

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : génie chimique

Intitulé du mémoire

Application des ultrasons dans le procédé sol-gel pour la
synthèse d'un photocatalyseur à base de dioxyde de
titane TiO_2 pour la dégradation d'un polluant organique
(rhodamine 6G)

Présenté par :

-BEGGA Kheir Eddine

-AZZOUG Abderrahmane

Encadré par :

DAMERDJI Boualem

Année universitaire 2016/2017

ملخص

من بين التقنيات المستعملة لمعالجة المياه الملوثة تقنية التحفيز الضوئي الغير متجانسة، في عملنا قمنا بصناعة محفز ضوئي من أكسيد التيتانيوم بالاعتماد على طريقة محلول الهلام والتي تتكون من تقنيتين وهما الاماهة والتكثيف، هذه الطريقة مستعملة بكثرة لأنها تسمح بالحصول على جزيئات النانو وكذا تركيبة متجانسة.

وقد حاولنا تحسين طريقة الصناعة بتغيير مرحلة الخلط بتقنية الذبذبة فوق الصوتية وقد قمنا بمقارنة الطريقتين التفاعل يعتمد على الاشعاعات ما فوق البنفسجية بتجريب المحفز الضوئي باختيار محلول ملون (الردامين 6G المعرض للأكسجين ودرجة حرارة الغرفة.

النتائج المتحصل عليها كانت محسنة وأفضل عند استعمال الذبذبة فوق الصوتية مقارنة مع الطريقة التقليدية.

الكلمات المفتاحية

تقنية التحفيز الضوئي الغير متجانسة

محفز ضوئي

الذبذبة فوق الصوتية

الردامين 6G

Résumé

Parmi les techniques de traitement des eaux polluées et les plus utilisées la photo catalyse hétérogène, dans notre travail on a préparé un photo catalyseur à base de titane par la méthode sol-gel qui est basée sur deux réactions l'hydrolyse et la condensation.

cette synthèse est beaucoup utilisée car elle conduit à obtenir des nanoparticules et une structure homogène et on a essayé d'optimiser la méthode de préparation par le changement de l'étape d'agitation par l'utilisation des ultrasons et qu'on la compare avec un photocatalyseur synthétisé par la méthode conventionnelle, afin de les testé pour la dégradation de colorant rhodamine G6 qui est utilisé comme polluant, cette réaction est appliquée en présence d'un system UV/O₂ à température ambiante ou on obtient des résultats améliorés et optimisés par utilisation des ultrasons par rapport à celles de la méthode conventionnelle.

Mot clé :

La photo catalyse hétérogène

La méthode sol-gel

Les ultrasons

Le colorant rhodamine G6

Abstract

Among the polluted water treatment techniques and the most used heterogeneous photo catalysis, in our work we have prepared a photo-catalyst based on titanium by the sol-gel method which is based on two reactions hydrolysis and condensation, this Synthesis is widely used because it leads to obtaining nanoparticles is a homogeneous structure and attempts have been made to optimize the preparation method by changing the agitation step by using ultrasound and is compared with a synthesized photocatalyst By the conventional method, in order to test them for the degradation of rhodamine dye G6 which is used as a pollutant, this reaction is applied in the presence of a UV / O₂ system at room temperature or results are obtained Improved and optimized by the use of ultrasound compared to those of the conventional method.

Key words

Heterogeneous photo catalysis

Sol-gel method

Ultrasound

Rhodamine G6

Remerciements

Pour commencer on veut adresser nos remerciements à notre promoteur monsieur BOUALEM DAMERDJI, docteur à l'université de Saad Dahleb Blida I pour son guide et d'avoir assuré notre encadrement pour ce travail et pour son aide précieuse et le temps qui nous a consacré.

On remercie le directeur du laboratoire de recherche, professeur à l'université Saad Dahleb blida I monsieur KHALAF HUCCEINE pour son aide et sa grande disponibilité et ces précieux conseils.

On remercie Mr BOUCHRIT AHMED, docteur à l'université Saad Dahleb blida I pour son soutien et ces conseils pour la rédaction du mémoire.

On remercie tous nos amis et collègues et surtout les personnes qui ont participé de près ou de loin et à cette occasion on s'exprime nos sincère remerciement à notre collègue de laboratoire Alouche Sida Ali pour toute son soutien qui nous a donnés et on remercie aussi les techniciens de laboratoire Mr. Nabil et Mme. Samia pour leur aide.

Enfin, on s'adresse nos plus sincères remerciements à nos familles : nos parents et tous nos proches, qui nous accompagnées, aidés, soutenus et encouragés tout au long de la réalisation de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

Problématique	1
Chapitre I : Aspect théorique	
I.1-La photocatalyse.....	3
I.1.1-Introduction.....	3
I.1.2-La photocatalyse hétérogène.....	3
I.1.2.1-généralité et principe	3
I.2-Le dioxyde de titane.....	6
I.2.1-Le dioxyde de titane la forme anatase.....	8
I.2.2-Le dioxyde de titane la forme rutilé	8
I.2.3-Le dioxyde la forme brookite.....	8
I.3-Les techniques de préparation de photocatalyseur.....	9
I.3.1-Elaboration par voie physique	9
I.3.2-Elaboration par voie chimique.....	10
I.4-La technique sol-gel.....	10
I.4.1-Principe et synthèse.....	11
I.4.2-caractérisation de photocatalyseur.....	12
I.4.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)	12
I.4.2.1.1 -Principe	12
I.4.3-Les avantages de technique sol-gel.....	13
I.5-Ultrason et sonochimie.....	14
I.5.1-Les ultrasons.....	14
I.5.2-Aspect théorique.....	14
I.5.3-Les ultrasons et leur application	15
I.5.4-La cavitation acoustique	16
I.5.5-Paramètre influençant les réactions sonochimiques.....	16
I.5.6-L'intensité acoustique	17
I.5.7-Charactérisation du système générateur d'ultrasons.....	17

I.5.7.1-La puissance ultrasonore.....	17
I.5.7.2-La sonochimie.....	18
I.5.7.3-Protocole expérimentale de la mesure calorimétrique.....	18
I.5.8-Ultrasons appliqués à la dépollution de l'eau.....	19
I.5.9-Dépollution des eaux par emploi simultané photocatalyse/ultrasons	19
I.6-les colorants.....	21
I.6.1-Généralité.....	21
I.6.2-la rhodamine 6G.....	23

Chapitre II : matériels et méthodes.

II.1. Étude de l'amplitude de travail	25
II.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	25
II.3. UV spectrophotomètre (UV-1800)	26
II.4 diffraction du rayon X (DRX).....	26
II.5. Bain ultrason	26
II.5.1. Le choix et l'utilisation de bain ultrasons	27
II.6. Préparation du catalyseur	28
II.7. Étude de la photo dégradation de la rhodamine	29
II.7.1 Le réacteur utilisé pour la dégradation	29

Chapitre III : résultats et discussion.

III.1-Etude de l'amplitude de travail.....	30
III.2 caractérisation de photocatalyseur par la DRX.....	31
III.3-Dosage du peroxyde d'hydrogène.....	34
III.4-Etude de la photodégradation de la rhodamine.....	36
III.4.1-spectre d'absorption du colorant	36
III.4.2-courbe d'étalonnage de la rhodamine 6G.....	37
III.4.3-Essais de photodégradation du colorant.....	37
Conclusion.....	41

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Regroupement des techniques de traitement des eaux en fonction du débit et leur concentration.....	2
Figure I.2 : Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.....	4
Figure I.3 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de TiO ₂	6
Figure I.4 : les différentes étapes pour le formation d'un oxyde	11
Figure I.5 : description du DRX.....	12
Figure I.6 : domaines des ultrasons.....	15
Figure III.1: la puissance délivrée en fonction de l'amplitude de l'appareil.....	30
Figure III.a : DRX pour un catalyseur TiO ₂ référence.....	31
Figure III.b : DRX pour catalyseur conventionnel.....	32
Figure III.b' : DRX pour catalyseur conventionnel agrandie.....	32
Figure III.c : DRX pour catalyseur sonifié 45 minutes.....	33
Figure III.c' : DRX pour catalyseur sonifié 45 minutes agrandie.....	33
Figure III.2: le nombre des radicaux OH° en fonction du temps	34
Figure III.3: le nombre des radicaux OH° en fonction du temps	35
Figure III.4: le nombre des radicaux OH° en fonction du temps	35
Figure III.5: le nombre des radicaux OH° en fonction du temps	36
Figure III.6: spectre d'absorption du colorant rhodamine 6G.....	36
Figure III.7: absorbance en fonction de concentration de colorant.....	37
Figure III.8: taux de dégradation de rhodamine 6G en fonction du temps du catalyseur conventionnel	38
Figure III.9: taux de dégradation de rhodamine 6G en fonction du temps du catalyseur sonnifié 30 min.....	38
Figure III.10: taux de dégradation de rhodamine 6G en fonction du temps du catalyseur sonnifié 45 min.....	39
Figure III.11: taux de dégradation de rhodamine 6G en fonction du temps du catalyseur sonnifié 60 min.....	39

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane.....	8
Tableau I.2 : application des ultrasons de forte puissance	16
Tableau I.3 : les familles des colorants et leur groupement caractéristique.....	22
Tableau I.4 : les caractéristiques de la rhodamine 6G.....	24
Tableau II.3 : Caractéristiques du bain ultrasons	27

Liste des abréviations

UV : ultra-violet

CVD :(Chemical Vapor Deposition)

P_{hyd} :la pression hydrostatique (Pa)

P_{ac} : pressions acoustiques (Pa)

DRX : diffraction des rayons X

ppm : partie par million

DO : la densité optique

KI : iodure de potassium

P = puissance ultrasonore estimée calorimétriquement (W).

$\left(\frac{dT}{dt}\right)_0$ = pente à l'origine de la courbe T=f(temps)

C_P = capacité calorifique du solvant (J×Kg⁻¹ × K⁻¹)

m = masse de solvant utilisée (Kg)

T = température (K)

t = temps (s)

C_{H₂O₂} : concentration du l'eau oxygéné a calculé (μmol/litre)

DO :la densité optique

V₁ : volume de la solution prélevée (ml)

V₂ : volume de KI ajouté(ml)

V₃ : volume de heptamolybdate ajouté(ml)

Θ_{hkl} : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl).

d_{hkl} : la distance interréticulaire entre les plans diffractant.

λ₂: la longueur d'onde du faisceau incident (nm).

n : l'ordre de la diffraction.

λ₁: est la longueur d'onde de la lumière incidente (nm).

c :est la vitesse de la lumière (m/s).

h :la constante de Planck.

Liste des équations

Équation I. 1 : loi de Plank

$$E_g = h \times \frac{c}{\lambda_1}$$

Équation I.2 : la loi de Bragg

$$2 \times d_{hkl} \times \sin(\Theta_{hkl}) = n \times \lambda_2$$

Équation I.3 : puissance calorimétrique.

$$P = m \times C_p \times \left(\frac{dT}{dt}\right)_0 \text{ (Watt)}$$

Équation III.4 : formule de calcul la concentration peroxyde d'hydrogène.

$$C_{H_2 O_2} = DO \times (V_1 + V_2 + V_3) / (26400 \times V_1)$$

$$= DO \times 3,33 / (26400 \times 3)$$

Annexe :

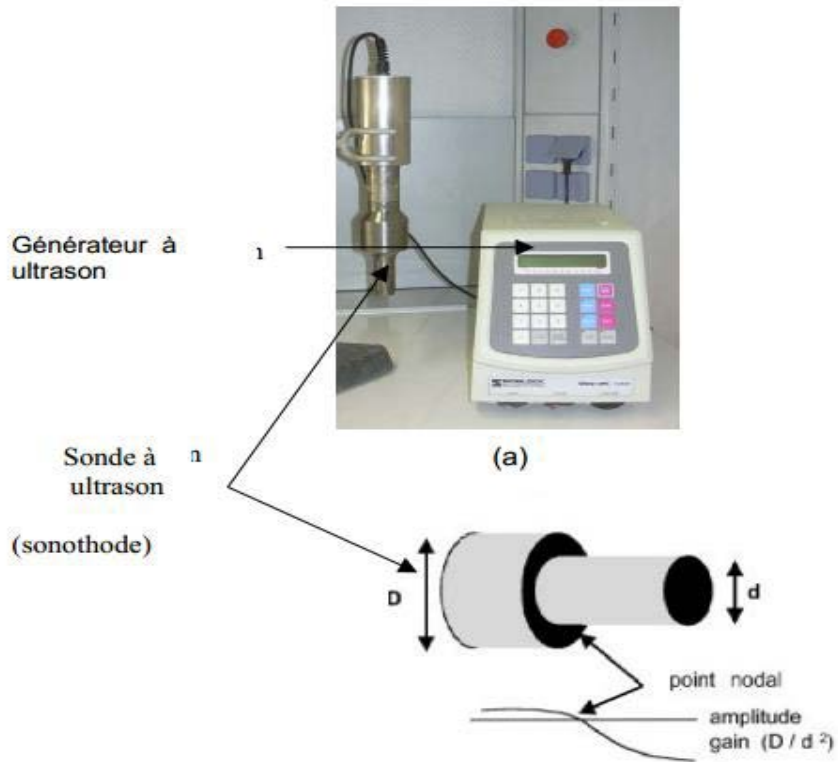


Figure II.1: montage ultrasonore, avec une sonde 20 kHz



Figure II.2 : spectrophotomètre (UV-1800)

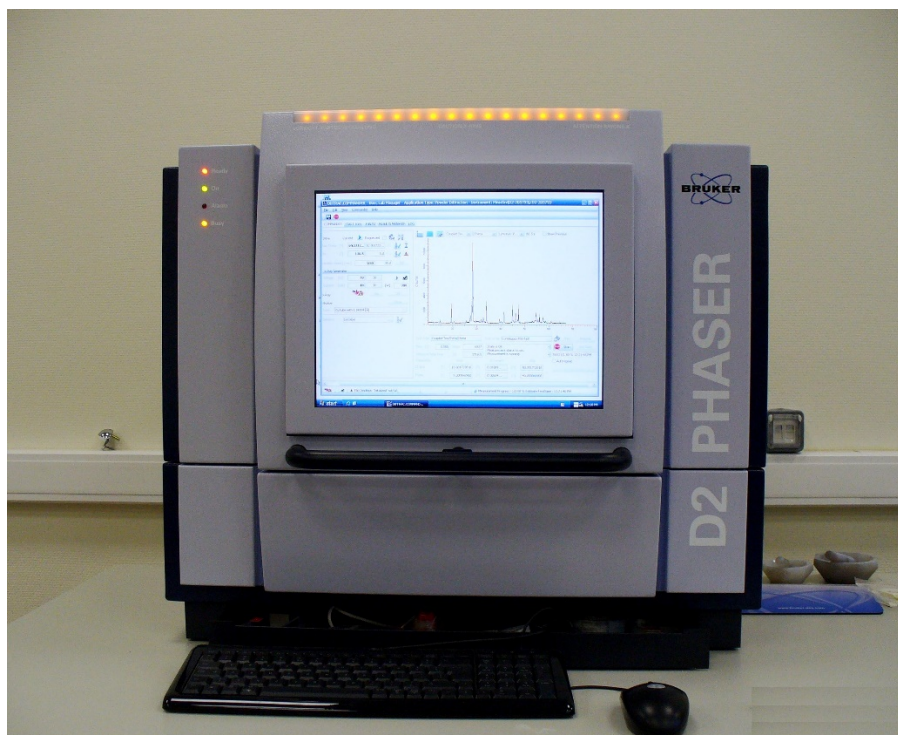


Figure II.3: appareil de DRX



Figure II.4: bain ultrasons X-tra 30 H.

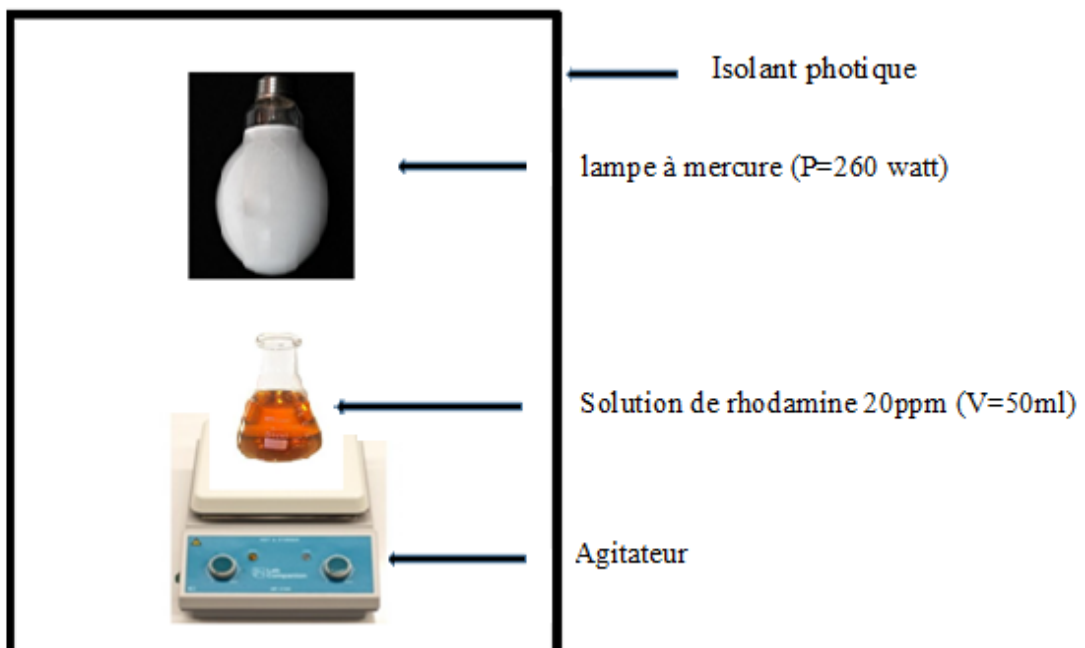


Figure II.5 : Montage utilisé pour la dégradation de rhodamine

Problématique :

Aujourd'hui, plus que jamais, nous pouvons être sûrs que l'activité humaine et le mode de vie moderne sont responsables de l'aggravation de la pollution environnementale. Les sources de pollution sont de plus en plus nombreuses et diverses (industrie, automobile, pétrole, rejets plastiques et informatiques, produits de consommation). L'accumulation de tout type de rejet a comme résultat la surcharge de l'air atmosphérique et aussi les ressources d'eau y compris les lacs, les rivières, fleuves et la mer.

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore. Au cours de son utilisation, l'eau s'appauvrit ou s'enrichit de substances de toutes sortes, ou change de température. Les pollutions qui en résultent se retrouvent dans le milieu naturel (cours d'eau, mer).

Solutions :

Il y a donc un besoin considérable d'une technologie capable de purifier l'eau des contaminants organiques par des procédés efficaces et peu onéreux. Plusieurs techniques sont déjà employées pour le traitement de l'eau comme l'absorption avec ou sans réaction chimique, la condensation, la dégradation biologique et la photocatalyse [1]. Les techniques d'adsorption sur des matériaux très poreux (charbon activé) ont l'inconvénient de transférer les polluants vers une autre phase sans les détruire. Leur destruction nécessite de traiter ultérieurement les filtres. La solution idéale, si elle existe, doit s'appliquer à tous les types de polluants, ne doit pas consommer d'énergie, et ne doit pas émettre de sous-produits nocifs à l'environnement. Le choix d'une technique spécifique ou de la combinaison de plusieurs techniques dépend de plusieurs paramètres, définis par un cahier des charges. **La Figure I.1** montre les domaines d'utilisation des différentes classes de technique en fonction du débit d'eau à traiter (volume installation) et de la concentration en polluants.

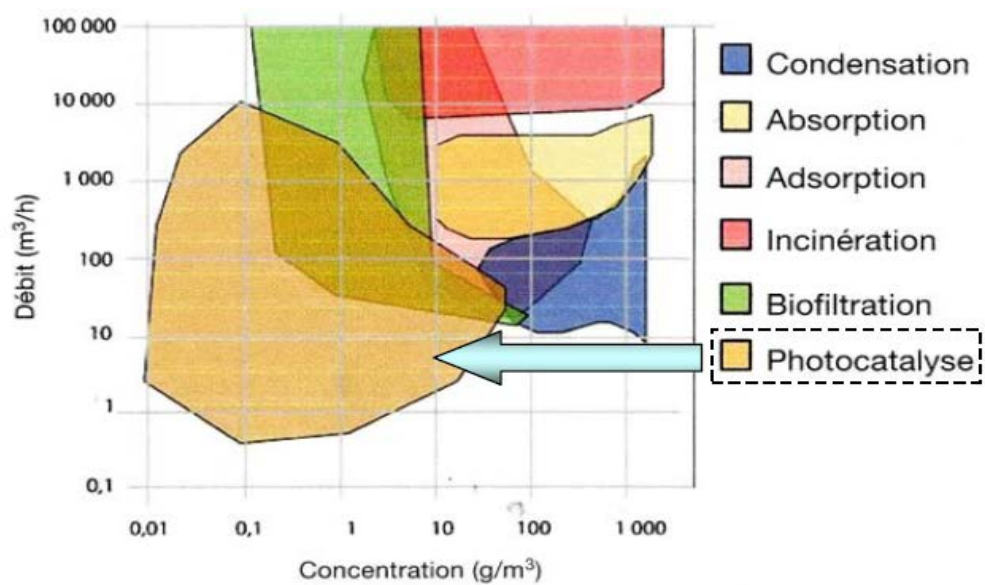


Figure I.1 : Regroupement des techniques de traitement des eaux en fonction du débit et leur concentration [1].

Chapitre I : Aspect théorique

I.1-La photocatalyse :

I.1.1-Introduction :

Le terme activité photocatalytique décrit l'accélération d'une réaction catalytique. Elle est associée à la vitesse de la réaction [1].

La définition correcte de la photocatalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur :

a) si le processus de photo-excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photo-réaction catalysée.

b) si la photo-excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction *sensibilisée*. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé photocatalyse et le matériau photocatalyseur [1].

I.1.2-La photocatalyse hétérogène :

I.1.2.1-généralité et principe :

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherches [1]. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur.
2. adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur.
3. réaction sur la surface de la phase adsorbée.
4. désorption des produits.
5. éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

Le dioxyde de titane a été intensivement étudié en tant que semi-conducteur de type-n depuis que Fujishima et Honda ont établi en 1972 qu'une électrode de TiO_2 sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et oxygène [1].

Un semi-conducteur est un cristal non métallique dont le phénomène d'interférence entre les ondes des électrons (longueur d'onde liée au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation de deux bandes (valence et conduction) séparées par une troisième qui s'appelle le band gap ou bande interdite (FigI.2) [2].

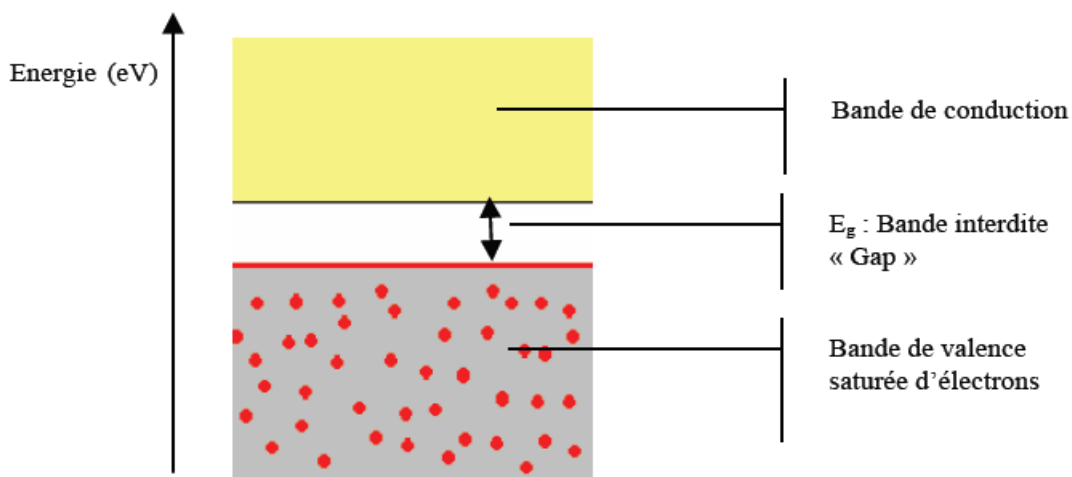


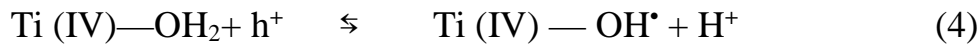
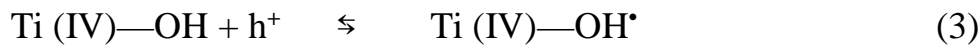
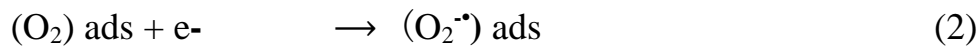
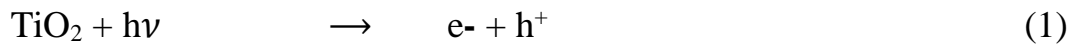
Figure I.2 : Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur [2].

La bande de valence est remplie d'électrons (saturée) tandis que la bande de conduction reste totalement vide. L'application d'une certaine forme d'énergie (thermique, magnétique et/ou lumineuse) supérieure ou égale à la largeur du bande gap fait passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce dernier devient donc un électron de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a donc formation d'une paire électron/trou. Si l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence on parle de recombinaison directe électron/trou.

La longueur d'onde d'un rayonnement lumineux utilisée pour la création des électrons conducteurs passant par la bande interdite E_g est déterminée par la **réaction I.1**.

Il apparaît donc que la longueur d'onde du rayonnement incident λ , doit être supérieure ou égale à $\frac{hc}{E_g}$ ($\lambda \geq \frac{hc}{E_g}$) pour former une paire électron/trou [3].

L'activité photocatalytique du TiO_2 est généralement employée, pour dégrader des substances organiques en espèces moins nocives pour l'environnement ou la santé. Il est le semiconducteur le plus utilisé en photocatalyse car il est un des matériaux les plus actifs pour la dégradation de polluants. De plus, il présente de nombreux avantages car il est non toxique, stable et peu coûteux. Pellizetti et al. [4] ont proposé que le procédé d'activation photocatalytique du TiO_2 par la lumière peut être défini par les réactions chimiques suivantes :



Après la première étape (1), les charges produites (paire électron-trou) vont soit migrer à la surface du solide pour initier des réactions d'oxydo-réduction (2, 3, 4), soit se recombiner et donc désactiver la réaction photocatalytique.

On voit donc que les paires électron-trou menant à la formation d'espèces radicalaires réactives OH^{\bullet} sont, entre autres, capables d'oxyder les polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité [5], voire en solution [6]. Cependant, la faible durée de vie des radicaux OH^{\bullet} due à leur très forte réactivité incite la majorité des auteurs à penser que ces oxydations par les OH^{\bullet} ont lieu principalement en surface du TiO_2 . Les mécanismes possibles d'élimination des polluants sont donc multiples :

- Oxydation directe par les trous.
- Réduction par les e^- libres de la bande de conduction.
- Oxydation par les espèces radicalaires formées à la surface du catalyseur par les mécanismes illustrés par les réactions 3 et 4.

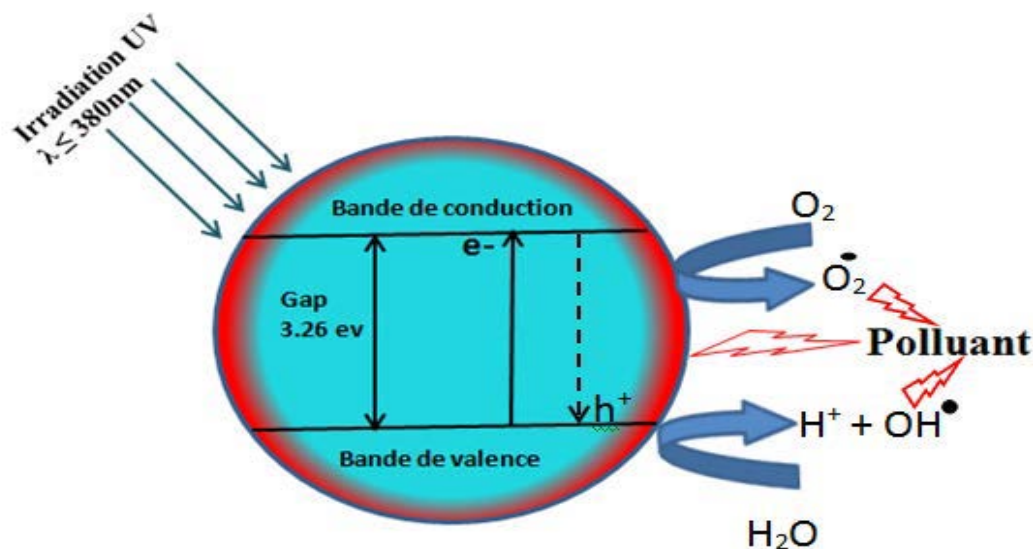


Figure I. 3 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de TiO_2 [6].

I.2-Le dioxyde de titane TiO_2 :

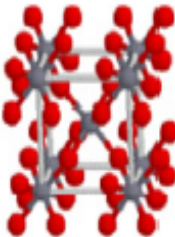
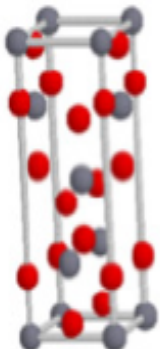
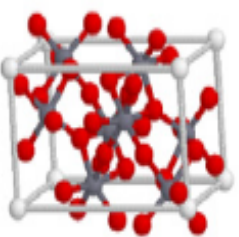
Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales (tableau I-1). Une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales : le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable. La transformation anatase. Rutile a lieu à une température $> 623 \text{ K}$ [7], la transition à lieu suivant un processus de nucléation croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ $377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cette cinétique dépendant fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [8]. Dans la structure rutile d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact, et cubique à faces centrées compact d'ions O^{2-} . Chaque octaèdre est une structure TiO_6 centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane.

Chaque atome de titane est en contact avec six oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec trois atomes de titane. La structure des différents TiO_2 diffère par

la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO_6 , qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets.

Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti^{+4} , tétravalents, et les anions O^{-2} , bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

Tableau I.1 : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [9].

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Système	quadratique P	quadratique I	orthorhombique P_{bca}
Symétrie	D_{4h}^{14}	D_{4h}^{19}	D_{2h}^{15}
Nombre de TiO_2 par maille	2	4	8
Paramètres de maille (Å)	a = 4,594 b = 2,958	a = 3,785 b = 9,514	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145
Rayons atomique (Å)	$r(Ti^{4+}) = 0,605$ $r(O_2^-) = 1,36$	$r(Ti^{4+}) = 0,605$ $r(O_2^-) = 1,36$	$r(Ti^{4+}) = 0,605$ $r(O_2^-) = 1,36$
d ($Ti^{4+} - O_2^-$) (Å)	1,95 – 1,99	1,93 – 1,98	1,86 – 2,04
Coordinance	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O_2^-] = 3$	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O_2^-] = 3$	$[Ti^{4+}] = 6$ $[O_2^-] = 3$
Compacité	0,705	0,645	0,655
Masse volumique ($g \cdot cm^{-3}$)	4,24	3,89	4,12
Dureté (Mohs)	6 – 6,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
Indice de réfraction	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70
Enthalpie de formation $\Delta_f H^\circ(298,15K)$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-944,50±0,96	-939,27±1,26	-941,00
Entropies de formation $\Delta_f S^\circ(298,15K)$ ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	50,37±0,21	49,95±0,42	-
Structure des différentes phases cristallines			

I.3-Les techniques de préparation du photocatalyseur :

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

D'autres méthodes de production sous arc électrique, laser, plasma ou micro-onde ont permis d'accéder à des matériaux particuliers de très petite taille.

Il a été ainsi possible d'obtenir des tailles de grain de dimensions de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme :

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

En parallèle de cette démarche de miniaturisation, dite "top-down", se développe une autre démarche, dite "bottom-up", qui consiste à construire de façon contrôlée à partir d'atomes et de molécules de nouveaux édifices et structures. Les procédés d'élaboration de ces matériaux constituent un champ d'investigation nouveau qui reste à développer.

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en deux grandes catégories :

- élaboration par voie physique,
- élaboration par voie chimique,

I.3.1-Elaboration par voie physique :

L'élaboration des nanoparticules (amas) peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset), par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collision avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte).

I.3.2-Elaboration par voie chimique :

Les techniques de fabrication par voie chimique couramment utilisées sont :

La réaction en phase vapeur :

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat.

Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum de semiconducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant.

Les réactions en milieu liquide :

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique :

- la co-précipitation chimique, technique facile à mettre en œuvre et la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché.
- l'hydrolyse permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

I.4-La technique sol-gel :

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

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

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

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

I.4.1-Principe et synthèse :

Le procédé sol gel est basé sur deux réactions fondamentales qui sont l'hydrolyse et la condensation. Un processus de polymérisation inorganique conduit à la formation d'un solide amorphe poreux, imprégné de solvant ayant servi à la synthèse. La partie solide est constituée d'enchaînement M-O-M dans lesquels, l'élément M possède la valence n. la solution initiale (ou sol) est constituée d'alcoxydes de formule générale $M(OR)_n$ en solution alcoolique, que l'on appelle précurseurs de M. Les groupements alcoxy sont susceptibles d'être hydrolysés. L'hydrolyse entraîne la substitution de groupements hydroxy (OH) aux groupements alcoxy, il peut ensuite y avoir condensation entre deux précurseurs hydrolysés [3].

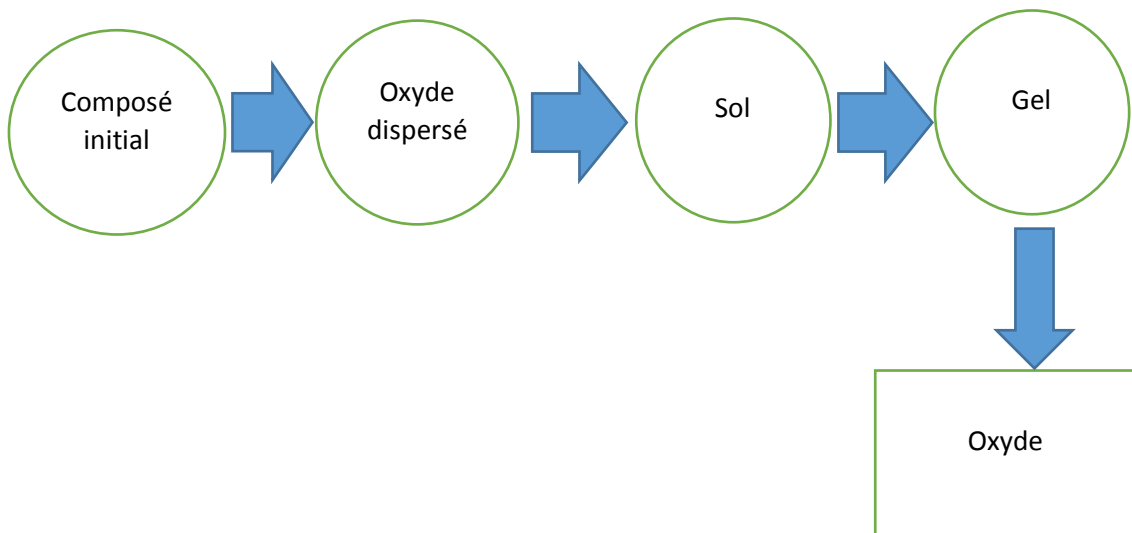


Figure I.4 : les différentes étapes pour la formation d'un oxyde [4].

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

L'évaporation de l'eau ou l'augmentation de la concentration en électrolytes provoque le passage du sol au gel, la transition sol gel étant dans ce cas réversible [4].

I.4.2-caractérisation de photocatalyseur :

I.4.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est la méthode la plus efficace pour caractériser rapidement un composé cristallisé, elle permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des atomes au sein d'un matériau cristallisé.

I.4. 2.1.1 -Principe :

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau solide, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certaines cristallites. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la Figure I.5.

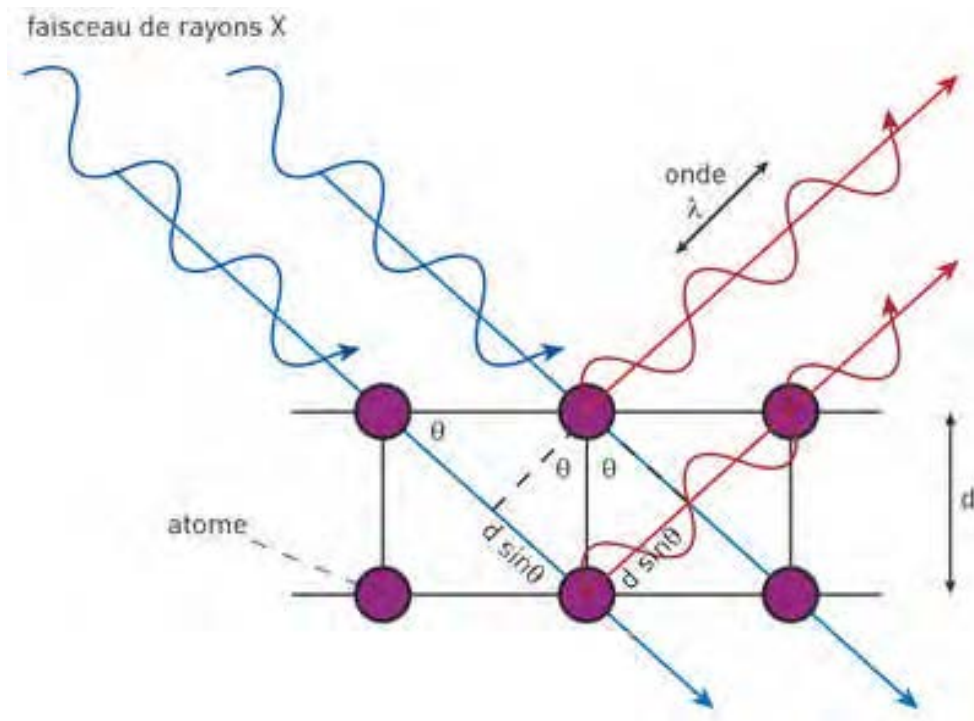


Figure I.5 : description du DRX [4]

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par l'équation I. 2.

I.4.3-Les avantage de la technique sol-gel :

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

I.5- Ultrason et sonochimie :

I.5.1-Les ultrasons :

Les premières applications chimiques des ultrasons sont apparues il y a une cinquantaine d'années dans la mise en œuvre de procédés de traitement de surfaces et la chimie des polymères. L'utilisation des ultrasons en chimie, dénommée sonochimie, a connu un essor dans les années 1980 de par leur emploi en synthèse organique. Longtemps réservés au domaine de la métallurgie pour le traitement des surfaces, les ultrasons trouvent aujourd'hui des applications toujours plus nombreuses en synthèse chimique (organique, organométallique, minérale,), en chimie des polymères (dégradation, initiation, copolymérisation,), ou en catalyse [10,11]. De nombreuses études ont été réalisées sur la dégradation ou la destruction de composés organiques [12,13], étude des phénomènes acoustiques [14], étude de la sonoluminescence [15].

Le passage de l'échelle de laboratoire à l'application industrielle entraîne une augmentation importante de la taille des réacteurs. Pour le moment très peu d'études ont été effectuées pour que l'on puisse concevoir des réacteurs efficaces. Les équipes de recherche et les fabricants de matériels ultrasonores doivent par conséquent collaborer étroitement pour que le traitement des eaux puisse concurrencer les autres techniques de dépollutions en termes de coût [16].

I.5.2-Aspect théorique :

Les ultrasons sont des ondes acoustiques (mécaniques) sinusoïdales dont la fréquence se situe entre 16 kHz et 10 MHz, c'est à dire entre le domaine des sons audibles (16 Hz-16 kHz) et des hypersons (> 10 MHz). (**Figure I.6**)

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

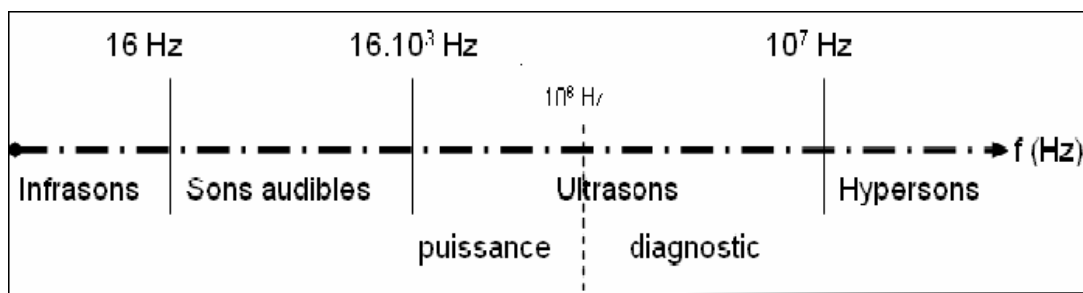


Figure I.6 : domaines des ultrasons [17]

L'étude des effets chimiques induits par des ultrasons (sonochimie) a commencé en 1927 avec les travaux de Richards et Loomis. Mais il a fallu attendre la fin des années 1970 et le développement des transducteurs piézoélectriques, pour que se développent réellement les recherches en sonochimie [17].

Les phénomènes ultrasonores à l'origine des réactions chimiques induites commencent à être cernés mais la connaissance des événements qui les composent est encore incomplète. La transformation d'une énergie acoustique en énergie "chimique" est contrôlée par de nombreux paramètres. Au centre de cette transformation se trouve le phénomène de cavitation ultrasonore.

I.5.3 : Les ultrasons et leurs applications :

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

- Les ultrasons de faibles puissances (1 à 15 kHz pour une puissance inférieure à 1 W/cm^2) utilisées pour le contrôle non destructif, l'échographie, la télémétrie.
- Les ultrasons de fortes puissances (15 kHz à 1 MHz pour une puissance supérieure à 1 W/cm^2)

Les ultrasons de forte puissance modifient le milieu dans lequel ils se propagent. Les modifications sont de type mécanique, chimique et thermique. Le tableau I.2 donne quelques utilisations des ultrasons de puissance.

Tableau I.2 : application des ultrasons de forte puissance [18].

Milieux liquides	Milieux solides
<ul style="list-style-type: none"> . Nettoyage, dégraissage, décontamination . Dégazage . Extraction . Dispersion de particule . Fabrication d'émulsion . Détartage . Agitation . Décolmatage . Production d'aérosols 	<ul style="list-style-type: none"> . Soudage : soudage thermoplastique, insertion, soudage de film en continu . soudage métallique . Découpage : découpe textile tranchage de produits alimentaires . Traitement : usinage abrasif, perçage, polissage . fromage : assistance à l'extrusion
Milieux pulvérisant	Divers
<ul style="list-style-type: none"> . tamisage . dispersion de poudre . production d'aérosols . compactage 	<ul style="list-style-type: none"> . démoussage . séchage . dépoussièrage

Dans les milieux liquides, les ultrasons de forte puissance génèrent le phénomène de cavitation acoustique qui est la base de la plupart des applications industrielles [18].

I.5.4- La cavitation acoustique :

La cavitation correspond à la formation de cavité dans un liquide où la pression hydrostatique P_{hyd} produite par les ondes ultrasonores développe des pressions acoustiques P_{ac} assez grandes pour que la différence $P_{hyd} - P_{ac}$ s'abaisse jusqu'à la valeur de la pression de vapeur saturante [19].

Souvent, le liquide impliqué contient des impuretés qui abaissent la limite de la pression de vapeur saturante du liquide [20]. Les cavités sont produites par des actions chimiques, thermiques ou mécaniques.

I.5.5- Paramètres influençant les réactions sonochimiques :

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

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

I.5.6- L'intensité acoustique :

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

I.5.7- Caractérisation du système générateur d'ultrasons :

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

I.5.7.1- La puissance ultrasonore :

Les ultrasons transforment l'énergie électrique en énergie mécanique : l'énergie ultrasonore.

L'efficacité de la transformation énergétique dépend de l'équipement lui-même mais aussi de la température ambiante (réactionnelle), de la pression statique, de l'amplitude, de la nature du milieu (viscosité, tension de surface, concentration en particule solide en suspension) ... [21].

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

La puissance calorimétrique est mesurée par enregistrement de l'augmentation de la température du liquide en fonction du temps [21] **équation I.3.**

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

La calorimétrie n'est pas la meilleure méthode pour estimer l'énergie ultrasonore mais la plus utilisée car la plus simple à mettre en œuvre [22].

I.5.7.2- La sonochimie :

A partir des différents effets des ultrasons sur les réactions chimiques, une classification des réactions sonochimiques a été faite. Cette distinction a été faite par Luche et al. [23] [24] et fut depuis largement reprise (par exemple : cités par Mason [25], Ratoarinoro [26], Contamine [27] ...). Les auteurs distinguent :

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

La vraie sonochimie découle des effets de la cavitation homogène, tandis que la fausse principalement de la cavitation hétérogène. Cependant les deux sonochimies peuvent coexister. D'une manière évidente, la vraie sonochimie est le domaine de prédilection de la chimie de synthèse, quant à la fausse c'est celle du génie des procédés. Il existe de nombreux exemples de réactions sonochimiques dans la littérature et de nombreux livres donnent un aperçu général de la sonochimie [25].

I.5.7.3- Protocole expérimental de la mesure calorimétrique :

Les mesures de puissances ultrasonores s'effectuent sans le fonctionnement du système de réfrigération. La puissance calorimétrique est calculée à partir de l'enregistrement de l'augmentation de la température au sein du volume réactionnel (volume d'eau désionisée correspondant au volume des dégradations).

L'évolution de la température n'est enregistrée que pendant le laps de temps où les échanges de chaleur avec l'extérieur sont négligeables et où $T = f(\text{temps})$ est linéaire,

c'est à dire pendant les premières minutes d'irradiation ultrasonore (expérimentalement trois minutes) [26].

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

La sonolyse de l'eau engendre la formation de radicaux très actifs. Ces radicaux sont capables d'oxyder les polluants organiques. Les composés hydrophiles sont notamment oxydés par les radicaux hydroxyles pour donner des espèces plus facilement biodégradables. Les composés plus hydrophobes peuvent entrer dans les bulles de cavitations et subir, en plus des attaques radicalaires, des dégradations de pyrolyse à haute température. C'est le cas par exemple des hydrocarbures chlorés aliphatiques [28].

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

De plus le passage de l'échelle du laboratoire à l'application industrielle entraîne une augmentation importante de la taille des réacteurs. Pour le moment très peu d'études ont été effectuées pour que l'on puisse concevoir des réacteurs efficaces [17]. Les chercheurs et les fabricants de matériels ultrasonore doivent par conséquent collaborer étroitement pour que le traitement des eaux puisse concurrencer les autres techniques de dépollutions en termes de coût.

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

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

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

La photocatalyse hétérogène et la cavitation ultrasonore peuvent dégrader les polluants organiques en milieu aqueux par les radicaux hydroxyles. Ce point commun entre les deux techniques peut conduire à des similarités dans la distribution des produits

intermédiaires de dégradation, ainsi la dégradation des monochlorophénols donne les mêmes produits hydroxylés par ultrasons et photocatalyse sur TiO_2 [18].

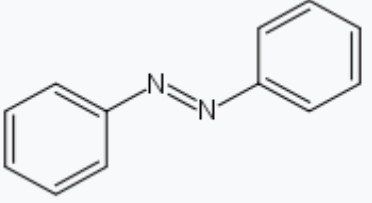
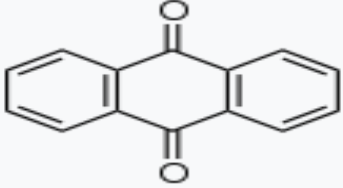
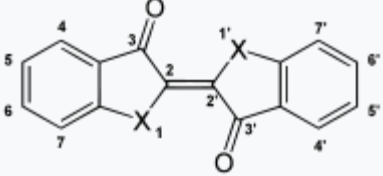
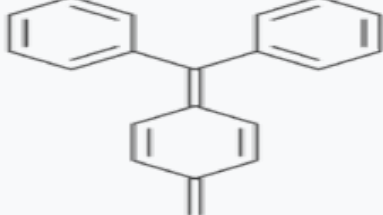
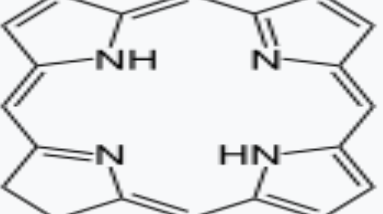
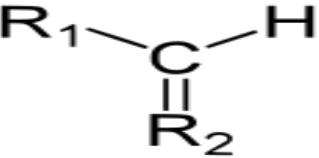
I.6-les colorants :

I.6.1-Généralité :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique. Cependant, la distinction faite entre les colorants et les pigments est bien plus importante puisqu'elle tient compte de l'interaction entre la matière colorante et le substrat. Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires, comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohésion avec le support. En revanche, les colorants doivent présenter vis-à-vis des matériaux à teindre, tels que les textiles, le cuir, le papier, une certaine affinité qui se traduit par une montée progressive, suivie d'une fixation de la substance colorante sur le substrat.

Pour simplifier on a fait Le Tableau I.3 qui représente les familles des colorants et leur groupement caractéristique

Tableau I.3 : les familles des colorants et leur groupement caractéristique [29].

Famille	Groupement caractéristique
Colorants azoïques : ils sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque également appelé groupement azo. Bien qu'incolore du fait de l'absence de d'auxochrome et d'une séquence de doubles liaisons conjuguées trop courtes, l'azobenzène est la plus petite molécule de cette famille.	
Colorants anthraquinoniques : ils sont dérivés de l'anthraquinone.	
Colorants indigoïques : ils sont dérivés de l'indigo	
Colorant de triarylméthane comme le vert malachite.	
Colorant de chlorine comme la chlorophylle.	
Colorant polyméthine, issu du groupement méthine comme l'anthocyanine.	

I.6.2-la rhodamine 6G :

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

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

La rhodamine 6G apparaît habituellement sous trois différentes formes. La forme chlorhydrate qui est une poudre bronze/rouge avec la formule brute $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$. Bien que très soluble, cette formulation est très corrosive sur beaucoup de métaux sauf l'acier inoxydable. Les autres formulations sont moins solubles mais aussi moins corrosives. Le perchlorate de la rhodamine 6G, $C_{28}H_{31}ClN_2O_7$, est une poudre cristalline rouge tandis que le tétrafluoroborate, $C_{28}H_{31}BF_4N_2O_3$, est marron.

Le Tableau I.4 représente les caractéristiques de la rhodamine 6G.

Tableau I.4 : les caractéristiques de la rhodamine 6G [29]

Rhodamine 6G	
Identification	
Synonymes	Rhodamine 590, R6G, Rh6G, C.I. Pigment Rouge 81, C.I. Pigment Red 169, Basic Rhodamine jaune, C.I. 45160
Apparence	Poudre cristalline de brun à noir avec des nuances pourpre rouge foncé
Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire	479,01 ± 0,028 g/mol C 70,21 %, H 6,52 %, Cl 7,4 %, N 5,85 %, O 10,02 %
Propriétés physiques	
Solubilité	20g/L (25 °C) dans l'eau
Masse volumique	1,26 g·cm ⁻³

Chapitre II : Méthode et matérielles

II.1. Étude de l'amplitude de travail :

L'activité ultrasonore ou l'amplitude de travail peut être mesurée par divers méthodes (physiques, chimiques ou calorimétrique), nous avons choisi de nous référer à la méthode calorimétrique décrite par Mason et al [30]. Elle consiste en la mesure de l'échauffement global de la solution pour déterminer l'énergie dissipée dans le milieu réactionnel et estimer la puissance acoustique globale reçue. Cette méthode est facile à mettre en œuvre.

Cette méthode est basée sur une réaction simple, on va prendre un volume d'eau constant et égale $V=100$ millilitres dans un bécher et il faut mesurer la température initiale puis ce volume on va le mettre dans le réacteur à ultrasons pendant une durée de temps constant $t=3$ minutes puis on mesure la température du réchauffement de but de calculer la quantité de chaleur diffusée dans l'eau en utilisant le principe zéro de la thermodynamique (**équation I.3**), le montage d'ultrason avec une sonde de 20 kHz est représenté dans **Figure II.1**.

II.2. Dosage du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 :

On met un volume d'eau distillé égale à 50 millilitres dans une erlenmeyer de 50 millilitres ensuite on ajoute une quantité égale à 0,05 gramme de catalyseur TiO_2 , puis on passe notre solution par l'irradiation lumineuse dans notre réacteur de dégradation chaque 8 min on prélève un volume de 3 millilitres et on ajoute à cette solution 0,3 millilitres de solution KI (0,1M) et 0,03 millilitres de heptamolybdate (10^{-3} M) ensuite on mesure l'absorbance de cette solution.

II.3. UV spectrophotomètre (UV-1800) :

Conçu conformément à la Pharmacopée européenne et japonaise, le nouveau spectrophotomètre UV-Visible UV-1800 atteint une résolution de 1 nanomètre, la plus haute de sa catégorie, le tout dans un design compact. L'UV-1800 peut être utilisé soit comme un instrument autonome soit commandé par PC, et offre un éventail de fonctions faciles à utiliser, la **Figure II.2** représente le spectrophotomètre (UV-1800).

II.4 diffraction du rayon X (DRX) :

On a utilisé comme appareil de caractérisation La D2 PHASER offre une vitesse qualité des données et la collecte qui, jusqu'à récemment, on croyait impossible avec un système XRD benchtop. En raison de sa taille compacte, son faible poids, et la conception de facilité d'utilisation, le système est commodément mobile, sans la nécessité d'une infrastructure complexe, grandes, bancs de travail à forte charge ou l'installation du fournisseur et de l'alignement. Une prise de courant standard et quelques minutes sont tout ce qui est nécessaire pour prendre leur système d'emballage entièrement aux résultats exceptionnels. **Figure II.3.**

II.5. Bain à ultrason :

Le bain à ultrasons ou nettoyage à ultrasons est une procédure accélérée de nettoyage de pièces ou de dissolution de produits par l'effet d'ondes mécaniques ultrasonores de fréquence généralement comprises entre 20 kHz et 400 kHz.

Dans notre laboratoire on a le bain ultrason **Elmasonic X-tra 30 H, Figure II.4:**

Tableau II.3 : Caractéristiques du bain ultrasons :

Tension de réseau (Vac)	100-120V oder 200-240V
Poids (kg)	7,1
Matière de la cuve	Acier inox
Fréquence ultrasonique (Hz)	35
Puissance absorbée (W)	540
Puissance de chauffe (W)	400
Fréquence du réseau (Hz)	50/60
Dim. extérieures l / P / H (mm)	360 / 230 / 250
Dim. Int.panier l / P / H (mm)	240/130/100
Minuterie, réglable (mn)	0 à 15 et infini
Thermostat réglable de(°C)	30 - 80
Classe de protection	IP 21
Contenance (l)	3

II.5.1. Le choix et l'utilisation de bain ultrasons :

Il est remarquable que le bain ultrasons c'est le deuxième appareil ultrasonore utilisé après l'appareil ultrasons à sonde et nous avons ignoré d'utiliser cette dernière à cause de la diminution de ses performances d'où l'amplitude maximale 30% fournit une puissance 18,86 W ce qui est insuffisant pour notre réaction et nécessite un polissage de la sonde pour l'avoir utilisée, et ce qui nous mène à utiliser le bain ultrasons qu'il fournit une puissance égale à 30,5 W pour cette amplitude.

II.6. Préparation du catalyseur :

La méthode basée pour la préparation de notre catalyseur est appelée (sol-gel), elle consiste de mélanger les réactifs (solutions) pour obtenir un gel.

Préparation des réactifs :

*Préparation d'une solution de HCl (1M) à partir de la solution mère de HCl (biochem hydrochloric acid 35-37%) massique.

On prend $V=8,37$ millilitres de cette solution et on le met dans une fiole jaugée de 100 millilitre et on ajoute l'eau distillé jusqu'à atteindre le trait de jauge.

On multiplie quatre fois le volume préparé précédemment pour préparer quatre solutions à la fois, puis on met ces quatre solutions dans un bécher sous une agitation vigoureuse.

* On met 30,6 ml d'isopropoxyde de titane ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) dans une burette propre et sèche.

On a utilisé un produit de (Alfa Aesar Titanium (IV)isopropoxyde, +97% liquid)

On fait l'hydrolyse de la solution HCl par l'isopropoxyde de titane goutte à goutte avec le débit le plus faible possible. On divise la solution obtenue en quatre parties, la première sera laissée sous agitation pendant $t=24$ heures, les trois autres échantillons seront ultrasonés dans le bain ultrasons pour les différentes durées 30,45 et 60 minutes.

La condensation se fait pendant 48 heure en repos.

Après le passage cette durée de temps on doit faire des étapes nécessaires pour la fabrication du catalyseur TiO_2 :

-Centrifugation avec rinçage par l'eau distillé deux fois au minimum.

-Séchage dans une étuve à une température égale $90^\circ C$ pendant $t = 3$ h.

Après la fin de l'étape du séchage, on fait le broyage de notre catalyseur.

-Calcination du catalyseur dans le four micro-onde pendant $t=15$ minutes.

II.7. Étude de photo dégradation de la rhodamine :

Dans l'étude de la photo dégradation du colorant rhodamine on a besoin de :

-Solution rhodamine de 20 ppm avec un volume de réaction égale 50 millilitres, on a préparé cette solution par la dissolution du 20 milligramme de rhodamine dans un volume de 1 litre de l'eau distillé.

-Une quantité de catalyseur TiO_2 égale 0,05 grammes.

Dans un bécher on met 50 millilitres de la solution de rhodamine à 20 milligrammes /litre, on ajoute à cette solution 0,05grammes de catalyseur préparé, on laisse sous agitation pendant 30 minutes pour que le colorant s'adsorbe sur les particules du catalyseur.

Après le passage de cette durée de temps on va faire un prélèvement d'un volume $V=3$ millilitres à l'aide d'une seringue qui sera noté C_0 , Puis on met le bécher dans un photo-réacteur approprié qui est schématisé dans **Figure II.5**, et chaque $t=30$ minutes on fait un prélèvement de volume du colorant $V=3$ millilitres et ce volume qui sera centrifugé afin de faire une analyse dans le spectrophotomètre pour mesurer la concentration de la rhodamine.

Les prélèvements sont arrêtés quand la concentration de la rhodamine devient constante.

II.7.1 Le réacteur utilisé pour la dégradation :

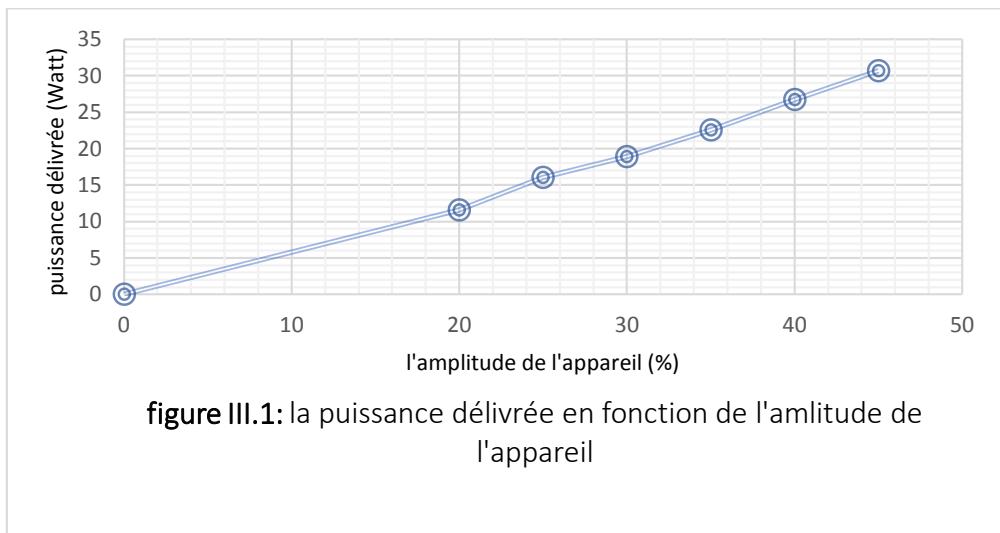
Nous avons construit ce réacteur par des outils simples et facile a être utiliser et il est composé par la première des choses la solution à dégradée (solution de rhodamine a une concentration de 20 ppm) dans une fiole de 50 millilitres et d'une lampe a mercure (à haute intensité, $P=260$ W et intensité photonique égale à $3,2$ W/cm^2) pour avoir l'énergie nécessaire de la réaction et d'un isolant photique pour évité la perte de la lumière et la concentrée dans une direction et un agitateur avec une vitesse modérée pour que toutes les particules dans notre solution seront irradiées.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1-Étude de l'amplitude de travail :

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

La figure présente l'évolution de la puissance thermique en fonction de l'amplitude fournie par le générateur à ultrasons à basse fréquence (20 kHz), ou on a soumis un volume d'eau de 100 millilitres à l'action d'onde ultrasonore pendant 3 minutes. Cette opération est répétée en variant l'amplitude fournie par le générateur.



D'après la base des performances de l'appareil nous avons travaillé sur une amplitude de 30% qui est équivalent par l'extrapolation à 18,86 W est comme on peut constater cette puissance est faible pour nos expériences.

III.2 caractérisation de photocatalyseur par la DRX :

D'après la **figure III.2.b** qui correspond aux catalyseur conventionnel et la **figure III.2.c** qui correspond au catalyseur sonifié 45 minutes on constate un pic à $2\theta=27.48$ plus intense pour catalyseur sonifié que le catalyseur conventionnel et d'après la **figure III.a** Se pique la correspond à la présence de la phase rutile, mais pour la **figure III.2.b'** et **figure III.2.c'**, après l'agrandissement de plan a cet angle ($2\theta=27.48$) en remarque l'existence de deux pics larges superposé à cause du temps de balayage qui a été très court, et signifié la présence d'un mélange anatase plus rutile d'après la **figure III.2.a**, et l'intensité de pique signifie le rôle des ultrasons qui ont améliorés la structure cristalline de photocatalyseur.

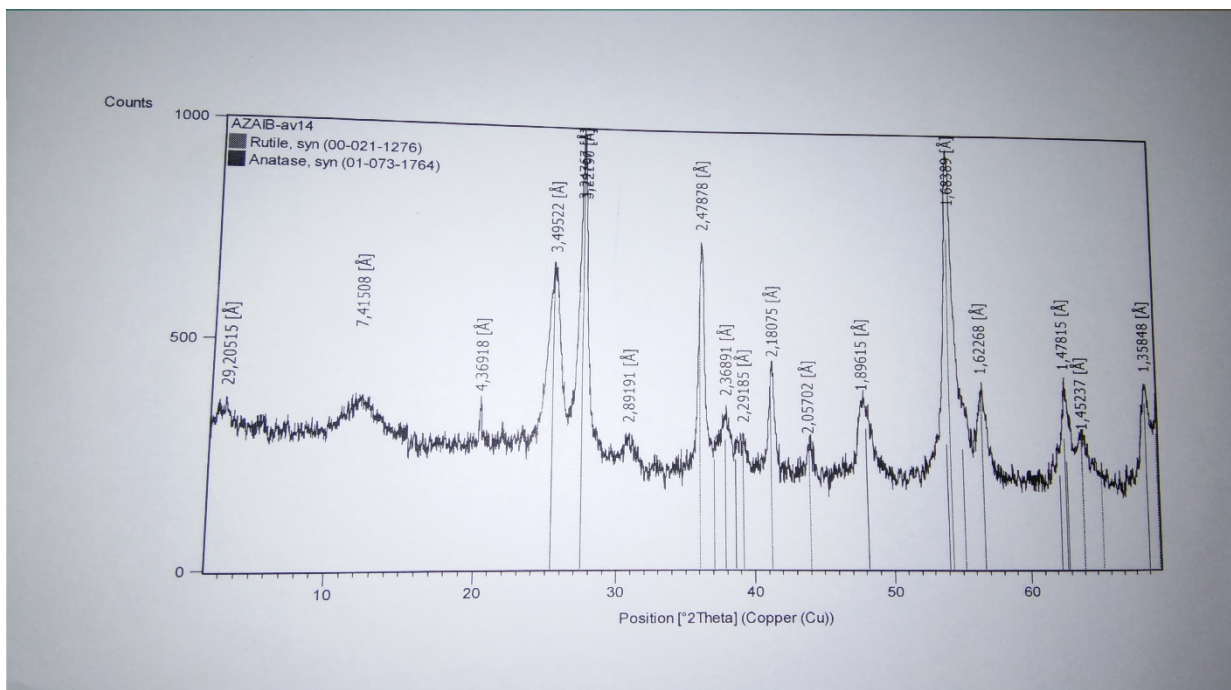


Figure III.a : DRX pour un catalyseur TiO₂ référence [31].

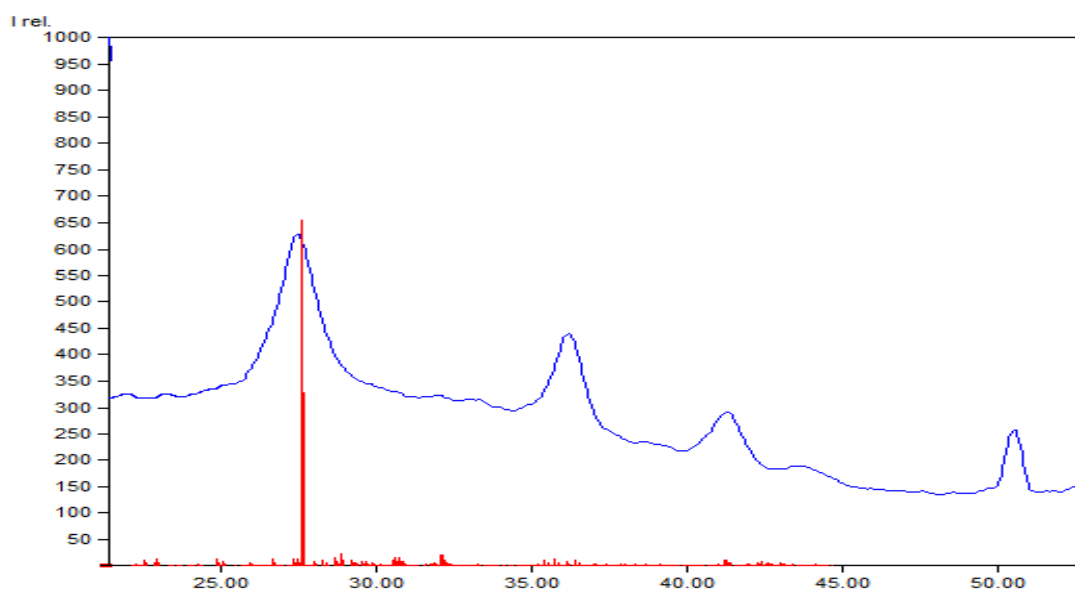


Figure III.b : DRX pour catalyseur conventionnel.

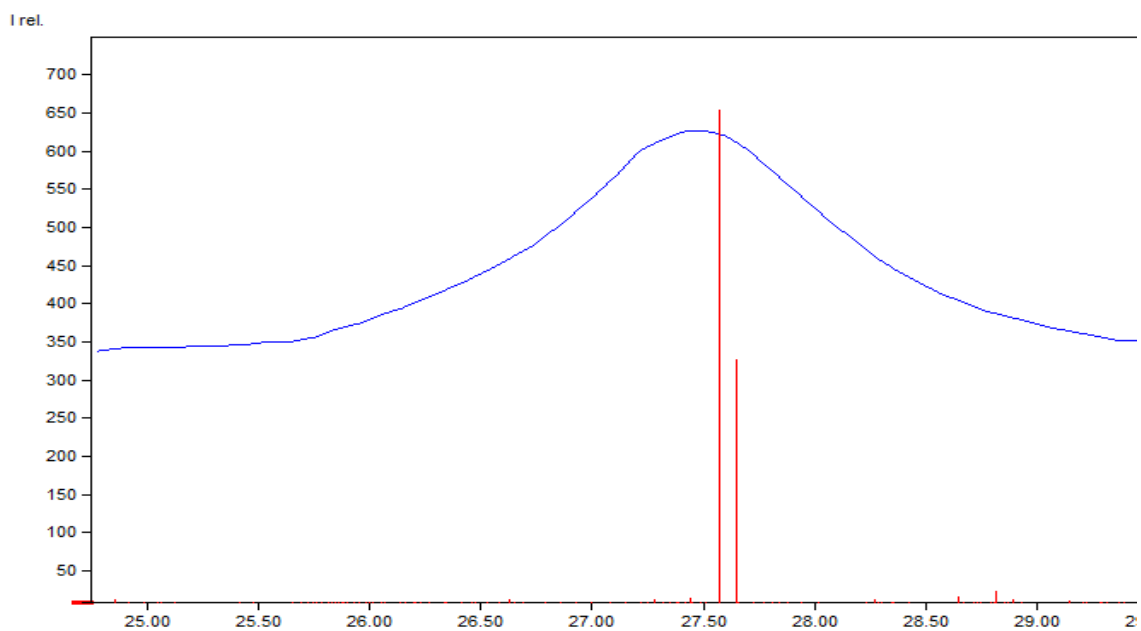


Figure III.b' : DRX pour catalyseur conventionnel agrandie.

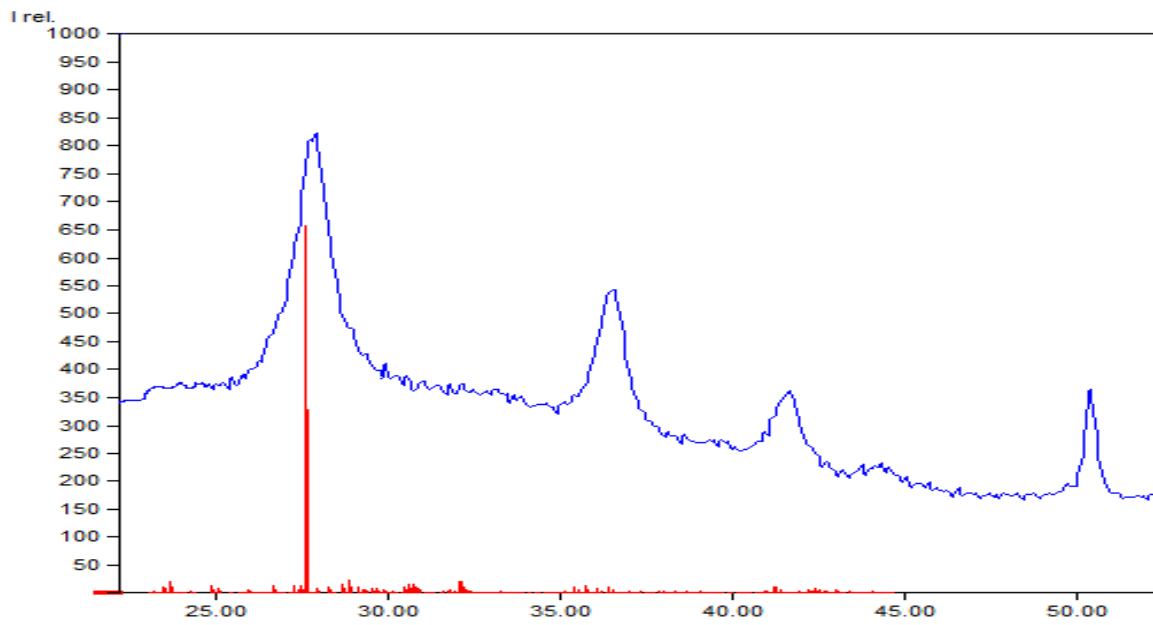


Figure III.c : DRX pour catalyseur sonifié 45 minutes.

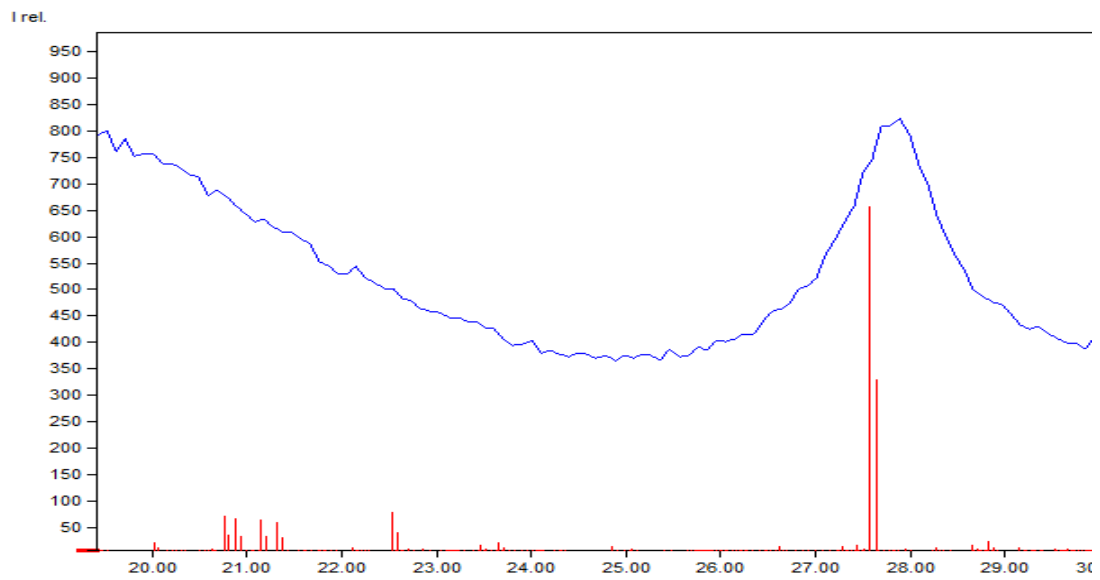


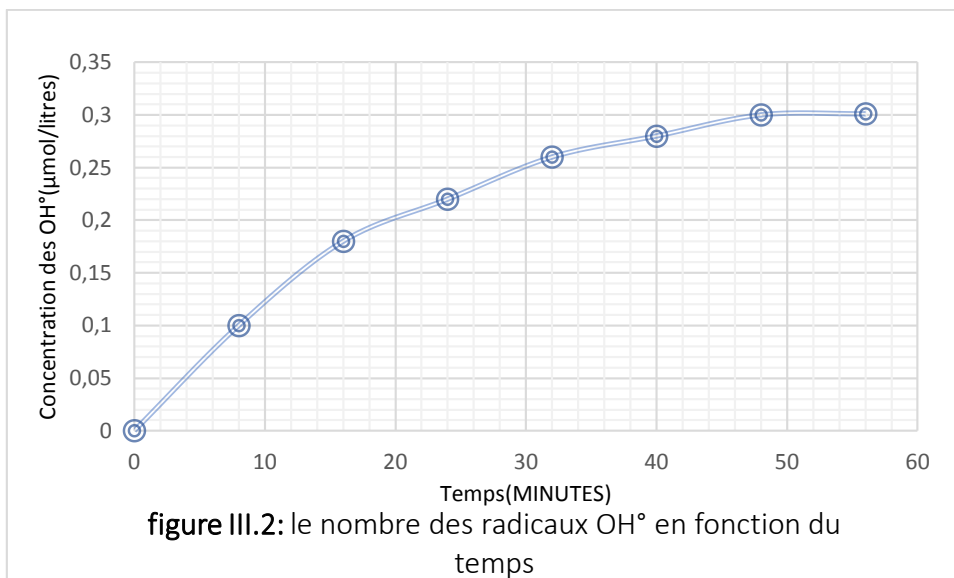
Figure III.c' : DRX pour catalyseur sonifié 45 minutes agrandie.

III.3- Dosage du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ :

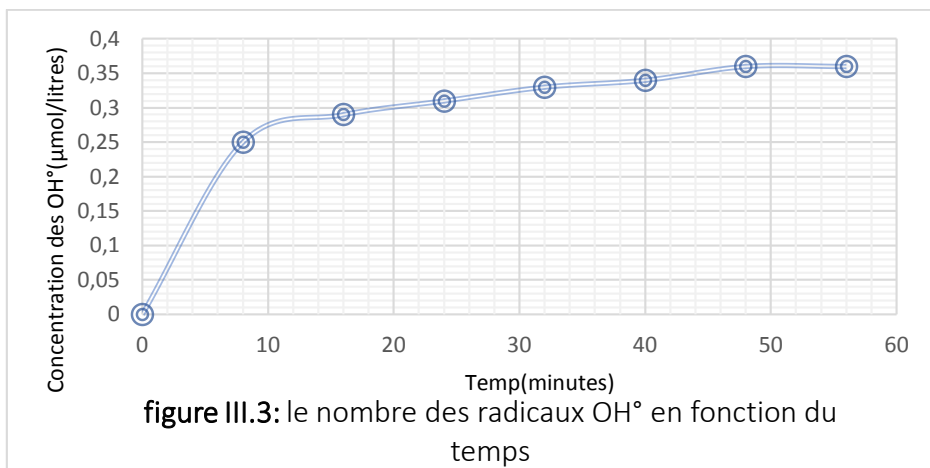
Le dosage du peroxyde d'hydrogène permet d'estimer la concentration des radicaux libres OH° Générés lors de l'irradiation de TiO₂ par dégradation de l'eau et l'oxygène. La méthode est basée sur la formation des ions iodures par réaction dans la cellule de mesure de peroxyde d'hydrogène avec l'iodure de potassium en présence d'heptamolybdate de potassium comme catalyseur. La mesure se fait au spectrophotomètre UV-Visible a une longueur d'onde égale à 352 nanomètres. La concentration peroxyde d'hydrogène est calculée selon **l'équation III.4** :

On utilisera le mode de mesure du spectrophotomètre en « time course » avec du temps de dégradation 8 minutes et 6 minutes de réaction entre la solution prélevée et l'iodure de potassium et heptamolybdate ajoutés.

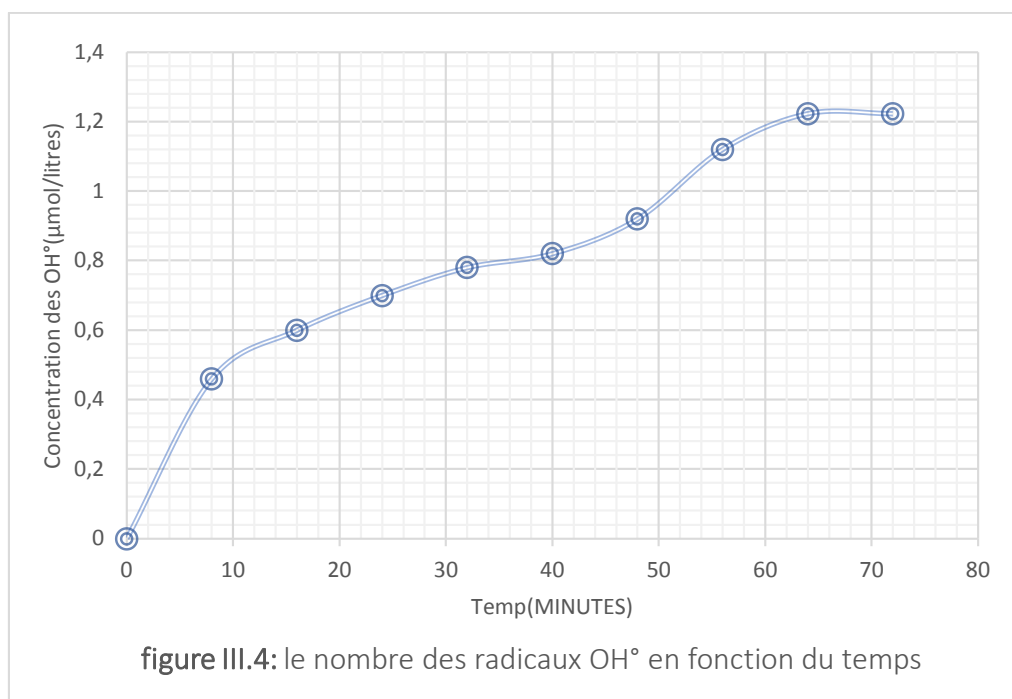
-Pour l'utilisation d'un catalyseur conventionnelle **figure III.2**: on remarque que le nombre des radicaux OH° augmente en fonction du temps jusqu'au bout de 50 minutes il devient constant ce qui mène à dire que se catalyseur produit un nombre maximal des radicaux OH° après son excitation par les rayons UV est 0,301 µmol/litres.



-Pour l'utilisation d'un catalyseur sonifié 30 minutes **figure III.3**: le nombre des radicaux libre OH° augment avec le temps jusqu'au 0,36 µmol/litres dans une période de 50 minutes et comme on peut voir que le nombre des OH° produite par se catalyseur son plus que le catalyseur conventionnel.

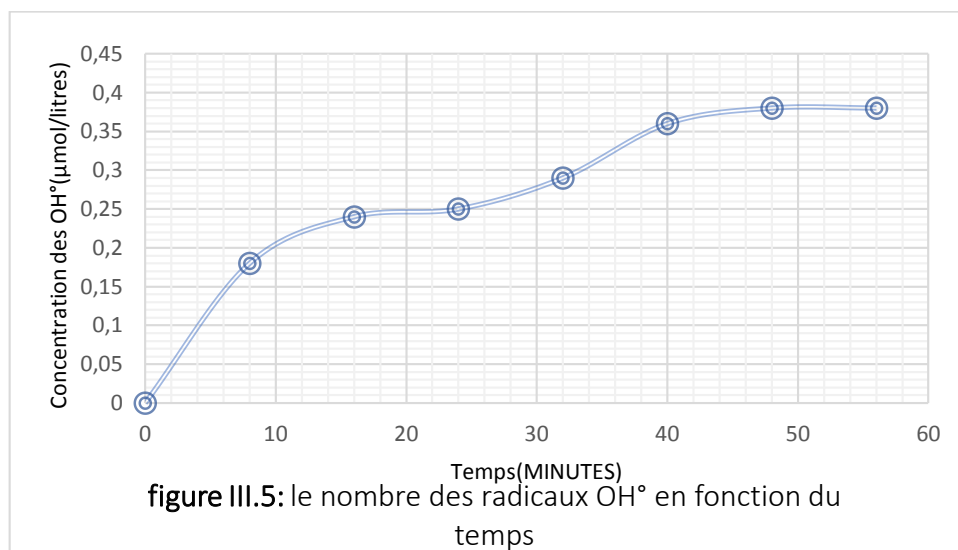


-Pour l'utilisation d'un catalyseur sonifié pendant 45 minutes **figure III.4:** On remarque que c'est la même chose pour se catalyseur de plus le nombre des radicaux produites sont supérieur que pour le catalyseur conventionnel et le catalyseur sonifié pendant 30 minutes d'où la valeur maximale est 1,223 µmol/litres dans une période de 64 minutes.



-Pour l'utilisation d'un catalyseur sonifié pendant 60 minutes **figure III.5:** On peut voir aussi une augmentation des radicaux OH° en fonction du temps et le nombre maximal des OH° est 0,38 µmol/litres est supérieur au nombre des OH° produite par le catalyseur conventionnel est

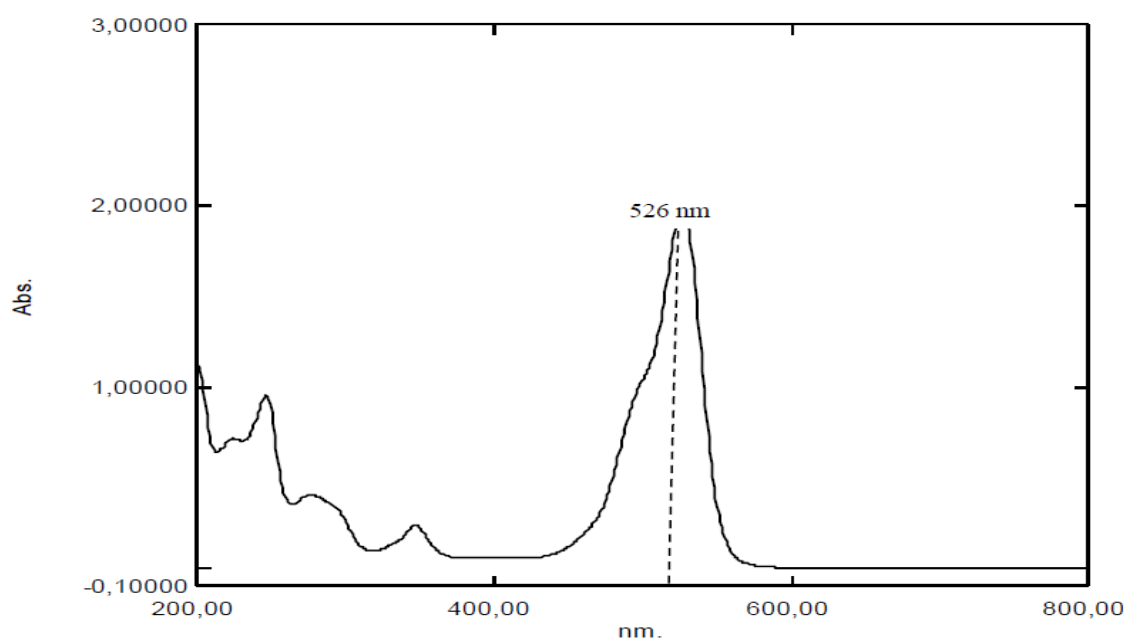
le catalyseur ultrasonné pendant 30 minutes mais inférieur pour le catalyseur ultrasonné pendant 45 minutes



III.4-Etude de la photodégradation de rhodamine :

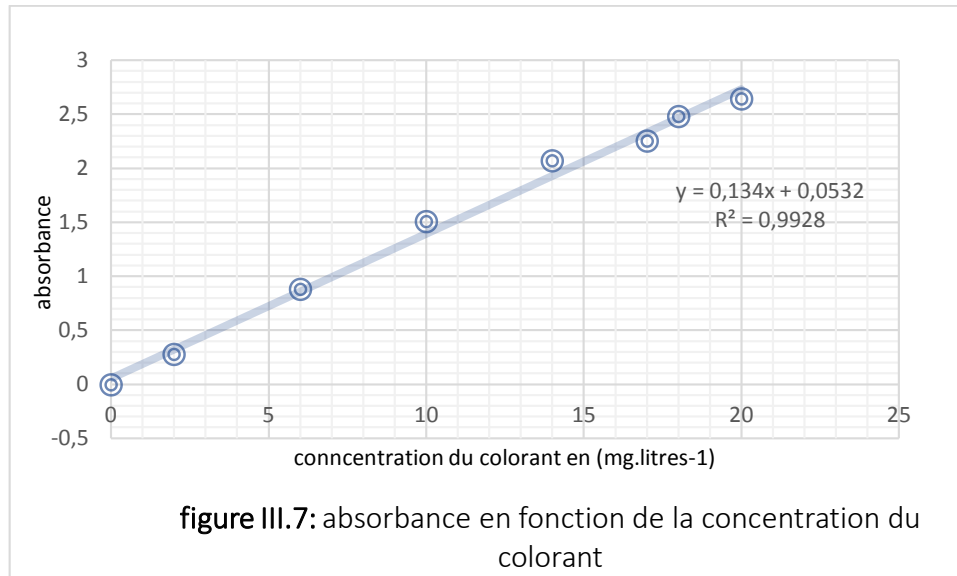
III.4.1-Spectre d'adsorption du colorant :

La figure III.6 représente le balayage du colorant rhodamine 6G avec une concentration de 20 (mg × litres⁻¹) par le spectromètre UV visible.



III.4.2-La courbe d'étalonnage du colorant rhodamine 6G :

Afin d'avoir une relation entre la concentration de la solution de rhodamine 6G et l'adsorption mesurée dans le spectromètre UV-Visible on a préparé plusieurs solutions à des concentrations différentes et connues pour tracer la courbe d'étalonnage (Absorbance = f (concentration)) représentée par la figure III.7.



III.4.3-Essais de photodégradation de la rhodamine 6G :

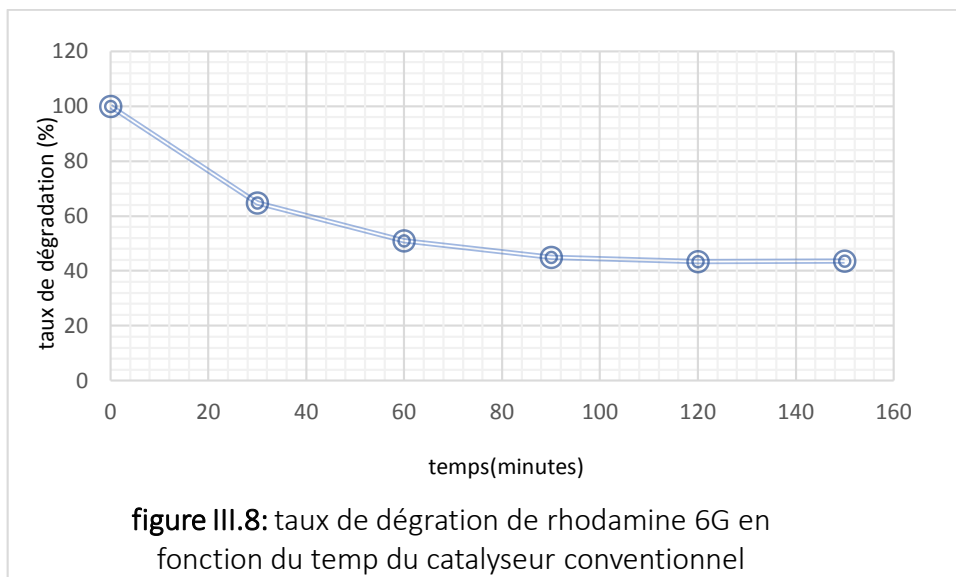
On a préparé un catalyseur et on a changé les conditions de travail de tel sort d'avoir quatre catalyseurs :

Catalyseur Conventiennelle.

Catalyseur assisté par ultrasons pendant 30 minutes.

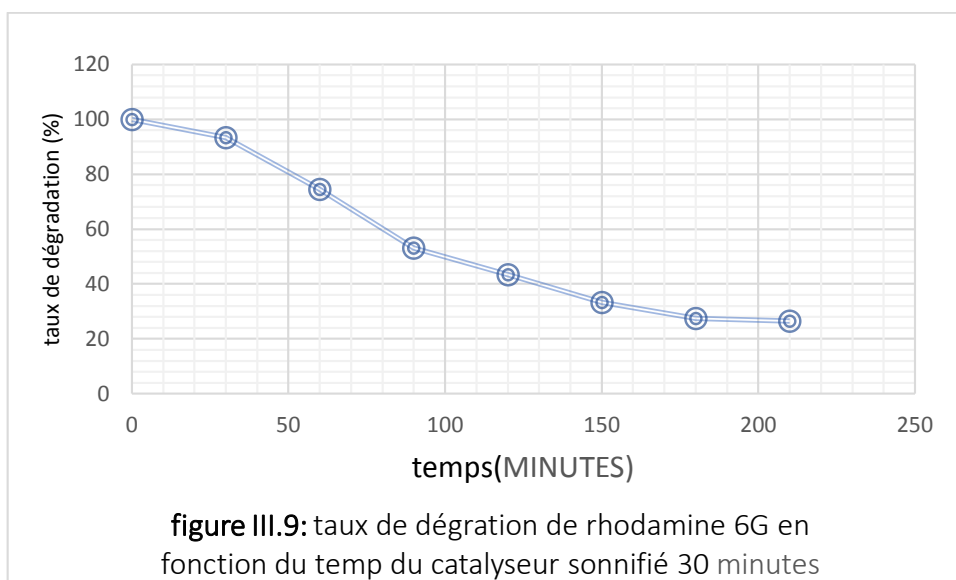
Catalyseur assisté par ultrasons pendant 45 minutes.

Catalyseur assisté par ultrasons pendant 60 minutes.



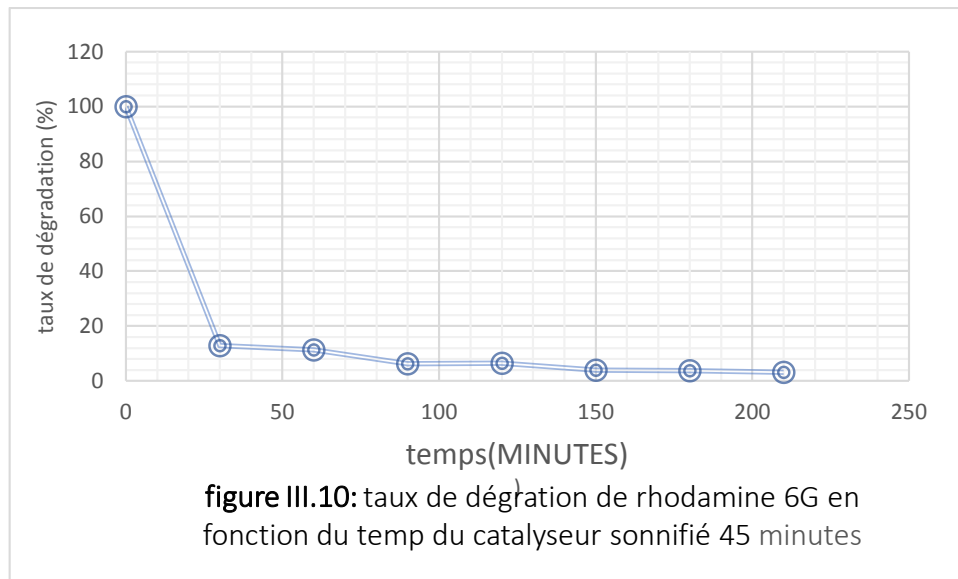
La **figure III.8** représente le taux de dégradation du colorant rhodamine 6G en présence du catalyseur TiO_2 préparé par la méthode conventionnelle, et on peut voir que le taux de dégradation est arrivé à 56% pendant une durée de 150 minutes.

On a eu ce résultat car la méthode conventionnelle nous a donné un catalyseur moins actif à cause l'agitation fournie qui était insuffisante.



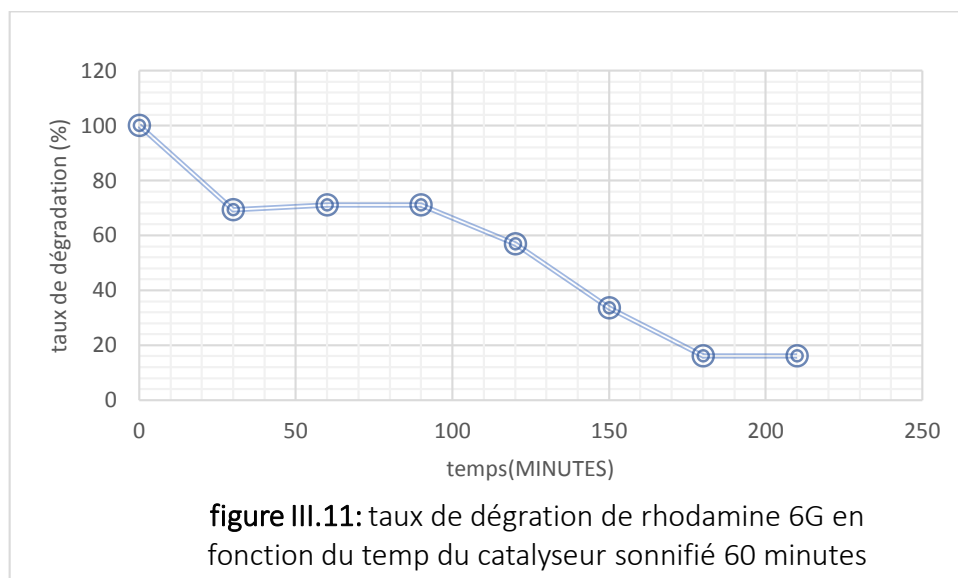
Le graphe représenté dans la **figure III.9:** montre que la dégradation est améliorée par rapport au cas où on a utilisé le catalyseur conventionnel dont le taux de dégradation est arrivé jusqu'à 76% pendant 210 minutes

Les résultats de dégradation sont améliorés à cause de l'introduction de l'utilisation des ultrasons qui donne une bonne agitation pendant une durée courte par rapport à la méthode conventionnelle à cause des cavitations acoustiques provoquées par les ultrasons qui évitent l'agglomération dans la préparation du catalyseur dont on a eu un catalyseur plus performant.



A partir de ce graphe (**figure III.10**) : on voit que la dégradation est plus améliorée par rapport aux autres catalyseurs ou le taux de dégradation est arrivé jusqu'à 97% pendant 210 minutes.

Les résultats de dégradation sont plus améliorés dans ce cas à cause de l'augmentation de la durée de sonification de 30 minutes à 45 minutes d'où notre catalyseur a été bien sonifié donc bien agité.



On constate à partir du graphe (figure **III.11**) : les résultats sont améliorés par rapport à ceux donnés par le catalyseur conventionnel et le catalyseur ultrasonné 30 minutes d'où on a obtenu un taux de dégradation égale 84% et cette valeur elle est inférieure au cas où on a utilisé le catalyseur ultrasonné pendant 45 minutes.

Pour ce cas pourtant on a augmenté plus le temps de sonification jusqu'à 60 minutes alors que les résultats ne sont pas améliorés et le taux de dégradation est diminuée par rapport dans le cas de 45 minutes de sonification, c'est à cause d'un autre phénomène est appaître à cause de l'augmentation du temps c'est la décomposition plus l'agitation d'où une partie du catalyseur est devenue inactif.

Conclusion :

Notre travail nous a permis d'améliorer la synthèse d'un photocatalyseur le dioxyde de titane TiO_2 par le remplacement de l'étape d'agitation électromagnétique qui dure 3 heures par une étape analogue qui consiste à effectuer le mélange on introduit les ultrasons, cette étape a été optimisée à 45 minutes. L'activité photocatalytique (le rendement de la dégradation) est amélioré d'une façon remarquable pour un temps de sonication 45 minutes qui a conduit à un taux de dégradation égale 97% pendant 210 minutes.

D'après la DRX la structure cristalline a été améliorée après d'introduire les ultrasons ou on a obtenu un mélange (anatase-rutile) avec une intensité plus grande (pique à $2\theta=27,48$) par rapport au procédé conventionnel.

L'optimisation et l'amélioration des procédés et de l'activité photocatalytique et loin de ses limites donc il est très intéressant de poursuivre notre travail pour arriver à une puissance et un temps de sonication optimal et d'optimiser plus le temps et d'énergie et pour avoir le meilleur rendement de l'activité photocatalytique.