au lieu du catalyseur, et par conséquent la production des radicaux hydroxyles OH^\bullet est baissée, et la finalité est que la dégradation du polluant sera faible.

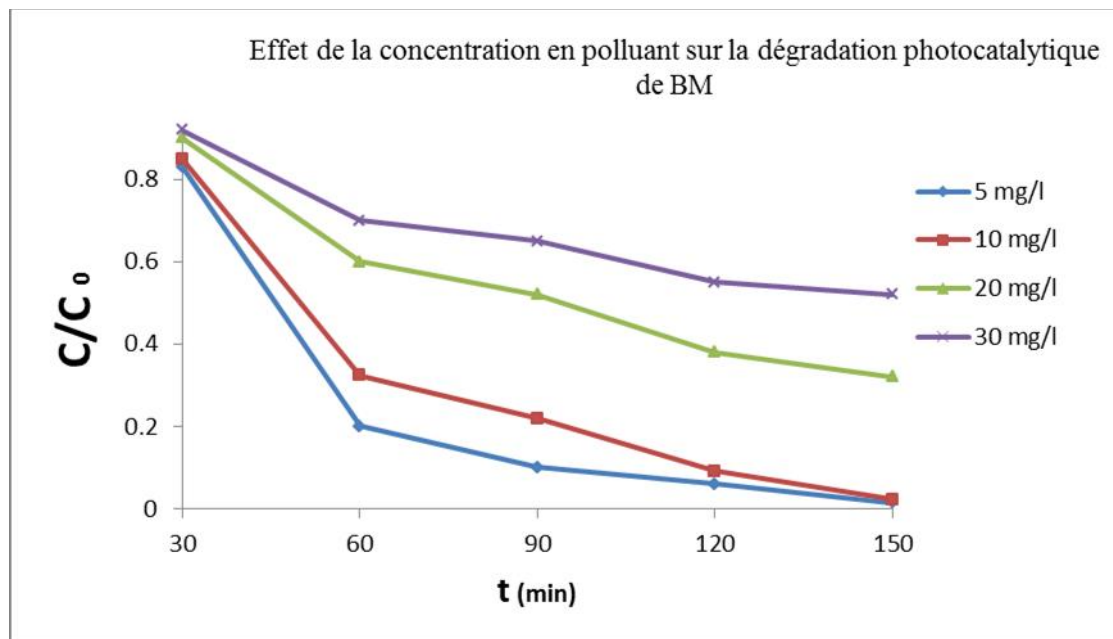


Figure 4.21 : Taux de photodégradation du colorant BM à différentes concentrations en polluant en fonction du temps, par le photocatalyseur (TiO_2 - W).

En effet et dans ce contexte l'étude de S.K. Kansal et al [67] dont le photocatalyseur ZnO a été utilisé à deux concentration 0.5g/l et 1g/l afin de dégrader le méthyle orange (Meo), et

la rhodamine G6 respectivement et en variant la concentration des deux polluants, les résultats ont montré que dans le cas de MeO, les solutions de 5 et 10g/l, près de 100% de dégradation a été effectuée à 60 et 120 min respectivement, et elle se diminue avec l'augmentation de la concentration en polluant. Le même phénomène a été observé pour le polluant.

4.5.3. Effet de pH de la solution

Une comparaison entre les taux de dégradation de BM à différents pH (3, pH de la solution= 6.7 et 10) a été faite, afin d'étudier l'effet de ce dernier sur le taux de dégradation du colorant. Les résultats sont représentés dans le tableau 4.10.

Tableau 4.10 : Taux de dégradation de BM à différents pH de la solution, par les catalyseurs synthétisés après 150 min.

pH de la solution	Pourcentage de dégradation de BM (%)
3	99
6.7	97.7
10	38

Les résultats montrent que le pH de la solution a une influence sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique. On remarque que le pourcentage de dégradation du colorant diminue avec l'augmentation des valeurs de pH. Ceci s'explique par le fait que les trous positifs sont considérés comme les espèces majeures d'oxydation à pH faible tandis que, les radicaux hydroxyles sont considérés comme les espèces prédominantes à pH neutre ou élevé [69]. Les résultats de l'effet du pH de la solution sur la dégradation photocatalytique du colorant sont représentés sur la figure 4.22

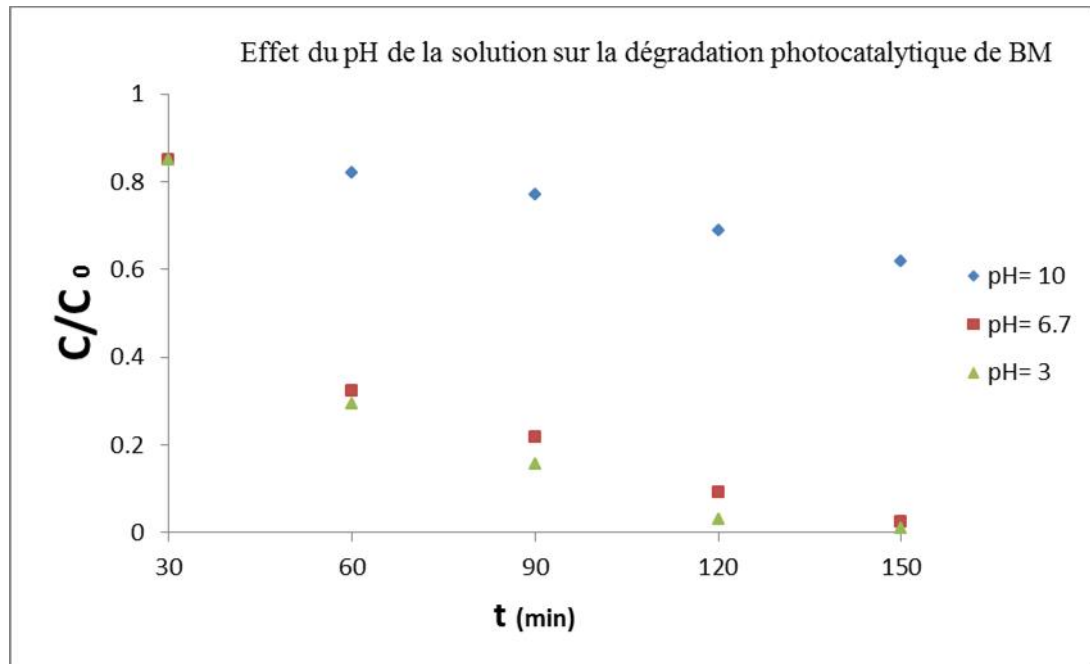


Figure 4.22 : Taux de photodégradation du colorant BM à différents pH de la solution en fonction du temps, par le photocatalyseur (TiO_2 - W).

Plusieurs auteurs ont montré qu'un pH basique diminuait l'efficacité de la dégradation photocatalytique, Wang et al [70] ont montré que la décomposition du di-chlorophénol est de 95 % dans les conditions acides et neutres, tandis qu'elle est seulement de 60 % à pH 11. H. Yang et al [71], ont étudié l'effet du pH sur la photodégradation du colorant MeO par le catalyseur CdS, les résultats ont montré que les faibles valeurs du pH facilite la photodégradation, ils ont considéré que la capacité d'oxydation des trous positifs est devenue plus forte sous les faibles valeurs de pH. L'étude de U.G. Akpan et B.H. Hameed [68], ont rapporté l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du colorant anionique orange par le catalyseur $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{TiO}_2$. Ils ont montré que la photodégradation est plus favorisée à pH faible (pH=3), qu'à pH plus élevé (pH=10). Les résultats de la recherche ont montré que la nature de la substance à dégrader, affecte le pH de fonctionnement du système.

CONCLUSION

L'objectif principal de cette étude est l'augmentation de l'activité photocatalytique du photocatalyseur TiO_2 en utilisant la méthode sol-gel, et l'application de ce photocatalyseur dans la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène.

Pour cela on a synthétisé des photocatalyseurs à base de TiO_2 en le dopant avec différents pourcentages de tungstène (TiO_2 seul, 1, 2, 5, et 10% molaire de W) à 150°C durant 12 heures.

Les catalyseurs synthétisés ont été caractérisés par la méthode d'analyse DRX, et les résultats ont montré que :

- L'insertion du tungstène dans la structure du TiO_2 influe positivement sur l'intensité de pic relatif à l'anatase tandis que l'intensité des pics des autres formes cristallines de TiO_2 diminue. Cependant le passage de la teneur du tungstène de 2 à 10% fait presque disparaître tous les pics relatifs à la brookite et rutile. Donc le pic à $2\theta = 38$ qui correspond à WO_3 devient au fur et à mesure plus intense avec l'augmentation de taux d'insertion de W.
- L'insertion du tungstène a permis de passer d'un catalyseur de TiO_2 sous ces trois formes (Brookite, rutile, anatase) à anatase, rutile avec 5% molaire de W puis à anatase seul en dopant le photocatalyseur avec 10% molaire de tungstène.
- La recherche bibliographique a montré que l'anatase donne une meilleure structure cristalline pour le photocatalyseur et par conséquent une meilleure activité photocatalytique et la finalité est une dégradation quasi-totale.

La caractérisation par fluorescence X a montré que la composition introduite pour la préparation des nanocomposites est retrouvée à la fin de la récupération de nos catalyseurs.

La microscopie électronique à balayage a dévoilé que :

- Des sphères creuses de diamètres différents ont été formées. Il peut être observé que les sphères sont constituées de nanoparticules en cluster. En outre, la surface de

ces sphères est rugueuse et beaucoup de nanoparticules avec des tailles nanométriques peuvent être observé sur la surface.

- Sur l'image MEB de photocatalyseur TiO_2 seul les surfaces des sphères apparaissent homogènes et semblables. Par contre, lorsque des pourcentages en tungstène (5, 10, 20 et 30%) ont été insérés les surfaces apparaissent plus rugueuses et des particules d'une couleur blanche sont clairement observées.

Les tests d'adsorption et de photolyse ont montré des taux de dégradation très faible ce qui a nécessité le recours à un photocatalyseur adéquat avec l'insertion du tungstène à différents pourcentage en utilisant la méthode thermique sol-gel afin d'augmenter l'activité photocatalytique.

L'influence des paramètres opérationnels sur la dégradation photocatalytique ont été abordé dans cette étude. Les résultats de photodégradation obtenus indiquent que le photocatalyseur TiO_2 a un bon pouvoir photocatalytique avec une solution acide à $\text{pH} = 3$, une concentration de colorant : 10 mg/l et une concentration de photocatalyseur : 0.4 g/l.

Enfin l'étude a montré que la méthode thermique sol-gel en dopant le tungstène W avec le TiO_2 a donné de bons résultats sur l'augmentation photocatalytique des catalyseurs et par ailleurs une meilleure photodégradation.

Perspectives :

Ce procédé a donné des résultats prometteurs, il peut être développé et par la suite utilisé dans le domaine industriel dans le traitement des eaux d'autant plus qu'il ne régénère pas d'autres sources polluantes, pour cela on propose les perspectives suivantes :

- Etudier l'effet de l'ajout des métaux nobles ou de transition à ces nanocomposites.
- Etudier l'effet de la photodégradation sur deux ou plusieurs colorants à la fois.
- Utiliser ces photocatalyseurs pour la dégradation d'autres polluants.
- Utiliser ces nanocomposites dans la production d'hydrogène.

APPENDICE A**LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS**

Abs	: Absorbance
Å	: angstrom
Ag	: Argent
Al ₂ O ₃	: Oxyde d'aluminium
BC	: Bande de conduction
BM	: Bleu de methylene
BV	: Bande de valence
C _i	: Concentration à temps t
C	: Concentration du réactif
C ₀	: Concentration initiale
CETIM	: Centre d'Etude Technique de l'Industrie des Matériaux
DRX	: Diffraction des rayons X
E _{BC}	: Energie de la bande de conduction
E _{BV}	: Energie de la bande de valence
Fe	: Fer
F-X	Fluorescence X
Hcl	Acide chlorhydrique
H ₂ O ₂	Radical hydroperoxyde
I ₀	: intensité du faisceau incident

I	: intensité du faisceau transmis
L	: épaisseur de la cellule
MeO	: Méthyle orange
MEB	: Microscope électronique à balayage
NaOH	: Hydroxyde de sodium
nm	: Nanomètre
OH^\bullet	: Radical hydroxyles
POAs	: Procédés d'oxydations avancées
pH_{PZC}	: Point de Charge Zéro
t	: Temps
TiO_2	: Dioxyde de titane
UV	: Ultraviolet
UV-Vis	: Ultraviolet-Vis
W	: Tungstène
Zn	: Zinc
ZnO	: Oxyde de Zinc
ν	: Coefficient d'extinction molaire
λ_{max}	: Longueur d'onde maximale

REFERENCE

1. Bamoulid, L., "Mise au point d'un nouveau photocatalyseur supporté sur un acier inoxydable pour la dépollution de l'eau ", thèse de doctorat, science des matériaux, université Paul Sabatier de Toulouse, France, (27 avril 2007), 29-45.
2. Boeglin, J.C., " L'eau et l'industrie ", Techniques de l'ingénieur, G1100, 1-5.
3. Talidi, A., " Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée ", Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – Agdal, Rabat, (30 juin 2006).
4. Harrlekas, F., " Couplage des procédés membranaires aux technique physico-chimique ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile", Thèse de Doctorat, Université Cadi Ayyad de Marrakech, (09 Février 2008).
5. Labib, I., " Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique de quelques colorants synthétiques", Mémoire de Magister, Université Saad Dahlab, Blida, (juin 2006).
6. Zawlotzki Guivarch, E., "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée Electro-Fenton. Application à la minéralisation des colorants synthétiques", Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (24 Septembre 2004).
7. Donzé, J.J., "Colorants textiles", Techniques de l'ingénieur, K350, 1-7.
8. Gilles, P., "Lutte contre la pollution des eaux, Finitions à haute performance", Techniques de l'ingénieur, K1330, 1-12.
9. Hemsas, S., " Contribution a l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés .Etude dynamique ", Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara Boumerdès, (2008).
10. Barka, N., " L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté", Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, (juillet 2008).
11. Androzzzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., "Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery", Catal Today, 1999, 53, 51-59.
12. Plotnikov, J., "Allgemeine photochimie", 2nd ed, Water de Gruyter, West Berlin, 362- 369, 1936.
13. Formenti, M., Juillet, P., Meriaudeau, S., Teichner, S., Chemtech, J., 1971, 1, 680.

14. Fujishima, A., Honda, K., Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode; *Nature*, 236-238, 37, 1972.
15. Bahnemann, J., Cunningham, J., Fox, M. A., Pichat, P., Serpone, N., "Aquatic and Surface, Photochemistry", eds. Hetz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G., Lewis Publ., 1994, 21, 216-316.
16. Pichat, P., "Handbook of Heterogenous Catalysis", eds Ertl G., Knozinger H. Weitkamp J., Wiley-VCH, 1997, 4, 2111-2122.
17. Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Maldonado, M. I., "Advances in solar energy an annual review of research and development", *Appl. Catal. B: Environ.* 2000, 25, 31.
18. Reutergadh, L. B., Iangphasuk, M., "Porphyrin/ F-doped TiO₂ nanopowders: preparation, characterization and activity evaluation" *Chemosphere*, 1997, 35 (3), 585.
19. Herrmann, J-M., Mozzanega, M-N., Pichat, P., *Photochem , J.*, 1983, 22 (4), 333.9 C.
20. Minero, V. Maurino, L. Campanella, C. Morgia, E. Pelizzetti, *Environ. Technol. Lett.*, "Polymeric materials encyclopidia" 1989, 10, 301.
21. Hidaka, H., Nohara, K., Horikoshi, S., Tanaka, N., Wanatabe, T., Zhao, J., Serpone, N.J., " Photodegradation of surfactants" *Jpn Oil Chem. Soc.*, 1996, 45, 21.
22. Suppan, P., "Chemistry and Light", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 5, (1994).
23. Matatov-Meytal Y., Sheintuch M., Catalytic abatement of water pollutants, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 309-326, (1998).
24. Mills, A., LE Hunte, S., An overview of semiconductor photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108, 1-35, (1997).
25. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., et Bahnemann D.W. (1995) « Environmental applications of semiconductor photocatalysis ». *Chem. Rev.*, 95, 69-96.
26. Horikoshi, S., Serpone, N., Yoshizawa, S., Knowland, J., Hidaka, H., Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 120, 63-74, (1999).
27. Ohtani, B., Organic syntheses by semiconductor photocatalytic reaction, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 3, 531-539, (1994).
28. Matthews, R., Photocatalysis in water purification: possibilities, problems and prospects, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Science Publishers, (1993).

29. Blake, D. M., Maness P. C., Huang Z., Jacoby W. A., application of the photocatalytic chemistry of TiO₂ to disinfection and the killing of cancer cells, *Separation and Purification Methods*, 28 (1), 1-50, (1999).
30. Rajeshwar, K., *Photoelectrochemistry and the environment*; *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (12), 1067-1082, (1995).
31. Ameta ,S. C., Ameta, R., Vardia, J., Ali, Z., Photocatalysis : a frontier of photochemistry, *Journal of India Chemistry Society*, 76, 281-287, (1999).
32. Yamazaki, S., Matsunaga, S., Hori K, Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets, *Water Research*, 35(4) 1022-1028, (2001).
33. Tanaka, K., Capule M., Hisanaga T., Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action, *Chemical Physics Letters*, 187(1,2), 73-76, (1991).
34. Rasaiah, J., Hubbard, J., Rubin, R., Lee S. H., Kinetics of bimolecul recombination processes with trapping, *Journal of Physical Chemistry*, 94, 652-662, (1990).
35. Yuksel, I., Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of TiO₂: an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96, 175-180, (1996).
36. Rothenberger, G., Moser, J., Gratzel, M., Serpone, N., Sharma, D. K., Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *Journal of American Chemical Society*, 107, 8054-8059, (1985).
37. Cunningham, J. P. Sedlak, Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂ sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 77, 255-263, (1994).
38. Brezova, V., Blazkova, A., Phenol decomposition using Mⁿ⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technic on glass fibers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 109, 177-183, (1997).
39. Hachem C., Bocquillon F., Zahraa O., Bouchy M., Decolorization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, *Dyes and Pigments*, 49, 117-125, (2001).
40. Chitour, S.E., *Chimie de surface, introduction à la catalyse*, 2^{ème} Edition OPU, 1981.
41. Fauquembergue, R.; ‘‘Sciences des Matériaux. Physique des Composants’’, *Cours Poly technique de Lille*, (2005).

42. Guillot Jérôme., "Couches minces d'oxynitride de titane: la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique", Thèse de Doctorat, (09 Octobre 2002), Ecole Doctoral Carnot.
43. Tilley, R. J. D., *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials* 13(1995) 93.
44. Frey, G. L. A., Rothschild, J. Sloan, R. Rosentsveig, R. Popovitz-Biro, et R. Tenne, *J. Solid State Chem.* 162 (2001) 300.
45. Schubert, W. D., *RM & HM*, December 1990 p 178.
46. Tittarelli, P., Iannibello, A., et Villa, P. L., *J. Solid State Chem.* 37 (1981) 95.
47. Pizzio, L. R., Caceres, V. et Blanco, M. N. *Catal. Lett.* 33 (1995) 175.
48. Chan, S. S., Wachs, I. E., Murrell, L. L., et Dispenziere, N. C., *J. Catal.* 92 (1985) 1.
49. Liu, Y. C., Griffin, G.L., Chan, S.S., Wachs *J. Catal.* 94 (1985) 108.
50. Grünert, W. Mörke, R. Felhaus and K. Andres, *J. Catal.* 117 (1989) 485.
51. Danion, A., "Développement d'un réacteur a base de fibres optiques photocatalytiquement actives pour la dépollution de l'eau", Thèse de Doctorat, (16 Septembre 2004), Ecole Centrale (Lyon).
52. Litter, M.L., "Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems"; *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, V. 23, (1999), 89-114.
53. Augugliaro V., Loddo V., Marci G., Palmisano L., Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous TiO₂ suspensions, *Journal of Catalysis*, 166, 272-283, (1997).
54. Khalil Hanna., "Etude de faisabilité de l'utilisation de molécules 'cage' dans la dépollution des sols : Solubilisation et extraction de polluants organiques par les cyclodextrines", Thèse de Doctorat, (18 Novembre 2004), Ecole Doctoral : Chimie de Lyon.
55. Dionysiou D., Suidan M., Bekou E., Baudin I., Laine, J., Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B : Environmental*, 26, 153-171, (2000).
56. Muneer M., Theurich J., Bahnemann D., Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide diuron, *Res. Chem. Intermed.*, 25(7), 667-683, (1999).
57. Laplanche, A., "La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence", *Revue Ecrin Tano*, n° 60, (Mai 2005), 20-26.
58. Litter M. I., Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, 89-114, (1999).

59. Sykora J., Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects, *Coordination Chemistry Reviews*, 159, 95-108, (1997).
60. Danion, A., ‘‘Développement d’un réacteur a base de fibres optiques photocatalytiquement actives pour la dépollution de l’eau’’, Thèse de Doctorat, (16 Septembre 2004), Ecole Centrale (Lyon).
61. S.W.H.W.C.T. Yih, Tungsten : sources, metallurgy, properties, and applications, Plenum Press, New York, 1979.
62. K.C.W.C. Li, Tungsten, its history, geology, ore-dressing, metallurgy, chemistry, analysis, applications, and economics, Reinhold Pub. Corp., New York, 1955.
63. Henri, P., Propriétés du tungstène et de ses alliages, Techniques de l'ingénieur Métaux et alliages, matériaux magnétiques et multimatériaux, base documentaire : TIB357DUO (1985).
64. Cagran, C., Pottlacher, G., Rink, M., Bauer, W. Spectral Emissivities and Emissivity XPoints of Pure Molybdenum and Tungsten, *International Journal of Thermophysics*, 26 (2005) 1001-1015.
65. Xiao, Qi., Gao, Lan. One-step hydrothermal synthesis of C, W-codoped mesoporous TiO₂, with enhanced visible light photocatalytic activity, *Journal of Alloys and Compounds* 551 (2013) 286–292
66. Rosana Balzer, Valderez Drago, Wido H. Schreiner, Luiz. F.D. Probst, ‘‘ Synthesis and Structure-Activity Relationship of a WO₃ Catalyst for the total Oxidation of BTX’’ *Journal of Braz. Chem. Soc.*, Vol. 25, No. 11, 2026-2031, 2014.
67. Kansal S.K., Singh M., Sud D., ‘‘ Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts’’ *journal of Hazardous Materials* V.141, (2007), 581-590.
68. Rauf, M.A., Meetani, M.A., Khaleel, A., Ahmed, A., Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS, *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 373–378.
69. Akpan, UG., Hameed, B.H., ‘‘Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂ – based photocatalysts : A review’’, *journal of Hazardous Materials*, V. 170, (2009), 520-529.
70. Wang J. M., Marlowe, E M., Miller R., Brusseau M. L. Cyclodextrin – enhanced biodegradation of phenanthrene – *Environ. Sci- Technol.*, 1998, vol. 32, pp. 1907 – 1915.

71. Yang, H., Huang, C., Li, X., Shi, R., Zhang, K., “ Luminescent and photocatalytic properties of cadmium sulfide nanoparticles synthesized via microwave irradiation”, *Materials chemistry and Physics*, V. 90, (2005), 155-158.