

UNIVERSITE DE BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Chimie Industrielle

THESE DE DOCTORAT
Spécialité : **Chimie Industrielle**

**PREPARATION ET CARACTERISATION DE COMPOSITES
MINERAUX A BASE DE DIATOMITE ; APPLICATION A LA
DEPOLLUTION DE L'EAU.**

Présentée par

BENKACEM Tassadit

Devant le jury composé de :

A. Aouabed	Professeur, U.S.D, Blida 1	Président
O. Bouras	Professeur, U.S.D, Blida 1	Examineur
MW. Naceur	Professeur, U.S.B, Blida 1	Examineur
F. Houma	Professeur, ENSSMAL, Alger	Examinatrice
A. Khelifi	Maître de conférences (A), U.S.T.H.B, Alger	Examineur
B. Hamdi	Professeur, ENSSMAL, Alger	Directeur de Thèse
R. Calvet	Maître de conférences, HDR, Mines-albi, Toulouse, France	Invitée

Blida, Janvier 2017

REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'une coopération scientifique Franco-Algérienne «PROFAS-B», entre l'Université DE BLIDA 1 (Algérie) et le Laboratoire RAPSODEE (CNRS UMR 5302) de l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux (France).

Je souhaiterais tout d'abord remercier le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique de l'Algérie qui m'a accordé cette bourse.

Je remercie Monsieur le Professeur Boualem Hamdi, directeur de thèse, et je tiens à lui témoigner ma reconnaissance pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en m'intégrant au sein de son équipe de recherche et pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse. Je le remercie pour son aide et ses encouragements tout au long de mon travail.

Je souhaite remercier Monsieur le Professeur Housein Khelaf, directeur du Laboratoire de génie chimique, et Monsieur le Professeur Ange Nzihou, directeur du centre RAPSODEE, de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Je remercie Monsieur le Professeur Ali Aouabed, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury : Madame le Professeur Fouzia Houma, Monsieur le docteur Aissa Khelifi, Monsieur le Professeur Omar Bouras et Monsieur le Professeur Mohamed Wahib Naceur pour l'intérêt qu'ils ont témoigné à l'égard de mon travail en acceptant la charge d'examineur.

Mes plus vifs remerciements vont à Madame Rachel Calvet, de l'Ecole des Mines d'Albi. Quelques lignes ne suffiraient pas à décrire tout ce qu'elle m'a transmis pendant mon stage de 18 mois et même après. Je la remercie pour son aide, son suivi quotidien et sa rigueur, sa disponibilité, sa gentillesse, sa patience et pour tout ce qu'elle m'a appris. J'ai eu beaucoup de difficultés, techniques, professionnelles et humaines, elle est toujours restée près de moi à me soutenir. Ses conseils et encouragements m'ont permis de mener à bien ce travail... c'était un réel plaisir de travailler avec toi.

Je voudrais également remercier toutes les personnes de l'Ecole des Mines d'Albi, avec j'ai eu l'occasion de travailler, toujours avec le sourire. Je remercie notamment Sylvie Del-Confetto, Philippe Accart, Séverine Patry, Laurent Devriendt, Veronique Nallet, Christine Rolland, Jean-Marie Sabathier, Céline Boachon, Elsa Weiss. Je remercie également la stagiaire Sarah Calmelly, qui est venue travailler quelques mois avec Rachel en "Photodégradation ", dans le cadre de cette thèse, après mon départ de l'Ecole des Mines.

Je remercie vivement Monsieur Alain Chamayou, de l'Ecole des Mines d'Albi, pour m'avoir transmis une partie de ses connaissances dans le co-broyage. Je le remercie pour sa disponibilité, sa gentillesse et pour tout ce qu'il m'a appris au long des 18 mois de stage, ainsi que le Professeur Ange Nzihou pour sa contribution très efficace dans cette thèse.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Henri Balard, Directeur Scientifique de la société Adscientis, pour son aide scientifique, même à distance. Je tiens donc à lui exprimer mes remerciements les plus sincères.

Je n'oublie pas les doctorants, les enseignants-chercheurs, les stagiaires et tous les autres avec qui j'ai partagé des moments agréables. Je remercie toutes les filles Jacqueline, Nayane, Suenia, Anaïs, Graciela, Ingrid, Andiréa, Zoé, Nibal, Sarah et Amira, et les quelques garçons, William, Fredj, Paolo. Merci pour la bonne ambiance et surtout pour votre amitié.

Je tiens aussi à remercier mon chef de département de chimie, Monsieur Ali Boulahouache, qui m'a permis de mener mon activité de recherche.

Je souhaite remercier aussi mes amis. Parmi eux, un merci tout particulier à Lilya. Elle m'a toujours été d'un soutien moral. Je ne saurais oublier les autres S. Kars N, Bait, N. Cherifi, S. Ait hamoudi, A. Ouradi, S. Ouradi, S. Hammani, D. Belhoucine, A. Benderbal, R. Chouraki, A. Idir pour leurs soutiens et encouragements. Une pensée toute particulière à mon ancienne équipe du laboratoire de chimie de surface et à toute personne ayant participé de loin ou de près à la réalisation de ce travail.

Un grand merci à mes parents, à mon oncle Hamza et sa famille, à mes frères et sœurs ainsi que leurs familles, à ma famille. A Zakia, pour son soutien et sa patience à toute épreuve, tu as rendue surmontable tout désespoir.

RESUME

Les matériaux composites diatomite/TiO₂, sont utilisés en tant que photocatalyseurs dans la dépollution d'une eau chargée en polluants organiques persistants.

Lors d'une première étude, nous avons pu mettre en évidence que le traitement à l'acide nitrique à une concentration de seulement 0,5 M conduit à une augmentation de la surface spécifique de la diatomite du fait de l'élimination totale des carbonates sans modification de sa morphologie.

La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI) et à concentration finie (CGI-CF) a été mise en œuvre afin d'étudier l'évolution des propriétés superficielles des matériaux obtenus à la suite des deux traitements, acide et thermique. En CGI-DI, nous avons observé une évolution dans la morphologie de surface vraisemblablement du fait de l'élimination des carbonates mais aussi des oxydes de fer. Alors que lors du traitement thermique, elle est en accord avec la disparition de sites de haute énergie sous l'effet du chauffage. En CGI-CF, les fonctions de distribution des sites d'énergie d'adsorption (FDRJ) obtenus avec la sonde isopropanol ont révélé une structure de type silice après traitement à l'acide nitrique 5 M. Sous l'effet de la température, les FDRJ sont clairement sensibles à la formation de nouvelles phases.

Notre travail a également porté sur l'élaboration des matériaux composites diatomite/TiO₂ au travers de deux procédés :

- La synthèse in situ de l'oxyde de titane à partir de précurseurs alcoxydes par le procédé sol-gel. Les matériaux composites obtenus sont non homogènes. Le TiO₂ se trouve sous différentes formes, à savoir de particules dispersées et/ou d'agglomérats répartis sur des particules de la diatomite ou même de dépôt sous forme de couche.
- le co-broyage en voie sèche à partir de TiO₂ commercialisé, qui présente l'avantage de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant, et de ses inconvénients en terme de toxicité, coût d'élimination. Ce procédé a permis d'obtenir un enrobage discret de la surface des particules de diatomite par des agglomérats de TiO₂ et de particules primaires nanométriques.

Dans le cas des composites, en CGI-CF, nous avons mis en évidence l'adsorption de TiO₂ à la surface de la diatomite, et révéler la présence des sites de haute énergie Si-O-Ti dans la fonction de distribution obtenue avec l'isopropanol.

Enfin, une étude a été menée sur l'influence des conditions de préparation des composites sur les propriétés d'usage des matériaux composites diatomite/TiO₂ produits par enrobage à sec, dans la pulvérisette 0. Les matériaux composites utilisés présentent de très bonnes propriétés de dégradation photocatalytique vis-à-vis du BPA sous irradiation UV. En effet, le composite diatomite/50% TiO₂ conduit à une constante de vitesse comparable à celle obtenue avec le TiO₂ seul passé à la pulvérisette 0 (1,447 et 1,434 mg.L⁻¹. min⁻¹ respectivement), tout en contenant deux fois moins de TiO₂. Les résultats de CGI confirment une meilleure affinité du BPA pour le composite. D'autre part l'augmentation de la taille du composite par rapport au TiO₂ favorise sa séparation par filtration.

Mots clés : diatomite, support de catalyseurs, TiO₂, sol-gel, co-broyage à sec, matériaux composites, chromatographie gazeuse inverse, photodégradation, Bisphénol A.

ملخص

تستخدم المواد المركبة "دياتوميت / ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 " محفزات ضوئية في إزالة التلوث من المياه التي تحتوي على المركبات العضوية الثابتة.

في دراسة أولى، تمكنا من إثبات أن العلاج باستعمال حمض النتريك بتركيز 0.5 مول /ل فقط، أدى إلى زيادة في المساحة السطحية لتربة الدياتوميت بسبب إزالة الكربونات دون إدخال أي تغيير في المورفولوجيا. تم التوصيف السطحي للمواد المتحصل عليها باستعمال تقنية انعكاس كروماتوغافيا الغاز ذو التخفيف اللانهائي (CGI-DI) والتركيز المحدود (CGI-CF)، لدراسة تطور خصائص السطح لهذه المواد جراء هذان العلاجين بالحامض و الحراري. و لقد أظهرت هاتين التقنيتين أن المورفولوجيا والكيمياء السطحية للدياتوميت حساسة لكلا العلاجين المطبقين. في CGI-DI بعد العلاج بحامض النتريك 5مول /ل، γ_s^d يمر من 175 ميلي جول/م² إلى 142 ميلي جول/م² على الأرجح بسبب القضاء على الكربونات

وأیضا على أوكسيدات الحديد، بينما خلال المعالجة الحرارية، γ_s^d يمر الى 46 ميلي جول/م² بعد العلاج تحت 1100 درجة مئوية باتفاق مع اختفاء مواقع الطاقة العالية تحت تأثير التليد. في ال CGI-CF، كشفت وظائف توزيع مواقع طاقة الامتزاز المتحصل عليها عبر المسبار الأيزوبروبانول على هيكل من نوع السيليكا بعد العلاج بحمض النتريك 5 مول /ل، و من الواضح انه تحت تأثير درجة الحرارة، ال FDRJ عرضة حساسة لتشكيل البنية الجديدة.

ينصب الاهتمام في هذه الدراسة إلى إعداد المواد المركبة الدياتوميت / ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 بتقنيتين :

- تقنية الصول-جل من خلال توليف ثنائي أكسيد التيتانيوم باستعمال كحولات ثنائي بروبو كسيد التيتان، المواد المركبة المتحصل عليها غير منسجمة، ويوجد ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 في أشكال مختلفة، كجسيمات و/ أو تكتلات من الجسيمات الموزعة على الدياتوميت أو حتى إيداع على شكل طبقة.

- طريقة التغطية بطحن مشترك جاف، باستعمال ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 التجاري، الذي يمثل ميزة، حيث يتيح عدم استخدام المذيبات، وعائق من حيث السمية، أو تكلفة الإزالة، وتسمح هذه الطريقة بالحصول على تغطية منفصلة على سطح جزيئات الدياتوميت من كتل ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 ومن الجسيمات الأولية النانومترية.

في حالة المادة المركبة، في ال CGI-CF سلطنا الضوء على امتزاز ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 على سطح الدياتوميت، وإظهار وجود مواقع عالية الطاقة Si-O-Ti في وظيفة التوزيع التي تم الحصول عليها مع الأيزوبروبانول.

كرس الجزء الأخير لهذه الرسالة لدراسة مدى تأثير شروط تحضير المواد المركبة "دياتوميت/ TiO_2 " الناتجة باستعمال تقنية التغطية بطحن مشترك جاف في "pulverisette 0" على خصائص استعمالها. في هذا الجزء، أجريت دراسة حركية التفكيك لثنائي الفينول أ (BPA) باستخدام المحفزات الضوئية تحت أشعة فوق البنفسجي. أظهرت المواد المركبة المستخدمة خصائص تفكيك جيدة جدا بالنسبة لثنائي الفينول أ (BPA) وفعلا، أدى مركب الدياتوميت / 50٪ من ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 إلى ثابت سرعة مماثل لذلك الذي تم الحصول عليه مع ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 وحده، والذي مرر على جهاز "Pulverisette 0" (1.447 و 1.434 مغ . ل⁻¹ . د⁻¹ على التوالي)، مع ان هذا المركب يحتوي مرتين أقل من ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 . وتؤكد نتائج CGI على انجذاب أفضل لثنائي الفينول أ BPA في المادة المركبة. من ناحية أخرى، تعزز الزيادة في حجم المركب على فصله بالترشيح مقارنة مع ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 .

كلمات البحث : الدياتوميت، حامل المحفز، TiO_2 ، تقنية الصول-جل، طحن مشترك جاف، المواد المركبة، انعكاس كروماتوغافيا الغاز، التفكيك الضوئي، ثنائي الفينول أ BPA .

ABSTRACT

Diatomite/TiO₂ composite materials are used as photocatalysts in the decontamination of water containing persistent organic pollutants.

In a first study, we were able to demonstrate that the treatment with nitric acid at concentrations of only 0.5 M leads to an increase of the specific surface area of diatomaceous earth due to the carbonate removal without modification of its morphology. The inverse gas chromatography at infinite dilution (IGC-ID) and finite concentration (IGC-FC) were implemented to study the evolution of the surface properties of materials resulting of the acid and heat treatments. In CGI-DI, we observed an evolution in the surface morphology probably due to the elimination of carbonates but also of iron oxides. While, the heat treatment, it is in agreement with the disappearance of sites of high energy sites under the effect of sintering.

In IGC-FC, the distribution functions of the adsorption energy sites obtained with isopropanol probe revealed a silica-type structure after treatment with nitric acid 5 M. Under the temperature effect, the FDRJ are clearly sensitive to the new phases formation.

Our work has also focused on the development of composite materials diatomite/TiO₂ through two processes:

- In-situ synthesis of titania from alkoxide precursors by the sol-gel process. Composite materials obtained are not homogeneous. TiO₂ is found in different forms, dispersed particles and/or agglomerates distributed on particles of diatomaceous earth or even deposits as a layer.

- A dry coating process by co-grinding using marked powder form of TiO₂, which has the advantage to avoid the use of a solvent, and its disadvantages in terms of toxicity, cost of elimination. This method yielded a discrete coating by particles agglomerates of TiO₂ and primary nanoparticles at the surface of diatomite.

In the case of composites, in IGC-FC, we have demonstrated the adsorption of TiO₂ on the surface of diatomite, and revealed the presence of high energy sites Si-O-Ti in the distribution function obtained with isopropanol.

Finally, a study was carried out on the influence of composite preparation conditions on the properties of use of diatomite/TiO₂ composite materials produced by dry coating in the Pulverisette 0. In this part, the used composite materials have shown very good properties for degradation of BPA under UV irradiation. Indeed, the composite diatomite / 50% TiO₂ leads to a constant speed comparable to that obtained with only TiO₂ past threw the Pulverisette 0 (1.447 and 1.434 mg.L⁻¹. min⁻¹ respectively), while this composite contains twice less TiO₂. The results of IGC confirm a better affinity of BPA for the composite. On the other hand the increase in the size of the composite with respect to TiO₂ will improve its separation by filtration.

Keywords: diatomite, catalyst support, TiO₂, Sol-Gel, dry co-milling, composite materials, inverse gas chromatography, photodegradation, bisphenol A.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Chapitre 1	Préparation et caractérisation des minéraux à base de diatomite.	
Figure 1. 1	Vue des diatomites, (a) sous forme de roche, (b) au microscope électronique à balayage.	24
Figure 1. 2	Présentation schématique de l'enrobage à sec	37
Figure 1. 3	Schéma du broyeur à vibration verticale (pulvérisette 0)	38
Figure 1. 4	Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur.	39
Figure 1. 5	Classification des isothermes d'adsorption physiquedonnée par l'IUPAC.	41
Figure 1. 6	Principe de la CGI à dilution infinie.	46
Figure 1. 7	Détermination du temps net de rétention.	47
Figure 1. 8	Variation de l'enthalpie libre d'adsorption en fonction du nombre d'atomes de carbone des sondes n-alcanes.	48
Figure 1. 9	Insertion de différentes molécules d'alcanes linéaire, cyclique ou ramifiée à la surface d'une particule poreuse.	50
Figure 1. 10	Détermination de l'indice de morphologie sur la diatomite traitée à HNO ₃ 0,5 M à 100 °C (Cn : alcanes linéaires à n atomes de carbone et Cy n : alcanes cycliques à n atomes de carbone).	51
Figure 1. 11	Détermination de la variation d'enthalpie libre spécifique (Isp) d'une sonde polaire en fonction de son paramètre, χ_t .	53
Figure 1. 12	Allure des chromatogrammes suivant les quantités de sonde injectées, obtenus avec une diatomite traitée à la concentration 1M en acide nitrique.	55
Figure 1. 13	Isotherme de désorption à partir d'un chromatogramme de CGI-CF.	56
Figure 1. 14	Domaine de concentration finie à partir d'une isotherme d'adsorption.	57
Figure 1. 15	Chromatogramme expérimental et le pic de thermodésorption associé.	58
Figure 1. 16	FDCA expérimentale (en noir) et sa composante homogène (en bleu) de l'isopropanol sur la diatomite traitée à HNO ₃ 1M à 50 °C.	61
Figure 1. 17	FDRJ4 de l'isopropanol sur la diatomite traitée à HNO ₃ 1M à 50 °C.	61
Figure 1. 18	Position géographique du gisement de la diatomite.	62
Figure 1. 19	Le broyeur à boulets.	63
Figure 1. 20	Etapes de préparation de composite Diatomite-TiO ₂ par procédé Sol-Gel.	65
Figure 1. 21	Le broyeur à vibrations (pulvérisette 0).	66
Figure 1. 22	Micrographie MEB des différentes formes de la diatomite.	74
Figure 1. 23	Micrographie MEB des différentes porosités de la diatomite.	75

Figure 1. 24	Analyse EDX par MEB de la diatomite.	75
Figure 1. 25	Distribution granulométrique en volume et en nombre de la diatomite brute obtenue par granulométrie Laser en voie sèche.	77
Figure 1. 26	Spectre IRTF de la diatomite dans la région 4000 - 400cm ⁻¹ .	78
Figure 1. 27	Thermogramme ATG-ATD de la diatomite brute.	79
Figure 1. 28	Diffractogramme de rayons X de la diatomite brute.	80
Figure 1. 29	Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K sur la diatomite brute.	81
Figure 1. 30	Fonctions de distribution en énergies des sites d'adsorption à l'octane, à l'isopropanol et au 1,4-dioxane sur la diatomite brute	87
Figure 1. 31	Micrographies MEB de la diatomite brute (A) et de la diatomite traitée à l'acide HNO ₃ 0,5 M (B).	89
Figure 1. 32	Spectres IRTF de la diatomite non traitée et traitée à l'acide nitrique dans la région 4000-400 cm ⁻¹ .	92
Figure 1. 33	Courbe ATG-ATD de la diatomite brute (D) et de la diatomite traitée 0,5 M (D-0,5M).	93
Figure 1. 34	Diffractogrammes de rayons X de la diatomite traitée à l'acide nitrique à différentes concentrations (Q= Quartz, C=calcite, An= ankérite).	94
Figure 1. 35	Isotherme d'adsorption désorption d'azote d'échantillons traités avec HNO ₃ à différentes concentrations.	95
Figure 1. 36	Evolution de la surface spécifique a _{BET} de la diatomite en fonction de la concentration de l'acide HNO ₃ .	96
Figure 1. 37-a	Variations de la composante dispersive de l'énergie de surface, γ_s^d de l'indice de morphologie du cycloheptane (cy7) et du pourcentage de silice de la diatomite en fonction de la concentration en HNO ₃ .	99
Figure 1. 37-b	Variations de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d , de l'indice de morphologie $I_M(\chi_i)$ de 2,5-dimethylhexane (2,5-DMH), et de pourcentage de silice de la diatomite en fonction de la concentration en HNO ₃ .	104
Figure 1. 38	Variations de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d , et du pourcentage Fe ₂ O ₃ de la diatomite traitée à différentes concentrations d'acide HNO ₃ .	100
Figure 1. 39	Aire moléculaire d'une sonde alcane selon son adsorption sur une surface plane ou poreuse.	102
Figure 1. 40	Variation de la surface spécifique de la diatomite traitée à différentes concentrations d'acide nitrique, mesurée par adsorption d'azote et CGI-CF à l'octane, isopropanol et 1,4-dioxane.	103
Figure 1. 41	Les fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption à l'octane de la diatomite brute et traitée à l'acide nitrique à différentes concentrations, mesurées à 70 °C.	105

Figure 1. 42	Les fonctions de distribution en énergies des sites d'adsorption à l'isopropanol de la diatomite brute et traitée à l'acide nitrique à différentes concentrations, mesurées à 50 °C.	106
Figure 1. 43	Micrographies de la diatomite après calcination à 500°C, 700 °C et 900 °C et à 1100 °C.	108
Figure 1. 44	Spectres IRTF de la diatomite non traitée et traitée thermiquement à 400 °C, 700 °C, 900 °C et 1100 °C	111
Figure 1. 45	Spectres IRTF de la diatomite non traitée et traitée thermiquement à 900 °C et 1100 °C, dans la région 1500-400 cm ⁻¹ .	112
Figure 1. 46	Diffractogrammes de rayons X de la diatomite brute et après traitements thermiques à des températures de 400 à 700 °C (Q = quartz, An=ankérite, C= calcite, W= wolastonite).	113
Figure 1. 47	Diffractogrammes de rayons X de la diatomite après traitement thermique à 900 °C et 1100 °C (Q= quartz, W= wollastonite, Cr=Cristobalite).	114
Figure 1. 48	Fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption à l'octane de la diatomite brute et traitée thermiquement à différentes températures : D, D-400, D-700, mesurées à 70 °C et D-1100 mesurée à 30°C.	120
Figure 1. 49	Fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption à l'isopropanol de la diatomite brute et traitée thermiquement à différentes températures, mesurées à 50 °C.	121
Figure 1. 50	Diffractogrammes de rayons X de la diatomite enrobée avec 10% et 20% et 50% de TiO ₂ par procédé sol-gel (Q= quartz, A= anatase, R = rutile).	126
Figure 1. 51	Micrographies MEB de matériaux obtenus par procédé sol-gel à différents taux de TiO ₂ .	127
Figure 1. 52	Distributions granulométriques en volume et en nombre des composites préparés par procédé sol-gel avec différents pourcentages massiques de TiO ₂ , obtenues par granulométrie Laser en voie humide.	129
Figure 1. 53	Isotherme d'adsorption désorption d'azote du composite à 20% en masse de TiO ₂ .	130
Figure 1. 54	Isotherme d'adsorption désorption d'azote de TiO ₂ traitée à 550 °C durant 3 h.	130
Figure 1. 55	Isotherme d'adsorption désorption d'azote de la diatomite DA traitée à 500 °C durant 2 h.	131
Figure 1. 56	Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales (a_{N_2}) et théorique ($a_{théo}$) des particules de composites diatomite/TiO ₂ avec différentes proportions massiques de TiO ₂ .	132
Figure 1. 57	Les fonctions de distribution en énergies des sites d'adsorption à l'octane de la diatomite enrobée à différents pourcentages en masse de TiO ₂ , mesurées à 70 °C.	135

Figure 1. 58	Les fonctions de distribution en énergies des sites d'adsorption à l'isopropanol de la diatomite avant et après enrobage avec différents pourcentages massique en TiO ₂ , mesurées à 50 °C.	136
Figure 1. 59	Micrographies MEB de la diatomite traitée à différents temps dans la pulvérisette 0 à une amplitude de vibration supérieure à 1.	139
Figure 1. 60	Evolution de la distribution de taille en volume mesurée par granulométrie Laser en voie sèche à 3,5 bars de pression de dispersion, pour différents temps de séjour (amplitude de vibration >1) de la diatomite.	141
Figure 1. 61	Evolution de la distribution de taille en volume mesurée par granulométrie Laser en voie sèche à 3,5 bars de pression de dispersion, pour des temps de broyage de 20 min, 4 h et 12 h (amplitude de vibration >1) de la diatomite.	142
Figure 1. 62	Variation du rapport des diamètres médians d ₅₀ au temps t et au temps t=0 en fonction du temps de séjour dans la pulvérisette (à une pression de dispersion 3,5 bars).	143
Figure 1. 63	Diffractogrammes de la diatomite broyée à différents temps à une amplitude supérieure à 1 (Q= quartz).	143
Figure 1. 64	Transformation d'une porosité fermée en rugosité de surface].	145
Figure 1. 65	Micrographies MEB de diatomite traitée durant 15 min dans la pulvérisette 0 avec l'amplitude de vibration inférieure à 1.	146
Figure 1. 66	Evolution de la distribution de taille en volume mesurée par granulométrie Laser en voie sèche à 3,5 bars de pression de dispersion de la diatomite avec deux amplitudes de vibrations (<1 ou >1).	148
Figure 1. 67	Micrographies MEB de TiO ₂ avant traitement et traité durant 15 min dans la pulvérisette 0 avec l'amplitude de vibration inférieure à 1.	149
Figure 1. 68	Evolution de la distribution de taille en volume et nombre du TiO ₂ non broyé et broyé durant 15 min dans la pulvérisette 0 avec une amplitude de vibration <1.	150
Figure 1. 69	Micrographies MEB de particules du composite contenant 50% en masse de TiO ₂ pour trois temps de co-broyage (15, 20 et 30 min).	153
Figure 1. 70	Micrographie MEB de composite contenant 20%, 43% et 50% de TiO ₂ .	155
Figure 1. 71	Distribution granulométrique en volume et en nombre de la diatomite enrobée à différents pourcentages de TiO ₂ .	156
Figure 1. 72	Diffractogrammes de rayons X de la diatomite enrobée avec 20%, 43% et 50% de TiO ₂ dans la pulvérisette 0 durant 15min et une amplitude inférieure à 1 (Q= Quartz, A= Anatase, R=Rutile).	157
Figure 1. 73	Diffractogrammes de rayons RX de la diatomite enrobée avec 50% de TiO ₂ (A= Anatase, R=Rutile) dans la	

	pulvérisette 0 durant 15 min et une amplitude inférieure à 1 et lors du mélange physique.	158
Figure 1. 74	Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales (a_{exp}) et théoriques ($a_{théo}$) des particules de composites diatomite/TiO ₂ avec différentes proportions massiques de TiO ₂ .	160
Figure 1. 75	Transformation de la rugosité à une porosité fermée.	161
Figure 1. 76	Variation des surfaces spécifiques en fonction du pourcentage massique de TiO ₂ , mesurées par adsorption d'azote et CGI-CF à l'octane et l'isopropanol.	165
Figure 1. 77	Les fonctions de distribution en énergies des sites d'adsorption à l'octane de la diatomite avant et après enrobage avec différents pourcentages massiques en TiO ₂ , mesurées à 70 °C.	166
Figure 1. 78	Les fonctions de distribution en énergies des sites d'adsorption à l'isopropanol de la diatomite avant et après enrobage avec différents pourcentages massiques en TiO ₂ , mesurées à 50 °C.	167
Tableau 1. 1	Quelques exemples de composites inorganiques à base de diatomite et leurs applications.	31
Tableau 1. 2	Valeurs des diamètres caractéristiques (μm) de la diatomite brute après broyage et tamisage, mesurés par granulométrie Laser en voie sèche.	76
Tableau 1. 3	Analyse de la composition chimique de la diatomite brute.	78
Tableau 1. 4	Surface spécifique (a_{BET}), constante BET (C_{BET}).	81
Tableau 1. 5	Masses volumiques vraie, apparentes aérée et tassée.	82
Tableau 1. 6	Valeurs de la composante dispersive, γ_s^d , de l'indice de morphologie $I_M(\chi_t)$, et de la composante spécifique I_{sp} , de la diatomite non traitée, mesurées à 100 °C.	83
Tableau 1. 7	Valeurs des surfaces spécifiques (a) et constantes BET (C_{BET}) de la diatomite brute obtenues par CGI-CF par injection des sondes octane (C8), isopropanol (IP), et 1,4-dioxane (DX).	85
Tableau 1. 8	Valeurs des surfaces spécifiques corrigées (a_{corr}) de la diatomite brute.	86
Tableau 1. 9	Valeurs des indices d'hétérogénéité (I_{hete}) (en pourcentage) pour la diatomite brute.	88
Tableau 1. 10	Valeurs des diamètres caractéristiques (μm) de la diatomite brute et de la diatomite traitée à différentes concentrations en HNO ₃ .	90
Tableau 1. 11	Analyse par fluorescence X de la composition chimique de la diatomite brute et traitée à l'acide à différentes concentrations en HNO ₃ .	91
Tableau 1. 12	Valeurs des surfaces spécifiques (a_{N_2}) et la constantes BET (C_{BET}) d'échantillons de diatomite traités avec HNO ₃ , à différentes concentrations.	96

Tableau 1. 13	Valeurs des masses volumiques d'échantillons de diatomite traités avec HNO ₃ , à différentes concentrations.	97
Tableau 1. 14	Valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d), de l'indice de morphologie ($I_M(\chi_t)$) et de la composante spécifique de l'énergie de surface (I_{sp}) obtenues par CGI-DI à 100 °C, pour la diatomite avant et après traitement à différentes concentrations en HNO ₃ .	98
Tableau 1. 15	Valeurs de la surface spécifique ($a_{spé}$), constantes BET (C_{BET}) et indices d'irréversibilité de la diatomite traitée à l'acide nitrique, obtenues par CGI-CF.	102
Tableau 1. 16	Valeurs des surfaces spécifiques corrigées des échantillons de la diatomite après traitement à l'acide nitrique.	103
Tableau 1. 17	Valeurs des indices d'hétérogénéité de la diatomite brute et traitée à l'acide nitrique.	107
Tableau 1. 18	Valeurs des diamètres équivalents (μm) de la diatomite brute et traitée à différentes températures en voie sèche.	109
Tableau 1. 19	Analyse de la composition chimique de la diatomite brute et traitée thermiquement à 700 °C, 900 °C et 1100 °C.	110
Tableau 1. 20	Valeurs de la surface spécifique (a_{N_2}) à l'azote et de la constante BET (C_{BET}) d'échantillons de la diatomite traitée thermiquement.	115
Tableau 1. 21	Valeurs de la masse volumique d'échantillons de diatomite traitée à différentes températures, mesurée par pycnométrie à hélium.	115
Tableau 1. 22	Valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d), de l'indice de morphologie $I_M(\chi_t)$ et de la composante spécifique de l'énergie de surface (I_{sp}) obtenues par CGI-DI sur la diatomite traitée à différentes températures.	116
Tableau 1. 23	Valeurs des surfaces spécifiques (a), constantes BET (C_{BET}) et indices d'irréversibilité (I_{irr}) de la diatomite traitée à différentes températures, obtenues par adsorption d'azote et CGI-CF à l'octane et l'isopropanol.	118
Tableau 1. 24	Valeurs des surfaces spécifiques corrigées des échantillons de la diatomite après traitement thermique.	119
Tableau 1. 25	Valeurs des indices d'hétérogénéité de la diatomite brute et traitée thermiquement à différentes température.	122
Tableau 1. 26	Quantification du TiO ₂ par spectrométrie de fluorescence X.	125
Tableau 1. 27	Valeurs des diamètres caractéristiques (μm) de la diatomite brute et de la diatomite traitée à différents pourcentages massiques de TiO ₂ obtenues par granulométrie Laser en voie humide.	128
Tableau 1. 28	Valeurs des surfaces spécifiques (a_{N_2}) et constantes BET (C_{BET}) d'échantillons de la diatomite enrobé avec TiO ₂ par procédé sol-gel, à différents pourcentages massiques de TiO ₂ .	131

Tableau 1. 29	Valeurs de la masse volumique des composites à différentes proportions massiques de TiO ₂	132
Tableau 1. 30	Valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d), de l'indice de morphologie $I_M(\chi_t)$ et de la composante spécifique de l'énergie de surface (I_{sp}) obtenues par CGI-DI à 100°C, sur les composites préparés par procédé sol-gel.	133
Tableau 1. 31	Valeurs des surfaces spécifiques (a_{C8} et a_{IP}), constantes BET (C_{BET}) et indices d'irréversibilité des composites préparés par procédé sol gel, obtenues par CGI-CF avec les sondes octane et isopropanol.	134
Tableau 1. 32	Valeurs des indices d'hétérogénéité de la diatomite avant après enrobage avec différents pourcentage en masse de TiO ₂ .	137
Tableau 1. 33	Valeurs des diamètres caractéristiques de la diatomite non broyée et broyée dans la pulvérisette 0 avec une amplitude > 1, et différents temps de broyage, mesurées par granulométrie Laser en voie sèche.	140
Tableau 1. 34	Valeurs des surfaces spécifiques (a_{N2}) de la diatomite après différents temps de broyage à une amplitude de vibration supérieure à 1.	144
Tableau 1. 35	Masses volumiques de la diatomite après différents temps de broyage à une amplitude de vibration supérieure à 1.	145
Tableau 1. 36	Valeurs des diamètres équivalents de la diatomite non broyée (DA) et broyée dans la pulvérisette 0 avec une amplitude inférieure à 1, et différents temps de broyage.	147
Tableau 1. 37	Valeurs des diamètres équivalents du TiO ₂ non broyé et broyé dans la pulvérisette 0 avec une amplitude < 1 durant 15 min, mesurés par granulométrie Laser en voie sèche à 3,5 bars de pression de dispersion et en voie liquide avec l'eau comme dispersant.	150
Tableau 1. 38	Quantification du TiO ₂ par spectrométrie de fluorescence X.	151
Tableau 1. 39	Valeurs des diamètres caractéristiques de la diatomite enrobée à 50% en masse de TiO ₂ dans la pulvérisette 0 avec une amplitude < 1, mesurées par granulométrie Laser en voie humide.	154
Tableau 1. 40	Valeurs des diamètres caractéristiques de la diatomite enrobée avec différents pourcentages en masse de TiO ₂ dans la pulvérisette 0 pendant 15 min et avec une amplitude < 1, mesurés par granulométrie Laser en voie sèche (3,5 bars).	157
Tableau 1. 41	Valeurs des surfaces spécifiques expérimentales (a_{exp}) et théorique ($a_{théo}$) des composites diatomite/TiO ₂ et constante BET (C_{BET}).	159
Tableau 1. 42	Valeurs de la densité des composites à différentes proportions massiques en masse de TiO ₂ .	160

Tableau 1. 43	Valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d), de l'indice de nanomorphologie ($I_M(\chi_t)$) et de la composante spécifique de l'énergie de surface (I_{sp}) obtenues par CGI-DI à 100 °C, pour la diatomite avant (DA) et après enrobage à différentes proportions massiques en TiO ₂ (DA-xTiO ₂ -B)	162
Tableau 1. 44	Valeurs de la surface spécifique (a), constantes BET (C_{BET}) et indices d'irréversibilité I_{irr} de la diatomite et des matériaux composites, obtenus par CGI-CF.	164
Tableau 1.45	Valeurs des surfaces spécifiques corrigées de la diatomite et des matériaux composites.	165
Tableau 1. 46	Valeurs des indices d'hétérogénéité de la diatomite avant après co-broyage avec différents pourcentages en masse de TiO ₂ .	168

Chapitre 2 Application à la dépollution de l'eau

Figure 2. 1	Principaux Procédés d'Oxydation Avancés.	171
Figure 2. 2	Structure et propriétés physicochimiques du bisphenol A.	174
Figure 2. 3	Identification du BPA selon le SGH.	175
Figure 2. 4	Mécanisme de dégradation du BPA proposé par KANECO.	178
Figure 2. 5	Réacteur photocatalytique de laboratoire à lampe UV.	183
Figure 2. 6	Spectre d'émission de la lampe UV TQ 15.	184
Figure 2. 7	Spectre représentant la transmittance du verre Duran 50.	184
Figure 2. 8	Quantité adsorbée du BPA par gramme de DA en fonction de la masse de DA ($C_0.BPA = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 0,5 \text{ L}$, pH de la solution = 5,4)	187
Figure 2. 9	Cinétique d'adsorption du BPA avec différentes masses d'adsorbant DA ($C_0.BPA = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 0,5 \text{ L}$, pH de la solution = 5,4).	188
Figure 2. 10	Evolution des pourcentages d'élimination de BPA en fonction de la masse d'adsorbant ($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 0.5 \text{ L}$, pH de la solution).	189
Figure 2. 11	Isotherme d'adsorption du BPA sur les différents composites.	190
Figure 2. 12	Variation de la quantité maximale d'adsorption avec la surface spécifique.	192
Figure 2. 13	Variations de la quantité maximale adsorbée de BPA Q_m et du pourcentage massique de TiO ₂ en fonction de l'indice d'irréversibilité I_{irr} .	193
Figure 2. 14	liaison hydrogène entre la surface du composite et (a) la sonde isopropanol utilisé pour le calcul de I_{irr} et le tracé des FDRJ en CGI ; (b) le BPA.	194
Figure 2. 15	Cinétiques de dégradation du BPA à différentes concentrations initiales en BPA avec différents catalyseurs, TiO ₂ -B, DA-43TiO ₂ -B, DA-50TiO ₂ -B à une concentration égale à $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.	195

Figure 2. 16	Modélisation de la dégradation du BPA sous irradiation UV par une cinétique d'ordre 1 avec les catalyseurs DA-43TiO ₂ -B (a), DA-50TiO ₂ -B (b), et TiO ₂ -B (c).	197
Figure 2. 17	Evolution de la vitesse initiale v_0 de dégradation du BPA en fonction de la concentration initiale C_0 de BPA avec les catalyseurs TiO ₂ -B (a), DA-43TiO ₂ -B (b) et DA-50TiO ₂ -B (c).	199
Figure 2. 18	Tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale du BPA avec les catalyseurs TiO ₂ -B (a), DA-43TiO ₂ -B (b) et DA-50TiO ₂ -B	200
Figure 2. 19	Vitesse initiale de dégradation du BPA en fonction du catalyseur et de la masse de TiO ₂ supportée sur ces catalyseurs, avec les masses de solide (a) 250 mg, (b) 100 mg.	203
Figure 2. 20	corrélation entre l'indice d'irréversibilité mesuré à l'isopropanol, la quantité maximale d'adsorption du BPA et la vitesse initiale de dégradation du BPA.	204
Tableau 2. 1	Conditions d'analyse en HPLC du bisphénol A.	186
Tableau 2. 2	Détermination des paramètres caractéristiques selon les modèles de Langmuir et Freundlich sur les différents matériaux, diatomite ou TiO ₂ seuls ou les composites.	190
Tableau 2. 3	Capacité d'adsorption du BPA sur des adsorbants d'origine naturelle.	191
Tableau 2. 4	Constantes de vitesse pour la dégradation du BPA avec les catalyseurs TiO ₂ -B, DA-43TiO ₂ -B et DA-50TiO ₂ -B selon une loi de vitesse d'ordre 1.	198
Tableau 2. 5	Constantes du modèle de L-H pour le BPA avec les catalyseurs TiO ₂ -B, DA-43TiO ₂ -B et DA-50TiO ₂ -B (c).	201
Tableau 2. 6	des constantes d'équilibre d'adsorption des modèles de Langmuir et de Langmuir-Hinshelwood pour le BPA avec les catalyseurs TiO ₂ -B, DA-43TiO ₂ -B et DA-50TiO ₂ -B	202

TABLE DES MATIERES

Remerciements	
Résumé	
Liste des illustrations, graphiques et tableaux	
Table des matières	
INTRODUCTION GENERLE	21
CHAPITRE 1 : ELABORATION DE MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE DIATOMITE	24
1. 1. Eléments bibliographiques	24
1. 1. 1. La diatomite	24
1. 1. 1. 1. Généralités et morphologie de la diatomite	24
1. 1. 1. 2. Utilisations industrielles de la diatomite	25
1. 1. 1. 2. 1. Industrie agroalimentaire	25
1. 1. 1. 2. 2. Industries pharmaceutique et cosmétique	25
1. 1. 1. 2. 3. Industrie chimique	25
1. 1. 2. Préparation et mise en forme de la diatomite	26
1. 1. 2. 1. Traitement chimique en milieu acide	26
1. 1. 2. 2. Traitement thermique	27
1. 1. 2. 3. Matériaux composites à base de TiO ₂ et de la diatomite	30
1. 1. 2. 3. 1. Définition d'un matériau composite	30
1. 1. 2. 3. 2. Procédés de production de matériaux composites à base de diatomite	30
1. 1. 2. 3. 3. Elaboration de composite diatomite/TiO ₂ par procédé sol gel	32
1. 1. 2. 3. 3. 1. Définition de l'état Sol	33
1. 1. 2. 3. 3. 2. Définition de l'état Gel	33
1. 1. 2. 3. 3. 3. Les techniques mises en jeu dans le procédé sol-gel	34
1. 1. 2. 3. 3. 4. les réactions mises en jeu dans le procédé sol-gel : voie métallo-organique	35
1. 1. 2. 3. 4. L'enrobage en voie sèche	36
1. 1. 2. 3. 4. 1. Dispositifs d'enrobage à sec et forces mises en jeu	37
1. 1. 2. 3. 4. 2. Le Broyeur à vibrations (pulvérisette 0)	38
1. 1. 3. L'adsorption gazeuse	39
1. 1. 3. 1. Généralités de l'adsorption gazeuse	39
1. 1. 3. 2. Interactions moléculaires	42
1. 1. 3. 3. L'énergie de surface d'un solide	43
1. 1. 4. Principe de la technique de chromatographie gazeuse inverse ou CGI	45
1. 1. 4. 1. Chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI)	45
1. 1. 4. 1. 1. Grandeurs expérimentales	46

1. 1. 4. 1. 2. La composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d	48
1. 1. 4. 1. 3. L'indice de morphologie	50
1. 1. 4. 1. 4. Composante spécifique de l'énergie de surface I_{sp}	52
1. 1. 4. 1. 5. Les limites de la CGI-DI	53
1. 1. 4. 2. Chromatographie gazeuse inverse à concentration finie (CGI-CF)	53
1. 1. 4. 2. 1. Principe de l'Élution au Point Caractéristique	54
1. 1. 4. 2. 2. Détermination de l'isotherme de désorption par la méthode d'élution	55
1. 1. 4. 2. 3. Indice d'irréversibilité	57
1. 1. 4. 2. 4. Détermination de l'hétérogénéité de surface	58
1. 2. Matériels et méthodes	62
1. 2. 1. Matériau utilisé	62
1. 2. 1. 1. Appareillages et protocoles expérimentaux	62
1. 2. 1. 1. 1. La diatomite	62
1. 2. 1. 1. 1. 1. Broyage de la diatomite	62
1. 2. 1. 1. 1. 2. Traitement acide de la diatomite	63
1. 2. 1. 1. 1. 3. Traitement thermique de la diatomite	64
1. 2. 1. 1. 2. Elaboration des composites diatomite/TiO ₂	64
1. 2. 1. 1. 2. 1. Procédé sol-gel	64
1. 2. 1. 1. 2. 2. Co-broyage	65
1. 2. 2. Techniques de caractérisations	66
1. 2. 2. 1. Caractérisation morphologique	66
1. 2. 2. 1. 1. Morphologie et microstructure par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	66
1. 2. 2. 1. 2. Mesure de la distribution de taille par granulométrie laser	67
1. 2. 2. 2. Caractérisation texturales et structurales	68
1. 2. 2. 2. 1. Détermination de la composition chimique par spectrométrie Fluorescence X	68
1. 2. 2. 2. 2. La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	68
1. 2. 2. 2. 3. Analyses thermiques ATG-ATD	68
1. 2. 2. 2. 4. La diffraction des rayons X	69
1. 2. 2. 2. 5. Mesure de la surface spécifique (BET)	70
1. 2. 2. 2. 6. Mesure de masse volumique	70
1. 2. 2. 2. 6. 1. Mesure de la masse volumique par pycnométrie à hélium	70
1. 2. 2. 2. 6. 2. Mesure des masses volumiques par volumétre	71
1. 2. 3. Mise en œuvre de la chromatographie gazeuse inverse	71
1. 2. 3. 1. Préparation des colonnes et conditions d'analyses en CGI-DI	71
1. 2. 3. 2. Préparation des colonnes et conditions d'analyses en CGI-CF	72
1. 3. Résultats et discussions	74
1. 3. 1. Principales caractéristiques de la diatomite brute	74

1. 3. 1. 1. Morphologie et microstructure par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	74
1. 3. 1. 2. Mesure de la distribution de taille par granulométrie laser	76
1. 3. 1. 3. Détermination de la composition chimique	78
1. 3. 1. 3. 1 Analyse par spectrométrie de Fluorescence X	78
1. 3. 1. 3. 2. La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	78
1. 3. 1. 4. Analyses thermiques ATG-ATD	79
1. 3. 1. 5. La diffraction des rayons X	80
1. 3. 1. 6. Mesure de la surface spécifique (BET)	80
1. 3. 1. 7. Mesure de masse volumique	81
1. 3. 1. 8. Etude par CGI de l'évolution des propriétés superficielles de diatomite brute	83
1. 3. 1. 8. 1. CGI à dilution infinie	83
1. 3. 1. 8. 2. CGI à concentration finie	85
1. 3. 1. 8. 2. 1. Evolution de la surface spécifique	85
1. 3. 1. 8. 2. 2. Etude de l'hétérogénéité de surface de la diatomite brute	86
1. 3. 1. 8. 2. 2. 1. Fonctions de distribution	86
1. 3. 1. 8. 2. 2. 2. Calcul de l'indice d'hétérogénéité de la diatomite brute	87
1. 3. 2. Caractérisations de la diatomite après traitement à l'acide nitrique	89
1. 3. 2. 1. Morphologie et microstructure	89
1. 3. 2. 2. Mesure de la distribution de taille	89
1. 3. 2. 3. Détermination de la composition chimique	90
1. 3. 2. 3. 1. Analyse par spectrométrie de Fluorescence X	90
1. 3. 2. 3. 2. La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	92
1. 3. 2. 4. Analyses thermiques ATG-ATD	93
1. 3. 2. 5. La diffraction des rayons X	94
1. 3. 2. 6. Mesure de la surface spécifique (BET)	94
1. 3. 2. 7. Mesure de masse volumique	97
1. 3. 2. 8. Etude par CGI de l'évolution des propriétés superficielles de diatomite brute	98
1. 3. 2. 8. 1. CGI à dilution infinie	98
1. 3. 2. 8. 2. CGI à concentration finie	101
1. 3. 2. 8. 2. 1. Evolution de la surface spécifique	101
1. 3. 2. 8. 2. 2. Etude de l'hétérogénéité de surface de la diatomite brute	105
1. 3. 2. 8. 2. 2. 1. Fonctions de distribution	105
1. 3. 2. 8. 2. 2. 2. Calcul de l'indice d'hétérogénéité de la diatomite brute	106

1. 3. 3. Caractérisations de la diatomite après traitement thermique	108
1. 3. 3. 1. Morphologie et microstructure par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	108
1. 3. 3. 2. Mesure de la distribution de taille	109
1. 3. 3. 3. Détermination de la composition chimique	110
1. 3. 3. 3. 1. Analyse par spectrométrie de Fluorescence X	110
1. 3. 3. 3. 2. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	111
1. 3. 3. 4. Détermination de la composition minéralogique	112
1. 3. 3. 5. Mesure de la surface spécifique (BET)	114
1. 3. 3. 6. Mesure de masse volumique	115
1. 3. 3. 7. Etude par CGI de l'évolution des propriétés superficielles de la diatomite brute	116
1. 3. 3. 7. 1. CGI à dilution infinie	116
1. 3. 3. 7. 2. CGI à concentration finie	117
1. 3. 3. 7. 2. 1. Evolution de la surface spécifique	117
1. 3. 3. 7. 2. 2. Etude de l'hétérogénéité de surface de la diatomite traitée thermique	120
1. 3. 3. 7. 2. 2. 1. Fonctions de distribution	120
1. 3. 3. 7. 2. 2. 2. Calcul des indices d'hétérogénéité de la diatomite traitée thermiquement	122
1. 3. 4. Caractérisation de matériaux composites obtenus par procédé sol-gel	125
1. 3. 4. 1. Détermination de la composition chimique	125
1. 3. 4. 2. La diffraction des rayons X	125
1. 3. 4. 3. Morphologie et microstructure	126
1. 3. 4. 4. Mesure de la distribution de taille	128
1. 3. 4. 5. Mesure de la surface spécifique (BET)	129
1. 3. 4. 6. Mesure de masse volumique	132
1. 3. 4. 7. Mise en œuvre de la chromatographie gazeuse inverse	133
1. 3. 4. 7. 1. CGI à dilution infinie	133
1. 3. 4. 7. 1. 2. CGI à concentration finie	134
1. 3. 4. 7. 1. 2. 1. Evolution de la surface spécifique	134
1. 3. 4. 7. 1. 2. Etude de l'hétérogénéité de surface des matériaux composites	135
1. 3. 4. 7. 1. 2. 1. Fonctions de distribution	135
1. 3. 4. 7. 1. 2. 2. Calcul de l'indice d'hétérogénéité de la diatomite avant et après enrobage	136
1. 3. 5. Elaboration et Caractérisation de matériaux composites obtenus par co-broyage	138
1. 3. 5. 1. L'effet du temps de séjour lors du broyage de la diatomite seule	138

1. 3. 5. 1. 1. Morphologie et microstructure	138
1. 3. 5. 1. 2. Mesure de la distribution de taille	140
1. 3. 5. 1. 3. La diffraction des rayons X	143
1. 3. 5. 1. 4. Mesure de la surface spécifique (BET)	144
1. 3. 5. 1. 5. Mesure de masse volumique	144
1. 3. 5. 2. L'effet de l'amplitude de vibration sur la diatomite broyée seule	145
1. 3. 5. 2. 1. Morphologie et microstructure	146
1. 3. 5. 2. 2. Mesure de la distribution de taille	146
1. 3. 5. 3. Influence des conditions de broyage sur le TiO ₂	149
1. 3. 5. 3. 1. Morphologie et microstructure	149
1. 3. 5. 3. 2. Mesure de la distribution de taille de TiO ₂	149
1. 3. 5. 4. Enrobage à sec de la diatomite avec le TiO ₂	151
1. 3. 5. 4. 1. Détermination de la composition chimique	151
1. 3. 5. 4. 2. Influence des paramètres du co-broyage sur la taille et la morphologie des particules enrobées	152
1. 3. 5. 4. 2. 1. Influence du temps d'enrobage	152
1. 3. 5. 4. 2. 1. 1. Morphologie et microstructure	152
1. 3. 5. 4. 2. 1. 2. Mesure de la distribution de taille	154
1. 3. 5. 4. 2. 2. Effet de la concentration de TiO ₂	154
1. 3. 5. 4. 2. 2. 1. Morphologie et microstructure	154
1. 3. 5. 4. 2. 2. 2. Mesure de la distribution de taille	156
1. 3. 5. 4. 2. 2. 3. La diffraction des rayons X	157
1. 3. 5. 4. 2. 2. 4. Mesure de la surface spécifique (BET)	158
1. 3. 5. 4. 2. 2. 5. Mesure de masse volumique	160
1. 3. 5. 5. Mise en œuvre de la chromatographie gazeuse inverse	161
1. 3. 5. 5. 1. CGI à dilution infinie	161
1. 3. 5. 5. 2. CGI à concentration finie	163
1. 3. 5. 5. 2. 1. Evolution de la surface spécifique	163
1. 3. 5. 5. 2. 2. Etude de l'hétérogénéité de surface des matériaux composites	166
1. 3. 5. 5. 2. 2. 1. Les fonctions de distribution	166
1. 3. 5. 5. 2. 2. 2. Calcul de l'indice d'hétérogénéité de la diatomite avant et après enrobage par co-broyage	168
CHAPITRE 2 : APPLICATION A LA DEPOLLUTION DE L'EAU	170
2. 1. Synthèse bibliographique	170
2. 1. 1. Procédés de dépollution	170
2. 1. 2. Procédés d'oxydation avancés	170
2. 1. 3. La photocatalyse hétérogène	171
2. 1. 3. 1. Les réactions de photocatalyse hétérogène	171
2. 1. 3. 2. Choix du photocatalyseur TiO ₂	173
2. 1. 3. 3. Propriétés et application du TiO ₂ en photocatalyse	174

2. 1. 3. 4. Application au traitement du bisphénol A	174
2. 1. 3. 4. 1. Le bisphénol A	174
2. 1. 3. 4. 2. Dégradation du BPA par les POA	176
2. 1. 4. Concepts sur l'adsorption lors d'une catalyse hétérogène	178
2. 1. 4. 1. Modélisation des Isotherme d'adsorption	178
2. 1. 4. 1. 1. Isotherme de Langmuir	179
2. 1. 4. 1. 2. Isotherme de Freundlich	180
2. 1. 5. Modélisation de la cinétique de dégradation	180
2. 1. 5. 1. Modèle cinétique de premier ordre	180
2. 1. 5. 2. Modèle de Langmuir-Hinshelwood	181
2. 2. Partie expérimentale	183
2. 2. 1. Objectif	183
2. 2. 2. Montage de photocatalyse	183
2. 2. 3. Protocole de manipulation pour le suivi photocatalytique	185
2. 3. Résultats et discussion	186
2. 3. 1. Cinétique de l'adsorption	186
2. 3. 1. 1. Etude de l'influence de la masse de solide	186
2. 3. 1. 2. Isotherme d'adsorption	189
2. 3. 2. Aspect cinétique de la photodégradation du BPA	194
2. 3. 2. 1. Cinétique de dégradation du BPA	194
2. 3. 2. 2. Ordre de la cinétique de dégradation photocatalytique du BPA	196
2. 3. 2. 3. Modèle de Langmuir-Hinshelwood	198
2. 3. 2. 4. Effet de la concentration de TiO ₂	202
Conclusion générale et perspectives	206
Liste des symboles et des abréviations	213
Annexe A : Définitions de paramètres granulométriques	216
Annexe B : Spectroscopie uv-visible du bisphenol a	219
Bibliographie	220

INTRODUCTION GNERLE

La problématique de ce projet de thèse s'inscrit dans le contexte de la pollution des eaux par des produits organiques d'origines diverses. Ce type de pollution conduit à de graves répercussions aussi bien pour la santé humaine que pour nos ressources naturelles. De nombreuses méthodes sont utilisées pour la dépollution de l'eau, à titre d'exemple peuvent être citées les techniques traditionnelles telles que l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc ... et les Procédés d'Oxydation Avancés (POA).

Les POA par photocatalyse utilisés pour la purification de l'eau sont surtout développés autour du dioxyde de titane. Cependant l'utilisation de TiO_2 sous forme de poudre pose des problèmes :

- d'agglomération de ses particules ultrafines en larges particules, engendrant une diminution de l'activité photocatalytique [1].
- lors de sa séparation des eaux traitées qui nécessite une microfiltration coûteuse en énergie et en temps. La décantation pourrait être une solution mais cela suppose l'utilisation d'énormes réservoirs pour le stockage de la suspension et une utilisation différée de l'eau traitée [1-4].

Une des solutions à ces problèmes consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. Les types de supports sont nombreux. La plupart sont à base de silice sous forme de plaque de verre, de granulés ou de gel. D'autres études ont été réalisées avec de la fibre optique en quartz, de la fibre de verre, des billes de verre, etc...L'augmentation de la surface du contact polluant- TiO_2 améliore l'efficacité photocatalytique.

C'est ainsi que nos travaux ont porté sur l'élaboration de matériaux composites à base de diatomite/ TiO_2 et leur utilisation en tant que photocatalyseurs dans la dépollution de l'eau chargée en polluants organiques. Par ailleurs, cette étude se veut aussi une valorisation de la terre à diatomée, produit très abondant en Algérie.

Le premier chapitre dans notre manuscrit concerne l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites diatomite/TiO₂. Il s'articule autour de trois parties :

La première partie de ce chapitre présente une revue bibliographique constituée de quatre sous-parties. Celles-ci comprendront la présentation de la diatomite. Ensuite seront présentés différents traitements appliqués à la diatomite seule en vue d'une éventuelle purification, notamment un traitement chimique à l'acide nitrique, une calcination, puis l'élaboration du composite diatomite-TiO₂ par procédé Sol-Gel et par enrobage à sec en utilisant le co-broyage. Enfin, la quatrième et dernière sous-partie abordera la théorie de la technique de caractérisation principale retenue dans notre étude, la chromatographie gazeuse inverse, technique particulièrement bien adaptée pour l'étude des propriétés superficielles d'un solide.

La seconde partie résume les matériels et méthodes utilisés dans notre travail : elle traitera dans un premier temps des différents traitements subis par la diatomite seule puis des différents procédés en vue de l'élaboration du composite diatomite-TiO₂. Les principales techniques expérimentales de caractérisations utilisées au cours de ce travail seront décrites.

La troisième partie *de ce chapitre* présente les résultats obtenus pour cette étude et leur discussion. Elle est constituée de cinq sous-parties. Dans un premier temps, les principales caractéristiques physico-chimiques de la diatomite brute (non traitée) seront présentées. L'évolution de ces mêmes caractéristiques sera abordée après application des procédés : chimique, thermique, enrobage par procédé Sol-Gel et par Co-broyage en voie sèche. Chacune de ces cinq sous-parties traitera de l'évolution des propriétés superficielles de diatomite modifiée par chromatographie gazeuse inverse (CGI), méthode d'analyse principale, retenue pour notre étude. Cette technique consiste à injecter dans une colonne contenant le solide à étudier, des molécules de nature connue, dites molécules sondes. Elle est particulièrement bien adaptée pour l'étude des propriétés de surface et se décline, selon la quantité de sonde injectée, en deux modes :

- La chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI) qui permet d'accéder à la composante dispersive de l'énergie de surface, à la composante

spécifique, et aux indices de nanomorphologie qui donnent des informations sur la morphologie du solide à l'échelle moléculaire, notamment les sites les plus énergétiques.

- La chromatographie gazeuse inverse à concentration finie (CGI-CF) qui a pour but une connaissance plus complète de l'hétérogénéité de surface du solide sous la forme d'une fonction de distribution en énergies des sites d'adsorption, fonction dépendant de la nature de la molécule sonde injectée et de sa capacité à discriminer les différents sites d'adsorption présents à la surface du solide. Tous les paramètres obtenus par application de ces deux modes, serviront à caractériser la surface du solide étudié d'un point de vue, morphologique, chimique et énergétique et ce pour mieux comprendre et prévenir son comportement vis-à-vis d'un milieu environnant.

Les propriétés du matériau composite obtenu seront étudiées en tant que catalyseur, par la suite, dans un deuxième chapitre, pour la dégradation par photocatalyse du bisphénol A (BPA) sous irradiation UV. La première partie de ce chapitre sera consacrée à une étude bibliographique ciblée tout d'abord sur les différents procédés de dépollution, la photocatalyse hétérogène en tant que procédé de traitement sera décrite. Ensuite les propriétés du photocatalyseur TiO_2 et ses applications au traitement du BPA par les procédés d'oxydation avancée seront présentés. Et enfin des concepts sur l'adsorption et la cinétique de dégradation seront passés en revue. La deuxième partie portera sur la performance des matériaux composites diatomites/ TiO_2 , élaborés par co-broyage en voie sèche, en matière de support catalytique du BPA. Les cinétiques, les isothermes d'adsorption sur le catalyseur seront présentées. La dégradation par photocatalyse de ce dernier sera étudiée en terme de constante cinétique de dégradation. Ces constantes cinétiques seront ensuite comparées entre elles. La réactivité photo-catalytique des composites testés sera confrontée à leurs propriétés physico-chimiques.

Enfin, une conclusion générale permettra de faire le point sur les résultats obtenus. Des perspectives mettront en lumière de futurs axes de recherche.

CHAPITRE 1 : ELABORATION DE MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE DIATOMITE

1. 1. Eléments bibliographiques

1. 1. 1. La diatomite

1. 1. 1. 1. Généralités et morphologie de la diatomite

La diatomite est aussi appelée terre à diatomée, terre siliceuse, farine fossile, tripolite ou kieselguhr (Figure 1. 1). Il s'agit d'une roche d'origine sédimentaire, composée essentiellement par l'accumulation au cours du temps de restes fossilisés du squelette des diatomées, appelé frustule, dont la taille varie de moins de 10 μm à 200 μm [5-7].

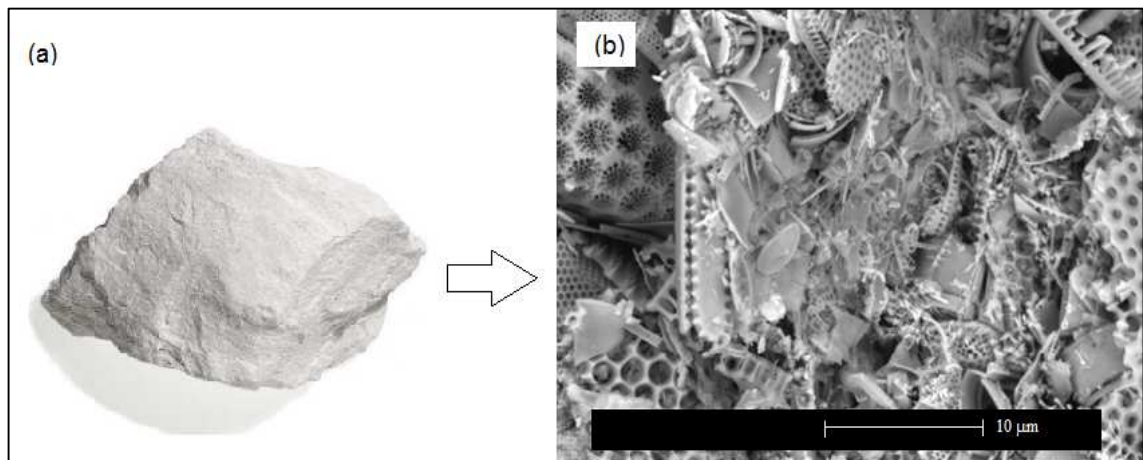


Figure 1. 1 : Vue des diatomites, (a) sous forme de roche, (b) au microscope électronique à balayage.

Les diatomées sont des algues aquatiques unicellulaires. Elles sont très abondantes et il en existe une grande variété, les unes de types éponge ronde à petits éléments plus au moins fragmentés, d'autres sont au contraire plus au moins allongées et constituées de petits éléments en forme de bâtonnets.

1. 1. 1. 2. Utilisations industrielles de la diatomite

1. 1. 1. 2. 1. Industrie agroalimentaire

Elle est utilisée comme média filtrant ou adjuvant de filtration pour la filtration de liquides divers, notamment alimentaires (bière, vin, glucose, ...). En effet, la porosité des frustules peut être assimilée à un tamis moléculaire [8] où la taille de pore est régie par la nature de l'espèce. La sélectivité envers les composés organiques à piéger est dépendante de la porosité de la terre de diatomée, et donc de la nature de la terre de diatomée considérée.

1. 1. 1. 2. 2. Industries pharmaceutique et cosmétique

La diatomite peut constituer une ressource potentielle pour l'obtention de la silice amorphe comme substance auxiliaire pharmaceutique. Elle peut jouer le rôle de principe actif ou d'excipient [9]. Les propriétés des nanoparticules de diatomite ont été exploitées pour l'administration de médicaments pour le traitement de cellules cancéreuses [10]. On l'emploie également dans la fabrication de résines dentaires [11].

La diatomite est ajoutée aux lotions de beauté, shampoings, huiles minérales ou extraites à partir du lin, et à des dérivés comme la vaseline et la paraffine. Elle est aussi utilisée comme produit de charge dans l'industrie des savons et des dentifrices.

1. 1. 1. 2. 3. Industrie chimique

Les propriétés absorbantes des diatomites ont également permis leur utilisation dans les litières pour animaux pour réduire l'humidité et limiter le développement des parasites. Des substances gazeuses peuvent également être retenues au niveau des canaux structuraux, conférant à ces diatomites des propriétés purificatrices et désodorisantes.

Elles sont utilisées comme adsorbants industriels dans la purification des solvants et dans la clarification de l'eau, grâce à leur pouvoir adsorbant. Elles peuvent intervenir dans le traitement des eaux usées afin de diminuer la teneur en métaux lourds.

Il a été mis en évidence que la texture même de la frustule de la diatomite est telle qu'elle est recouverte de pointes acérées, donnant lieu à des propriétés abrasives

[5], largement mises en application au niveau industriel dans la lutte antiparasitaire. En effet, elle sert de pesticide naturel et non-toxique, notamment en agriculture biologique : les particules de silice provoquent des lésions du tube digestif des insectes, et des lésions superficielles de la carapace qui entraînent leur mort par déshydratation. On l'emploie également dans la fabrication de détergents, poudres et plâtres à polir industriels.

D'autres applications de la terre de diatomée brute directement liées à ses propriétés physico-chimiques sont à relever. En effet, ce matériau est non inflammable, non soluble dans l'eau et extrêmement stable à l'air. Il peut subir une forte calcination et ne se transforme pas par dessiccation. Poreux, il peut servir d'isolant thermique [12], mais plus couramment en tant que charge fonctionnelle [13] dans l'industrie de la peinture, du papier ou bien encore du caoutchouc.

Enfin, grâce à l'activité des sites superficiels et à sa résistance thermique, la diatomite est employée comme support de catalyseurs dans des réactions qui se déroulent dans des conditions drastiques en température et en pression [14].

1. 1. 2. Préparation et mise en forme de la diatomite

Les diatomites ne sont pas toujours pures ; elles sont généralement mélangées à des carbonates, de l'argile et parfois du sable. La présence de ces impuretés peut modifier les propriétés de surface responsables des interactions du solide avec le milieu environnant. Elles constituent un inconvénient plus au moins important suivant les applications.

Les réactifs et procédés de traitement pour la préparation de la diatomite ont fait l'objet de nombreuses études. Celles-ci incluent le traitement acide, la calcination [15-19], le cisaillement à grande vitesse et les ultrasons [7, 20] . Ne seront développés ici que les deux premiers procédés mis en œuvre dans mes travaux.

Parmi les procédés utilisés dans la purification de la diatomite, un intérêt important est réservé aux attaques par des acides.

1. 1. 2. 1. Traitement chimique en milieu acide

Des activations avec différents acides ont été effectuées par CHAISENA et al. [17] sur des diatomites issues de la Thaïlande. Une dissolution optimale des impuretés

est observée avec un traitement par une solution d'acide sulfurique 6 M à 100 °C durant 24 h. D'importantes quantités de silice amorphe peuvent être dissoutes en même temps que l'alumine lorsque le temps d'activation augmente [18].

Différents acides (HCl, H₂SO₄, HNO₃) affectent la composition chimique de la diatomite [15, 17, 18]. Le traitement par un acide quelque soit sa nature à haute température modifie la composition chimique et la morphologie des pores de la diatomite tandis que le traitement à température ambiante affecte uniquement la composition chimique.

Une activation par l'acide sulfurique à 100 °C suivie d'un traitement thermique à 1100 °C ont été effectués par [21] sur une diatomite issue d'un bassin espagnol. Il a été constaté que le produit final contient une grande quantité de silice amorphe associée à une très faible quantité d'impuretés.

ŞAN et al. [16] ont suivi la cinétique de l'attaque par l'acide chlorhydrique à 5 mol.L⁻¹ à 75 °C, sur une diatomite de Turquie, ils ont déterminé les variations de la surface spécifique. Celle-ci passe de 189 m².g⁻¹ pour atteindre un maximum de 222 m².g⁻¹ après 1 h de traitement, au-delà de laquelle elle diminue de nouveau. Cette modification de la surface spécifique BET est attribuée aux changements qui s'opèrent sur la structure de la diatomite : désagrégation intensive des particules grosses d'où l'augmentation de la surface spécifique et effondrement des pores entraînant une diminution de cette dernière. Les auteurs ont constaté une réduction significative des oxydes d'aluminium, de magnésium et de fer et la formation d'une phase amorphe riche en silice (à plus de 95% de SiO₂) après un temps de lixiviation de 12 h. Le traitement long avec l'acide a révélé une disparition de la forme tectosilicate, les formes cristallines quartz et tridymite étant préservées. Ainsi la poudre obtenue est utilisée pour la fabrication de membranes de séparation poreuses par dépôt de couches.

1. 1. 2. 2. Traitement thermique

Le traitement thermique de la diatomite a fait l'objet de nombreux travaux. Notamment, le traitement thermique réalisé sur une diatomite issue de la Thaïlande [17], a permis de constater la diminution, à de hautes températures, de la taille des particules. Au niveau chimique, a lieu une déshydroxylation de la kaolinite (impureté initialement présente dans la diatomite), une forme appelée

métakaolin apparaît [22]. Il y a formation de mullite et de metakaolin à 900 °C [23], de la cristobalite à 1100 °C. Le produit calciné est rose ou saumon clair, couleur due à la présence de fer ferrique. La structure de la diatomite reste inchangée mais les surfaces concaves et convexes disparaissent, pour laisser place à des surfaces plus lisses. Cependant la composition chimique n'est pas affectée par le traitement thermique [17, 24].

Une autre étude réalisée sur une diatomite montre la formation de deux phases cristallines nouvelles, la structure tectosilicate à 900 °C [25] et la cristobalite à 1100 °C [26].

Le comportement thermique de la diatomite lors d'analyses thermogravimétrique ou thermique différentielle (ATG-ATD) a aussi fait l'objet de nombreux travaux. EDIZ et al. [19] notent dans leurs travaux réalisés sur une diatomite que celle-ci perd 4,85% de son poids sous forme de molécules d'eau après un chauffage jusqu'à 200 °C. La perte en poids continue jusqu'à 980 °C, à savoir 10,04%, correspondant à la dégradation de la montmorillonite et d'opale-A. Une perte de 0,64% est observée à 1000 °C, un effet exothermique se produit lorsque la température est maintenue pour une durée de 1 h qui se traduit par l'apparition de la forme cristobalite.

Lors de l'analyse thermique d'une terre à diatomée issue de la Thaïlande, CHAISENA [17] note l'existence de trois effets endothermiques : à 76,7 ; 496,2 et 1086 °C. Les deux premiers événements correspondent à la déshydratation du minéral, des molécules d'eau libres et liées sont libérées. Le troisième événement est relatif à la formation de ponts siloxanes due à la déshydroxylation des groupes silanol isolés sur les surfaces internes de la diatomite.

Durant le processus de déshydroxylation, il y a formation d'une phase amorphe BISWAJITET, BLIZNAKOV et ROBERTSON [27], [28] et [29] relèvent l'existence de deux étapes pendant le chauffage : 110-180 °C et à 800 °C. Durant la première étape l'eau libre de surface et l'eau liée aux cations bivalents sont libérées et durant la deuxième étape une faible quantité d'eau relative à la déshydroxylation des groupements silanols est libérée.

Une étude réalisée par YANG [30] sur une diatomite de Chine, permet, de constater une évolution de phases cristallines sous l'effet de la température. La cristobalite se forme à 1150 °C.

Une autre étude réalisée par WANG [31] sur différentes diatomites de Chine rapporte que la présence de minéraux et d'impuretés telles le fer en grandes quantités pourrait facilement provoquer la formation d'une structure bien ordonnée de cristobalite.

La porosité diminue à 20% après calcination à 1300 °C. Il se produit probablement la fermeture de la microporosité après fusion des impuretés [32].

Une autre étude rapporte que les molécules d'eau liées sont éliminées jusqu'à 165 °C. La déshydroxylation associée aux groupements silanols de surface se produit à 496 °C. À la température de 1086 °C, la structure perd les groupements hydroxyles de la surface interne de la diatomite. De nouveaux pores apparaissent et un défaut dans la structure cristalline se produit [18].

Durant le traitement thermique de la diatomite [33], la structure montre de grands changements. Le quartz est consommé et la cristobalite générée à des températures inférieures à 1470 °C (température du domaine de stabilité thermodynamique de la cristobalite. Cette évolution serait due non seulement à la présence des oxydes modificateurs (CaO, Na₂O et K₂O) qui agissent en se combinant chimiquement avec la silice de sorte à provoquer un réarrangement cristallin du quartz pour former la cristobalite, mais également à l'opale qui en présence d'impuretés se transforme en cristobalite à basse température. Ce résultat a également été constaté dans l'expérience de ZHANG [32] où la cristobalite est générée à 1150 °C. Il a été constaté qu'à une température relativement élevée (1300 °C) le matériau présente une porosité apparente de 48% [16].

Tous les auteurs semblent dire plus ou moins la même chose, le traitement thermique conduit à trois pertes en masse dues à la libération d'eau de surface en dessous de 200 °C, déshydroxylation des silanols de surface vers 500 °C puis déshydroxylation des silanols de la surface interne vers 900 °C et formation de cristobalite au-dessus de 1000 °C.

1. 1. 2. 3. Matériaux composites à base de TiO₂ et de la diatomite

1. 1. 2. 3. 1. Définition d'un matériau composite

Le terme matériau composite est utilisé de façon générique et désigne l'assemblage d'au moins deux composants non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion. Ces composants sont choisis tels que le nouveau matériau possède globalement des propriétés plus intéressantes que celles des constituants pris individuellement. Bien évidemment, le choix et l'organisation des composants constituent le point-clé pour obtenir les propriétés visées. Dans le cadre qui nous intéresse, ces propriétés seront essentiellement des propriétés liées à l'adsorption et à la photocatalyse.

1. 1. 2. 3. 2. Procédés de production de matériaux composites à base de diatomite

Plusieurs méthodes utilisant des interactions électriques, mécaniques, physiques ou chimiques ont été développées pour associer différents constituants à la diatomite afin d'obtenir un nouveau matériau composite dont les fonctionnalités sont plus efficaces que celles de chaque constituant pris séparément. Le Tableau 1. 1 résume quelques exemples de composites inorganiques à base de diatomite ainsi que leurs multiples utilisations dans l'adsorption et/ou la dégradation de polluants organiques et inorganiques.

Tableau 1. 1 : Quelques exemples de composites inorganiques à base de diatomite et leurs applications.

Nature des matériaux composites inorganiques	Procédé d'élaboration	Applications	Références
Diatomite/charbon actif	Pyrolyse	Adsorption de Pb ²⁺ Adsorption de P-crésol	[34] [35]
Diatomite/MnO Diatomite/FeO-n H ₂ O Diatomite/Al ₂ (SO ₄) ₃ - CaO	Imprégnation	Adsorption des métaux lourds Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ Adsorption de Phosphore Adsorption des métaux lourds Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , As, NH ₄ -N...	[36] [37] [38]
Diatomite/FeO-MnO Diatomite/Ca(II), Al(III), Sn(IV)	Dopage	Fixation d'As(III) : Réduction de la toxicité d'eau Filtration	[39] [40]
Diatomite/Nano-TiO ₂ Diatomite/(RO) ₄ Ti/(HCl /NiCu) Diatomite/TiO ₂ Diatomite/Yb-TiO ₂	Sol-Gel	- Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène et du phénol Dégradation photocatalytique de bisphénol-A Photodégradation de (bleu KN-G) Dégradation de NaproxenetDiclofenac Dégradation de Rhodamine B Dégradation de Rouge Acide B Dégradation de bleue de méthylène	[41] [42] [43] [44] [45] [46] [47] [48]
Diatomite/TiO ₂	Co-broyage	Dégradation Photocatalytique de méthyle orange	[49]

D'après la synthèse bibliographique, de nombreuses études ont été rapportées concernant l'optimisation de la méthode de synthèse de composites TiO_2 supportés sur diatomite. Ces méthodes sont principalement :

- Les méthodes dites sol-gel qui consistent en la synthèse in situ du dioxyde de titane à partir de précurseurs alcoxydes ou des sels métalliques en présence directe du support. Des étapes de lavage, séchage du composite et de calcination à la température appropriée suivent la synthèse.

- Le dépôt de TiO_2 (commercialisé) sur le support en voie liquide. L'adhésion du catalyseur au support fait intervenir différentes étapes : mise en contact de la suspension de TiO_2 et du support, chauffage, lavage, séchage, suivis d'une calcination à la température appropriée.

- Co-broyage en voie humide : consiste à mélanger le TiO_2 et le support en présence d'un solvant adéquat et broyage dans un broyeur bien choisi jusqu'à l'obtention du matériau composite.

Nous allons décrire plus précisément les deux procédés mis en œuvre dans notre travail pour fixer le TiO_2 sur la diatomite : le procédé sol-gel et le procédé d'enrobage par co-broyage en voie sèche.

1. 1. 2. 3. 3. Elaboration de composite diatomite/ TiO_2 par procédé sol gel

Les procédés «sol-gel», correspondant à l'abréviation solution-gélification, constituent une voie alternative aux procédés classiques d'élaboration des matériaux minéraux par réaction en phase solide à haute température ($T > 1000$ °C). Ils consistent à synthétiser un réseau inorganique amorphe par une réaction chimique en solution et à température ambiante. Les précurseurs employés sont souvent des organométalliques du type alcoxydes, car ils sont très solubles dans les solvants habituels, leur taux d'hydrolyse est facilement contrôlable et ils sont sous forme de monomères inorganiques.

Actuellement ces procédés ont débordé largement le cadre de la préparation de verres et sont appliqués à la synthèse de matériaux denses ou massifs, poudres, fibres, membrane en couches minces et, bien entendu, matériaux hybrides ou composites.

1. 1. 2. 3. 3. 1. Définition de l'état Sol

HENRY [50] définit l'état sol comme une espèce M présente dans un solvant S. Si la taille de M est de l'ordre d'une molécule c'est un « sol vrai », si M est de l'ordre de la centaine d'Å, c'est une « solution colloïdale ». Pour que M soit stable en solution, il faut que les interactions de solvation M-S soient plus fortes que les interactions d'agrégation M-M qui entraînent la précipitation ou la fluctuation. Donc la stabilité du sol se traduit par une meilleure solvation de M.

1. 1. 2. 3. 3. 2. Définition de l'état Gel

LIVAGE et al. [51] définissent le gel comme une structure rigide emprisonnant une grande quantité de solvant. D'après ces mêmes auteurs, l'état gel a un domaine de stabilité restreint, c'est une forme particulière de l'état colloïdal. Pour former un gel à partir du sol, il faut créer une structure tridimensionnelle qui emprisonnera le solvant de telle façon que le milieu semble monophasé. La cohésion du gel est due à des liaisons entre particules de nature chimique ou physique (électrostatique). Ces deux types de liaisons permettent de définir deux types de gel :

a-Gel chimique

Il est défini comme étant une macromolécule géante en équilibre avec un sol. Il est généralement obtenu par polymérisation d'unités multifonctionnelles et fait intervenir des liaisons chimiques assurant la cohésion du système.

b-Gel physique

Il dérive directement du sol. Lorsqu'un sol possède des particules susceptibles de se lier entre elles, il suffit qu'elles entrent en collision en position favorable pour que l'on obtienne des agrégats ramifiés. La poursuite du processus conduit à l'état gel où il n'est plus possible de distinguer le liquide et les particules initiales. La cohésion du gel dans ce cas est assurée par des interactions électrostatiques ou des forces de type Van der Waals.

Suivant le mode de préparation, les gels prennent différents noms :

- Hydrogels : gels obtenus à partir d'une solution aqueuse.
- Alcoogels : gels obtenus en milieu alcoolique.
- Xérogels : gels dont le liquide a été enlevé par traitement thermique.

- Aérogels : gels dont le solvant a été évacué dans des conditions supercritiques dans un autoclave.

1. 1. 2. 3. 3. 3. Les techniques mises en jeu dans le procédé sol-gel

Selon la nature du précurseur, on peut distinguer deux voies de synthèse sol-gel. Nous allons succinctement les présenter.

a- Voie inorganique ou colloïdale

Mettant en œuvre des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse, cette voie est peu onéreuse mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques. Cette méthode consiste à déstabiliser une solution colloïdale pour obtenir son figeage, en jouant sur les interactions électrostatiques ou chimiques qui régissent sa stabilité :

1. Les particules peu ou non chargées se présentent comme un précipité dans un solvant.
2. Par un ajout d'électrolyte (HNO_3 , HCl , NH_4OH ,....), la sphère de solvation de chaque particule se charge en surface. Une nette interaction électrostatique les repousse les unes des autres jusqu'à leur faire occuper tout le volume de solvant disponible : c'est le phénomène de peptisation qui conduit à un sol stable (solution colloïdale).

On retire le solvant progressivement (évaporation, aspiration capillaire...) les sphères d'interactions se rapprochent, les répulsions grandissent, tout mouvement est bientôt empêché c'est le point de gélification.

b- Voie métallo-organique ou polymérique

Mettant en œuvre des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques, cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie des particules générées.

Dans ce procédé, on part d'entités moléculaires libres (état sol). Elles se lient entre elles grâce à une réaction de polymérisation ce qui conduit à la formation d'une solution colloïdale qui donne naissance au gel. Les entités moléculaires utilisées sont, le plus souvent, des alcoxydes métalliques de formule générale $\text{M}(\text{OR})_n$, $n = 1$ à 6 , où M est un élément métallique de la classification périodique

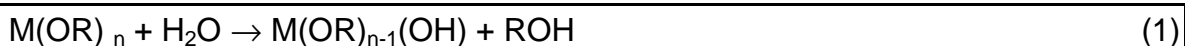
(tous les éléments ne donnent pas forcément des alcoxydes), R est un groupement organique alkyl du type C_nH_{2n+1} [52-54]. Ce sont des espèces neutres en solution. Les alcoxydes sont décomposés par réaction d'hydrolyse au contact de l'eau, il faut donc les employer en milieu anhydre, en général dans des solvants organiques. Ils sont très réactifs lors d'une réaction d'hydrolyse exothermique et peuvent être distillés, ce qui permet d'avoir des produits très purs. Cette voie de synthèse a été mise en œuvre dans nos travaux pour obtenir le dioxyde de titane en vue de l'élaboration de matériaux composite diatomite/TiO₂.

1. 1. 2. 3. 3. 4. les réactions mises en jeu dans le procédé sol-gel : voie métallo-organique

Le procédé sol-gel est un procédé d'élaboration des matériaux qui consiste par le biais de réactions d'hydrolyse-condensation, à former un véritable réseau d'oxyde à partir de précurseurs moléculaires [51].

Le passage du précurseur moléculaire à la poudre ou au matériau, fait intervenir des réactions de polymérisation assez semblables à celles qui ont été développées dans le domaine des polymères organiques. L'opération se fait en deux étapes [51] :

- **Initiation par hydroxylation de l'ion métallique**



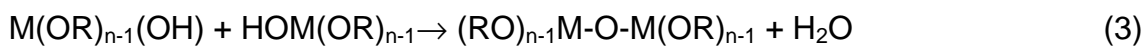
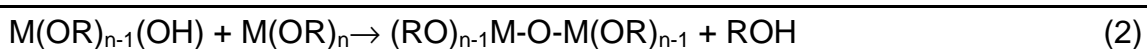
L'hydrolyse est l'attaque nucléophile de l'eau sur le cation M, suivie du départ d'une molécule d'alcool. C'est donc tout simplement la substitution par un ligand OH d'un ligand OR. Cette étape permet de créer la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation. Elle consomme une molécule d'eau et libère une molécule d'alcool.

Par hydrolyse, les alcoxydes donnent tous l'oxyde hydraté du métal dont ils sont issus. Le nombre de groupements OH disponibles peut être contrôlé en faisant varier le rapport h (taux d'hydrolyse théorique)

$$h = \frac{\text{nombre de moles d'eau}}{\text{nombre de moles d'alcoxydes}}$$

h est un paramètre très important et varie selon les alcoxydes.

- **Propagation par condensation de groupements hydroxyles**



La condensation des groupements M-OH peut se faire selon deux mécanismes. Dans les deux cas, un pont oxo est établi et une seule molécule d'eau est consommée. La première réaction correspond à une alcoxylation, car elle a lieu entre deux précurseurs dont l'un seulement est préalablement hydrolysé. La deuxième réaction est une oxolation qui correspond à la condensation de deux espèces hydrolysées. Les alcoxydes et l'eau n'étant pas miscibles, ces réactions se font dans un solvant commun qui est en général l'alcool correspondant R(OH) [52].

1. 1. 2. 3. 4. L'enrobage en voie sèche

L'enrobage en voie sèche est une technique alternative aux méthodes classiques. Elle offre l'avantage de ne pas utiliser de solvants ou de liants donc ne pas impliquer une opération de séchage des produits, indispensable dans les procédés en voie humide plus répandus, d'où une économie substantielle d'énergie [55], et l'absence de composés organiques volatils. L'enrobage en voie sèche consiste à mélanger deux poudres (Figure 1. 2), des particules grosses dites hôtes et des particules, beaucoup plus petites, appelées invitées, par l'application de forces mécaniques comme le cisaillement ou les forces d'impact. Les particules sont alors amenées à se coller les unes aux autres ainsi qu'aux parois de système. Par conséquent, se forme un assemblage des particules invitées sur la surface des particules hôtes. Le type d'enrobage obtenu par les procédés d'enrobage en voie sèche, dépend d'un certain nombre de paramètres tels que : la taille, la densité des particules, le procédé mis en jeu, et les conditions opératoires. Les mécanismes sont complexes [56] mais sont la conséquence d'actions mécaniques de déformation et de cisaillement. L'intérêt de l'enrobage à sec réside dans sa capacité à apporter des changements des propriétés et/ou

fonctionnalités des matériaux de base et à améliorer les propriétés chimique et physico-chimique.

Selon HERSEY [57], lorsque les particules sont fines et cohésives, elles forment naturellement des agglomérats et l'opération de mélange de constituants nécessite de casser ces derniers. A mesure que la différence de taille entre les deux constituants devient grande, la surface des plus grosses particules est enrobée de manière lâche par les plus petites et forment ce qu'on appelle un "mélange ordonné". Dans l'enrobage à sec, le même phénomène se produit. Cependant, le recouvrement de la surface est plus permanent de fait de liens physiques (ou chimiques).

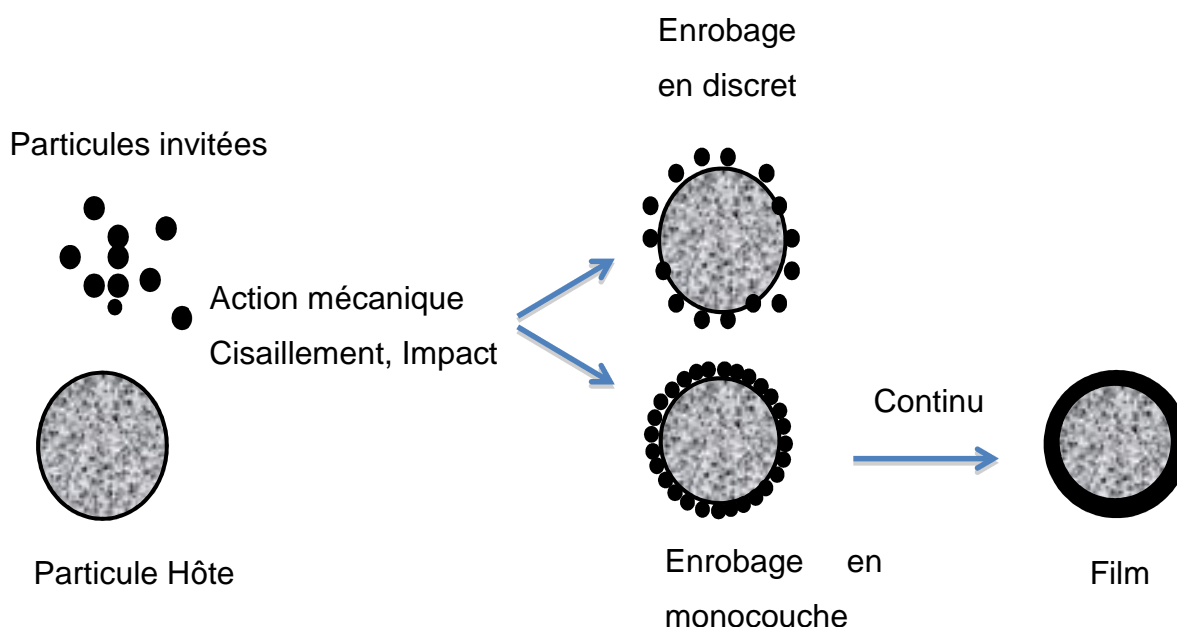


Figure 1. 2 : Présentation schématique de l'enrobage à sec.

1. 1. 2. 3. 4. 1. Dispositifs d'enrobage à sec et forces mises en jeu

Il existe plusieurs appareils pour l'enrobage en voie sèche. Ces dispositifs, bien que différents dans leur manière d'apporter les forces mécaniques nécessaires, favorisent tous la désagglomération des plus petites particules invitées et leur adhésion sur la surface des plus grosses particules hôtes. Dans certains dispositifs, les particules hôtes et invitées subissent des forces mécaniques (impact, cisaillement et compression) élevées. Cependant, ces forces élevées peuvent être inutiles et parfois néfastes pour certaines applications (ex. réduction

importante de la taille des particules hôtes). Il existe donc, d'autres dispositifs qui permettent de réaliser des enrobages d'une manière plus douce en appliquant des forces moins élevées [55]. Selon ce critère, nous allons définir deux catégories :

- Dispositifs impliquant des forces élevées : Mécanofusion, Hybridizer, Cyclomix
- Dispositifs avec des forces de moindre intensité : Theta Composer, l'appareil d'enrobage par impact magnétiquement assisté MAIC et l'appareil d'enrobage par lit fluidisé rotatif RFBC.

Tous ces dispositifs ont prouvé leur efficacité, à travers plusieurs études, dans la production de particules composites avec des propriétés et/ou fonctionnalités améliorées ou différentes de celles des produits de base [58, 59].

Dans notre étude, nous avons eu recours à un type de broyeur que nous allons décrire plus particulièrement.

1. 1. 2. 3. 4. 2. Le Broyeur à vibrations (pulvérisette 0)

La pulvérisette 0 (Figure 1. 3) est un broyeur simple d'utilisation, dans lequel un entraînement électromagnétique fait déplacer le corps du broyeur verticalement dans un mouvement oscillant avec une amplitude programmée. Le boulet à l'intérieur de la pulvérisette (en agate) est ainsi projeté en l'air et retombe par gravitation sur les particules. Ces dernières sont soumises à des forces d'impacts et de compression entre deux surfaces (paroi, boulet).

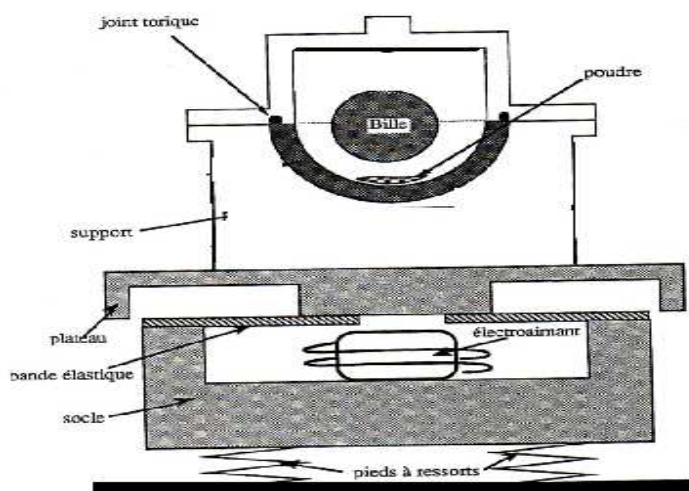


Figure 1. 3 : Schéma du broyeur à vibration verticale (pulvérisette 0).

Après avoir présenté, l'état de l'art sur l'influence de divers procédés (traitements acide et thermique) sur les propriétés de surface de la diatomite, et les différents procédés d'élaboration de composites, nous allons décrire la théorie de l'adsorption gazeuse pour en venir à une technique reposant sur ce phénomène et principale technique de caractérisation des matériaux faisant l'objet de mes travaux, à savoir la chromatographie gazeuse inverse.

1. 1. 3. L'adsorption gazeuse

Pour mieux appréhender la théorie de la chromatographie gazeuse inverse, les différents types d'interactions entre un solide et le milieu environnant, l'énergie de surface d'un solide et les bases d'un phénomène d'adsorption vont être décrits.

1. 1. 3. 1. Généralités de l'adsorption gazeuse

L'adsorption est un phénomène qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide, ces dernières sont retenus par les atomes superficiels du solide et se concentrent à sa surface. En effet, dans un solide, les atomes sont soumis à différentes forces assurant leur cohésion et dont la résultante est nulle. Par contre, à la surface du solide (interface gaz-solide), cette résultante n'est pas nulle et l'adsorption de molécules gazeuses ou liquides, provenant du milieu avoisinant, compense ces forces (Figure 1. 4).

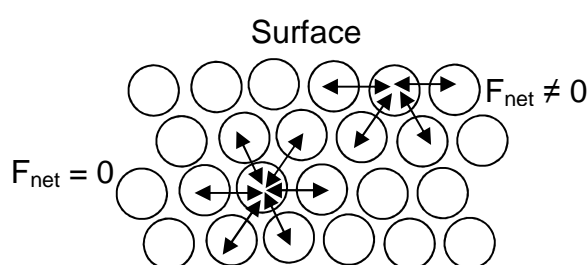


Figure 1. 4 : Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur.

L'adsorption est un phénomène exothermique. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide.

Deux types de forces sont responsables des interactions pouvant s'établir entre le solide dit "adsorbant" et le fluide dit "adsorbat" et conduisent traditionnellement à distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption).

- L'adsorption chimique, qui met en jeu un échange d'électrons entre la surface du solide et les molécules adsorbées comme dans le cas d'une réaction chimique. Une seule couche de molécules peut s'adsorber à la surface d'un matériau par ce type de liaisons. L'adsorption chimique modifie les propriétés du solide et ne peut donc pas être utilisée pour caractériser un matériau.

- L'adsorption physique, qui met en jeu des interactions de plus faibles énergies de type Van der Waals (décrites plus loin). Elle présente la particularité d'être parfaitement réversible ce qui n'est pas toujours le cas de la chimisorption. La physisorption peut avoir lieu en multicouches. Le contraire de l'adsorption est la désorption : molécules qui se détachent d'une surface solide.

La caractérisation de matériaux poreux repose essentiellement sur l'adsorption d'une molécule d'adsorbat et l'acquisition d'une isotherme. A une température donnée, l'isotherme d'adsorption est une courbe obtenue expérimentalement reliant une quantité d'adsorbable adsorbée à une pression relative d'équilibre notée P/P_0 , P étant la pression d'équilibre du gaz et P_0 la pression de vapeur saturante. L'isotherme est caractéristique du couple adsorbant/adsorbat étudié [60].

L'allure des isothermes d'adsorption physique permet de tirer des conclusions sur la nature de l'adsorbant et sur les interactions adsorbats/adsorbant. Elles sont classées en six types selon l'IUPAC (1984), (Figure 1. 5) :

L'isotherme d'adsorption du **type I** est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine de faible pressions d'équilibre suivie d'un palier horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores (largeur de pores inférieure à 2 nm), le palier indiquant la saturation des micropores.

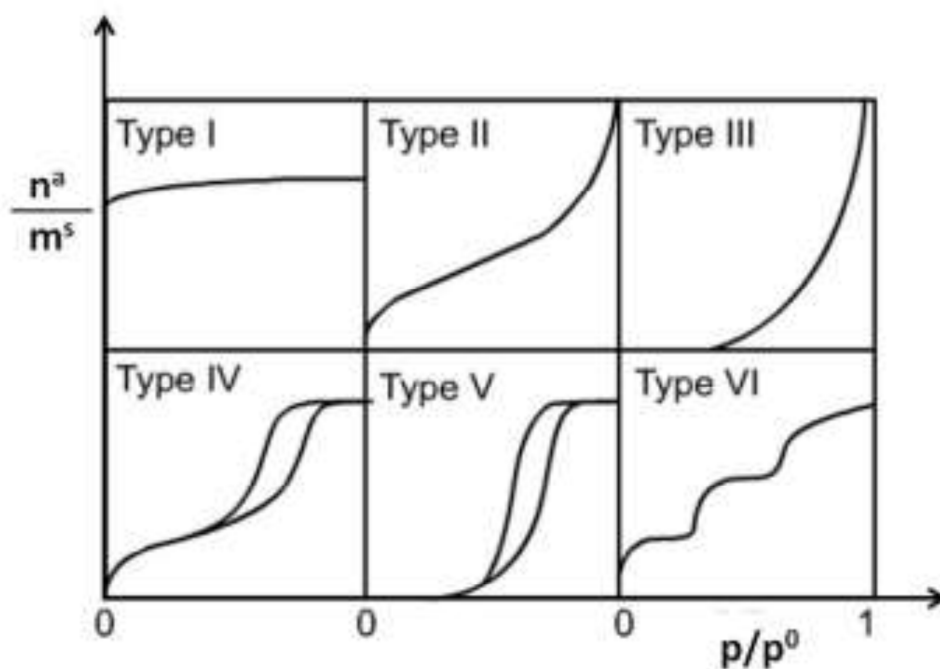


Figure 1. 5 : Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC [61].

L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : ceci est le résultat d'une adsorption multimoléculaire. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux (largeur de pores supérieure à 50 nm) à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement.

L'isotherme d'adsorption du **type IV** ressemble à l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses. Mais à la différence de l'isotherme de type II, elle présente un palier de saturation pour les pressions relatives les plus élevées dont la longueur est très variable : cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux (largeur de pores comprise entre 2 et 50 nm) dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

Les isothermes d'adsorption du **type III et V** sont rares et se distinguent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles où l'on observe une courbure vers le bas. Cette dernière est interprétée par de faibles

interactions adsorbant/adsorbable. Ce type d'isotherme peut être observé dans le cas d'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption du **type VI** est caractéristique de l'adsorption sur une surface énergétiquement très homogène. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches.

Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes de physisorption obtenues expérimentalement sont généralement une combinaison de ces différentes isothermes théoriques, révélant ainsi la complexité des adsorbants étudiés.

1. 1. 3. 2. Interactions moléculaires

L'énergie d'interaction entre des atomes ou des molécules non liées, est la somme d'un effet attractif et d'un effet répulsif. Le terme répulsif augmente rapidement quand la distance séparant les deux espèces diminue. L'effet attractif se décompose en trois termes représentant les interactions de London, Debye et Keesom [62] qui composent les interactions de Van der Waals.

Les interactions dispersives dites de London : elles existent entre deux dipôles induits. L'asymétrie instantanée du nuage électronique d'une molécule (due aux mouvements perpétuels des électrons) crée un dipôle instantané au sein de cette même molécule qui polarise à son tour le nuage électronique des molécules adjacentes en créant d'autres dipôles induits. Ces interactions sont aussi appelées interactions non spécifiques car elles existent quelque soit la nature des partenaires mis en jeu, à l'inverse des forces de Keesom et de Debye, qui sont des interactions spécifiques n'existant que si la nature du partenaire le permet.

Les interactions de Keesom : elles représentent des interactions entre deux dipôles permanents. Un dipôle s'orientera de façon parallèle par rapport à l'autre dipôle suivant un arrangement énergétiquement favorable. Selon le type de molécule, cet effet peut dominer les deux autres.

Les interactions de Debye : elles résultent de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Elles témoignent de la polarisation d'une molécule (polaire ou apolaire) sous l'influence d'une molécule polaire. On parle d'effet

d'induction. Cet effet est très faible par rapport aux effets de Keesom ou de London (inférieur à $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

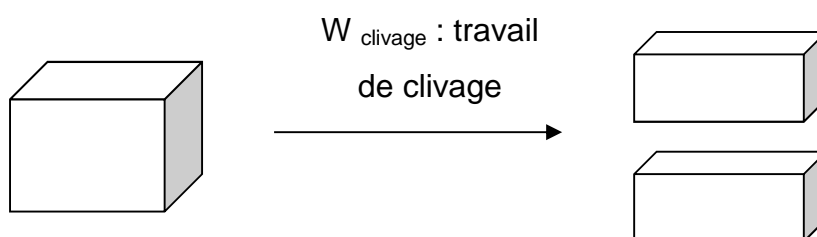
Autres types d'interactions : elles sont de type spécifique et regroupent les interactions acide/base, liaison hydrogène, ionique, métallique. Les liaisons hydrogène sont le plus souvent rencontrées, elles sont de type dipôle permanent dipôle permanent, et relient des molécules en impliquant un atome d'hydrogène. Bien que de la même famille que les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène s'en distinguent par leur intensité : leur énergie de liaison est environ dix fois supérieure à celle des autres forces de Van der Waals.

1. 1. 3. 3. L'énergie de surface d'un solide

Par définition l'énergie de surface d'un solide, γ_s , correspond au travail réversible qu'il faut fournir pour augmenter la surface d'une unité d'aire A . En thermodynamique, ce travail correspond à la variation de l'énergie libre ∂G du système, à température T , pression P et composition constantes :

$$\gamma_s = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T, P, n_i} \quad (1.1)$$

Pour un solide, la surface étant constante, on définit alors l'énergie de surface comme étant la moitié de l'énergie nécessaire pour réaliser réversiblement le clivage d'une unité de surface dans un plan parallèle à la surface considérée.



Cette notion d'énergie de clivage ne peut avoir de sens que pour des solides ayant une structure en feuillets. Pour les autres solides, cette notion reste purement théorique. La grandeur γ_s peut être exprimée par la somme de plusieurs termes représentant diverses interactions moléculaires de type van der Waals (forces de

Keesom, Debye et London), et les interactions de type acide/base, liaison Hydrogène ...etc :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^K + \gamma_s^D + \gamma_s^H + \dots \quad (1.2)$$

γ_s^d : est la composante relative aux interactions dispersives (London).

γ_s^K : est la composante relative aux interactions de Keesom.

γ_s^D : est la composante relative aux interactions de Debye.

γ_s^H : est la composante relative aux interactions de type liaison hydrogène.

Cependant, cette équation est souvent simplifiée en deux termes γ_s^d et γ_s^{sp} , qui sont respectivement le terme relatif aux interactions dispersives et le terme relatif aux interactions spécifiques. On obtient alors l'équation simplifiée suivante [63] :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (1.3)$$

Où γ_s^d représente la composante dispersive de l'énergie de surface du solide et γ_s^{sp} la somme de toutes les interactions résultant des forces d'origine non dispersives.

Il est important de noter que l'effet des forces de dispersion est particulièrement important puisqu'il intervient quelque soit la sonde injectée et la surface solide étudiée.

La connaissance des propriétés superficielles des solides divisés, notamment leur énergie de surface γ_s , et surface spécifique est une démarche importante pour la description des interactions entre la surface du solide et son environnement.

Après avoir donné quelques généralités sur l'adsorption gazeuses et notamment les forces mises en jeu, nous allons aborder la technique faisant l'objet de ces travaux de thèse, **la chromatographie gazeuse inverse**.

1. 1. 4. Principe de la technique de chromatographie gazeuse inverse ou CGI

La CGI est basée sur l'injection de molécules sondes de propriétés connues dans une colonne remplie du solide à analyser qui constitue la phase stationnaire (Figure 1. 6). Elle nous permet d'obtenir des informations sur les propriétés de surface d'un solide et ce, qu'il s'agisse de matériaux minéraux (charges minérales, pigments, silicates...) [64-69], de matériaux composites, de matériaux organiques (plastiques, textiles, aliments, pharmacologie...) [70-73] tant qu'ils sont sous forme de poudres ou de fibres.

De nombreuses revues font le point sur la mise en œuvre de cette technique sur différents types de solides, minéraux ou pharmaceutiques [74] ou bien sur un sujet spécifique, à titre d'exemple sur la détermination des températures de transition vitreuse [71], des paramètres de FLORY-HUGGINS [75], ou dans le domaine pharmaceutique [76, 77].

Cette technique doit son qualificatif « inverse » au fait que l'objet d'étude est inversé par rapport à la chromatographie gazeuse classique [78-80]. En effet, dans cette dernière, est injecté, en vue d'y être identifié, un mélange de molécules inconnues dans une colonne composée d'une phase stationnaire parfaitement définie. En CGI, l'injection de molécules dont on connaît la nature chimique, les molécules sondes, permet d'obtenir des informations sur le solide contenu dans la colonne.

La CGI peut être utilisée selon deux modes d'analyse : la dilution infinie et la concentration finie.

1. 1. 4. 1. Chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (CGI-DI)

Dans cette configuration d'analyse, de très faibles quantités de sondes (à la limite de la sensibilité du détecteur) sont injectées. Ainsi, on considère principalement les interactions entre une sonde isolée et la surface du solide et les interactions entre sondes sont négligées. Expérimentalement, les molécules sondes sont injectées sous la forme de vapeurs qui sont prélevées dans la phase gaz en équilibre avec une phase liquide contenue dans un flacon.

Ces conditions correspondent au début de l'isotherme d'adsorption, appelé domaine de Henry à savoir que la quantité des molécules sondes adsorbées croît

linéairement avec la concentration. Une fois injectées dans l'appareil, les sondes se diluent dans le gaz vecteur qui va les entrainer à travers la colonne. Lors du passage à travers le lit de poudre, les sondes vont être plus ou moins freinées selon leurs interactions moléculaires avec la surface du solide. Les sondes se déplacent ainsi à des vitesses différentes et sortent donc de la colonne à des temps différents. Les chromatogrammes obtenus sont relativement symétriques, de forme gaussienne, et le temps de rétention indépendant de la quantité de sonde injectée (Figure 1. 6).

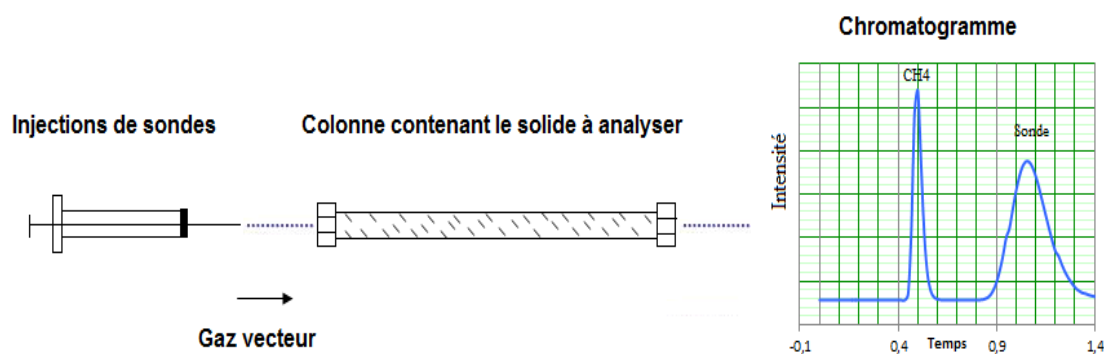


Figure 1. 6: Principe de la CGI à dilution infinie.

1. 1. 4. 1. 1. Grandeurs expérimentales

Lors de ces analyses, les grandeurs fondamentales sont le temps et le volume de rétention de la sonde que l'on relie aux interactions entre la sonde et la surface du solide.

Le temps de rétention, t_r , est le temps qui sépare l'instant de l'injection de la sonde et celui de l'apparition du sommet du pic. Pour un solide et des conditions d'analyse données, ce temps de rétention est caractéristique de la sonde, il dépend de ses interactions avec le solide. Dans le cas d'un gaz non retenu comme le méthane, le sommet du pic apparaît après un certain temps appelé temps mort t_0 (Figure 1. 7). Pour chaque sonde, il est donc défini un temps net de rétention, $t_n = t_r - t_0$, qui correspond au temps réellement passé par la sonde au contact du solide.

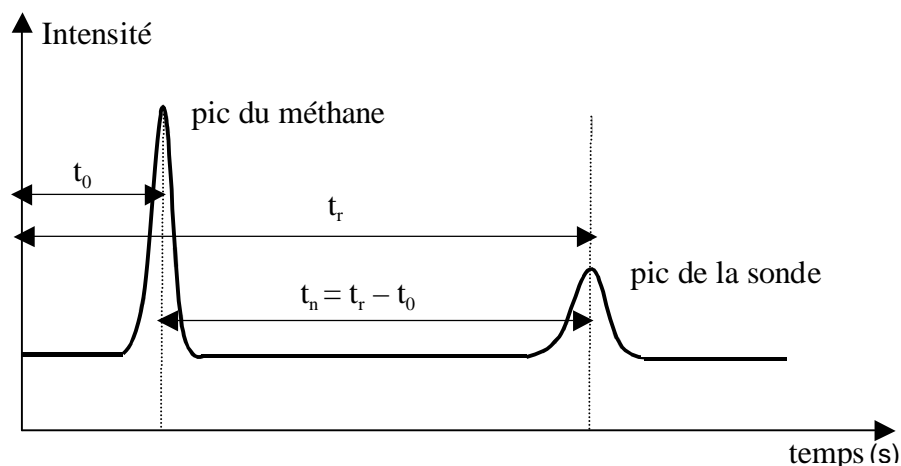


Figure 1. 7 : Détermination du temps net de rétention.

Le volume net de rétention V_n correspond au volume de gaz vecteur qui traverse la colonne entre le moment de l'injection jusqu'à la sortie du sommet du pic duquel on déduit le volume de rétention du méthane V_0 , il est lié au temps de rétention par la relation suivante :

$$V_n = D_v \cdot \frac{j}{m} (t_r - t_0) \frac{T_c}{273,15} \quad (1.4)$$

Avec D_v , le débit du gaz vecteur mesuré à la sortie de la colonne dans les conditions standards de température et de pression, m la masse de solide dans la colonne, T_c , la température de la colonne, et j , le coefficient de James-Martin qui tient compte de la compressibilité du gaz dans la colonne sous l'action de la perte de charge ΔP :

$$j = \frac{3}{2} \frac{\left(1 + \frac{\Delta P}{P_{atm}}\right)^2 - 1}{\left(1 + \frac{\Delta P}{P_{atm}}\right)^3 - 1} \quad (1.5)$$

Avec P_{atm} , la pression atmosphérique.

Le volume de rétention V_n est d'autant plus grand que l'affinité de la sonde pour la surface du solide est grande.

Selon la nature de la sonde (apolaire, polaire, linéaire, ramifiée ou cyclique), elle nous permet d'avoir accès à des grandeurs thermodynamiques caractéristiques de l'interaction entre la molécule sonde isolée et la surface solide comme les composantes dispersive et spécifique de l'énergie de surface γ_s^d , les composantes acide et basique, l'indice de morphologie.

1. 1. 4. 1. 2. La composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d

On se base sur une observation faite en chromatographie analytique à savoir qu'au sein d'une famille d'homologues chimiques, le volume net de rétention V_n est une fonction linéaire du nombre de carbone n_c pour $n_c > 4$. Ainsi, en injectant une série d'alcane linéaires, on peut tracer $RT \ln V_n$ en fonction de n_c (Figure 1. 8), la droite obtenue permet de calculer l'enthalpie libre d'adsorption du groupe méthylène d'après l'équation suivante :

$$\Delta G_a^{CH_2} = -RT \ln \frac{V_{n(n+1)}}{V_{n(n)}} \quad (1.6)$$

Avec $V_{n(n)}$ et $V_{n(n+1)}$ les volumes nets de rétention des alcanes avec n et $n+1$ atomes de carbone.

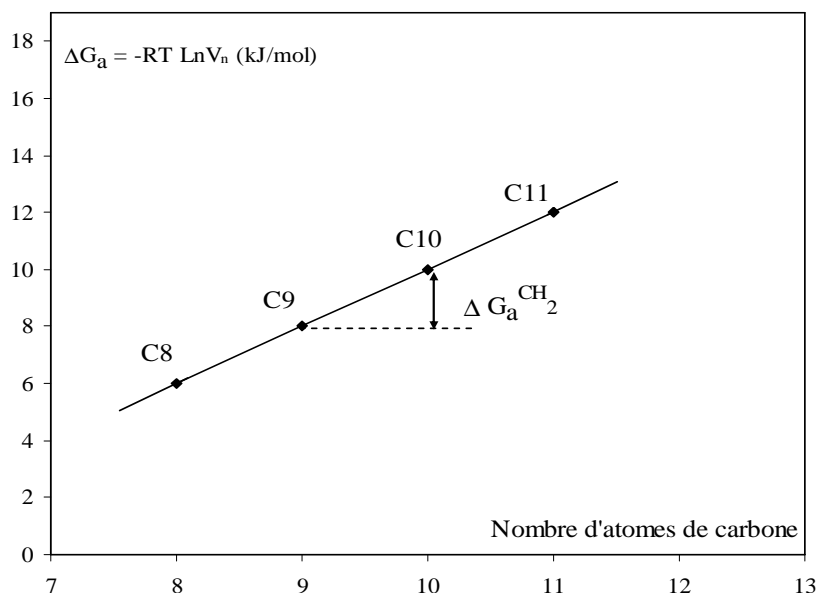


Figure 1. 8 : Variation de l'enthalpie libre d'adsorption en fonction du nombre d'atomes de carbone des sondes n-alcane.

DORRIS et GRAY [81] ont relié l'enthalpie libre d'adsorption $\Delta G_a^{CH_2}$ d'un groupe méthylène au travail d'adsorption $W_a^D(CH_2)$ de ce même groupement à la surface d'une poudre :

$$\Delta G_a^{CH_2} = N_A \cdot a_{CH_2} W_a^D(CH_2) = 2 \cdot N_A \cdot a_{CH_2} \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_{CH_2}^d} \quad (1.7)$$

Avec N_A le nombre d'Avogadro, a_{CH_2} l'aire occupée par un groupement méthylène adsorbé (0,06 nm²) et $\gamma_{CH_2}^d$ l'énergie de surface d'un solide constitué uniquement de groupements méthylène et déterminée sur le polyéthylène (35,6 mJ.m⁻² à 20 °C) [82].

Soit :

$$\gamma_s^d = \frac{(\Delta G_a^{CH_2})^2}{4 \cdot N_A^2 \cdot a_{CH_2}^2 \cdot \gamma_{CH_2}^d} \quad (1.8)$$

Ainsi en combinant les équations (1.6) et (1.8), on obtient :

$$\gamma_s^d = \frac{\left(RT \ln \frac{V_{n(n+1)}}{V_{n(n)}} \right)^2}{4 \cdot N_A^2 \cdot a_{CH_2}^2 \cdot \gamma_{CH_2}^d} \quad (1.9)$$

L'injection d'alcane linéaires permet le calcul de la composante apolaire de l'énergie de surface mais il faut noter que la méthode de DORRIS et GRAY est basée sur différentes hypothèses [83] :

- La surface du solide doit être plane à l'échelle moléculaire (elle ne doit pas comporter de micropores à l'origine de phénomènes d'insertion non pris en compte par ce modèle).
- La surface est énergétiquement homogène.
- L'énergie d'adsorption est égale, au signe près, à l'énergie de désorption.
- ΔG_a et ΔH_a des n-alcane doivent être corrélés de façon linéaire.

L'hypothèse selon laquelle la surface d'un solide est plane à l'échelle moléculaire est rarement satisfaite. L'injection de sondes cycliques ou ramifiées permet alors la détermination d'un indice de nanomorphologie reflétant l'écart à cette planéité [84, 85].

1. 1. 4. 1. 3. L'indice de morphologie

La surface réelle d'un solide n'est jamais plane à l'échelle moléculaire et, durant le processus chromatographique, des effets d'exclusion de taille peuvent avoir lieu. L'accessibilité à la surface d'un solide dépend fortement de l'encombrement stérique des sondes (cycliques et ramifiées) et de la rugosité de surface qui peut être due à l'existence d'une certaine porosité au niveau des particules ou bien alors à la superposition incomplète de deux plans cristallins qui laissent apparaître des défauts de structure conférant à la particule une certaine rugosité à l'échelle nanométrique. Ainsi, une petite molécule linéaire s'adsorbera plus facilement dans un pore qu'une molécule cyclique ou ramifiée qui en sera exclue (Figure 1. 9).

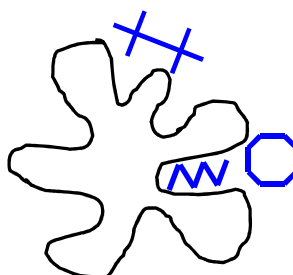


Figure 1. 9 : Insertion de différentes molécules d'alcane linéaire, cyclique ou ramifiée à la surface d'une particule poreuse.

Pour rendre compte de ces irrégularités à la surface des solides analysés, un indice de morphologie $I_M(\chi_t)$ basé sur le calcul du paramètre (χ_t) , a été proposé par BALARD [84]. Le paramètre (χ_t) proposé par BRENDLE [86, 87] est une grandeur qui traduit le nombre de groupements CH_2 et CH_3 que devrait comporter un alcane linéaire pour interagir avec une surface de la même manière que la molécule ramifiée. Il est basé sur les indices de topologie de Wiener "w" [86, 87].

χ_t peut être un nombre non entier, on le calcule pour chaque molécule apolaire par la formule suivante :

$$\chi_t = 1,8789w^{0,3271} \quad (1. 10)$$

Où w : est l'indice de Wiener, relatif à la somme des distances, exprimée en nombre de liaisons C-C entre chaque couple d'atomes de carbone constituant la molécule.

Dans le cas d'une surface rugueuse, les enthalpies libres d'adsorption des sondes cycliques et ramifiées sont nettement en dessous de celles des alcanes linéaires.

L'indice de morphologie $I_M(\chi_t)$ selon BALARD, tient compte de la diminution de l'énergie libre d'adsorption, $-\Delta G_a^M$, calculée en soustrayant l'énergie libre d'adsorption de la sonde ramifiée ou cyclique à l'énergie libre d'adsorption de l'alcane linéaire comptant le même nombre d'atomes de carbone ou, plus simplement, ayant le même (χ_t) (Figure 1. 10). Cet indice est donné par l'équation :

$$I_M(\chi_t) = e^{\frac{-\Delta G_a^M}{RT}} \quad (1. 11)$$

Le terme $-\Delta G_a^M$ correspond à la contribution du facteur morphologique à la perte d'énergie d'interaction pour un alcane cyclique ou ramifié par rapport à l'alcane linéaire équivalent en nombre d'atomes de carbone.

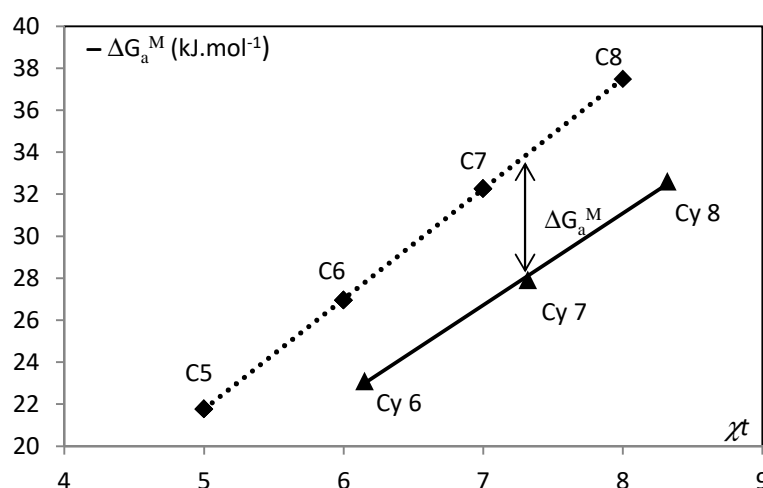


Figure 1. 10 : Détermination de l'indice de morphologie sur la diatomite traitée à HNO_3 0,5 M à 100 °C (Cn : alcanes linéaires à n atomes de carbone et Cy n : alcanes cycliques à n atomes de carbone).

Si la surface du solide peut être considérée comme plane à l'échelle moléculaire, $I_M(\chi_t)$ est égal à 1, et quand la rugosité de la surface augmente, $I_M(\chi_t)$ décroît rapidement jusqu'à des valeurs de l'ordre de 0,1 pour certains solides comme les talcs [88].

L'injection de sondes cycliques ou ramifiées permet donc d'obtenir un indice de morphologie témoignant de la rugosité de la surface du solide. L'injection de sondes polaires, quant à elle, va nous donner accès à la composante spécifique de l'énergie de surface du solide [89, 90].

1. 1. 4. 1. 4. Composante spécifique de l'énergie de surface I_{sp}

Les interactions spécifiques incluent tous les types d'interactions à l'exception des interactions dispersives. Pour les oxydes métalliques, ce sont les interactions acide-base qui sont le plus souvent déterminantes dans leur comportement [84].

Les interactions échangées par une sonde polaire comportant un hétéroatome (Cl, O, N ...) ou des liaisons multiples peuvent être séparées en deux termes, les interactions dispersives et spécifiques :

$$\Delta G_a = \Delta G_a^d + \Delta G_a^{SP} \quad (1. 12)$$

On a vu qu'il était possible d'estimer les interactions dispersives grâce au tracé de la droite des alcanes. En principe, l'enthalpie d'adsorption d'une sonde polaire se trouve au-dessus de la droite des alcanes. L'écart entre l'énergie libre globale ΔG_a de la sonde polaire considérée et la droite des alcanes représente la contribution des interactions spécifiques ΔG_a^{SP} , également notée I_{sp} , comme l'indique la figure 1. 11.

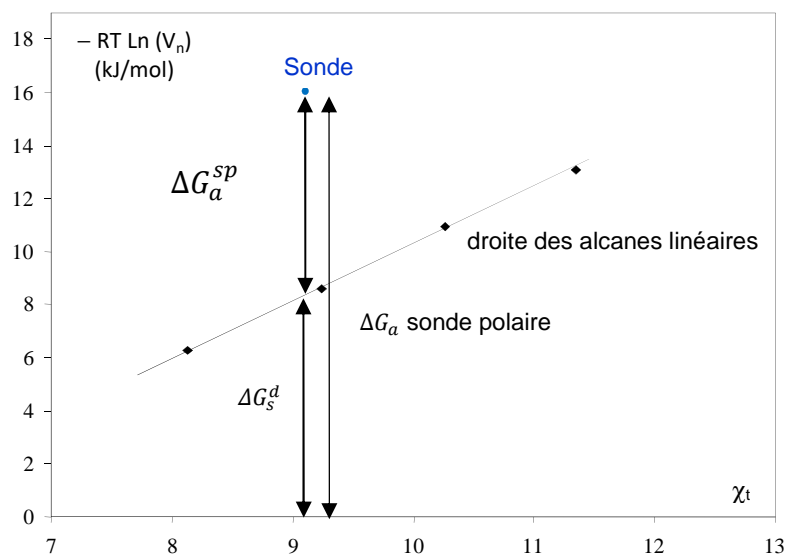


Figure 1. 11 : Détermination de la variation d'enthalpie libre spécifique (I_{sp}) d'une sonde polaire en fonction de son paramètre χ_t .

1. 1. 4. 1. 5. Les limites de la CGI-DI

Il est important de réaliser que la CGI-DI ne délivre des grandeurs thermodynamiques absolues que dans le cas d'une surface homogène parfaite, c'est-à-dire, une surface pour laquelle le potentiel d'interaction reste constant d'un site d'adsorption à un autre. Or aucune surface réelle d'un solide ne peut être considérée comme vraiment homogène et la présence de sites ayant différents potentiels d'interaction, va nécessairement influencer les propriétés mesurées par CGI-DI au travers d'une variation importante du temps de résidence de la sonde sur les différents sites visités en fonction de leurs énergies d'interaction.

En conséquence, les données thermodynamiques délivrées par la CGI-DI sont plus représentatives des sites les plus énergétiques sur la surface du solide étudié. A l'inverse, la chromatographie gazeuse inverse à concentration finie offre une description plus satisfaisante de l'ensemble des sites recouvrant la surface du solide.

1. 1. 4. 2. Chromatographie gazeuse inverse à concentration finie (CGI-CF)

La CGI-CF consiste à recouvrir la surface du solide d'une monocouche par injection d'un volume donné à l'état liquide de molécules sondes (les volumes injectés peuvent varier d'une fraction de microlitre à une dizaine de microlitres en fonction de l'aire d'adsorption du solide contenu dans la colonne). Ainsi tous les

sites énergétiques présents à la surface du solide contribuent à l'adsorption de ces sondes.

La CGI-CF peut se décliner selon deux techniques, la méthode de l'élution au point caractéristique et la méthode par analyse frontale. Lors de notre étude, seule la première a été mise en œuvre et sera décrite.

1. 1. 4. 2. 1. Principe de l'Élution au Point Caractéristique

La méthode mise en œuvre, dite de l'élution du point caractéristique (ECP) [78], consiste à analyser le front diffus ou descendant du pic chromatographique.

Les chromatogrammes obtenus en CGI-CF ne sont pas symétriques mais fortement déformés. Cela est dû au fait que les dernières molécules sortant de l'injecteur arrivent sur une surface déjà saturées en sondes ce qui diminue leur temps de rétention et le signal obtenu correspond à la relaxation des molécules de sonde par la surface du solide.

Dans le cas d'un comportement caractéristique d'une isotherme de type II, l'augmentation du volume de sonde injectée doit alors aboutir à la superposition des fronts diffus comme le montre la figure 1. 12. Les sommets des pics des chromatogrammes obtenus apparaissent pour des temps de rétention de plus en plus faibles (chromatogrammes c1, c2 et c3) jusqu'à atteindre un chromatogramme (c4) correspondant à un temps de rétention minimum correspondant au point d'inflexion de l'isotherme. Ce dernier (c4) est obtenu pour un volume de sonde capable de recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire.

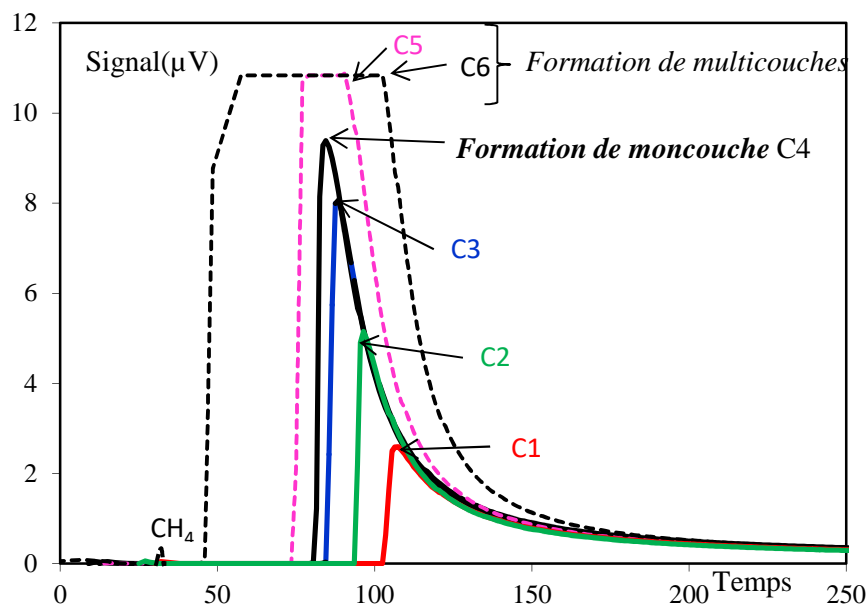


Figure 1. 12 : Allure des chromatogrammes suivant les quantités de sonde injectées, obtenus avec une diatomite traitée à la concentration 1M en acide nitrique.

Les pics c5 et c6, correspondant à la formation de multicouches, sont obtenus par injection d'un volume de sonde supérieur à celui nécessaire à la formation de la monocouche.

Cette méthode permet de déterminer à partir d'un seul chromatogramme, l'ensemble de l'isotherme de désorption de différentes sondes dans un domaine de pressions relatives (P/P_0) allant de 0 à 0,3 et au-delà et d'accéder à la distribution des sites énergétiques présents à la surface du solide.

1. 1. 4. 2. 2. Détermination de l'isotherme de désorption par la méthode d'éluion

L'exploitation du front descendant d'un chromatogramme permet d'accéder facilement à l'isotherme de désorption de la sonde injectée (Figure 1. 13). En effet, la dérivée première de l'isotherme est directement reliée au temps de rétention net de chaque point du front arrière du chromatogramme par l'équation de CONDER [78] :

$$\left(\frac{\partial N_{des}}{\partial P} \right)_{L,t_r} = \frac{D_c (t_r - t_0)}{m RT} \quad (1. 13)$$

$N_{dés}$: le nombre de molécules sondes désorbées par gramme d'échantillon

P : la pression partielle de la sonde à la sortie de la colonne directement liée à la hauteur du signal.

t_r : le temps de rétention de la sonde et t_0 : le temps de rétention du méthane

D_c : le débit corrigé

m : la masse du solide contenue dans la colonne

L : la longueur de la colonne.

Cette équation est valable à condition que la contribution de la sonde au débit total du gaz vecteur, au sommet du pic, soit au plus égale à 5% du débit en l'absence de molécules sondes.

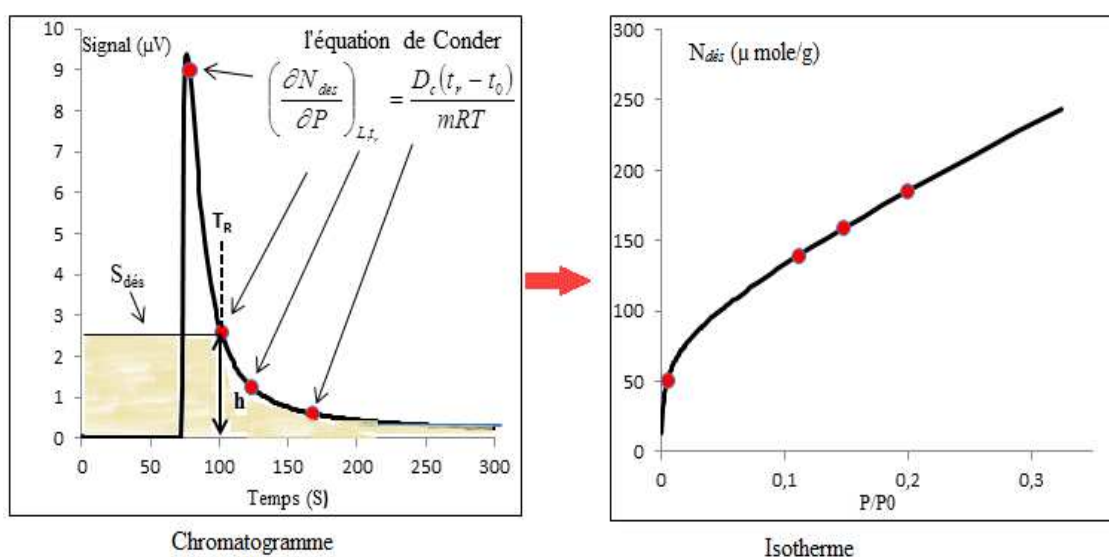


Figure 1. 13 : Isotherme de désorption à partir d'un chromatogramme de CGI-CF

Expérimentalement, le chromatogramme exploité est celui dont le sommet du pic correspond à une pression relative comprise entre 0,25 et 0,35 correspondant à la formation de la monocouche à la surface du solide analysé. On se situe alors dans la partie non linéaire de l'isotherme d'adsorption comme indiqué sur la Figure 1. 14, contrairement à la CGI-DI qui couvre la partie initiale linéaire.

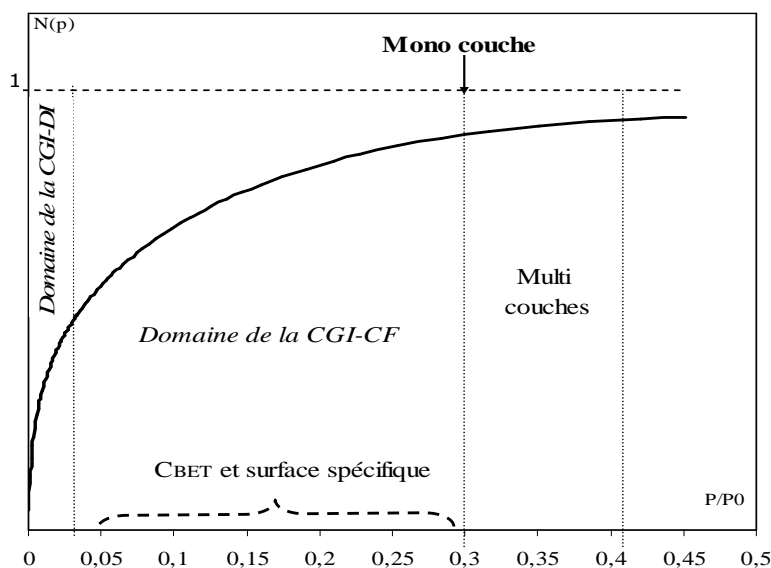


Figure 1. 14 : Domaine de concentration finie à partir d'une isotherme d'adsorption.

Après intégration de l'équation (1. 13), on accède à la quantité de sondes désorbées N_{des} à la pression partielle P/P_0 (Eq 1. 14) :

$$N_{des} = \frac{D_c}{m.R.T} S_{des} = \frac{D_c}{m.R.T} \int_0^P t_R \cdot dP \quad (1. 14)$$

D'après cette équation, il survient que pour chaque point du front arrière du chromatogramme (Figure 1. 13), l'aire S_{des} est proportionnelle à la quantité désorbée au temps t_R et la hauteur h du signal à la pression partielle de la sonde.

Une fois l'isotherme tracée, son exploitation permet d'accéder à la surface spécifique et à la constante BET pour chaque sonde testée en appliquant la méthode proposée par Brunauer, Emmett et Teller [91].

1. 1. 4. 2. 3. Indice d'irréversibilité

A la température d'analyse, il arrive que des molécules restent adsorbées irréversiblement à la surface du solide sur des sites de haute énergie. La température d'analyse est alors augmentée en vue de désorber ces molécules, on obtient ainsi un pic dit de thermodésorption (Figure 1. 15).

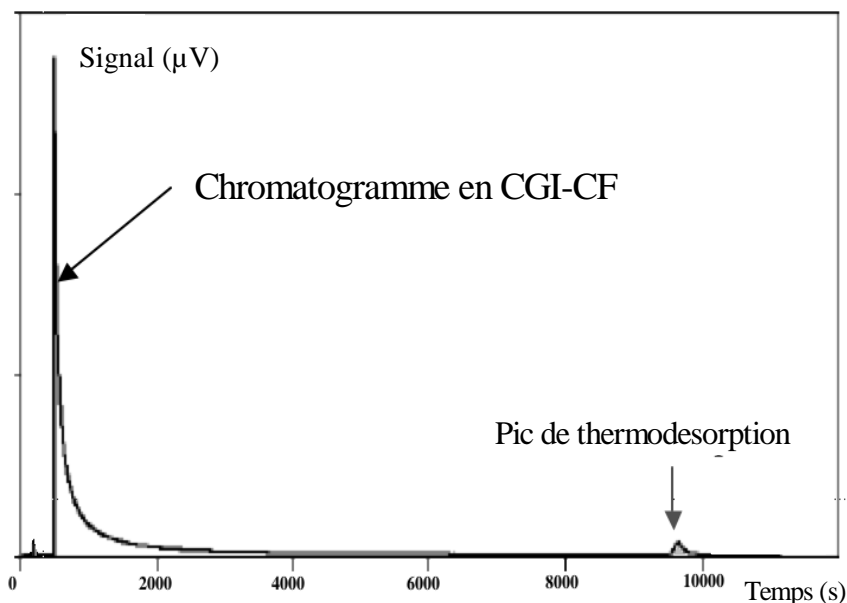


Figure 1. 15 : Chromatogramme expérimental et le pic de thermodesorption associé.

Un indice d'irréversibilité (I_{irr}) peut être calculé, il s'agit du rapport entre l'aire du pic de thermodesorption et l'aire totale du chromatogramme (Eq 1.15) :

$$I_{irr} = \frac{S_{th}}{(S_{rv} + S_{th})} \quad (1.15)$$

S_{rv} : aire du pic chromatographique ou aire réversible.

S_{th} : aire du pic de thermodesorption.

Cet indice permet l'estimation de la proportion de sites de très haute énergie, sites qui jouent un rôle important dans certaines applications comme le renforcement des élastomères ou la catalyse.

1. 1. 4. 2. 4. Détermination de l'hétérogénéité de surface

Calcul des fonctions de distribution des énergies des sites d'adsorption

Quel que soit le solide, une surface est toujours hétérogène. Cette hétérogénéité peut être de différentes natures : géométrique, énergétique ou chimique. La CGI-CF permet d'obtenir une empreinte digitale de cette hétérogénéité de surface grâce au calcul de fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption des sondes. Pour l'obtention de telles fonctions, un modèle physique est requis. Il

consiste à admettre que l'isotherme globale peut être considérée comme une somme d'isothermes locales d'adsorption sur des sites iso-énergétiques (modèle dit Patchwork). Ainsi, l'hétérogénéité de la surface peut être décrite par une fonction de distribution donnant l'abondance relative de chaque type de domaine ayant la même énergie caractéristique :

$$N(T, P) = N_0 \int_{\Omega} \theta(\varepsilon, T, P) \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1.16)$$

$N(T,P)$: est l'isotherme d'adsorption mesurée.

N_0 : est le nombre de molécules correspondant à la formation de la monocouche.

$\theta(\varepsilon, T, P)$: est appelé isotherme locale d'adsorption.

ε : est l'énergie d'adsorption d'un site

$\chi(\varepsilon)$: est la fonction de distribution de l'énergie d'adsorption (FDAE) décrivant les énergies qui existent à l'interface solide-gaz,

Ω : le domaine physique de l'énergie d'adsorption exploré

D'un point de vue mathématique, la résolution de cette équation qui permet d'accéder à la fonction de distribution en énergie $\chi(\varepsilon)$ n'est pas une tâche facile, car elle n'admet pas une solution unique. De plus les problèmes physico-chimiques sont liés à la validité et à la signification des hypothèses simplificatrices qui permettent la résolution de cette équation. Pour résoudre ces différents problèmes, nous utilisons la méthode développée par BALARD. Cette méthode fait intervenir une Fonction de Distribution calculée dans l'Approximation de la Condensation (FDCA) [92, 93]. Dans cette approximation, chaque isotherme locale de l'équation 1.16 est décrite par une isotherme en escalier réduite à une constante égale à 0, 1/2 ou 1 selon l'énergie et la pression caractéristique du site.

Cependant cette approximation de la condensation n'est correcte qu'au voisinage du zéro absolu, les mesures de CGI-CF étant généralement effectuées au-dessus de la température ambiante, cette approximation devient très grossière. RUDZINSKI et JAGIELLO [92, 94] ont proposé le remplacement de la fonction de distribution par son développement limité autour de l'énergie caractéristique. Il est donc possible d'obtenir une expression de $\chi(\varepsilon)$ uniquement à partir des dérivées

paires de $\chi_{CA}(\varepsilon)$ de la FDCA, selon l'équation suivante. La fonction de distribution est alors notée FDRJ (1. 17).

$$\chi(\varepsilon) = \sum_{j=0}^{+\infty} (RT)^{2j} b_{2j} \cdot \chi_{CA}^{2j}(\varepsilon) \quad (1. 17)$$

Avec $b_0 = 1$ et $b_{2j} = (-1)^j \frac{\pi^{2j}}{(2j+1)!}$

Récemment, une méthode a été développée, permettant de prendre en considération l'énergie latérale des interactions et qui donne accès à la FDCA corrigée prenant en compte cette interaction. Ainsi, l'équation locale de Langmuir peut être utilisée [67]. Cette approche est basée sur la décomposition de l'extrapolation des FDCA en deux composantes homogène et hétérogène de la surface du solide pour une sonde utilisée dont un exemple est donné par la Figure 1. 16.

Cette décomposition permet l'accès à un indice d'hétérogénéité I_{hete} , égal au rapport entre la composante de la surface hétérogène (S_{Ht}) et la surface totale de la FDCA expérimentale ($S_{Hm}+S_{Ht}$). Ainsi, I_{hete} est donné par (Eq 1. 18) :

$$I_{hete} = \frac{S_{Ht}}{S_{Hm} + S_{Ht}} \quad (1. 18)$$

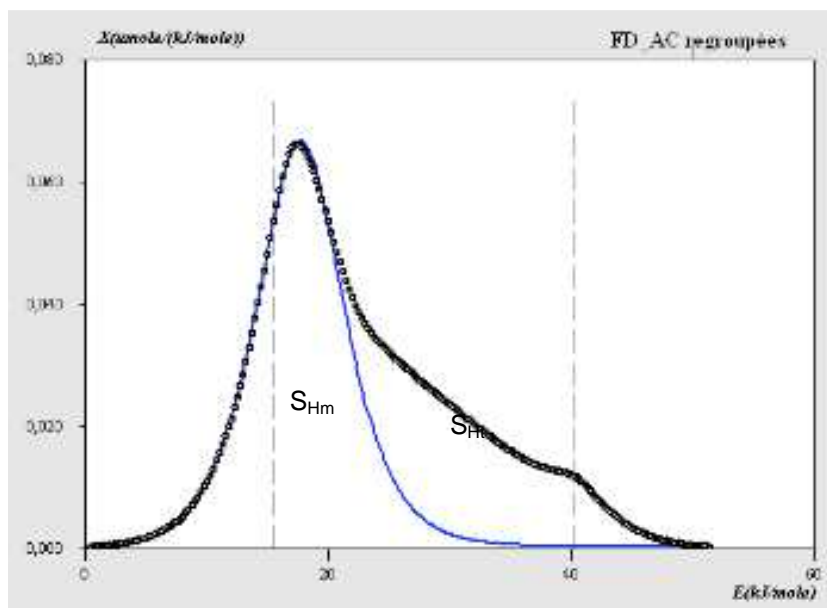


Figure 1. 16 : FDCA expérimentale (en noir) et sa composante homogène (en bleu) de l'isopropanol sur la diatomite traitée à HNO_3 1M à 50 °C.

Il est possible d'appliquer l'approximation de RUDZINSKI-JAGIELLO [94] jusqu'à l'ordre 4, appelée FDRJ (Figure 1. 17), en utilisant une méthode de calcul basée sur les transformées de Fourier pour accéder aux dérivées paires de la FDCA [92].

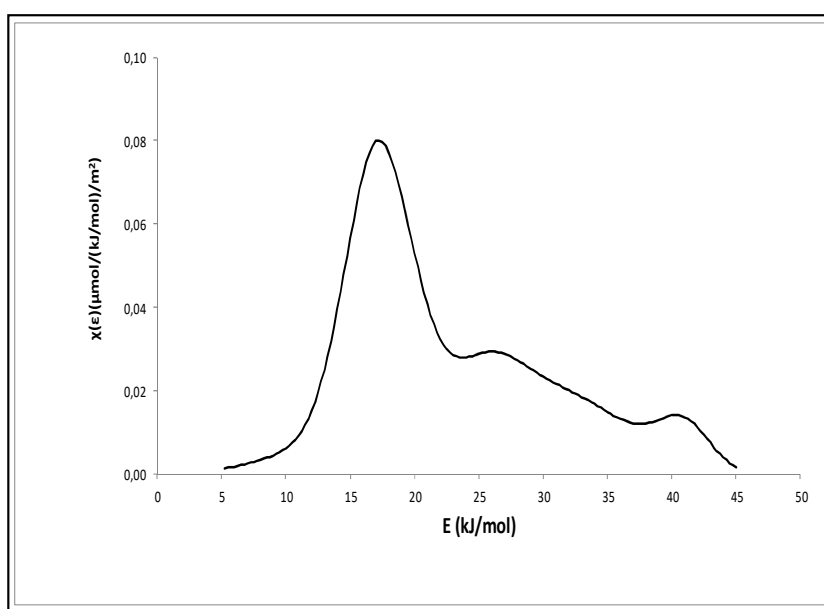


Figure 1. 17 : FDRJ4 de l'isopropanol sur la diatomite traitée à HNO_3 1M à 50 °C.

1. 2. Matériels et Méthodes

1. 2. 1. Matériau utilisé

La diatomite utilisée dans cette étude provient de la région de SIG, au sud-est d'Oran (Algérie) (Figure 1. 18). Le solide se présente sous forme de blocs blancs très friables. Ceux-ci sont soumis à une réduction de taille en vue de leur utilisation.

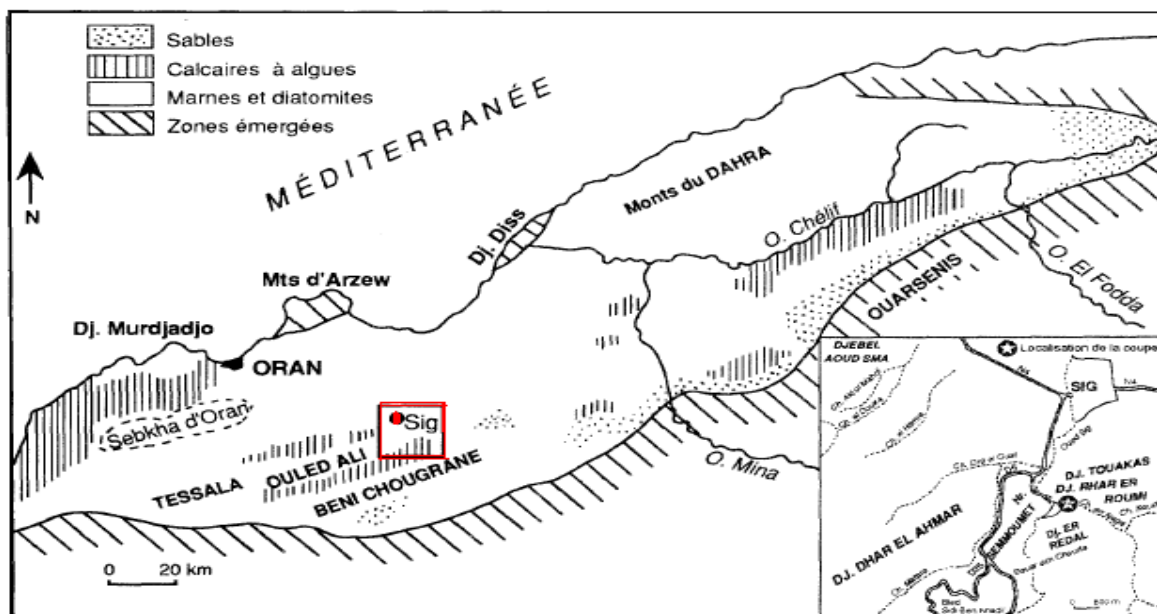


Figure 1. 18 : Position géographique du gisement de la diatomite [95].

1. 2. 1. 1. Appareillages et protocoles expérimentaux

Nous allons dans un premier temps décrire les traitements subis par la diatomite seule puis en vue de l'élaboration du composite diatomite/TiO₂.

1. 2. 1. 1. 1. La diatomite

1. 2. 1. 1. 1. 1. Broyage de la diatomite

Des blocs de diatomite ont été d'abord réduits au marteau puis broyés dans un broyeur à boulet en autogène. Ce dernier est un broyeur de type MARNE 1 fourni par la société Faure Equipement (Figure 1. 19). Une jarre de 8 litres est remplie avec une quantité de 1,9 kg de diatomite et soumise au broyage durant 20 min. La vitesse de rotation a été choisie de manière à avoir un effet de chute optimum des particules dans la jarre.

Après tamisage, la fraction 100-200 μm a été sélectionnée pour notre étude en vue de faciliter les caractérisations ultérieures.



Figure 1. 19 : Le broyeur à boulets.

1. 2. 1. 1. 1. 2. Traitement acide de la diatomite

Lors de la photocatalyse, les ions carbonates peuvent piéger les radicaux hydroxyles et former des radicaux carbonates moins réactifs que les radicaux hydroxyles. Par conséquent, il est nécessaire de procéder à une purification de cette matière première avant son utilisation.

Parmi les réactifs utilisés dans la purification de la diatomite, un intérêt important est réservé aux attaques par des acides et/ou traitements thermiques en vue d'éliminer les carbonates.

L'attaque acide de la diatomite a été réalisée à reflux durant 2 heures à 60 °C et avec des solutions à différentes concentrations en acide nitrique (0,5 M, 1 M, 3 M et 5 M), préparées par dilution d'une solution commerciale à 68 % (Merck). L'attaque a lieu sur 50 g de diatomite dans 500 mL d'acide nitrique. Le produit est ensuite lavé à l'eau distillée et séché à l'étuve à 110 °C. Ce traitement acide va faire l'objet de caractérisations ultérieures notamment une étude des propriétés de surface par CGI sera réalisée. Notre choix pour l'acide s'est porté sur l'acide nitrique car en présence d'acide chlorhydrique, les résidus chlorés peuvent être formés des dioxines toxiques avec les polluants organiques persistants à la photodégradation.

1. 2. 1. 1. 3. Traitement thermique de la diatomite

Le traitement thermique de la diatomite dans des creusets en céramique s'effectue au moyen d'un four à moufle de marque Nabertherm modèle LE 6/11/B150. Ce four permet d'atteindre des températures allant jusqu'à 1100 °C.

Le traitement thermique a été effectué dans un intervalle de températures allant de 100 °C à 1100 °C par pas de 100 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min et un palier de 2 heures à la température désirée.

1. 2. 1. 1. 2. Elaboration des composites diatomite/TiO₂

1. 2. 1. 1. 2. 1. Procédé sol-gel

La synthèse classique de TiO₂ supporté sur diatomite par le procédé sol-gel s'effectue à partir d'alcoxyde de titane de formule Ti(OR)_n, dans notre étude R étant le groupement isopropyle. Le protocole expérimental utilisé a pu être mis au point lors de travaux antérieurs [96].

Un mélange de Ti(OCH(CH₃)₂)₄ (Aldrich ≥ 97 %) dilué dans un volume égal d'éthanol (Fluka ≥ 99,8 %) est mis sous agitation pendant 30 minutes ; une quantité d'eau déionisée avec un rapport molaire eau/alcoxyde égal à 200 est ajoutée. Cette solution, portée à 60 °C, est peptisée par de l'acide nitrique dont le rapport molaire H⁺/Ti est égal à 0,2. Ces conditions permettent tout d'abord d'activer la réaction d'hydrolyse. Inversement, elles ralentissent les réactions de polycondensation via un mécanisme de peptisation, c'est-à-dire de répulsion électrostatique entre espèces hydrolysées fortement protonées par les conditions acides. Cette séparation entre les deux mécanismes réactionnels permet de mener l'hydrolyse à son terme avant que la polycondensation ne prenne place de façon notable. Une solution colloïdale trouble est formée à laquelle une quantité de diatomite en proportion variables est ajoutée. La suspension est maintenue sous agitation pendant 1 heure. Ensuite le solvant est éliminé par simple évaporation sous vide. La matière obtenue est séchée à l'étuve pendant une nuit. Une dernière étape consiste en un traitement thermique à 550 °C dans un four à moufle pendant 3 heures, pour assurer l'élimination des groupements organiques (Figure 1. 20).

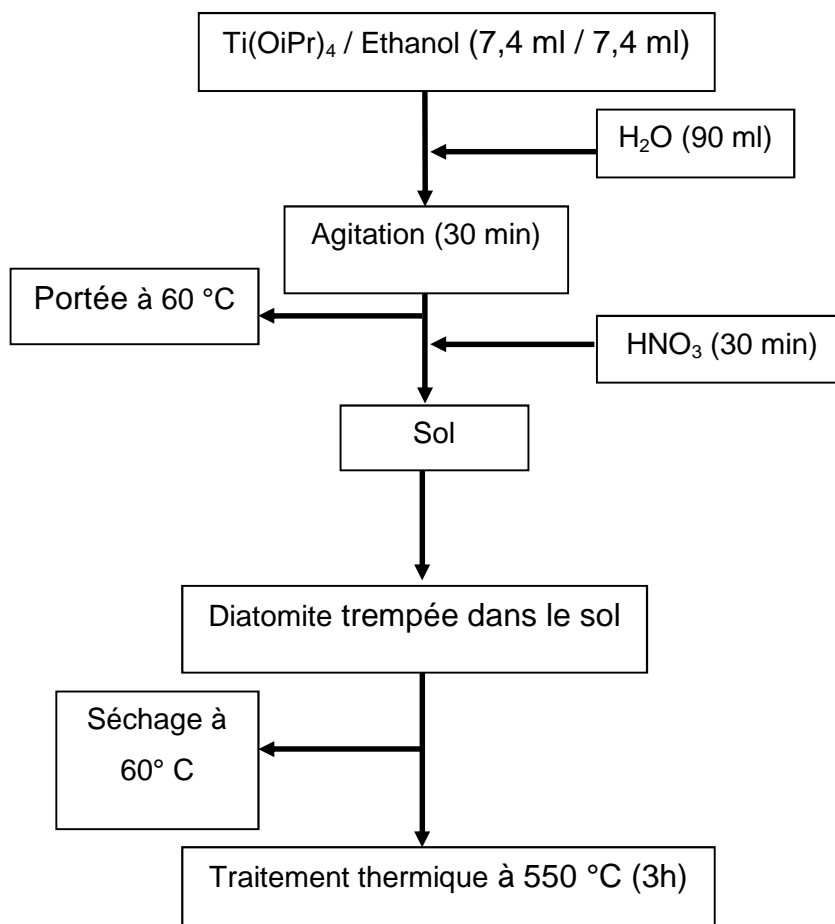


Figure 1. 20 : Etapes de préparation de composite Diatomite-TiO₂ par procédé Sol-Gel.

$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$: Isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$.

EtOH : Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

1. 2. 1. 1. 2. 2. Co-broyage

Le procédé d'enrobage par co-broyage en voie sèche est mis en œuvre pour produire des composites TiO_2 /diatomite. Le dioxyde de titane TiO_2 de référence P25 provient de la société Evonik. Il est composé de 70-80% de phase anatase et 30-20 % de phase rutile.

L'appareillage utilisé est un broyeur à vibration dit communément Pulvéristte 0 de la société FRITSCH d'une capacité de 10 g et équipé d'un boulet en agate projeté à une amplitude d'environ 0,5 et 1,5 cm (Figure 1. 21).



Figure 1. 21 : Le broyeur à vibrations (pulvérisette 0).

Le co-broyage est effectué dans la pulvérisette 0 dans laquelle un entraînement électromagnétique fait déplacer le corps du broyeur verticalement dans un mouvement oscillant avec une amplitude programmée. Le boulet à l'intérieur de la pulvérisette en agate est ainsi projeté en l'air et retombe sous l'effet de la gravité sur les particules au cours du broyage.

Une masse de 10 g de mélange des deux constituants en proportions variables (10% à 50% massique de dioxyde de titane) (soit 10% du volume de la pulvérisette 0) a été introduite dans la pulvérisette. Le temps de co-broyage a été fixé à 15 min. Deux amplitudes de vibrations ont été étudiées (0,5 cm, 1,5 cm).

1. 2. 2. Techniques de caractérisations

Dans cette partie nous allons présenter les différentes techniques mises en œuvre pour la caractérisation de nos matériaux obtenus dans les conditions décrites précédemment.

1. 2. 2. 1. Caractérisation morphologique

1. 2. 2. 1. 1. Morphologie et microstructure par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un fin faisceau d'électrons pour obtenir une image de cette surface. L'interaction faisceau d'électrons-matière génère d'une part des

électrons et d'autre part des photons X. Il existe deux types d'électrons émis par l'échantillon :

- des électrons secondaires, de faible énergie, qui sont détectés avec le détecteur « SE ». Ils donnent une image en contraste topographique.

- des électrons rétrodiffusés, plus énergétiques, qui sont collectés par le détecteur « BSE ». Ils donnent une image en contraste chimique : les éléments lourds (numéro atomique élevé) apparaissent plus brillants que les éléments légers.

Quant aux photons X, ils sont collectés grâce au détecteur EDX qui permet une analyse chimique avec une limite, à savoir que cette mesure est locale.

L'appareil utilisé est le ESEM-FEG Philips XL 30.

1. 2. 2. 1. 2. Mesure de la distribution de taille par granulométrie laser

Cette technique est basée sur la diffraction d'un faisceau lumineux par un échantillon de particules. La source de lumière utilisée est un faisceau laser monochromatique. Une partie du rayon incident est absorbée par les particules et le reste est diffusé ou diffracté. La lumière déviée par une particule de forme sphérique, forme sur un plan des anneaux dont le diamètre est inversement proportionnel à la taille de la particule. Les rayons diffusés et diffractés par les particules sont analysés selon la théorie de Mie. Pour cela, les particules sont supposées sphériques. La densité et l'indice de réfraction du solide et du milieu doivent être connus.

La taille des particules a été déterminée à l'aide d'un granulomètre Mastersizer 3000 (Malvern) dans un premier temps en voie sèche. En pratique, la poudre est alimentée au moyen d'une trémie vibrante et dispersée dans l'air à l'aide d'un système venturi. Il est possible de faire varier la pression de 0,5 à 3,5 bars pour assurer une bonne dispersion des particules. En faisant varier cette pression de dispersion, on va pouvoir juger qualitativement des forces d'interactions entre les particules hôtes et invitées. L'évaluation de ces interactions est basée sur le détachement ou non des particules fines de la surface des particules hôtes sous l'effet de la pression. Si ces forces sont très fortes, alors il faudra appliquer une pression relativement élevée pour décrocher les particules invitées et voir ainsi apparaître une population de fines particules (les invités) à côté de la population des particules enrobées. Ces mesures ont par la suite été de nouveau effectuées en voie humide en utilisant de l'eau comme dispersant.

1. 2. 2. 2. Caractérisation texturales et structurales

1. 2. 2. 2. 1. Détermination de la composition chimique par spectrométrie Fluorescence X

Cette technique permet l'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. L'échantillon à analyser est bombardé par des rayons X. Si les photons incidents présentent une énergie suffisamment élevée, l'atome est ionisé et un électron d'une couche interne de l'atome est émis. L'atome ionisé se trouve alors dans un état excité, instable. Pour revenir à un état stable, la transition d'un électron d'une couche supérieure vers le vide laissé par l'électron éjecté est nécessaire. Ce processus de désexcitation est accompagné de l'émission d'un photon X. Le spectre de rayons X émis par un échantillon est caractéristique de sa composition. A partir de ce spectre, on peut donc déduire la composition massique en éléments de la matière analysée. L'analyse de nos échantillons a été menée avec un appareil de fluorescence X de type Epsilon 3XL de marque PanAnalytical.

1. 2. 2. 2. 2. La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) repose sur l'étude des interactions entre un rayonnement et la matière. Bien que le spectre IR soit spécifique d'une molécule donnée, cette technique est plutôt exploitée pour l'identification de groupes fonctionnels.

L'étude par spectroscopie infra rouge a été réalisée sur un appareil de type Nicolet iS10 de la société Thermofischer avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de scans égal à 4. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , et les spectres sont obtenus par la technique de transmission sur des pastilles translucides. Celles-ci sont obtenues par dispersion d'environ 1% de poudre dans une matrice KBr et compression du mélange à l'aide d'une presse hydraulique en appliquant une pression de 10 kPa.

1. 2. 2. 2. 3. Analyses thermiques ATG-ATD

Cette technique permet de mesurer à la fois de variations de masse et de température :

-L'analyse thermique gravimétrique (ATG) permet la mesure de la variation (perte) de masse d'un échantillon grâce à une microbalance et apporte des informations sur les transformations qu'il peut subir à une température donnée.

-L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à comparer la température entre deux creusets : un premier contenant une référence inerte thermiquement et un second contenant l'échantillon à étudier. Les différences de températures mesurées permettent de déduire qualitativement si les réactions subies par l'échantillon sous l'effet de la température sont endothermiques ou exothermiques.

Les courbes d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques (ATD/ATG) ont été obtenues à l'aide d'un analyseur thermique simultané de type TG-ATD 92-16 de chez Setaram. L'analyse thermique s'est faite dans un creuset en platine allant de 30 °C à 1100 °C avec une montée en température de 5 °C/min, suivie d'une isotherme, de 10 min à 30°C, de 60 min à 500 °C et à 1100 °C.

1. 2. 2. 2. 4. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X apporte des informations sur la structure cristalline du solide. Cette technique consiste à faire interagir un rayonnement X avec l'échantillon. L'absorption qui en résulte induit des transitions d'électrons des couches internes des atomes. Les différentes directions de diffraction et l'intensité diffractée permettent l'obtention d'un diffractogramme dont les pics dépendent de la structure cristalline, de la taille des cristallites et des déformations de la maille. Nous avons utilisé cette technique pour l'identification des différentes phases constituant nos échantillons.

L'analyse a été réalisée au moyen d'un appareil type X'PertPhilips™ Pan Analytical avec un montage expérimental de type Bragg-Brentano. L'échantillon est balayé par un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1,541 \text{ \AA}$ produit par une anticathode de cuivre. Le générateur est fixé à 45 kV et à un courant de 40 mA. Les données sont collectées dans une gamme angulaire comprise entre 5°-80° (2 θ) avec un pas d'angle de 0,0334° en mode 2 θ et un temps par pas contrôlé. L'analyse des données est faite à l'aide du logiciel X'Pert Data Collector et l'identification des phases avec le logiciel PANanalytical High Score Plus et les bases de données ICDD (International Centre for Diffraction Data, en anglais).

L'échantillon à analyser se présentant sous forme de poudre, est tassé dans un porte-échantillon de façon à bien lisser la surface pour que la réflexion se fasse correctement à la surface de l'échantillon. Le porte échantillon tourne à la vitesse de 0,020 tours/s.

1. 2. 2. 2. 5. Mesure de la surface spécifique (BET)

Cette technique consiste à tracer des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur le solide d'étude par manométrie d'adsorption. L'échantillon est placé dans une enceinte de volume connu. Un volume de gaz de température et pression connues est envoyé sur l'échantillon préalablement dégazé selon une consigne de pression. Si le critère d'équilibre préalablement fixé est satisfait, la pression de l'enceinte est mesurée et la quantité de gaz adsorbée calculée par différence de pression dans la cellule avant et après équilibre. Ces étapes sont répétées et la pression augmentée pas par pas jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante de l'adsorbable. Une fois que celle-ci est atteinte, la pression de l'enceinte est progressivement diminuée afin de libérer le gaz retenu dans le solide. Le volume de gaz désorbé à chaque équilibre est alors mesuré. On obtient ainsi l'isotherme de désorption.

Dans cette étude, l'appareil BET ASAP 2010 de marque Micromeretics a été utilisé. Avant chaque mesure, les échantillons subissent un traitement de dégazage sous vide durant une nuit à 110 °C à la pression 10^{-4} millibars, sous balayage d'azote. Cette étape vise à désorber les impuretés et les traces d'humidité présentes à la surface du solide. Ensuite, l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à la surface de l'échantillon est tracée à la température de l'azote liquide (77 K). Les isothermes sont ensuite exploitées par la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (méthode B.E.T.) en vue de déterminer la surface spécifique.

1. 2. 2. 2. 6. Mesure de masse volumique

1. 2. 2. 2. 6. 1. Mesure de la masse volumique par pycnométrie à hélium

Cette technique permet de déterminer le volume d'un échantillon solide de masse connue. On peut donc ensuite calculer sa masse volumique connaissant sa masse. De l'hélium est injecté à une pression connue P_1 dans une cellule contenant le solide à analyser. Le gaz est ensuite détendu dans une cellule

d'expansion. La pression totale P_2 du gaz est alors à nouveau mesurée. Connaissant les deux pressions P_1 et P_2 , et les volumes des deux cellules, on en déduit le volume du solide. L'appareil utilisé est l'Accupyc 1340 de marque Micromeritics. Les mesures ont été réalisées avec environ 2 à 3 g de poudre dans une cellule de 10 cm³.

1. 2. 2. 2. 6. 2. Mesure des masses volumiques par volumétre

Cette méthode permet d'estimer les masses volumiques aérées et tassées. Ces mesures sont effectuées en plaçant l'échantillon dans deux cylindres gradués de 25 ml et montés sur une plateforme à verrouillage rapide. Après avoir noté le volume initial et le poids de la poudre, la densité aérée peut être calculée ($\rho_{\text{aérée}} = \frac{\text{masse introduite}}{\text{volume relevé à 2 secousses}}$). Puis les cylindres sont soumis à un nombre fixe de "coups" et les volumes de la poudre tassée sont relevés jusqu'à observation de très faibles variations de volume. La densité tassée ($\rho_{\text{tassée}} = \frac{\text{masse introduite}}{\text{volume relevé lorsque celui-ci est stable}}$) de la poudre est alors obtenue. L'appareil utilisé est un volumétre de tassement de marque Erweka.

1. 2. 3. Mise en œuvre de la chromatographie gazeuse inverse

Les analyses sont réalisées sur un chromatographe Agilent modèle 6890, muni de deux détecteurs à ionisation de flamme. La flamme est alimentée par un mélange air-hydrogène qui permet d'ioniser les composés à la sortie de la colonne. Une fois ionisés, les composés sont collectés grâce à deux électrodes, auxquelles une différence de potentiel est appliquée. Le courant électrique résultant est amplifié par un électromètre puis transformé en un signal transmis à un ordinateur. L'acquisition du signal est réalisée par le logiciel d'acquisition RecordView 3.0, qui est développé par la société Inforep (Fontenay-le-Fleury, France). L'exploitation des chromatogrammes est effectuée grâce à un logiciel développé par la société Adscientis (Wittelsheim, France).

1. 2. 3. 1. Préparation des colonnes et conditions d'analyses en CGI-DI

Les colonnes chromatographiques utilisées sont des tubes en acier inoxydable de 5 cm, de 10 cm ou de 20 cm de longueur et de 6 mm de diamètre. Ces colonnes sont bouchées à une extrémité par du coton de verre puis sont pesées avant

l'introduction de la poudre à analyser. Elles sont pesées une fois remplies. La seconde extrémité est bouchée avec un peu de laine de verre avant d'être placée dans le chromatographe. Ensuite sous un débit de gaz vecteur (hélium), mesuré par un débitmètre (Flow 500-Agilent), d'environ 30 ml.min⁻¹, à l'aide d'un manomètre électronique, on mesure la perte de charge ΔP induite par la quantité de solide introduite de manière à ce qu'elle ne soit pas trop importante, pour garantir l'étanchéité du système. Dans le cas où celle-ci est trop importante, on diminue la masse introduite dans la colonne, en remplaçant une partie du solide par des billes de verres silanisées d'un diamètre compris entre 90 et 120 μm et qui sont inactives dans le processus de rétention des sondes injectées. La colonne est ensuite conditionnée pendant une nuit sous courant d'hélium avant l'analyse. Avant chaque série d'analyses, la pression atmosphérique et la température ambiante sont mesurées à l'aide d'un baromètre à mercure de Fortin et d'un thermomètre.

En CGI-DI, la température de conditionnement choisie est de 180 °C, sous flux de gaz vecteur, pendant une nuit. Le conditionnement permet d'éliminer toute trace d'humidité et de désorber les molécules éventuellement adsorbés à la surface. La température de four pour l'analyse est de 100 °C. Le choix de cette température a été établi de manière à avoir une bonne résolution des pics et une meilleure séparation entre le pic de méthane et les pics des sondes injectées (différentes températures ont été testées). Le détecteur et l'injecteur sont chauffés à 170 °C et à 150 °C respectivement pour permettre d'une part l'ignition du mélange air-hydrogène et éviter la recondensation des molécules à la sortie de la colonne. L'injection d'une série d'alcane permet de déterminer la composante dispersive γ_s^d de l'énergie de surface. Ensuite, pour la détermination de l'indice de morphologie $I_M(\chi_t)$, sont injectées des sondes ramifiées, le 2,5-diméthyl-hexane et le 2,3,4-triméthyl-pentane et une sonde cyclique, le cyclooctane. Les paramètres d'interaction spécifique et le caractère acido-basique de la poudre sont déterminés par injection de sondes polaires qui sont acides, basiques ou amphotères selon la classification établie par GUTMANN [97].

1. 2. 3. 2. Préparation des colonnes et conditions d'analyses en CGI-CF

La même procédure pour la préparation des colonnes utilisées en DI est appliquée en CF.

En CGI-CF, la température de conditionnement choisie est de 180 °C durant une nuit. La température d'analyse est déterminée de manière à ce que la contribution de la vapeur de la sonde au débit total de gaz vecteur sortant de la colonne, au sommet du pic, soit inférieur ou égal à 5% du débit initial de gaz en l'absence de la molécule sonde, condition introduite par CONDER [78] pour permettre une simplification des équations. La surface des diatomites étant très interactive, elle conduit à des durées d'analyse en CF très longues. Afin de diminuer ces durées d'analyse, une contribution de 7% est acceptée permettant d'augmenter de quelques degrés la température d'analyse. Ainsi les trois sondes analysées, l'octane, l'isopropanol et le 1,4-dioxane sont analysés respectivement à 70 °C, 50 °C et 60 °C. La thermodésorption des sondes est réalisée à la température de conditionnement des colonnes soit 180 °C. L'octane sonde apolaire, est sensible à la morphologie de surface, le 1,4-dioxane, sonde polaire à caractère basique, est apte à mesurer l'acidité de la surface étudiée et l'isopropanol, sonde polaire sensible à la fonctionnalité de la surface, est capable de développer des liaisons hydrogène notamment en présence de fonctions silanols présentes dans la diatomite.

Les alcanes utilisés sont fournis par la société Aldrich. Le chloroforme provient de la société Acros organics. Les autres sondes proviennent de la société Fluka. Tous ces produits présentent des puretés supérieures à 99%. Chaque injection est répétée trois fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

1. 3. Résultats et discussions

1. 3. 1. Principales caractéristiques de la diatomite brute

Dans cette partie, l'objectif est d'exposer les principales caractéristiques physico-chimiques de la diatomite brute. Différentes techniques de caractérisation seront mises en œuvre, notamment la microscopie électronique à balayage, la granulométrie laser, l'analyse thermique, la diffraction des rayons X, la spectrométrie fluorescence X, la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier, l'adsorption d'azote et la chromatographie gazeuse inverse en vue de caractériser ses propriétés de surface.

1. 3. 1. 1. Morphologie et microstructure par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'observation au MEB (Figure 1. 22) révèle tout d'abord l'hétérogénéité dans la forme des diatomites, puisque sont observées des formes ronde et en bâtonnet nommées respectivement centrée et pénéée.

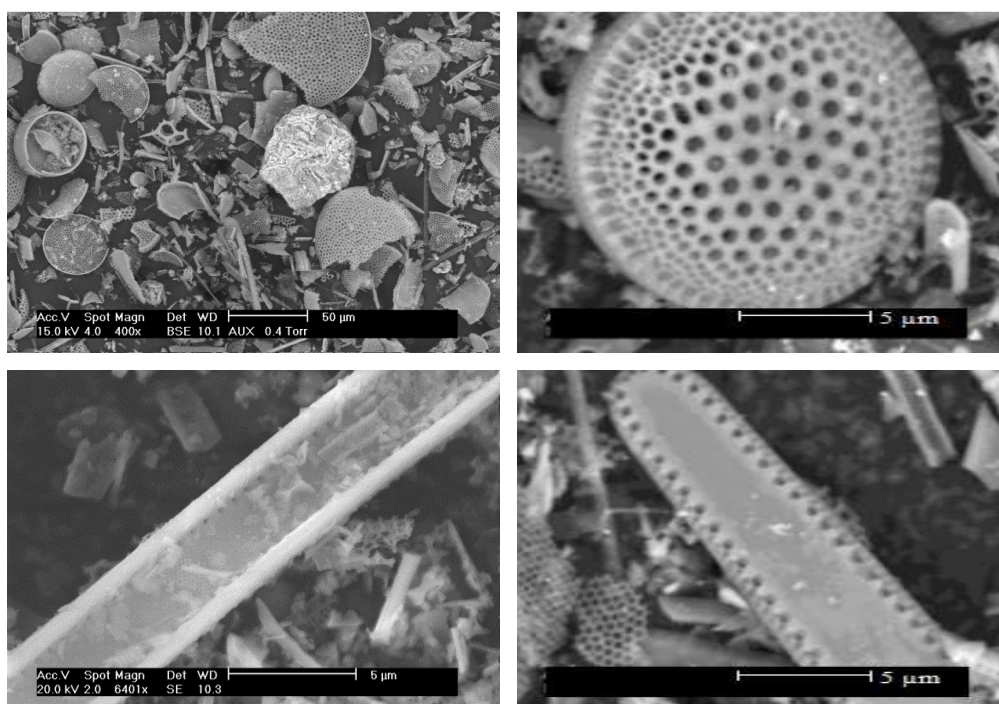


Figure 1. 22 : Micrographie MEB des différentes formes de la diatomite.

Quant à la figure 1. 23, elle révèle les différentes tailles et formes de porosité du produit naturel.

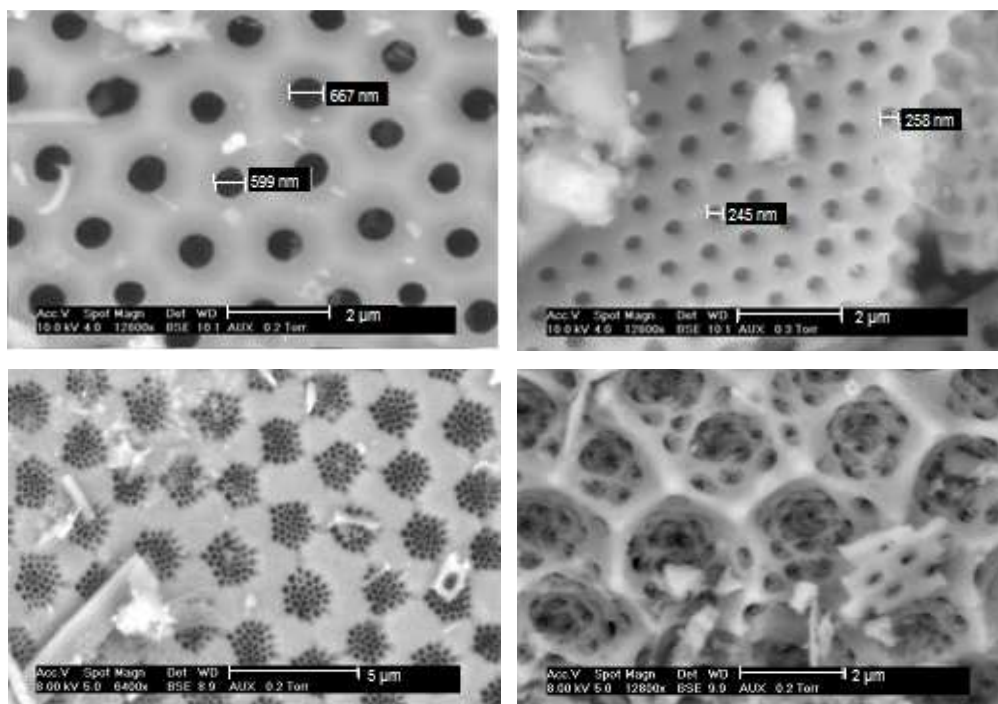


Figure 1. 23 : Micrographie MEB des différentes porosités de la diatomite.

Les diatomées possèdent une structure macroporeuse avec des diamètres de pores allés de 200 nm à 1 µm environ.

Quant à l'analyse EDX (analyse élémentaire) des diatomites (Figure 1. 24), outre la présence de Si, elle confirme la présence du Ca et Mg relatifs à l'existence probable de carbonates.

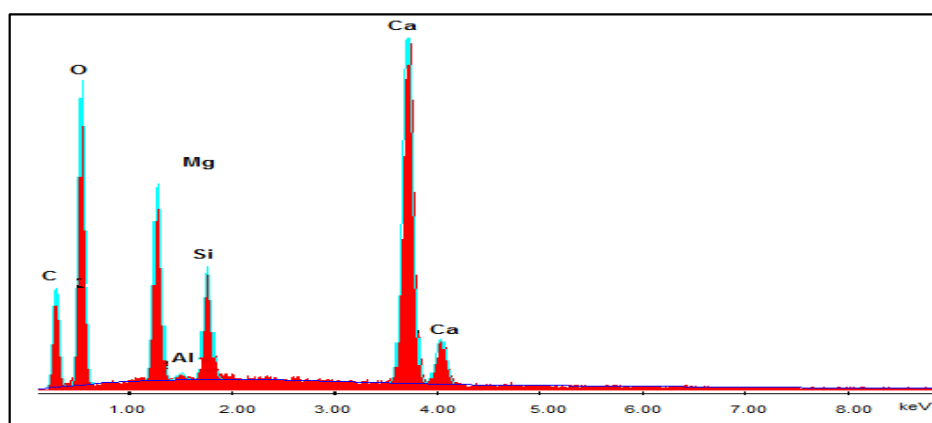


Figure 1. 24 : Analyse EDX par MEB de la diatomite.

1. 3. 1. 2. Mesure de la distribution de taille par granulométrie laser

Après tamisage, la fraction 100-200 µm a été sélectionnée pour notre étude en vue de faciliter les caractérisations ultérieures. Cette fraction sera appelée par la suite diatomite brute.

Dans un premier temps, la distribution granulométrique de la diatomite brute a été déterminée par granulométrie Laser en voie sèche, à deux pressions d'air, 0,5 et 3,5 bars. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1. 2.

Tableau 1. 2 : Valeurs des diamètres caractéristiques (µm) de la diatomite brute après broyage et tamisage, mesurés par granulométrie Laser en voie sèche.

Pression de l'air (bar)	d_{10}	d_{50}	d_{90}	$d_{4/3}$	$d_{3/2}$	Span
0,5	3,64 ± 0,06	19,65 ± 1,07	60,47 ± 5,23	28,15 ± 1,77	6,28 ± 0,12	2,80 ± 0,50
3,5	2,65 ± 0,13	14,59 ± 1,09	49,24 ± 2,84	20,77 ± 0,65	4,71 ± 0,20	3,61 ± 0,46

Les d_{10} , d_{50} et d_{90} , donnés dans le tableau, sont les diamètres des particules correspondant respectivement à 10%, 50% et 90% de la fréquence cumulée en volume. Le $d_{3/2}$, diamètre moyen en surface, est d'avantage influencé par les fines particules, inversement, le $d_{4/3}$, diamètre moyen en volume, l'est spécifiquement par les grosses particules. Les définitions sont rappelées en annexe A. L'écart entre ces deux diamètres, respectivement de 28 et 6 µm, pour une pression de dispersion de 0,5 bar confirme la distribution granulométrique étalée observée sur la figure 1. 25.

Quant au Span, appelé indice de dispersion (Span en anglais), il caractérise essentiellement la largeur de la distribution de la taille des particules, et peut être quantifié par :

$$S = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

La faible valeur du Span relevée, dans le cas de la diatomite brute traduit l'étalement de la population des particules.

On peut constater que le diamètre médian mesuré au granulomètre laser est de 15 μm , bien inférieur à la répartition de la classe granulométrique issue du tamisage (100-200 μm). Autrement dit, le tamisage conduit à une agglomération des particules. La pression mise en jeu dans le granulomètre Laser disperse ces agglomérats.

La figure 1. 25 montre la distribution granulométrique en volume et en nombre de la diatomite brute obtenue par granulométrie Laser. Il est important de rappeler qu'une distribution en volume met l'accent sur les grosses particules, la distribution en nombre privilégie les fines particules.

La distribution granulométrique s'étend entre 100 μm et 0,1 μm , avec deux populations, une population plus intense en volume, de grosses particules de taille comprise entre 1 μm et 100 μm à laquelle s'ajoute une seconde population de fines particules de taille inférieure à 1 μm , comme montré sur la distribution granulométrique en nombre. L'augmentation de la pression d'air d'injection (0,5 à 3,5 bars) entraîne la diminution du pourcentage en nombre des particules. La taille des particules devient plus petite en raison d'une probable désagglomération dans le granulomètre.

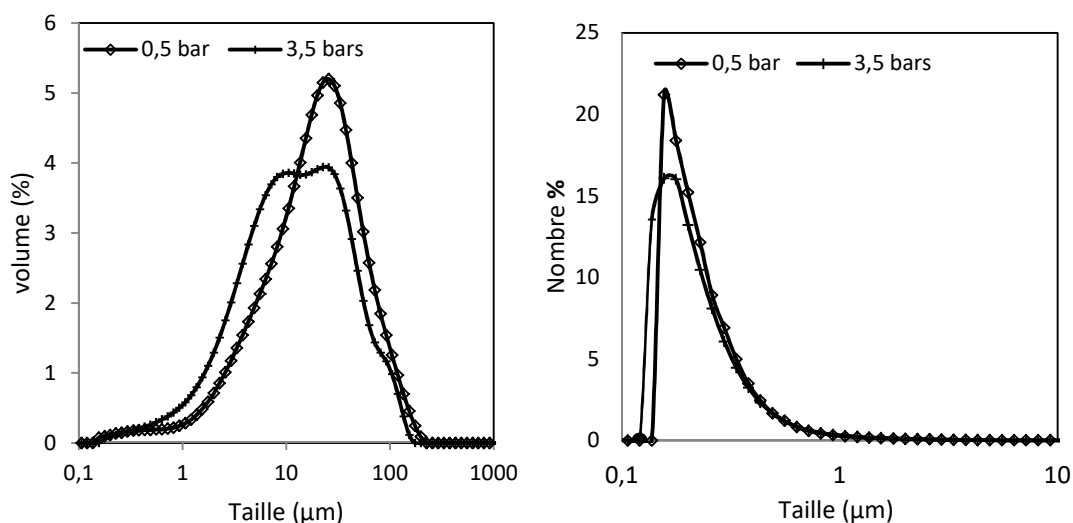


Figure 1. 25 : Distribution granulométrique en volume et en nombre de la diatomite brute obtenue par granulométrie Laser en voie sèche.

1. 3. 1. 3. Détermination de la composition chimique

1. 3. 1. 3. 1 Analyse par spectrométrie de Fluorescence X

La composition chimique du matériau brut a été déterminée par spectrométrie de Fluorescence X (Tableau 1. 3)

Tableau 1. 3 : Analyse de la composition chimique de la diatomite brute.

Oxydes	Composition (%)
SiO ₂	87,87 ± 1,63
CaO	9,04 ± 0,59
Al ₂ O ₃	1,97 ± 0,15
Fe ₂ O ₃	1,51 ± 0,28
K ₂ O	0,48 ± 0,08
TiO ₂	0,12 ± 0,04
MgO	0,83 ± 0,12

Nous constatons que notre matériau est constitué essentiellement de silice, associée à du calcium (9%) pouvant provenir de la présence de carbonates et de plus faibles quantités, de l'ordre de 1-2%, de magnésium, d'aluminium et de fer.

1. 3. 1. 3. 2. La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La figure 1. 26 présente le spectre infrarouge obtenu pour la diatomite brute entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹. L'examen détaillé du spectre nous a permis de détecter différentes bandes d'absorption.

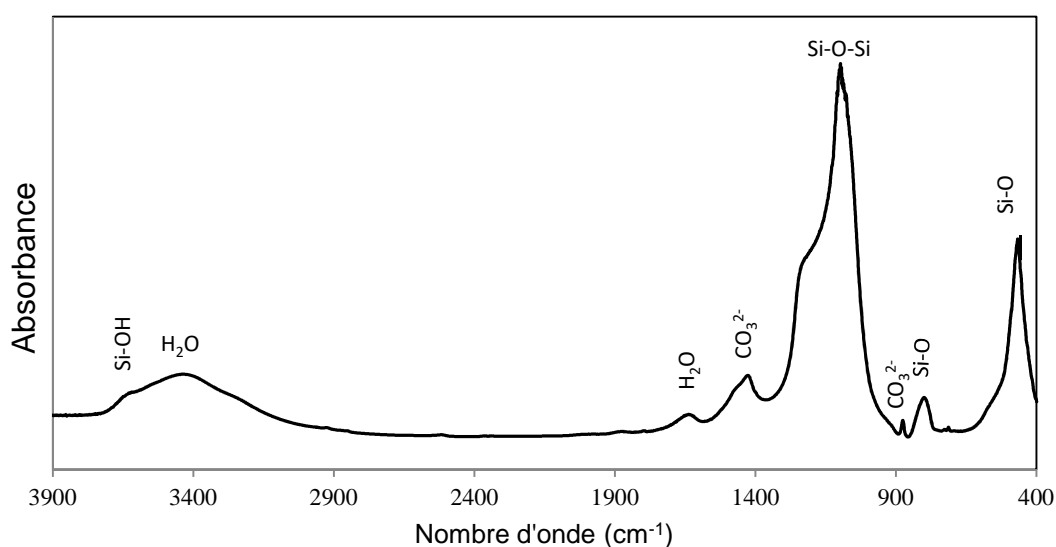


Figure 1. 26 : Spectre IRTF de la diatomite dans la région 4000 – 400 cm⁻¹.

L'identification a été effectuée par analogie à d'autres études réalisées sur ce même type de sédiment [98-101].

Une large bande d'absorption est détectée entre 3000 cm^{-1} et 3800 cm^{-1} attribuée à la présence des hydroxyles liés à la présence d'eau et silanols dans la diatomite. Les vibrations de déformation de H_2O (eau liée et eau zéolithique) apparaissent sous forme d'une bande autour de 1637 cm^{-1} . Les bandes à 875 cm^{-1} et à 1426 cm^{-1} sont relatives aux carbonates (vibrations du groupement CO_3^{2-}). On peut également distinguer la vibration d'élongation de Si-O à 467 cm^{-1} et la bande à 799 cm^{-1} caractéristique de silice libre et/ ou de quartz.

La bande située à 1090 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O-Si.

1. 3. 1. 4. Analyses thermiques ATG-ATD

L'analyse thermique des poudres permet de fournir des informations sur leurs comportements lors de traitement thermique.

L'analyse par ATG-ATD révèle trois pertes en masse. Les trois pertes en masse se produisent respectivement dans les intervalles suivants : $93\text{-}320\text{ °C}$ (perte en masse de 3,7%), $320\text{-}500\text{ °C}$ (perte en masse de 1,60%) et $500\text{-}900\text{ °C}$ (perte en masse de 7,1%) (Figure 1. 27).

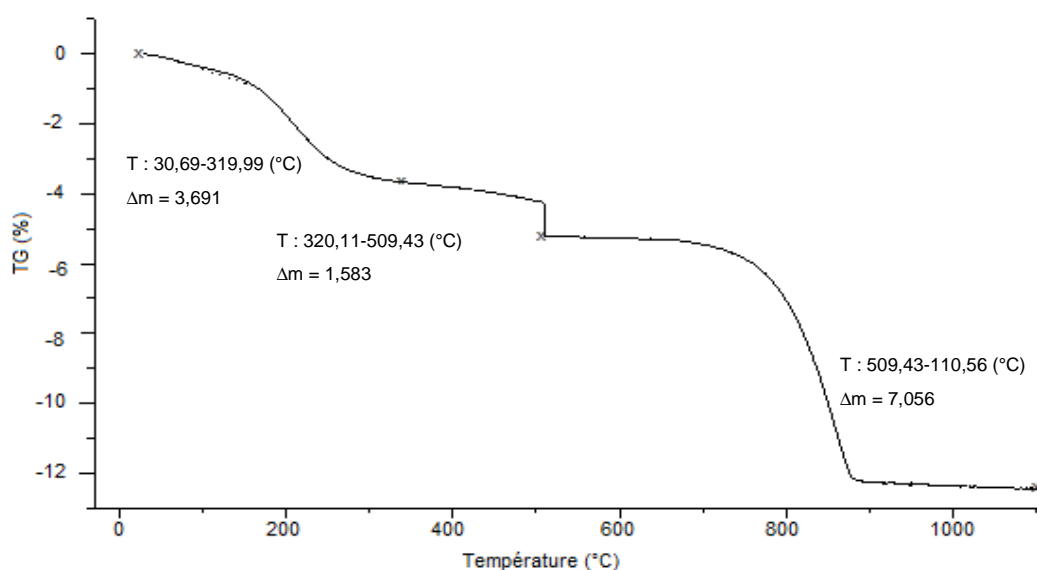


Figure 1. 27: Thermogramme ATG-ATD de la diatomite brute.

La première perte en masse correspond à l'élimination de l'eau libre (dans les pores) et de l'eau de surface (faiblement liée). La seconde perte, au delà de 300 °C, sans variation de flux de chaleur, est attribuée à une perte d'eau liée (de structure), due à une déshydroxylation. La troisième perte située au delà de 530 °C jusqu'à 900 °C est attribuée à la décarbonatation (les carbonates se décomposent à partir de 650 °C).

1. 3. 1. 5. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X réalisée sur la diatomite brute, permet d'identifier les phases minéralogiques suivantes (Figure 1. 28) : le quartz comme phase principale mais également des carbonates sous différentes formes cristallines, la calcite CaCO_3 et l'ankérite $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Mn},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$ (qui fait partie du groupe de la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). On distingue néanmoins une large bande entre 16 et 26 (2θ) relative à la silice amorphe due à la présence de l'opale qui est une forme de silice hydratée [102] .

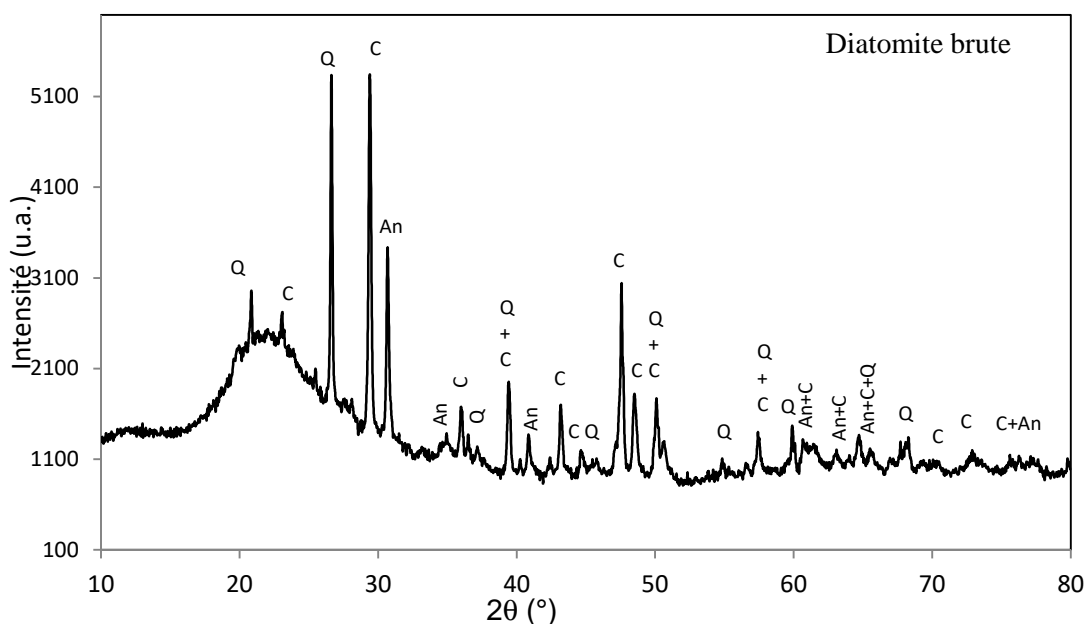


Figure 1. 28 : Diffractogramme de rayons X de la diatomite brute

(Q= quartz, C= calcite, An=ankérite).

1. 3. 1. 6. Mesure de la surface spécifique (BET)

La diatomite brute utilisée dans notre étude présente une isotherme de type II (Figure 1. 29). Ce type d'isotherme d'adsorption est généralement obtenu avec

des solides non poreux ou macroporeux. Elle ne présente pas de palier de saturation qui évoquerait la présence de mésopores. Quant à l'hystérésis de type H3, elle est significative d'une condensation dans une structure non rigide ou formant des agrégats.

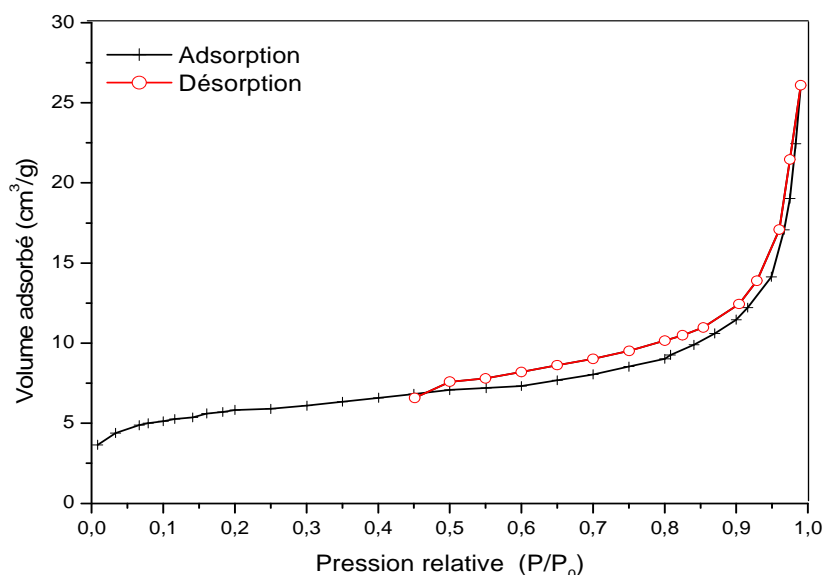


Figure 1. 29 : Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K sur la diatomite brute.

L'exploitation de l'isotherme d'adsorption de la diatomite par l'application de la théorie de BET nous a permis de calculer la surface spécifique et la constante BET. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 1. 4.

Tableau 1. 4 : Surface spécifique (a_{BET}), constante BET (C_{BET}).

	$a_{\text{BET}}(\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	C_{BET}
Diatomite brute	24 ± 2	295 ± 1

Des surfaces spécifiques comparables ont été obtenues sur la bentonite de Mostaganem ($21 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) [68] et le Kaolin de Jijel ($19,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) [103].

1. 3. 1. 7. Mesure de masse volumique

La masse volumique mesurée au pycnomètre à hélium est de $2,244 \text{ g.cm}^{-3}$ (Tableau 1. 5). Les masses volumiques apparentes aérée et tassées de la diatomite ont été déterminées à l'aide d'un volumétre.

Tableau 1. 5 : Masse volumiques vraie, apparentes aérée et tassée.

	Vraie	Aérée	Tassée
Masse volumique (g.cm ⁻³)	2,244 ± 0,001	0,188 ± 0,001	0,349 ± 0,004

Classiquement, deux grandeurs sont calculées à partir des mesures de masses volumiques aérée et tassée afin de quantifier le comportement d'une poudre : l'indice de Carr et le ratio de Hausner. L'indice de Carr (I_c) renseigne sur la coulabilité de la poudre et le ratio (ou indice) de Hausner (H_c) sur sa compressibilité. Ils sont définis par les équations (1. 19) et (1. 20) :

$$I_c(\%) = 100 \times \frac{\rho_{tassée} - \rho_{aérée}}{\rho_{tassée}} \quad (1. 19)$$

$$H_c = \frac{\rho_{tassée}}{\rho_{aérée}} \quad (1. 20)$$

L'indice de Carr de la diatomite brute est égal à 46% et l'indice d'Hausner à 1,85. Ils témoignent respectivement d'une très mauvaise coulabilité et d'une poudre cohésive.

Nous nous sommes intéressés par la suite à l'étude des propriétés de surface de la diatomite brute par CGI, préalablement présentée dans la partie théorique (Chapitre 1). Cette méthode permet de caractériser la surface d'un solide et par conséquent de prévenir son comportement vis-à-vis du milieu environnant. Elle se décline en deux modes : la chromatographie gazeuse à dilution infinie (CGI-DI) et la chromatographie gazeuse à concentration finie (CGI-CF).

La CGI-DI permet d'accéder à des paramètres tels que les composantes dispersive (γ_s^d) et spécifique (I_{sp}) de l'énergie de surface, et à l'indice de nanomorphologie $I_M(\chi_i)$. La CGI-CF donne des informations sur l'hétérogénéité de surface au travers des fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption.

1. 3. 1. 8. Etude par CGI de l'évolution des propriétés superficielles de diatomite brute

1. 3. 1. 8. 1. CGI à dilution infinie

Les valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface, γ_s^d , de l'indice de morphologie, $I_M(\chi_t)$, et de la composante spécifique de l'énergie de surface, I_{sp} , de la diatomite brute, mesurées à 100 °C, sont regroupées dans le tableau 1. 6. Le premier terme a été déterminé grâce à l'injection de trois sondes alcanes linéaires, le pentane, l'hexane et l'heptane. Quant à l'indice de morphologie, plusieurs sondes ont été testées, des sondes ramifiées comme le 2,3,4-triméthylpentane et le 2,5-diméthylhexane et des sondes cycliques comme le cycloheptane et le cyclooctane. Enfin le caractère polaire de la surface a été évalué par l'injection de sondes acides comme le dichlorométhane et le chloroforme.

Tableau 1. 6 : Valeurs de la composante dispersive, γ_s^d , de l'indice de morphologie $I_M(\chi_t)$, et de la composante spécifique I_{sp} , de la diatomite non traitée, mesurées à 100 °C.

γ_s^d (mJ.m ⁻²)	$I_M(\chi_t)$			I_{sp} (kJ.mole ⁻¹)		
C5, C6, C7 ± 1	2,3,4-TMP ± 0,03	2,5-DMH ± 0,01	Cy7 ± 0,01	Cy8 ± 0,01	CH ₂ Cl ₂ ± 1,66	CHCl ₃ ± 0,56
175	0,41	0,42	0,14	0,10	14,45	12,30

La diatomite utilisée dans notre étude présente une valeur élevée de la composante dispersive de l'énergie de surface, γ_s^d , 175 mJ.m⁻². Des ordres de grandeur similaires ont été déterminés pour certains matériaux de structure différente tels que l'argile Attapulgate, (164 mJ.m⁻²) [64] qui présente une structure fibreuse, ainsi que le talc (164 mJ.m⁻²) [88] et la bentonite (155 mJ.m⁻²) [104] qui présentent tous les deux une structure lamellaire. Il a été mesuré une valeur plus faible de l'ordre de 107 mJ.m⁻² à 120 °C pour des diatomites de même origine [98] qui présentaient un taux de carbonates de 19%, soit deux fois plus élevé que celui contenu dans notre matériau (9%). Ceux-ci peuvent occuper une surface importante et masquer ainsi un certain nombre de sites de haute énergie.

Quant à l'indice de morphologie, sa faible valeur devant 1 témoigne d'une discrimination par la surface entre les sondes alcanes linéaires et les sondes cycliques ou ramifiées, résultant d'une rugosité de surface. Ainsi les résultats obtenus pour la diatomite brute révèlent un phénomène d'exclusion de taille par la surface de la diatomite : les sites d'insertion accessibles aux alcanes linéaires ne le sont pas aux sondes ramifiées ou cycliques plus encombrées stériquement. De plus, l'indice de morphologie obtenu avec la sonde cyclique est plus faible que celui avec la sonde ramifiée, cette différence a déjà été observée avec l'argile d'Attapulгите [64]. Cela témoigne d'une accessibilité à la rugosité de la surface plus limitée avec cette sonde cyclique qu'avec les sondes ramifiées ce qui peut s'expliquer par la différence d'encombrement stérique des deux types de sondes. Les sondes cycliques sont plus sensibles à la nanorugosité de surface que les sondes ramifiées.

Dans le tableau 1. 6, les sondes basiques ou amphotères n'apparaissent pas. En effet, quelle que soit la sonde basique ou amphotère utilisée (1,4-dioxane, tétrahydrofurane (THF), isopropanol), aucun pic témoignant de la sortie de la sonde n'est détecté, même après plusieurs heures d'analyses.

L'absence des pics chromatographiques avec les sondes basiques indique une forte interaction entre la diatomite brute et ces sondes. En effet la surface de la diatomite contient des groupements silanols acides capables d'interagir fortement avec les sondes basiques telles que le 1,4-dioxane ou le THF ou encore d'établir des liaisons hydrogène avec les sondes alcools telles que l'isopropanol.

Enfin, la composante spécifique de l'énergie de surface, (I_{sp}), a été mesurée par injection de dichlorométhane et chloroforme, des sondes acides. Cette composante est donc une mesure du caractère basique de la surface. Les résultats obtenus montrent des valeurs du même ordre de grandeurs que celles des I_{sp} mesurées à 130 °C, avec les mêmes sondes, pour une attapulгите Algérienne [64].

Du fait de la faible concentration des molécules sondes injectées en CGI-DI, seuls les sites d'adsorption les plus énergétiques interviennent dans la rétention de la sonde et contribuent à surestimer les valeurs de l'énergie de surface.

La CGI-CF permet de palier cette limite, grâce à l'injection de sondes en quantité suffisante pour recouvrir la surface d'une couche monomoléculaire.

1. 3. 1. 8. 2. CGI à concentration finie

1. 3. 1. 8. 2. 1. Evolution de la surface spécifique

L'analyse par CGI-CF a été effectuée moyennant trois sondes : l'octane, sonde apolaire, sensible à la morphologie de surface ; l'isopropanol, sonde polaire, sensible à la fonctionnalité de surface, apte à détecter la présence de liaisons hydrogène et le 1,4-dioxane, sonde polaire à caractère basique, capable de mesurer l'acidité de la surface examinée.

L'analyse des isothermes de désorption obtenues par la méthode de l'élution du point caractéristique (ECP) en CGI-CF avec les sondes organiques permet de calculer les surfaces spécifiques par la méthode BET ainsi que les constantes BET (Tableau 1. 7).

Tableau 1. 7 : Valeurs des surfaces spécifiques (a) et constantes BET (C_{BET}) de la diatomite brute obtenues par CGI-CF par injection des sondes octane (C8), isopropanol (IP), et 1,4-dioxane (DX).

C8 (70 °C)			IP (50 °C)			DX (60 °C)		
a_{C8} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	C_{BET}	I_{irr} (%)	a_{IP} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	C_{BET}	I_{irr} (%)	a_{DX} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	C_{BET}	I_{irr} (%)
26,3 ± 0,3	8	1,5 ± 0,1	28,0 ± 1,0	13	19,9 ± 2,3	26,8 ± 0,7	10	7,1 ± 0,1

Les valeurs montrent que les sondes organiques mènent à des surfaces spécifiques comparables à celle obtenue avec le diazote ($24 m^2 \cdot g^{-1}$) tout en étant légèrement supérieures.

On peut également signaler que la quantité de sonde adsorbée de manière irréversible à la surface du solide n'est pas prise en compte pour le calcul de la surface spécifique CGI. Cette quantité peut être évaluée à la suite d'une thermodésorption, montée en température, visant à désorber les sondes adsorbées irréversiblement à la température de l'analyse. La thermodésorption se traduit par l'obtention d'un pic permettant le calcul d'un indice d'irréversibilité I_{irr} (Tableau 1. 7) décrit dans le chapitre 1. Paragraphe 1. 1. 4. 2. 3. (Eq. 1. 15).

Les indices d'irréversibilité I_{irr} des sondes polaires, plus élevés que celui déterminé par injection de l'octane, indiquent une part d'adsorption irréversible plus élevée avec ces sondes polaires sur les parties polaires de la surface de la diatomite comparativement à la sonde apolaire sur cette même surface.

A partir de l'indice d'irréversibilité, on peut calculer une surface spécifique dite "corrigée" (a_{corr}) (Tableau 1. 8) prenant en compte cette part d'adsorption irréversible.

Tableau 1. 8 : Valeurs des surfaces spécifiques corrigées (a_{corr}) de la diatomite brute.

	$a_{corr} (m^2.g^{-1})$			
	N ₂	C8 (70 °C)	IP (50 °C)	DX (60 °C)
Diatomite brute	24	26,7	33,6	28,7

En prenant en compte la part d'adsorption irréversible, les surfaces spécifiques corrigées obtenues avec les sondes organiques présentent un écart encore plus élevé avec la surface mesurée à l'azote.

Cette différence peut s'expliquer par une sur-estimation de l'aire moléculaire des sondes organiques, celle-ci étant déterminée sur des solides non poreux, contrairement à la diatomite, solide poreux. En effet, les aires moléculaires des sondes ne prennent pas en compte la conformation de la sonde lors de son adsorption qui dépend de la morphologie de surface du solide. Cela conduit à des surfaces qui peuvent être sur-estimées et n'ont d'intérêt qu'à titre comparatif avec une même sonde sur différents solides de même morphologie de surface.

1. 3. 1. 8. 2. 2. Etude de l'hétérogénéité de surface de la diatomite brute

1. 3. 1. 8. 2. 2. 1. Fonctions de distribution

La figure 1. 30 représente les fonctions de distribution des sites d'énergie d'adsorption obtenues pour chacune des trois sondes, octane, 1,4-dioxane et isopropanol. La FDRJ obtenue à partir de l'injection d'octane apparaît sous la forme d'un pic monomodal quasi-symétrique, avec un maximum à 19,5 kJ.mol⁻¹. Celles obtenues à partir de l'injection des sondes polaires, sont asymétriques avec l'apparition d'un épaulement vers les hautes énergies, notamment avec

l'isopropanol. Les deux types de sondes, apolaire et polaire, mettent en avant la distribution des sites énergétiques du point de vue respectivement morphologie et chimie de surface.

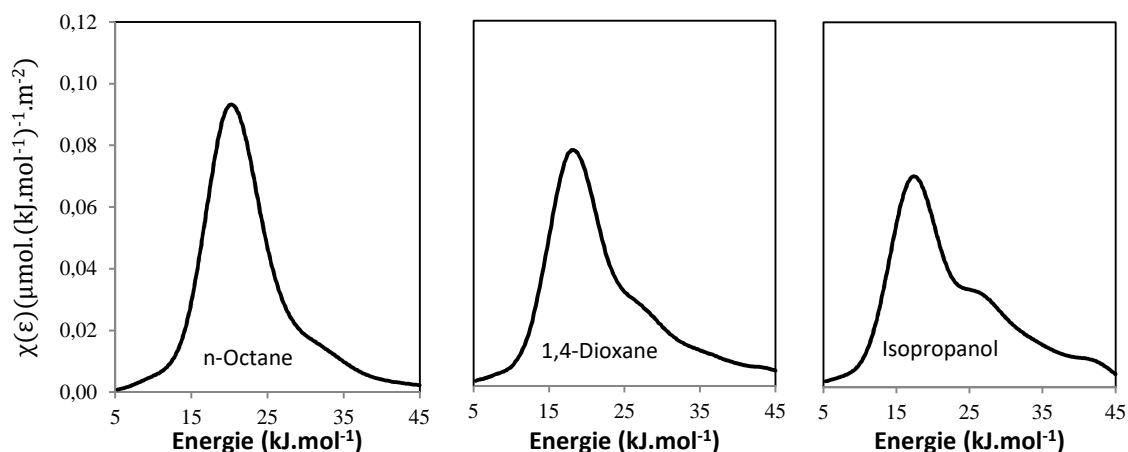


Figure 1. 30 : Fonctions de distribution en énergies des sites d'adsorption à l'octane, à l'isopropanol et au 1,4-dioxane sur la diatomite brute.

L'hétérogénéité de surface est quantifiée grâce au calcul de l'indice d'hétérogénéité.

1. 3. 1. 8. 2. 2. 2. Calcul de l'indice d'hétérogénéité de la diatomite brute

L'indice d'hétérogénéité I_{hete} est défini à partir des fonctions de distribution comme étant le rapport entre l'aire correspondant à la composante hétérogène (S_{Ht}) et l'aire totale correspondant à la somme de la composante hétérogène et de la composante homogène ($S_{Ht} + S_{Hm}$) (chapitre 1. Paragraphe 1. 1. 4. 2. 4). Cet indice permet d'estimer l'hétérogénéité en terme de sites énergétiques de la surface du solide.

Les valeurs de l'indice I_{hete} obtenues pour la diatomite brute sont regroupées dans le tableau 1. 9.

Tableau 1. 9 : Valeurs des indices d'hétérogénéité (I_{hete}) (en pourcentage) pour la diatomite brute.

	I_{hete} (%)		
	C8	IP	DX
Diatomite brute	28,2 ± 0,1	47,7 ± 0,1	36,8 ± 1,3

L'indice I_{hete} est plus élevé avec les sondes polaires qu'avec la sonde octane. Ces différences mettent en avant l'aptitude plus élevée de l'isopropanol et du 1,4-dioxane à détecter l'hétérogénéité de surface due à l'existence de sites polaires. Cette hétérogénéité résulte notamment de la présence de fonctions siloxane et silanol responsables du caractère polaire de la surface, les premières apparaissant à des énergies plus faibles (16-17 kJ.mol⁻¹) que les seconds (entre 22 et 45 kJ.mol⁻¹).

Après la détermination des propriétés superficielles de la diatomite brute, les paragraphes suivants sont consacrés à l'étude de la caractérisation des échantillons de la diatomite obtenus après application de divers procédés :

- Traitement chimique à l'acide nitrique.
- Traitement thermique (calcination).
- Préparation de composites : par co-broyage et par procédé sol-gel et.

1. 3. 2. Caractérisations de la diatomite après traitement à l'acide nitrique

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats issus de la caractérisation de la diatomite après traitement acide. Dans les paragraphes suivants, la diatomite brute est notée D et les échantillons ayant subis un traitement acide sont désignés par D-0,5M, D-1M, D-3M et D-5M, le chiffre indiquant la concentration de l'acide utilisé.

1. 3. 2. 1. Morphologie et microstructure

Les différents échantillons ont été analysés par MEB, afin de déterminer l'influence du traitement acide sur la morphologie de surface des diatomites.

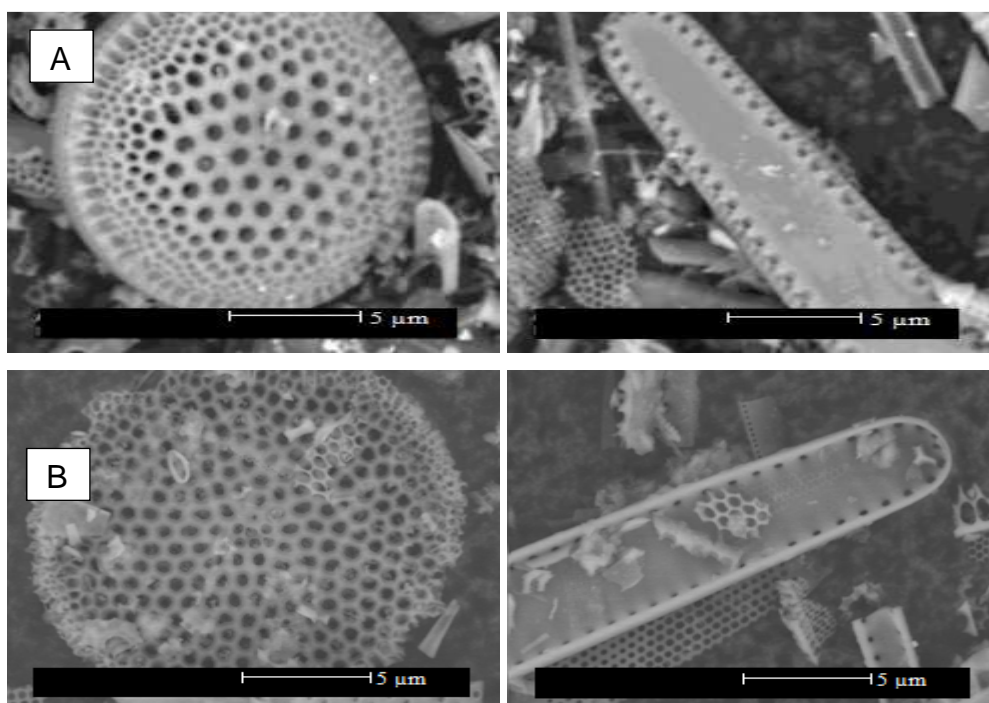


Figure 1. 31 : Micrographies MEB de la diatomite brute (A) et de la diatomite traitée à l'acide HNO₃ 0,5 M (B).

Les micrographies (Figure 1. 31) ne montrent pas de différences notables. Ceci s'explique aisément car les silices et le quartz ne sont pas sensibles aux attaques acides.

1. 3. 2. 2. Mesure de la distribution de taille

Les valeurs des diamètres caractéristiques obtenues par granulométrie Laser en voie sèche (pression de dispersion 3,5 bars) sont regroupées dans le tableau 1. 10.

Tableau 1. 10 : Valeurs des diamètres caractéristiques (μm) de la diatomite brute et de la diatomite traitée à différentes concentrations en HNO_3 .

	d_{10}	d_{50}	d_{90}	$d_{4/3}$	$d_{3/2}$	Span
D	2,65 $\pm 0,13$	14,59 $\pm 1,09$	49,24 $\pm 2,84$	20,77 $\pm 0,65$	4,71 $\pm 0,20$	3,61 $\pm 0,46$
D-0,5M	2,38 $\pm 0,01$	11,20 $\pm 0,14$	39,95 $\pm 0,21$	17,60 $\pm 0,28$	4,68 $\pm 0,05$	3,35 $\pm 0,07$
D-1M	2,66 $\pm 0,11$	14,45 $\pm 0,49$	44,85 $\pm 3,32$	20,05 $\pm 1,77$	5,08 $\pm 0,16$	2,92 $\pm 0,13$
D-3M	2,25 $\pm 0,24$	12,10 $\pm 1,55$	35,90 $\pm 1,83$	16,05 $\pm 1,20$	4,46 $\pm 0,50$	2,80 $\pm 0,21$
D-5M	2,23 $\pm 0,23$	11,60 $\pm 0,28$	39,55 $\pm 0,50$	17,05 $\pm 0,50$	4,40 $\pm 0,07$	3,21 $\pm 0,03$

Ces diamètres caractéristiques ne montrent pas de différences significatives dues au traitement avec différentes concentrations en acide nitrique.

Après l'observation de la morphologie et la comparaison de la taille des particules, il serait intéressant d'étudier l'influence du traitement à l'acide sur la composition chimique de la diatomite.

1. 3. 2. 3. Détermination de la composition chimique

1. 3. 2. 3. 1. Analyse par spectrométrie de Fluorescence X

La quantification par spectrométrie de fluorescence X des éléments restant dans la diatomite (Tableau 1. 11), permet d'étudier l'évolution de la structure de la diatomite après le traitement acide.

Tableau 1. 11 : Analyse par fluorescence X de la composition chimique de la diatomite brute et traitée à l'acide à différentes concentrations en HNO₃.

Elements (%)	Composition Chimique				
	D	D-0,5M	D-1M	D-3M	D-5M
SiO ₂	87,87±1,63	96,44±0,93	97,00±0,72	97,2±0,28	97,97±0,69
CaO	9,04±0,59	0,18±0,07	0,15±0,02	0,11±0,05	0,13±0,01
Al ₂ O ₃	1,97±0,15	1,78±0,44	1,51±0,2	1,59±0,29	1,65±0,39
Fe ₂ O ₃	1,51±0,28	1,12±0,57	0,97±0,01	0,63±0,00	0,33±0,29
K ₂ O	0,48±0,08	0,49±0,10	0,47±0,05	0,42±0,04	0,42±0,03
TiO ₂	0,12±0,04	0,16±0,03	0,15±0,02	0,15±0,02	0,15±0,01
MgO	0,83±0,12	0,16±0,15	0,21±0,05	0,22±0,12	0,15±0,03
Fe/Si	0,010	0,006	0,006	0,004	0,002

A mesure que la concentration en acide nitrique augmente, le pourcentage de SiO₂ augmente parallèlement à la diminution des pourcentages en MgO, CaO et Fe₂O₃. La disparition de ces derniers témoigne de la dissolution des carbonates, sous l'effet du traitement acide. Ce résultat a également été rapporté par certains auteurs [17, 18, 105].

Le calcium, principalement sous la forme de carbonate, peut être facilement décomposé en milieu acide. Ainsi, la teneur en CaO diminue nettement après l'addition d'une faible concentration en acide, à savoir 0,5 M. La dissolution des carbonates conduit à l'augmentation du pourcentage de SiO₂, insoluble dans la solution acide.

Il faut préciser que les traitements avec les différentes concentrations d'acide ont été réalisés sur des échantillons différents. L'hétérogénéité de la diatomite, du fait de son origine naturelle, explique certaines irrégularités dans la variation des pourcentages de certains éléments avec le traitement acide. On peut citer à titre d'exemple, l'augmentation du pourcentage de Al₂O₃ avec le traitement à l'acide 5 M alors que cet élément avait diminué avec des concentrations inférieures.

En résumé l'attaque à l'acide nitrique provoque l'élimination des carbonates dès la concentration 0,5 M pour un traitement de 2 h à 60 °C. Ce même résultat a été déjà observé par CHAISENA [17] sur une diatomite de Thaïlande activée par une solution d'acide sulfurique 6 M à 100 °C durant 24 h.

1. 3. 2. 3. 2. La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La figure 1. 32. représente l'évolution des spectres IRTF de la diatomite avant et après traitement à l'acide nitrique à différentes concentrations, dans le domaine spectral 4000-400 cm^{-1} .

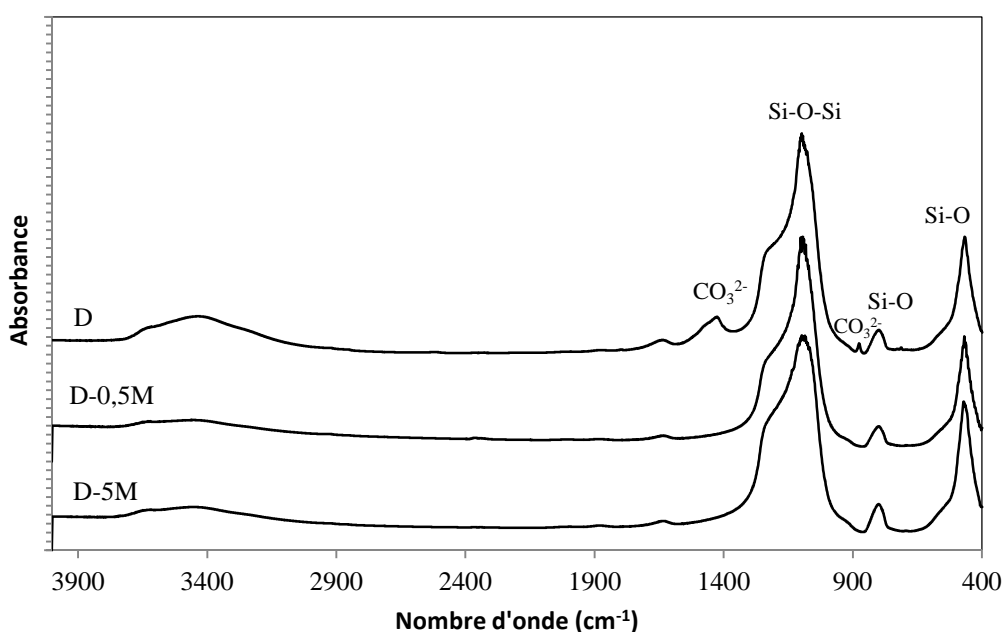


Figure 1. 32: Spectres IRTF de la diatomite non traitée et traitée à l'acide nitrique dans la région 4000-400 cm^{-1} .

On sait que :

- La bande située à 1090 cm^{-1} est attribuable aux vibrations d'élongations de la liaison Si-O-Si.
- la bande à 799 cm^{-1} est caractéristique de la silice libre et/ ou du quartz. La bande à 467 cm^{-1} indique la présence des liaisons Si-O.
- Les bandes à 875 cm^{-1} et à 1426 cm^{-1} sont relatives aux carbonates (vibrations du groupement CO_3^{2-}).

On constate que le traitement acide n'affecte pas les bandes caractéristiques de la diatomite ($1090, 799, 467 \text{ cm}^{-1}$), preuve de la préservation de la structure de diatomite.

Quant aux bandes caractéristiques des carbonates (875 et 1426 cm^{-1}), elles disparaissent dès le traitement à l'acide $0,5 \text{ M}$, apportant une fois encore la preuve de la dissolution de ces impuretés comme en témoigne l'analyse élémentaire.

1. 3. 2. 4. Analyses thermiques ATG-ATD

L'analyse thermique par TG-ATD (Figure 1. 33) montre que le comportement thermique de D-0,5 M est nettement différent de D : une perte de masse de l'ordre de seulement 4% est observée entre 28 et 1100 °C pour D-0,5M contre 12% pour D. Ceci est dû à l'élimination des carbonates dès le traitement avec la concentration $0,5 \text{ M}$ en acide nitrique. Cette explication est en accord avec les résultats obtenus par fluorescence X et par spectroscopie infrarouge.

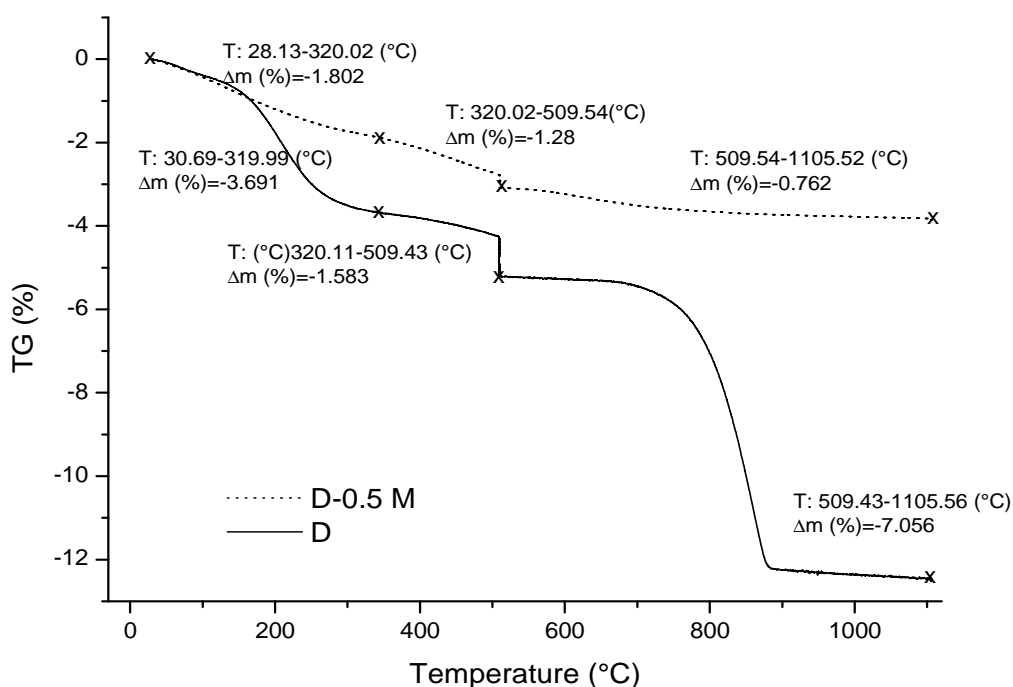


Figure 1. 33 : Courbe ATG-ATD de la diatomite brute (D) et de la diatomite traitée 0,5 M (D-0,5M).

1. 3. 2. 5. La diffraction des rayons X

La figure 1. 34 regroupe les diffractogrammes de la diatomite brute et traitée à différentes concentrations en acide HNO₃.

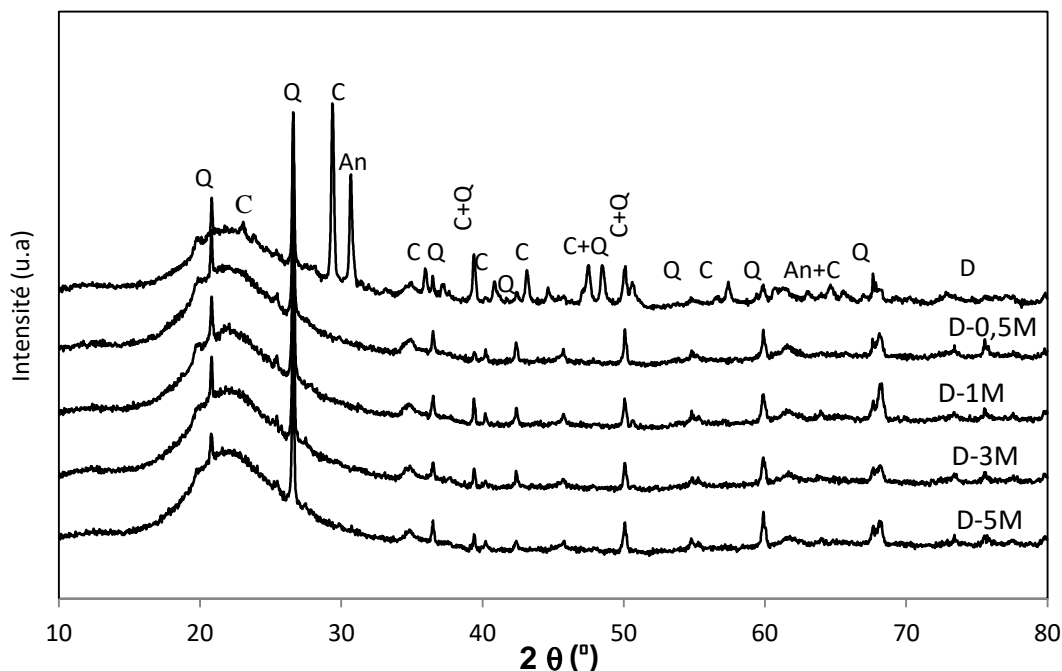


Figure 1. 34 : Diffractogrammes de rayons X de la diatomite traitée à l'acide nitrique à différentes concentrations (Q= Quartz, C=calcite, An= ankérite).

Nous observons la disparition, dès le traitement à l'acide nitrique 0,5 M, des pics caractéristiques des carbonates sous leurs deux formes (calcite et ankérite). Après le traitement acide, la diatomite est essentiellement composée de quartz et de la phase amorphe de la silice.

1. 3. 2. 6. Mesure de la surface spécifique (BET)

Nous avons tracé les isothermes d'adsorption pour la diatomite brute et traitée à deux concentrations d'acide nitrique : 0,5 M et 3 M. L'allure des isothermes d'adsorption-désorption des échantillons étudiés, est illustrée sur la figure 1. 35.

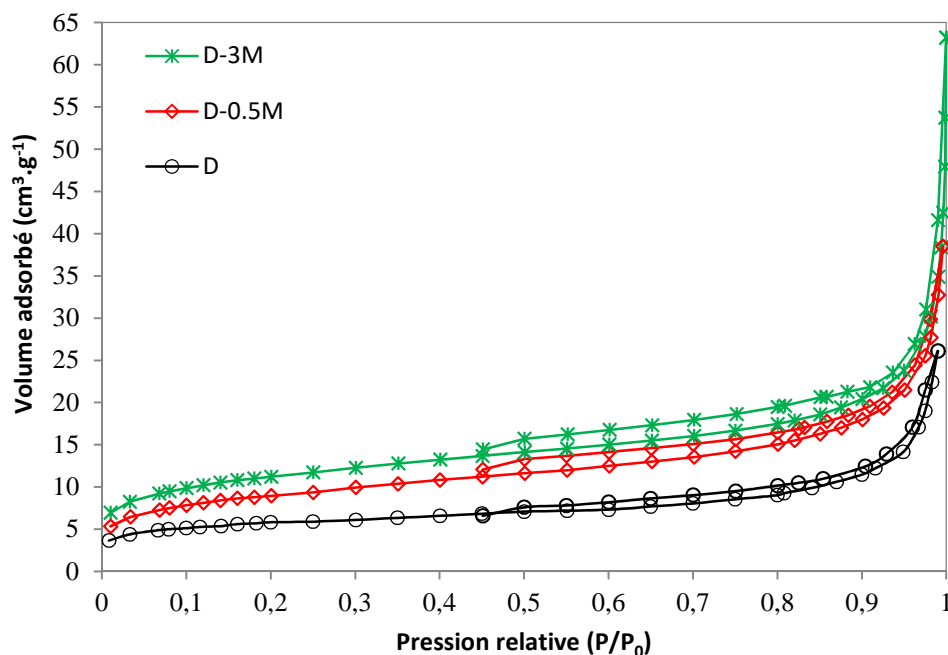


Figure 1. 35 : Isotherme d'adsorption désorption d'azote d'échantillons traités avec HNO_3 à différentes concentrations.

Les isothermes observées pour les trois échantillons sont de type II selon la classification IUPAC. Elles sont caractéristiques des solides macroporeux. De plus, toutes ces isothermes présentent une hystérèse de type H3 sans palier de saturation, contrairement aux isothermes de type IV. Cette boucle d'hystérèse peut être expliquée par une condensation capillaire dans une texture non rigide [106]. Pour ce type de structure, l'analyse par le modèle BJH, adapté pour la détermination des distributions de mésopores, ne peut être appliquée. Ces mêmes isothermes ont été déjà observées par TSAI [107] sur une diatomite activée avec des solutions alcalines.

Pour une même valeur de P/P_0 , l'augmentation du volume adsorbé avec l'augmentation de la concentration de l'acide, indique une augmentation du volume poreux sous l'effet de l'attaque acide en lien avec l'élimination des carbonates.

Les valeurs de la surface spécifique, déterminées à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K, sont rassemblées dans le tableau 1. 12.

Tableau 1. 12 : Valeurs des surfaces spécifiques (a_{N_2}) et la constantes BET (C_{BET}) d'échantillons de diatomite traités avec HNO_3 , à différentes concentrations.

	a_{N_2} ($m^2.g^{-1}$)	C_{BET}
D	$24,06 \pm 1,91$	$294,6 \pm 1,0$
D-0,5M	$30,59 \pm 3,64$	$350,4 \pm 13,3$
D-1M	$29,73 \pm 2,80$	$159,2 \pm 34,0$
D-3M	$39,30 \pm 1,45$	$160,4 \pm 29,0$
D-5M	$33,94 \pm 2,68$	$133,8 \pm 22,7$

Les surfaces spécifiques augmentent avec la concentration en acide nitrique, passant de $24 \text{ m}^2.g^{-1}$ avant traitement, à $39 \text{ m}^2.g^{-1}$ après traitement à l'acide 3 M. Mais au-delà de cette concentration, la surface BET diminue pour atteindre une valeur de $34 \text{ m}^2.g^{-1}$ avec l'acide 5 M. Dans la figure 1. 36, est représentée l'évolution de la surface spécifique de la diatomite après traitement à l'acide nitrique aux différentes concentrations.

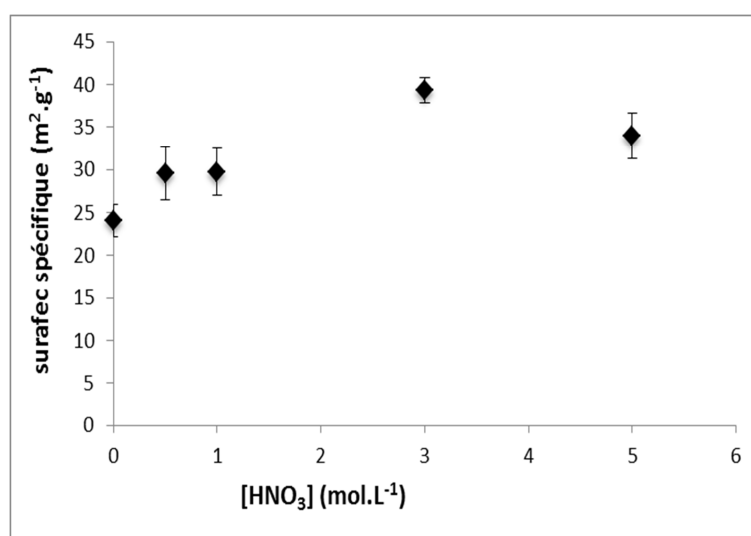


Figure 1. 36 : Evolution de la surface spécifique a_{BET} de la diatomite en fonction de la concentration de l'acide HNO_3 .

L'augmentation des valeurs de la surface spécifique est due à la création d'une porosité [16] du fait de l'élimination des carbonates ainsi que par l'élimination de Fe_2O_3 . En effet, le rapport Fe/Si diminue graduellement avec l'augmentation progressive de la concentration d'acide (Tableau 1. 11). La diminution de la

surface spécifique avec l'acide 5 M, peut être due à une porosité recouverte par les résidus de sels retenus après traitement acide. Cette évolution entre 3 M et 5 M a été déjà observée par TSAI [107] ainsi que par BOUDRICHE [108] sur une attapulgite activée à l'acide chlorhydrique.

La constante BET est également affectée par le traitement acide, elle diminue de 294 à 134 avec le traitement acide à 5 M. L'augmentation de la constante BET après traitement acide 0,5 M peut être attribuée à la disparition des carbonates, et la création de nouvelles surfaces ayant plus d'affinité avec l'azote. Même si les carbonates sont éliminés dès le traitement à 0,5 M, la disparition de Fe peut aussi être responsable de la variation de la constante BET au delà de 0,5 M.

1. 3. 2. 7. Mesure de masse volumique

On constate une diminution de la masse volumique dès une concentration de 0,5 M d'acide, au delà de cette concentration, la masse volumique semble stabilisée (Tableau 1. 13). Les carbonates présentant une masse volumique supérieure à celle de la silice, cette variation peut être expliquée par le départ des carbonates, éliminés dès 0,5 M.

Tableau 1. 13 : Valeurs des masses volumiques d'échantillons de diatomite traités avec HNO₃, à différentes concentrations.

	ρ (g.cm ⁻³)
D	2,244 ± 0,001
D-0,5M	2,188 ± 0,001
D-1M	2,187 ± 0,004
D-3M	2,188 ± 0,007
D-5M	2,200 ± 0,001

L'ensemble des techniques de caractérisation comme la Diffraction des Rayons X, la Microscopie Electronique à Balayage, l'Infra Rouge à Transformée de Fourier et l'Adsorption d'azote ont montré qu'un traitement acide de la diatomite conduisait à une augmentation de la surface du fait de l'élimination des carbonates sans modification de la morphologie. Cela peut s'avérer intéressant à deux titres :

- lors de réactions photocatalytiques impliquant des ions hydroxyles, les groupements carbonates deviennent des inhibiteurs en piégeant ces ions et en les transformant en radicaux moins réactifs.
- L'élimination des carbonates obturant des pores conduit à une augmentation de la surface spécifique et de ce fait des performances du catalyseur.

La CGI nous est apparue comme une technique de choix pour sonder la surface à l'échelle de diverses molécules sondes, accéder à des termes énergétiques, et progresser dans l'interprétation en croisant les résultats des différentes techniques.

1. 3. 2. 8. Etude par CGI de l'évolution des propriétés superficielles de diatomite brute

1. 3. 2. 8. 1. CGI à dilution infinie

Le tableau 1. 14 regroupe les valeurs des composantes dispersives γ_s^d de la diatomite traitée à l'acide, à différentes concentrations, ainsi que celles de leurs indices de nanomorphologie $I_M(\chi_t)$ et de leurs paramètres d'interaction spécifique I_{sp} .

Tableau 1. 14 : Valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d), de l'indice de morphologie ($I_M(\chi_t)$) et de la composante spécifique de l'énergie de surface (I_{sp}) obtenues par CGI-DI à 100 °C, pour la diatomite avant et après traitement à différentes concentrations en HNO₃.

	γ_s^d (mJ.m ⁻²)		$I_M(\chi_t)$			I_{sp} (kJ.mole ⁻¹)	
	C5,C6,C7 ± 3	2,3,4-TMP ± 0,03	2,5-DMH ± 0,03	Cy7 ± 0,01	Cy8 ± 0,01	CH ₂ Cl ₂ ± 0,5	CHCl ₃ ± 0,2
D	175	0,41	0,42	0,14	0,10	14±2	12,3
D-0,5M	161	0,45	0,47	0,16	0,12	15,5	13,2
D-1M	153	0,55	0,52	0,22	0,17	14,8	12,5
D-3M	142	0,56	0,54	0,24	0,20	14,3	12,4
D-5M	142	0,52	0,54	0,25	0,19	15,1	12,8

Les valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface diminuent à mesure que la concentration de l'acide augmente en passant de 175 mJ.m^{-2} avant traitement à une valeur stable de 142 mJ.m^{-2} après traitement avec l'acide nitrique 3 M ou 5 M. Cette évolution suggère une disparition de certains sites de haute énergie avec lesquels les n-alcanes peuvent échanger de fortes interactions. Nous avons déterminé les indices de nanomorphologie par CGI d'exclusion de taille, en injectant des sondes alcanes ramifiées et cycliques. Les indices de morphologie des alcanes ramifiés augmentent avec la concentration en acide. Cette évolution montre l'élimination progressive de sites d'insertion et l'évolution vers une surface moins rugueuse à l'échelle des sondes. L'évolution du γ_s^d et de $I_M(\chi_t)$ sont à rapprocher de l'évolution des pourcentages de SiO_2 et Fe_2O_3 en fonction de la concentration d'acide (Figures 1. 37-a, 1. 37-b et 1. 38).

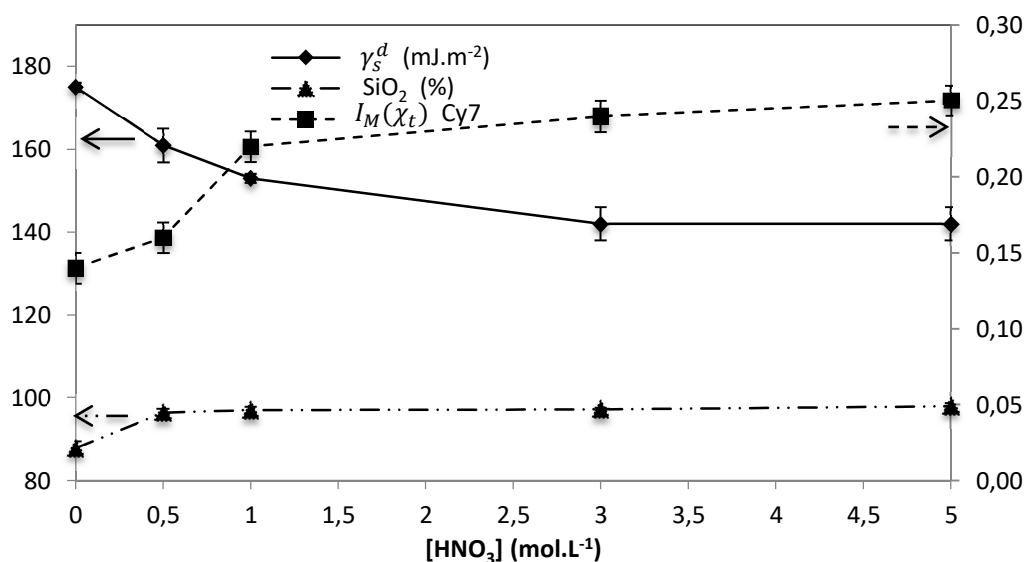


Figure 1. 37-a : Variations de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d , de l'indice de morphologie $I_M(\chi_t)$ du cycloheptane (cy7) et du pourcentage de silice de la diatomite en fonction de la concentration en HNO_3 .

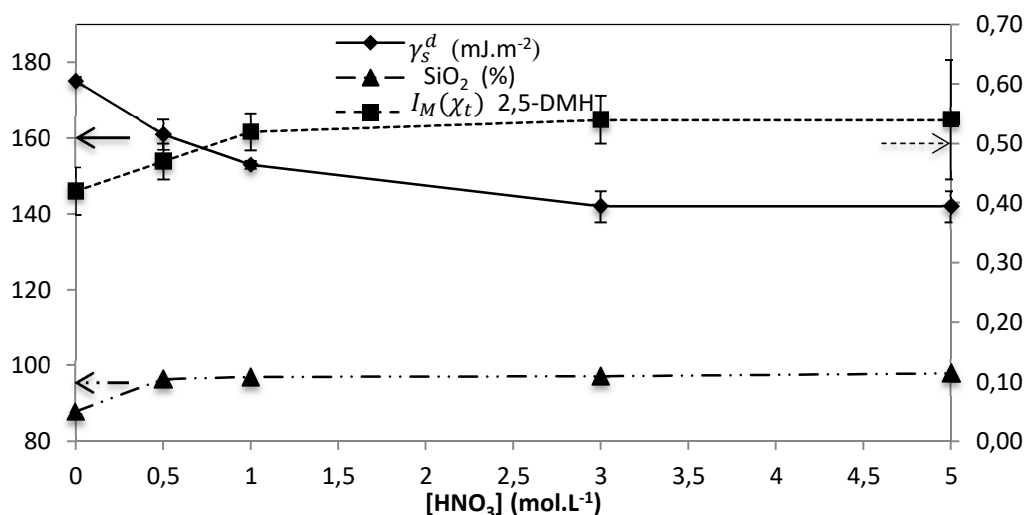


Figure 1. 37-b : Variations de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d , de l'indice de morphologie $I_M(\chi_t)$ de 2,5-diméthylhexane (2,5-DMHT), et de pourcentage de silice de la diatomite en fonction de la concentration en HNO_3 .

Avec la solution acide à 0,5 M, les variations de γ_s^d , $I_M(\chi_t)$ sont corrélées avec le pourcentage de SiO₂. Au-delà de la concentration 0,5 M, ces paramètres continuent à diminuer ou augmenter malgré la stabilisation du pourcentage de SiO₂. Ces évolutions ont été déjà observées par HAMDJ et al. [98] et BOUDRICHE et al. [108]. Ces variations pourraient être attribuées non seulement à l'élimination des carbonates, mais aussi à l'extraction progressive de Fe₂O₃ (Figure 1. 38) comme en témoigne l'analyse chimique (Tableau 3. 2. 2).

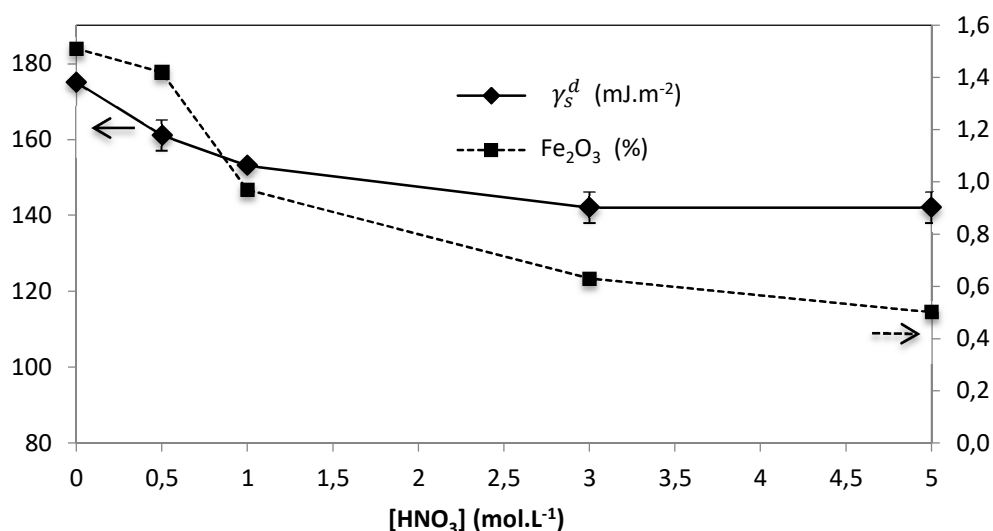


Figure 1. 38 : Variations de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d , et du pourcentage Fe₂O₃ de la diatomite traitée à différentes concentrations d'acide HNO_3 .

La composante spécifique de l'énergie de surface I_{sp} , déterminée par injection des sondes polaires, chloroforme et dichlorométhane, ne montre aucun changement significatif à mesure que la concentration en acide nitrique augmente. Plusieurs sondes à caractère basique, tels que le 1,4-dioxane, le tétrahydrofurane et l'acétonitrile ont été injectés, mais en raison de leurs fortes interactions avec les groupes hydroxyles acides sur la surface de la diatomite, elles n'ont pu être éluées à travers la colonne chromatographique, même à une température du four de 200 °C, témoignant d'un fort caractère acide de la surface de la diatomite traitée à l'acide. Ce caractère acide peut être attribué aux fonctions silanols présentes de la surface de la diatomite.

Les variations des propriétés de surface déterminées par CGI suivent l'évolution de la structure diatomite vers une structure siliceuse étayée par les analyses de fluorescence X, DRX ou spectroscopie IR.

La partie suivante portera sur l'étude de l'influence du traitement acide sur les surfaces spécifiques, mais également sur l'hétérogénéité de surface de la diatomite, déterminées par CGI-CF.

1. 3. 2. 8. 2. CGI à concentration finie

1. 3. 2. 8. 2. 1. Evolution de la surface spécifique

Les valeurs des surfaces spécifiques, des constantes BET et des indices d'irréversibilité des échantillons traités à l'acide nitrique, ont été déterminées par CGI-CF (Tableau 1. 15).

Tableau 1. 15 : Valeurs de la surface spécifique ($a_{spé}$), constantes BET (C_{BET}) et indices d'irréversibilité de la diatomite traitée à l'acide nitrique, obtenues par CGI-CF.

	C8 (70°C)			IP (50°C)			DX (60°C)		
	a_{C8} ($m^2 \cdot g^{-1}$) $\pm 0,3$	C_{BET}	l_{irr} (%) $\pm 0,1$	a_{IP} ($m^2 \cdot g^{-1}$) $\pm 1,0$	C_{BET}	l_{irr} (%) $\pm 2,3$	a_{DX} ($m^2 \cdot g^{-1}$) $\pm 0,7$	C_{BET}	l_{irr} (%) $\pm 0,1$
D	26,3	8	1,5	28,0	13,2	19,9	26,8	10	7,1
D-0,5M	30,9	8	1,9	34,5	13,4	19,8	32,7	11	7,2
D-1M	34,8	9	0,9	34,7	12,7	21,6	38,0	10	9,7
D-3M	45,3	8	1,0	49,9	12,9	21,0	44,7	10	9,7
D-5M	45,8	7	0,7	36,1	11,9	22,9	43,0	9	11,5

Les surfaces spécifiques à l'azote sont légèrement inférieures à celles mesurées avec les sondes organiques. Ces différences ont déjà été observées avec du graphite broyé [67] et peuvent être attribuées aux aires moléculaires des sondes organiques intervenant dans le calcul de la surface spécifique. En effet, celles-ci sont déterminées sur des solides non poreux. Dans le cas de sondes non sphériques comme les alcanes linéaires, l'aire moléculaire est étroitement liée à la conformation avec laquelle s'adsorbent les sondes sur le solide, conformation qui dépend de la morphologie de surface du solide. Dans le cas de solides poreux comme la diatomite, l'aire moléculaire peut se retrouver sur-estimée ainsi que les valeurs de la surface spécifique (Figure 1. 39).

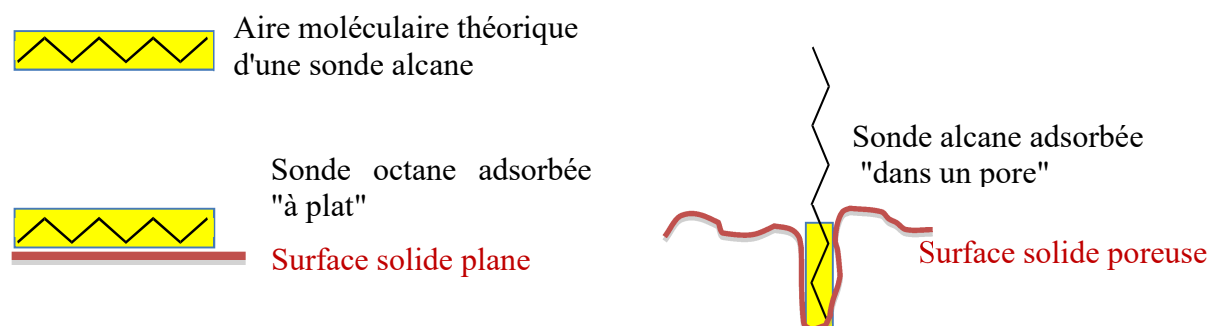


Figure 1. 39 : Aire moléculaire d'une sonde alcane selon son adsorption sur une surface plane ou poreuse.

La surface spécifique calculée en CGI ne prend en compte que la part d'adsorption réversible. Si l'on tient compte de la part d'adsorption d'irréversible indiquée par l'indice d'irréversibilité, il est évident que l'on obtient des surfaces spécifiques encore plus élevées à l'isopropanol ou au 1,4-dioxane que celles déterminées avec l'azote (Tableau 1. 16).

Tableau 1. 16 : Valeurs des surfaces spécifiques corrigées des échantillons de la diatomite après traitement à l'acide nitrique.

	$a_{corr} (m^2.g^{-1})$			
	N ₂	C8 (70 °C) ± 0,3	IP (50 °C) ± 1	DX (60 °C) ± 0,7
D	24,1 ± 1,9	26,7	34	28,0
D-0,5M	30,6 ± 3,6	31,5	31	35,1
D-1M	29,7 ± 2,8	35,1	42	41,7
D-3M	39,3 ± 1,5	45,8	60	49,0
D-5M	33,9 ± 2,7	46,1	44	47,0

Malgré les différences de surface spécifique en fonction de la nature de la sonde, si l'on examine son évolution en fonction de la concentration d'acide (Figure 1. 40), quelque soit la sonde utilisée, elle évolue de façon similaire. Toutes les courbes passent par un maximum pour une concentration d'acide de 3 M.

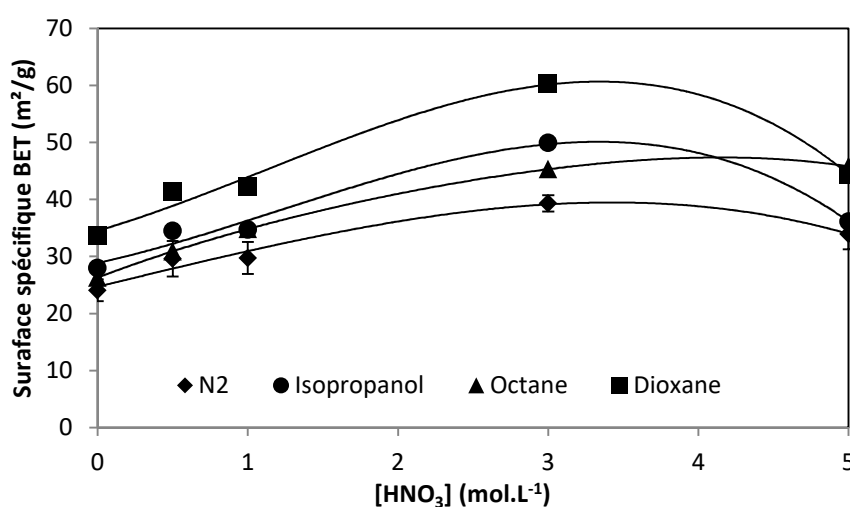


Figure 1. 40 : Variation de la surface spécifique de la diatomite traitée à différentes concentrations d'acide nitrique, mesurée par adsorption d'azote et CGI-CF à l'octane, isopropanol et 1,4-dioxane.

L'augmentation de la surface observée pour des concentrations inférieures à 3 M s'explique par la création de nouvelles surfaces du fait de l'élimination des carbonates. La diminution de la surface spécifique, au-delà de la concentration 3 M, pourrait être expliquée par des résidus de sels formés après traitement acide et venant masquer de la porosité de surface, comme cela a déjà été évoqué lors de l'étude de la diatomite brute D.

Les constantes BET mesurées avec les sondes organiques sont très peu sensibles à la concentration en acide. Cependant elles sont beaucoup plus faibles comparées à celles mesurées avec l'azote. Ceci peut être attribué à la température d'analyse élevée avec les sondes organiques en comparaison de celle utilisée lors de l'adsorption de l'azote (entre 50 °C et 70 °C pour les sondes organiques contre -196 °C pour l'azote), l'augmentation de température défavorisant les interactions entre les molécules sondes et la surface solide.

Les constantes BET dépendent également de la polarité de la sonde. Elles sont plus élevées avec l'isopropanol ou le 1,4-dioxane qu'avec l'octane, mettant l'accent sur une meilleure affinité des sondes polaires envers la surface que des sondes apolaires. Ce résultat peut être expliqué par la structure de la diatomite composée de groupes silanols polaires.

Les indices d'irréversibilité montrent les mêmes tendances que les constante BET, les plus élevés étant obtenus avec l'isopropanol (aux alentours de 20%). L'isopropanol interagit plus fortement avec les deux types groupements silanols et siloxanes présents à la surface de la diatomite ou de la silice formée à des concentrations élevées en acide.

On peut constater également une influence de la concentration de l'acide nitrique sur les indices d'irréversibilité. Pour les sondes polaires (isopropanol et 1,4-dioxane), celui-ci augmente parallèlement à l'augmentation du pourcentage de silice plus riche en silanols de surface que la diatomite. A l'inverse, l'indice d'irréversibilité mesuré à l'octane diminue lors de l'augmentation de la concentration en acide nitrique. L'octane, plus sensible à la morphologie de surface qu'aux fonctions chimiques, indique le gommage de la rugosité de la surface de la diatomite comme l'indiquait le γ_s^d ou $I_M(\chi_t)$ en CGI-DI sous l'influence de l'attaque acide.

En résumé, les évolutions de la surface spécifique, C_{BET} et indices d'irréversibilité sont étroitement liées au passage progressif, du fait de l'attaque acide, de la structure diatomite à la structure silice, avec l'augmentation de la porosité du fait de l'élimination des carbonates, et l'augmentation de la densité en silanols.

1. 3. 2. 8. 2. 2. Etude de l'hétérogénéité de surface de la diatomite brute

1. 3. 2. 8. 2. 2. 1. Fonctions de distribution

L'hétérogénéité de la surface de la diatomite traitée par l'acide nitrique a été estimée à l'aide des sondes n-octane, isopropanol.

Les FDRJ à l'octane des échantillons traités à l'acide sont représentées sur la figure 1. 41.

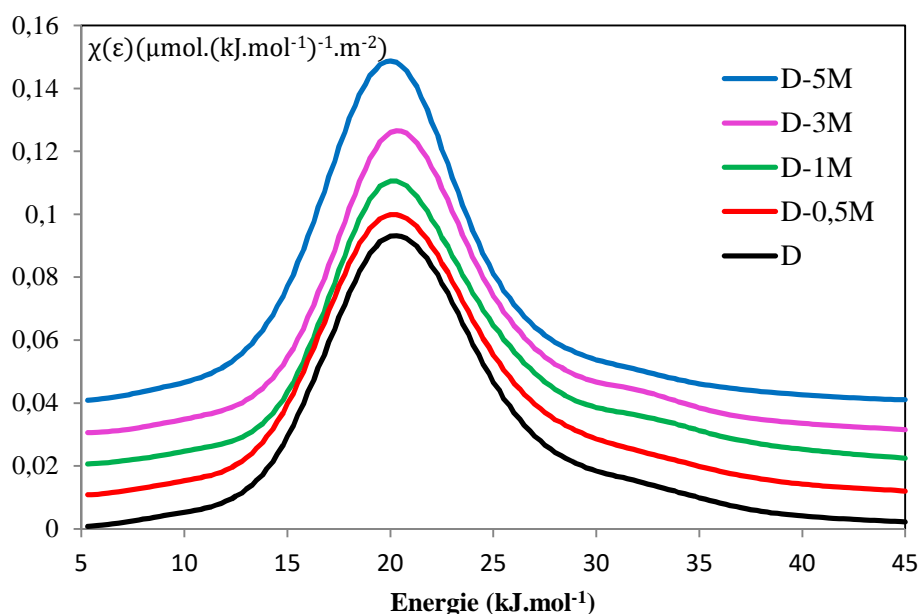


Figure 1. 41 : Les fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption à l'octane de la diatomite brute et traitée à l'acide nitrique à différentes concentrations, mesurées à 70 °C.

Cette sonde étant peu sensible à la fonctionnalité de la surface, les FDRJ obtenues sont monomodales et quasi superposables pour tous les échantillons traités. La morphologie de la diatomite est peu influencée par le traitement acide.

La figure 1. 42 représente les FDRJ de l'isopropanol pour les échantillons traités à l'acide.

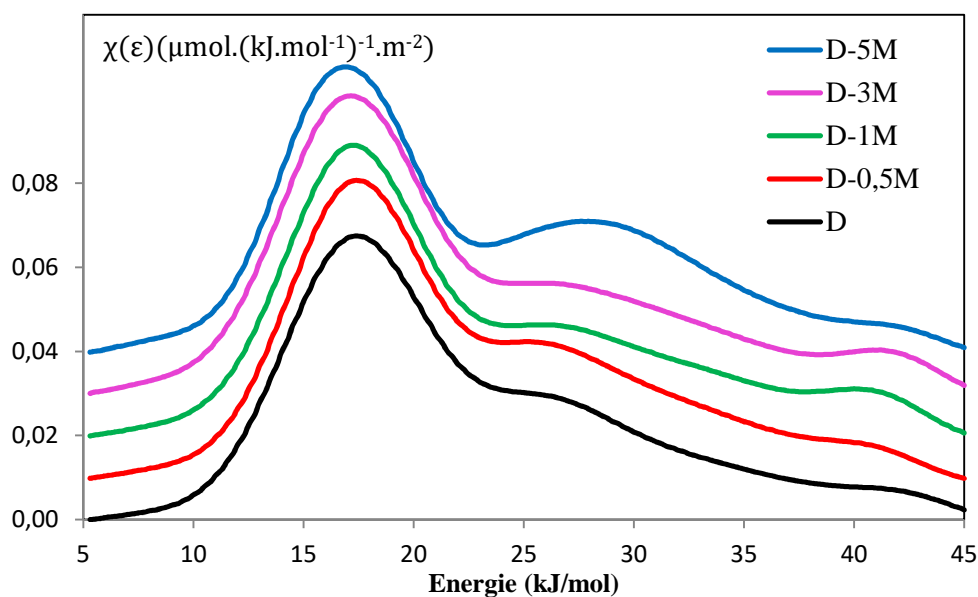


Figure 1. 42 : Les fonctions de distribution en énergies des sites d'adsorption à l'isopropanol de la diatomite brute et traitée à l'acide nitrique à différentes concentrations, mesurées à 50 °C.

Par sa capacité à échanger des interactions par liaison hydrogène, l'isopropanol est une sonde sensible à la fonctionnalité de surface. La FDRJ de la diatomite brute est fortement asymétrique. On peut constater que le traitement acide à de faibles concentrations modifie peu la FDRJ. Les FDRJ montrent un maximum situé à 18-19 kJ.mol⁻¹ suivi d'un épaulement qui se prolonge vers les hautes énergies. Avec l'augmentation de la concentration de l'acide, les FDRJ deviennent clairement bimodales, et ressemblent à celles obtenues pour des silices pyrogéniques [109-111], ce qui témoigne d'une évolution vers une structure de silice. On peut raisonnablement penser que le pic vers les faibles énergies traduit les interactions hydrogène entre la fonction alcool de la sonde isopropanol et les siloxanes Si-O-Si et le pic vers les hautes énergies est à attribuer aux interactions plus fortes également de type liaison hydrogène avec les groupements silanols.

1. 3. 2. 8. 2. 2. 2. Calcul de l'indice d'hétérogénéité de la diatomite brute

Les valeurs des indices d'hétérogénéité, I_{hete} , à l'octane, à l'isopropanol sont regroupées dans le tableau 1. 17.

Tableau 1. 17 : Valeurs des indices d'hétérogénéité de la diatomite brute et traitée à l'acide nitrique.

	I_{hete} (%)	
	C8	IP
D	28,2± 0,1	47,7± 0,1
D-0,5M	25,8±1,0	46,3± 0,1
D-1M	28,0± 0,6	46,6± 0,6
D-3M	26,4± 2,0	45,4± 0,6
D-5M	17,6± 4,4	53,3± 2,2

Nous constatons que l' I_{hete} mesuré avec l'octane varie peu après traitement à l'acide excepté à 5 M. Le traitement acide influe peu sur la morphologie de surface comme le montraient les FDRJ.

La sonde isopropanol conduit à des indices I_{hete} plus élevés que ceux obtenus avec l'octane, ceci indiquant aussi une sensibilité plus forte de cette sonde polaire à la chimie de surface du fait de la présence des silanols. Ces indices I_{hete} sont sensiblement constants jusqu'à 3M puis augmentent après traitement avec l'acide HNO₃ 5 M, en lien avec l'apparition du second pic centré sur 28 kJ/mol attribué aux fonctions silanols.

En résumé, la CGI nous a permis de réunir de nombreuses informations sur les propriétés de surface de la diatomite traitée à l'acide nitrique. Elle nous a renseigné sur l'évolution de la morphologie et de la chimie de surface du solide modifié ainsi que sur la distribution énergétique des sites d'adsorption au niveau de sa surface. Cette technique se révèle complémentaire aux autres techniques d'analyse.

1. 3. 3. Caractérisations de la diatomite après traitement thermique

Nous nous sommes intéressés aux modifications subies par cette dernière sous l'effet d'un traitement thermique dans l'intervalle de température 100-1100°C. Seules les températures laissant apparaître des modifications au niveau de la diatomite ont été retenues dans notre étude. Dans les paragraphes suivants, la diatomite brute est noté D et les échantillons ayant subi un traitement thermique sont désignés par D-400, D-600, ... le nombre indiquant la température de calcination.

1. 3. 3. 1. Morphologie et microstructure par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les micrographies dans la figure 1. 43 représentent le suivi morphologique par MEB de la diatomite après calcination à 500 °C, 700 °C, 900 °C et 1100 °C.

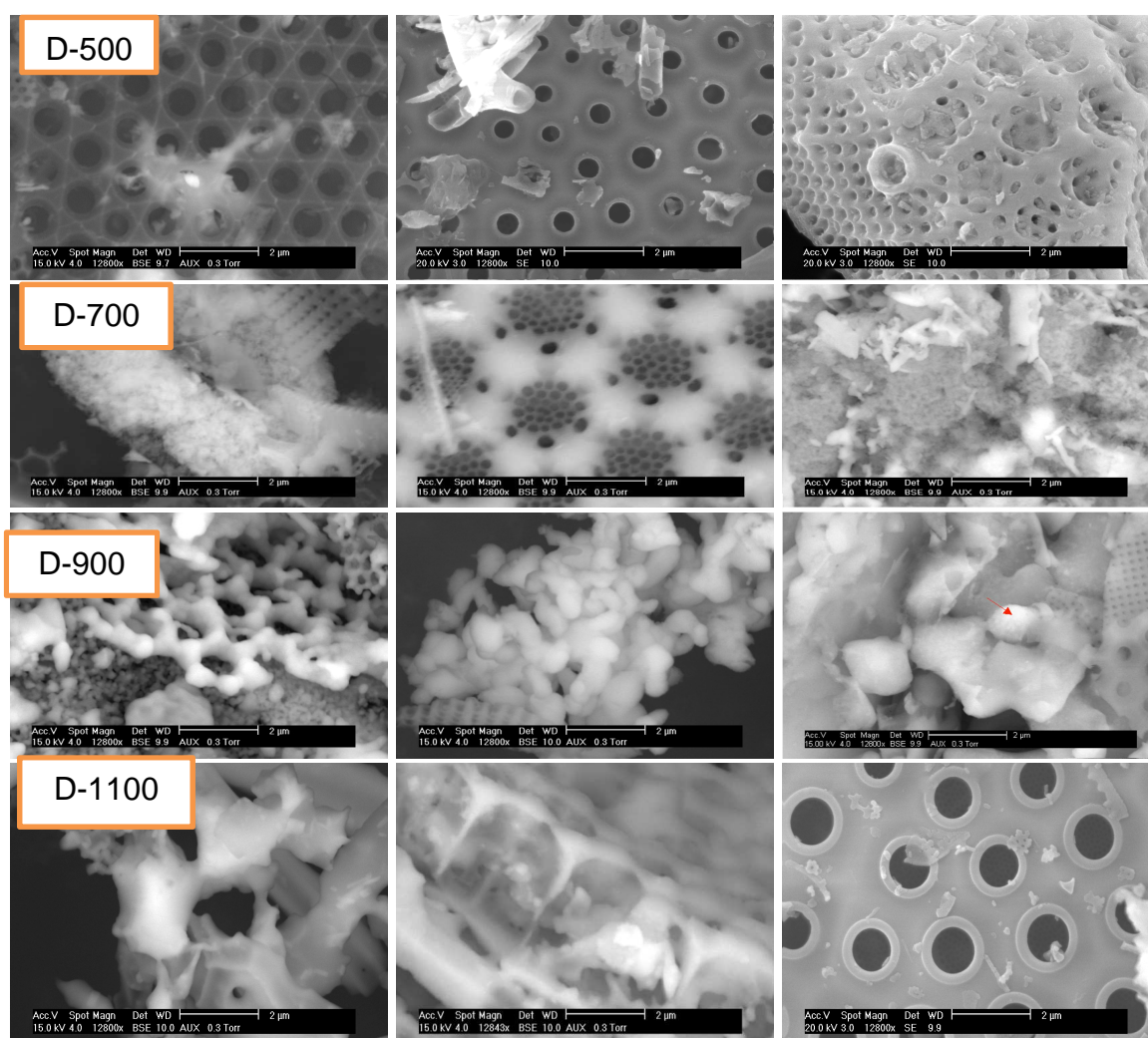


Figure 1. 43 : Micrographies de la diatomite après calcination à 500°C, 700 °C et 900 °C et à 1100 °C.

A 500 °C, les micrographies MEB ne révèlent aucune modification de la morphologie de la diatomite (Cf. paragraphe. 1. 3. 1. 1). A partir de 700 °C, on relève une altération des carbonates, qui prennent un aspect granulaire. A cette même température, les formes des pores de la diatomite paraissent légèrement affectées par la calcination. A 900 °C, nous relevons un début de fusion tandis que les carbonates prennent un aspect nettement granulaire. A 1100 °C, nous constatons un phénomène de fusion avancé, et la disparition de la morphologie de certaines particules.

1. 3. 3. 2. Mesure de la distribution de taille

La taille des particules est mesurée par analyse granulométrique par diffraction laser en voie sèche. Les valeurs des diamètres équivalents sont regroupées dans le tableau 1. 18.

Tableau 1. 18 : Valeurs des diamètres équivalents (μm) de la diatomite brute et traitée à différentes températures en voie sèche.

	d_{10}	d_{50}	d_{90}	$d_{4/3}$	$d_{3/2}$	Span
D	2,65 $\pm 0,13$	14,59 $\pm 1,09$	49,24 $\pm 2,84$	20,77 $\pm 0,65$	4,71 $\pm 0,20$	3,61 $\pm 0,46$
D-200	2,43 $\pm 0,01$	12,63 $\pm 0,05$	45,50 $\pm 0,28$	21,86 $\pm 0,17$	4,44 $\pm 0,01$	3,41 $\pm 0,02$
D-500	2,58 $\pm 0,11$	13,9 $\pm 0,49$	45,48 $\pm 3,32$	21,41 $\pm 1,77$	4,80 $\pm 0,16$	3,08 $\pm 0,13$
D-700	2,68 $\pm 0,01$	14,56 $\pm 0,05$	55,93 $\pm 0,46$	34,40 $\pm 0,51$	5,10 $\pm 0,02$	3,66 $\pm 0,01$
D-900	3,28 $\pm 0,02$	17,20 $\pm 0,08$	94,20 $\pm 3,68$	38,16 $\pm 1,17$	5,82 $\pm 0,04$	5,27 $\pm 0,18$
D-1100	5,61 $\pm 0,07$	29,95 $\pm 0,26$	231,75 $\pm 5,67$	73,53 $\pm 1,15$	9,17 $\pm 0,2$	7,51 $\pm 0,13$

Aux températures de traitements inférieures à 700 °C, les valeurs des diamètres caractéristiques ne montrent aucune variation significative. A 700 °C et au-delà, la taille des particules de la diatomite est affectée par le traitement thermique. Les diamètres caractéristiques augmentent avec l'augmentation de la température. Le d_{90} dépasse les 200 μm à 1100 °C en raison d'une probable coalescence et/ou fusion des particules sous l'effet du traitement thermique, comme cela a déjà été

observé au MEB. Le $d_{4/3}$ est davantage influencé par les grosses particules, inversement, le $d_{3/2}$ l'est davantage par les fines particules. Les valeurs observées de $d_{4/3}$ et $d_{3/2}$ à haute température de traitement, traduisent la présence de particules de diamètres élevés. Quant à l'augmentation du Span au-delà de 500 °C, il témoigne de l'étalement de la distribution granulométrique comparée au Span obtenu avec la diatomite brute. Il caractérise essentiellement l'étalement du pic des grosses particules.

1. 3. 3. 3. Détermination de la composition chimique

1. 3. 3. 3. 1. Analyse par spectrométrie de Fluorescence X

Les oxydes présents dans l'échantillon de la diatomite, avant et après traitement thermique à 700 °C, 900 °C et 1100 °C, ont été déterminés par spectrométrie de fluorescence X (SFX).

Tableau 1. 19 : Analyse de la composition chimique de la diatomite brute et traitée thermiquement à 700 °C, 900 °C et 1100 °C.

oxydes (%)	D	D-700	D-900	D-1100
SiO ₂	87,87 ± 1,63	86,69	86,14	86,86
CaO	9,04 ± 0,59	8,33	8,36	8,33
Al ₂ O ₃	1,97 ± 0,15	2,11	2,08	1,93
Fe ₂ O ₃	1,51 ± 0,28	1,35	1,35	1,28
K ₂ O	0,48 ± 0,08	0,09	0,10	0,08
TiO ₂	0,12 ± 0,04	1,16	1,65	1,25

L'analyse élémentaire, effectuée par SFX, des échantillons après traitement thermique (Tableau 1. 19), comparés à l'état initial, ne présente pas de variation significative. En effet, les espèces ferriques sont stables thermiquement même au-delà de 800 °C. D'autre part, le désaluminage est très difficile aux températures inférieures à 800 °C, donc l'aluminium, que ce soit sous forme libre (Al₂O₃) ou combiné avec la silice (alumino-silicate), présente également une certaine stabilité thermique.

Au-delà de 600 °C, la calcite (CaCO₃) et l'ankérite (Ca(Mg,Fe)(CO₃)₂) sont instables thermiquement et se décomposent en CaO, CO₂ et CaCO₃, FeO, MgO,

CO₂ [112]. Cependant, il convient ici de noter que, contrairement à l'analyse minéralogique, l'analyse élémentaire fournit des pourcentages des éléments sous forme d'oxydes et ne permet pas de distinguer les phases dans lesquelles sont présents les éléments Ca et Mg.

Il faut également préciser que les traitements avec les différentes températures ont été réalisés sur des échantillons différents. L'hétérogénéité de la diatomite du fait de son origine naturelle explique de légères variations des pourcentages de certains éléments avec le traitement thermique.

1. 3. 3. 2. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La figure 1. 44 représente les spectres IRTF de la diatomite calcinée à différentes températures dans la région 4000-400 cm⁻¹.

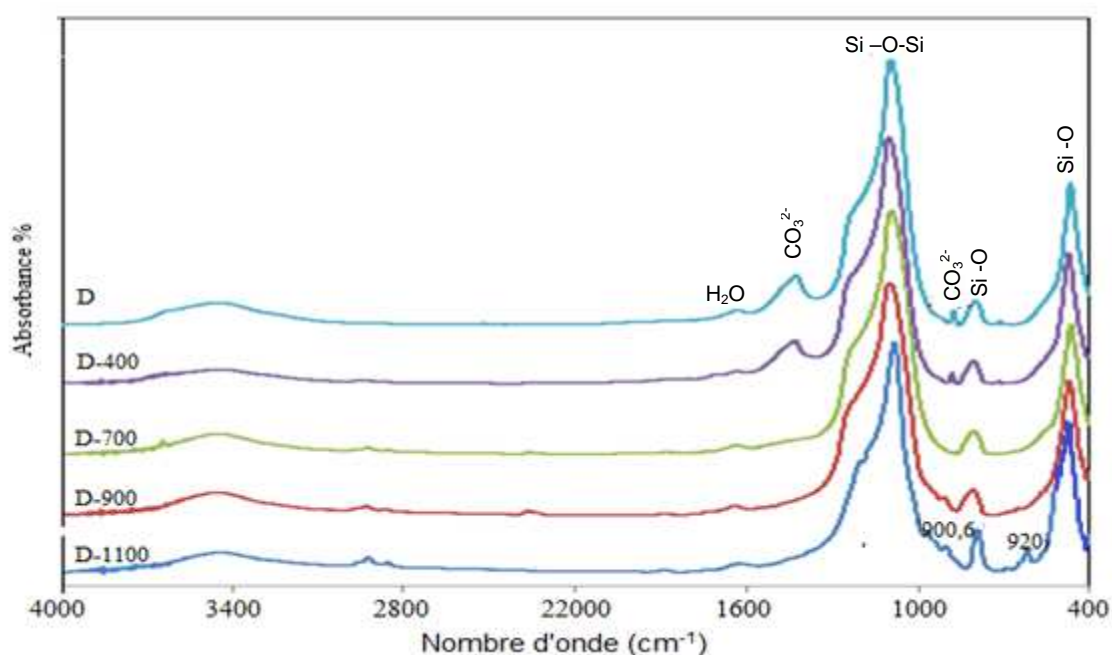


Figure 1. 44: Spectres IRTF de la diatomite non traitée et traitée thermiquement à 400 °C, 700 °C, 900 °C et 1100 °C

L'analyse des spectres infrarouges dans l'intervalle 4000-400 cm⁻¹ permet de constater, tout comme en DRX, la disparition totale à 700 °C des pics caractéristiques des carbonates, à savoir les bandes à 1425 cm⁻¹ et 875 cm⁻¹. Dans la région des bandes de vibration d'élongation des hydroxyles, la bande large centrée à 3425 cm⁻¹ caractéristique des OH à la surface de la diatomite,

diminue en intensité du fait d'une déshydroxylation avec élimination de molécules d'eau (liée, zéolithique). De plus, la bande à 1637 cm^{-1} relative aux vibrations de déformation de H_2O diminue à mesure que la température augmente traduisant également l'élimination de molécules d'eau libre pendant le chauffage.

Le spectre infrarouge obtenu à 900 °C (Figure 1. 45) révèle un nouveau pic d'absorption à $900,6\text{ cm}^{-1}$ caractéristique des vibrations Si-O-Si relatives aux siloxanes. Le traitement thermique à 1100 °C donne naissance à de nouvelles bandes de vibrations :

- à 1198 cm^{-1} relative aux vibrations Si-O-Si de la cristobalite [113].
- à 960 cm^{-1} relative aux vibrations Si-OH de groupes silanols de surface.
- à 620 cm^{-1} , relative à la cristobalite [99, 114].

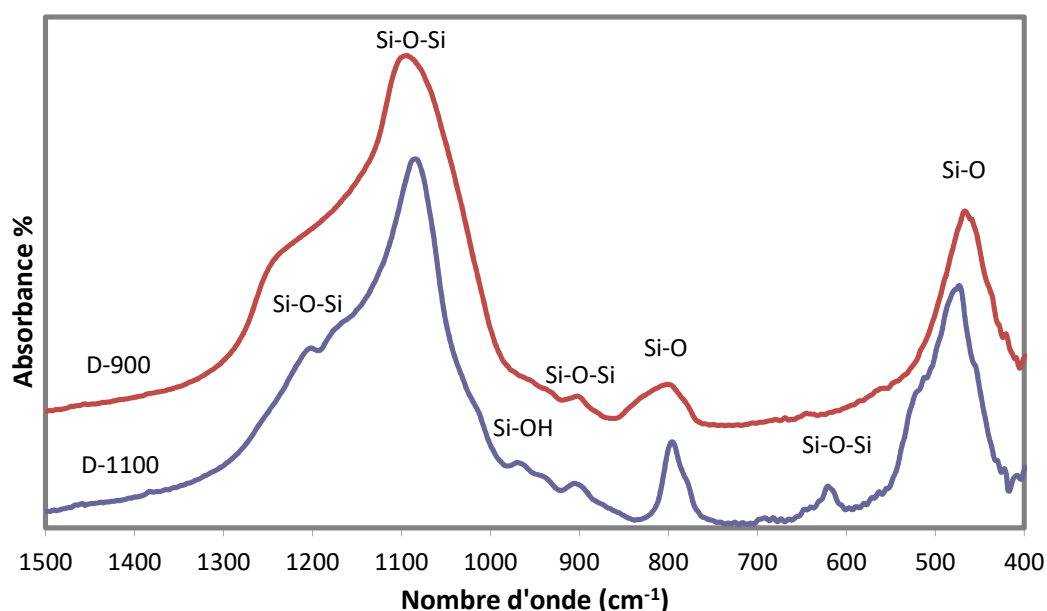


Figure 1. 45 : Spectres IRTF de la diatomite non traitée et traitée thermiquement à 900 °C et 1100 °C , dans la région $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

En résumé, la spectroscopie FTIR a permis de constater, à 700 °C , la disparition des bandes caractéristiques des carbonates (875 et 1426 cm^{-1}). Au niveau chimique, a lieu une déshydroxylation de la diatomite. Il y a formation de la cristobalite à 1100 °C .

1. 3. 3. 4. Détermination de la composition minéralogique

Les figures 1. 46 et 1. 47 regroupent les diffractogrammes de rayons X de la diatomite brute et calcinée à différentes températures.

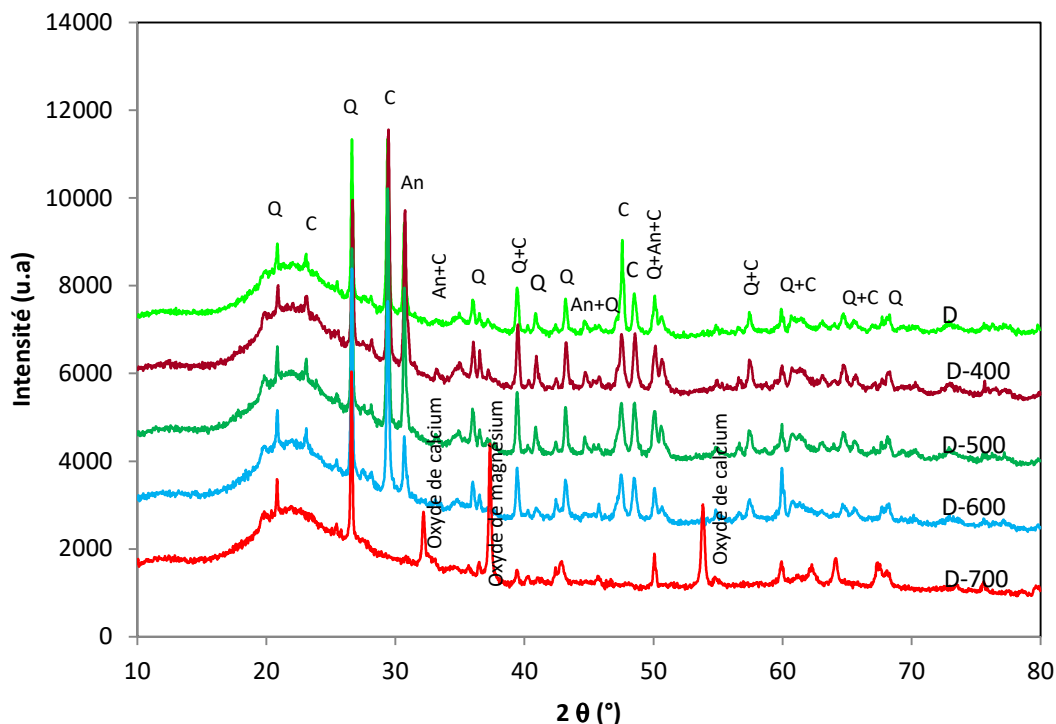


Figure 1. 46 : Diffractogrammes de rayons X de la diatomite brute et après traitements thermiques à des températures de 400 à 700 °C (Q = quartz, An=ankérite, C= calcite, W= wolastonite).

Les pics correspondants aux phases cristallines de la calcite et de l'ankérite caractéristiques des carbonates présents dans la diatomite sont préservés jusqu'à 600 °C mais disparaissent à 700 °C. Apparaissent également à 700 °C des pics relatifs aux oxydes de fer, de magnésium et de calcium.

A 900 °C (Figure 1. 47), il y a apparition de nouveaux pics relatifs à la formation de nouvelles phases cristallines, la wollastonite $((\text{Si,Al})_2\text{O}_6)(\text{Ca,Mg,Fe,Ti,Al})_2$ et la cristobalite.

A 1100 °C, la phase amorphe apparaissant sous forme d'un halo entre 15 et 30 (2θ) a disparu et la cristobalite apparaît nettement. Cette évolution est due non seulement à la présence des oxydes modificateurs (CaO , Na_2O et K_2O) qui agissent en se combinant chimiquement avec la silice de sorte à provoquer un réarrangement cristallin du quartz pour former la cristobalite, mais également à l'opale qui en présence d'impuretés se transforme en cristobalite à basse température [33]. Ce résultat a également été constaté dans les travaux de ZHANG et al. [32] où la cristobalite est générée à 1150 °C. Nous constatons

également qu'au fur et à mesure que la température augmente, la couleur de notre matériau évolue, elle passe de blanche au rose saumon indiquant une oxydation du fer.

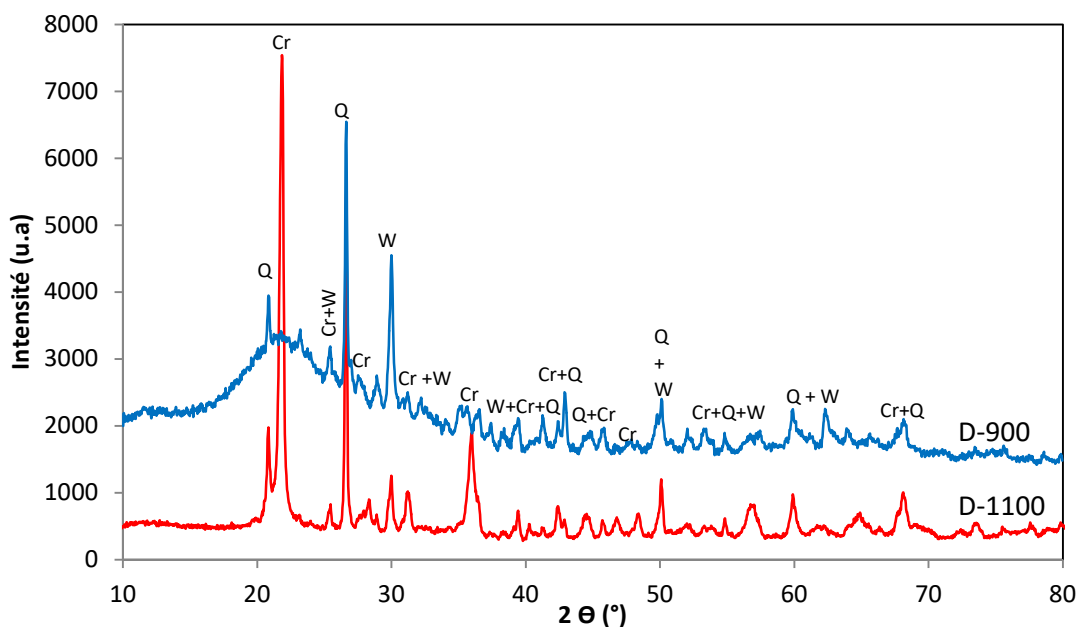


Figure 1. 47 : Diffractogrammes de rayons X de la diatomite après traitement thermique à 900 °C et 1100 °C (Q= quartz, W= wollastonite, Cr=Cristobalite).

En résumé, les diffractogrammes de rayons X des échantillons calcinés, indiquent que la diatomite subit des modifications, à des températures au-delà de 600 °C.

1. 3. 3. 5. Mesure de la surface spécifique (BET)

Le tableau 1. 20 regroupe les valeurs de la surface spécifique et des constantes BET obtenues à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K, sous l'effet de la calcination. Les isothermes après traitement thermique restent de type II comme pour la diatomite initiale.

Tableau 1. 20 : Valeurs de la surface spécifique (a_{N_2}) à l'azote et de la constante BET (C_{BET}) d'échantillons de la diatomite traitée thermiquement.

Echantillons	a_{N_2} ($m^2 \cdot g^{-1}$) $\pm 0,3$	C_{BET}
D	24,1	295
D-400	19,7	346
D-700	13,8	162
D-1000	6,1	42
D-1100	1,6	390

Nous constatons que la surface spécifique diminue au fur et mesure que la température de calcination augmente jusqu'au voisinage de $2 m^2 \cdot g^{-1}$ pour un traitement thermique à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette diminution sous l'effet de la température est en accord avec la consolidation du matériau par coalescence des particules, encore appelé frittage déjà observé par MEB. La constante C_{BET} présente de grandes variations, elle passe de 340 à 42 pour l'échantillon D-1000, avec une chute marquée à $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Elle augmente de nouveau avec l'apparition de la cristobalite à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

1. 3. 3. 6. Mesure de masse volumique

Le traitement thermique provoque la densification du matériau, contrairement à l'attaque acide (Cf. paragraphe 1. 3. 2. 8). Ceci est vérifié à partir des valeurs des masses volumiques mesurées par pycnométrie à hélium, qui augmentent en fonction de la température de calcination (Tableau 1. 21).

Tableau 1. 21 : Valeurs de la masse volumique d'échantillons de diatomite traitée à différentes températures, mesurée par pycnométrie à hélium.

Echantillons	ρ ($g \cdot cm^{-3}$) $\pm 0,01$
D	2,25
D-400	2,41
D-700	2,48
D-1000	2,51
D-1100	2,52

Après ces premières analyses, la CGI a été mise en œuvre pour avoir une vision de l'évolution des propriétés de surface par différentes sondes organiques à l'échelle d'une molécule sonde isolée (CGI-DI) et d'une couche monomoléculaire de sonde (CGI-CF) à la surface du solide.

1. 3. 3. 7. Etude par CGI de l'évolution des propriétés superficielles de la diatomite brute

Nous allons examiner maintenant l'influence du traitement thermique sur les propriétés superficielles de la diatomite à l'aide de la CGI-DI et CGI-CF.

1. 3. 3. 7. 1. CGI à dilution infinie

Le tableau 3. 3. 5 regroupe les valeurs de γ_s^d , $I_M(\chi_t)$ et I_{sp} obtenues à 100 °C sur la diatomite calcinée à différentes températures.

Tableau 1. 22 : Valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d), de l'indice de morphologie $I_M(\chi_t)$ et de la composante spécifique de l'énergie de surface (I_{sp}) obtenues par CGI-DI sur la diatomite traitée à différentes températures.

	γ_s^d (mJ.m ⁻²)		$I_M(\chi_t)$		I_{sp} (kJ.mole ⁻¹)	
	n-Alcanes ± 1	2,3,4-TMP ± 0,05	2,5-DMH ± 0,01	Cycl 8 ± 0,01	CH ₂ Cl ₂ ± 0,5	CHCl ₃ ± 0,2
D	175	0,42	0,55	0,11	14±2	12,3
D-400	170	0,42	0,41	0,11	18,6	12,2
D-700	137	0,57	0,57	0,19	17,3	16,5
D-900	53	1,22	0,90	0,83	13,1	11,8
D-1000	51	1,23	0,93	0,78	12,8	11,7
D-1100	46	1,12	0,94	0,70	11,8	10,8

La composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d diminue à mesure que la température augmente puisqu'elle passe de 175 mJ.m⁻² avant traitement à 46 mJ.m⁻² à 1100 °C. Cette évolution suggère une disparition des défauts de structure dans lesquels les sondes alcanes peuvent établir de fortes interactions dispersives.

Pour corroborer cette hypothèse, nous avons déterminé les indices de nanomorphologie par CGI d'exclusion de taille, en injectant des sondes ramifiées et cycliques. Pour les deux types de sondes, les indices de morphologie évoluent dans le sens d'un lissage total de la surface, les valeurs de $I_M(\chi_t)$ obtenues tendant vers 1.

On s'aperçoit que les valeurs des $I_M(\chi_t)$ obtenues avec les sondes cycliques sont inférieures à celles obtenues avec les sondes ramifiées, ce qui prouve un accès plus limité aux alcanes cycliques qu'aux linéaires. Il existe une discrimination entre les alcanes ramifiés et les alcanes cycliques, probablement au niveau des pores. Au-delà de 900 °C, une légère diminution de l' $I_M(\chi_t)$ avec le cyclooctane pourrait s'expliquer par la formation de la nouvelle phase Cristobalite.

Nous constatons globalement une diminution des composantes spécifiques de l'énergie de surface, déterminées par l'injection des sondes acides, CH_2Cl_2 et CHCl_3 . LIGNER [115] a étudié la variation des interactions spécifiques de silices cristallines ou amorphes traitées thermiquement. Il a constaté que la capacité d'interaction spécifique de silices amorphes vis à vis du chloroforme baisse progressivement quand la température du traitement thermique augmente. Cette diminution reflète l'élimination des silanols par condensation.

En résumé, le traitement thermique affecte la morphologie de la diatomite ainsi que ses fonctions acido-basiques de surface, notamment les silanols.

1. 3. 3. 7. 2. CGI à concentration finie

1. 3. 3. 7. 2. 1. Evolution de la surface spécifique

Le tableau 1. 23 regroupe les valeurs des surfaces spécifiques et constantes BET des échantillons de la diatomite, avant et après traitement thermique, déterminées par adsorption d'azote, et d'octane et isopropanol mesurées par CGI-CF ainsi que les indices d'irréversibilité.

Tableau 1. 23 : Valeurs des surfaces spécifiques (a), constantes BET (C_{BET}) et indices d'irréversibilité (I_{irr}) de la diatomite traitée à différentes températures, obtenues par adsorption d'azote et CGI-CF à l'octane et l'isopropanol.

	a	C_{BET}	a	C_{BET}	I_{irr}	a	C_{BET}	I_{irr}
	($m^2.g^{-1}$)		($m^2.g^{-1}$)		(%)	($m^2.g^{-1}$)		(%)
	N ₂		C8 (70 °C)			IP (50 °C)		
D	24,1	295	26,3±0,3	8,8	1,5±0,1	28,0	13,2	19,9
D-200	nd*	nd*	28,0	9,1	3,7	30,1	16,6	15,4
D-400	19,7	346	27,6	9,6	4,0	27,9	17,6	27,2
D-700	13,8	162	12,0	7,6	1,4	9,6	54,6	24,3
D-900	6,1	42	6,8**	5,1**	0,4	5,4	49,9	8,3
D-1100	1,6	390	2,5**	8,5**	0,5	2,2	47,7	9,3

(*) : non déterminée, (**) : déterminée à 30 °C.

Nous constatons que, quelque soit la sonde utilisée, la surface spécifique diminue nettement sous l'effet de la température atteignant à 1100 °C une valeur de 2 $m^2.g^{-1}$. Ceci s'explique par la coalescence des particules se produisant à des températures élevées et qui gomme la rugosité de surface.

Si l'on compare les surfaces spécifiques en fonction de la nature de la sonde, nous observons des surfaces mesurées à l'azote comparables ou légèrement inférieures à celles mesurées avec les sondes organiques. Les constantes BET sont également sensibles à la polarité de la sonde. Elles sont plus élevées avec l'isopropanol qu'avec l'octane, mettant l'accent sur une meilleure affinité de la sonde polaire envers la surface que de la sonde apolaire. Ce résultat peut être expliqué par la structure de la diatomite composée de groupes silanols polaires.

Les indices d'irréversibilité, permettant de quantifier la part d'adsorption irréversible obtenue avec les sondes par CGI-CF à la température de l'analyse, sont également plus élevés avec l'isopropanol qu'avec l'octane. L'isopropanol interagit plus fortement avec les deux types de groupements silanols et siloxanes présents à la surface de la diatomite traitée à différentes températures de calcination.

Si l'on considère l'influence du traitement thermique sur I_{irr} , ce dernier augmente légèrement entre la diatomite brute et celle traitée à 400 °C, suite à la déshydroxylation avec élimination de molécules d'eau libre pendant le chauffage traduisant une plus grande affinité des sondes octane et isopropanol pour la surface de la diatomite D-400. Pour l'échantillon traité à 700 °C et au-delà de 700 °C, nous observons une diminution de I_{irr} qui va dans le sens de la diminution de la surface spécifique. Le gommage de la rugosité de la surface de la diatomite peut expliquer la diminution de I_{irr} à l'octane. D'autre part, la diminution de surface s'accompagne aussi d'une disparition de sites d'adsorption d'où la diminution de I_{irr} déterminé à l'isopropanol.

Les surfaces spécifiques corrigées en tenant compte de l'adsorption irréversible, mesurées avec les sondes organiques avant et après traitement thermique sont présentées dans le tableau 1. 24.

Tableau 1. 24 : Valeurs des surfaces spécifiques corrigées des échantillons de la diatomite après traitement thermique.

	a (m ² .g ⁻¹)		a _{corr} (m ² .g ⁻¹)	
	N ₂		C8 (70 °C)	IP (50 °C)
D	24,1		26,7	33,6
D-200	nd		29,0	34,7
D-400	19,7		28,7	35,5
D-700	14,0		12,2	11,9
D-900	6,0		6,8	5,9
D-1100	1,6		2,5	2,4

Les différences de surface avec celles déterminées à l'azote, sur la diatomite brute et traitée à 400 °C sont encore plus grandes après correction de l'adsorption irréversible. Ces différences avaient déjà été observées avec la diatomite traitée acide (Cf. paragraphe 1. 3. 2. 8. 2. 1). En effet, celles-ci sont déterminées sur des solides non poreux, ce qui n'est pas le cas de la diatomite brute ou traitée à des températures inférieures à 700 °C. L'aire moléculaire peut se retrouver sur-estimée ainsi que les valeurs de la surface spécifique.

Au-delà de 700 °C, la surface de la diatomite tend à devenir plane, les aires moléculaires se rapprochent des aires moléculaires calculées sur des surfaces planes. Les surfaces déterminées avec les sondes organiques sont alors du même ordre de grandeur que celles déterminées à l'azote.

1. 3. 3. 7. 2. 2. Etude de l'hétérogénéité de surface de la diatomite traitée thermique

1. 3. 3. 7. 2. 2. 1. Fonctions de distribution

La Figure 1. 48 représente les fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption de l'octane à la surface de la diatomite, avant et après traitement thermique. Cette sonde est sensible aux changements éventuels de la morphologie de la surface.

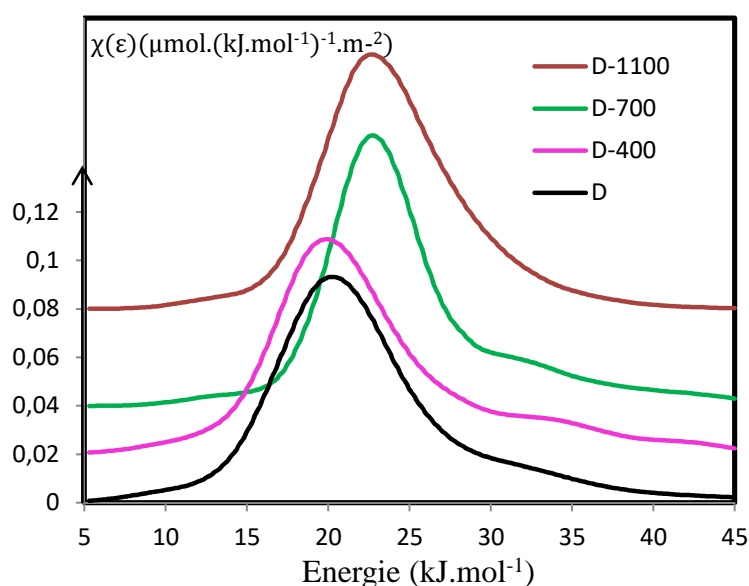


Figure 1. 48 : Fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption à l'octane de la diatomite brute et traitée thermiquement à différentes températures : D, D-400, D-700, mesurées à 70 °C et D-1100 mesurée à 30°C.

On observe avant traitement une fonction quasi monomodale avec un maximum à 19,5 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ avec un léger épaulement vers les sites de haute énergie qui se transforme en un pic quasi symétrique centré sur 22 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ lorsque la température de calcination augmente. Ceci témoigne d'un changement de morphologie de la surface à partir de 700 °C qui semble correspondre à la

disparition des carbonates ou l'apparition d'oxydes de fer, de magnésium et de calcium comme le montre la DRX.

Les échantillons D, D-400 et D-700 très interactifs présentant une surface spécifique relativement élevée ont été analysés à 70 °C, température respectant le principe de Conder d'une part et conduisant à des temps d'analyse acceptables (de l'ordre de 9 h). Quant à l'échantillon D-1100 présentant peu de surface spécifique, il a dû être analysé à une température inférieure soit 30 °C. Au préalable, il a été vérifié que la température d'analyse influait peu sur la FDRJ.

La Figure 1. 49 représente les fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption de l'isopropanol à la surface de la diatomite, avant et après traitement, cette sonde étant sensible à la fonctionnalité de surface contrairement à l'octane.

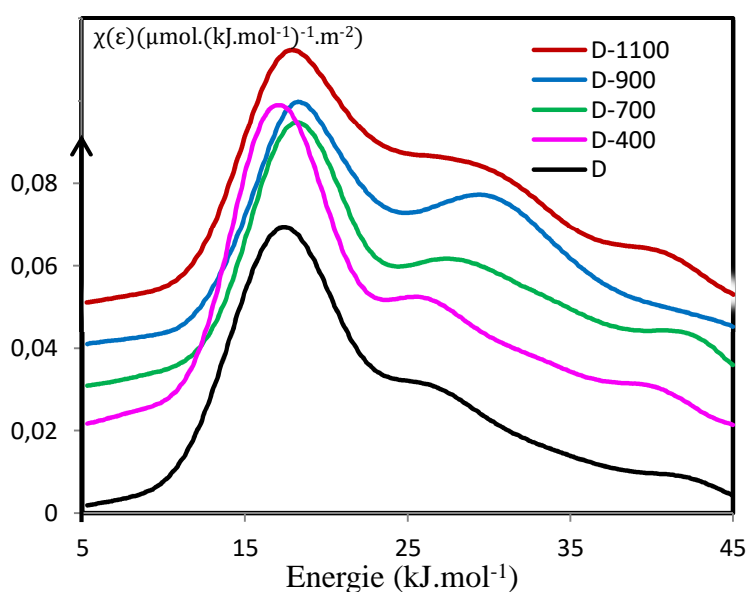


Figure 1. 49 : Fonctions de distribution en énergie des sites d'adsorption à l'isopropanol de la diatomite brute et traitée thermiquement à différentes températures, mesurées à 50 °C.

Les fonctions de distribution déterminées avec la sonde isopropanol, mesurées à 50 °C, varient de façon très importante en fonction de la température du traitement thermique subi par la diatomite. Jusqu'à 700 °C, les FDRJ sont monomodales avec un pic principal centré sur 18-19 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et un épaulement vers les sites de haute énergie. La FDRJ devient clairement bimodale avec un deuxième pic centré

à 30 kJ.mol^{-1} après traitement mené à $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Ce type de FDRJ bimodale a déjà été observé dans le cas de silices amorphes [116], structure vers laquelle évolue la diatomite après élimination des carbonates. Dans le cas des silices, le premier pic est attribué aux fonctions siloxanes et le second aux silanols. On peut penser que ces deux types de fonctions sont à l'origine des deux pics dans la FDRJ du D-900.

Enfin, le traitement à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, tend à faire disparaître le deuxième pic. La transformation du quartz en wolastinite et/ou cristobalite s'accompagne d'une modification notable de la FDRJ.

Pour rendre compte de l'évolution de l'hétérogénéité de surface en fonction du traitement thermique, les indices d'hétérogénéité ont été calculés.

1. 3. 3. 7. 2. 2. 2. Calcul des indices d'hétérogénéité de la diatomite traitée thermiquement

Le tableau 1. 25 présente les indices d'hétérogénéité obtenus après calcination.

Tableau 1. 25 : Valeurs des indices d'hétérogénéité de la diatomite brute et traitée thermiquement à différentes température.

	$I_{h\acute{e}te}$	
	C8	IP
D	$28,2 \pm 0,1$	$47,7 \pm 0,1$
D-400	$23,9 \pm 0,5$	$42,8 \pm 2,1$
D-700	$16,3 \pm 1,7$	$47,2 \pm 2,7$
D-900	$7,2 \pm 0,1$	$50,8 \pm 1,6$
D-1100	$19,8 \pm 4,2$	$51,7 \pm 3,2$

De manière générale, les indices d'hétérogénéité sont plus élevés avec la sonde isopropanol qu'avec la sonde octane. Autrement dit l'hétérogénéité chimique due notamment aux fonctions silanols ou siloxanes est plus grande que l'hétérogénéité due à la morphologie.

L'indice d'hétérogénéité à l'octane diminue à partir du traitement à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à $900 \text{ }^\circ\text{C}$, ensuite il augmente à la température de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le traitement thermique a pour effet de faire grossir la taille des particules de la diatomite (Cf paragraphe 1. 3. 3. 2) par un phénomène assimilable à du frittage, conduisant à la disparition de la porosité ou rugosité de surface responsables de l'hétérogénéité détectée par l'octane.

L'augmentation de l'indice I_{hete} à la température de 1100 °C peut être justifiée par l'augmentation de la surface accessible à la sonde octane du fait de l'apparition de la nouvelle phase wolastinite et/ou cristobalite.

Avec la sonde isopropanol, l'indice I_{hete} augmente sensiblement jusqu'à 1100 °C, il semble sensible au changement de structure vers la phase wolastinite et/ou cristobalite.

En résumé, la diatomite soumise à un traitement thermique présente des modifications texturale et structurale très importantes à de hautes températures, au-delà de 600 °C. On assiste dans un premier temps, à une perte de masse provoquée par l'élimination des différentes molécules d'eau puis à de hautes températures, à l'élimination des carbonates et à un réarrangement de la structure et une densification du matériau due à la coalescence des particules provoquant une chute significative de la surface spécifique. La CGI-DI et la CGI-CF nous ont permis de sonder la surface de la diatomite traitée thermiquement. Le premier mode permet d'examiner les sites les plus énergétiques de la surface. Ceux-ci montrent leur sensibilité à l'effet de la température à travers la forte diminution du γ_s^d . La morphologie de surface est également sensible à l'effet de température, contrairement à la chimie de surface qui, elle, reste préservée. Les surfaces spécifiques, déterminées par CGI-CF évoluent dans le même sens que celles déterminées par adsorption d'azote tout en étant supérieures. Une des raisons est l'approximation dans le calcul des aires moléculaires des sondes organiques établies à partir d'isothermes d'adsorption sur des solides en général de surface plane. Les surfaces spécifiques quasi identiques au delà de 700 °C, quelque soit la nature de la sonde, tendent à prouver que c'est le positionnement des sondes organiques à la surface du solide qui serait à l'origine des différences observées pour les autres échantillons. Quant aux FDRJ, elles sont clairement sensibles à la formation de nouvelles phases sous l'effet de la température.

Après avoir étudié l'influence des traitements chimique et thermique sur les différentes caractéristiques de la diatomite, nous aborderons dans le paragraphe suivant l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites à base de diatomite D-0,5M et de TiO_2 utilisé au titre d'un catalyseur. Notre choix s'est porté sur la diatomite traitée à l'acide nitrique 0,5 M car le support d'un catalyseur doit avoir une grande surface spécifique pour favoriser l'adsorption, et une bonne résistance à la température [117]. D'autre part, l'intérêt du traitement acide est l'élimination des carbonates qui, lors de la photocatalyse, peuvent piéger les radicaux hydroxyles et former des radicaux carbonates moins réactifs que les radicaux hydroxyles.

1. 3. 4. Caractérisation de matériaux composites obtenus par procédé sol-gel

Dans cette partie, nous présentons les résultats issus de la caractérisation des matériaux composites diatomite/TiO₂ obtenus par le procédé sol-gel. Les différents échantillons préparés sont désignés par DA-XTiO₂-SG, la lettre DA désigne la diatomite ayant subi au préalable une attaque acide avec HNO₃ à 0,5 M, X exprime la fraction massique de TiO₂ utilisée, X= 3, 10, 20 ou 50% et SG pour sol-gel.

1. 3. 4. 1. Détermination de la composition chimique

La quantification par spectrométrie de fluorescence X du TiO₂ dans les composites permet de comparer les proportions massiques théoriques et expérimentales (Tableau 1. 26).

Tableau 1. 26 : Quantification du TiO₂ par spectrométrie de fluorescence X

composites	% massique théorique TiO ₂	Composition Chimique	
		SiO ₂ (% massique)	TiO ₂ (% massique)
DA	0	96,4 ± 0,9	0,16±0,03
DA-10TiO ₂ -SG	10	87,23 ± 0,40	9,63±0,37
DA-20TiO ₂ -SG	20	81,13 ± 3,84	16,22 ± 3,83
DA-50TiO ₂ -SG	50	49,99 ± 1,45	48,46 ± 1,54

Les pourcentages théoriques et expérimentaux de TiO₂ déterminés par fluorescence X sont proches à l'exception de ceux du composite à 20% en TiO₂. Ceci confirme que les mélanges DA-10TiO₂-SG et DA-50TiO₂-SG sont homogènes comme indiqué par un écart-type faible. Le DA-20TiO₂-SG semble moins homogène que les deux autres, confirmé par un écart-type plus élevé.

1. 3. 4. 2. La diffraction des rayons X

La figure 1. 50 regroupe les diffractogrammes de rayons X de la diatomite enrobée avec différents pourcentages massiques de TiO₂.

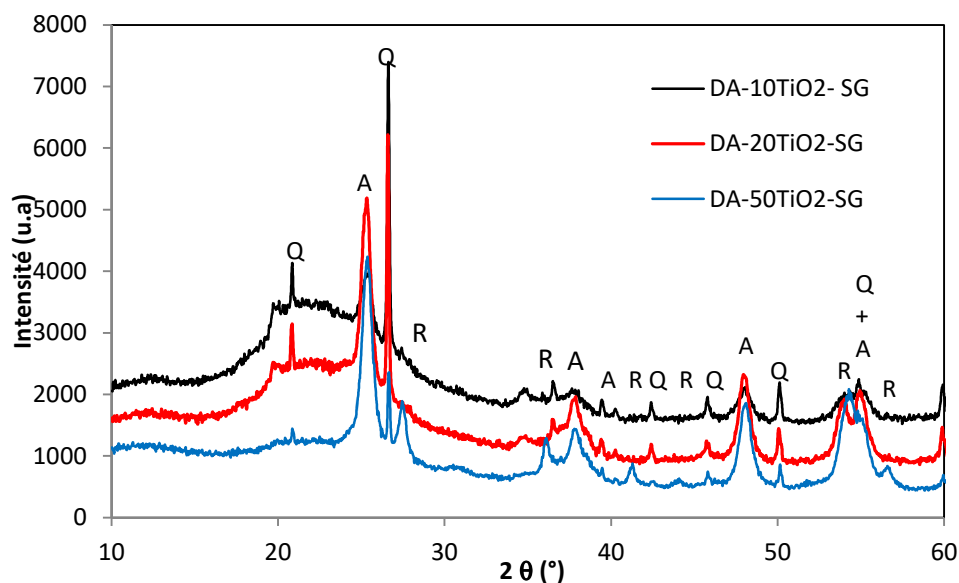


Figure 1. 50 : Diffractogrammes de rayons X de la diatomite enrobée avec 10% et 20% et 50% de TiO_2 par procédé sol-gel (Q= quartz, A= anatase, R = rutile).

La figure 1. 50 montre la présence des raies caractéristiques de la diatomite et de la phase cristalline anatase de TiO_2 dans les trois solides, excepté dans le DA-50 TiO_2 -SG qui possède des raies en plus, caractéristiques de la forme rutile (raie à $27,37^\circ$). Lorsque la proportion de TiO_2 augmente, le halo entre 16 et 30° (2θ) dû à la silice amorphe et les raies du quartz, caractéristiques de la diatomite, diminuent au profit de l'augmentation des raies caractéristiques des phases anatase et/ou rutile du TiO_2 .

Après l'étude de la composition chimique de la diatomite, il est intéressant d'observer la qualité du dépôt de TiO_2 à la surface des particules et son influence sur la taille des particules.

1. 3. 4. 3. Morphologie et microstructure

Les différents échantillons ont été analysés par MEB, afin de déterminer la qualité de l'enrobage. La figure 1. 51 montre des micrographies MEB pour différents pourcentages massiques en TiO_2 .

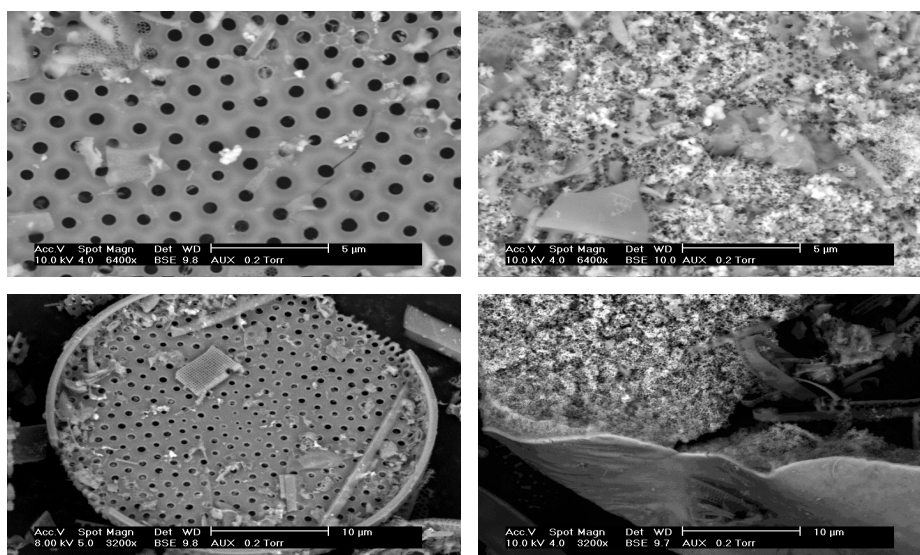
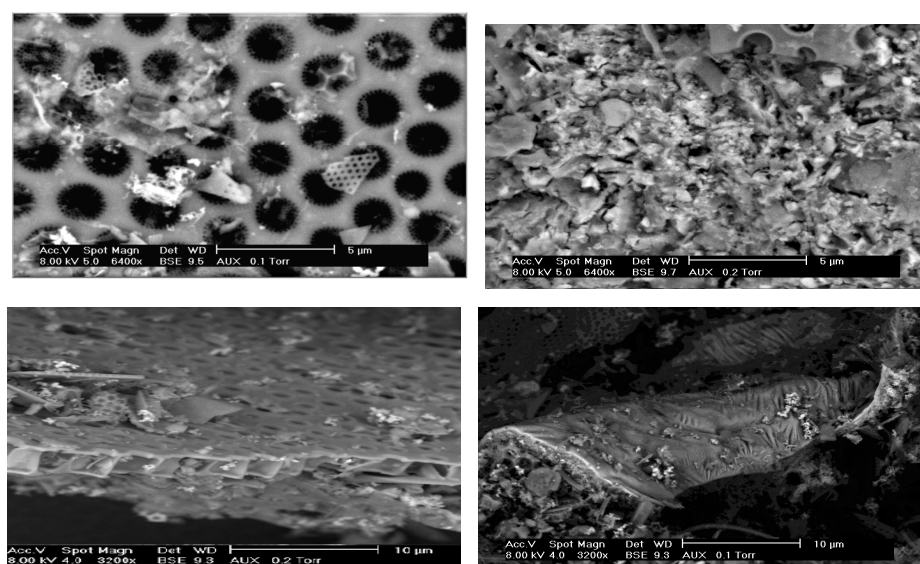
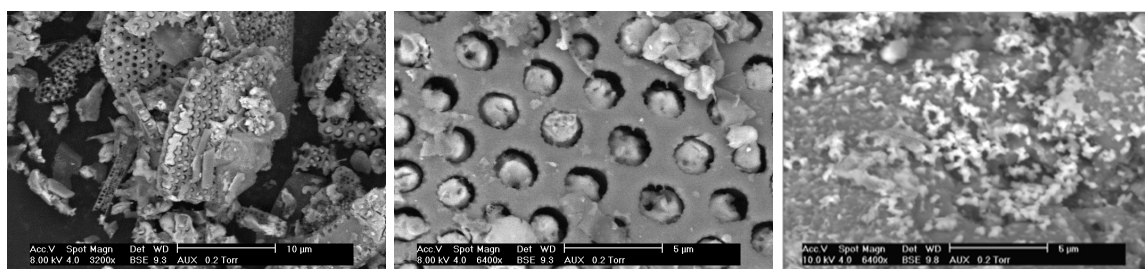
DA-10TiO₂-SGDA-20TiO₂-SGDA-50TiO₂-SG

Figure 1. 51 : Micrographies MEB de matériaux obtenus par procédé sol-gel à différents taux de TiO₂.

Nous constatons que la répartition du TiO₂ n'est pas homogène à la surface des particules de diatomites. Le TiO₂ se trouve sous différentes formes, sous forme de particules dispersée et/ou d'agglomérats répartis sur des particules de la diatomite ou même de dépôt sous forme de couche. Pour le composite DA-50TiO₂-SG on voit nettement la pénétration du TiO₂ dans les pores de la diatomite.

1. 3. 4. 4. Mesure de la distribution de taille

Les valeurs des diamètres caractéristiques obtenues par granulométrie Laser en voie liquide avec le dispersant l'eau, sont regroupées dans le tableau 1. 27.

Tableau 1. 27 : Valeurs des diamètres caractéristiques (µm) de la diatomite brute et de la diatomite traitée à différents pourcentages massiques de TiO₂ obtenues par granulométrie Laser en voie humide.

	d_{10}	d_{50}	d_{90}	$d_{4/3}$	$d_{3/2}$	Span
DA	2,32	22,1	78,35	32,25	6,28	3,44
DA-3TiO ₂ -SG	8,06 ± 0,44	32,02 ± 2,75	205 ± 96	73 ± 23	16,73 ± 1,10	6,14 ± 2,09
DA-10TiO ₂ -SG	7,26 ± 0,07	37,13 ± 0,51	418,52 ± 0,13	123 ± 0,06	15,77 ± 0,14	11,07 ± 0,15
DA-20TiO ₂ -SG	6,98 ± 0,15	36,15 ± 2,63	432 ± 2	124 ± 8	15,74 ± 0,55	11,78 ± 0,81
DA-50TiO ₂ -SG	6,39 ± 0,06	34,78 ± 1,33	366 ± 13	110 ± 0,17	13,45 ± 0,21	10,34 ± 0,78

Nous observons une augmentation des différents diamètres dès l'ajout de 3% de TiO₂, mais ils ne varient pas en fonction de la quantité de TiO₂. Les valeurs de Span plus élevées et le grand écart entre les valeurs de d_{43} et le d_{32} témoignent de l'étalement de la distribution granulométrique, comparées au Span plus faible obtenu pour la diatomite non enrobée en relation avec une distribution plus étroite.

La figure 1. 52 représente les distributions granulométriques (en volume à gauche et en nombre à droite) en voie humide des composites diatomite/TiO₂ avec différentes proportions massiques de TiO₂. Initialement, la distribution granulométrique de la diatomite est monomodale, avec une population très fine, constituée de particules dont les diamètres sont inférieurs à 1 µm. En présence de TiO₂, apparaît une nouvelle population constituée de particules dont les diamètres

sont compris entre 130 et 600 μm . Le pourcentage en volume de cette population augmente avec l'augmentation de la quantité de TiO_2 . Le pourcentage en volume étant fortement influencé par les grosses particules, la voie sol-gel semble générer de grosses particules.

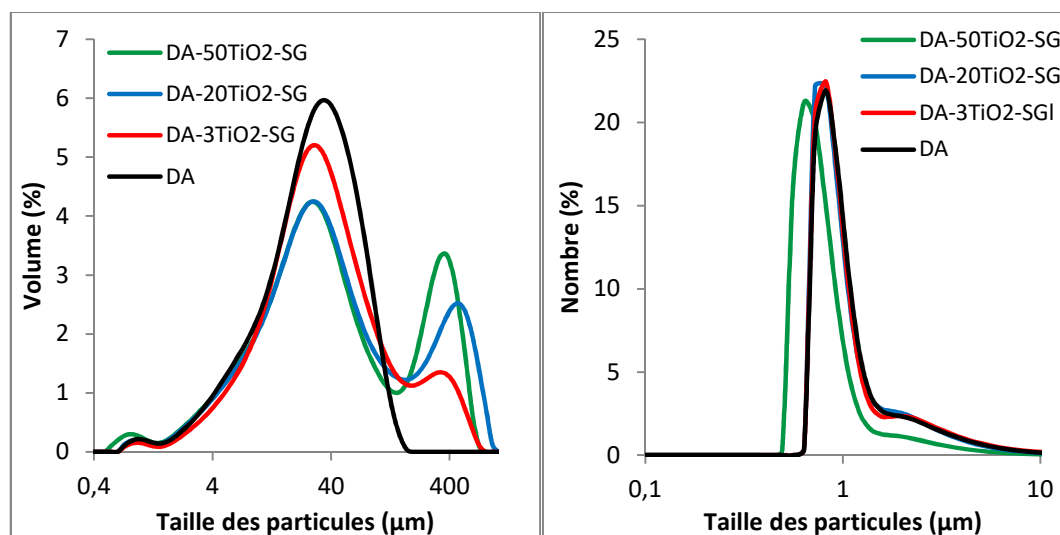


Figure 1. 52 : Distributions granulométriques en volume et en nombre des composites préparés par procédé sol-gel avec différents pourcentages massiques de TiO_2 , obtenues par granulométrie Laser en voie humide.

Quant à la distribution de taille en nombre, pour D-50 TiO_2 -SG elle est décalée vers les plus petites tailles par rapport à celle de la diatomite seule et même à celle de la D-20 TiO_2 -SG. Ceci s'explique par la présence de fines particules de taille inférieure à 1 μm dans le composite D-50 TiO_2 -SG. Simultanément à la formation de grosses particules (jusqu'à 600 μm), des plus petites (< 1 μm) semblent également apparaître.

1. 3. 4. 5. Mesure de la surface spécifique (BET)

L'isotherme d'adsorption a été déterminée pour le composite contenant 20% en masse de TiO_2 . L'allure de l'isotherme d'adsorption-désorption de l'échantillon étudié, est illustrée sur la figure 1. 53.

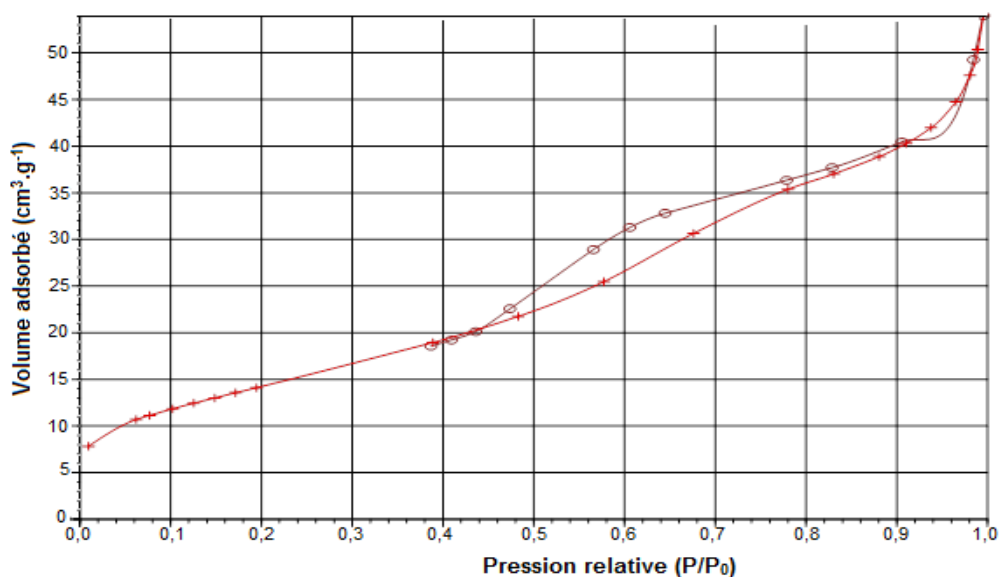


Figure 1. 53 : Isotherme d'adsorption désorption d'azote sur le composite à 20% en masse de TiO₂.

L'isotherme observée pour cet échantillon est de type IV selon la classification IUPAC, caractérisée par un palier de saturation. Elle est caractéristique des solides mésoporeux. Pour ce type de structure, l'analyse par le modèle BJH nous a permis de déterminer une distribution de taille de pores étroite, autour d'une valeur d'environ 2,5-3 nm. Cette structure mesoporeuse est due à la structure du TiO₂ formé par voie sol-gel. En effet, celle-ci a pu être mise en évidence lors de travaux antérieurs (figure 1. 54) [96].

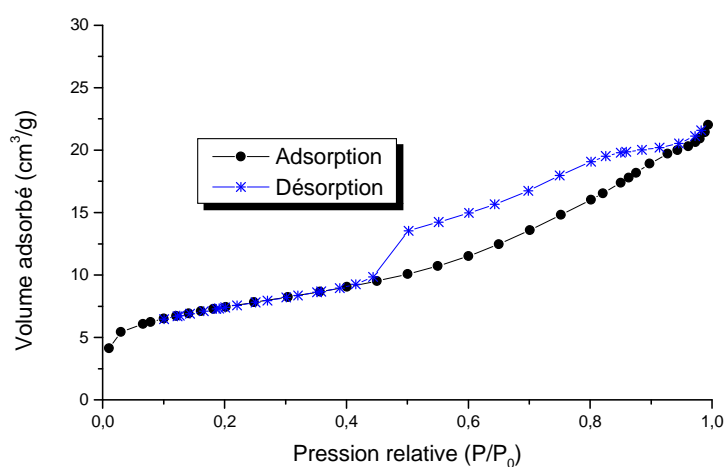


Figure 1. 54 : Isotherme d'adsorption désorption d'azote sur le TiO₂ à 550 °C durant 3 h [96].

On a pu montrer par ailleurs que la diatomite ayant subi seulement les traitements acide et thermique (figure 1. 55) présente encore une isotherme de type II comme la diatomite initiale.

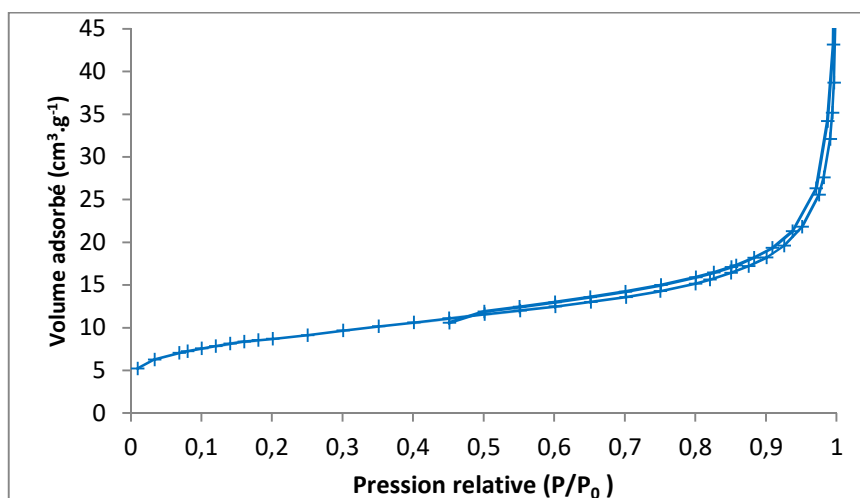


Figure 1. 55 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la diatomite DA traitée à 500 °C durant 2 h.

Les valeurs de la surface spécifique, déterminées à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K, sont rassemblées dans le tableau 1. 28.

Tableau 1. 28 : Valeurs des surfaces spécifiques (a_{N_2}) et constantes BET (C_{BET}) d'échantillons de la diatomite enrobé avec TiO_2 par procédé sol-gel, à différents pourcentages massiques de TiO_2 .

Echantillons	$a_{N_2} (m^2.g^{-1}) \pm 1$	C_{BET}	$a_{théo} (m^2.g^{-1})$
DA	30	350,4	30
DA-10TiO ₂ -SG	33	302	28
DA-20TiO ₂	49	118	26
DA-50TiO ₂	48	142	20
TiO ₂ -SG	8	86	8

La surface spécifique mesurée par manométrie d'adsorption gazeuse avec le diazote augmente avec la proportion massique du TiO_2 pour atteindre la valeur de $49 m^2.g^{-1}$ avec 20% en masse de TiO_2 . Mais au-delà de ce pourcentage massique, la surface BET reste presque constante.

Le TiO_2 synthétisé par voie sol-gel possède une surface spécifique très faible ($8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) par rapport à celle de la diatomite de $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Si l'on compare l'évolution de la valeur expérimentale a_{N_2} et de la valeur théorique $a_{théo}$ il n'y a pas de corrélation entre la valeur expérimentale a_{N_2} et la proportion massique de TiO_2 (figure 1. 56).

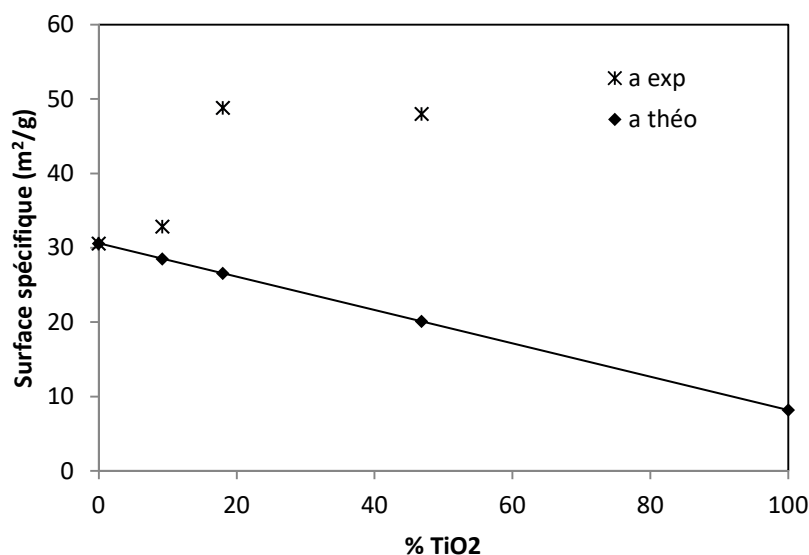


Figure 1. 56 : Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales (a_{N_2}) et théorique ($a_{théo}$) des particules de composites diatomite/ TiO_2 avec différentes proportions massiques de TiO_2 .

1. 3. 4. 6. Mesure de masse volumique

Au fur et à mesure que le pourcentage massique en TiO_2 augmente, la masse volumique augmente (Tableau 1. 29).

Tableau 1. 29 : Valeurs de la masse volumique des composites à différentes proportions massiques de TiO_2

Echantillons	$\rho \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}) \pm 0,01$
DA	2,18
DA-3 TiO_2 -SG	2,35
DA10 TiO_2 -SG	2,45
DA-20 TiO_2 -SG	2,57
DA-50 TiO_2 -SG	2,94

L'augmentation de la masse volumique indique une densification du matériau. Celle-ci peut résulter du remplissage des pores de la diatomite par le TiO_2 comme cela apparaît dans les photos MEB.

Nous allons étudier maintenant les propriétés superficielles des composites à l'aide de la CGI-DI et CGI-CF, pour progresser dans l'interprétation en croisant les résultats des différentes techniques.

1. 3. 4. 7. Mise en œuvre de la chromatographie gazeuse inverse

1. 3. 4. 7. 1. CGI à dilution infinie

Le tableau 1. 30 regroupe les valeurs des composantes dispersives γ_s^d de composites obtenus par procédé sol-gel avec différentes proportions massiques en TiO_2 , ainsi que celles de leurs indices de nanomorphologie $I_M(\chi_t)$ et de leurs paramètres d'interaction spécifique I_{sp} .

Tableau 1. 30 : Valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d), de l'indice de morphologie ($I_M(\chi_t)$) et de la composante spécifique de l'énergie de surface (I_{sp}) obtenues par CGI-DI à 100°C, sur les composites préparés par procédé sol-gel.

	γ_s^d (mJ/m ²)	$I_M(\chi_t)$			I_{sp} (kJ/mole)	
		C5,C6,C7	Cy7	2,5-DMH	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃
DA	161 ± 4	0,16 ± 0,01	0,47 ± 0,03	15,47 ± 0,19	13,23 ± 0,18	
DA-3TiO ₂ -SG	150 ± 2	0,29 ± 0,03	0,69 ± 0,05	14,53 ± 0,21	12,78 ± 0,15	
DA10TiO ₂ -SG	149 ± 1	0,38 ± 0,01	0,83 ± 0,04	15,83 ± 0,47	14,16 ± 0,29	
DA-20TiO ₂ -SG	147 ± 8	0,42 ± 0,08	0,87 ± 0,13	16,58 ± 0,04	13,63 ± 0,99	
DA-50TiO ₂ -SG	142 ± 1	0,52 ± 0,05	1,12 ± 0,06	16,58 ± 0,07	15,71 ± 0,22	

Nous constatons une diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d . Cette diminution met en évidence la disparition de sites de haute énergie présentant de l'affinité pour les sondes alcanes, probablement du fait de leur recouvrement par le TiO_2 .

L'augmentation de l'indice de morphologie avec l'augmentation du pourcentage de TiO_2 témoigne de la disparition du phénomène d'exclusion de taille des deux

sondes ramifiée et cyclique. Pour les deux types de sondes, les indices de morphologies évoluent dans le sens d'un lissage de la surface, les valeurs de $I_M(\chi_t)$ obtenues tendent vers 1.

En prenant en compte l'erreur sur la mesure, les valeurs de la composante spécifique de l'énergie de surface I_{sp} restent inchangées quelque soit le pourcentage de TiO₂.

Les sondes basiques et amphotères n'ont pas été analysées. En effet, quelle que soit la sonde basique ou amphotère utilisée (1,4-dioxane, tétrahydrofurane ou acétonitrile), aucun pic témoignant de l'éluion de la sonde n'est détecté, même après plusieurs heures d'analyse. Ceci témoigne d'un fort caractère acide de la surface entraînant la rétention des sondes basiques ou amphotères à la surface des solides.

1. 3. 4. 7. 1. 2. CGI à concentration finie

1. 3. 4. 7. 1. 2. 1. Evolution de la surface spécifique

Les valeurs des surfaces spécifiques, des constantes BET et des indices d'irréversibilité des échantillons matériaux composites, ont été déterminées par CGI-CF (Tableau 1. 31).

Tableau 1. 31 : Valeurs des surfaces spécifiques (a_{C8} et a_{IP}), constantes BET (C_{BET}) et indices d'irréversibilité des composites préparés par procédé sol gel, obtenues par CGI-CF avec les sondes octane et isopropanol.

	C8 (70 °C)			IP (50 °C)		
	a_{C8} (m ² ,g ⁻¹)	C_{BET}	I_{irr} (%)	a_{IP} (m ² ,g ⁻¹)	C_{BET}	I_{irr} (%)
DA	30,9 ± 0,1	8	1,9 ± 0,2	34,5 ± 0,3	13,4	19,8 ± 1,5
DA-10TiO ₂ -SG	56,4 ± 0,3	7,8	1,4 ± 0,3	36,5 ± 0,8	10,1	37,5 ± 0,3
DA-20TiO ₂ -SG	54,3 ± 0,6	8,1	2 ± 0,3	43,8 ± 0,5	8,8	41,8 ± 0,1
DA-50TiO ₂ -SG	nd	nd	Nd	43,2 ± 3	9,3	56,1 ± 1,3

Si l'on compare les surfaces spécifiques en fonction de la nature de la sonde, une nouvelle fois, on constate des différences que l'on peut attribuer à l'estimation des aires moléculaires des sondes organiques (cf. paragraphes 1. 3. 2. 8. 2. 1 et 1. 3. 3. 7. 2. 1). D'autre part, l'indice d'irréversibilité plus élevé obtenu avec l'isopropanol, indique une part importante (entre 20 et 56%) d'adsorption irréversible de l'isopropanol sur les composites. Celle-ci explique les surfaces spécifiques plus faibles observées avec l'isopropanol. En effet, la quantité de sonde adsorbée irréversiblement n'entre pas en compte dans le calcul de la surface. Malgré les différences de surface spécifique en fonction de la nature de la sonde, si l'on examine son évolution en fonction de pourcentage de TiO_2 , quelque soit la sonde utilisée, elle évolue de façon similaire, elle augmente globalement en présence de TiO_2 tout comme avec l'azote.

1. 3. 4. 7. 1. 2. Etude de l'hétérogénéité de surface des matériaux composites

1. 3. 4. 7. 1. 2. 1. Fonctions de distribution

L'hétérogénéité de la surface des matériaux composites a été examinée avec les deux sondes, le n-octane et l'isopropanol.

La figure 1. 57 représente les FDRJ obtenues à l'octane, de la diatomite enrobée avec différents pourcentages en masse de TiO_2 par procédé sol-gel.

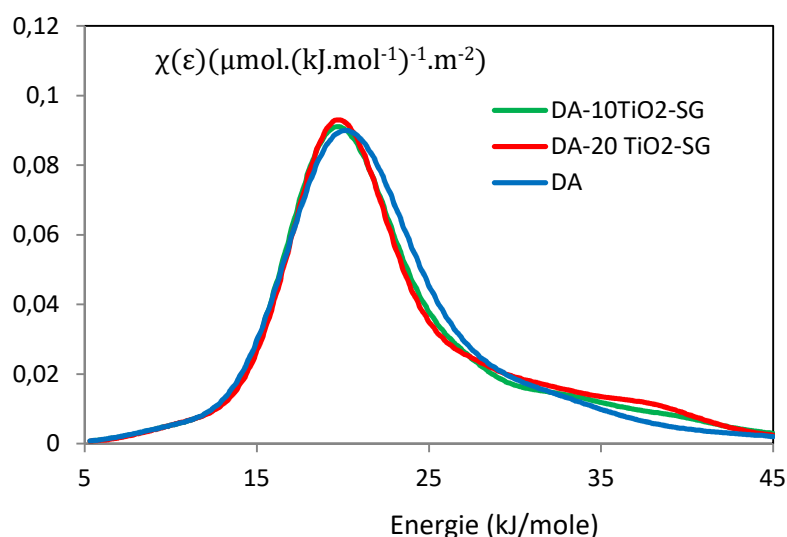


Figure 1. 57 : Les fonctions de distribution en énergies des sites d'adsorption à l'octane de la diatomite enrobée à différents pourcentages en masse de TiO_2 , mesurées à 70 °C.

Les fonctions de distribution sont quasi superposables. La présence de TiO_2 ne semble pas influencer la morphologie de surface de la diatomite, à l'échelle de l'octane à ces quantités là, 10 et 20%.

La figure 1. 58 représente les FDRJ de l'isopropanol pour les composites préparés par procédé sol-gel.

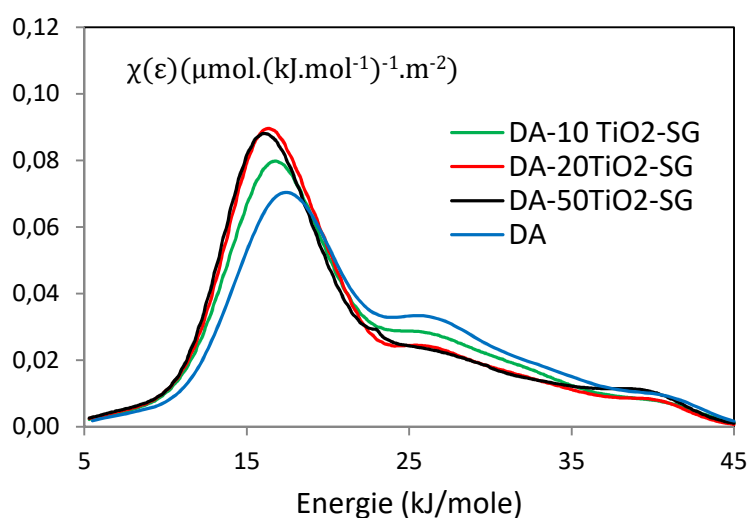


Figure 1. 58 : Les fonctions de distribution en énergies des sites d'adsorption à l'isopropanol de la diatomite avant et après enrobage avec différents pourcentages massique en TiO_2 , mesurées à 50 °C.

Sur le tracé des FDRJ de l'isopropanol, nous observons facilement une augmentation du nombre de sites de basse énergie centrés sur 15 kJ.mol^{-1} , avec un décalage de ce maximum vers les basses énergies. Ce pic est généralement attribué aux sites siloxanes Si-O-Si, on peut raisonnablement penser que dans le cas des composites, il comprend également les sites Si-O-Ti qui expliquerait son augmentation et son décalage. De plus les sites de haute énergie centrés sur 26 kJ.mol^{-1} attribués aux groupements silanols s'estompent. Cela peut signifier que le TiO_2 se fixe en partie sur les silanols.

1. 3. 4. 7. 1. 2. 2. Calcul de l'indice d'hétérogénéité de la diatomite avant et après enrobage

Les valeurs des indices d'hétérogénéité, I_{hete} , à l'octane et à l'isopropanol sont regroupées dans le tableau 1. 32.

Tableau 1. 32 : Valeurs des indices d'hétérogénéité de la diatomite avant après enrobage avec différents pourcentage en masse de TiO₂.

	$I_{hete}(\%)$	
	C8	IP
DA	25,8±1,0	46,3± 0,1
DA10TiO2-SG	23 ±1	33 ± 2
DA-20TiO2-SG	22±1	30 ± 1
DA-50TiO2-SG	nd	33 ± 1

Les indices d'hétérogénéités $I_{hete}(\%)$ sont en accord avec les observations précédentes. Nous constatons globalement une diminution des valeurs de I_{hete} mesurées avec l'isopropanol lorsque le pourcentage en TiO₂ augmente. Cette diminution s'explique une fois encore par la disparition des sites de haute énergie masqués par le TiO₂.

Si nous considérons les I_{hete} obtenus avec l'octane, ceux-ci ne varient pas en fonction de la quantité de TiO₂. La présence de TiO₂ n'entraîne pas de modification en terme de morphologie de surface à des pourcentages ≤ 20%. Par manque de temps, nous n'avons pas examiné la FDRJ du composite à 50% de TiO₂.

Après avoir présenté les résultats issus de la caractérisation des matériaux composites diatomite/TiO₂ obtenus par le procédé sol-gel, nous aborderons dans le paragraphe suivant l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites diatomite/TiO₂ obtenus par enrobage à sec par co-broyage.

1. 3. 5. Elaboration et Caractérisation de matériaux composites obtenus par co-broyage

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus lors de la préparation des matériaux composites diatomite/TiO₂ par enrobage à sec en utilisant un procédé par co-broyage. La diatomite utilisée (notée DA) a subi au préalable une attaque acide avec HNO₃ à 0,5 M. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'effet des paramètres du procédé sur les matériaux broyés séparément, puis nous avons réalisé le co-broyage de la diatomite et du TiO₂. Nous avons suivi pour cela l'évolution de la taille, de la morphologie et de la microstructure des particules et également caractérisé la variation des propriétés de surface des matériaux. Les premières expériences ont consisté à étudier l'effet du temps de broyage avec une amplitude de broyage fixée, supérieure à 1. Les écarts-types donnés lors des différentes caractérisations ont été calculés à partir de mesures sur plusieurs échantillons et prennent donc en compte l'hétérogénéité du matériau.

1. 3. 5. 1. L'effet du temps de séjour lors du broyage de la diatomite seule

1. 3. 5. 1. 1. Morphologie et microstructure

La figure 1. 59 compare des micrographies obtenues par MEB avant et après différents temps de broyage. Les particules montrent une large distribution de formes incluant des formes pennées et centrées. Les tailles semblent aussi très variables puisqu'on remarque la présence de très fines particules ainsi que de grosses particules. A 15 min de traitement dans la pulvérisette, la diatomite n'est pas fortement affectée par le traitement mécanique, et la forme des particules reste inchangée, celles-ci étant déjà altérées du fait du broyage dans le broyeur à boulets précédent celui dans la pulvérisette.

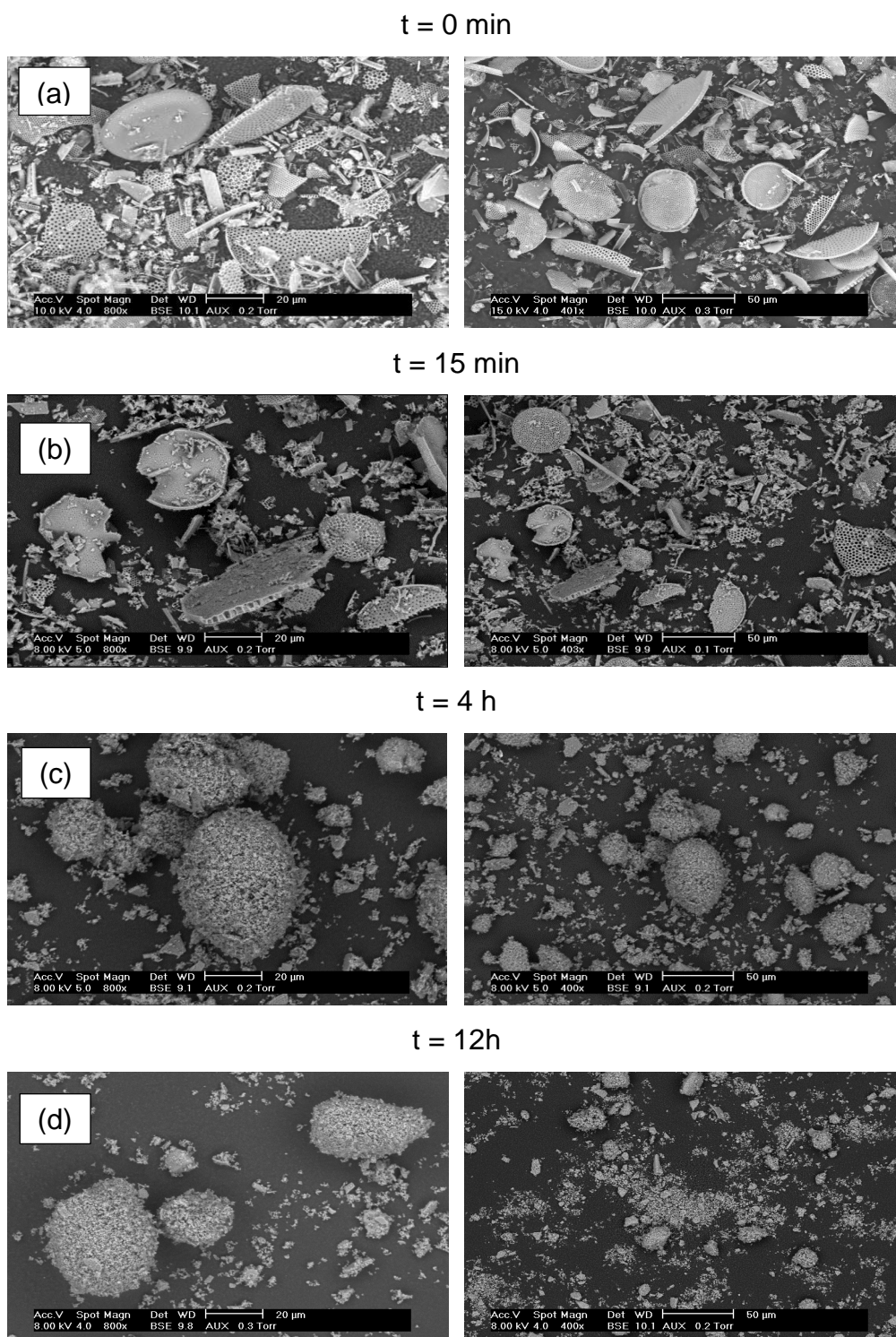


Figure 1. 59 : Micrographies MEB de la diatomite traitée à différents temps dans la pulvérisette 0 à une amplitude de vibration supérieure à 1.

En augmentant le temps de séjour dans la pulvérisette, le nombre de particules fines devient significatif. Les photos MEB présentées dans les figures 1. 59 (c) et

1. 59 (d) révèlent la formation d'agglomérats à partir des fines particules formées au cours du broyage.

1. 3. 5. 1. 2. Mesure de la distribution de taille

Afin de supporter les résultats obtenus par MEB, nous avons suivi l'évolution de la distribution de taille de la diatomite (DA) en fonction du temps de broyage, en voie sèche, dans la pulvérisette 0 (Tableau 1. 33). Deux pressions de dispersion, 0,5 et 3,5 bars ont également été testées.

Tableau 1. 33 : Valeurs des diamètres caractéristiques de la diatomite non broyée et broyée dans la pulvérisette 0 avec une amplitude > 1, et différents temps de broyage, mesurées par granulométrie Laser en voie sèche.

	Temps de broyage	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)	d ₄₃ (μm)	d ₃₂ (μm)	Span
DA pression granulomètre 0,5 bar	0 min	3,37	17,63	53,03	34,45	5,91	2,82
	2 min	3,27	16,93	49,36	29,6	5,77	2,71
	5 min	3,00	15,66	44,8	22,33	5,39	2,67
	10 min	2,59	13,82	48,75	20,68	4,77	2,87
	30 min	1,26	8,50	33,63	13,65	2,89	3,8
	4 h	1,26	10,95	39,16	18,93	2,99	3,47
	12 h	1,56	13,45	36,45	19,8	3,47	2,58
DA pression granulomètre 3,5 bars	0 min	2,38	11,20	39,95	17,60	4,68	3,35
	2 min	2,33	12,45	40,75	17,65	4,7	3,08
	5 min	2,10	11,05	37,95	16,10	4,35	3,24
	10 min	1,82	8,51	31,15	12,75	3,83	3,47
	15 min	1,49	7,00	32,85	12,15	3,35	4,48
	20 min	1,29	5,63	24,55	9,94	2,81	4,13
	30 min	0,88	4,97	22,6	8,98	2,05	4,36
	4 h	0,72	3,99	41,45	12,1	1,87	10,22
12 h	0,63	3,82	30,2	10,05	1,65	7,79	

A une pression de dispersion de 0,5 bar, on observe une réduction de la taille des particules jusqu'à 4 h de temps de broyage. Au delà de 4 h, les résultats affichent une tendance à l'agglomération de particules non compactes. Une augmentation de la pression, 3,5 bars, mise en jeu dans le granulomètre Laser, conduit à la dispersion de ces agglomérats. La taille des particules à 12 h devient plus faible que celle observée à 4 h de broyage. En conclusion, le broyage conduit bien à une réduction de taille des particules jusqu'à 4 h de broyage, au-delà il y a formation d'agglomérats.

Certaines distributions, sélectionnées pour leur intérêt pour expliquer les phénomènes mis en jeu, sont rassemblées sur les figures 1. 60, 1. 61 et 1. 62

La figure 1. 60 regroupe les évolutions des distributions granulométriques obtenues par granulométrie Laser en voie sèche (pression de dispersion 3,5 bars) de la diatomite DA pour des temps de broyage de 10, 15 et 20 min dans la pulvérisette.

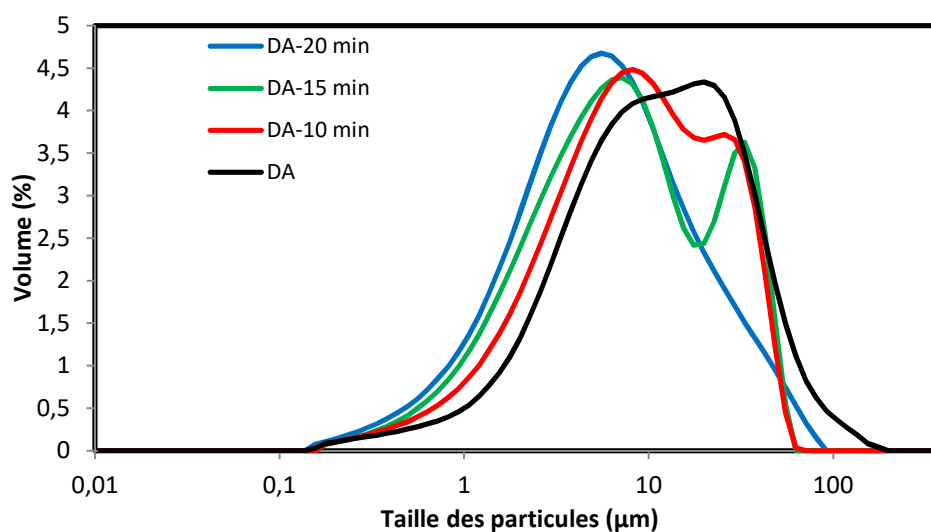


Figure 1. 60 : Evolution de la distribution de taille en volume mesurée par granulométrie Laser en voie sèche à 3,5 bars de pression de dispersion, pour différents temps de séjour (amplitude de vibration >1) de la diatomite.

Initialement, la distribution granulométrique de la diatomite est monomodale centrée sur 10 µm, avec une population très fine, constituée de particules dont les diamètres sont inférieurs à 1 µm. Nous constatons après 15 min de broyage que la distribution devient bimodale. Le nouveau pic, centré vers 33 µm, est constitué

de particules qui se sont détachées des plus grosses particules formées par agglomérations des particules et/ou résultant de la fragmentation de ces agglomérats. Pour un temps de broyage de 20 min, la réduction de taille est un peu plus prononcée. Pour 4 h et 12 h de broyage, les distributions granulométriques (Figure 1. 61), se déplacent vers les petites tailles, ce qui se traduit par une diminution du diamètre moyen (Figure 1. 62). Les nouveaux pics, centrés vers 38 μm et 33 μm , sont constitués de particules qui se sont détachées de la surface des plus grosses particules formées par agglomération des particules et/ou fragmentations de ces agglomérats. Ceci a été montré par des mesures de la distribution de taille de la diatomite à différentes pressions d'air de dispersion, 0,5 bar et 3,5 bars, et pour différents temps de broyage (Tableau 1. 33). L'intensité du pic constitué de particules de tailles inférieures à 1 μm augmente du fait du broyage de la diatomite.

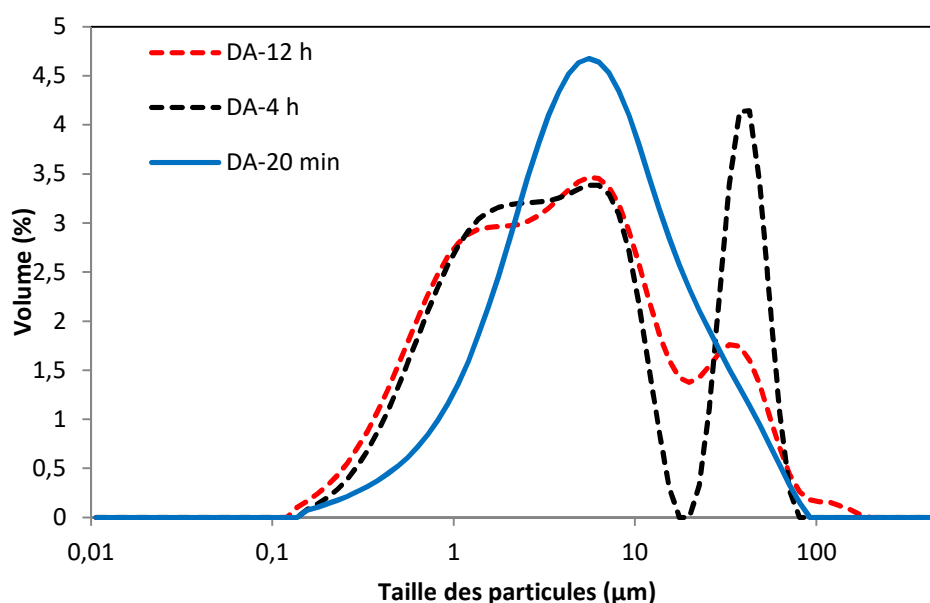


Figure 1. 61 : Evolution de la distribution de taille en volume mesurée par granulométrie Laser en voie sèche à 3,5 bars de pression de dispersion, pour des temps de broyage de 20 min, 4 h et 12 h (amplitude de vibration >1) de la diatomite.

L'évolution du rapport des diamètres médians (d_{50}) des particules de diatomite avant et après traitement à différents temps présentée sur la figure 3.5.4 confirme ces observations. En effet, ce rapport diminue avec l'augmentation du temps de

séjour en raison du broyage des particules de la diatomite dans la pulvérisette. Il atteint sa valeur minimale après 60 min de traitement.

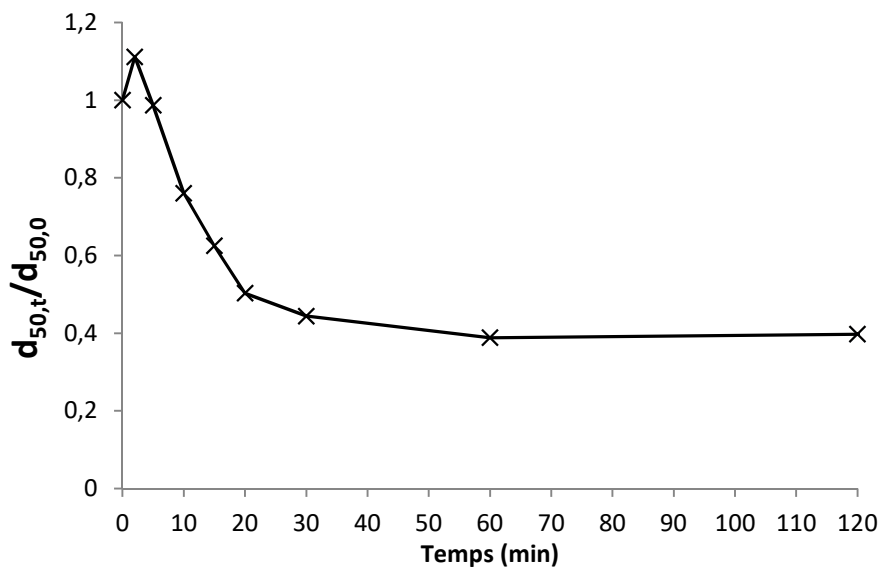


Figure 1. 62 : Variation du rapport des diamètres médians d_{50} au temps t et au temps $t=0$ en fonction du temps de séjour dans la pulvérisette (à une pression de dispersion 3,5 bars).

1. 3. 5. 1. 3. La diffraction des rayons X

La Figure 1. 63 présente les diffractogrammes de rayons X obtenus pour trois échantillons de la diatomite broyée pendant les temps différents 0, 15 min et 4 h.

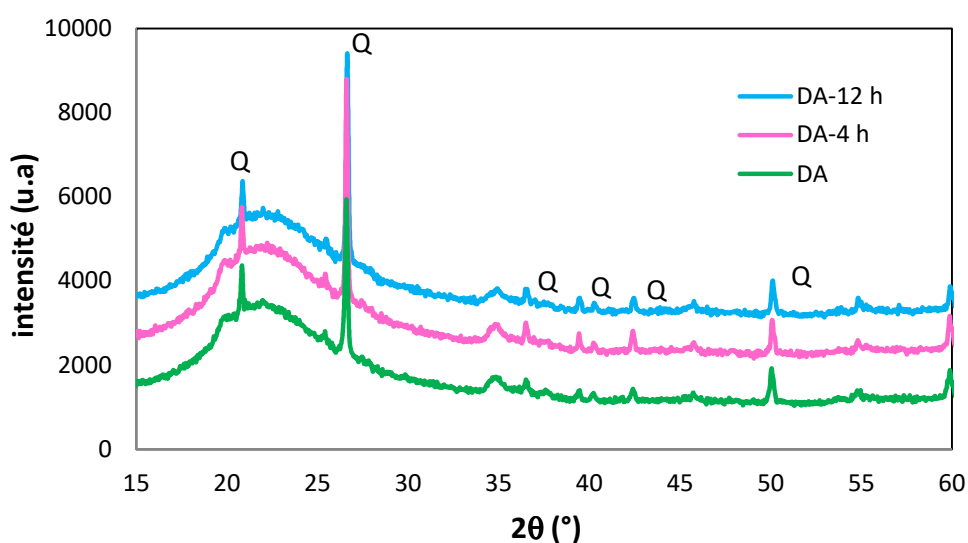


Figure 1. 63 : Diffractogrammes de la diatomite broyée à différents temps à une amplitude supérieure à 1 (Q= quartz).

Il n'apparaît pas de modification significative dans les diffractogrammes de RX obtenus. La structure de la diatomite est donc ainsi conservée au cours du broyage.

1. 3. 5. 1. 4. Mesure de la surface spécifique (BET)

L'influence du temps de passage à la pulvérisette sur la surface spécifique a été examinée.

Le broyage durant 15 min n'entraîne pas de modifications de surface spécifique (Tableau 1. 34). Elle augmente après 4 h de broyage puis diminue après 12 h. La surface spécifique dépend de la taille des particules primaires, ainsi que de leur degré d'agrégation et d'agglomération. En effet la diminution de taille des particules jusqu'à 4 h de broyage conduit à une augmentation de la surface spécifique. Au delà de 4 h, l'agglomération sous l'effet des forces d'impact tend à re-diminuer celle-ci. L'évolution de la surface spécifique est en corrélation avec les résultats de granulométrie.

Tableau 1. 34 : Valeurs des surfaces spécifiques (a_{N_2}) de la diatomite après différents temps de broyage à une amplitude de vibration supérieure à 1.

Temps de broyage	$a_{N_2}(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	C_{BET}
	± 4	± 20
DA	31	350
DA-15 min	29	274
DA-4 h	39	74
DA-12 h	23	286

1. 3. 5. 1. 5. Mesure de masse volumique

Le tableau 1. 35 regroupe les valeurs des masses volumiques obtenues après différents temps de broyage.

Tableau 1. 35 : Masses volumiques de la diatomite après différents temps de broyage à une amplitude de vibration supérieure à 1.

Temps de broyage	ρ (g.cm ⁻³)
	$\pm 0,02$
DA	2,19
DA-15 min	2,18
DA-30 min	2,27
DA-4 h	2,25
DA-12 h	2,23

Le broyage durant 15 min n'entraîne pas de modifications de la masse volumique. L'augmentation de cette dernière après 30 min de broyage, peut s'expliquer par la fragmentation des particules et disparition de la porosité fermée (Figure 1. 64).

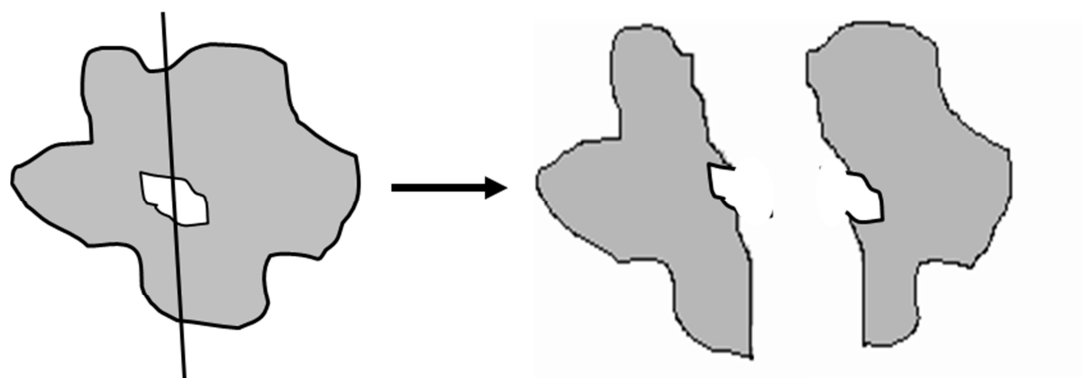


Figure 1. 64 : Transformation d'une porosité fermée en rugosité de surface [64].

Après broyage durant 4 h ou 12 h, le phénomène d'agglomération des particules avec, inversement création de porosité fermée, pourrait expliquer la diminution de la masse volumique.

1. 3. 5. 2. L'effet de l'amplitude de vibration sur la diatomite broyée seule

Pour étudier l'influence de l'amplitude de vibration sur la granulométrie des particules, le temps de broyage de 15 min a été choisi car des temps plus élevés entraînent des réductions de taille non négligeables ou l'agglomération des particules. Après avoir testé une amplitude supérieure à 1, les expériences suivantes ont été réalisées avec une amplitude inférieure à 1.

1. 3. 5. 2. 1. Morphologie et microstructure

La microscopie électronique à balayage de la diatomite traitée pendant 15 min dans la pulvérisette 0 avec l'amplitude de vibration inférieure à 1 (Figure 1. 65), ne révèle aucune variation significative, comparée à celle obtenue avec l'amplitude de vibration supérieure à 1 (Figure 1. 59).

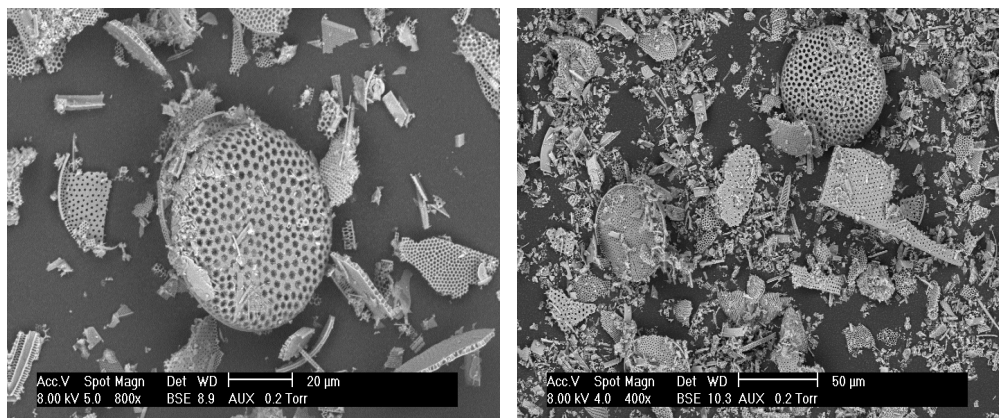


Figure 1. 65 : Micrographies MEB de diatomite traitée durant 15 min dans la pulvérisette 0 avec l'amplitude de vibration inférieure à 1.

1. 3. 5. 2. 2. Mesure de la distribution de taille

Les valeurs des diamètres équivalents de la diatomite non broyée (DA) et broyée dans la pulvérisette 0 pour différents temps de broyage avec l'amplitude de vibration inférieure à 1 sont présentées dans le tableau 1. 36. Les analyses granulométriques ont été réalisées en voie sèche (pression de dispersion de 3,5 bars) et en voie humide avec l'eau comme dispersant. L'application de nos composites concerne l'adsorption de polluants en solution aqueuse, des mesures granulométriques en voie humide permettent de rendre compte du comportement des composites dans un milieu liquide.

Tableau 1. 36 : Valeurs des diamètres équivalents de la diatomite non broyée (DA) et broyée dans la pulvérisette 0 avec une amplitude inférieure à 1, et différents temps de broyage.

	Temps de broyage	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)	d ₄₃ (μm)	d ₃₂ (μm)	Span
DA	0 min	2,38	11,20	39,95	17,60	4,68	3,35
granulomètre	2 min	2,30	11,65	41,50	17,55	4,77	3,65
Voie sèche	15 min	1,80	8,47	29,4	12,45	3,71	3,26
3,5 bars	20 min	1,76	8,66	32,50	14,25	3,67	3,55
granulomètre	0 min	7,23	30,23	81,8	40,15	15,05	2,44
Voie liquide	15 min	4,44	19,65	57,05	26,5	9,63	2,67

Les tailles obtenues en voie sèche avec l'amplitude de vibration inférieure à 1 sont très légèrement supérieures à celles observées avec l'amplitude supérieure à 1. Ainsi, à 15 min, pour une amplitude supérieure à 1, le d₅₀ est égal à 7 μm , alors qu'il est de 8,47 μm pour une amplitude inférieure à 1. A 20 min, les différences commencent à s'accroître avec pour une amplitude supérieure à 1, un d₅₀ égal à 5,63 μm , alors qu'il est de 8,66 μm pour une amplitude inférieure à 1.

La figure 1. 66 regroupe l'évolution des distributions granulométriques obtenues par granulométrie Laser en voie sèche (pression de dispersion 3,5 bars) de la diatomite pour un temps de broyage de 15 min et les deux amplitudes de vibration de la pulvérisette, inférieure ou supérieure à 1.

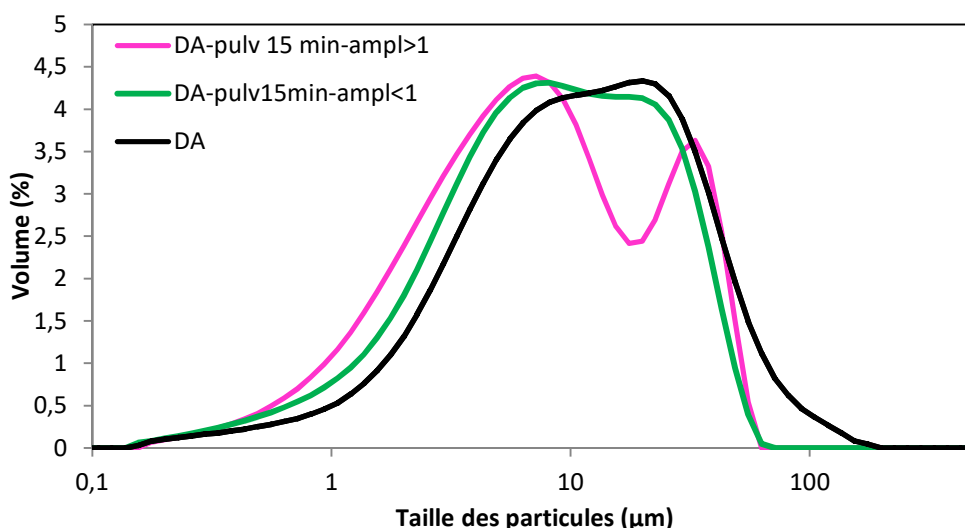


Figure 1. 66 : Evolution de la distribution de taille en volume mesurée par granulométrie Laser en voie sèche à 3,5 bars de pression de dispersion de la diatomite avec deux amplitudes de vibrations (<1 ou >1).

La courbe de distribution granulométrique obtenue avec une amplitude <1 après 15 min de broyage reste relativement monomodale contrairement à celle obtenue avec une amplitude >1. Il semble que l'amplitude <1 ne favorise pas le détachement de petites particules de plus grosses particules.

La diminution de la taille des particules durant 15 min est très peu marquée dans le cas de l'amplitude de vibration inférieure à 1. Il est donc intéressant de retenir qu'à cette amplitude de vibration, la diatomite n'est pas fortement affectée par le traitement mécanique.

L'analyse en voie humide conduit à des diamètres plus élevés que ceux mesurés en voie sèche, et ce quelque soit le diamètre considéré. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en voie humide le système de dispersion constitué d'une faible agitation et d'une solution de dispersant n'est pas suffisamment efficace en comparaison à la voie sèche (3,5 bars de pression de dispersion) pour disperser l'échantillon à l'état de particules. En voie humide, il est donc fort possible que nous mesurons la taille d'agglomérats de diatomite plutôt que la taille des particules individuelles.

Finalement, nous avons opté pour un temps de co-broyage de 15 min et l'amplitude de vibration inférieure à 1 pour la préparation de nos composites pour limiter la cassure des particules. A ce même temps, la structure cristalline obtenue

par DRX, la surface spécifique ainsi que la masse volumique restent quasi-constants.

1. 3. 5. 3. Influence des conditions de broyage sur le TiO₂

1. 3. 5. 3. 1. Morphologie et microstructure

Les particules de TiO₂ ont été soumises à la pulvérisette 0 pour un temps de 15 min. Les micrographies MEB de la figure 1. 67 mettent en évidence des particules agglomérées de différentes tailles. Un fort grossissement (x 51 200) montre que ces particules sont des agglomérats de particules plus petites de géométrie sphérique dont le diamètre est voisin de 50 nm.

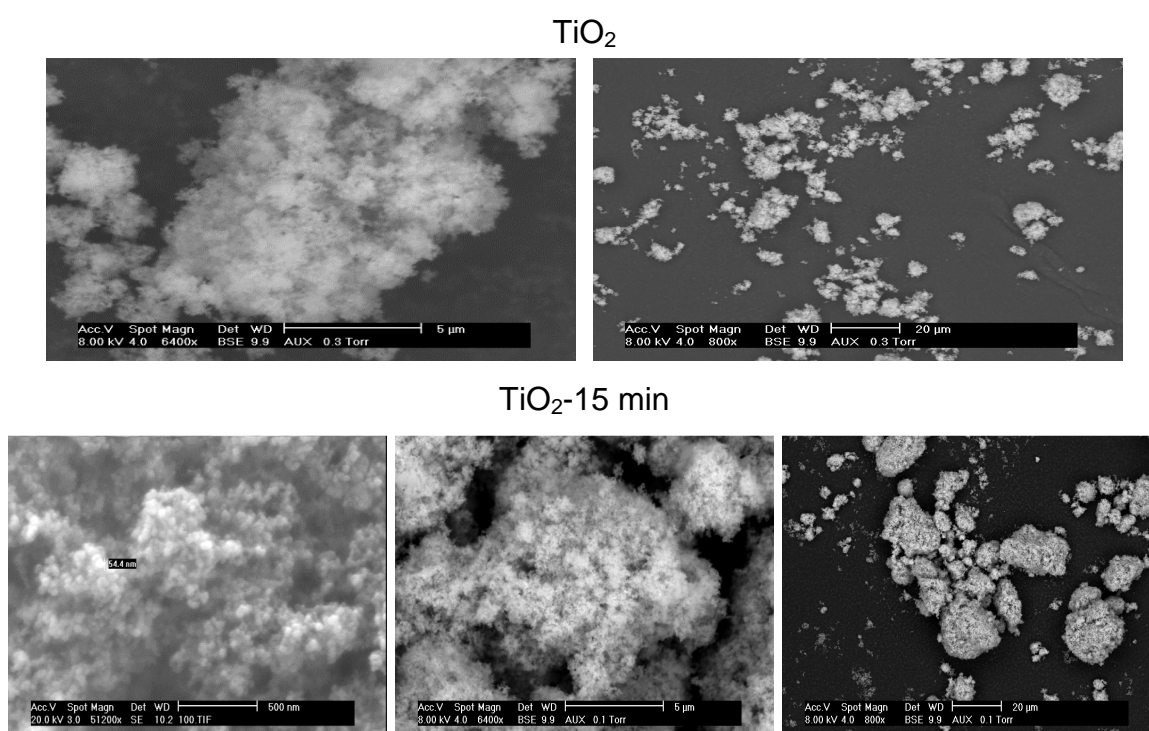


Figure 1. 67 : Micrographies MEB de TiO₂ avant traitement et traité durant 15 min dans la pulvérisette 0 avec l'amplitude de vibration inférieure à 1.

1. 3. 5. 3. 2. Mesure de la distribution de taille de TiO₂

L'analyse granulométrique des particules de TiO₂ s'est limitée à la comparaison de l'échantillon traité dans la pulvérisette 0 pour une durée de 15 min avec une amplitude de vibration inférieure à 1 avec l'échantillon non traité. Celle-ci a été effectuée par granulométrie Laser. Les valeurs des diamètres caractéristiques de TiO₂ avant et après traitement sont regroupées dans le tableau 1. 37.

Tableau 1. 37 : Valeurs des diamètres équivalents du TiO₂ non broyé et broyé dans la pulvérisette 0 avec une amplitude < 1 durant 15 min, mesurés par granulométrie Laser en voie sèche à 3,5 bars de pression de dispersion et en voie liquide avec l'eau comme dispersant.

TiO ₂	Temps de broyage	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)	d ₄₃ (μm)	d ₃₂ (μm)	Span
Voie sèche	0 min	1,48	6,79	15,52	7,78	3,51	2,07
	15 min	1,24	5,68	15,35	7,35	3,07	2,24
Voie liquide	0 min	2,32	22,1	78,35	32,25	6,28	3,44
	15 min	2,35	20,12	112,97	27,28	9,42	2,80

Les particules de TiO₂ ne semblent pas être affectées par le traitement dans la pulvérisette. En effet, il s'agit de particules ultrafines, c'est pour cette raison que nous n'observons aucune variation significative dans les diamètres caractéristiques.

La figure 1. 68 montre les distributions de taille en volume et en nombre, obtenues à 3,5 bars, du TiO₂ traité dans la pulvérisette 0 comparée aux distributions du TiO₂ avant broyage.

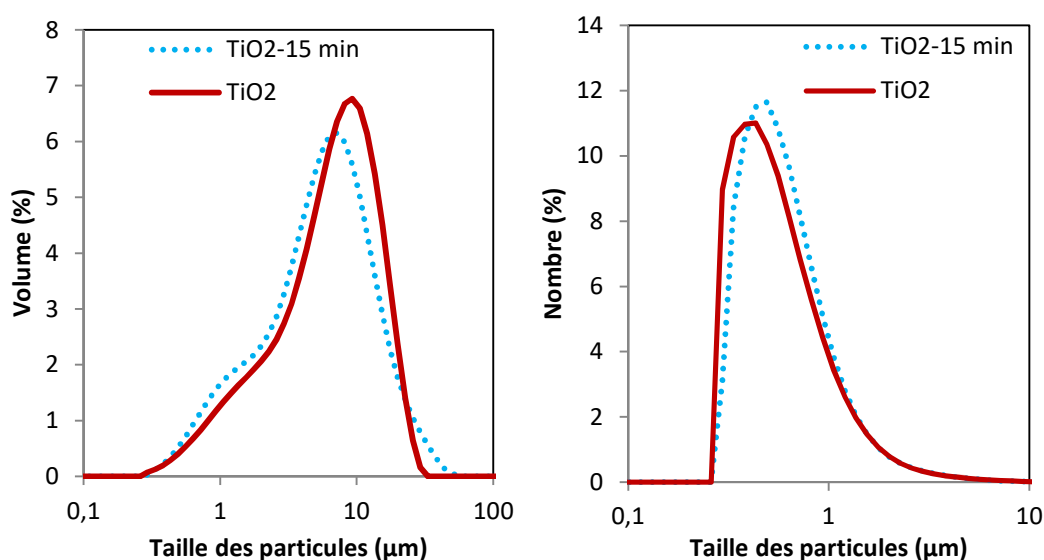


Figure 1. 68 : Evolution de la distribution de taille en volume et nombre du TiO₂ non broyé et broyé durant 15 min dans la pulvérisette 0 avec une amplitude de vibration <1.

Les distributions granulométriques des particules du TiO_2 avant et après traitement dans la pulvérisette, sont presque similaires, et présentent deux populations : le pic principal représente les grosses particules formées d'agglomérats de TiO_2 déjà observés au MEB. Le second pic correspond à des agglomérats de particules de TiO_2 plus petits dont le diamètre est compris entre 0,2 et 5 μm comme montré sur la distribution en nombre.

On constate une légère diminution des pourcentages volumiques des particules du TiO_2 traité. La taille des particules devient un peu plus petite en raison d'une probable désagglomération dans la pulvérisette.

En conclusion, nous avons opté pour une amplitude inférieure à 1 pour la réalisation des matériaux composites ainsi qu'un temps de séjour de 15 min dans la pulvérisette 0. En effet ces conditions semblent idéales pour limiter la modification de la morphologie des particules de diatomite ni celle du TiO_2 .

Les notations DA-B et TiO_2 -B seront utilisées pour désigner la diatomite DA et le TiO_2 ayant subi le broyage dans la pulvérisette 0 durant 15 min avec une amplitude inférieure à 1 et DA-20 TiO_2 -B, DA-43 TiO_2 -B, DA-50 TiO_2 -B pour désigner les composites comportant 20, 43 et 50% en proportions massiques de TiO_2 , préparés dans les mêmes conditions.

1. 3. 5. 4. Enrobage à sec de la diatomite avec le TiO_2

1. 3. 5. 4. 1. Détermination de la composition chimique

La quantification par spectrométrie de fluorescence X du TiO_2 dans les composites permet de confronter les proportions massiques théoriques et expérimentales (Tableau 1. 38).

Tableau 1. 38 : Quantification du TiO_2 par spectrométrie de fluorescence X.

composites	Composition Chimique	
	SiO_2 (% massique)	TiO_2 (% massique)
DA	96,44±0,93	0,16±0,03
DA-20 TiO_2 -B	62,63	21,70
DA-43 TiO_2 -B	41,42	43,30
DA-50 TiO_2 -B	38,31±0,75	48,86±1,20
Mél phys 50%	29,13	51,77

Les pourcentages théoriques et expérimentaux de TiO_2 déterminés par spectrométrie de fluorescence X sont cohérents. Ceci confirme que le mélange est quasi homogène comme indiqué par un écart faible entre les pourcentages massiques théorique et expérimentaux.

1. 3. 5. 4. 2. Influence des paramètres du co-broyage sur la taille et la morphologie des particules enrobées

Dans un premier temps, nous allons évaluer l'effet du temps de séjour et de la quantité de TiO_2 ajouté sur la granulométrie des particules enrobées.

1. 3. 5. 4. 2. 1. Influence du temps d'enrobage

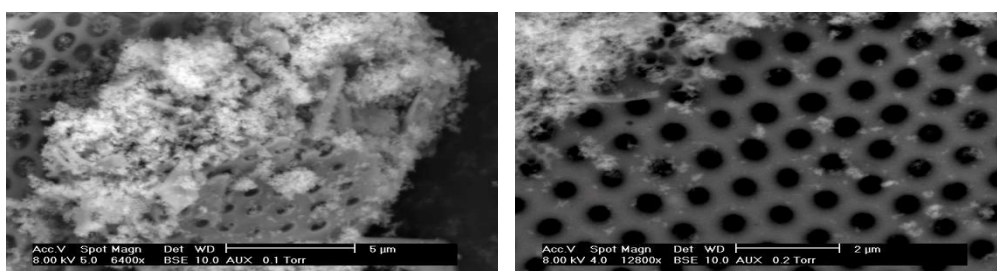
Un pourcentage massique de 50% en TiO_2 a été testé pour observer le rôle du temps de traitement sur la qualité de l'enrobage obtenu et également son influence sur la taille des particules enrobées.

1. 3. 5. 4. 2. 1. 1. Morphologie et microstructure

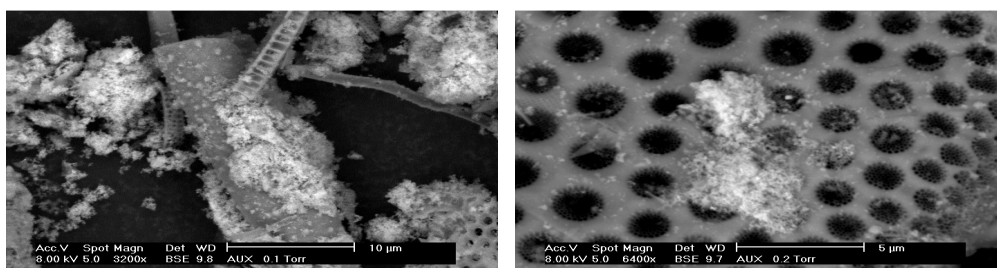
La microscopie électronique à balayage doit permettre d'observer la qualité de l'enrobage autrement dit la répartition des particules invitées à la surface des particules hôtes, sous forme d'agglomérats, de particules individuelles, de couche continue ou discontinue. Plus particulièrement, le détecteur BSE permet de distinguer le titane de la diatomite, le premier étant un élément lourd, il apparaît plus brillant que la diatomite, on peut donc apprécier sa répartition à la surface de la diatomite.

Les figures suivantes représentent les micrographies faites au MEB en mode BSE des particules du composite contenant 50% en masse de TiO_2 pour trois temps de co-broyage : 15, 20 et 30 min, et une amplitude de vibration de la pulvérisette inférieure à 1.

t = 15 min



t = 20 min



t = 30 min

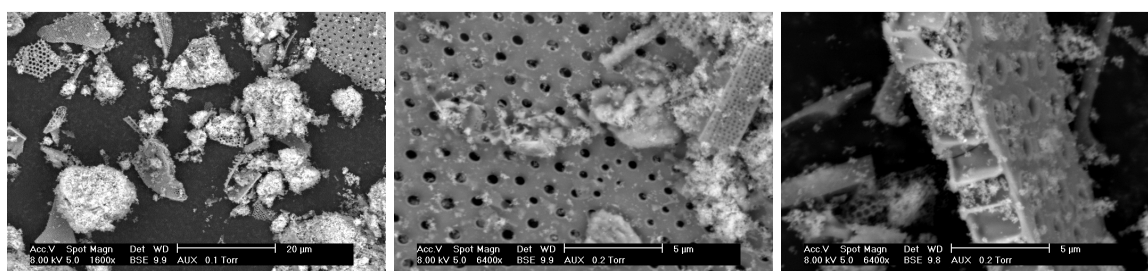


Figure 1. 69 : Micrographies MEB de particules du composite contenant 50% en masse de TiO_2 pour trois temps de co-broyage (15, 20 et 30 min).

Deux types d'enrobages sont observés :

- dans le premier cas, pour 15 min d'enrobage, des particules et des agglomérats de TiO_2 sont répartis sur les particules de la diatomite individuelle d'une manière non homogène.
- dans le deuxième cas, à 20 et 30 min d'enrobage : les particules de TiO_2 s'agglomèrent sur les agglomérats de particules de diatomite formés au cours du broyage.

L'enrobage reste très hétérogène quelque soit le temps d'enrobage.

1. 3. 5. 4. 2. 1. 2. Mesure de la distribution de taille

Le tableau 1. 39 représente les valeurs de diamètres caractéristiques des particules non enrobées et enrobées à 50% en masse de TiO₂, mesurées dans les mêmes conditions, en voie humide.

Tableau 1. 39 : Valeurs des diamètres caractéristiques de la diatomite enrobée à 50% en masse de TiO₂ dans la pulvérisette 0 avec une amplitude < 1, mesurées par granulométrie Laser en voie humide.

% en masse de TiO ₂	Temps d'enrobage	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)	d ₄₃ (μm)	d ₃₂ (μm)	Span
0	15 min	1,80	8,47	29,4	12,45	3,71	3,26
	15 min	2,18	12,38	39,40	17,09	5,37	3,00
50	20 min	2,33	12,99	39,71	17,97	5,70	2,87
	30 min	2,51	13,48	40,14	18,31	6,01	2,79

En présence de 50% en masse de TiO₂ nous observons une augmentation du diamètre médian d₅₀ de 8 μm à 12 μm environ pour 15 min de co-broyage. Le TiO₂ se disperse et adhère à la surface de la diatomite sans que l'on puisse préjuger des forces d'adhésion. Le passage de 15 à 30 min du temps de séjour dans la pulvérisette, n'entraîne pas de modifications significatives du diamètre moyen.

1. 3. 5. 4. 2. 2. Effet de la concentration de TiO₂

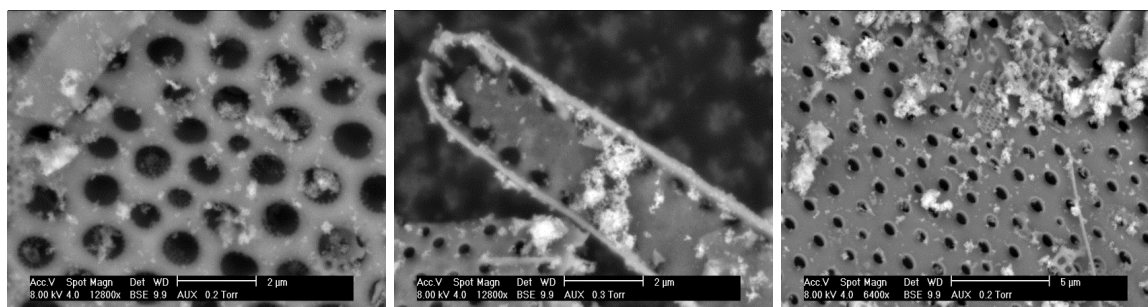
Dans cette partie, nous étudions l'influence de la quantité de TiO₂ mise en jeu dans les essais d'enrobage : 20%, 43% et 50%. Les mélanges ont été préparés dans les mêmes conditions opératoires : amplitude de vibration inférieure à 1 et durée de traitement de 15 min.

1. 3. 5. 4. 1. 2. 2. Morphologie et microstructure

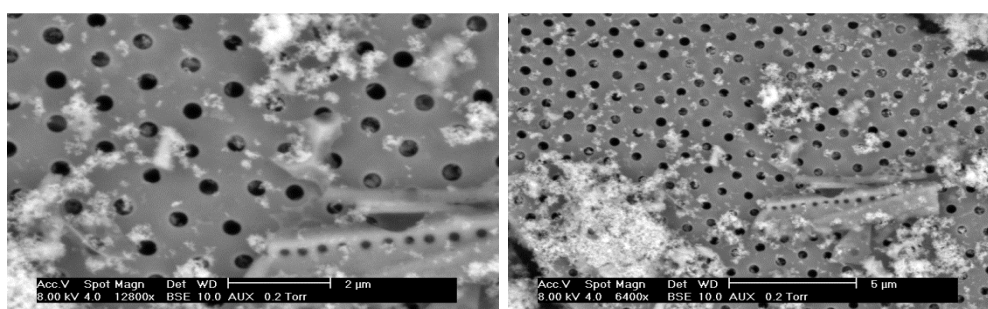
La qualité de la dispersion du TiO₂ à la surface de la diatomite a été caractérisée par microscopie électronique à balayage. La figure 1. 70 montre l'influence de la concentration en TiO₂ sur la qualité de l'enrobage. Dans les cas des co-broyages, nous observons une certaine hétérogénéité du TiO₂ à la surface des diatomites. On peut y voir un enrobage discret du TiO₂ à la surface de la diatomite comme on

voit apparaître des agglomérats de particules de TiO_2 , plus prononcés à 43% et 50% de TiO_2 .

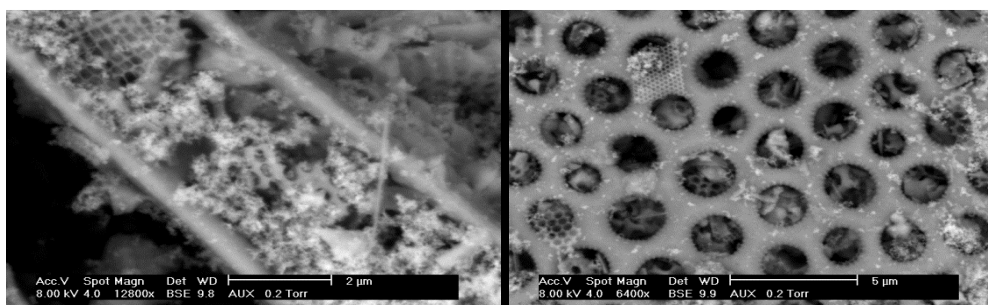
DA-20 TiO_2 -B



DA-43 TiO_2 -B



DA-50 TiO_2 -B



Mélange physique 50% TiO_2

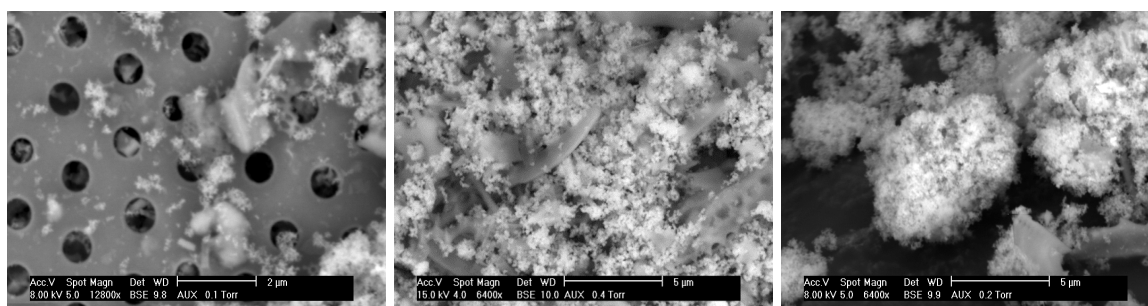


Figure 1. 70 : Micrographie MEB de composite contenant 20%, 43% et 50% de TiO_2 .

Dans le cas du mélange physique diatomite/TiO₂, nous constatons également un dépôt très hétérogène du TiO₂ à la surface de la diatomite. Nous pouvons remarquer cependant des particules ou agglomérats de TiO₂ libres sur le support, non observés dans le mélange obtenu dans la pulvérisette. Toutes les particules de TiO₂ ne participent pas dans l'enrobage dans le cas du mélange physique.

1. 3. 5. 4. 2. 2. 2. Mesure de la distribution de taille

Les distributions en volume et en nombre des différents composites sont comparées à celles des particules de diatomite ou TiO₂ traités seuls dans la pulvérisette 0, dans les mêmes conditions.

La figure 1. 71 représente les distributions granulométriques (en volume à gauche et en nombre à droite) en voie sèche (3,5 bars) de la diatomite avant et après enrobage avec différentes proportions massiques de TiO₂ (20, 43 et 50%). Les distributions en volume à 43% et 50% de TiO₂ semblent légèrement décalées vers les fines particules avec une augmentation de la proportion en volume. De plus, l'épaulement centré sur 23 μm pour la diatomite tend à s'estomper. Sur la distribution en nombre nous notons un décalage des courbes, en fonction de la concentration de TiO₂, vers la droite pour retrouver la distribution en nombre similaire à celle du TiO₂ seul.

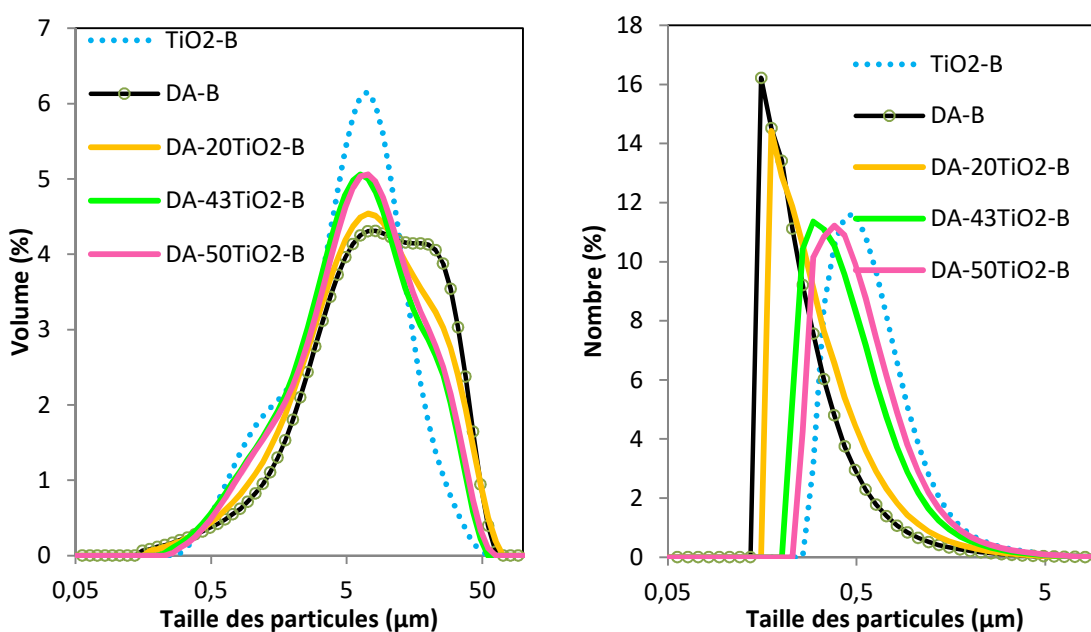


Figure 1. 71 : Distribution granulométrique en volume et en nombre de la diatomite enrobée à différents pourcentages de TiO₂.

De la même façon, comme le montre le tableau 1. 40, nous observons une légère diminution du diamètre médian probablement due à l'augmentation de la quantité de TiO₂.

Tableau 1. 40 : Valeurs des diamètres caractéristiques de la diatomite enrobée avec différents pourcentages en masse de TiO₂ dans la pulvérisette 0 pendant 15 min et avec une amplitude < 1, mesurés par granulométrie Laser en voie sèche (3,5 bars).

solide	temps de co-broyage	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)	d ₄₃ (μm)	d ₃₂ (μm)	Span
DA	0	2,38	11,20	39,95	17,60	4,68	3,35
DA-B	15 min	1,49	7,00	32,85	12,15	3,35	4,48
DA-20TiO ₂ -B		1,54	7,27	27,6	11,30	3,43	3,58
DA-43TiO ₂ -B	15 min	1,31	6,03	21,75	9,02	3,12	3,38
DA-50TiO ₂ -B		1,38	6,45	22,75	9,53	3,35	3,31
TiO ₂	0 min	1,48	6,79	15,52	7,78	3,51	2,06
TiO ₂ -B	15 min	1,24	5,68	15,35	7,35	3,07	2,24

1. 3. 5. 4. 2. 2. 3. La diffraction des rayons X

La figure 1. 72 présente les diffractogrammes de rayons X de la diatomite enrobée avec différents pourcentages massiques de TiO₂.

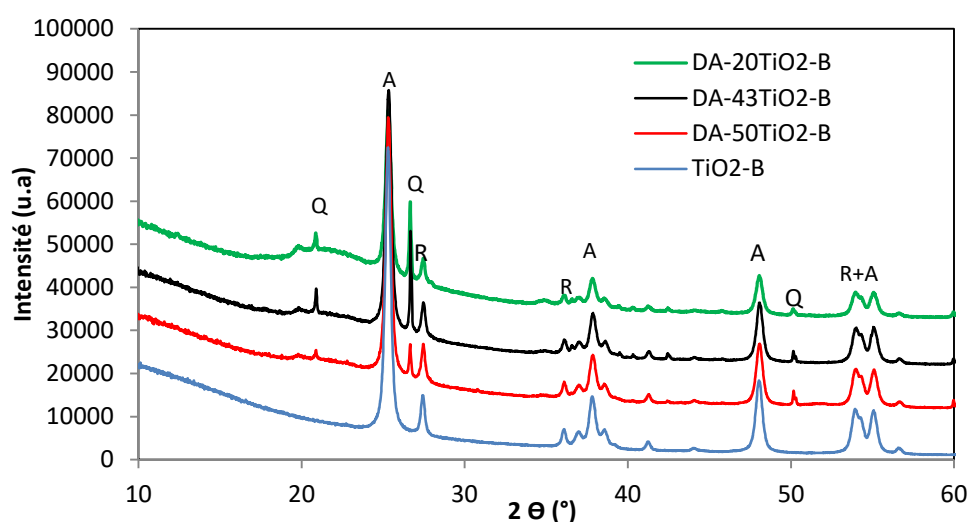


Figure 1. 72 : Diffractogrammes de rayons X de la diatomite enrobée avec 20%, 43% et 50% de TiO₂ dans la pulvérisette 0 durant 15min et une amplitude inférieure à 1 (Q= Quartz, A= Anatase, R=Rutile).

Lorsque la proportion de TiO_2 augmente, le halo entre 20 et 30° (2θ) dû à la silice amorphe et les raies du quartz, caractéristiques de la diatomite, diminuent au profit de l'augmentation des raies caractéristiques des phases anatase et rutile du TiO_2 .

Le diffractogramme obtenu après 15 min de co-broyage avec une amplitude inférieure à 1, et 50% de TiO_2 a été comparé à celui obtenu par un simple mélange physique avec les mêmes proportions diatomite/ TiO_2 (Figure 1. 73).

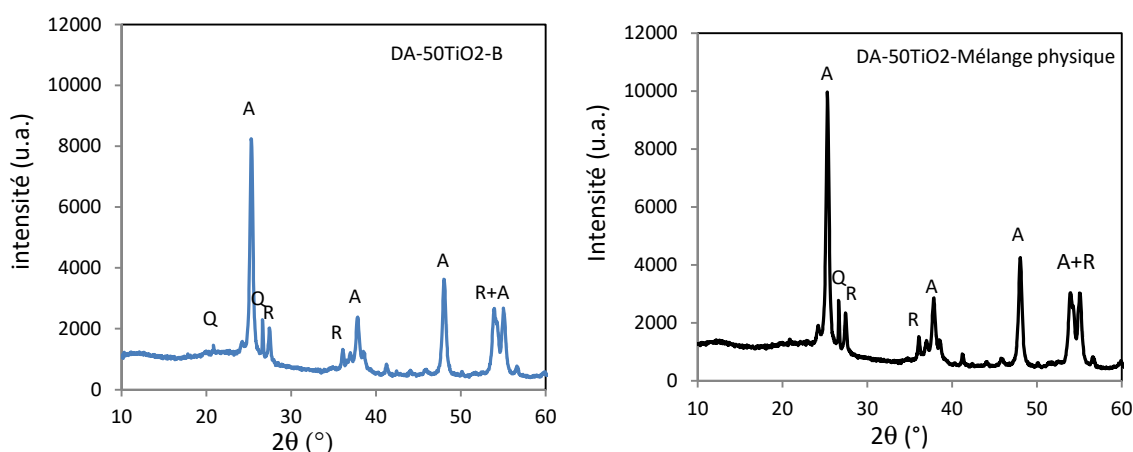


Figure 1. 73 : Diffractogrammes de rayons RX de la diatomite enrobée avec 50% de TiO_2 (A= Anatase, R=Rutile) dans la pulvérisette 0 durant 15 min et une amplitude inférieure à 1 et lors du mélange physique.

Dans les deux cas, les raies du TiO_2 sont largement plus intenses que celles relatives à la diatomite. Le TiO_2 semble masquer la surface de la diatomite lors du co-broyage ou du mélange physique sans que l'on puisse préjuger ni de la répartition ni des forces d'adhésion des particules de TiO_2 à la surface de la diatomite. Avec cette technique, il est difficile de conclure si l'enrobage a bien eu lieu.

1. 3. 5. 4. 2. 2. 4. Mesure de la surface spécifique (BET)

Le tableau 1. 41 regroupe les surfaces spécifiques des particules composites mesurées à l'azote a_{exp} , les surfaces spécifiques théoriques $a_{\text{théo}}$ ainsi que les constantes C_{BET} . La surface spécifique $a_{\text{théo}}$ est calculée à partir de la moyenne des surfaces spécifiques de la diatomite ($29,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et du TiO_2 ($52,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), surfaces pondérées par les proportions massiques des deux solides. La taille nanométrique

des particules ainsi que leur agglomération sont à l'origine de la surface spécifique du TiO₂.

Tableau 1. 41 : Valeurs des surfaces spécifiques expérimentales (a_{exp}) et théorique ($a_{théo}$) des composites diatomite/TiO₂ et constante BET (C_{BET}).

	$a_{exp}(m^2.g^{-1})$ ± 1	C_{BET}	$a_{théo}(m^2.g^{-1})$
DA-B	30	273,7	30
DA-20TiO2-B	34	294,3	35
DA-43TiO2-B	41	287,6	40
DA-50TiO2-B	44	185,6	42
TiO ₂	53	117,7	--
Mélphys 50%	37	310,5	41

Les surfaces spécifiques mesurées sont cohérentes avec les surfaces spécifiques théoriques, la composition des mélanges composites reflète la composition théorique. Ce résultat est illustré par la figure 1. 74 dans laquelle les a_{exp} et $a_{théo}$ sont tracées en fonction du pourcentage massique de TiO₂. La surface spécifique expérimentale correspond à la moyenne des surfaces des deux matériaux pondérée par la proportion massique de chaque solide. Toutes les particules de TiO₂ interviennent donc dans l'enrobage. Ces résultats ne permettent pas pour autant de conclure quant à l'adsorption du TiO₂ à la surface de la diatomite. Nous avons alors mesuré la surface spécifique d'un mélange physique à 50% de TiO₂. Cette surface spécifique de 37 m².g⁻¹ est inférieure à celle mesurée lors du co-broyage dans la pulvérisette (44 m².g⁻¹). On peut penser que le co-broyage permet une meilleure répartition du TiO₂ à la surface de la diatomite que le mélange physique où les particules ou agglomérats de TiO₂ se présentent en partie libres sur le support (scotch), observation déjà faite au MEB (Figure 1. 70).

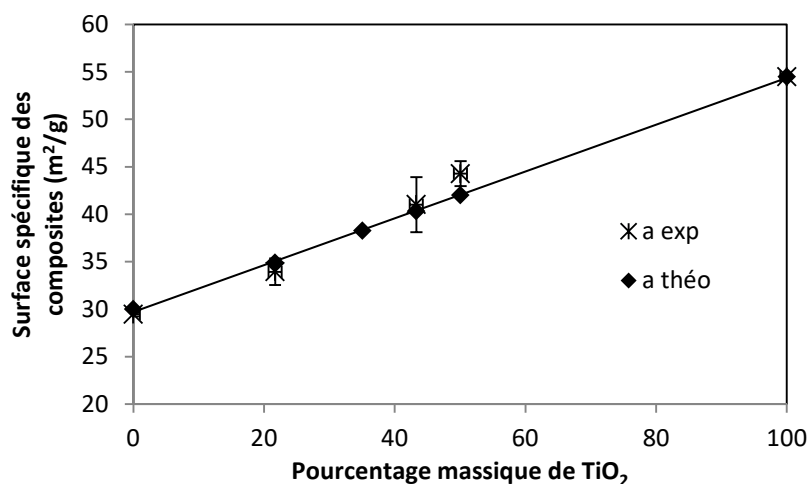


Figure 1. 74 : Comparaison des surfaces spécifiques expérimentales (a_{exp}) et théoriques ($a_{théo}$) des particules de composites diatomite/TiO₂ avec différentes proportions massiques de TiO₂.

1. 3. 5. 4. 2. 2. 5. Mesure de masse volumique

Au fur et à mesure que le pourcentage massique en TiO₂ augmente, la masse volumique augmente (Tableau 1. 42). Cette évolution rend compte de la composition massique du composite. En effet, si l'on compare la valeur expérimentale ρ_{exp} et la valeur théorique $\rho_{théo}$ calculée à partir de l'équation (3. 5. 1), celles-ci sont relativement proches.

$$\rho_{théo} = \frac{1}{\frac{(1-x)}{\rho_{diatomite}} + \frac{x}{\rho_{TiO_2}}} \quad (3. 5. 1)$$

Avec x : fraction massique de TiO₂

Tableau 1. 42 : Valeurs de la densité des composites à différentes proportions massiques en masse de TiO₂.

TiO ₂ (%)	ρ_{exp} (g.cm ⁻³) ± 0,05	$\rho_{théo}$ (g.cm ⁻³)	$\frac{\rho_{théo} - \rho_{exp}}{\rho_{théo}} \times 100$
0	2,16	2,16	0,0
15	2,31	2,42	4,5
20	2,37	2,52	6,1
43	2,71	2,88	5,9
50	2,82	2,99	5,9

L'écart-type donné pour la masse volumique expérimentale a été obtenu à partir de mesures sur différents échantillons et tient donc compte de l'hétérogénéité de la composition de ceux-ci.

Un écart entre ρ_{exp} et $\rho_{théo}$ d'environ 6% est noté quelque soit le pourcentage massique de TiO_2 . Cette différence peut être expliquée par le recouvrement des pores de la diatomite par le TiO_2 et la création de porosité fermée (figure 1. 75) qui tend à sur- estimer le volume de l'échantillon et conduire à une masse volumique plus faible que la valeur théorique.

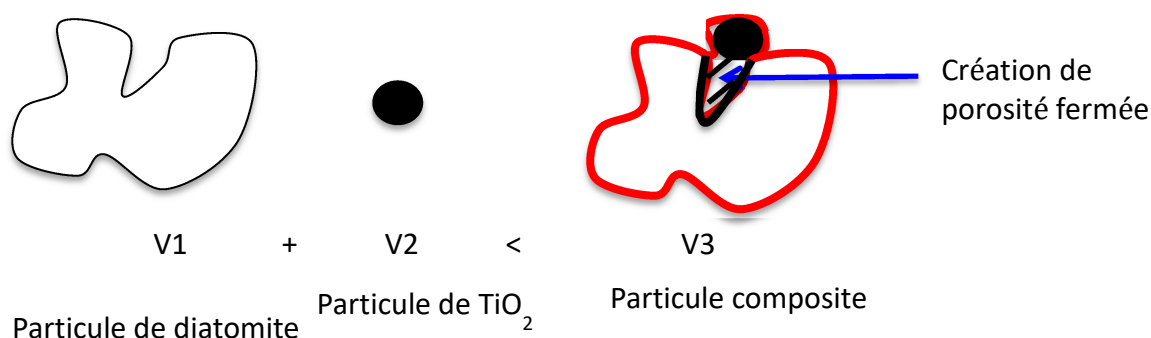


Figure 1. 75 : Transformation de la rugosité à une porosité fermée.

En conclusion, seules la Microscopie Electronique à Balayage et la mesure de masse volumique permettent de conclure quant à l'adsorption du TiO_2 à la surface de la diatomite.

Après ces premières analyses, la CGI a été mise en œuvre pour avoir une vision de l'évolution des propriétés de surface par différentes sondes organiques à l'échelle d'une molécule sonde isolée (CGI-DI) et d'une couche monomoléculaire de sonde (CGI-CF) à la surface du solide, accéder à des termes énergétiques, et progresser dans l'interprétation en croisant les résultats des différentes techniques.

1. 3. 5. 5. Mise en œuvre de la chromatographie gazeuse inverse

1. 3. 5. 5. 1. CGI à dilution infinie

Le tableau 1. 43 regroupe les valeurs des composantes dispersives γ_s^d de l'énergie de surface de la diatomite traitée à la pulvérisette 0 pendant 15 min à une amplitude inférieure à 1, avec différentes proportions massiques en TiO_2 , ainsi

que celles de leurs indices de nanomorphologie $I_M(\chi_t)$ et de leurs paramètres d'interaction spécifique I_{sp} .

Tableau 1. 43 : Valeurs de la composante dispersive de l'énergie de surface (γ_s^d), de l'indice de nanomorphologie ($I_M(\chi_t)$) et de la composante spécifique de l'énergie de surface (I_{sp}) obtenues par CGI-DI à 100 °C, pour la diatomite avant (DA) et après enrobage à différentes proportions massiques en TiO₂ (DA-xTiO₂-B)

	γ_s^d (mJ.m ⁻²)	$I_M(\chi_t)$		I_{sp} (kJ.mole ⁻¹)	
	C5,C6,C7 ± 3	Cy7 ± 0,01	Cy8 ±0,01	CH ₂ Cl ₂ ±0,5	CHCl ₃ ±0,2
DA	161	0,16	0,12	15,5	13,2
DA-B	178	0,15	0,13	15,5	nd
DA-20TiO ₂ -B	168	0,24	nd	16,5	14,6
DA-43TiO ₂ -B	142	0,32	0,27	16,9	15,3
DA-50TiO ₂ -B	144	0,34	0,28	17,1	15,5
TiO ₂ -B	159	0,59	0,71	nd	nd

Le broyage dans la pulvérisette 0 durant 15 min en l'absence de TiO₂, fait croître la composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d , celle-ci passant de 161 à 178 mJ.m⁻². Cette augmentation de 10% va dans le sens d'une augmentation du nombre de sites d'insertion des sondes alcanes. Ce comportement a déjà été observé à plusieurs reprises lors du broyage de solides minéraux comme l'alumine [118] des oxydes de calcium [119]. Alors qu'on aurait pu s'attendre à une diminution de l'indice de morphologie $I_M(\chi_t)$, celui-ci reste quasi inchangé. En effet, classiquement lorsque le γ_s^d augmente, $I_M(\chi_t)$ diminue et inversement. Dans le cas de la diatomite broyée pendant 15 min, on peut penser que les deux sondes cycliques étudiées (cycloheptane et cyclooctane) ne sont pas suffisamment discriminantes pour être sensibles à l'évolution de la surface sous l'effet du broyage.

Lorsque le pourcentage massique de TiO₂ augmente, le γ_s^d diminue pour se stabiliser vers 40% à une valeur proche de 140 mJ.m⁻². Cette diminution résulte de l'adsorption de TiO₂ au niveau des sites d'insertion de hautes énergies de la

diatomite. L'augmentation de $I_M(\chi_t)$ témoigne également de la disparition de sites d'insertion dans la diatomite probablement recouverts par le TiO_2 .

La composante spécifique de l'énergie de surface I_{sp} , ne montre aucun changement significatif sous l'effet du broyage durant 15 min, alors que l'addition de TiO_2 entraîne une légère augmentation de I_{sp} . Cette dernière indique une augmentation du caractère basique de la surface. Celle-ci est due à l'augmentation du pourcentage massique de TiO_2 dans le matériau composite analysé, TiO_2 dont la surface est fortement basique. En effet, I_{sp} du TiO_2 seul n'a pu être déterminé avec les deux sondes dichlorométhane et chloroforme du fait des temps de rétention très longs. Celles-ci étant très fortement retenues par la surface, mettent en évidence le caractère fortement basique de la surface du TiO_2 .

Plusieurs sondes à caractère basique, tels que le 1,4-dioxane, le tétrahydrofurane et l'acétonitrile ont été injectées, mais en raison de leurs fortes interactions avec les matériaux composites, elles n'ont pu être éluées à travers la colonne chromatographique, même à une température du four de 200 °C, témoignant d'un fort caractère acide de la surface.

En conclusion des analyses de CGI-DI, l'adsorption de TiO_2 à la surface de la diatomite conduit à une diminution du γ_s^d et une augmentation de $I_M(\chi_t)$, les deux indiquant une disparition de la porosité de surface de la diatomite sous l'effet de l'adsorption de TiO_2 . Cette dernière se traduit également par une légère augmentation du caractère basique de la surface du matériau composite en comparaison avec la surface de la diatomite seule.

Les grandeurs mesurées en CGI-DI ne reflétant qu'une partie de la surface à savoir les sites de haute énergie, une étude en CGI-CF a été mise en œuvre.

1. 3. 5. 5. 2. CGI à concentration finie

1. 3. 5. 5. 2. 1. Evolution de la surface spécifique

Les valeurs des surfaces spécifiques, des constantes BET et des indices d'irréversibilité des matériaux composites, ont été déterminées par CGI-CF (Tableau 1. 44).

Tableau 1. 44 : Valeurs de la surface spécifique (a), constantes BET (C_{BET}) et indices d'irréversibilité I_{irr} de la diatomite et des matériaux composites, obtenus par CGI-CF.

	C8 (70 °C)				IP (50 °C)		
	a_{N_2}	a_{C_8}	C_{BET}	I_{irr}	a_{IP}	C_{BET}	I_{irr}
	(m ² /g) ± 4	(m ² /g) ±3		(%) ±0,2	(m ² /g) ±1		(%) ±3
DA	30	31	8	1,9	35	13	20
DA-B	30	44	9	0,5	34	16	21
DA-20TiO ₂ -B	34	49	13	1,4	29	10	38
DA-43TiO ₂ -B	41	52	11	7,6	37	11	53
DA-50TiO ₂ -B	44	68	10	1,5	47	9	57
TiO ₂ -B	nd	111	10	9,2	nd	Nd	nd

Si l'on compare les surfaces spécifiques en fonction de la nature de la sonde, celles mesurées à l'octane sont supérieures à celles mesurées avec l'azote. Cette observation avait déjà été faite lors des traitements acides et thermiques de la diatomite. Les mêmes explications peuvent être apportées (Cf. paragraphes 1.3. 2. 8. 2. 1 et 1. 3. 3. 7. 2. 1) à savoir l'erreur commise dans l'estimation de l'aire moléculaire de la sonde. Quant aux surfaces spécifiques mesurées avec l'isopropanol, elles sont une fois encore inférieures à celles mesurées avec l'octane du fait d'une part d'adsorption irréversible.

Si l'on tient compte de la part d'adsorption d'irréversible indiquée par l'indice d'irréversibilité, on obtient des surfaces spécifiques dites corrigées, à l'isopropanol et à l'octane comparables, et toujours plus élevées que celles déterminées avec l'azote pour la même raison que celle évoquée ci-dessus (Tableau 1. 44).

Tableau 1. 45 : Valeurs des surfaces spécifiques corrigées de la diatomite et des matériaux composites.

	a_{N_2} (m ² /g)	a_{corr} (m ² /g)	
		C8 (70°C)	IP (50°C)
DA-B	30	45	41
DA-20TiO ₂ -B	34	47	49
DA-43TiO ₂ -B	41	59	62
DA-50TiO ₂ -B	44	70	74
TiO ₂ -B	nd	111	Nd

Si l'on examine les variations des surfaces spécifiques en fonction du pourcentage de TiO₂ (Figure 1. 76), quelque soit la sonde utilisée, elles évoluent de façon similaire. Tout comme pour l'azote, elles augmentent progressivement avec le pourcentage de TiO₂, celui-ci ayant une surface spécifique plus élevée que la diatomite.

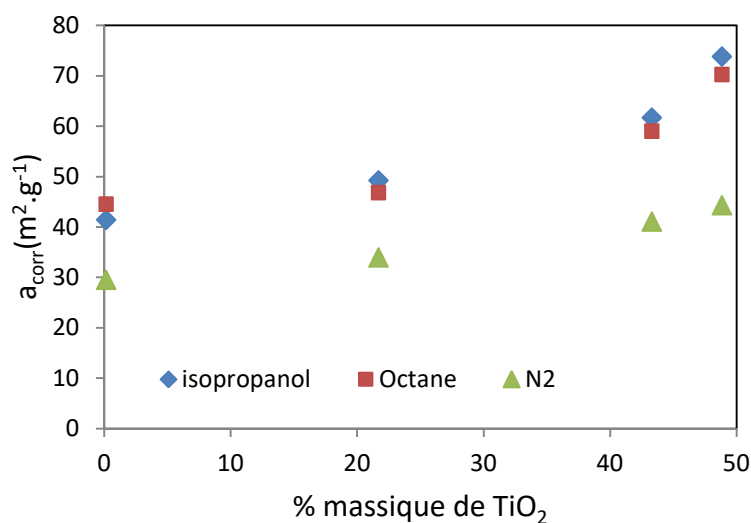


Figure 1. 76 : Variation des surfaces spécifiques en fonction du pourcentage massique de TiO₂, mesurées par adsorption d'azote et CGI-CF à l'octane et l'isopropanol.

Quant à la surface spécifique de TiO₂-B, elle n'a pu être mesurée avec la sonde isopropanol à la température de 50 °C, du fait de très fortes interactions entre la surface du TiO₂ et cette sonde.

En conclusion, tout comme lors de l'adsorption du diazote, les mesures de surface spécifique avec les sondes organiques ne permettent pas de conclure quant à l'adsorption du TiO_2 à la surface de la diatomite.

1. 3. 5. 5. 2. 2. Etude de l'hétérogénéité de surface des matériaux composites

1. 3. 5. 5. 2. 2. 1. Les fonctions de distribution

L'influence de l'enrobage par le TiO_2 sur l'hétérogénéité énergétique de la surface de la diatomite a été examinée avec les deux sondes, le n-octane et l'isopropanol au travers du tracé des FDRJ.

Sur la figure 1. 77 (a), sont comparées les FDRJ obtenues sur la diatomite DA, et la diatomite DA-B. Sur la figure 1. 77 (b), est présentée l'évolution des FDRJ sous l'influence de l'enrobage avec différents pourcentages en masse de TiO_2 .

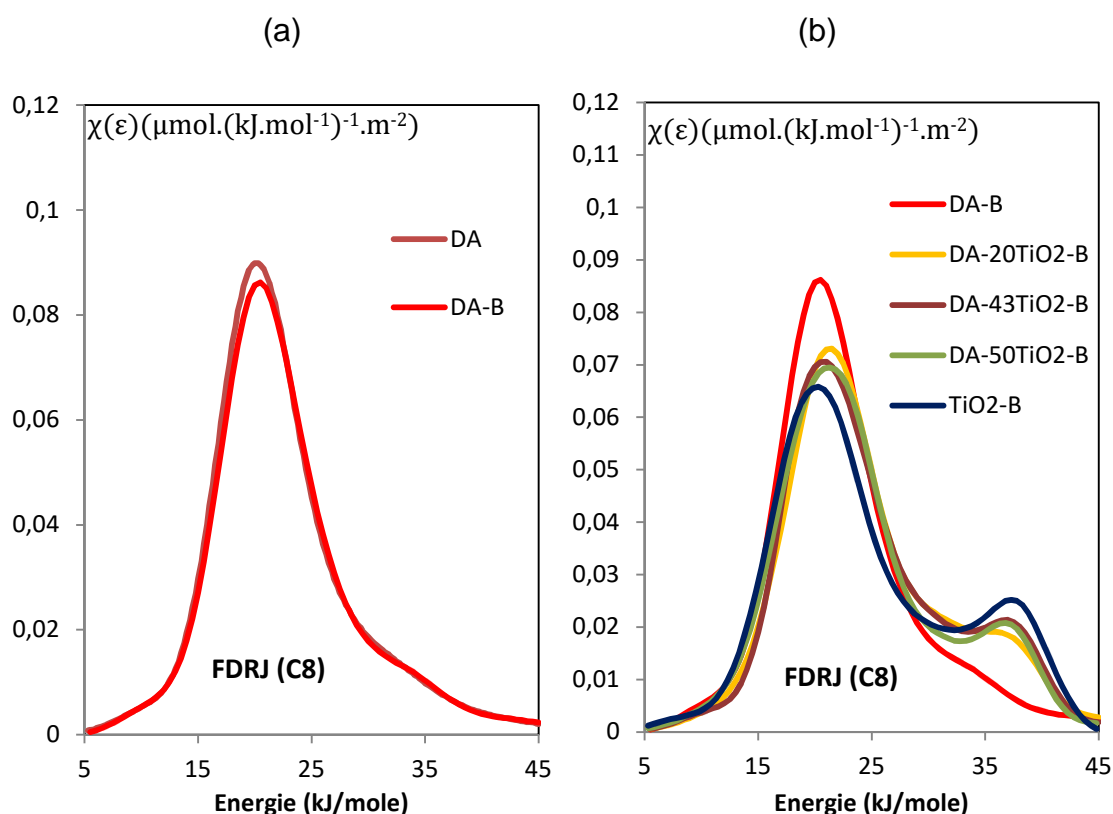


Figure 1. 77 : Les fonctions de distribution en énergies des sites d'adsorption à l'octane de la diatomite avant et après enrobage avec différents pourcentages massiques en TiO_2 , mesurées à 70 °C.

La sonde octane a été choisie pour sa sensibilité aux modifications de la morphologie de la surface.

Le broyage dans les conditions de notre expérience (15 min et amplitude inférieure à 1) n'influe pas sur l'hétérogénéité de surface de la diatomite, les fonctions de distribution, avant et après broyage, étant superposables (Figure 1. 77 (a)). Quant au co-broyage en présence de TiO_2 (Figures 1. 77 (b)), nous voyons apparaître un second pic centré sur 38 kJ.mol^{-1} caractéristique du TiO_2 . Ces sites peuvent être des sites d'insertion résultant de la porosité intra ou intergranulaire des agglomérats de TiO_2 . Sur ces FDRJ, nous n'observons pas de différences significatives en fonction du pourcentage en TiO_2 .

La figure 1. 78 (a) représente les deux FDRJ à l'isopropanol obtenues sur la diatomite DA, et la diatomite DA-B. Quant à la figure 1. 78 (b), elle représente l'évolution des FDRJ lors du co-broyage en fonction des différentes proportions massiques de TiO_2 .

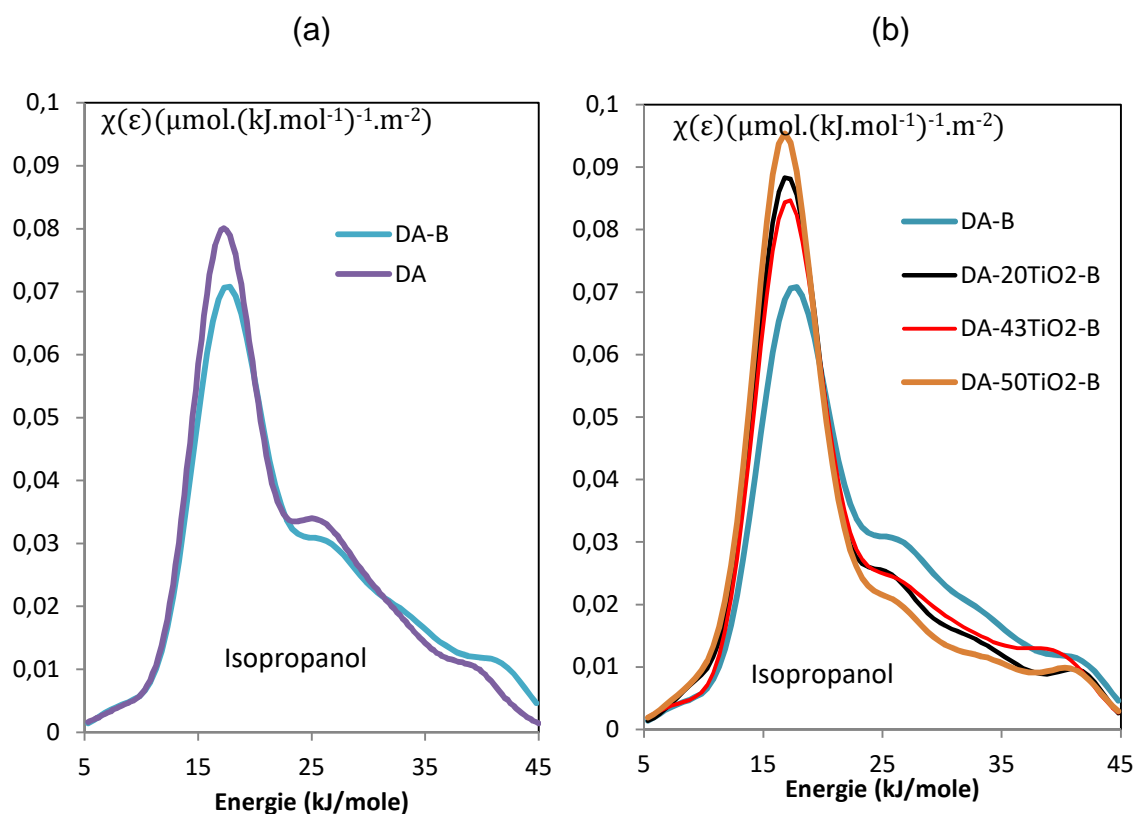


Figure 1. 78 : Les fonctions de distribution en énergies des sites d'adsorption à l'isopropanol de la diatomite avant et après enrobage avec différents pourcentages massiques en TiO_2 , mesurées à $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Par sa capacité à échanger des interactions par liaison hydrogène, l'isopropanol est une sonde sensible à la fonctionnalité de surface et notamment à la présence de groupements hydroxyle comme dans les silanols, ou de groupements siloxane Si-O-Si. La FDRJ de la diatomite DA est fortement asymétrique avec un maximum situé à 17-19 kJ.mol⁻¹ suivi d'un épaulement voire deux qui se prolonge(nt) vers les hautes énergies. On peut constater que le traitement dans la pulvérisette 0 pendant 15 min sans TiO₂ modifie peu la FDRJ.

En présence de TiO₂, les sites de haute énergie entre 25 et 45 kJ.mol⁻¹ diminuent d'intensité lorsque le pourcentage en TiO₂ augmente, ce qui témoigne de la disparition de sites type silanols de la surface de la diatomite masqués par le TiO₂. Ce résultat est appuyé par le calcul des indices d'hétérogénéité I_{hete} .

1. 3. 5. 5. 2. 2. Calcul de l'indice d'hétérogénéité de la diatomite avant et après enrobage par co-broyage

Les valeurs des indices d'hétérogénéité, I_{hete} , à l'octane et à l'isopropanol sont regroupées dans le tableau 1. 46.

Tableau 1. 46 : Valeurs des indices d'hétérogénéité de la diatomite avant après co-broyage avec différents pourcentages en masse de TiO₂.

	I_{hete} (%)	
	C8 ± 2	IP ± 2
DA-B	23	47
DA-20TiO ₂ -B	36	39
DA-43TiO ₂ -B	37	39
DA-50TiO ₂ -B	34	36
TiO ₂ -B	42	nd

Si nous considérons les I_{hete} obtenus avec l'octane, ceux-ci augmentent dès l'ajout de 20% de TiO₂ puisqu'il passe de 23 à 36% mais varient relativement peu en fonction de la quantité de TiO₂. La présence de TiO₂ crée de l'hétérogénéité en terme de morphologie de surface.

Quant à l' I_{hete} mesuré avec l'isopropanol, nous constatons globalement une diminution des valeurs lorsque le pourcentage en TiO₂ augmente puisqu'il passe de 47% sans TiO₂ à 36% avec 50% de TiO₂. Cette diminution reflète la disparition

des sites de haute énergie présents à la surface de la diatomite, en l'occurrence des silanols recouverts par le TiO_2 .

Les variations des indices d'hétérogénéité à l'octane ou à l'isopropanol ne sont pas proportionnelles à la quantité de TiO_2 . On peut penser que ceci est lié à la répartition hétérogène du TiO_2 à la surface de la diatomite et donc à l'échantillonnage lors de la préparation de la colonne.

CHAPITRE 2 : APPLICATION A LA DEPOLLUTION DE L'EAU

2. 1. Synthèse bibliographique

2. 1. 1. Procédés de dépollution

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (cations métalliques ou molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique...), le traitement en continu ou en batch des effluents et la nature finale des déchets (boue solide, solution très concentrée, particules saturées en polluants...). Les différentes techniques d'épuration actuelles peuvent être classées en trois grandes familles [120] :

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluant. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, la pervaporation (élimination sélective d'un solvant au travers d'une membrane présentant une affinité, hydrophile ou hydrophobe, pour ce solvant), l'osmose inverse, ou la filtration.
- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide : électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.
- Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par calcination, pyrolyse, biodégradation ou les procédés dits «Procédés d'Oxydation Avancés (POA)».

2. 1. 2. Procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancés sont basés essentiellement sur des réactions d'oxydation initiées par les radicaux OH° produits in situ. Le radical OH° est une espèce très instable et très réactive en milieu aqueux. Il réagit très rapidement et peu sélectivement sur la plupart des composés organiques et minéraux.

Ils existent différentes voies de production de cette entité à partir de :

- processus non photochimiques en phase homogène en présence de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (procédé Fenton), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ (peroxonation), d'ultrasons (procédé sonochimique), ou d'électrodes (procédé électrochimique).
- processus photochimiques en phase homogène couplant oxydant et rayonnement UV : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.
- processus photochimiques en phase hétérogène couplant les rayonnements UV et un catalyseur solide type TiO_2 [121, 122].

Les principaux procédés d'oxydation avancés sont représentés dans la Figure 2. 1 :

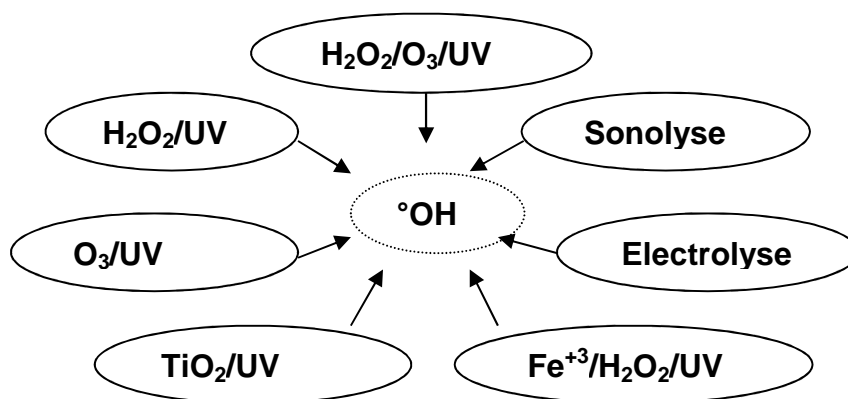


Figure 2. 1 : Principaux Procédés d'Oxydation Avancés.

Dans cette synthèse bibliographique, nous développerons plus particulièrement la photocatalyse hétérogène mettant en oeuvre des photocatalyseurs à base de dioxyde de titane et nous nous focaliserons plus particulièrement sur leur utilisation pour le traitement du bisphénol A.

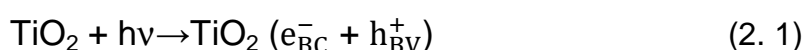
2. 1. 3. La photocatalyse hétérogène

2. 1. 3. 1. Les réactions de photocatalyse hétérogène

Cette technique compte parmi les procédés les plus étudiés ces trois dernières décennies et qui font encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement d'eau. Elle est fondée sur l'absorption de rayonnements excitateurs, le plus souvent ultraviolets, par un semi-conducteur tel que le TiO_2 .

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui se caractérisent par l'existence d'une bande interdite ou bande gap séparant la bande de valence (BV) et de la bande de conduction (BC).

L'excitation photochimique d'un semi-conducteur par une radiation d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite, permet à un électron de passer de la bande de valence de ce semi-conducteur à sa bande de conduction à travers la bande interdite, formant une lacune électronique (trou positif : h^+) dans la bande de valence (Equation 2. 1).



Une paire électron-trou positif (e^-/h^+) est ainsi formée, c'est-à-dire un système oxydo-réducteur. Les espèces formées (e^-/h^+) vont migrer vers la surface du catalyseur avec des possibilités de recombinaison entre elles. Les électrons générés peuvent aussi réduire une espèce oxydante (un accepteur d'électrons) et les trous peuvent oxyder une espèce réductrice (un donneur d'électrons). La présence du dioxygène ou d'eau va limiter le phénomène de recombinaison :

- l'électron créé va réagir avec l'oxygène présent dans l'eau et créer l'ion superoxyde (Equation 2. 2) qui peut à son tour réagir avec des ions H^+ pour conduire à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle OH° (Eq. 2. 3-Eq. 2. 5) :



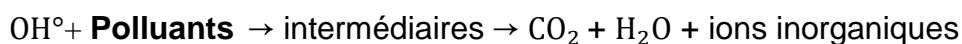
- le trou formé va réagir avec l'ion hydroxyle OH^- ou la molécule d'eau et former le radical hydroxyle OH° selon les réactions d'oxydation suivantes :



Le trou formé peut aussi réagir avec un polluant P donneur d'électron adsorbé à la surface du catalyseur pour former un radical cation si son potentiel d'oxydoréduction le permet (Eq. 2. 8) :



Les composés organiques présents dans la solution vont être principalement oxydés par le radical hydroxyle OH° . La réaction d'oxydation passe par la formation de produits intermédiaires puis peut aboutir à la minéralisation, c'est-à-dire l'étape ultime d'oxydation conduisant à la production de CO_2 et H_2O :



2. 1. 3. 2. Choix du photocatalyseur TiO_2

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, la non-solubilité et la non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation.

Plusieurs semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS , ont été testés dans la photocatalyse. Parmi ces catalyseurs, le TiO_2 P25 de la société Degussa a donné la meilleure activité photocatalytique [123]. Bien que le TiO_2 ait été utilisé pour de nombreuses applications environnementales, le ZnO suscite également un grand intérêt. Il est plus actif que le TiO_2 lors de la dégradation de l'orthophényl-phénol [124]. Mais le ZnO est photo corrosif en milieu acide contrairement au TiO_2 qui s'est montré plus stable. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO_2 une fraction plus importante du spectre solaire. Malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique [125, 126]. De plus, le relargage d'ions toxiques tels que le Cd^{2+} en solution rend CdS inutilisable à des fins dépolluantes. Le TiO_2 s'impose donc comme le meilleur compromis entre l'activité photocatalytique et l'inertie chimique. De plus, le TiO_2 n'est pas toxique, il est non coûteux.

2. 1. 3. 3. Propriétés et application du TiO₂ en photocatalyse

Le TiO₂ existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase et la brookite. Cependant, seules les structures rutile et anatase présentent des propriétés photocatalytiques d'intérêt [127].

FRANK et BARD [128] furent les premiers à proposer d'utiliser le TiO₂ sous irradiation UV pour la purification de l'eau via la décomposition photocatalytique des polluants. Depuis lors, les études sur l'utilisation de la photocatalyse en présence de TiO₂ comme procédé de dépollution en phase aqueuse n'ont cessé d'augmenter et les résultats obtenus montrent que ce procédé peut conduire à la dégradation d'un bon nombre de contaminants organiques.

Le TiO₂ se révèle une espèce très oxydante susceptible de minéraliser de nombreux polluants organiques dissous dans l'eau (traitement des eaux usées) [129-132], comme les pesticides [4, 133], les composés azotés [134, 135], et des colorants organiques [136-138].

La dégradation du phénol et ses dérivés a été également largement étudiée [139-141]. Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la dégradation du bisphénol A sur le TiO₂-B et le TiO₂ supporté sur diatomite.

2. 1. 3. 4. Application au traitement du bisphénol A

2. 1. 3. 4. 1. Le bisphénol A

Le bisphénol A, aussi appelé 4,4'-Isopropylidènediphénol, 2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane, diphenylolpropane, noté BPA (abréviation commune), est un perturbateur endocrinien reconnu [142-144]. La structure chimique de ce composé ainsi que ses propriétés physiques sont présentées sur la figure 2. 2

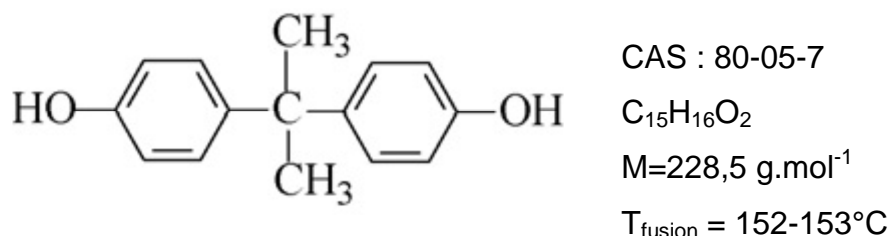


Figure 2. 2 : Structure et propriétés physicochimiques du bisphénol A

Selon le système général harmonisé (SGH), il est identifié selon les pictogrammes et les phrases H de la figure 2. 3.



danger

H317 : Peut provoquer une allergie cutanée.

H318 : Provoque des lésions oculaires graves.

H335 : Peut irriter les voies respiratoires.

H361f : Susceptible de nuire à la fertilité.

Figure 2. 3 : Identification du BPA selon le SGH.

Le BPA est largement utilisé dans le monde d'aujourd'hui, il est produit en grande quantité ; environ 14 milliards de kg de BPA sont produits dans le monde [145]. Le BPA est utilisé dans la production des polycarbonates qui sont principalement utilisés pour fabriquer les équipements optiques et électriques mais aussi dans les emballages alimentaires. Il est utilisé aussi dans la synthèse des résines époxydes, des résines de polyester-styrène et en tant révélateur dans le papier thermique. Il permet à l'encre de prendre sa couleur noire au contact de la chaleur. Ce composé peut entrer dans l'environnement par pertes durant sa fabrication, par relargage des produits finis [146].

Depuis quelques années, le BPA fait de plus en plus polémique. En effet, le BPA serait soupçonné d'être un perturbateur endocrinien, provoquant des perturbations hormonales et des tumeurs dans la faune. Le 18 avril 2008, le Canada a placé le BPA dans les substances dangereuses. La Food and Drugs Administration (FDA) aux Etats-Unis a ensuite mené des études tendant à montrer que le BPA n'avait aucune conséquence sur la santé humaine. Cependant, le doute subsiste et de plus en plus d'industries se tournent vers d'autres molécules de synthèse moins risquées surtout dans le domaine de l'alimentaire. Depuis le 1er janvier 2013, une loi a suspendu l'utilisation du bisphénol A dans tous les conditionnements, contenants et ustensiles destinés à entrer en contact direct avec des denrées

alimentaires pour les nourrissons et enfants en bas âge. En France, dans le domaine du papier thermique toutes les usines ont changé de molécule.

En résumé, la réglementation vise à connaître les effets probables du BPA, à réduire à la source et voire l'éliminer dans l'environnement. Le BPA n'est pas complètement dégradé par les filières de traitement classiques des stations d'épurations des eaux usées [147]. Pour ces raisons, elle préconise des procédés de traitement additionnels pour une meilleure qualité des eaux à la sortie de ces stations. L'utilisation des procédés d'oxydation avancés tels que la photocatalyse peut être envisagée pour une élimination plus efficace de ce composé. En effet, lors des processus mis en oeuvre en photocatalyse hétérogène, des espèces oxygénées réactives sont créées et sont capables de réagir avec la plupart des composés organiques notamment avec le BPA [148].

2. 1. 3. 4. 2. Dégradation du BPA par les POA

Les études sur l'élimination du BPA par photocatalyse s'articulent autour de l'optimisation des paramètres expérimentaux les plus influents tels que le pH, la concentration initiale en BPA, l'effet des ions (nitrates, carbonates, etc.) présents dans la matrice aqueuse, l'intensité de l'irradiation ainsi que sur l'utilisation du TiO_2 modifié pour l'usage de la lumière solaire comme activateur photochimique. En milieu acide, le BPA est sous sa forme non ionisée (pKa_1 9,59 ; pKa_2 10,2). Ainsi, il est mieux adsorbé sur le TiO_2 [149]. Les trous formés à la surface du semi-conducteur réagissent avec le BPA ainsi que les radicaux hydroxyles. Par conséquent, la minéralisation du composé peut être obtenue [130, 131].

CHIANG et al. [131] ont étudié la dégradation du BPA à pH 3 et à pH 10 sous UV (lampe à fluorescence, $\lambda=355$ nm). Les résultats ont montré qu'à pH 3, le BPA est complètement minéralisé au bout de 2 heures de traitement alors qu'à pH 10, le BPA est minéralisé seulement à 20 et 30% pour une même durée de traitement. D'après les auteurs, il y a plus d'ions hydroxyde (OH^-) en milieu basique ; la photooxydation de ces ions hydroxyles (OH^-) par les trous formés à la surface du TiO_2 génère plus de radicaux. Ces radicaux accélèrent la dégradation du BPA [130] et les produits de dégradation obtenus après oxydation sont principalement les acides carboxyliques. Les acides sont déprotonnés et acquièrent une charge négative. Ils sont ainsi adsorbés difficilement à la surface du dioxyde de titane

chargée négativement et ne sont pas minéralisés [131]. Une autre explication à la faible minéralisation du BPA à pH basique peut être la présence des ions carbonates. CHIANG et al. [131] dans leur étude ont montré qu'une partie du BPA est transformée en ions carbonates lors de la photocatalyse. Ces ions carbonates peuvent piéger les radicaux hydroxyles et former des radicaux carbonates moins réactifs que les radicaux hydroxyles.

Certaines études ont été consacrées à la formation des intermédiaires obtenus lors de la dégradation photocatalytique du BPA, leurs effets oestrogéniques et leur toxicité. RODRIGUEZ et al. [150] ont observé une augmentation de la toxicité de la solution de BPA traitée par photocatalyse sous irradiation solaire. Par contre FRONTISTIS et al. [148] ont observé que les intermédiaires dus à l'oxydation du BPA obtenus lors du traitement photocatalytique sous irradiation solaire simulée (simulateur solaire Oriel modèle 96000 avec une lampe au Xénon) présentaient une faible toxicité en comparaison au BPA. Ils ont également observé une baisse de l'effet oestrogénique au cours du traitement.

NEAMTU et FRIMMEL [151] lors d'une de leur étude sur la photolyse du BPA sous irradiation UV (lampe à vapeur de mercure à basse pression, puissance 15 W) ont aussi observé la diminution de l'effet oestrogénique.

Bien que ces différents résultats sur la toxicité suggèrent, d'une part, la possibilité que les intermédiaires du BPA soient différents d'une étude à l'autre et que, d'autre part, l'effet des intermédiaires sur les organismes vivants devrait être systématiquement évalué, ces études se rejoignent sur un point : le mécanisme de la réaction d'oxydation. Les premiers intermédiaires sont formés après l'attaque du carbone reliant les deux groupes phényles par le radical OH° , puis les composés aromatiques obtenus sont oxydés en acides par ouverture du cycle aromatique [152-154] (Figure 2. 4).

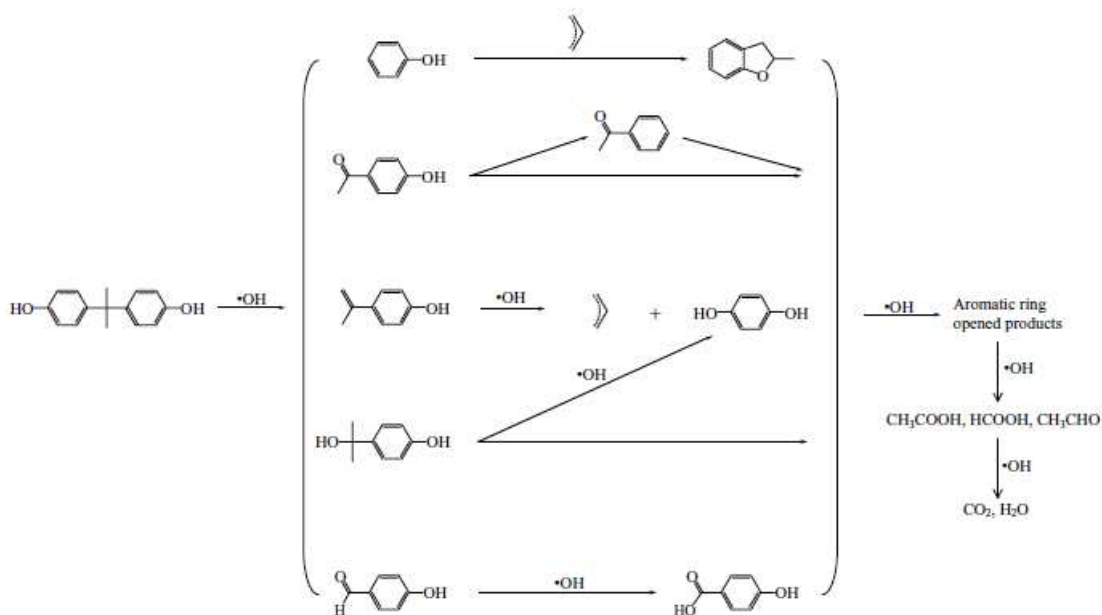


Figure 2. 4 : Mécanisme de dégradation du BPA proposé par KANECO [153].

L'étape de l'adsorption du polluant sur le semi-conducteur est une étape déterminante dans le processus photocatalytique. L'étude du processus d'adsorption nécessite d'identifier un modèle d'isotherme d'adsorption et un modèle cinétique auquel obéit la photodégradation [155].

2. 1. 4. Concepts sur l'adsorption lors d'une catalyse hétérogène

L'adsorption est dans la grande majorité des cas, la première étape nécessaire à toute réaction catalytique en phase hétérogène.

2. 1. 4. 1. Modélisation des Isotherme d'adsorption

Dans le cas d'une suspension aqueuse, les équilibres solide/liquide sont étudiés grâce à la détermination de l'isotherme d'adsorption. Elle représente la variation de la quantité Q_a adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbable, à une température donnée. La courbe $Q_a = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption.

La quantité de molécules adsorbée à l'équilibre s'exprime en nombre de moles ou en masse d'adsorbable par masse de solide.

Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbable en solution aqueuse et un adsorbant. En faisant varier d'une expérience à l'autre la concentration initiale en adsorbable, on obtient, une fois l'équilibre atteint, plusieurs couples (C_e, Q_a) . Ces données expérimentales peuvent ensuite être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur allure par IUPAC [61].

En milieu liquide, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont couramment utilisés [155-157]. Le premier est basé sur un modèle thermodynamique de l'adsorption. Le deuxième bien qu'empirique, donne le plus souvent une très bonne représentation des résultats expérimentaux [156]. Ces principaux modèles d'adsorption qui seront utilisés dans notre étude sont décrits ci-dessous.

2. 1. 4. 1. 1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse.

La théorie du modèle de Langmuir est basée sur un ensemble d'hypothèses :

- L'adsorption en sites localisés a lieu pour l'un ou l'autre des solutés (coadsorbants) et n'autorise pas la fixation d'autres solutés sur un site déjà occupé.
- L'adsorption est monocouche.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre particules adsorbées).

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_a s'exprime par l'équation de Langmuir dont l'expression est :

$$Q_a = \frac{Q_m \cdot k_{ads} \cdot C_e}{(1 + k_{ads} \cdot C_e)} \quad (2. 9)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permettant la détermination des paramètres caractéristiques de l'équilibre (Q_m et k_{ads}), est exprimée par (Eq. 2. 10) :

$$\frac{1}{Q_a} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m \cdot k_{ads}} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (2. 10)$$

Q_m : Capacité maximale d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) de l'adsorbant.

k_{ads} : Constante de l'équilibre d'adsorption.

C_e : Concentration en solution à l'équilibre d'adsorption de l'adsorbable.

Q_a : Quantité d'adsorbant adsorbé.

2. 1. 4. 1. 2. Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est un modèle empirique qui permet de modéliser les isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents. Elle est aussi utilisée dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface.

L'isotherme est exprimée par l'équation (Eq 2. 11) :

$$Q_a = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2. 11)$$

La linéarisation de l'équation de Freundlich est exprimée par (Eq.2. 12) :

$$\ln Q_a = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e \quad (2. 12)$$

k_f ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}$) et n sont respectivement la constante d'adsorption de Freundlich et une constante dépendant de la nature de l'adsorbable et de la température dont la valeur doit être comprise entre 0,3 et 0,5 pour une bonne vérification du modèle.

2. 1. 5. Modélisation de la cinétique de dégradation

2. 1. 5. 1. Modèle cinétique de premier ordre

Lors du procédé de traitement photocatalytique, les polluants réagissent avec les espèces oxygénées réactives et les trous photogénérés. Les espèces réactives et les trous photogénérés étant considérés comme étant photostationnaires, la

vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique peut être exprimée en fonction de la concentration en polluant seulement (Equation 2. 13).

$$V = -\frac{dC_0}{dt} = k_{app}C^n \quad (2. 13)$$

Dans cette équation, k_{app} est la constante cinétique apparente de la réaction, C la concentration en polluant et n est l'ordre de la réaction. Pour une réaction d'ordre 1 ($n = 1$), l'équation (1. 13) peut être intégrée et donnée par l'équation (2. 14).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t \quad (2. 14)$$

Ainsi, pour une réaction d'ordre 1, $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ varie linéairement avec la durée d'irradiation et la pente de la droite est la constante cinétique apparente de la réaction.

2. 1. 5. 2. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement utilisé dans la littérature pour décrire les résultats expérimentaux en photocatalyse hétérogène [157, 158], ce modèle est construit sur un mécanisme en trois étapes qui sont l'adsorption, la réaction et la désorption [140, 159, 160].

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

- à l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption
- l'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface
- la vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution
- les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique V est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur, notée Q_a , ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat noté θ [161].

$$V = -\frac{dC}{dt} = k \cdot \theta = k \cdot \frac{Q_a}{Q_m} \quad (2. 15)$$

Avec Q_m : quantité adsorbée à la monocouche.

En rappelant l'équation de Langmuir décrivant l'adsorption d'un composé à la surface d'un solide (Cf. Chapitre 2 paragraphe 2. 1. 4. 1. 1. Equation 2. 9), la vitesse de dégradation au temps initial (V_0) peut être exprimée par l'équation suivante (2. 16) :

$$V_0 = k \cdot \frac{K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0} \quad (2. 16)$$

Avec, k la constante cinétique de la réaction ou la constante de dégradation photocatalytique en $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ à la température de l'expérience, K_{LH} la constante d'adsorption du BPA à la surface du catalyseur en L. mg^{-1} (K_{LH} étant le rapport entre la constante d'adsorption k_a en min^{-1} et la constante de désorption k_d en $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) et C_0 la concentration initiale en polluant.

Pour les solutions diluées, $K_{LH} C_0 \ll 1$, la réaction suit alors une cinétique d'ordre un apparent.

La linéarisation de l'équation (Eq.2. 16) conduit à l'équation (Eq. 2.17) :

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{kK_{LH}} + \frac{1}{k} C_0 \quad (2. 17)$$

La linéarité du tracé de $\frac{1}{k_{app}}$ en fonction de C_0 permet de vérifier l'adéquation des cinétiques de dégradation au modèle de Langmuir Hinshelwood. L'ordonnée à l'origine de la droite donne $\frac{1}{kK_{LH}}$ et le coefficient directeur donne $\frac{1}{k}$.

Cependant, pour les solutions concentrées, $K_{LH} C_0 \gg 1$, la vitesse initiale de réaction atteint un maximum et la réaction est d'ordre zéro [4].

Dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood, il est admis que les réactions se produisent principalement à la surface du catalyseur [162].

2. 2. Partie expérimentale

2. 2. 1. Objectif

La dégradation photocatalytique du bisphénol A (BPA) en présence des composites diatomite/TiO₂ est réalisée afin d'évaluer la performance de ces matériaux en matière de support catalytique. Par manque de temps, l'étude s'est limitée aux composites élaborés par enrobage à sec, sous l'effet du co-broyage des deux solides dans la pulvérisette 0.

Dans cette partie, une étude cinétique de la dégradation sous irradiation UV est réalisée avec les composites élaborés. Les constantes cinétiques sont ensuite déterminées et comparées entre elles.

2. 2. 2. Montage de photocatalyse

Le montage utilisé pour réaliser la photocatalyse est constitué d'une lampe UV d'immersion à vapeur de mercure basse pression de puissance 150 W (lampe TQ 150) dans un tube d'immersion en quartz qui est lui même placé dans un tube de refroidissement en verre Duran 50. Le tout est plongé dans un réacteur de 700 mL (Figure 2. 5). L'agitation est assurée grâce à un barreau magnétique et une plaque d'agitation.

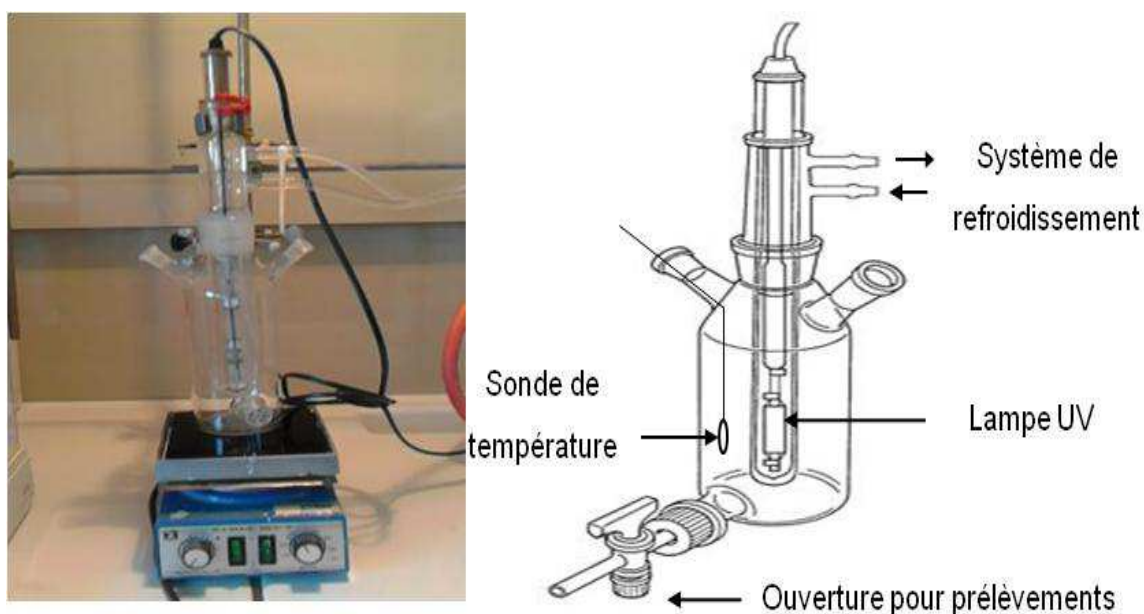


Figure 2. 5 : Réacteur photocatalytique de laboratoire à lampe UV

L'émetteur UV à vapeur de mercure basse pression possède une émission à large bande dans la plage des rayons UV au dessus de 190 nm (Figure 2. 6).



Figure 2. 6 : Spectre d'émission de la lampe UV TQ 150.

Le tube d'immersion en quartz dans lequel est placée la lampe permet la transmission de 92% des UV (Figure 2. 7). Or le spectre UV du bisphénol A (annexe C) nous indique qu'il présente deux bandes d'absorption, à 226 et 275 nm (annexe B). Cela signifie que les irradiations de la lampe UV peuvent détruire directement le BPA. Pour découpler les réactions de dégradation directe du BPA de celles de la photocatalyse par le TiO_2 supporté, le tube à immersion en quartz est lui même placé dans un deuxième tube en verre Duran 50. Ce verre conduit à une diminution de la transmittance sous 380 nm pour ensuite la stopper sous 280 nm (Figure 2. 7). Le BPA ne subit alors pas la dégradation directe par la lampe UV lorsque celle-ci est plongée dans le tube en verre Duran 50.

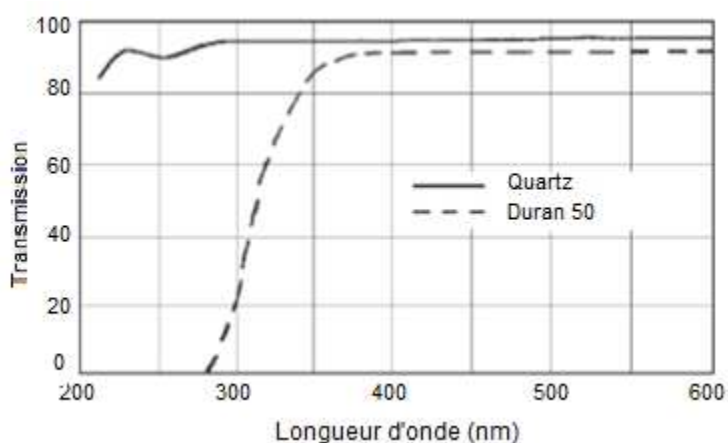


Figure 2. 7 : Spectre représentant la transmittance du verre Duran 50.

D'autre part, une circulation d'eau dans le tube en verre Duran absorbe le rayonnement infrarouge émis par la lampe et permet d'éviter ainsi un échauffement de la solution dans le réacteur car le suivi de la cinétique nécessite que la solution ait lieu dans un milieu isotherme.

Enfin, le réacteur est recouvert d'une feuille d'aluminium afin d'éviter la perturbation des mesures par l'irradiation causée par la lumière naturelle.

2. 2. 3. Protocole de manipulation pour le suivi photocatalytique

La dégradation photocatalytique du BPA est réalisée avec différents composites (diatomite/TiO₂) et différentes concentrations initiales de BPA. Le volume de solution de BPA étudié pour chaque expérience dans le réacteur est de 500 mL.

Une solution mère de BPA (Aldrich, ≥ 99 %) à 100 mg.L⁻¹ est préparée dans de l'eau déionisée :

- La fiole recouverte d'une feuille d'aluminium, est laissée sous agitation une nuit et est ensuite filtrée sur papier filtre.
- Une dilution est effectuée pour préparer 500 mL d'une solution fille à une concentration donnée. La concentration exacte est ensuite mesurée par HPLC.

Les 500 mL de solution fille sont versés dans le réacteur. La lampe éteinte est plongée dans le tube d'immersion du réacteur. La circulation d'eau dans le tube en verre Duran 50 est mise en route afin de maintenir le milieu réactionnel à une température constante de 25 °C. Enfin une masse connue de composite est introduite dans le milieu réactionnel.

La solution est maintenue sous agitation, à une vitesse de 400 tours/min. A des intervalles de temps réguliers, des échantillons sont prélevés puis filtrés sur cartouches filtrantes en acétate de cellulose (0,45 µm de diamètre de pores). Les échantillons filtrés sont ensuite analysés par chromatographie liquide haute pression (HPLC) pour déterminer la concentration résiduelle en BPA. La chaîne HPLC (modèle 1100 de la société Agilent) utilisée est équipée d'un système de pompe à gradient quaternaire, d'un injecteur automatique et d'un détecteur UV à

barrette de diodes. Les conditions d'analyse en HPLC sont regroupées dans le Tableau 2. 1.

Tableau 2. 1 : Conditions d'analyse en HPLC du bisphénol A.

Colonne	Phase mobile	Longueur d'onde de détection
Prontosil C18 dimensions : 250 mm × 4 mm, granulométrie : 5 µm	H ₂ O/Acétonitrile (50/50) Débit : 1 mL.min ⁻¹	λ= 226 nm

2. 3. Résultats et discussion

2. 3. 1. Cinétique de l'adsorption

Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation du BPA, nous allons dans un premier temps étudier l'adsorption de ce polluant sur nos matériaux composites. Cette étude comprend les cinétiques d'adsorption, l'effet de la quantité d'adsorbant ainsi que celui de la concentration du polluant.

2. 3. 1. 1. Etude de l'influence de la masse de solide

Sur la figure 2. 8, nous avons représenté la variation des quantités de BPA adsorbés par gramme d'adsorbant en fonction de la masse d'adsorbant. Par manque de temps, l'étude s'est limitée à l'échantillon DA.

Les concentrations en solution à l'équilibre du BPA (C_e) sont mesurées, ceci permettant d'en déduire la quantité de BPA adsorbée (Q_{ads}) par unité de masse d'adsorbant à la surface de l'échantillon, donnée par l'équation (2. 18)

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (2. 18)$$

m : la masse de l'adsorbant (mg),

C_0 : la concentration initiale du soluté (mg.L⁻¹),

C_e : la concentration en solution à l'équilibre du BPA (mg.L⁻¹)

V : le volume de la solution polluante (L) contenant le BPA.

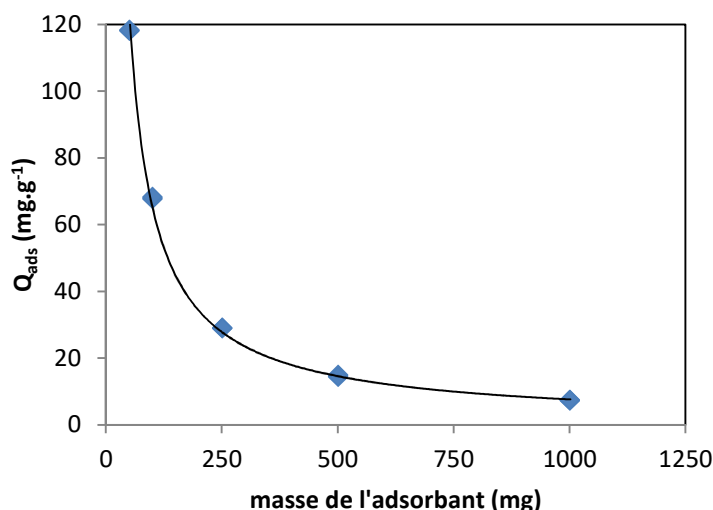


Figure 2. 8: Quantité adsorbée du BPA par gramme de DA en fonction de la masse de DA ($C_{0-BPA} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 0,5 \text{ L}$, pH de la solution = 5,4)

La figure 2. 8 montre que les quantités de BPA retenues sont maximales pour les faibles masses d'adsorbants et diminuent avec l'augmentation de cette masse pour se stabiliser à des valeurs élevées.

SEVERSTON et al. [163] ont attribué cette diminution à une désorption de la fraction labile du composé adsorbé suite à l'augmentation des collisions inter-particulaires quand la masse d'adsorbant augmente.

Quant à VAN HOFF et ANDREUS [164], ils expliquent la diminution de la quantité retenue observée par une diminution de la diffusion moléculaire du soluté quand la masse d'adsorbant augmente. Par conséquent, le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre serait plus long.

Pour vérifier cette dernière hypothèse, une étude de cinétique a donc été menée. Les expériences de la cinétique d'adsorption de BPA réalisées à l'obscurité consistent à introduire un volume de 500 mL d'une solution du BPA de concentration initiale égale à 20 mg.L^{-1} au pH initial de la solution égal à 5,4 dans le réacteur pour les différentes masses 1 g, 0,5 g, 0,25 g et 0,05 g de DA. A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements sont effectués. L'échantillon est ensuite analysé par HPLC.

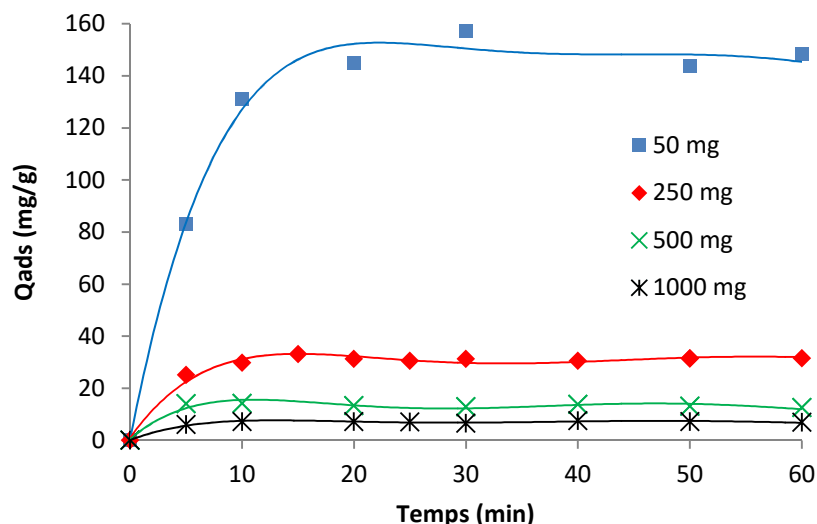


Figure 2. 9 : Cinétique d'adsorption du BPA avec différentes masses d'adsorbant DA ($C_{0\text{-BPA}} = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V = 0,5 \text{ L}$, pH de la solution = 5,4).

La figure 2. 9 montre que la quantité adsorbée augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout d'environ 20 min. Ce temps indique que l'équilibre d'adsorption est atteint. Il est donc nécessaire de laisser l'agitation du mélange au moins pendant ce temps avant de procéder à l'irradiation du mélange. Dans nos études de photocatalyse, les suspensions polluant /catalyseur ont été agitées pendant 30 min à l'obscurité.

Pour mieux mettre en évidence l'efficacité des composites pour l'adsorption de BPA, nous avons reporté sur la figure 2. 10, l'évolution des pourcentages d'élimination de BPA (Eq. 2. 19) de la phase aqueuse en fonction des masses d'adsorbant en l'absence et en présence de TiO_2 .

$$\% \text{ d'élimination} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (2. 19)$$

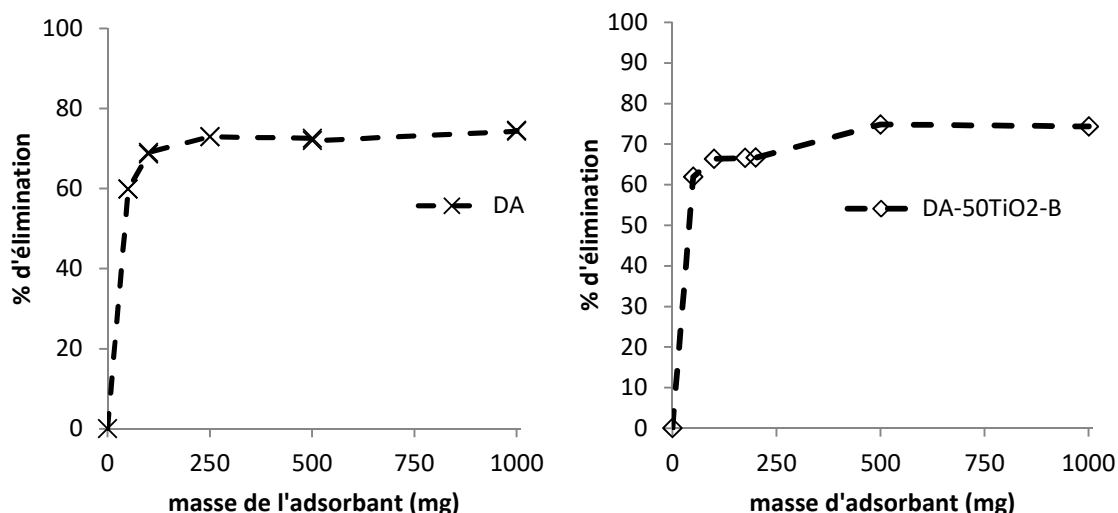


Figure 2. 10 : Evolution des pourcentages d'élimination de BPA en fonction de la masse d'adsorbant ($C_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $V = 0.5 \text{ L}$, pH de la solution).

Nous remarquons que le pourcentage de l'élimination du BPA augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbants, le pourcentage maximal d'élimination est obtenu pour une masse de 250 mg de l'adsorbant. Ce qui nous a conduit à choisir la masse d'adsorbant égale à 250 mg pour la suite de notre étude.

2. 3. 1. 2. Isotherme d'adsorption

L'une des principales étapes du traitement photocatalytique est la diffusion-adsorption des différentes espèces à la surface du solide. Il est d'un grand intérêt d'étudier l'adsorption de BPA sur le photocatalyseur. Toutes les isothermes d'adsorption ont été réalisées dans l'obscurité après une période d'équilibre de 30 min au pH de la solution égal à 5,4 et à 25 °C. La même quantité d'adsorbant (250 mg) a été ajoutée à 500 mL de solutions aqueuses à différentes concentrations initiales du BPA.

Nous nous sommes intéressés au tracé des isothermes d'adsorption du BPA sur la diatomite DA-B, sur le $\text{TiO}_2\text{-B}$ et sur les composites DA-20 $\text{TiO}_2\text{-B}$, DA-43 $\text{TiO}_2\text{-B}$ et DA-50 $\text{TiO}_2\text{-B}$. Les isothermes sont représentées sur la figure 3. 4.

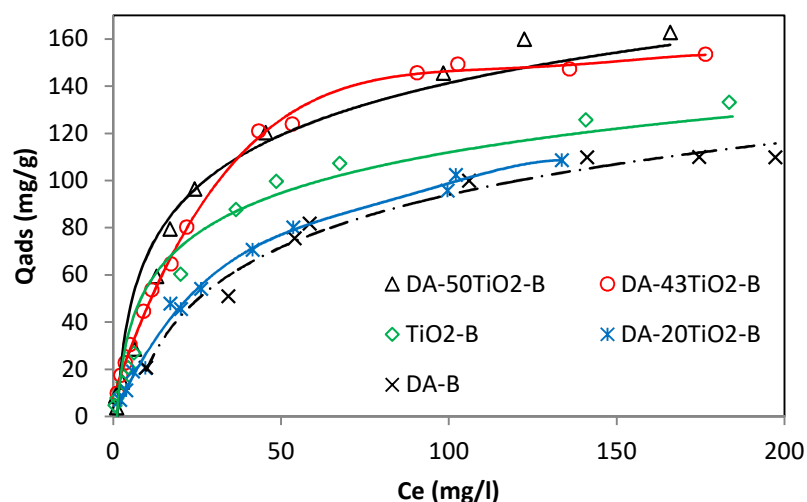


Figure 2. 11 : Isotherme d'adsorption du BPA sur les différents composites.

La figure 2. 11 montre que, quelque soit l'adsorbant, l'augmentation de la concentration initiale du BPA conduit à une augmentation de la quantité de BPA retenue pour la même quantité de l'adsorbant jusqu'à atteindre un palier pour les concentrations en BPA élevées. L'apparition du palier traduit la saturation des sites énergétiquement actifs impliqués dans le processus d'adsorption.

Deux modèles d'adsorption sont couramment utilisés pour modéliser les phénomènes d'adsorption d'un polluant sur un photocatalyseur : Langmuir [165] et Freundlich [166] sous leurs formes linéaires (Cf. eq. 2. 10 et 2. 12 paragraphe 2. 1. 4. 1 et 2. 1. 4. 2). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2. 2.

Tableau 2. 2 : Détermination des paramètres caractéristiques selon les modèles de Langmuir et Freundlich sur les différents matériaux, diatomite ou TiO₂ seuls ou les composites.

	Paramètres de Langmuir				Paramètres de Freundlich		
	a (N ₂)	Q _m (mg.g ⁻¹)	k _{ads} (L.mg ⁻¹)	r ²	k _f	1/n	r ²
DA-B	29,47	114,61	1,889E-02	0,988	5,19	0,64	0,969
DA-20TiO ₂ -B	33,94	148,03	2,190E-02	0,972	4,38	0,75	0,977
DA-43TiO ₂ -B	41,02	179,69	3,76E-02	0,997	10,17	0,63	0,974
DA-50TiO ₂ -B	44,28	189,95	3,74E-02	0,990	2,81	0,44	0,994
TiO ₂ -B	nd	151,53	3,71E-02	0,998	7,56	0,63	0,989

Les coefficients de corrélation les plus élevés sont globalement obtenus avec le modèle de Langmuir. Les résultats regroupés dans le tableau 2. 2 confirment une meilleure affinité du BPA (Q_m plus élevé) pour les composites Diatomite/TiO₂ préparés par co-broyage dans la pulvérisette 0, comparés aux échantillons de la diatomite et de TiO₂ seuls préparés dans les mêmes conditions. La quantité adsorbée de BPA décroît dans l'ordre suivant : DA-50TiO₂-B > DA-43TiO₂-B > TiO₂-B > DA-20TiO₂-B > DA-B. On constate que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pourcentage de TiO₂. La constante d'adsorption de Langmuir k_{ads} est plus faible pour la diatomite DA-B comparée à celle de TiO₂-B seul. Elle augmente à mesure que le pourcentage en masse de TiO₂ supporté augmente jusqu'à une valeur stable avec les composites à 43% et 50% en TiO₂, traduisant une adsorption plus favorable sur TiO₂ supporté qu'en poudre. Le TiO₂ ayant subi le broyage présente une capacité d'adsorption plus importante que celle obtenue dans la littérature avec le TiO₂ P25 (Degussa). On peut citer les travaux de LEE et al. [167] qui ont obtenu une adsorption de BPA égale à 86 mg.g⁻¹ avec le TiO₂ P25 (43,2 m².g⁻¹). Un résultat similaire a été obtenu par OHKO et al. [168].

Par ailleurs, la capacité d'adsorption de nos composites vis-à-vis du BPA semble plus importante que celle obtenue pour certains adsorbants d'origine naturelle dans les conditions optimum d'adsorption pour chaque adsorbant (Tableau 2. 3).

Tableau 2. 3 : Capacité d'adsorption du BPA sur des adsorbants d'origine naturelle.

Adsorbant	a_{N_2} (m ² .g ⁻¹)	Q_m (mg.g ⁻¹)	Référence s
Andésite	3	0,5	[169]
coton carboxylé et estérifié	nd	87,7	[170]
Graphène	182	182	[171]
Diatomite	4	0,73	[169]
Polyethersulfone/montmorillonite	nd	21-32	[172]
Ca-montmorillonite modifiée	5	151,5	[173]
Charbon actif	1225	263,1	[174]
Zeolite	403	11,2	[130]
Sédiments tropicaux	nd	148	[175]
Nanotube de carbone	540	455	[176]
Charbon actif	1777	378,3	[177]

Dans notre cas, la capacité d'adsorption semble liée à la surface spécifique qui augmente en fonction du pourcentage de TiO_2 . En effet, la capacité d'adsorption évolue linéairement avec la surface spécifique (Figure 2. 12).

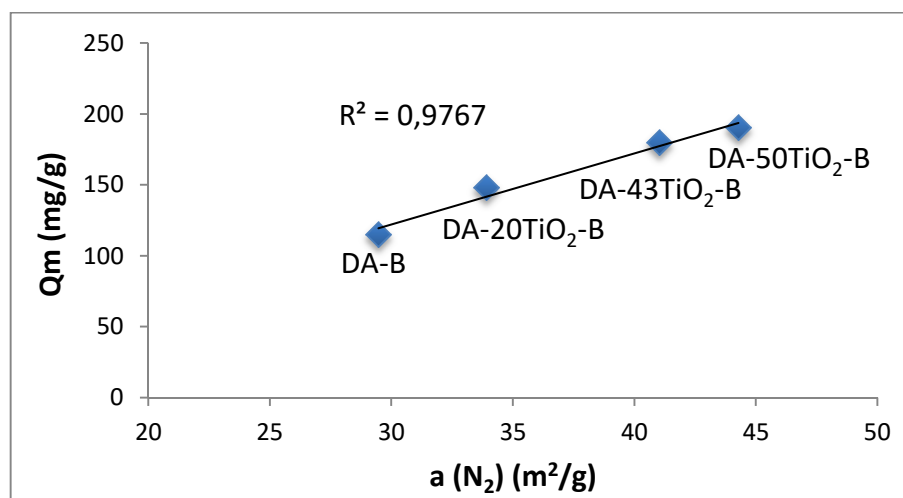


Figure 2. 12 : Variation de la quantité maximale d'adsorption avec la surface spécifique.

L'augmentation de Q_m avec l'augmentation du pourcentage massique de TiO_2 peut donc s'expliquer par l'augmentation de surface spécifique et donc une augmentation de sites d'adsorption de type Ti-O-Si ou Ti-OH. Pour confirmer le lien entre Q_m et le nombre de sites d'adsorption, nous avons rapproché les données de CGI-CF avec l'évolution du Q_m .

Si nous observons l'évolution de l'indice d'irréversibilité I_{irr} mesuré à l'isopropanol en CGI-CF, celui-ci augmente avec le pourcentage de TiO_2 lors du co-broyage et avec la quantité maximale d'adsorption de BPA Q_m (Figure 2. 13)

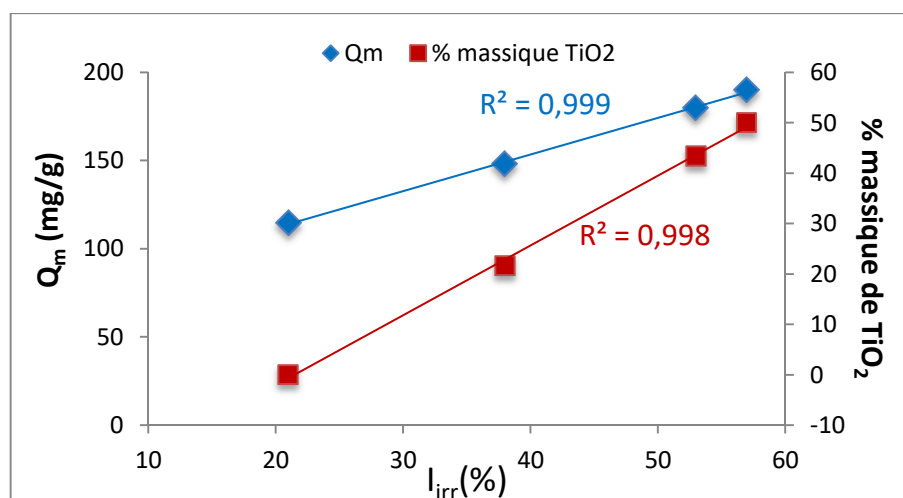


Figure 2. 13: Variations de la quantité maximale adsorbée de BPA Q_m et du pourcentage massique de TiO_2 en fonction de l'indice d'irréversibilité I_{irr} .

L'indice d'irréversibilité à l'isopropanol est un indicateur des sites de haute énergie. Dans le cas de l'élaboration des matériaux composites diatomite/ TiO_2 par co-broyage, on peut raisonnablement penser que les sites Ti-O-Si créés lors de l'adsorption de TiO_2 sont responsables de l'augmentation de l'indice d'irréversibilité avec l'augmentation du pourcentage de TiO_2 . Cet indice permet de faire le lien entre les sites Ti-O-Si créés lors de l'adsorption de TiO_2 et la quantité maximale adsorbée de BPA Q_m . Autrement dit, l'augmentation de sites Si-O-Ti à la surface du matériau co-broyé avec le pourcentage massique de TiO_2 semble à l'origine de l'augmentation de Q_m .

Un autre indicateur de l'évolution des propriétés de surface lors de l'ajout de TiO_2 est la FDRJ, fonction de distribution en énergie des sites d'adsorption. Sur le tracé des FDRJ de l'isopropanol (Cf. Chapitre 1. Paragraphe 1. 3. 5. 5. 1. 2. 2.) lors du co-broyage en présence de TiO_2 , nous avons observé une augmentation du nombre de sites de basse énergie centrés sur 17-18 kJ/mol lors du passage de la diatomite brute aux composites diatomite/ TiO_2 . Ce pic est généralement attribué aux sites siloxanes Si-O-Si, on peut raisonnablement penser que dans le cas des composites, il comprend également les sites Si-O-Ti, qui expliquerait son augmentation avec l'augmentation du pourcentage massique de TiO_2 . Cette augmentation des sites centrés sur 17-18 kJ.mol⁻¹ ainsi que celle de l'indice d'irréversibilité va dans le même sens que l'augmentation de Q_m avec le pourcentage massique de TiO_2 . Les sites siloxanes Si-O-Si de la diatomite ou

Ti-O-Si nouvellement créés avec l'adsorption de TiO_2 , sites à l'origine de l'adsorption de la sonde isopropanol en CGI (Figure 2. 14 (a)) sont aussi à l'origine de l'adsorption du BPA par l'intermédiaire de liaisons hydrogène (Figure 2. 14 (b)). L'augmentation des sites Ti-O-Si avec l'augmentation de TiO_2 favoriserait donc l'adsorption de BPA et l'augmentation de Q_m .

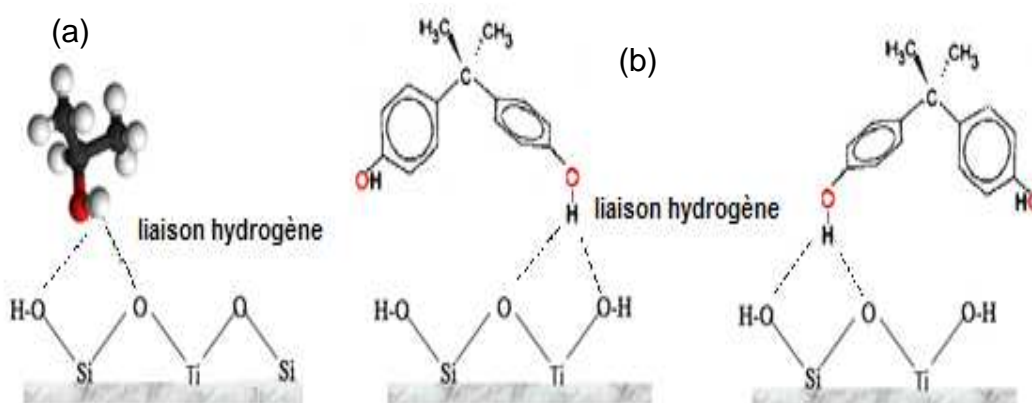


Figure 2. 14 : liaison hydrogène entre la surface du composite et (a) la sonde isopropanol utilisé pour le calcul de I_{irr} et le tracé des FDRJ en CGI ; (b) le BPA.

En conclusion, l'adsorption de TiO_2 à la surface de la diatomite semble favoriser l'adsorption du BPA.

2. 3. 2. Aspect cinétique de la photodégradation du BPA

Une étude cinétique de la dégradation sous irradiations UV du BPA est réalisée avec les catalyseurs élaborés. Les constantes cinétiques sont ainsi déterminées et comparées entre elles. Par manque de temps, l'étude s'est limitée à trois principaux catalyseurs : le TiO_2 -B seul et les deux composites DA-43 TiO_2 -B et DA-50 TiO_2 -B préparées dans les mêmes conditions.

2. 3. 2. 1. Cinétique de dégradation du BPA

L'étude des cinétiques de dégradation photocatalytique du BPA a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en BPA de 3 à 20 mg.L^{-1} avec un pH initial de la solution égal à 5,4 pour une masse de 250 mg de l'adsorbant. Les cinétiques obtenues avec le TiO_2 seul et celles avec les composites DA-43 TiO_2 -B et DA-50 TiO_2 -B sont présentées respectivement sur la Figure 2. 15 (a), (b) et (c).

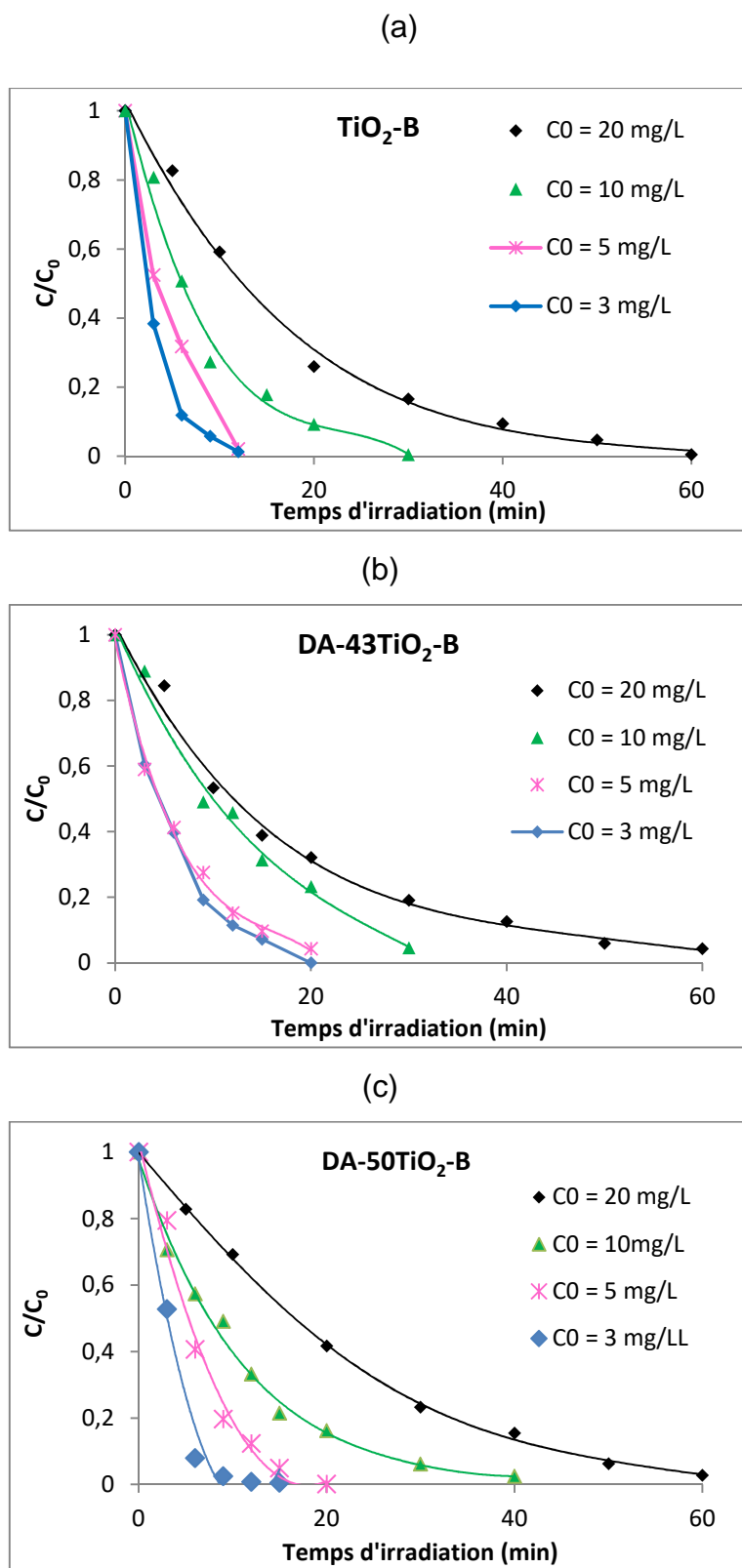


Figure 2. 15 : Cinétiques de dégradation du BPA à différentes concentrations initiales en BPA avec différents catalyseurs, TiO₂-B, DA-43TiO₂-B, DA-50TiO₂-B à une concentration égale à 0,5 g.L⁻¹.

Les figures montrent une élimination totale du BPA, après l'irradiation, pour les quatre différentes concentrations initiales en BPA étudiées. Le temps nécessaire pour l'élimination totale est fonction de la concentration initiale en BPA.

2. 3. 2. 2. Ordre de la cinétique de dégradation photocatalytique du BPA

La dégradation photocatalytique de polluants peut être généralement modélisée par une cinétique de premier ordre par rapport à la concentration en polluant [178, 179]. Dans cette étude, nous allons vérifier si ce modèle peut être appliqué à la dégradation photocatalytique du BPA dans nos conditions expérimentales.

Dans le cas d'une réaction d'ordre 1 par rapport au BPA, on peut écrire la loi de vitesse suivante sous sa forme intégrée (Cf. Chapitre 2 Paragraphe 2. 1. 5. 1 Eq. 2. 14) :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_{app} \times t \quad (2. 20)$$

C : la concentration en BPA au temps t

k_{app} : la constante de vitesse apparente de la réaction de dégradation

L'évolution de $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ en fonction du temps avec différentes concentrations initiales en BPA a été tracée. Les courbes obtenues avec chacun des catalyseurs sont présentées sur la Figure 2. 16. Les coefficients de corrélation des régressions varient de 0,97 à 0,99 excepté pour les régressions obtenues avec le TiO₂-B (Tableau 2. 4). Ces derniers confirment que les cinétiques, pour chaque concentration initiale de BPA, suivent bien une loi cinétique d'ordre un par rapport au BPA dans la gamme de concentration en BPA étudiée.

Les constantes cinétiques apparentes des réactions (k_{app}) ont été déterminées à partir des pentes des droites obtenues (Figure 2. 16). Les différentes valeurs de k_{app} obtenues pour les différents catalyseurs avec les différentes concentrations sont résumées dans le tableau 2. 4.

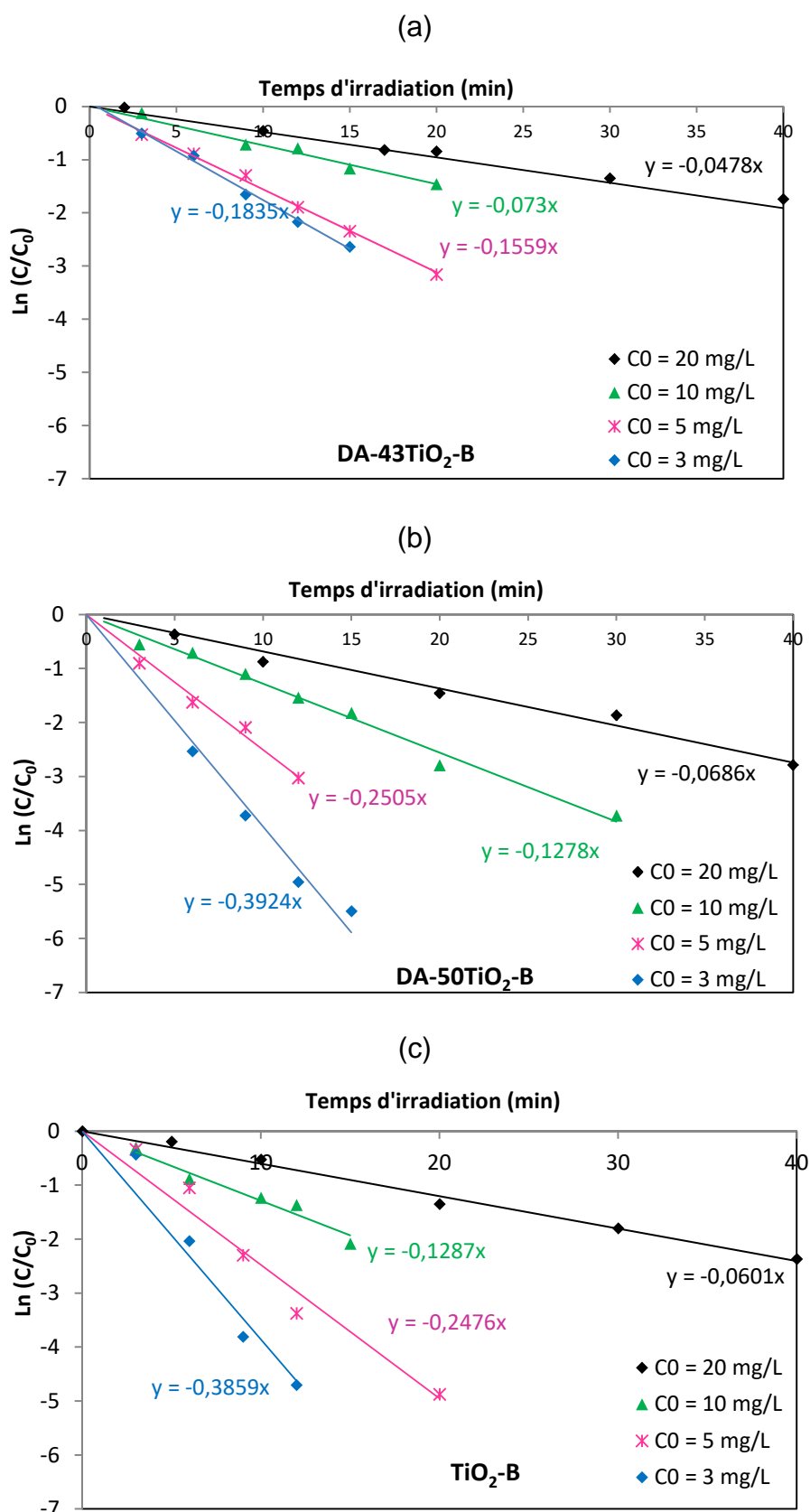


Figure 2. 16 : Modélisation de la dégradation du BPA sous irradiation UV par une cinétique d'ordre 1 avec les catalyseurs DA-43TiO₂-B (a), DA-50TiO₂-B (b), et TiO₂-B (c).

Tableau 2. 4 : Constantes de vitesse pour la dégradation du BPA avec les catalyseurs TiO₂-B, DA-43TiO₂-B et DA-50TiO₂-B selon une loi de vitesse d'ordre 1.

C ₀ BPA (mg.L ⁻¹)	TiO ₂ -B		DA-43TiO ₂ -B		DA-50TiO ₂ -B	
	k _{app} (min ⁻¹)	R ²	k _{app} (min ⁻¹)	R ²	k _{app} (min ⁻¹)	R ²
3	0,386	0,934	0,184	0,993	0,392	0,975
5	0,248	0,959	0,156	0,971	0,251	0,984
10	0,129	0,954	0,073	0,996	0,128	0,987
20	0,060	0,992	0,047	0,978	0,068	0,989

Les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation du BPA est plus rapide pour la concentration la plus faible en BPA, et ce quelque soit le catalyseur. Ce comportement a aussi été obtenu par d'autres auteurs [123, 136, 180]. Ceci est expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées (OH°, h⁺). De plus, à forte concentration, la diminution de la constante de vitesse peut être attribuée à la diminution des sites actifs en partie recouverts par les intermédiaires réactionnels d'où une compétition entre l'adsorption du BPA et des intermédiaires réactionnels [123, 180].

2. 3. 2. 3. Modèle de Langmuir-Hinshelwood

La figure 2. 17 représente la variation de la vitesse initiale de la réaction de dégradation du BPA V₀ en fonction de la concentration initiale C₀ en BPA pour les trois catalyseurs.

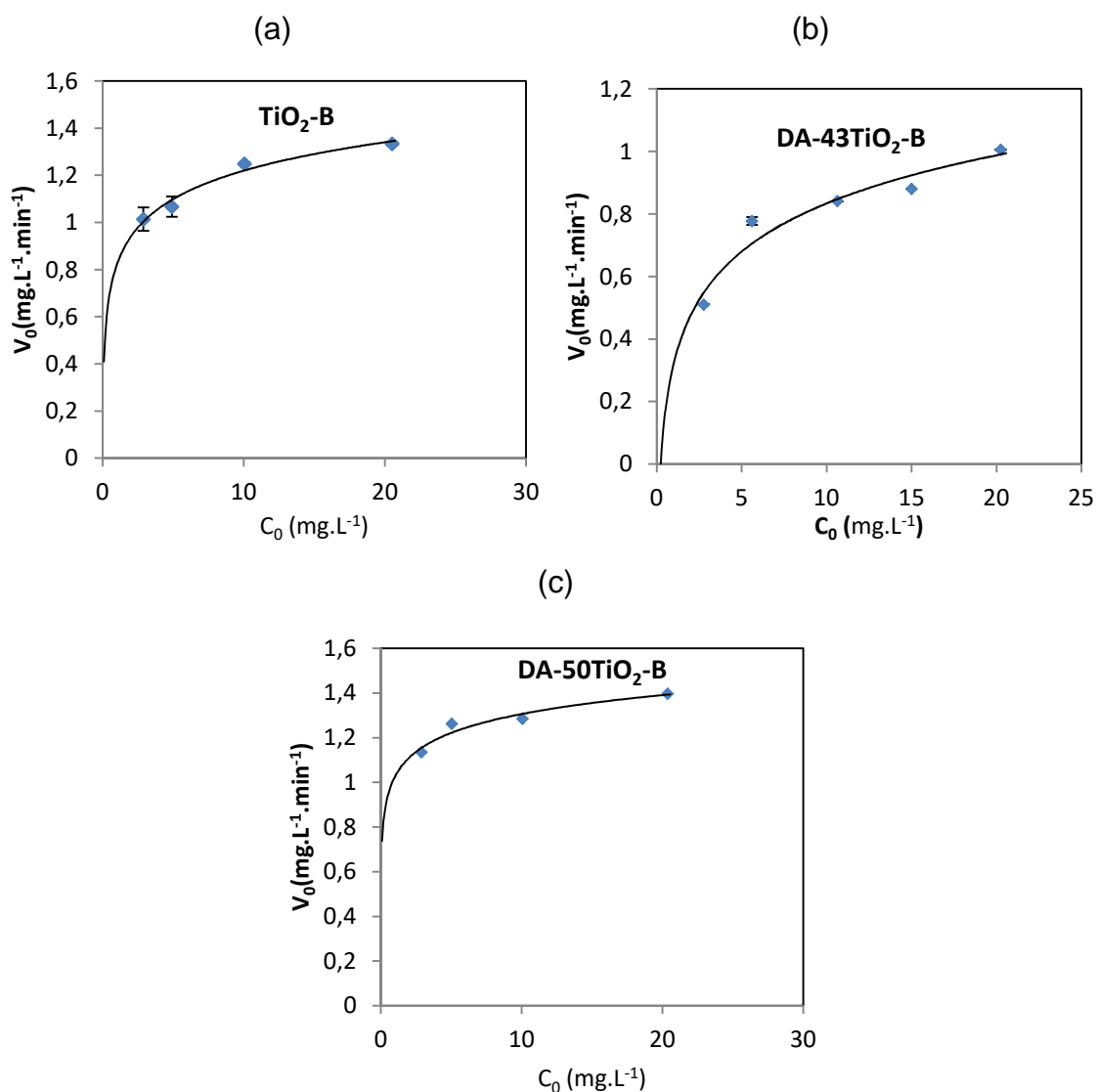


Figure 2. 17 : Evolution de la vitesse initiale v_0 de dégradation du BPA en fonction de la concentration initiale C_0 de BPA avec les catalyseurs $\text{TiO}_2\text{-B}$ (a), $\text{DA-43TiO}_2\text{-B}$ (b) et $\text{DA-50TiO}_2\text{-B}$ (c).

A partir des vitesses initiales de dégradation mesurées pour différentes concentrations initiales en BPA, le modèle de Langmuir Hinshelwood a été appliqué pour chacun des matériaux, modèle selon lequel la vitesse initiale s'exprime à partir de l'équation décrite dans le chapitre 2. Paragraphe 2. 1. 5. 2. (Eq. 2. 16).

Les constantes cinétiques et les constantes d'adsorption de L-H sont déterminées par le tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale C_0 (Cf. Chapitre 2. Paragraphe 2. 1. 5. 2. (Eq. 2. 17)).

La figure 2. 18 représente les variations de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale C_0 du BPA.

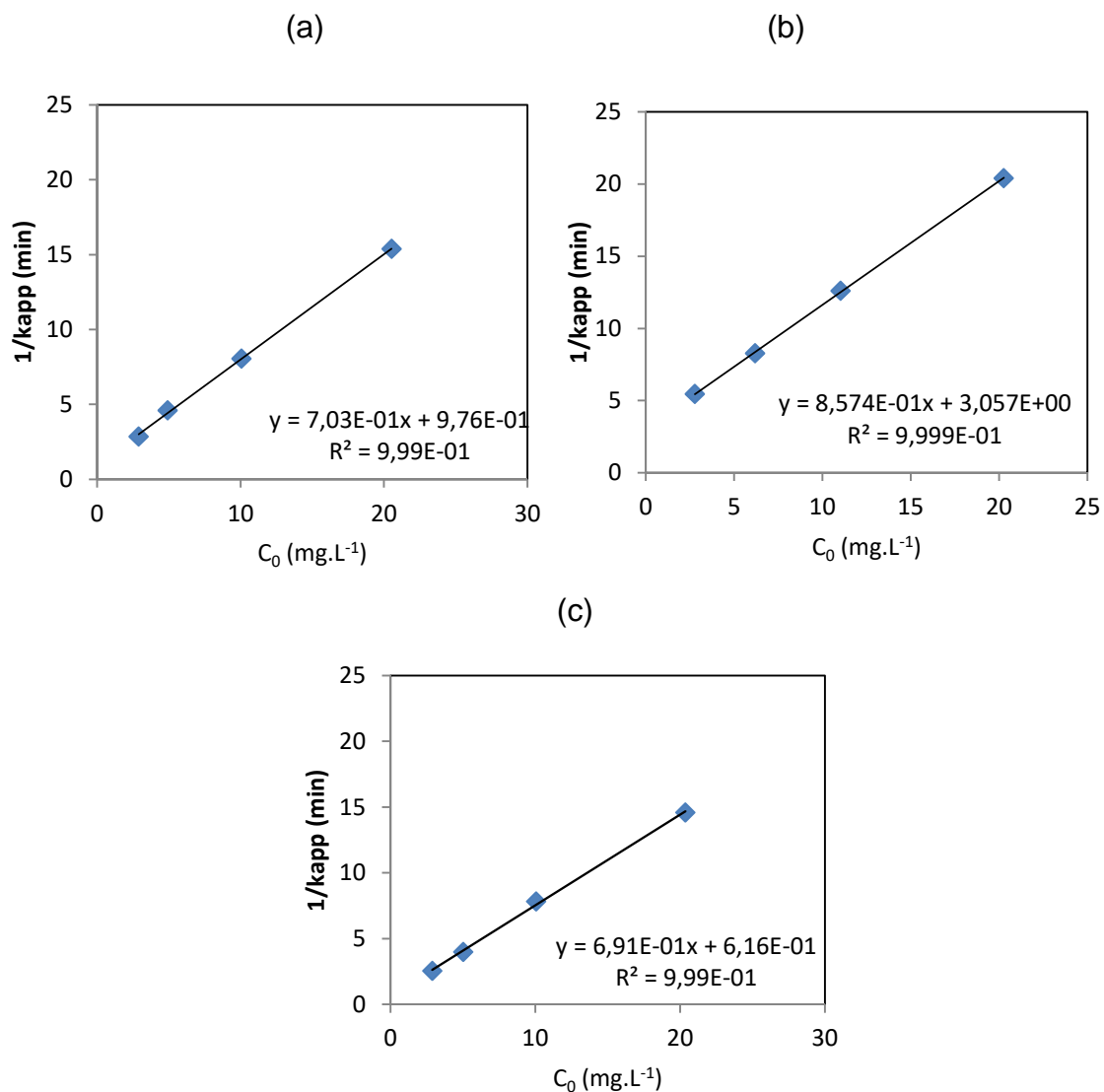


Figure 2. 18 : Tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale du BPA avec les catalyseurs TiO₂-B (a), DA-43TiO₂-B (b) et DA-50TiO₂-B

La figure 2. 18 montre que $1/k_{app}$ varie linéairement en fonction de C_0 , les coefficients de corrélation des droites, proches de 1 montrent que les résultats sont bien en accord avec le modèle Langmuir-Hinshelwood.

Les hypothèses du modèle précisent que lorsque la cinétique de dégradation photocatalytique du substrat est en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood, l'étape de transformation du substrat est déterminante devant les étapes d'adsorption et désorption [159, 160, 181].

Dans le tableau 2. 5, sont présentées les constantes cinétiques k et les constantes d'adsorption K_{LH} .

Tableau 2. 5 : Constantes du modèle de L-H pour le BPA avec les catalyseurs TiO₂-B, DA-43TiO₂-B et DA-50TiO₂-B (c)

	<i>Modèle de L-H</i>		
	k (mg.L ⁻¹ . min ⁻¹)	K_{LH} (L.mg ⁻¹)	R ²
TiO ₂ -B	1,434 ± 0,166	0,473 ± 0,215	0,999
DA-43TiO ₂ -B	1,168 ± 0,003	0,293 ± 0,007	0,999
DA-50TiO ₂ -B	1,447 ± nd	1,121 ± nd	0,999

nd : Un seul test fait pour le DA-50TiO₂-B

D'après les valeurs des constantes de vitesse k et en considérant les erreurs sur ces constantes, nous pouvons conclure que le composite DA-43TiO₂-B est le moins efficace en terme de constante de dégradation de Langmuir-Hinshelwood comparé au composite DA-50TiO₂-B qui montre une efficacité équivalente même sensiblement meilleure à celle du TiO₂-B. Le catalyseur DA-50TiO₂-B contient deux fois moins de TiO₂ que TiO₂-B. On remarquera que la constante d'adsorption de L-H plus élevée pour le DA-50TiO₂-B que pour le TiO₂-B, traduit une adsorption plus favorable sur TiO₂ supporté qu'en suspension.

De plus, la filtration est nettement améliorée dans le cas des particules de composite contrairement au cas du TiO₂ en suspension du fait de l'augmentation de la taille des particules composites par rapport à celles de TiO₂ en suspension.

Les constantes d'équilibre d'adsorption du modèle de LH K_{LH} obtenues à partir de cette linéarisation sont différentes de celles calculées à partir des isothermes d'adsorption par le modèle de Langmuir k_{ads} (Tableau 2. 6).

Tableau 2. 6 : Comparaison des constantes d'équilibre d'adsorption des modèles de Langmuir et de Langmuir-Hinshelwood pour le BPA avec les catalyseurs TiO₂-B, DA-43TiO₂-B et DA-50TiO₂-B

	k_{ads} (L.mg ⁻¹)	K_{LH} (L.mg ⁻¹)
TiO ₂ -B	0,0371	0,473± 0,215
DA-43TiO ₂ -B	0,0376	0,293±0,007
DA-50TiO ₂ -B	0,0374	1,121±nd

Nous observons que K_{LH} est nettement supérieure à k_{ads} , c'est-à-dire que la constante calculée sous irradiation K_{LH} est plus forte que k_{ads} calculée à l'obscurité. Cette différence importante entre les constantes des deux modèles (k_{ads} et K_{LH}) a déjà été constatée par plusieurs auteurs [182, 183]. De multiples hypothèses ont été formulées pour expliquer cette discordance entre les deux constantes. Ainsi, LIN et al. [184] supposent que cette augmentation de K_{LH} est due à une photoadsorption, une adsorption favorisée sous l'effet de l'irradiation UV.

2. 3. 2. 4. Effet de la concentration de TiO₂

Une série d'expériences a été menée afin d'évaluer, dans nos conditions opératoires, l'effet de la quantité de TiO₂ sur la cinétique de dégradation du BPA. Pour cela nous avons effectué des expériences à une concentration C_0 du BPA de 20 mg.L⁻¹, en présence de deux masses de composites (250 et 100 mg) et différents ratios TiO₂/diatomite de manière à obtenir différentes quantités de TiO₂ supporté ou non sur diatomite. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 2. 19.

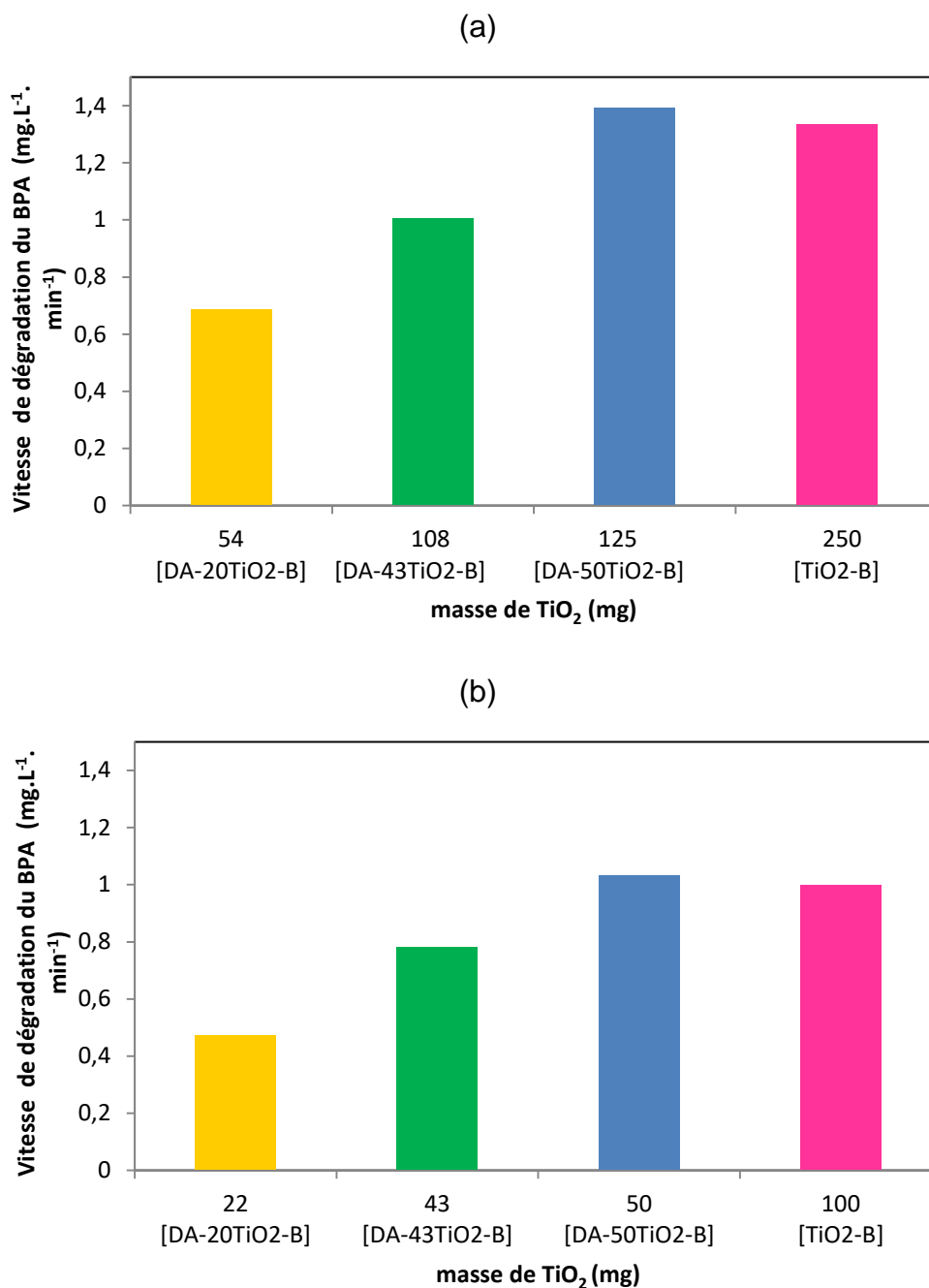


Figure 2. 19 : Vitesse initiale de dégradation du BPA en fonction du catalyseur et de la masse de TiO₂ supportée sur ces catalyseurs, avec les masses de solide (a) 250 mg, (b) 100 mg

A partir de la figure 2. 19, nous pouvons constater que la vitesse initiale de dégradation mesurée sur les matériaux utilisés, dépend de la concentration de TiO₂ supporté. En effet, la vitesse initiale de dégradation augmente avec l'augmentation de la masse du TiO₂ pour une masse équivalente de catalyseur.

Les vitesses de dégradation calculées sur le TiO₂-B en suspension et sur le DA-50TiO₂-B sont équivalentes et ce quelque soit la masse du solide utilisée. Pour

une même masse de catalyseur, le catalyseur DA-50TiO₂-B contient deux fois moins de TiO₂ que TiO₂-B. Supporter le TiO₂ sur la diatomite permet donc de diviser par un facteur deux la quantité de TiO₂ nécessaire à la dégradation du BPA.

On peut penser que le composite présente une énergie de surface plus élevée que les agglomérats de TiO₂, énergie de surface favorable à l'adsorption du BPA et par conséquent à sa dégradation.

La figure 2. 20 montre que la vitesse de dégradation du BPA est corrélée avec l'indice d'irréversibilité et la quantité maximale du BPA adsorbée

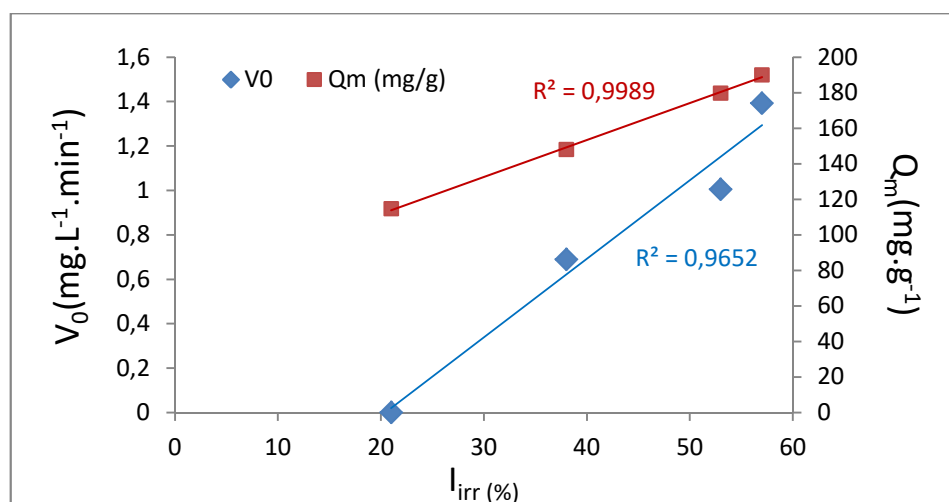


Figure 2. 20 : corrélation entre l'indice d'irréversibilité mesuré à l'isopropanol, la quantité maximale d'adsorption du BPA et la vitesse initiale de dégradation du BPA.

On constate que la vitesse de dégradation augmente avec la quantité maximale du BPA adsorbée et l'indice d'irréversibilité mesuré à l'isopropanol. Cette évolution va dans le sens de la création de nouveaux sites à la surface de composite à savoir les sites Si-O-Ti responsables de l'augmentation de la quantité maximale du BPA adsorbée, et engendrant une augmentation de la vitesse de dégradation.

En conclusion, Nous avons étudié les performances de matériaux obtenus par co-broyage à sec, dans la pulvérisette en tant que support de catalyseurs pour le bisphénol A. Les matériaux composites utilisés présentent de très bonnes

propriétés de dégradation vis-à-vis du BPA. En effet, le composite diatomite/50% TiO_2 conduit à une constante de vitesse comparable à celle obtenue avec le TiO_2 seul passé à la pulvérisette 0 (1,447 et 1,434 $\text{mg.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ respectivement), tout en contenant deux fois moins de TiO_2 . Les résultats de CGI confirment une meilleure affinité du BPA par le composite. D'autre part l'augmentation de la taille du composite par rapport au TiO_2 favorise son élimination par filtration.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Notre étude avait pour objectif l'élaboration de matériaux composites à base de diatomite/TiO₂ et leur utilisation en tant que photocatalyseurs dans la dépollution de l'eau chargée en polluants organiques.

Différentes techniques d'analyses, notamment la chromatographie gazeuse inverse, ont été mises en œuvre.

Les caractérisations minéralogiques effectuées sur la diatomite, utilisée dans cette étude, ont révélé la présence des carbonates sous différentes formes cristallines, la calcite CaCO₃ et l'ankérite Ca(Mg,Mn,Fe)(CO₃)₂. En vue d'éviter les réactions parasites pouvant être provoquées par leur décomposition, la purification de la diatomite nous est apparue nécessaire. D'autre part, lors de la photocatalyse, les ions carbonates peuvent piéger les radicaux hydroxyles et former des radicaux carbonates moins réactifs que les radicaux hydroxyles. Ainsi, différents traitements ont été appliqués à la diatomite : chimique à l'acide nitrique (en vue d'éliminer les carbonates), thermique pour juger de l'évolution notamment de sa porosité sous l'effet de l'augmentation de température et de sa stabilité thermique.

Dans un premier temps, la diatomite a été traitée à l'acide nitrique à différentes concentrations (0,5 M, 1 M, 3 M, 5 M). Le traitement acide conduit, comme le démontre l'étude réalisée par IRTF, à l'élimination des carbonates dès la concentration 0,5 M en acide. La disparition des pics DRX relatifs aux carbonates sous ses deux formes cristallines (calcite et ankérite) dès la concentration 0,5 M confirme les interprétations avancées en IRTF. L'augmentation de la concentration en acide conduit à l'augmentation du pourcentage de silice et la diminution de ceux des éléments Mg, Al et Ca obtenus par fluorescence X. La morphologie, caractérisée par microscopie électronique à balayage, reste préservée quelque soit la concentration de l'acide appliquée. Le traitement acide conduit à une légère augmentation de la surface spécifique mesurée à l'azote. Celle-ci passe de 24 m².g⁻¹ avant traitement à 40 m².g⁻¹ après traitement à l'acide 3 M du fait de l'élimination des carbonates. Ce gain en surface spécifique pourra s'avérer propice à la photocatalyse, qui est d'autant plus efficace que la surface du catalyseur est élevée. En conclusion du traitement acide, il s'avère qu'une concentration d'acide

à 0,5 M est suffisante pour éliminer les carbonates sans qu'elle affecte la morphologie de la diatomite.

Pour mettre en évidence les changements de propriétés de surface de la diatomite traitée, nous avons fait appel à la *chromatographie gazeuse inverse* (CGI) et notamment explorer la surface à des taux de recouvrement en molécule sonde élevés, proches de la monocouche, par CGI à concentration finie.

Nous avons à nouveau observé une faible influence du traitement chimique sur les propriétés de surface de la diatomite. La composante dispersive de l'énergie de surface diminue de 175 mJ.m^{-2} avant traitement à 142 mJ.m^{-2} après traitement avec l'acide nitrique à 3 et 5 M, tandis que l'indice de morphologie augmente, d'environ 12% avec les sondes ramifiés et cyclique. La composante spécifique de l'énergie de surface I_{sp} reste inchangée. Ces variations des propriétés de surface suivent l'évolution de la structure diatomite vers une structure siliceuse étayée par les analyses de fluorescence X, DRX ou spectroscopie IR.

Le traitement avec l'acide nitrique 3 M conduit, en CGI, à une surface spécifique plus élevée que celle de départ, et ce quelque soit la sonde organique. Elle passe de $27 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $46 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ avec la sonde octane, de $34 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ avec la sonde isopropanol et de $28 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ à $49 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ avec la sonde dioxane, traduisant une évolution dans la morphologie de surface provoquée par la décarbonatation de la diatomite.

L'élaboration des matériaux composites par procédé sol-gel nécessite un traitement à haute température pour l'élimination de la matière organique. Dans ce cadre, la connaissance du comportement de la diatomite sous l'effet de la température est utile. Lors de notre étude, il est apparu que la diatomite soumise à un traitement thermique présente des modifications texturale et structurale très importantes à de hautes températures, au-delà de $600 \text{ }^\circ\text{C}$. On assiste dans un premier temps, à une perte de masse provoquée par l'élimination des différentes molécules d'eau puis à de hautes températures, à l'élimination des carbonates (au-delà de $700 \text{ }^\circ\text{C}$) et à un réarrangement de la structure (apparition de nouvelles phases cristallines, la wollastonite à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ et la cristobalite avec une disparition totale de la silice amorphe à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$). Contrairement au traitement acide, la morphologie est affectée par la calcination mais au-delà de $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Une

densification du matériau due à la coalescence des particules provoque une chute significative de la surface spécifique, passant de $24 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ avant traitement thermique à $2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ après calcination à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

La coalescence des grains et la disparition de la porosité ou rugosité de surface conditionnent l'évolution de la surface spécifique mesurée avec les deux sondes octane et isopropanol. En CGI-CF, l'augmentation de l'indice I_{hete} mesuré à l'octane, passant de 7% à la température de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ à 19,8 % à la température de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ peut être justifiée par l'augmentation de la surface accessible à cette sonde du fait de l'apparition des nouvelles phases wollastonite et/ou cristobalite. Avec la sonde isopropanol, l'indice I_{hete} augmente globalement jusqu'à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, sans particularité comme à l'octane, due au changement de structure vers la phase wollastonite et/ou cristobalite.

Notre choix s'est porté sur la diatomite traitée à l'acide nitrique 0,5 M, comme support pour le TiO_2 , pour la préparation des matériaux composites Diatomite/ TiO_2 . Tout en développant une surface spécifique plus élevée que la diatomite initiale, favorisant ainsi l'adsorption lors de la photocatalyse, elle conserve sa morphologie.

Pour l'élaboration de matériaux composites Diatomite/ TiO_2 , avec différents pourcentages en masse (10%, 20%, 43% et 50%) en TiO_2 , deux procédés ont été utilisés : la synthèse in situ de l'oxyde de titane à partir de précurseurs alcoxydes par le procédé sol-gel, et le co-broyage en voie sèche à partir de dioxyde de titane commercialisé sous forme de poudre.

Le procédé sol-gel a permis d'élaborer des matériaux composites non homogènes. Le TiO_2 se trouve sous différentes formes, à savoir de particules dispersées et/ou d'agglomérats répartis sur des particules de la diatomite ou même de dépôt sous forme de couche. Pour le composite à 50% en TiO_2 , on voit nettement la pénétration du TiO_2 dans les pores de la diatomite. La DRX montre la présence des pics caractéristiques de l'anatase et/ ou rutile relatifs au TiO_2 . Lorsque la proportion de TiO_2 augmente, les pics caractéristiques de la diatomite, diminuent au profit de l'augmentation des raies caractéristiques du TiO_2 . La caractérisation texturale par adsorption/désorption d'azote a permis de mettre en évidence les variations de la surface BET, en fonction du pourcentage en masse

de TiO_2 . Elle augmente avec la proportion massique du TiO_2 pour atteindre la valeur de $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avec 20% en masse de TiO_2 . L'examen des isothermes d'adsorption/désorption du diazote montre une isotherme de type II pour la diatomite avant traitement qui évolue à une isotherme de type IV caractérisée par un palier de saturation, caractéristique des solides mésoporeux, après traitement sol-gel. Cette évolution peut être interprétée par un remplissage partiel des macropores de la diatomite, qui conduiraient à des mesopores mesurables par BET contrairement aux macropores.

Nous avons déterminé les propriétés superficielles des composites à l'aide de la CGI-DI et CGI-CF, pour progresser dans l'interprétation en croisant les résultats des différentes techniques. En CGI-DI, la diminution de la composante dispersive de l'énergie de surface, γ_s^d , de $161 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ pour la diatomite DA à $142 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ pour le composite DA-50 TiO_2 -SG indique une adsorption des alcanes linéaires au niveau des sites de haute énergie, défavorisée vraisemblablement par le recouvrement de ces sites par TiO_2 . La présence de TiO_2 est confirmée par les FDRJ obtenues en CGI-CF à l'isopropanol. D'une part, lorsque la proportion de TiO_2 augmente, la proportion du nombre de sites de basse énergie centrés sur $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ augmente, avec un décalage de son maximum vers les basses énergies. Ce pic est généralement attribué aux sites siloxanes Si-O-Si, on peut raisonnablement penser que dans le cas des composites, il comprend également les sites Si-O-Ti qui expliquerait son augmentation et son décalage. D'autre part, le second pic attribué aux sites de haute énergie type silanols, diminue d'intensité en accord avec le recouvrement de ces derniers par TiO_2 .

La synthèse de matériaux composites diatomite/ TiO_2 par co-broyage en voie sèche a pour objectif de développer une nouvelle méthode de formation des matériaux composites en évitant les voies classiques de synthèse chimique. En effet, l'enrobage en voie sèche présente l'avantage de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant, et de ses inconvénients en terme de toxicité, coût d'élimination. L'appareil d'enrobage utilisé, la pulvérisette 0, est constitué d'un bol et d'un boulet, l'ensemble étant soumis à un entraînement électromagnétique faisant déplacer le corps du broyeur verticalement dans un mouvement oscillant avec une amplitude programmée. Les forces d'impact et de compression auxquelles sont soumises les particules permettent classiquement l'enrobage de grosses particules appelées

hôtes par des particules plus fines dites invitées. Dans le cas des particules de diatomite et TiO_2 , ce procédé a permis d'obtenir un enrobage discret de la surface des particules de diatomite par des agglomérats de TiO_2 .

L'effet des paramètres du procédé (temps de séjour et amplitude de vibration) sur les matériaux broyés séparément a été étudié. Un temps de co-broyage de 15 min et une amplitude de vibration inférieure à 1 pour la préparation de nos composites pour limiter la cassure des particules ont été choisis. Dans ces conditions, la structure cristalline obtenue par DRX, la surface spécifique, la masse volumique ainsi que les propriétés superficielles notamment la morphologie et la chimie de surface restent quasi-constants.

La concentration en TiO_2 , variant de 0% à 50% en masse, a été le deuxième paramètre étudié. Différentes techniques de caractérisations ont montré que le TiO_2 se disperse et adhère à la surface de la diatomite sans que l'on puisse préjuger des forces d'adhésion.

Les résultats en CGI ont permis de conforter les résultats évoqués précédemment. En CGI-DI, l'adsorption de TiO_2 à la surface de la diatomite a conduit à une diminution du γ_s^d (de 161 mJ.m^{-2} pour la diatomite DA à 144 mJ.m^{-2} pour le composite DA-50 TiO_2 -B) indiquant une disparition de la porosité de surface de la diatomite sous l'effet de l'adsorption de TiO_2 . Cette dernière s'est traduite également par une légère augmentation du caractère basique de la surface du matériau composite passant, respectivement, pour la diatomite DA seule et pour le composite DA-50 TiO_2 -B, de $13,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $15,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ avec la sonde chloroforme et de $15,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $17,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ avec la sonde dichlorométhane. Des modifications ont été observées en CGI-CF :

- l'apparition des sites de haute énergie sur les FDRJ à l'octane, caractéristiques des sites d'insertion résultant de la porosité intra ou intergranulaire des agglomérats de TiO_2 .

- la diminution, en présence de TiO_2 , de l'intensité du pic correspondant aux sites de haute énergie sur les FDRJ à l'isopropanol lorsque le pourcentage en TiO_2 augmente. Celle-ci témoigne de la disparition de sites type silanols de la surface de la diatomite masqués par le TiO_2 . Simultanément le pic attribué aux sites

siloxanes Si-O-Si augmente d'intensité, on peut raisonnablement penser que dans le cas des composites, il comprend également les sites Si-O-Ti.

Pour finir, nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique du bisphénol A (BPA) en présence des composites diatomite/TiO₂ afin d'évaluer la performance de ces matériaux en matière de support catalytique. Par manque de temps, l'étude s'est limitée aux composites élaborés par enrobage à sec, sous l'effet du co-broyage des deux solides diatomite et TiO₂ dans la pulvérisette 0.

Les isothermes d'adsorption obtenues sont en accord avec le modèle de Langmuir. Elles ont permis d'évaluer des valeurs de capacités d'adsorption maximale. Les valeurs des capacités d'adsorption maximale obtenues pour les composites DA-20%TiO₂-B, DA-43%TiO₂-B et DA-50%TiO₂-B sont respectivement de 148 mg.g⁻¹, 180 mg.g⁻¹ et de 190 mg.g⁻¹, contre 115 mg.g⁻¹ la diatomite DA et 150 mg.g⁻¹ pour TiO₂ seuls respectivement. L'adsorption de TiO₂ à la surface de la diatomite à des pourcentages supérieurs à 20% favorise donc l'adsorption de BPA. En d'autre terme, les composites diatomite/ TiO₂ constituent un support de choix dans le domaine de l'environnement pour la rétention de polluants industriels. Ceci peut constituer une perspective de développement de ce travail.

Par ailleurs, la capacité d'adsorption de nos composites vis-à-vis du BPA est plus importante que celle obtenue pour certains adsorbants d'origine naturelle dans les conditions optimum d'adsorption pour chaque adsorbant. La surface spécifique des composites ainsi que les nouveaux sites d'adsorption créées par adsorption de TiO₂ à la surface de la diatomite à savoir les sites Si-O-Ti semblent à l'origine de l'adsorption du BPA.

L'approche cinétique a démontré que le modèle de Langmuir-Hinshelwood est adapté à la description de nos résultats expérimentaux. La dégradation photocatalytique du BPA peut être modélisée par une cinétique d'ordre un par rapport au BPA dans la gamme de concentration expérimentale étudiée.

Le catalyseur DA-50TiO₂-B conduit à une constante de vitesse comparable à celle obtenue avec TiO₂-B (1,447 et 1,434 mg.L⁻¹. min⁻¹ respectivement), tout en contenant deux fois moins de TiO₂. En effet, La constante d'adsorption de

Langmuir-Hinshelwood plus élevée pour le DA-50TiO₂-B que pour le TiO₂-B, traduit une adsorption plus favorable sur TiO₂ supporté qu'en suspension et donc une vitesse de dégradation du BPA plus élevée selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ces résultats peuvent être liés à l'énergie de surface du composite favorable à l'adsorption du BPA et par conséquent à sa dégradation. De plus, la filtration est nettement améliorée dans le cas des particules de composite contrairement au cas du TiO₂ en suspension du fait de l'augmentation de la taille des particules composites par rapport à celles de TiO₂ en suspension.

Afin de compléter cette étude expérimentale, plusieurs travaux pourraient être menés.

D'un point de vue analytique, des techniques complémentaires pourraient être mises en œuvre pour caractériser l'enrobage en terme de forces d'interactions entre la particule hôte et la particule invitée :

- par mesure de la taille des particules en voie sèche à différentes pressions de dispersion. En effet, plus les interactions particule hôte-particule invitée seront faibles, plus les pressions de dispersions nécessaires à leur séparation (visible par l'apparition des deux distributions granulométriques relatives aux deux matériaux) seront faibles.
- Par résonance magnétique nucléaire du silicium (RMN) pour juger de la formation de liaisons Si-O-Ti dans le cas d'une chimisorption.

D'un point de vue procédé, il serait intéressant de tester :

- d'une part les performances photo-catalytiques des composites élaborés par procédé sol-gel vis-à-vis de la dégradation du BPA.
- d'autre part, de comparer la réactivité de ces composites avec celle des composites produits par enrobage à sec vis-à-vis de divers polluants.

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

BET	méthode de Brunauer, Emmet et Teller.
BPA	bisphenol A.
C	concentration du BPA.
C_0	concentration initiale du BPA.
C_{eq}	concentration en solution à l'équilibre d'adsorption de l'adsorbable.
C_{BET}	constante BET.
C n	alcanes linéaires à n atomes de carbone.
Cy n	alcanes cycliques à n atomes de carbone.
CGI	chromatographie gazeuse inverse.
CGI-CF	chromatographie gazeuse inverse à concentration finie.
CGI-CF	chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie.
D	diatomite brute.
DA	diatomite ayant subi un traitement à 0,5 M en acide nitrique.
D_v	le débit du gaz vecteur mesuré à la sortie de la colonne
D_c	débit corrigé.
DMH	diméthyle hexane.
DX	dioxane.
DA-xTiO ₂ -B	diatomite DA avec x% en masse de TiO ₂ ayant subi le co-broyage (avec x = 10, 20, 43 ou 50).
FDCA	fonction de distribution dans le cadre de l'approximation de la condensation.
FDAE	fonction de distribution de l'énergie d'adsorption.
FDRJ	fonction de distribution selon Rudzinski-Jagiello.
POA	procédés d'oxydation avancés.
RMN	résonance magnétique nucléaire.
$I_M(\chi_t)$	indice de morphologie (pourcentage de la surface accessible aux molécules ramifiées ou cyclique).
I_{hete}	indice d'hétérogénéité.
I_{irr}	indice d'irréversibilité.
I_{sp}	interaction spécifique.
IP	isopropanole.
IRTF	Infra-Rouge à transformée de Fourier.
J	le coefficient de James-Martin
K_{LH}	constantes d'équilibre d'adsorption du modèle de Langmuir-Hinshelwood
L	longueur de la colonne chromatographique.
N_{des}	nombre de moles de sonde désorbées par gramme d'échantillon.

N_m	nombre de molécules adsorbées à la monocouche par unité de surface.
N_0	nombre de molécules correspondant à la formation de la monocouche.
$N(T, P)$	isotherme d'adsorption mesurée.
P	pression partielle de la sonde à la sortie de la colonne.
P_0	pression de vapeur saturante.
P/P_0	pression relative d'équilibre.
Q_a	quantité d'adsorbant adsorbée à l'équilibre.
Q_m	capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant.
R	constante universelle des gaz parfaits.
S_{des}	aire proportionnelle à N_{des} pour chaque point du chromatogramme obtenu en CGI-CF.
S_{Hm}	composante de la surface homogène de la FDCA.
S_{Ht}	composante de la surface hétérogène de la FDCA.
S_{rv}	aire du pic chromatographique ou aire réversible.
SGH	système général harmonisé.
T	température de mesure.
THF	tétrahydrofurane.
TMP	triméthyle pentane.
T_c	température de la colonne.
V	volume de la solution polluante.
$V_{n(n)} \text{ et } V_{n(n+1)}$	volumes nets de rétention des alcanes avec n et $n+1$ atomes de carbone
V_0	la vitesse de dégradation au temps initial
$W_a^D (CH_2)$	travail d'adhésion entre un solide et un alcane
a_{CH_2}	aire occupée par un groupement méthylène adsorbé.
$a_{(N_2)}$	surface spécifique mesurée à l'azote.
a_{corr}	Surface spécifique corrigée.
$a_{(sonde)}$	surface spécifique mesurée avec une sonde organique précisée entre parenthèse.
d_{10}	diamètre caractéristique tel que x pourcent des particules soient de taille inférieur à ce diamètre.
d_{90}	diamètre caractéristique tel que x pourcent des particules soient de taille inférieur à ce diamètre.
d_{43}	diamètre en volume.
d_{32}	diamètre en surface.
k	constante cinétique de la réaction.
k_{ads}	constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir.
k_f	constante d'adsorption de Freundlich.
n_c	nombre de carbone des sondes alcanes injectées.

nd	non déterminé.
t_r	temps de rétention d'une sonde injectée en CGI (s)
w	indice de Wiener.
ΔP	la perte de charge.
ΔG_a	variation d'enthalpie libre d'adsorption.
$\Delta G_a^{CH_2}$	enthalpie libre d'adsorption d'un groupement méthylène.
ΔG_a^d	variation de la composante dispersive de l'enthalpie libre d'adsorption
ΔG_a^{SP}	variation de la composante spécifique de l'enthalpie libre d'adsorption
ΔH_a	Variation de l'enthalpie d'adsorption.
$\theta(\varepsilon, T, P)$	isotherme locale d'adsorption.
$\chi(\varepsilon)$	fonction de distribution de l'énergie d'adsorption (FDAE) décrivant les énergies qui existent à l'interface solide-gaz.
χ_i	paramètre qui traduit le nombre de groupements CH_2 et CH_3 que devrait comporter un alcane linéaire pour interagir avec une surface de la même manière qu'une molécule ramifiée.
$\chi_{CA}(\varepsilon)$	fonction de distribution dans le cadre de l'approximation de la condensation.
$\gamma_s^{CH_2}$	énergie de surface d'une substance constituée uniquement de groupements méthylène.
γ_s^d	composant dispersive de la surface solide.
γ_s^K	est la composante relative aux interactions de Keesom.
γ_s^D	la composante relative aux interactions de Debye.
γ_s^H	la composante relative aux interactions de type liaison hydrogène.
γ_s^{sp}	composante non dispersive (spécifique) de l'énergie de surface.
Ω	domaine physique de l'énergie d'adsorption exploré.
ε	énergie d'adsorption d'un site.
ρ	masse volumique.

ANNEXE A

Définitions de paramètres granulométriques

Pour décrire une particule on choisit généralement les diamètres équivalents qui sont des grandeurs définies en considérant un objet de forme simple qui aurait une même propriété que la particule elle-même : même surface ou même volume ou même vitesse limite de chute dans un fluide par exemple. Parmi les diamètres équivalents, peuvent être cités les d_v , d_s , d_{sv} dont le nom et la définition sont donnés dans le tableau A1.

Tableau A. 1. Définitions des paramètres granulométriques.

Diamètre équivalent	Nom	Définition	expression
d_v	Diamètre en volume	diamètre de la sphère qui a le même volume que la particule considérée	$V = \frac{\pi}{6} d_v^3$
d_s	Diamètre en surface	diamètre de la sphère qui a la même surface que la particule considérée	$S = \pi d_s^2$
d_{sv}	Diamètre en surface volume ou de Sauter	diamètre de la sphère qui a le même rapport surface/volume que la particule considérée	$d_{sv} = \frac{d_v^3}{d_s^2}$

Lorsque l'on considère une population de particules présentant une distribution de taille (dite distribution granulométrique), on définit un ou plusieurs diamètres caractéristiques de la distribution :

- le diamètre moyen en nombre : $\bar{d}_n = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i}{\sum_{i=1}^n n_i}$

- le diamètre moyen en surface : $\bar{d}_s = \frac{\sum_{i=1}^n s_i d_i}{\sum_{i=1}^n s_i}$

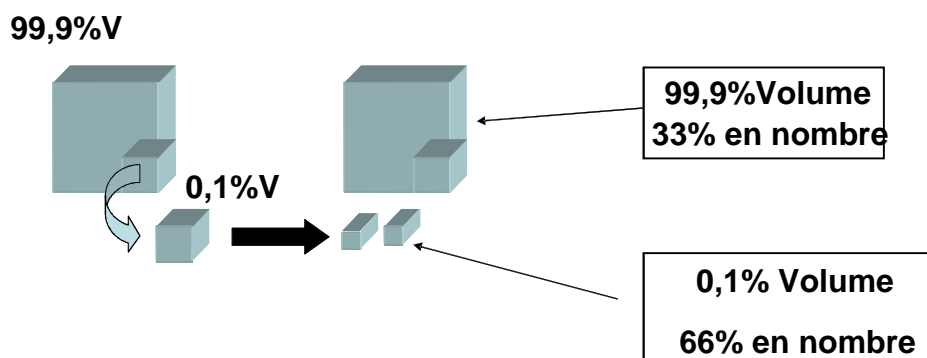
- le diamètre moyen en volume : $\bar{d}_v = \frac{\sum_{i=1}^n v_i d_i}{\sum_{i=1}^n v_i} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^4}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}$

- le diamètre moyen en surface/volume : $\bar{d}_{sv} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i d_i^2}$

n_i étant le nombre de particules dans la classe de taille i (taille d_i)

Le diamètre moyen en volume aussi noté d_{43} est davantage influencé par les grosses particules. Quant au diamètre moyen en surface/volume aussi noté d_{32} ou d_{sv} , il est plus spécifiquement influencé par les fines particules créant la surface spécifique. L'écart entre ces deux diamètres d_{43} et d_{sv} traduit une distribution granulométrique étalée entre une population de grosses particules davantage caractérisées par d_{43} et une population de fines particules d'avantage caractérisées par d_{32} .

Une distribution granulométrique peut être exprimée en volume ou en nombre de particules. La première met l'accent sur les grosses particules, la deuxième sur les fines. Ceci peut être illustré par un schéma simple : Si l'on prend un cube de volume V , on en extrait un petit cube de volume $0,1\% V$ que l'on fractionne en deux petits cubes, les deux petits cubes représentent en nombre de cubes 66% ($2/3$) et $0,1\%$ de V . Quant à la partie restante, elle représente 33% ($1/3$) en nombre de cubes et $99,9\%$ de V .



Le diamètre médian, noté d_{50} , est le diamètre qui divise la distribution en deux parties d'aires égales. Si la distribution est exprimée en volume (ou en masse), on peut dire que 50% du volume (ou de la masse) totale de l'échantillon a une taille inférieure à cette valeur de d_{50} , et 50% du volume total de l'échantillon a une taille supérieure. Si la distribution est en nombre, on peut dire que 50% des particules (comptées à titre individuel) ont une taille inférieure au d_{50} .

Le diamètre médian peut donc être exprimé en volume (ou en masse) ou en nombre. Dans le premier cas, il met l'accent sur les grosses particules, dans le second, sur les fines particules.

Les diamètres d_{10} et d_{90} sont aussi beaucoup utilisés. Ils sont définis de la même manière que le d_{50} .

Dispersion autour de la tendance centrale

A partir de la distribution granulométrique et du calcul d'un diamètre médian, il est possible de calculer le span :

$$\text{Span} = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

Cette grandeur renseigne sur l'étalement de la distribution granulométrique autour de la valeur médiane. Plus le Span est élevé, plus la distribution granulométrique est étalée. Dans la mesure où il découle des différents diamètres équivalents d_{10} , d_{50} , et d_{90} , diamètres moyens en volume, il caractérise essentiellement l'étalement du pic des grosses particules.

ANNEXE B

Spectroscopie UV – visible du bisphénol A

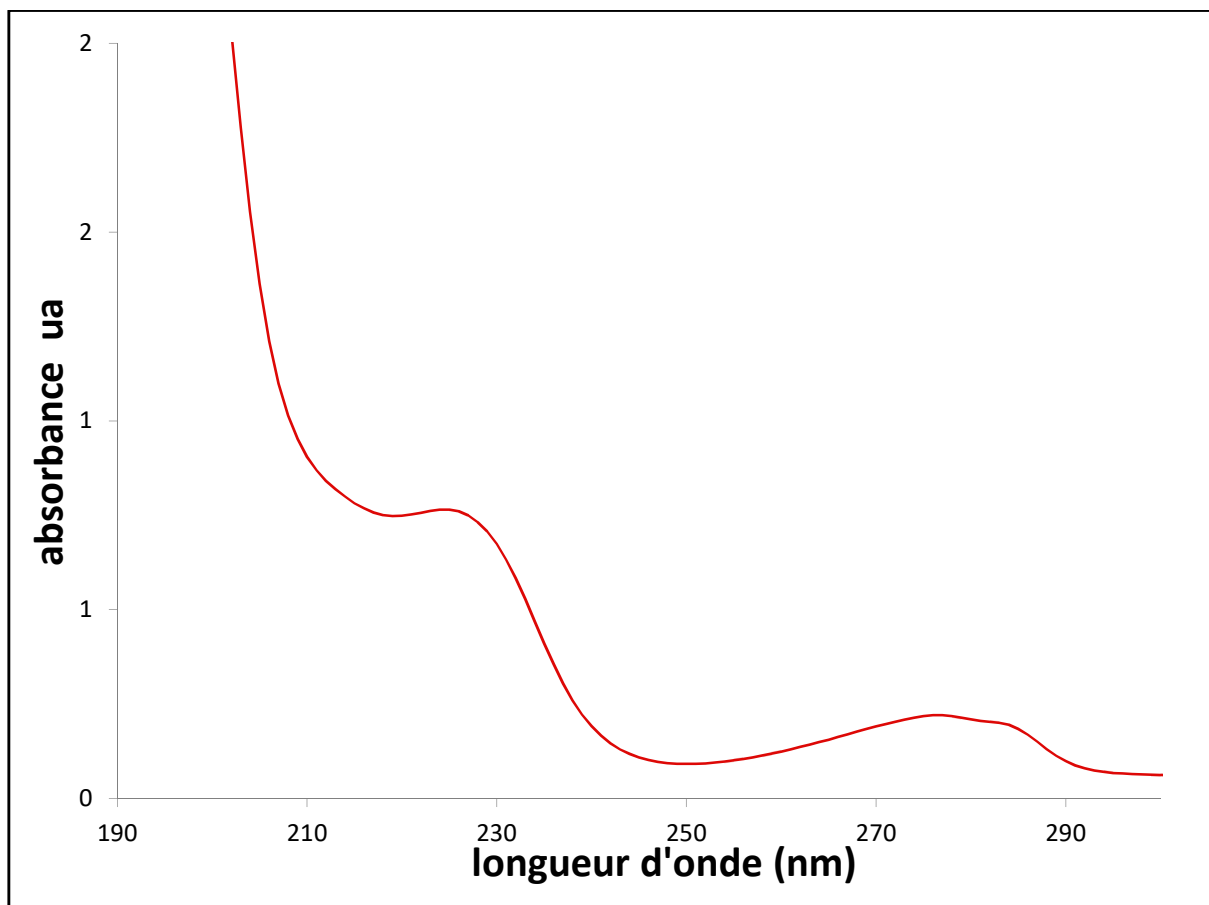


Figure. B : Spectre d'absorption du bisphénol A.

Bibliographie

1. Houari M., Saidi M., Tabet D., Pichat P., Khalaf H, "The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti, Zr and Ti/Zr pillared bentonites as photocatalyst", *American Journal of Applied Sciences*, V. 2 (2005), 1136–1140.
2. Carp O., Huisman C.L., Reller A., "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, V. 32, n° 1, (2004), 33–177.
3. Liu, J., Dong M., Zuo S., Yu Y., "Solvothetmal preparation of TiO₂/montmorillonite and photocatalytic activity", *Applied Clay Science*, V. 43, (2009), 156–159.
4. Herrmann J.M., "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants" *Catalysis Today*, V. 53, (1999), 115–129.
5. Koruniv, Z., Rozman, V., Halamic, J., Kalinovic, I., Hamel, D., "Review: diatomaceous earths, a group of natural insecticides", *J. Stored Prod. Res*, V. 34, n° 2, (1998), 87–97.
6. Wang, M., Xiang, Y., Zhang, G., Song, J., Cai, D., Wu, Z., "A facile approach to improve the quality of diatomite as sulfuric acid catalyst support", *Appl. Catal*, V. A 466, (2013), 185–189.
7. Zhang, G., Cai, D., Wang, M., "Microstructural modification of diatomite by acid treatment, high-speed shear, and ultrasound", *Microporous Mesoporous Mater*, V. 165, p. 106–112, (2013).
8. Parkinson, J., Gordon, R.G., "Beyond micromachining: the potential of diatoms", *Trends biotechnol*, V. 17, (1999), 190-196.
9. Ferrag, F., Hadjad-aoul, O., Belkadi, M., Talamali, R., Canselier, J.P., "Extraction and Characterization of amorphous silica in the Algerian diatomite", *J. Physical and Chemical News*, V. 27, (2006) 118-123.
10. Ruggiero I., Terracciano M, Martucci N M, De Stefano, L., Migliaccio, N., Tatè, R., Rendina, I., Arcari, P., Lambert i, A., Rea, I., "Diatomite silica nanoparticles for drug delivery", *Nano-scale Research Letters* , V. 9, (1975), 329-336.
11. Miao, X., Zhu, M., Li, Y., Zhang, Q., Wang, H., "Synthesis of dental resins using diatomite and nano-sized SiO₂ and TiO₂" *J. Progress in Natural Science : Materials International*, V. 22, (2012), 94–99.
12. Una, I.O., Uygunoglu, T., Yildiz, A., "Investigation of properties of low-strength lightweight concrete for thermal insulation", *J of Building and Environment*, V. 42, n° 2, (2007), 584-590.
13. Li, X., Chen, W., Bian, C., He, J., Xu, N., Xue, G., "Surface modification of TiO₂ nanoparticles by polyaniline", *J. Appl Sur Scie*, V. 217, (2003), 16-22.
14. Hamdi, B., Kessaissia, Z., "Etude par chromatographie gazeuse inverse à concentration finie des propriétés superficielles des silices modifiées par des polyéthylène Glycol", *J. Soc. Alger.Chim*, V. 6, n° 2, (1996), 253-262.
15. Hassan, M.S., Ibrahim, I.A., Ismael, I.S., "Diatomaceous Deposits of Fayium Egypt; characterization and evaluation for industrial application", *Chin. J. Geochem.*, vol. 18, (1999), 233-240.
16. Şan, O., Gören, R., Özgür, C., "Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics", *Int. J. Miner Process*, V. 93, n° 1, (2009), 6-10

17. Chaisena, A., Rangsiwatananon, K., "Effects of thermal and acid treatments on some physico-chemical properties of Lampang diatomite", *J. Sci. Technol*, V. 11, (2004), 289-299.
18. Goren, R., Baykara F., and Marsoglu M., "A study on the purification of diatomite in hydrochloric acid", *Scand J Metall*, V. 31, (2002), 115-119.
19. Ediz, N., Bentli, I., Tatar, I., "Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination", *Int. J. Miner. Process*, V. 94, n°3-4, (2010), 129–134.
20. Sun, Z., Yang X., Zhang G., Zheng, S., Frost, R.L., "A novel method for purification of low grade diatomite powders in centrifugal fields", *Int J. Miner. Process*, V. 125, (2004 a,b), 18–26.
21. Emilio, G., Isabel, G., Eduardo, M., Adolfo, M., "Properties and applications of diatomitic materials from SW Spain", *J. Appl Clay Sci*, V. 8, n°1, (1993), 1-18.
22. Belver, C., Munoz, M.A.B., Vicente, M.A., "Chemical activation of a kaolinite under acid and alkaline condition", *J. Chem Mater*, V. 14, (2002), 2033-2043.
23. Ojima, J., "Determining of crystalline silica in respirable dust samples by infrared spectrophotometry in the presence of interferences", *J. Occup Health*, V. 45, (2003), 94-103.
24. Jung, K.W., Jang, D., AhnK, H., "A novel approach for improvement of purity and porosity in diatomite (diatomaceous earth) by applying an electric field", *J. Mineral Processing*, V. 131, (2014), 7-11.
25. Mollah, M.Y.A., Promreuk, S., Schennach, R., Cocke, D.L., Guler, R., "Cristobalite formation from thermal treatment of Texas lignite fly ash", *Fuel*, V. 78, (1999), 1277-1282.
26. Calacal, E.L., Whittemore, O.J., "The sintering of diatomite", *Am Ceram Soc Bull*, V. 66, (1987), 790-793.
27. Biswajit, G., Dinesh C., Subhash, B., "Synthesis of zeolite A from calcined diatomaceous clay: optimization studies" *Ind Eng Chem Res*, V. 33, (1994), 107-211.
28. Bliznakov, G., Gocheva, E., "Physicochemical properties of some Bulgarian Kieselguhrs: II. Adsorption properties of some Bulgarian Kieselguhrs", *Izv. Khim*, V. 11, (1978), 142-152.
29. Robertson, R.H.S., "The role of thermal analysis in mineralogical studies : Part I", V. 11, (1980), 3-18.
30. Yang Y. X., Chen R. S., Dai A. B., "A study on structure of local diatomites" *Acta Chimica Silica*, V. 54, (1996), 57-64.
31. Wang, F, Zhang, H, Feng, H, Chen, G, Wang, D, He, H., "Mineralogical Study of Diatomite in Leizhou Peninsula", *Chinese Journal Of Geochemistry*, V. 14, (1995), 140-151.
32. Zhang, X., Liu, X., Meng, G., "Sintering kinetics of porous ceramics from natural diatomite", *J. American Ceram Soc*, V. 88, n°7, (2005), 1826–1830.
33. Pascal, P., "Nouveau Traité de Chimie Minérale Tome VIII Silicium", France: Masson et compagnie, (1965), 18-31.
34. Hadjar, H., Hamdi, B., Kessaissia, Z., "Adsorption of heavy metal ions on composite materials prepared by modification of natural silica", *Desalination*, V. 167, (2004), 165–174.
35. Hadjar, H., Hamdi, B., Jaber, M., Brendle, J., Kessaissia, Z., Balard, H., Donnet, JB., "Elaboration and characterization of new mesoporous materials from diatomite and charcoal", *Microporous Mesoporous Mater*, V. 107, (2007), 219–

226.

36. Khraisheh M.A.M., Al-Degs Y.S., Mcminn, W.A.M., "Remediation of waste water containing heavy metals using raw and modified diatomite" *Chem. Eng. J.*, V. 99, (2004), 177–184.
37. Xiong, W., Peng, J., "Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent", *Water Res.*, V. 42, (2008), 4869–4877.
38. Wu, J., Yang, Y.S., Lin, J., "Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite", *Journal Of Hazardous Materials*, V. B127, (2005), 196–203.
39. Chang, F., Qu, J., Liu, H., Liu, R., Zhao, X., "Fe -Mn binary oxide incorporated into diatomite as an adsorbent for arsenite removal: Preparation and evaluation", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 338, (2009) , p. 353–358,.
40. Bazhal, I.G., Vorona, L.G., Leshchenko, A.V., Pereverzeva, I.N, "Effect of chemical modification of diatomite powder on their filtration qualities", *Sov Prog Chem*, V. 41, (1975), 91-92.
41. Jia, Y., Han, W., Xiong, G., Yang, W., "Layer-by-layer assembly of TiO₂ colloids onto diatomite to build hierarchical porous materials", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 323, (2008), 326-331.
42. Zuo, R., Du, G., Zhang, W., Liu, L., Liu, Y., Mei, L., Li, Z., "Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO₂ Impregnated Diatomite", *J of Advances in Materials Science and Engineering*, V. 2014, (2014), 1-7.
43. Hsien, K.J., Tsai, W.T., Su, T.Y., "Preparation of diatomite–TiO₂ composite for photodegradation of bisphenol-A in water", *J Sol-Gel Sci Technol*, V. 51, n° 1, (2009), 63-69.
44. Lin, J., Wang, L., Sun, C., "Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂-supported Diatomite", *Journal of Advanced Materials Research*, V. 441, (2012), 568-572.
45. Sun, W., Chu, H., Dong, B., Cao, D., Zheng, S, "The Degradation of Naproxen and Diclofenac by a Nano-TiO₂/diatomite Photocatalytic Reactor", *Int. J. Electrochem. Sci*, V. 9, (2014), 4566 - 4573.
46. Wang, B., Zhang, G, Sun, Z., Zheng, S., "Synthesis of natural porous minerals supported TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic performance towards Rhodamine B degradation", *Journal of Pow Tech*, V. 262, (2014), 1-8.
47. Li, Y., Li, S. G., Wang, J, Li, Y., Ma, C. H., Zhang, L., "Preparation and Solar-Light Photocatalytic Activity of TiO₂ Composites: TiO₂ /Kaolin, TiO₂/Diatomite, and TiO₂/Zeolite", *Journal of Physical Chemistry A*, V. 88, n° 13, (2014), 2471–2475.
48. Tang, W., Qiu, K., Zhang, P., Yuan, X, "Synthesis and photocatalytic activity of ytterbium-doped titania/diatomite composite photocatalysts", *Journal of Applied Surface Science*, vol. 122, (2015),1-11.
49. Deng, X., wang, X., yin, J., Li, Y., Ding, H., Chang, F. , "Preparation of TiO₂-diatomite composites by ball-milling and its photocatalytic degradation of methyl orange", *journal of Water Science & Technology : Water Supply*, V. 11, n°1, (2011), 121-127.
50. Henry, M., "Application du concept d'électronégativité aux processus d'hydrolyse et de condensation en chimie minérale", Thèse de doctorat, Paris, (1988).
51. Livage, J., Henry, M., and Sanchez, C., "Sol-Gel Chemistry of Transition Metal

- Oxides”, *Progress in Solid State Chemist*, V. 18, n°4, (1988), 259-341
52. Adkins, H., Cox. J., “Relative Oxidation-Reduction Reactivities of Ketones and Aldehydes and Applications in Synthesis” *J. Am. Chem. Soc*, V. 60, n° 5, (1938), 1151-1159.
 53. Speer, R.J., “Organic Compounds of Titanium. I. Tetraalkyl Orthotitanates”, *J. Organic Chem*, V. 14, n° 4, (1949) , p. 655.
 54. Bradley, D. C., Mehrotra, R. C., Gaur, D. P., “Metal Alkoxides”, Academic Press, London (1978).
 55. Pfeffer, R., Dave, R.N., Wei, D., Ramlakhan, M., “Synthesis of engineered particulates with tailored properties using dry particle coating”, *Journal of Powder Technology*, V. 117, (2001), 40-67.
 56. Alonso M., satoh, M., Miyanami, k, “Mechanism of the Combined Coating-Mechanofusion Processing of Powders”, *journal of Powder Technology*, V. 59, n° 1, (1989), 45-52.
 57. Hersey, J.A., “Ordered Mixing: A New Concept in Powder Mixing Practice”, *Journal of Powder Technology*, V. 11, n° 1, (1975), 41-44.
 58. Lefebvre, G., “Modification de surface de particules de talc par de la silice nanométrique hydrophobe (par enrobage à sec) : influence sur leurs propriétés physico-chimiques et leur dispersibilité dans une phase aqueuse”, Thèse de doctorat, Institut National polytechnique de Toulouse, France, (2010).
 59. Ouabbas, Y., Chamayou, A., Galet, L., Baron, M., Thomas, G., Grosseau, R., “Surface modification of silica particles by dry coating: characterization and powder ageing”, *Powder Technology*, V. 190, (2009), 200-209.
 60. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., “Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications”, Academic Press, London, 1st edition, (1998), p. 467.
 61. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Pierotti, R. A., Rouquérol, J., Siemieniewska, T., “International Union of Pure and Applied Chemistry”, V. 57, (1984), 603-619.
 62. Jaroniec M., “Physical adsorption on heterogeneous solids”, *Journal of Advanced in Colloid and Interface Science*, V. 18, n° 3-4, (1983), 149-225.
 63. Fowkes, F.M, “Attractive forces at interfaces”, *Industrial & Engineering Chemistry*, V. 56, (1964), 40-52.
 64. Boudriche, L., “Etude physico-chimique d’une attapulгите algérienne”, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène, Alger, Algérie, (2010).
 65. Tisserand, C., “Etude par chromatographie gazeuse inverse des propriétés de surface de deux formes cristallographiques d'alumines : influence de différents paramètres tels l'humidité ou le dopage en magnésie” Thèse de Doctorat, Toulouse, France, (2007).
 66. Kellou, H., Hamdi, B., Brendlé, E., Gottschalk-Gaudig, T., Barthel, H., Ridaoui, H., Balard, H., “Surface properties of dimethylsilylated silicas, assessed using IGC at finite concentration” *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 327, n°1-3, (2008), 90-94.
 67. Balard, H., Maafa, D., Santini, A, Donnet, J. B., “Study by inverse gas chromatography of the surface properties of milled graphites” *Journal of chromatography A*, V.1198-1199,(2008),173-180.
 68. Hamdi, B., Kessaisia, Z., Donnet, J. B., Wang, T. K., “IGC Characterization of

- Surface Energy and Morphology of two Natural Fillers: kieselguhr and bentonite”, *Ann de Chim, Sci des Mat*, V. 25, (2000), 481-494.
69. Kessaïssia, Z., Papirer, E., Rahman, A. A., Donnet, J.B., “Etude par chromatographie en phase gazeuse du mécanisme de rétention de l'hexane sur des silices modifiées par greffage de chaînes alkyles de longueur croissante”, *Journal de Chimie Physique*, V. 76, (1979), 551-554.
 70. Huang, X., Li, B., Shi, B., Li, L., “Investigation on interfacial interaction of flame retarded and glass fiber reinforced PA66 composites by IGC/DSC/SEM”, *Polymer*, V. 49, (2008), 1049-1055.
 71. Nastasovic, A. B., Onjia, A. E., «Determination of glass temperature of polymers by inverse gas chromatography”, *Journal of chromatography. A*, V. 1195, (2008), 1-15.
 72. Swaminathan, V., Cobb, J., Saracovan, I., “Measurement of the surface energy of lubricated pharmaceutical powders by inverse gas chromatography”, *International Journal of Pharmaceutics*, V. 312, (2006), 158-165.
 73. Cantergiani, E., Benczedi, D., «Use of inverse gas chromatography to characterize cotton fabrics and their interactions with fragrance molecules at controlled relative humidity,» *Journal of Chromatography A*, vol. 969, pp. 103-110, (2002).
 74. Mohammadi-Jam, S., Waters, K.E., “Inverse gas chromatography applications: A review”, *Adv Colloid Interface Sci*, V. 212, (2014), 21-44.
 75. Voelkel, A., Strzemieska, B., Adamska, K., Milczewska, K., “Inverse gas chromatography as a source of physicochemical data”, *Journal of Chromatography A*, V. 1216, n° 10, (2009), 1551–1566.
 76. Buckton, G., Gill, H., “The importance of surface energetics of powders for drug delivery and the establishment of inverse gas chromatography” *Advanced drug delivery reviews*, V. 59, n° 114, (2007), 1474-1479.
 77. Jones, M. D., Young, P., Traini, D., “The use of inverse gas chromatography for the study of lactose and pharmaceutical materials used in dry powder inhalers”, *Advanced drug delivery reviews*, V. 64, n°13, (2012), 285-93.
 78. Conder, J. R., Young, C. L., “Physicochemical Measurements by gas Chromatography”, New York: Wiley Interscience, (1979).
 79. Derminot, J., Chabert, B., Saint-Yrieix, A., Serpinet, J., Valentin, N., Vial, J., “Physicochimie des polymères et surfaces par chromatographie en phase gazeuse”, Technique et Documentation, Paris., (1981),196 p.
 80. Kiselev, A.V., Ya, I. Yashin, “La Chromatographie gaz-solide”, traduction du russe par Guiochon G., Guiochon C., Kouznetsov A. V., Masson et Cie, Paris, (1969).
 81. Dorris, G. M., Gray, D.G., “Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 77, n°12, (1980), 353-362.
 82. Gaines, G. L., “Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers- a review”, *a review, Polymer Engineering and Science*, V. 12, n°11, (1972), 1-11.
 83. Dorris, G. M., Gray, D.G., “Adsorption, Spreading pressure, and London force interactions of hydrocarbons on cellulose and wood fiber surfaces”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 71, n° 11, (1979), 93-106.
 84. Balard, H., Brendlé, E., Papirer, E., “Determination of the acid-base properties of solid surfaces using Inverse Gas Chromatography: Advantages and limitations”,

- Relevance to Adhesion Science and Technology*, V. 2, (2000a), 299-316.
85. Papirer, E., Brendlé, E., Ozil, F., Balard, H., "Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and fullerene samples, measured by inverse gas chromatography", *Carbon*, V. 37, n°18, (1999), 1265-1274.
 86. Brendlé, E., Papirer, E., "A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography for the surface nanorugosity evaluation. 1. Method of evaluation", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 194, n° 11, (1997-1), 207-216.
 87. Brendlé E., Papirer, E., "A new topological index for molecular probes used in inverse gas chromatography, 2. Application for the evaluation of the solid surface specific interaction potential", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 194, n° 11, (1997-2), 217-224.
 88. Comard, M.P., Calvet, R., Dodds, J. A., Balard, H , "Coupling of inverse gas chromatography at infinite dilution (IGC-ID) with a controlled modification of a solid surface", *Journal of chromatography. A*, V. 969, (2002), 93-96.
 89. Ahfat, N. M., Buckton, G., Burrows, R., Ticehurst, M. D., "An exploration of inter-relationships between contact angle, inverse phase gas chromatography and triboelectric charging data", *European Journal Pharmaceutical Science*, V. 9, (2000), 271-276
 90. Gutierrez, M. C., Rubio, J., Rubio, F., Oteo, J. L., "Inverse gas chromatography: a new approach to the estimation of specific interactions", *Journal of Chromatography A*, V. 845, (1999), 53-66.
 91. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E, "Adsorption of gases in multimolecular layers" *Journal of the American Chemical Society* , V. 60, (1938), 309-319.
 92. Balard, H., "Estimation of the surface energetic heterogeneity of a solid by inverse gas chromatography", *Langmuir*, V. 13, n°15, (1997), 1260-1269
 93. Belaidi-Maafa, D, "Etude par chromatographie inverse des propriétés superficielles physico-chimiques de matériaux carbonés", Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, (2006).
 94. Rudzinski, W., Jagiello, J., Grillet, Y., "Physical adsorption of gases on heterogeneous solid-surfaces - Evaluation of the adsorption energy-distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 87, n° 2, (1982), 478-491.
 95. Mansour B. Saint martin J.-P. " Conditions de dépôt des diatomites messéniennes en contexte de plate-forme carbonatée d'après l'étude des assemblages de diatomées: exemple du Djebel Murdjadjo (Algérie). *Geobios* 32 (3), (1999), 395-408.
 96. Agoudjil, N., Benkacem., T., " Synthesis of porous titanium dioxide membranes", *Journal of Desalination*, 206 (2007) 531–537
 97. Gutmann, V., "The donor acceptor approach to molecular interactions", Plenum Press, NY, (1978), chap.2.
 98. Hamdi, B., "Etude physico-chimique de la surface des diatomites", Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), (1998).
 99. Yuan P, Wu D.Q., He H.P., Lin Z.Y., "The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study", *Applied Surface Science*, V. 227, (2004), 30–39.
 100. Tsai, W.T., Lai, C.W., Hsien, K.J., "Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching", *J. colloid and*

- interface science*, V. 297, (2006), 749-754.
101. Falaras, P., Kovanis, I., Lezou, F., Seiragakis, G., "Cotton seed oil bleaching by acid-activated montmorillonite ", *Clay Miner*, V. 34, (1999), p. 221.
 102. Hadjadj-Aoul, O., Belabbes, R., Belkadi, M., Guermouche, M.H., "Characterization and performances of an Algerian diatomite-based gas chromatography support", *Applied Surface Science*, V. 240, (2005), 131–139.
 103. Merdoud, O., "Traitement électrochimique pour l'élimination du fer contenu dans un kaolin Algérien", Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. Alger, Algérie, (2003).
 104. Hamdi, B., Kessaïssia, Z., Donnet, J. B., Wang, T. K., "Variation de l'énergie superficielle d'une bentonite par traitement chimique et thermique", *Annales de Chimie des Sciences et matériaux*, V. 24, n° 1, (1999), 63-73.
 105. Hassan, M.S., Ibrahim, I.A., Ismael, I.S., "Diatomaceous Deposits of Fayium Egypt; characterization and evaluation for industrial application", *Chin. J. Geochem.*, vol. 18, (1999), 233-240.
 106. Rouquérol, F., Rouquérol, J. et Sing, K., Adsorption by powders and porous solids, London : Academic Press, (1999), p. 467.
 107. Tsai, W.T., Hsien, K.J, Lai, C.W., "Chemical Activation of Spent Diatomaceous Earth by Alkaline Etching in the Preparation of Mesoporous Adsorbents", *Ind. Eng. Chem. Res*, V. 43, (2004), 7513–7520
 108. Boudriche, L., Calvet, R., Hamdi, B., Balard, H., "Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: An application of inverse gas chromatography", *Journal Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 92, n° 1, (2011), 45-54.
 109. Donnet, J. B., Balard, H., Nedjari, N., Hamdi, B., Barthel, H., Gottschalk-Gaudig, T., "Influence of specific surface area of pyrogenic silicas on their heat of immersion in water and on their surface properties assessed using inverse gas chromatography", *Journal of colloid and interface science*, V. 328, (2008), 15-19.
 110. Papirer, E., Balard, H., Vergelati C., "Surface Energetics of silica Investigated by Inverse Gas Chromatography (Chapt.I.7) in "Adsorption on Silica Surfaces", V. 90, (2000-1), 205-242.
 111. Balard, H., Papirer, E., Khalfi, A., Barthel, H., Weis, J., "Initial and silylated silica surfaces: Assessing polydimethylsiloxane-silica interactions using adsorption techniques, in" *Organosilicon IV: From molecules to materials* (2000-2).
 112. Dubrawski, J.V., Warne, St.J., "Differential scanning calorimetry of the dolomite-ankerite mineral series in variable atmospheres", *Thermochimica Acta*, V. 135, (1988), 225-230.
 113. Moroz, I.K., Valeev, K.S., "Study by IR spectroscopy and x-ray diffraction analysis of the structural-phase changes during recalcination of kaolinite", *J. Appl Spectrosc*, V. 25, n°2, (1976), 1005-1009.
 114. Fuya, W., Huifen, Z., Huang, F, "mineralogical study of diatomite in leizhou Peninsula", *Chin. J. of Geochem*, V. 14, n° 2, (1995), 140-151.
 115. Ligner, G., Vidal, A., Balard, H., Papirer, E, "Variation of the specific interaction capacity of heat treated amorphous and crystalline silicas", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 1342, pp. 486-496, (1990-1).
 116. Donnet, J. B., Wang,T.K., Li, Y.J., Balard H., and Burns, G. T. , "Characterization of silica xerogels surfaces, Rubber Chemistry and Technology", *Rubber Chemistry and Technology*, V. 73, (2000), 634- 646.

117. Liotta, L. F., Macaluso, A., Arena, G. E., Livi, M., Centi, G., Deganello G., " A study of the behaviour of Pt supported on $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ as NO_x storage-reduction catalyst for the treatment of lean burn engine emissions", *Catal. Today*, V. 75, (2002), 439-449.
118. Papirer, E., Perrin, J.-M., Siffert, B., Philipponneau, G., Lamerant, J. M , "The Influence of Grinding on the Surface Properties of α -Aluminas", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.1, n°1, (1993), 104-108.
119. Fu, Z. Y., Wei, S. L., "Study on the surface free energy of ground CaO by IGC", *Journal of Wuhan Univ. Technol-Mat. Sci.* V.17, n°1, (2002), 1-5.
120. Boeglin, J., Petitpain-Perrin, F., Mouchet, P., Roubaty, J., Delporte, C., Truc, A., Gilles, P., Guibelin, E. And Gay, J., "Dossiers G1100, G1110, G1150, G1170, G1171, G1172, G1210, G1220, G1250, G1270, G1271, G1300, G1310, G1", (2000-2008).
121. Goi, A., "Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation", Thèse de doctorat, Tallinn University of Technology, (2005).
122. Munter, R., "Advanced oxidation processes: current status and prospects", *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, V. 50, n°2, (2001), 59-80.
123. Pramauro, E., Vincenti, M., "Photocatalytic degradation of monuron in aqueous TiO_2 dispersions", *Environ. Sci. Technol*, vol. 27, (1993), 1970-1975.
124. Amine-khodja, A., Sehili T., Pilichowski, J.F. and Boule, P., "Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol (OPP) on TiO_2 and ZnO in aqueous solution" *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, V. 141, n2-3, (2001), 231-239.
125. Chatterjee, S., Sarkar, S., Bhattacharyya, S.N., "Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe_2O_3 ", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 81, n° 3, (1994), 199-203.
126. Herrmann, J.M., Mozzanega, M.N., Pichat, P., "Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light", *Journal of Photochemistry*, V. 22, n° 4, (1983), 333-343.
127. Diebold, U, "The surface science of titanium dioxide", *Surface Science Reports*, V. 48, (2003), 53-229.
128. Frank, S.N., Bard, A.J., "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder", *Journal of the American Chemical Society*, V. 99, (1977), 303-304.
129. Negishi, N., Takeuchi, T, "Preparation of TiO_2 Thin Film Photocatalysts by Dip Coating Using a Highly Viscous Solvent", *J. Sol Gel Sci. Technol*, V. 222, n°1, (2001), 23-31.
130. Tsai, W.T., Lee, M.K., Su, T.Y., Chang, Y.M., "Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO_2 suspension reactor", *Journal of Hazardous Materials*, V. 168, (2009), 269–275.
131. Chiang, K., Lim, T.M., Tsen, L., Lee, C.C., "Photocatalytic degradation and mineralization of bisphenol A by TiO_2 and platinized TiO_2 ", *Appl. Catal. A: Gen*, V. 261, n°2 ,(2004), 225–237.
132. Zhang, M., Xu, Y., Lv, J., Yang, L., Jiang, X., He, G., Song, X., Sun, Z, "Capability of coupled CdSe/TiO_2 heterogeneous structure for photocatalytic degradation and photoconductivity", *Nanoscale Res Lett.*, v. 9, n° 11, (2014) 636.
133. Devipriya, S.P., Yesodharan, S., "Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO_2 and ZnO", *J. Environ. Biol.*, V. 31, n° 3, (2010), 247-259.

134. Low, G.K.C., Mc Evoy, S.R., Matthews, R.W., "Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms", *Environmental Sciences and Technologies*, V. 25, n°3, (1991), 460-467.
135. Kim, S., Choi, W., "Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_4-n+$ ($0 \leq n \leq 4$) in TiO_2 Suspension: The Role of OH Radicals Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_4-n+$ ($0 \leq n \leq 4$) in TiO_2 Suspension: The Role of OH Radicals", *Environmental Science and Technology*, V. 36, n° 9, (2002), 2019-2025.
136. Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Dussaud, J., Ait Ichou, Y., "Photocatalytic degradation of methyl orange with immobilized TiO_2 nanoparticles: effect of pH and some inorganic anions", *Phys. Chem. News*, v. 41, (2008), 85-88.
137. Karkmaz, M., Puzenat, E., Guillard, C., Herrmann J. M., "Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen", *Appl. Catal. B: Environ*, V.51, n°3, (2004), 183-194.
138. Guillard, C., Disdier, J., Monnet, Ch., Dussaud, J., Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M. I., Herrmann, J.M., "Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications". *J. of Appl. Catal. B: Environ.*, V. 46 (2003), 319-332.
139. Chen, D., Ray, A.K, "Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2 ", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 23, n°2-3, (1999), 143-157.
140. Wang, K., Hsien, Y., Chou, M., Chang, C., "Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution", *Applied Catalysis, B: Environemental*, V. 21, n°1, (1999), 1-8.
141. Stafford, U., Gray, K.A., Kamat, P.V., "Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol: The Effects of Varying TiO_2 Concentration and Light Wavelength", *Journal of catalysis volume*, V. 167 n°1, (1997), 25-32.
142. Richter, C.A., Birnbaum, L.S., Farabolini, F., Newbold, R.R., Rubin, B.S., Talsness, C.E., Vandenberg, J.G., Walser-Kuntz, D.R., Vom Saal, F.S, "In vivo effects of bisphenol A in laboratory rodent studies", *Reproductive Toxicology*, V. 24, (2007), 199-224.
143. Flint, S., Markle, T., Thompson, S., Wallace, E., "Bisphenol A exposure, effects, and policy: A wildlife perspective" *Journal of Environmental Management*, V. 104, (2012), 19-34.
144. Rubin, B.S., "Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects", *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, V. 127, (2011), 27-34.
145. Erler, C., Novak, J., "Bisphenol A Exposure: Human Risk and Health Polic", *Journal of Pediatric Nursing*, V. 25, (2010), 400-407.
146. Fromme, H., Kuchler, T., Otto, T., Pilz, K., Muller, J., Wenzel, A., "Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment", *Water Research*, V. 36, n°6, (2002), 1429-1438.
147. Staples, C.A., Dorn, P.B., Klecka, G.M., O'Block, S.T., Branson, D.R., Harris, L.R., "Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities", *Chemosphere*, V. 40, (2000), 521-525.
148. Frontistis, Z., Daskalaki, V.M., Katsaounis, A., Poullos, I., Mantzavinos, D., "Electrochemical enhancement of solar photocatalysis: Degradation of

- endocrine disruptor bisphenol-A on Ti/TiO₂ films”, *Water Research*, V. 45, (2011), 2996-3004.
149. Amadelli, R., Samiolo L., Maldotti, A., Molinari, A., Valigi, M., and Gazzoli, D., “Preparation, Characterisation, and Photocatalytic Behaviour of Co-TiO₂ with Visible Light Response”, *International Journal of Photoenergy*, V. 2008, (2008), 9 p.
 150. Rodriguez, E.M., Fernandez, G., Klammerth, N., Maldonado, M.I., Alvarez, P.M., Malato, S., “Efficiency of different solar advanced oxidation processes on the oxidation of bisphenol A in water”, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 95, (2010), 228-237.
 151. Neamtu, M., Frimmel, F.H., “Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells”, *Water Research*, V. 40, (2006), 3745–3750.
 152. Watanabe, N., Horikoshi, S., Kawabe, H., Sugie, Y., Zhao, J., Hidaka, H., “Photodegradation mechanism for bisphenol A at the TiO₂/H₂O interfaces”, *Chemosphere*, V. 52, n° 5, (2003), 851-859.
 153. Kaneco, S., Rahman, M.A., Suzuki, S., Ohta, K., “Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 163, n°3, (2004), 419-424.
 154. Lee, J.M., Kim, M.S., Kim, B.W., “Photodegradation of bisphenol-A with TiO₂ immobilized on the glass tubes including the UV light lamps”, *Water Research*, V. 38, (2004), 3605–3613.
 155. Boulinguez, B., Bouzaza, A., Merabet, I., Wolbert, D., “Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, V. 200, n° 2-3, (2008), 254-261.
 156. Ferrandon, O., Bouabane, H., Mazet, Z., “Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif”, *Revue des sciences de l'eau*, V. 8, (1995), 183-200.
 157. Guetta, N., Ait Amar, H., “Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension: Parametric study” *Desalination*, V. 185, (2005), 427–437.
 158. Herrmann, J. M., “Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems”, *Catalysis Today*, V. 24, n° 1-2, (1995), 157-164.
 159. Zhao, D., Chen, C., Wang, Y., Ma, W., Zhao, J., Rajh, T., Zang, L., “Enhanced Photocatalytic Degradation of Dye Pollutants under Visible Irradiation on Al(III)-Modified TiO₂: Structure, Interaction, and Interfacial Electron Transfer”, *Environmental Science & Technology*, V. 42, n°1, (2007), 308-314.
 160. Chung, Y.C., Chen, Y.C., “Degradation of azo dye reactive violet 5 by TiO₂ photocatalysis”, *Environmental Chemistry Letters*, V. 7, n°4, (2009), 347-352.
 161. Fernandez, G., Lassaletta, V.M., Jimenez, A., Justo, A.R., Gonzalez-Elipe, J.M., “Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl : Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods”, *Catalysis today*, V. 54, (1995), 353-367.
 162. Cunningham, J., “Aerobic and anaerobic TiO₂-photocatalysed purifications of waters containing organic pollutants”, *Catalysis Today*, V. 53, (1999), 145-158.
 163. Severston, S.J., Banerjee, S., “Mechanistic model for collisional desorption”, *Environ. Sci. Technol.*, V. 27, n°8, (1993), 1690-1692.

164. Van Hoff, P.L., Andreus, A.W., in R.A. Baker, (Ed), "Organic substances and sediments in water: Processes and analytical", V. 2, CRC-press, Michigan (1991), p. 149.
165. Langmuir, I., J. Am. Chem. Soc, V. 40, (1918), 1361-1403,
166. Freundlich, "Über die adsorption in Losungen", *Z. Phys. Chem*, V. 57, (1906), 385–470.
167. Lee, J.W., Kwon, T.O., Thirusvenkatachari, R., Moon, I.S., "Adsorption and photocatalytic degradation of bisphenol A using TiO₂ and its separation by submerged hollowfiber ultrafiltration membrane", *Journal of environmental Sciences*, V. 18, n°1, (2006), 200-206.
168. Ohko, Y., Ando, I., Niwa, C., Tatsuma, T., Yamamura, T., Nakashima, T., Kubota, Y., Fujishima, A., "Degradation of Bisphenol A in Water by TiO₂ Photocatalyst", *Environ Sci Technol*, V. 35, n°11, (2001), 2365-2368.
169. Tsai, T.W., Lai, C.W., Su, T.Y., "Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents", *Journal of Hazardous Materials B*, V. 134, (2006), 169–175.
170. Gong, R., Liang, J., Chen, J., Huang, F., "Removal of bisphenol A from aqueous solution by hydrophobic sorption of hemimicelles", *International Journal of Environmental Science & Technology* V 6, (2009), 539.
171. Xu, J., Wang, L., Zhu, Y., "Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption", *Langmuir*, V. 28, (2012), 8418–8425.
172. Cao, F., Bai, P., Li, H., Ma, Y., Deng X., Zhao, C., "Preparation of polyethersulfone–organophilic montmorillonite hybrid particles for the removal of bisphenol A" *Journal of Hazardous Materials*, V. 162, n° 2-3, (2009), 791–798.
173. Zheng S., Suna, Z., Park, Y., Ayokob, G.A., Frost, R.L., "Removal of bisphenol A from wastewater by Ca-montmorillonite modified with selected surfactants", *Chemical Engineering Journal*, V. 234, (2013), 415-422.
174. Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., Vegas- Fernandez, F.J., "Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry", *Environ. Sci. Technol.*, V. 39, (2005), 6246–6250.
175. Cunha, B.B., Botero, W.G., Oliveira, L.C., Carlos, V.M., Pompeo, M.L., Fraceto, L.F., Rosa, A.H., "Kinetics and adsorption isotherms of bisphenol A, estrone, 17β-estradiol, and 17α-ethinylestradiol in tropical sediment samples", *Water, Air, and Soil Pollution*, V. 223, (2012), 329–336.
176. Pan, B., Lin, D., Mashayekhi, H., Xing, B., "Adsorption and hysteresis of bisphenol A and 17α-ethinyl estradiol on carbon nanomaterials", *Environmental Science and Technology*, V. 42, (2008), 5480–5485.
177. Liu, G., Ma, J., Li, X., Qin, Q., "Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments", *Journal of Hazardous Materials*, V. 164, (2009), 1275-1280.
178. Kuo, C.Y., Wu, C., Lin, C.H., Lin, H.Y., "Photocatalytic degradation of bisphenol A in a visible light/TiO₂ system", *Desalination*, V. 256, n° 1-3, (2010), 37-42.
179. Elmolla, E.S., Chaudhuri, M., "Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis", *Desalination*, V. 252, n° 1-3, (2010), 46-52.
180. Ollis, D. F., Pelizzetti, E., Serpone, N., "Photolysis Fundamentals and Applications", Wiley and sons (Toronto, Canada), Chapter 18, (1989), 603-637.

181. Yu, C.H., Wu, C.H., Ho, T.H., Andy Hong, P.K., "Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study", *Chemical Engineering Journal*, V.158, n°3, (2010), 578-583.
182. Enriquez, R., Pichat, P, "Interactions of Humic Acid, Quinoline, and TiO₂ in Water in Relation to Quinoline Photocatalytic Removal", *Langmuir*, V. 17, n°20, (2001), 6132-6137.
183. Pelizzetti,E., Minero,C., Cunningham, J., Al-Sayyed,G., Sedlak, P., *Catalysis Today*, 53, (1991), 145-158.
184. Lin, H.F., Ravikrishna, R., Valsaraj, K.T., "Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst", *Sep. Purif. Technol*, V. 28, n°2, (2002), 87-102.