



UNIVERSITE  
Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE  
Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM  
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES

LABORATOIRE STRUCTUR ÉLABORATION ET APPLICATION  
DES MATÉRIAUX MOLÉCULAIRES (SEA2M)  
LABORATOIRE DES SCIENCES TECHNOLOGIE GÉNIE DES PROCÉDÉS (LSTGP)

N° d'ordre :

PRESENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

## DOCTORAT EN SCIENCES

VALORISATION D'UN CATALYSEUR NANO  
COMPOSITE ET SON APPLICATION POUR LA  
DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DES  
POLLUANTS ORGANIQUES

Par

**M<sup>me</sup> Rachida CHERRAK**

Soutenue le : 20/12 /2018

Devant la commission d'examen :

|               |                   |            |                          |
|---------------|-------------------|------------|--------------------------|
| Président     | : B. BESTANI      | Professeur | Université de Mostaganem |
| Examineur     | : A.BELOUATEK     | Professeur | Université de Mostaganem |
| Examineur     | : A .BENDRAOUA    | Professeur | U.S.T.Oran               |
| Examineur     | : N.BETTAHAR      | Professeur | U.S.T.Oran               |
| Co-rapporteur | : N. BENDERDOUCHE | Professeur | Université de Mostaganem |
| Rapporteur    | : M. HADJEL       | Professeur | U.S.T.Oran               |

Année 2018-2019

*A la mémoire de mon cher père  
A ma chère Maman pour son amour et  
Ses soutiens, son sacrifice et son aide morale  
A mon mari  
A Mes enfants Rahil et  
Mohamed Iyed  
A mes sœurs  
A mes frères  
A mes nièces  
A mes neveux  
Mille merci*

## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au laboratoire des Sciences et Technologie Génie des Procédés (LSTGP) à l'Université des sciences, Technologie USTOMB et le Laboratoire Structure Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) à l'université de Mostaganem.*

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Hadjel Mohamed, Professeur à l'université des sciences et technologies d'Oran, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de cette thèse. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, les conseils, l'encouragement, la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de notre collaboration. Je le remercie de m'avoir laissé la liberté d'aborder mon sujet de recherche et de développer ainsi mon sens de l'autonomie.*

*Je remercie tout particulièrement Monsieur Benderdouche Nouredine, vice-recteur à l'université de Mostaganem, pour son co-encadrement, sa disponibilité, son amabilité et son analyse critique de mon travail lors des nombreuses et fructueuses discussions. Je lui suis profondément reconnaissante de m'avoir conseillée et de m'avoir formée au métier de chercheur.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux membres de jury.*

*J'exprime ma gratitude à Monsieur Benaouda Bestani, Professeur à l'Université de Mostaganem pour avoir assuré la présidence de mon jury de thèse.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur A. Belouatek, professeur à l'université de Mostaganem pour avoir accepté d'examiner ce travail*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur A. Bendraoua, Professeur à l'Université USTO, non seulement pour avoir bien voulu examiner cette thèse mais aussi pour ses nombreux conseils.*

*Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Monsieur N. Bettahar, Professeur à l'Université USTO, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je les remercie vivement pour leurs aides et conseils.*

*Je tiens spécialement à exprimer toute ma reconnaissance et ma sympathie à Mme Soussi Sara, et surtout M. Adjdir Mehdi, M. Kermaoui Mohamed, et particulièrement M. Belhachemi Mohamed Réda, technicien de laboratoire LSTGP qui m'ont soutenue, encouragée et remontée le moral avant et pendant ce travail et durant sa rédaction.*

*Merci à tous, très sincèrement*

LISTE DES FIGURES

|  |    |
|--|----|
| Figure I. 1 : Differentes étapes dans le processus sol-gel pour controler la morphologie finale du produit.....  | 7  |
| Figure I.2 : Reaction d'hydroxylation « non-hydrolytique ».....  | 12 |
| Figure I.3 : Schema des reactions de condensation aprotique.....   | 13 |
| Figure I.4 : Schema des reactions de condensation aprotique.....   | 14 |
| FigureII.1 : Schema representatif d'une reaction photocatalytique.....   | 22 |
| Figure II.2 : Structure du bleu de methylene.....  | 28 |
| Figure II.3 : Structure de cristal violet.....   | 29 |
| Figure II.4 : Mecanisme de la degradation photocatalytique du bleu de methylene dans l'eau.....  | 31 |
| FigureII.5 : mecanisme de la degradation photocatalytique du cristal violet dans l'eau.....  | 32 |
| Figure III.1 : Cellules unitaires de (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite. Les spheres grises et rouges representent respectivement l'oxygene et le titane..... | 38 |
| Figure III.2 : Structure cristalline de (a) anatase, (b) rutile et (c) brookite. (adapte de khataee et kasiri.....   | 38 |
| Figure III. 3 :Schema du mecanisme de degradation photocatalytique.....  | 42 |
| Figure III.4: Diatomée centrale.....   | 45 |
| Figure III.5: Diatomée pénale.....   | 45 |
| Figure III.6: Structures cristallographiques de la silice cristalline.....   | 46 |
| Figure III.7 : Structure de la surface de la diatomite.....  | 47 |
| FigureIV.1 : Spectre d'absorption du bleu de methylene en solution aqueuse [10 mg/l].....  | 57 |
| Figure IV. 2: Courbe d'etalonnage du bleu de methylene.....  | 58 |
| Figure IV .3 : Spectre d'absorption et la courbe d'etalonnage du cristal violet a 584 nm.....  | 59 |
| Figure. IV.4 : Variation de la conductivite electrique et le ph au cours du lavage de la diatomite.....  | 62 |
| Figure. IV.5 : Reacteur pilote de laboratoire.....   | 63 |
| Figure IV.6 : Gel nanostructure.....   | 68 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure V. 1 : Photos MEB et EDS de la diatomite brute (a), (b), (c), (d) diatomite lavée par l'eau distillée(e), diatomite calcinée à 600°C (f)..... | 78  |
| Figure V. 2 : DRX de la diatomite brute.....   | 79  |
| Figure V.3: Spectre IR de la diatomite brute.....  | 80  |
| Figure V.4 : pH pzc de la diatomite brute.....   | 81  |
| Figure V.5: Distribution de la taille des particules de la diatomite brute .....   | 82  |
| Figure V. 6 : DRX du TiO <sub>2</sub> (a) des catalyseurs M2, M3(b), (c).....  | 83  |
| Figure V. 7: Superposition des spectres DRX des composites M2 et M3 .....  | 84  |
| Figure V.8 : Spectres IR des composites M2, M3.....  | 86  |
| Figure V.9 : Micrographes de MEB du TiO <sub>2</sub> et des catalyseurs M2, M3.....  | 89  |
| Figure V.10 : Variation du pH du bleu de méthylène.....  | 90  |
| Figure V.11 : Variation de l'absorbance du bleu de méthylène en fonction du temps.....   | 90  |
| Figure V.12 : Variation de la conductivité du bleu de méthylène.....   | 91  |
| Figure V. 13 : Cinétique de dégradation du bleu de méthylène pour M2, M3.....  | 92  |
| Figure V. 14: Détermination de l'ordre de la photodégradation et la vitesse apparente du bleu de méthylène.....                                      | 92  |
| Figure V. 15: Taux de photodégradation du bleu de méthylène par les composites M2, M3...   | 93  |
| Figure V.16. Photo MEB couplé EDS de la diatomite (DS) traitée H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....  | 97  |
| Figure V.17 : Diffractogramme RX de la diatomite DS.....   | 98  |
| Figure V.18 : Spectre IR de la diatomite DS.....   | 99  |
| Figure V.19 : Distribution de la taille des particules de la diatomite DS.....   | 101 |
| Figure V.20: Diffractogramme RX de TiO <sub>2</sub> produit à différentes températures.....  | 102 |
| Figure V.21 : Photos MEB du rapport (1/2) de diatomite/ TiO <sub>2</sub> composite.....  | 105 |
| Figure V. 22 : Effet du rapport diatomite/ TiO <sub>2</sub> (5/2) sur la préparation du composite .....  | 106 |
| Figure V.23 : Effet du rapport diatomite/ TiO <sub>2</sub> (2/2) sur la préparation du composite .....   | 107 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure V.24: Photos correspondant a des composites TDB, TDS et TiO <sub>2</sub> nps apres calcination .....  | 108 |
| Figure V.25 : Diffractogramme RX du composite TDB .....  | 108 |
| Figure V.26 : Diffractogramme RX du composite TDS .....  | 109 |
| Figure V.27 Photos MEB /EDS du TiO <sub>2</sub> nanoparticules.....  | 112 |
| Figure V.28 : Photos meb(a), hypermap (b, c, d), edx(e) du composite tdb .....   | 113 |
| Figure V.29 : Photos MEB (a, b) hypermap(c, d, e), EDS du composite(f).....  | 115 |
| Figure V.30 : FTIR du composite TDS, TDB, TiO <sub>2</sub> Nnps superposes .....   | 117 |
| Figure V.31 : ATG/ATD du composite TiO <sub>2</sub> Nps.....   | 119 |
| Figure V.32 : ATG/ATD du composite TDB.....  | 120 |
| Figure V.33 : ATG/ATD du composite TDS .....   | 121 |
| Figure V.34 : pH <sub>pzc</sub> du composite TDS, TDB, TiO <sub>2</sub> Nps .....  | 123 |
| Figure V.35 : Schéma représentatif de réaction entre la diatomite et le tétra chlorure de titane.....  | 125 |
| Figure V.36: FTIR du cristal violet [Co = 25 mg/l] .....   | 126 |
| Figure V.37 : Effet de pH de photodegradation du CV ([CV] <sub>0</sub> =25ppm) a pH=7 apres plusieurs de temps d'irradiation (λ=584nm).....  | 127 |
| Figure V.38 : Effet de pH de photodégradation CV ([CV] <sub>0</sub> =25ppm) à ph=10après plusieurs de temps d'irradiation (λ=584nm).....   | 128 |
| Figure V.39 : Effet de pH de photodegradation du CV ([CV] <sub>0</sub> =25ppm) a ph=4 apres plusieurs de temps d'irradiation (λ=584nm).....  | 128 |
| Figure V.40 : Spectre IR de la photodegradation du CV ([CV] <sub>0</sub> =25mg/l) a pH=10 apres differents temps d'irradiation (λ = 584 nm) par les composites TDB, TDS, et les nanoparticules de TiO <sub>2</sub> ..... | 130 |
| Figure V.41: Histogramme du taux de photodegradation deCristal violet sur les materiaux TDB, TDS et TiO <sub>2</sub> . .....   | 131 |
| Figure V.42: Cinétique de photodégradation CV ([CV] <sub>0</sub> =25mg/l) à pH=7 pour des temps d'irradiation (λ=584nm) différents.....  | 133 |

Figure V.43 : Cinétique de photodégradation CV ( $[CV]_0=25$  mg/l) à pH=4 pour des temps d'irradiation ( $\lambda=584$ nm) différents.....134

Figure V.44 : Cinétique de photodégradation CV ( $[CV]_0=25$  mg/l) à pH=10 pour des temps d'irradiation ( $\lambda=584$ nm) différents par les TDB, TDS.....134

Figure V.45 : Cinétique de photodégradation CV ( $[CV]_0=25$  mg/l) à pH=10 pour des temps d'irradiation ( $\lambda=584$ nm) différents par les particules de  $TiO_2$  ..... 135

Figure V.46 : Spectre IR des composites TDB, TDS, et les nanoparticules de  $TiO_2$  après photodégradation ..... 137

**LISTE DES TABLEAUX**

|  |       |
|--|-------|
| Tableau I.1 Comparaison entre sol gel aqueux et non aqueux .....   | 15    |
| Tableau II. 1:Principaux groupes chromophores et auxochromes .....   | 26    |
| Tableau III.1 Caracteristiques des phases anatase – rutile .....   | 39    |
| Tableau III.2 : Les differents semi conducteurs .....  | 41    |
| Tableau III.3 : Composition chimique de la diatomite d’apres la fiche technique de l’usine<br>Enof Sig : ..... | 48    |
| Tableau IV.1 : Les polluants et les produits chimiques utilises .....  | 56    |
| Tableau V. 1: Composition chimique de la diatomite brute determine par fluorescence RX..                       | 75    |
| Tableau V. 2 : Les caracteristiques de la diatomite : .....  | 76    |
| Tableau V.3 : Taille des cristallites de M2 .....  | 84    |
| Tableau V.4 : Taille des cristallites de M3 .....  | 85    |
| Tableau V.5: Comparaison avec d’autres travaux .....   | 94    |
| Tableau V.6 : FRX de la diatomite brute db et traitee par l’acide sulfurique DS.....                           | 98    |
| Tableau V.7 : BET de la diatomite DB et ds.....  | 101   |
| Tableau V.8: Taille des cristallites de TiO <sub>2</sub> Nps a differentes temperatures .....                  | 104   |
| Tableau V.9: Taille des cristallites de TiO <sub>2</sub> Nps/TDB .....   | 109   |
| Tableau V.10: Taille des cristallites de TiO <sub>2</sub> Nps/TDS .....  | 110   |
| Tableau V.11 : Signification des points ATD caracteristiques .....   | 122   |
| Tableau V.12 : Resume des resultats de cinetique et de taux de degradation a differents pH<br>.....            | 13636 |

**TABLES DES MATIERES**

**LISTE DES SCHEMAS ET DES FIGURES**

**LISTE DES TABLEAUX**

**LISTES DES ABREVIATIONS**

**RESUME**

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE.....       | 1 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 4 |

**CHAPITRE I LE SOL GEL**

|  |    |
|--|----|
| CHAPITRE I SOL GEL.....  | 5  |
| I.1 SOL GEL AQUEUX ET NON AQUEUX.....  | 5  |
| I.1.1 Introduction .....   | 5  |
| I.1.2 LA CHIMIE DU SOL GEL AQUEUX .....  | 5  |
| I.1.2.1 Avantages et limitation de la synthèse sol-gel aqueuse.....                  | 7  |
| I.1.3 LES DIFFÉRENTES MÉTHODES SOL GEL .....   | 8  |
| I.1.3.1 Méthode d'oxydation directe .....  | 8  |
| I.1.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur.....  | 8  |
| I.1.3.3 Méthode sonochimique.....  | 9  |
| I.1.3.4 Méthode aux micro-ondes .....  | 10 |
| I.1.3.5 Méthode hydrothermale.....   | 10 |
| I.1.3.6 Méthode solvothermale (sol gel non hydrolytique).....                        | 11 |
| I.1.4.1 RÉACTIONS DE CONDENSATION APROTIQUE.....                                     | 12 |
| I.1.5 ETUDE COMPARATIVE ENTRE LA VOIE SOL GEL HYDROLYTIQUE ET NON HYDROLYTIQUE ..... | 15 |
| RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....  | 16 |

**CHAPITRE II LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE**

|  |    |
|--|----|
| CHAPITRE II LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE.....                     | 21 |
| II.1 INTRODUCTION .....  | 21 |
| II.2 PRINCIPE DE LA PHOTODEGRADATION.....                        | 21 |
| II.3 LES APPLICATIONS DE LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE .....       | 24 |
| II.4 ADSORPTION DES POLLUANTS .....                              | 24 |
| II.4.1 Le modèle de Langmuir Hinshelwood (LH) .....              | 24 |
| II.5 LES COLORANTS TRAITÉS PAR LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE ..... | 26 |
| II.5.1 Généralités sur les colorants.....                        | 26 |
| II.5.2 Origine de la couleur.....                                | 26 |
| II.5.3 Les colorants étudiés .....                               | 27 |
| II.5.4 Toxicité des colorants .....                              | 29 |

|  |    |
|--|----|
| II.5.5 MÉCANISME RÉACTIONNEL DE PHOTODÉGRADATION DU BLEU DE MÉTHYLÈNE ET DU CRISTAL VIOLET ..... | 30 |
| II.5.5.1 Modèle de photodégradation du bleu de méthylène par TiO <sub>2</sub> .....              | 30 |
| II.5.5.2 MODÈLE DE PHOTODÉGRADATION DU CRISTAL VIOLET PAR TiO <sub>2</sub> .....                 | 31 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....  | 33 |
| <b>CHAPITRE III LE DIOXYDE DE TITANE ET LA DIATOMITE</b>   |    |
| III.1 LE DIOXYDE DE TITANE .....   | 37 |
| III.1 .1 GÉNÉRALITÉS .....   | 37 |
| III. 1. 2 CARACTÉRISTIQUES DU TiO <sub>2</sub> NANOCRISTALLIN .....                              | 38 |
| III.1. 3 INFLUENCE DE LA TAILLE DES CRISTALLITES .....   | 39 |
| III.1. 4 INFLUENCE DU PH .....   | 40 |
| III.1. 5 LES DIFFÉRENTS SEMI CONDUCTEURS UTILISÉS : .....  | 40 |
| III.1. 6 LES RÉACTIONS PHOTO CATALYTIQUES DU TiO <sub>2</sub> .....                              | 41 |
| III.1. 7 PRÉPARATION DE NANOPARTICULES DE TiO <sub>2</sub> .....                                 | 43 |
| III.1. 8 LES DIFFÉRENTS MATÉRIAUX COMBINÉS AU TiO <sub>2</sub> .....                             | 44 |
| III.2 LA DIATOMITE .....   | 44 |
| III.2.1 DÉFINITION .....   | 44 |
| III.2.2 CLASSIFICATION.....  | 45 |
| III.2.2.1 Les Diatomées centrales, à symétrie radiale .....                                      | 45 |
| III.2.2.2 Les Diatomées pénales, à symétrie bilatérale .....                                     | 45 |
| III.2.3 STRUCTURE DE LA DIATOMITE.....   | 47 |
| III.2.4 LES CARACTÉRISTIQUES ET LES APPLICATIONS DE LA DIATOMITE .....                           | 48 |
| III.2.5 LES CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES DE LA DIATOMITE.....                                      | 48 |
| III.2.6 AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DE LA DIATOMITE .....   | 50 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE .....   | 51 |
| <b>CHAPITRE IV MATERIAUX ET METHODES DE CARACTERISATION</b>                                      |    |
| IV.1 INTRODUCTION .....  | 56 |
| IV.2 POLLUANTS ÉTUDIÉS .....   | 56 |
| IV.3 TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS .....   | 57 |
| IV.3.1 préparation des solutions .....   | 57 |
| IV.3.1.2 Préparation du Cristal violet .....   | 58 |
| IV.4 MATÉRIAUX UTILISÉS .....  | 59 |
| IV.4.1 LE DIOXYDE DE TITANE (TiO <sub>2</sub> ) .....  | 59 |
| IV.4.2 LA DIATOMITE.....   | 59 |
| IV.4.2.1 Composition chimique de diatomite .....   | 59 |

|  |    |
|--|----|
| IV.5 SYNTHÈSE D'UN MATÉRIAU MIXTE (TiO <sub>2</sub> -DIATOMITE) (EN SUSPENSION).....   | 60 |
| IV.5.1 INTRODUCTION.....   | 60 |
| IV.5.2 TRAITEMENT DE LA DIATOMITE BRUTE.....   | 61 |
| IV.5.2.1 Lavage de la diatomite.....   | 61 |
| IV.5.3 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL.....   | 62 |
| IV.5.4 TEST DE PHOTODÉGRADATION.....   | 64 |
| IV.5.4.1 Cinétique d'adsorption.....   | 64 |
| IV.5.4.1.1 Modèle de cinétique pseudo premier ordre.....   | 64 |
| IV.5.4.1.2 Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre.....  | 65 |
| IV.6 SYNTHÈSE D'UN COMPOSITE NANO TiO <sub>2</sub> -DIATOMITE PAR VOIS SOL-GEL NON<br>HYDROLYTIQUE ET UN PROCÉDE SOLVOTHERMAL..... | 66 |
| IV.6.1 INTRODUCTION.....   | 66 |
| IV.6.2 TRAITEMENT DE LA DIATOMITE PAR L'ACIDE SULFURIQUE.....  | 66 |
| IV.6.3 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL.....   | 67 |
| IV.6.3.1 Synthèse de TiO <sub>2</sub> Nps, et les composites TDB, TDS.....   | 67 |
| IV.6.3.2 Choix de la température de calcination.....   | 67 |
| IV.6.4 L'EXPÉRIENCE PHOTOCATALYTIQUE.....  | 68 |
| IV.6.4.1 Cinétique d'adsorption.....   | 69 |
| IV.6 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....  | 69 |
| IV.6.1 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER (IRTF).....   | 69 |
| IV.6.2. ANALYSE THERMIQUE.....   | 70 |
| IV.6.2.1 L'Analyse thermique différentielle (ATD).....   | 70 |
| IV.6.2.2 L'Analyse thermogravimétrique (ATG).....  | 70 |
| IV.6.3 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....   | 71 |
| IV.6.4. FLUORESCENCE X.....  | 72 |
| IV.6.5 SPECTROPHOTOMÉTRIE UV/VIS.....  | 72 |
| IV.6.6 MESURE DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE PAR LA MÉTHODE B.E.T.....   | 72 |
| IV.6.7 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB).....  | 73 |
| IV.6.7.1 Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX).....   | 73 |
| IV.6.8 PH DE POINT DE CHARGE NULLE (P <sub>HPZC</sub> ).....   | 73 |
| <b>CHAPITRE V RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>   |    |
| V.1 INTRODUCTION.....  | 75 |
| V.2 SYNTHÈSE DE MATÉRIAU MIXTE (TiO <sub>2</sub> -DIATOMITE) (EN SUSPENSION).....  | 75 |
| V.2.1 CARACTÉRISATION DE LA DIATOMITE.....   | 75 |
| V.2.1.1 Caractérisation par fluorescence RX.....   | 75 |
| V.2.1.2 Caractérisation par microscope électronique à balayage MEB.....  | 76 |
| V.2.1.3 L'analyse par diffraction des rayons x de la diatomite brute.....  | 79 |

|   |     |
|---|-----|
| V.2.1.4 Analyse par spectroscopie infrarouge .....  | 80  |
| V.2.1.5 Détermination du pH <sub>pzc</sub> de la diatomite brute .....  | 80  |
| V.2.1.6 Distribution de la taille des particules de la diatomite brute .....  | 81  |
| V.2.2 CARACTERISATION DES CATALYSEURS PRÉPARÉS.....   | 82  |
| V.2.2.1 Analyse par diffraction des rayons x.....   | 82  |
| V.2.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge .....  | 86  |
| V.2.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB).....  | 87  |
| V.2.3 TEST DE PHOTODEGRADATION.....   | 89  |
| V.2.3.1 Effet du pH sur la photodégradation du BM par les composites préparés.....  | 89  |
| V.2.3.2 Suivi de l'absorbance .....   | 90  |
| V.2.3.3 Suivi de la conductivité.....   | 91  |
| V.2.3.4 Cinétique d'adsorption.....   | 91  |
| V.2.3.5 Taux de dégradation du BM.....  | 93  |
| V.2.4 RÉSULTATS D'EXPÉRIENCES PHOTOCATALYTIQUES .....   | 93  |
| V.2.4.1. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ÉTUDES .....   | 93  |
| V.2.5 CONCLUSION .....  | 94  |
| V.3 PRÉPARATION D'UN COMPOSITE NANOPARTICULES DE TITANE –DIATOMITE PAR VOIE SOL-GEL<br>NON HYDROLYTIQUE ET UN PROCESSUS SOLVOTHERMAL..... | 96  |
| V.3.1 CARACTÉRISATION DE LA DIATOMITE DS.....   | 96  |
| V.3.1.1 Caractérisation par microscope électronique à balayage .....  | 96  |
| V.3.1.2 Caractérisation par diffraction rayon X .....   | 98  |
| V.3.1.4 Distribution de la taille des particules de la diatomite DS .....   | 100 |
| V.3.1.5 Mesure de la surface spécifique de la diatomite brute et traitée par l'acide sulfurique DS<br>.....                               | 101 |
| V3.2 PRÉPARATION DE TiO <sub>2</sub> NPS, ET LES COMPOSITES TDB, TDS .....  | 102 |
| V.3.2.1 Choix de la température de calcination.....   | 102 |
| V.3.2.1.3 Effet du rapport Diatomite / TiO <sub>2</sub> sur la synthèse du composite.....   | 105 |
| V.3.2.2 CARACTÉRISATION DES COMPOSITES TiO <sub>2</sub> NPS, TDB, TDS .....   | 107 |
| V.3.2.2.1 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X .....  | 108 |
| V.3.2.2.2 ANALYSE MEB/EDX.....  | 111 |
| V.3.2.2.3 Analyse par infrarouge des composites TDS, TDB, TiO <sub>2</sub> NPS .....  | 117 |
| V.3.2.2.4 Analyse ATG/ATD.....  | 118 |
| V.3.2.2.5 Détermination du pH PZC .....   | 123 |
| V.4 MÉCANISME DE RÉACTION .....   | 124 |
| V.4.1 Mécanisme de réaction entre le précurseur et le solvant.....  | 124 |
| V.4.2 Schéma représentatif du mécanisme réactionnel du titane et de la diatomite .....  | 125 |
| V.4.4 L'EXPÉRIENCE PHOTOCATALYTIQUE.....  | 126 |

## **Tables des matières**

|  |     |
|--|-----|
| V.4.4.1 Analyse IR du Cristal violet.....  | 126 |
| V.4.4.2 Photodégradation du Cristal violet en présence des catalyseurs TiO <sub>2</sub> Nps, TDS, TDB synthésés..... | 127 |
| V. 4.5 ETAT DES COMPOSITES TDB, TDS ET NANOPARTICULES DE TiO <sub>2</sub> APRÈS PHOTODÉGRADATION.....                | 137 |
| V.3.6 CONCLUSION .....   | 138 |
| RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....  | 140 |
| CONCLUSION GÉNÉRALE.....   | 145 |

## SYMBOLES ET ABREVIATIONS

|                              |   |
|------------------------------|---|
| <b>A</b>                     | : Absorbance.   |
| <b>ATG/ATD</b>               | : Analyse thermogravimétrie et différentielle thermogravimétrie |
| <b>pH</b>                    | : potentiel hydrogène   |
| <b>pHi</b>                   | : potentiel hydrogène initial                                   |
| <b><math>\Delta</math>pH</b> | : différence entre pH initial et final                          |
| <b>pHpzc</b>                 | : pH du point zéro charge                                       |
| <b>DRX</b>                   | : diffractométrie de rayons X                                   |
| <b>FTIR</b>                  | : Infra Rouge   |
| <b>XRF</b>                   | : Fluorescence des rayons X                                     |
| <b>MEB/EDS</b>               | : Microscopie électronique à balayage                           |
| <b>C<sub>0</sub></b>         | : Concentration initiale  |
| <b><math>\Lambda</math></b>  | : Longueur d'onde   |
| <b>CV</b>                    | : Cristal Violet  |
| <b>BM</b>                    | : Bleu de Méthylène   |
| <b>Si</b>                    | : Silicium  |
| <b>Ti</b>                    | : Titanium  |

## Résumé

Le but de ce travail est double, le premier est d'étudier la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par les nanoparticules de dioxyde de titane en poudre immobilisées sur la surface de la diatomite préparée par dépôt hydrolytique, le deuxième concerne la synthèse d'un nouveau matériau basé sur un procédé solvothermal, suivant la méthode sol-gel non hydrolytique (NHSG) à basse température.

Le dioxyde de titane (Degussa P25) sous forme de poudre contenant 80% d'anatase et 20% de rutil a été immobilisé sur la surface de la diatomite (D) à différentes compositions, qu'on désignera M2 (0,5 g de  $\text{TiO}_2$  et 2,5 g de D) et l'autre M3 (0,5 g de  $\text{TiO}_2$  et 5 g de D). Les nanoparticules sphériques  $\text{TiO}_2$  ont été immobilisées sur la diatomite brute (TDB) et la diatomite purifiées par l'acide sulfurique (TDS) par la méthode solvothermale.

Les composites préparés M2, M3 ainsi que la TDB et la TDS et les particules de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$  Nps) ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) couplé au spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), thermogravimétrie (ATG/ATD). Les résultats obtenus indiquent que la taille moyenne des grains est de 44 nm pour le M2 et est de 42 nm pour le M3.

La taille des cristallites de  $\text{TiO}_2$  Nps déposée avec succès sur la surface de diatomite brute et purifiée est autour de 43 nm, alors que la taille des particules de TDB et TDS est de 27 nm à 31 nm, respectivement, prouvant l'inhibition de l'augmentation des particules de titane par la diatomite. L'analyse DRX a confirmé que le  $\text{TiO}_2$  synthétisé est sous forme anatase de haute cristallinité. La morphologie a montré une bonne dispersion de  $\text{TiO}_2$  sur la surface de la diatomite.

Les spectres FTIR d'analyse de TDB et TDS font apparaître une bande Si-O-Ti à  $875 \text{ cm}^{-1}$ . Le M2, M3 et le TDB, TDS synthétisés ont été appliqués à la photodégradation des colorants Bleu de méthylène et Cristal violet dans une solution aqueuse à 10 ppm et 25 ppm, respectivement, sous irradiation ultraviolette par des procédures simples et économiques. Le taux de décomposition, d'environ 99 %, montre une destruction quasi totale de la matière polluante.

**Mots clés :**  $\text{TiO}_2$  Nps, Sol-Gel non hydrolytique, Diatomite, Bleu de méthylène, Cristal violet

**Abstract**

The aim of this work is twofold, the first is to study the photocatalytic degradation of Methylene blue by nanoparticles of titanium dioxide powder immobilized on the surface of diatomite prepared by hydrolytic deposition, the second concerns the synthesis of a new material based on a solvothermal process, using the low-temperature non-hydrolytic sol-gel (NHSG) method. Titanium dioxide (Degussa P25) in powder form containing 80% anatase and 20% rutile was immobilized on the surface of the diatomite (D) in different compositions, namely, M2 (0.5 g of TiO<sub>2</sub> and 2, 5 g of D) and M3 (0.5 g of TiO<sub>2</sub> and 5 g of D). The spherical TiO<sub>2</sub> nanoparticles were immobilized on the crude diatomite (TDB) and diatomite purified by sulfuric acid (TDS) by the solvothermal method.

The prepared composites M2, M3 as well as TDB and TDS and TiO<sub>2</sub> Nps were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) coupled energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermogravimetry (ATG / ATD). The results obtained indicate that the mean grain size is 44 nm for M2 and 42 nm for M3. The crystallite size of TiO<sub>2</sub> Nps successfully deposited on the surface of crude and purified diatomite is around 43 nm, while the particle size of TDB and TDS is 27 nm to 31 nm, respectively, proving the inhibition of enlargement of titanium particles by diatomite. XRD analysis confirmed that the synthesized TiO<sub>2</sub> is in high crystalline anatase form. The morphology showed a good dispersion of TiO<sub>2</sub> on the surface of the diatomite. The FTIR analysis spectra of TDB and TDS appeared to be Si-O-Ti band at 875 cm<sup>-1</sup>. The synthesized M2, M3 and TDB, TDS were applied to the photodegradation of Methylene blue and violet crystal dyes in aqueous solution of 10 ppm and 25 ppm respectively under ultraviolet irradiation by simple and economical procedures. The decomposition rate is about 99%, shows almost total destruction of the pollutant.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> Nps, Sol-Gel non-hydrolytic, Diatomite, Methylene blue, Crystal violet.

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو مزدوج، الأول هو للتحقيق في تدهور بالتحفيز الضوئي الميثيلين الأزرق من قبل جزيئات ثاني أكسيد التيتانيوم في مسحوق ثبتوا على سطح دياتوميت عن ترسب حلمي إعداد، والثاني يتعلق (NHSG) sol-gel non-hydrolytic ، تتبع طريقة solvothermal توليف مادة جديدة تقوم على عملية Anatase في شكل مسحوق تحتوي على 80% و 20% التيتانيوم (P25) وقد ثبتوا ثاني أكسيد التيتانيوم (ديغوسا من g و 2.5 TiO<sub>2</sub> 0.5) في M2 التراكيب المختلفة، والتي سيتم تعيين (D) الروتيل على سطح دياتوميت كروية على دياتوميت TiO<sub>2</sub> وقد ثبتوا النانوية. (D) من g و 5 TiO<sub>2</sub> الأخرى (0.5) من M3 و (D) من خلال طريقة (TDS) الإجمالي (مجلس التجارة والتنمية) و دياتوميت تنقيته بواسطة حمض الكبريتيك solvothermal.

TiO<sub>2</sub> وجزيئات ثاني أكسيد التيتانيوم TDS وتميزت مجلس التجارة والتنمية و M2، M3 أعدت المركبة إلى جانب لمطيف الأشعة السينية (SEM) ، المجهر الإلكتروني (XRD) بواسطة حيود الأشعة السينية (NPS thermogravymetry ، (FTIR) ، فوربيه تحويل الأشعة تحت الحمراء التحليل الطيفي (EDS) تشتت الطاقة تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى أن متوسط حجم الحبيبات هو 44 نانومتر بالنسبة إلى (ATG / ATD). ، و 42 نانومتر في M2 ،

أودعت بنجاح على سطح دياتوميت الخام وتنقيته حوالي 43 نانومتر، في حين NPS TiO<sub>2</sub> حجم معدن دقيق من الجزيئات هو 27 نانومتر إلى 31 نانومتر، على التوالي، والتي تبين تثبيط TDS أن حجم التجارة والتنمية و المركب هو في صورة أناز من TiO<sub>2</sub> أن XRD زيادة جزيئات التيتانيوم عن طريق الدياتومايت. وقد أكد تحليل على سطح الدياتوميت TiO<sub>2</sub> التبلور العالي. أظهر التشكل توزع جيد لـ

ومجلس التجارة M2، M3. عند 875 سم<sup>-1</sup> Si-O-Ti نطاق TDS و TDB لـ FTIR تُظهر أطياف تحليل توليفها إلى التحلل الضوئي من الميثيلين الأزرق الأصباغ وكريستال البنفسج في محلول TDS والتنمية، طبقت مائي في 10 صفحة في الدقيقة و 25 صفحة في الدقيقة، على التوالي، تحت أشعة فوق البنفسجية من خلال إجراءات بسيطة واقتصادية. معدل التحلل من حوالي 99% يظهر تدمير كامل تقريبا للملوث

الكلمات المفتاحية ، كريستال :Methylene ، دياتومايت ، أزرق hydrolytic غير Sol-Gel ، TiO<sub>2</sub> Nps بيربل

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

### **Introduction générale**

Avec le renforcement de la conscience de la protection de l'environnement et l'amélioration des normes environnementales mondiales, le contrôle de la pollution dans l'environnement a reçu une attention considérable. Au cours des dernières décennies, les chercheurs se sont concentrés sur la recherche des méthodes écologiques et économiques capables de dégrader les composants organiques des effluents industriels et municipaux. Diverses techniques catalytiques ont été appliquées dans le domaine de la protection de l'environnement, parmi lesquelles, la photocatalyse hétérogène au  $\text{TiO}_2$  comme une technologie prometteuse qui se démarque et qui a été efficacement exploitée pour la minéralisation complète des colorants.

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) a été largement utilisé comme photocatalyseur actif pour la décomposition des polluants environnementaux non-biodégradables, en raison de son faible coût, sa non-toxicité, sa photostabilité et son inertie biologique [1-2] et sa capacité de destruction des bactéries ; D'autre part, la séparation après réaction des catalyseurs de petite taille est une opération onéreuse, ce qui limite l'application dans l'industrie des poudres de  $\text{TiO}_2$  pures. Par conséquent, il est intéressant d'immobiliser les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sur un support inerte pour des applications pratiques, cette immobilisation assure la dispersion des particules de titanes sur la surface du support, qui a beaucoup d'avantages dans l'activité photocatalytique, et évite l'agglomération de ses particules.

De nombreuses études se sont concentrées sur l'immobilisation des nano- $\text{TiO}_2$  sur des matériaux poreux, tels que les minéraux poreux et le charbon actif, qui peuvent non seulement favoriser les réactions catalytiques en offrant des sites plus actifs mais aussi permettre le recyclage et la réutilisation des catalyseurs [3-4].

La silice mésoporeuse a attiré beaucoup d'attention en tant que support catalytique en raison de son cadre structural, son inertie, sa transparence UV, de ses formes de pores uniformes, et sa stabilité thermique. De plus, plusieurs études ont montré que la silice pourrait jouer un rôle actif dans la réaction photocatalytique en prévenant la recombinaison des trous d'électrons et en fournissant des groupes hydroxyles pour la capture des trous [5].

Hormis les structures de silice artificielle, il est connu qu'il existe également des structures de silice naturelle avec des caractéristiques amorphes, hautement poreuses et mésoporeuse.

La nature amorphe de  $\text{SiO}_2$  présente quelques avantages dans la préparation de catalyseurs supportés hautement actifs, en raison de ses propriétés physicochimiques telles que la capacité d'adsorption [6]. Un intéressant matériau siliceux biogénique d'intérêt particulier est la diatomite, restes de fossiles de diatomée, et d'algues à carapace dure. La terre de diatomées,

ou la diatomite, riche en dioxyde de silice (70%), possède des propriétés spécifiques (structure amorphe, poreuse, faible densité, etc.), et a été largement appliquée dans de nombreux domaines tels que le filtrage des matériaux, les adsorbants et supports de catalyseurs [7]. L'immobilisation de l'oxyde de titane sur le support de diatomite a été étudiée en utilisant diverses méthodes. A l'heure actuelle, les techniques d'immobilisation les plus largement utilisées sont les méthodes sol-gel, et les dépositions par hydrolyse [4,8-9]. Dans le présent travail, nous avons procédé à une synthèse en pot de  $\text{TiO}_2$  immobilisé sur la surface de la diatomite mésoporeuse par une méthode de dépôt hydrolytique utilisant le dioxyde de titane sous forme d'une poudre et une autre méthode de synthèse non hydrolytique, solvothermique, utilisant le tétrachlorure de titane comme précurseur de titane. Les caractéristiques importantes de la diatomite modifiée par le dioxyde de titane sont la morphologie, la cristallinité, la taille des cristallites, la surface. Les composites à base de dioxyde de titane sont évalués par la dégradation photocatalytique du bleu de Methylene (BM) et du Cristal violet (CV) sous l'irradiation à la lumière UV.

Pour ce faire, le présent travail a été scindé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui présentera brièvement les procédés sol gel existants, puis détaillera les différentes méthodes de synthèse par le procédé sol gel, ses avantages et ses inconvénients. L'accent est mis sur la méthode solvothermale. Une étude comparative entre la méthode hydrolytique et non hydrolytique a été décrite à la fin de ce chapitre.

Nous aborderons dans le deuxième chapitre la mise en œuvre de la photocatalyse hétérogène et quelques applications, ainsi que les données essentielles sur les colorants dégradés et leur toxicité dans l'environnement.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude bibliographique des matériaux utilisés dans la synthèse des composites, généralités, principe, etc.

Le quatrième chapitre présente deux parties, dans la première partie, on détaillera le matériel et les méthodes utilisés pour la dégradation des deux colorants en intégrant la description des dispositifs, les protocoles expérimentaux et les techniques d'analyses.

Le cinquième chapitre est consacré à la caractérisation des composites préparés selon le protocole prédéfini, un test de photodégradation des colorants par les catalyseurs synthétisés sera présenté aussi que les résultats cinétiques obtenus en faisant varier un seul paramètre à savoir la concentration initiale du composite préparé par la méthode de dépôt hydrolytique.

L'effet du pH de la solution du colorant CV et du temps de contact avec les composites synthétisés par voie solvothermale est étudié. Les résultats présentés dans ce travail illustrent la capacité et l'efficacité appliqués à la photodégradation en comparaison avec d'autres travaux.

**Références bibliographiques**

- [1] H. Yahiro, T. Miyamoto, N. Watanabe, H. Yamaura, Photocatalytic partial oxidation of 256 *a*-methylstyrene over TiO<sub>2</sub> supported on zeolites *Catal. Today* 120 (2007) 158–216.
- [2] S. Pal, A.M. Laera, A. Licciulli, M. Catalano, A. Taurino, Biphasic TiO<sub>2</sub> microspheres with enhanced photocatalytic activity *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(2014) 7931–7938.
- [3] J. Yang, J. Zhang, L. Zhu, S. Chen, Y. Zhang, Y. Tang, Y. Zhu, Y. Li, Synthesis of nano titania particles embedded in mesoporous SBA-15: Characterization and photocatalytic activity *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 952–958.
- [4] Z. Sun, C. Bai, S. Zheng, X. Yang, Y. Xiaoping, R.L. Frost, *Appl. Catal. A* 458 (2013) 103–110.
- [5] S. Artkla, W. Kim, W. Choi, J. Wittayakun, Highly enhanced photocatalytic degradation of tetramethylammonium on the hybrid catalyst of titania and MCM41 obtained from rice husk silica *Appl. Catal. B* 91 (2009) 157–164.
- [6] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jimenez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification *Appl. Catal. B* 7 (1995) 49–63
- [7] T. Wen-Tien, L. Chi-Wei, H. Kuo-Jong, Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching. *J. Colloid Interface Sci.* 297 (2006) 749–754
- [8] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S.A. Rashid, Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis *Appl. Catal. A* 389 (2010) 1–8.
- [9] J. Toster, C. Harnagea, K.S. Iyer, F. Rosei, C.L. Raston, Controlling anatase coating of diatom frustules by varying the binding layer. *Cryst. Eng. Commun.* 14(2012) 3446–3450

## **Chapitre I**

### **LE SOL GEL**

## Chapitre I Sol gel

### I.1 Sol gel aqueux et non aqueux

#### I.1.1 Introduction

Une brève introduction sur la chimie sol-gel et ses avantages pour les nanomatériaux et la synthèse des matériaux basés sur la diatomite et le dioxyde de titane sont présentés dans cette section.

La chimie sol-gel offre une approche pratique pour la préparation des différents matériaux dans une grande variété de formes, telles que: les poudres ultrafines, les films minces, les fibres, les matériaux poreux, les céramiques monolithiques et les verres. Le processus est bien discuté et plus détaillé dans la littérature [1, 2, 3, 4, 5-6].

La réaction sol-gel se fait par hydrolyse et condensation de précurseurs moléculaires. Le procédé sol-gel est un procédé chimique par voie humide dans lequel une solution d'un composé métallique ou une suspension de particules très fines dans un liquide (comme un sol) est transformée en une masse semi-rigide (un gel).

Le terme « sol », décrit une suspension colloïdale dans un liquide (1-1000 nm), et un gel est défini comme un système à deux phases comprenant un squelette moléculaire et un liquide.

«Sol-gel» désigne le processus de formation d'oxydes métalliques à partir de précurseurs moléculaires; à la fois un «sol» et un «gel» sont formés dans les étapes intermédiaires de ce processus.

Ces formations de sol et de gel peuvent être réalisées à basse température (<100 ° C) et un oxyde peuvent être finalement obtenues après le traitement thermique [1-7].

Les méthodes hydrolytiques sol-gel ont été utilisées dans la préparation de nombreuses céramiques d'oxyde métallique et de verres [8], de membranes de nanotubes de silice [9], de nanoparticules d'oxydes métalliques [10], de nanomatériaux ferroélectriques [11], de films de silice [12] et de nombreux autres nanomatériaux intéressants caractérisés par une grande homogénéité de produit.

#### I.1.2 la chimie du sol gel aqueux

Le procédé sol-gel aqueux peut être défini brièvement comme la conversion d'une solution de précurseur en un solide inorganique par des réactions de polymérisation inorganiques induites par l'eau.

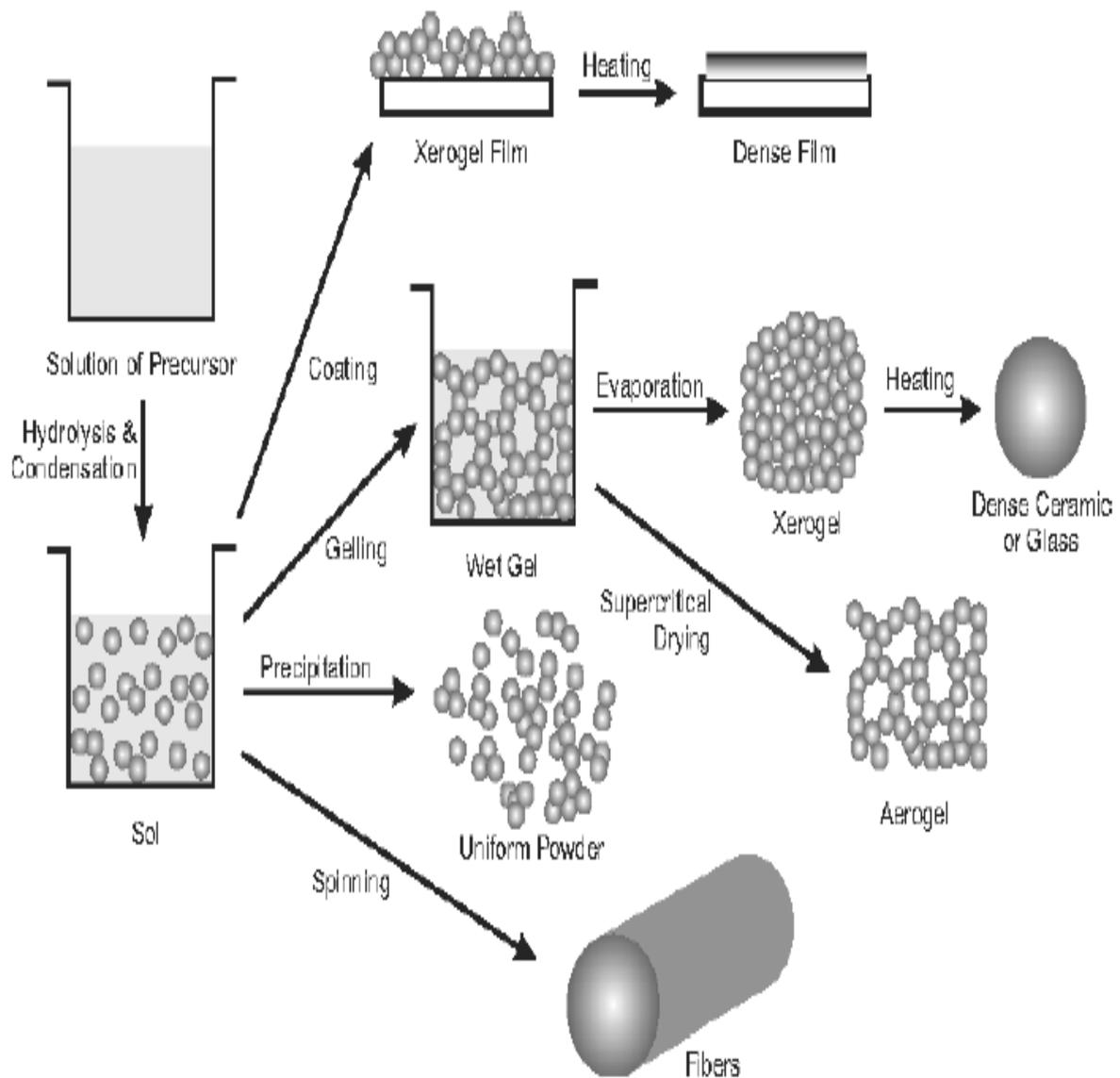
En général, le précurseur ou le composé de départ est soit un sel métallique inorganique (sans carbone) (chlorure, nitrate, sulfate, ...), soit un composé organique métallique tel qu'un alcoxyde. Les alcoxydes métalliques sont les précurseurs les plus largement utilisés, car ils réagissent facilement avec l'eau et sont utilisés pour de nombreux métaux [13, 14]. Certains alcoxydes, largement utilisés dans l'industrie, sont disponibles dans le commerce à faible coût (Si, Ti, Al, Zr), alors que d'autres sont difficilement disponibles, ou seulement à des coûts très élevés (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Nb, Ta, ...). Par rapport à la préparation de silicates à partir d'alcoxydes de silicium, en raison de la grande réactivité des alcoxydes de métaux de transition, le traitement sol-gel d'oxydes de métaux de transition a été beaucoup moins étudié. En général, le procédé sol-gel comprend les étapes suivantes (Fig.1) [15]

1. Préparation d'une solution homogène soit par dissolution de précurseurs organométalliques dans un solvant organique miscible à l'eau, soit par dissolution de composés inorganiques de sels dans l'eau;
2. Conversion de la solution homogène dans un sol par traitement avec un réactif approprié (généralement de l'eau avec ou sans acide / base);
3. Vieillissement;
4. Mise en forme;
5. Traitement thermique.

La première étape dans une réaction sol-gel est la formation d'un polymère inorganique par des réactions d'hydrolyse et de condensation, c'est-à-dire la transformation du précurseur moléculaire en un solide fortement réticulé. L'hydrolyse conduit à un sol, une dispersion de particules colloïdales dans un liquide, et une condensation supplémentaire conduit à un gel, un réseau inorganique, rigide et poreux enfermant une phase liquide continue. Cette transformation est appelée transition sol-gel.

Après le retrait, le liquide poreux existe dans des conditions hypercritiques, le réseau ne s'effondre pas et les aérogels sont produits. Lorsque le gel est séché dans les conditions ambiantes, le rétrécissement des pores se produit, donnant un xérogel.

L'une des caractéristiques les plus attrayantes du procédé sol-gel est la possibilité de façonner le matériau sous toute forme souhaitée, comme des monolithes, des films, des fibres et des poudres monosées, puis de le transformer en un matériau céramique par traitement thermique



**Figure I. 1 : Différentes étapes dans le processus sol-gel pour contrôler la morphologie finale du produit**

### I.1.2.1 Avantages et limitation de la synthèse sol-gel aqueuse

La complexité des systèmes sol-gel permet la synthèse de nombreuses structures différentes et ouvre la voie au développement d'une variété de matériaux pour de nombreuses applications. Les procédés sol-gel donnent également des matériaux extrêmement purs.

Les avantages des méthodes sol-gel hydrolytiques sont:

- Les réactions chimiques se produisent à des températures beaucoup plus basses que les autres méthodes.
- Haute pureté et homogénéité du matériau résultant
- Contrôle de la composition chimique et physique
- Préparation de matériaux hautement poreux
- Possibilité de divers processus de formation dans une gamme de formes, telles que les films minces, les fibres, monolithes ou poudres.

Le principal inconvénient de la voie sol-gel hydrolytique est dû à la difficulté de contrôler l'hydrolyse rapide des précurseurs d'oxydes de métaux de transition. Cela peut entraîner une précipitation directe plutôt que la formation de gels. Par conséquent, la taille et la morphologie du précipité sont difficiles à contrôler. En outre, dans la plupart des cas, des précipités amorphes sont obtenus et une étape de calcination est nécessaire pour induire la cristallisation.

### **I.1.3 les différentes méthodes sol gel**

#### **I.1.3.1 Méthode d'oxydation directe**

Les nanomatériaux de  $\text{TiO}_2$  peuvent être obtenus par oxydation du titane métallique à l'aide d'oxydants ou sous anodisation. Typiquement, on obtient des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  sur une plaque de Ti lorsqu'une plaque de Ti nettoyée est placée dans 50 ml d'une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30% en masse à 353 K pendant 72 h. La formation de  $\text{TiO}_2$  cristallin se fait par un mécanisme de précipitation. La phase cristalline des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  peut être contrôlée par l'addition de sels inorganiques de  $\text{NaX}$  (X)  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ). L'addition de  $\text{F}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  aide à la formation d'anatase pure, tandis que l'addition de  $\text{Cl}^-$  favorise la formation de rutile. [16].

#### **I.1.3.2 Dépôt chimique en phase vapeur**

Le dépôt à la vapeur désigne tout procédé dans lequel les matières à l'état de vapeur sont condensées pour former un matériau en phase solide. Ces procédés sont normalement utilisés pour former des revêtements modifiant la résistance mécanique, électrique, thermique, optique, anticorrosion, et conférer des propriétés de résistance à divers substrats.

Ils sont également utilisés pour former des corps, des films et des fibres autoportants et pour infiltrer le tissu afin de former des matériaux composites.

Récemment, ils ont été largement explorés pour fabriquer divers nanomatériaux. Les processus de dépôt de vapeur ont généralement lieu dans une chambre à vide. Si aucune

réaction chimique ne se produit, ce processus est appelé dépôt physique en phase vapeur (PVD).

Sinon, on parle de dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition) (CVD). Dans les procédés CVD, l'énergie thermique chauffe les gaz dans la chambre de revêtement et entraîne la réaction de dépôt.

Les films de  $\text{TiO}_2$  cristallins épais avec des tailles de grains inférieures à 30 nm ainsi que les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  de taille inférieure à 10 nm peuvent être préparés par pyrolyse de TTIP dans une atmosphère mixte hélium / oxygène, en utilisant un précurseur liquide [17]. Lors du dépôt sur les zones froides du réacteur à des températures inférieures à 90 ° C avec CVD dopé au plasma, des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  amorphes peuvent être obtenues et cristalliser avec une surface relativement élevée après recuit à des températures élevées. Des matrices de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  d'un diamètre d'environ 50-100 nm et d'une longueur de 0,5 -2  $\mu\text{m}$  peuvent être synthétisées par CVD organométallique (MOCVD) sur un substrat WC-Co en utilisant le TTIP comme précurseur [18].

### **I.1.3.3 Méthode sonochimique**

L'échographie a été très utile dans la synthèse d'une large gamme de matériaux nanostructurés, y compris les métaux de transition, les alliages, les carbures, les oxydes et les colloïdes. Les effets chimiques des ultrasons ne proviennent pas d'une interaction directe avec des espèces moléculaires. Au lieu de cela, la sonochimie provient de la cavitation acoustique: la formation, la croissance et l'effondrement implosif des bulles dans un liquide.

L'effondrement cavitaire produit un chauffage local intense ( $\sim 5000$  K), des pressions élevées ( $\sim 1000$  atm) et d'énormes vitesses de chauffage et de refroidissement ( $> 10^9$  K / s).

La méthode sonochimique a été appliquée pour préparer divers nanomatériaux de  $\text{TiO}_2$  par différents groupes. Yu et al. [19, 20] ont appliqué la méthode sonochimique dans la préparation de photocatalyseurs de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  hautement photoactifs avec des phases anatase et brookite en utilisant l'hydrolyse du tétraisopropoxyde de titane dans l'eau pure ou dans une solution 1: 1 EtOH- $\text{H}_2\text{O}$  sous rayonnement ultrasonique. Huang et al. [21] ont constaté que les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  anatase et rutile ainsi que leurs mélanges pouvaient être synthétisés sélectivement avec divers précurseurs en utilisant une irradiation aux ultrasons, en fonction de la température de réaction et du précurseur utilisé. Zhu et al. [22] ont découvert que des réseaux de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  d'un diamètre de 5 nm et de nanotubes

d'un diamètre de 5 nm et d'une longueur de 200 à 300 nm pouvaient être obtenus par sonication.

#### **I.1.3.4 Méthode aux micro-ondes**

Le rayonnement micro-ondes est appliqué pour préparer divers  $\text{TiO}_2$  nanomatériaux [23,24] Corradi et al. Ont montré que pour l'oxyde de titane colloïdal en suspension, de nanoparticules pourraient être préparées dans les 5 min à 1 h avec un rayonnement micro-ondes, alors que 1 à 32 h étaient nécessaires pour la méthode de synthèse conventionnelle de l'hydrolyse forcée à  $195^\circ\text{C}$ , Wu et al. [25], les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  synthétisés par rayonnement micro-ondes par la réaction de cristaux de  $\text{TiO}_2$  d'anatase, rutile, ou en phase mixte et une solution aqueuse de NaOH sous une certaine puissance micro-ondes. Normalement, les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  avaient le structure creuse centrale, ouverte et multiparois avec diamètres de 8-12 nm et longueurs jusqu'à 200-1000 nm [26].

L'avantage principal de l'utilisation des micro-ondes pour le traitement industriel sont le transfert de chaleur rapide, et le chauffage volumétrique et sélectif.

#### **I.1.3.5 Méthode hydrothermale**

La synthèse hydrothermale est normalement réalisée dans des cuves sous pression en acier appelées autoclaves avec ou sans garnitures en téflon à température et / ou pression contrôlées avec la réaction dans des solutions aqueuses.

La température peut être élevée au-dessus du point d'ébullition de l'eau, atteignant la pression de saturation de la vapeur. La température et la quantité de solution ajoutée à l'autoclave déterminent en grande partie la pression interne produite.

C'est une méthode qui est largement utilisée pour la production de petites particules surtout dans l'industrie de la céramique.

De nombreux groupes ont utilisé la méthode hydrothermale pour préparer des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  [27-28]. Par exemple, des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  peuvent être obtenues par traitement hydrothermal de précipités peptisés d'un précurseur de titane avec de l'eau [29].

Les précipités ont été préparés en ajoutant une solution d'isopropanol, de butoxyde de titane dans l'eau désionisée, puis peptisés à  $70^\circ\text{C}$  pendant 1 h en présence d'hydroxydes de tétraalkylammonium (peptisant).

Après filtration et traitement thermique à  $240^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, les poudres obtenues ont été lavées avec de l'eau désionisée et de l'éthanol absolu, puis séchées à  $60^\circ\text{C}$ . pour la même concentration de peptisation, la taille des particules diminue avec l'augmentation de la

longueur de la chaîne alkyle. Le peptisant et leurs concentrations influencent sur la morphologie des particules.

Dans un autre exemple, des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  ont été préparées par réaction hydrothermale d'alkoxyde de titane dans une solution éthanol- acide dilué [30]. En bref, le TTIP a été ajouté goutte à goutte à une solution mixte d'éthanol et d'eau à pH 0,7 avec de l'acide nitrique pendant 4 heures.

Les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  synthétisées sous cet environnement acide éthanol-eau étaient présentes principalement dans la phase anatase. Les tailles des particules ont été contrôlées dans le domaine 7-25 nm en ajustant la concentration du précurseur de titane et la composition du solvant.

En plus des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , des nanotiges de  $\text{TiO}_2$  ont également été synthétisées avec la méthode hydrothermale [31-32]. Zhang et al. ont synthétisé des nanotiges de  $\text{TiO}_2$  en traitant une solution diluée de  $\text{TiCl}_4$  à 333-423 K pendant 12 h en présence de sels acides ou inorganiques [31,32-33].

#### **1.1.3.6 Méthode solvothermale (sol gel non hydrolytique)**

La méthode solvothermale est presque identique à la méthode hydrothermale sauf que le solvant utilisé ici est non aqueux. Cependant, la température peut être plus élevée que celle de la méthode hydrothermale, car un nombre de solvants organiques avec des points d'ébullition élevés peuvent être choisis.

La méthode solvothermale présente un meilleur contrôle que les méthodes hydrothermales dans la distribution de la taille et de la forme ainsi que la cristallinité des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . La méthode solvothermale s'est avérée être une méthode polyvalente pour la synthèse d'une variété de nanoparticules avec une distribution de taille et une dispersité étroites [34,35].

Cette méthode a été utilisée pour synthétiser des nanoparticules et des nanotiges de  $\text{TiO}_2$  avec ou sans l'aide de surfactants [36]. Par exemple, dans une procédure typique de Kim et al. [37], le TTIP a été mélangé avec du toluène au rapport pondéral de 1-3: 10 et maintenu à 250 °C pendant 3 h.

La taille moyenne des particules des poudres de  $\text{TiO}_2$  a tendance à augmenter lorsque la composition du TTIP dans la solution augmente dans le rapport pondéral de 1-3: 10, tandis que la phase cristalline amorphe du  $\text{TiO}_2$  n'est pas produite à 1:20 et 2: 5.

Les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  pourraient être synthétisées, comme l'ont découvert Li et al. Récemment [34]. La décomposition de  $\text{NH}_4\text{-HCO}_3$  pourrait produire de l'eau pour la réaction d'hydrolyse, et l'acide linoléique pourrait agir comme solvant / réactif et agent de coordination dans la synthèse des nanoparticules. La triéthylamine pourrait agir comme un catalyseur pour la polycondensation du réseau inorganique Ti-O-Ti afin d'obtenir un produit cristallin et aurait peu d'influence sur la morphologie des produits.

La méthode sol-gel non hydrolytique implique habituellement la réaction du chlorure de titane avec diverses molécules donneuses d'oxygène différentes, par exemple un alkoxyde métallique ou un éther organique [38-39].

### I.1.4 Réactions d'hydroxylation non hydrolytiques n'impliquant pas d'hydrolyse

L'action de certains alcools sur les halogénures métalliques est représentée sur la Figure I.2 [40]. Les trajets (a) et (b) sur la fig. I.2 impliquent tous deux la coordination d'une seule paire d'électrons de l'oxygène au centre métallique, suivie par le clivage soit du groupe alkoxyde (a), soit du groupe hydroxyle (b). Si (a) et (b) est la voie dirigée dépend de l'alcool.

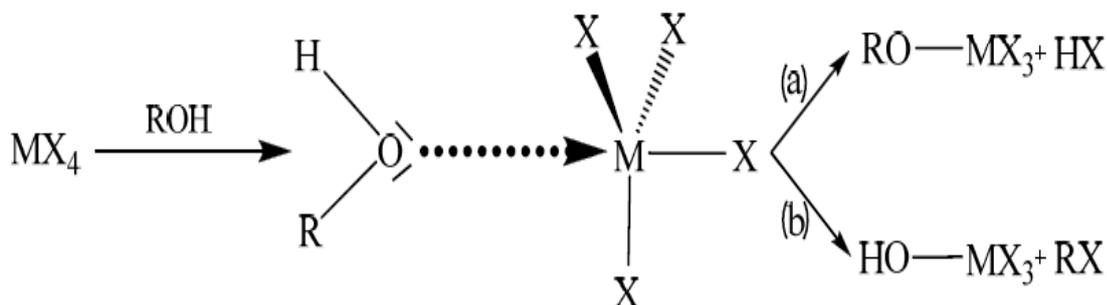
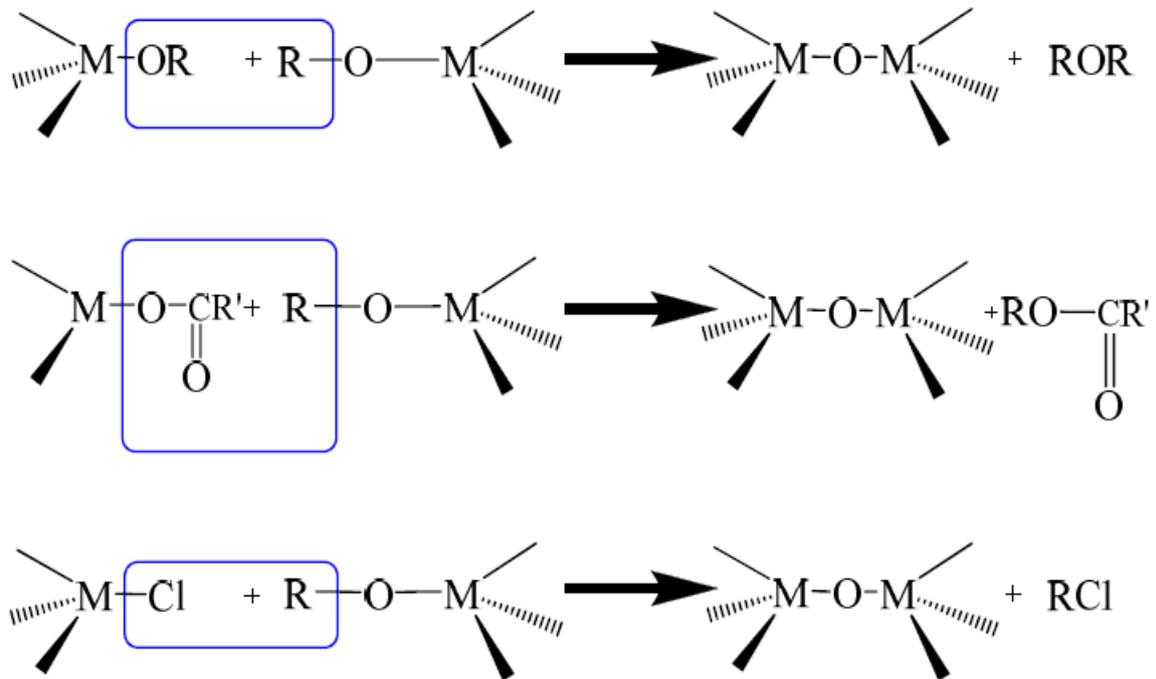


Figure I. 2 : Réaction d'hydroxylation « non-hydrolytique »

#### I.1.4.1 Réactions de condensation aprotique

Par l'élimination tous les groupes hydroxyles fonctionnels, de nombreuses condensations hétéro fonctionnelles peuvent se produire comme le montre la fig. I.3. Dans des conditions rigoureusement non hydrolytiques, des ponts oxo peuvent être formés entre deux complexes métalliques, qui impliquent l'élimination d'éther, d'ester ou d'halogénure d'alkyle.

La condensation non hydrolytique entre deux alcoxydes métalliques avec élimination de l'éther constitue une approche intéressante et a été invoqué dans la formation d'oxydes métalliques [41, 42, 43, 44].

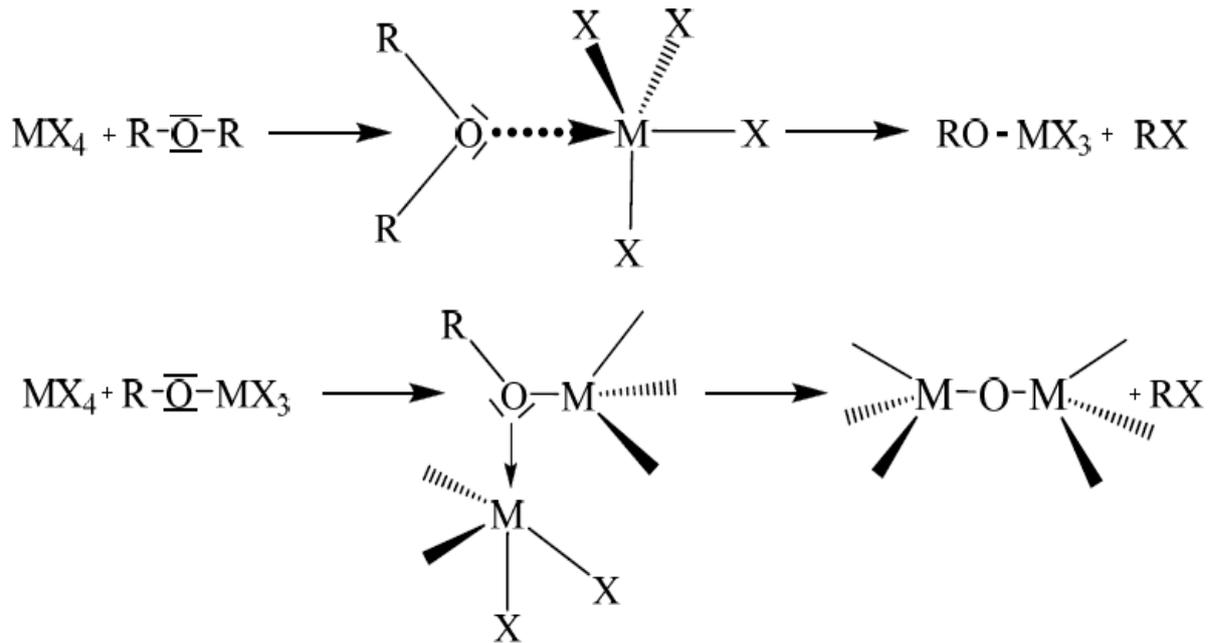


**Figure I.3 : Schéma des Réactions de condensation aprotique**

Un exemple intéressant de cette voie permet la synthèse d'oxydes de métaux hafnium purs, où la formation de nanoparticules cristallines ( $HfO_2$ ) à partir d'alcoxydes d'hafnium et d'alcool benzylique a été observée à basse température avec formation concomitante d'un pont M-O-M [45].

L'élimination des esters,  $RCOOR'$ , est un autre type de réaction de condensation aprotique impliquant des carboxylates métalliques et des alcoxydes métalliques, comme matériaux de départ entraînant la formation de ponts oxygène entre atomes métalliques dans le réseau M-O-M [46, 47]. Récemment, plusieurs groupes ont rapporté la synthèse de nanoparticules d'oxydes métalliques via un sol-gel non hydrolytique avec élimination des halogénures d'alkyle. La condensation entre l'halogénure métallique et les alcoxydes métalliques conduit à la formation d'une liaison M-O-M. Le sous-produit de cette réaction est un halogénure d'alkyle [48, 49].

Selon Vioux, d'autres condensations (voir I( Fig I.4) [50] démontrent un processus possible en deux étapes utilisant l'éther comme donneur d'oxygène avec des halogénures métalliques.



**Figure I.4 : Schéma des Réactions de condensation aprotique**

Dans la première étape, l'oxygène se coordonne avec le centre métallique de l'halogénure résultant en un groupe alcoxyde mixte et condensation avec la perte de RX [51]. Dans la deuxième étape, le groupe alcoxyde mixte réagit avec un autre halogénure métallique, ce qui entraîne la condensation et la création de liaisons M-O-M.

Des voies sol-gel non-hydrolytiques ont été développées ces dernières années comme alternatives potentielles à la voie hydrolytique conventionnelle vers les oxydes inorganiques [50-52].

Le procédé sol-gel non-hydrolytique est devenu un domaine de recherche attractif et intensif, pour la préparation d'oxyde métallique très homogène, par exemple,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [48, 53-54],  $\text{In}_2\text{O}_3$  [55-56],  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [57, 58],  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  [59],  $\text{CeO}_2$  [60],  $\text{TiO}_2$  [50, 51, 61],  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [62],  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [63],  $\text{FeO}_x$  [64, 65],  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [66],  $\text{SiO}_2$  [67, 68],  $\text{HfO}_2$  [69, 70],  $\text{AlF}_3$  [71],  $\text{V}_2\text{O}_3$  [63],  $\text{V}_2\text{O}_5$  [63,72],  $\text{ZrO}_2$  [70, 73, 69],  $\text{CuO}_x$  [74, 75],  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [76],  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [76, 77],  $\text{CoO}$  [74, 78],  $\text{BaTiO}_3$  &  $\text{SrTiO}_3$  [79, 80],  $\text{WO}_3$  [81],  $\text{ZrTiO}_4$  [82],  $\text{WO}_x$  [72, 83],  $\text{WO}_3$  [66,84],  $\text{ReO}_3$  [85],  $\text{NiO}$  [76, 86,87],  $\text{MnO}$  [64, 88],  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [72, 74, 88],  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  [89],  $\text{SnO}_2$  [90-91],  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [55],  $\text{ZnO}$  [55, 90, 92],  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  [67, 93],  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [67, 94]  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  [82, 95],  $\text{V}_2\text{O}_5$   $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [96],  $\text{ZnOGaO}_2$ - $\text{In}_2\text{O}_3$  [55],  $\text{ZrO}_2$ - $\text{WO}_3$  [84],  $\text{ZrTiO}_4$  [82] un polymorphe de  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  [84].

Nous pouvons maintenant dire que les techniques sol-gel qui utilisent une procédure non hydrolytique peuvent être utilisées avec succès dans la préparation de toute une variété de

nanoparticules. L'un des principaux avantages de la voie sol-gel non hydrolytique est que c'est une voie pratique aux nanoparticules d'oxydes inorganiques cristallins dans les systèmes sans eau. Ce processus a certains avantages par rapport à la voie sol-gel hydrolytique classique en raison de la capacité à produire des nanoparticules hautement cristallines à température modérée.

### **I.1.5 Etude comparative entre la voie sol gel hydrolytique et non hydrolytique**

Un résumé de certaines des caractéristiques des procédés sol-gel hydrolytiques et non hydrolytiques pour la synthèse des oxydes métallique est présenté dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 comparaison entre sol gel aqueux et non aqueux

| <b>Méthode hydrolytique</b>   | <b>Méthode non hydrolytique</b>   |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Technique facile</li> <li>• processus à basse température</li> <li>• solvant d'homogénéisation utilisé</li> <li>• utilisation de l'eau</li> <li>• eau, alcool formé</li> <li>• bon pour les espèces ioniques</li> <li>• compatibilité limitée des espèces hydrophobes</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Technique facile</li> <li>• processus à basse température</li> <li>• utilisation du solvant pur</li> <li>• halogénure d'alkyle formé</li> <li>• problème potentiel des espèces contenant des atomes d'oxygène</li> <li>• nouvelle technologie</li> <li>• bon pour les espèces sensibles à l'eau</li> </ul> |

**Références Bibliographiques**

- [1] C. Sanchez, F. Ribot, Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized Via Sol-Gel Chemistry, *N. J. Chem.* 1994, 18, 10, 1007
- [2] T. Keeling-Tucker, J. D. Brennan, Fluorescent probes as reporters on the local structure and dynamics in sol-gel-derived nanocomposite materials, *Chem. Mater.* 2001, 13, 10, 3331
- [3] D. A. Loy, K. J. Shea, Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials, *Chem. Rev.* 1995, 95, 5, 1431.
- [4] U. Schubert, N. Huesing, A. Lorenz, Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides, *Chem. Mater.* 1995, 7, 11, 2010.
- [5] L. L. Hench, J. K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.* 1990, 90, 1, 33.
- [6] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, *Prog. Solid. Stat. Chem.* 1988, 18, 259.
- [7] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chem. Rev.* 2004, 104, 9, 3893.
- [8] J. Livage, F. Babonneau, M. Chatry, L. Coury, Sol-gel synthesis and NMR characterization of ceramics, *Ceram. Int.* 1997, 23, 1, 13.
- [9] H. H. Yang, S. Q. Zhang, W. Yang, X. L. Chen, Z. X. Zhuang, J. G. Xu, X. R. Wang, Molecularly Imprinted Sol-Gel Nanotubes Membrane for Biochemical Separations, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 13, 4054.
- [10] G. Wu, L. Zhang, B. Cheng, T. Xie, X. Yuan, Synthesis of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotube Arrays through a Facile Sol-Gel Template Approach, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 19, 5976.
- [11] C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, Sol-Gel synthesis of free-standing ferroelectric lead zirconate titanate nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 18, 4344.
- [12] S. W. Boettcher, J. Fan, C.-K. Tsung, Q. Shi, G. D. Stucky, Harnessing the Sol-Gel Process for the Assembly of Non-Silicate Mesoporous Oxide Materials, *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 9, 784.
- [13] Turova, N.Y., Turevskaya, E.P.: The chemistry of metal alkoxides. Kluwer Academic Publishers, Boston (2002)
- [14] Bradley, D.C., Mehrotra, R.C., Rothwell, I.P., Singh, A.: Alkoxo and aryloxo derivatives of metals. Academic Press: London (2001)
- [15] Mehrotra, R.C., Singh, A.: Recent trends in metal alkoxide chemistry. *Prog. Inorg. Chem.* 46, 239–454 (1997)
- [16] Wu, J. M.; Hayakawa, S.; Tsuru, K.; Osaka, A. Porous titania films prepared from interactions of titanium with hydrogen peroxide solution. *A. Scripta Mater.* 2002, 46, 101.
- [17] Seifried, S.; Winterer, M.; Hahn, Nanocrystalline titania films and particles by chemical vapor synthesis. *Chem. Vap. Deposition* 2000, 6, 239.

- [18] Pradhan, S. K.; Reucroft, P. J.; Yang, F.; Dozier, Growth of TiO<sub>2</sub> Nanorods by Metalorganic Chemical Vapor Deposition. *A. J. Cryst. Growth* 2003, 256, 83.
- [19] Blesic, M. D.; Saponjic, Z. V.; Nedeljkovic, J. M.; Uskokovic, TiO<sub>2</sub> films prepared by ultrasonic spray pyrolysis of nanosize precursor. *D. P. Mater. Lett.* 2002, 54, 298.
- [20] Zhu, Y.; Li, H.; Koltypin, Y.; Hacothen, Y. R.; Gedanken, Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes. *Chem. Commun.* 2001;24:2616–2617.
- [21] Yu, J. C.; Yu, J.; Ho, W.; Zhang, L. Preparation of highly photocatalytic active nano-sized TiO<sub>2</sub> particles via ultrasonic irradiation. *Chem. Commun.* 2001, 1942.
- [22] Huang, W.; Tang, X.; Wang, Y.; Koltypin, Y.; Gedanken, Selective synthesis of anatase and rutile via ultrasound irradiation. *Chem. Commun.* 2000; 1415-1416.
- [23] Corradi, A. B.; Bondioli, F.; Focher, B.; Ferrari, A. M.; Grippo, C.; Mariani, E.; Villa, Conventional and Microwave-Hydrothermal Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society.* 2005;88(9):2639-2641
- [24] Yamamoto, T.; Wada, Y.; Yin, H.; Sakata, T.; Mori, H.; Yanagida Microwave-driven polyol method for preparation of TiO<sub>2</sub> nanocrystallites, *S. Chem. Lett.* 964-965 (2002). 2.
- [25] Uchida, S.; Tomiha, M.; Masaki, N.; Miyazawa, A.; Takizawa, H. Preparation of TiO<sub>2</sub> nanocrystalline electrode for dye-sensitized solar cells by 28 GHz microwave irradiation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 81, 135-139 (2004). 43
- [26] Wu, X.; Jiang, Q. Z.; Ma, Z. F.; Fu, M.; Shanguan, Synthesis of titania nanotubes by microwave irradiation, *Solid State Commun.*, 2005, 136, 513–517
- [27] Andersson, M.; Oesterlund, L.; Ljungstroem, S.; Palmqvist, Preparation of nanosize anatase and rutile TiO<sub>2</sub> by hydrothermal treatment of microemulsions and their activity for photocatalytic wet oxidation of phenol. *J. Phys. Chem. B* 106, 10674 (2002). 9
- [28] Yang, J.; Mei, S.; Ferreira, Hydrothermal fabrication of rod-like rutile nano-particles. *J. M. F. Mater. Sci. Forum* 2004, 455- 456, 556
- [29] Yang, J.; Mei, S.; Ferreira, Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanopowders from tetraalkylammonium hydroxide peptized sols. *J. M. F. Mater Sci. Eng., C* 2001, C15, 183.
- [30] Chae, S. Y.; Park, M. K.; Lee, S. K.; Kim, T. Y.; Kim, S. K.; Lee, W. I. *Chem. Mater.* 2003, 15, 3326.
- [31] Zhang, Q.; Gao, Preparation of oxide nanocrystals with tunable morphologies by the moderate hydrothermal method: insights from rutile TiO<sub>2</sub>. *Langmuir* 2003, 19, 967.
- [32] Yang, S.; Gao, L. Low-temperature synthesis of crystalline TiO<sub>2</sub> nanorods: mass production assisted by surfactant. *S. Yang, L. Gao. Chemistry letters* 34 (7), 964-965, 2005
- [33] Huang, Q.; Gao, L, A simple route for the synthesis of rutile TiO<sub>2</sub> nanorods, *Chem. Lett.* 32 (2003). 638-639.
- [34] Li, X. L.; Peng, Q.; Yi, J. X.; Wang, X.; Li, Y. D. Near disperse TiO<sub>2</sub> nanoparticles and nanorods, *Chem.-Eur. J.* 12, 2383.

- [35] Wang, X.; Zhuang, J.; Peng, Q.; Li, Y. D. A general strategy for nanocrystal synthesis. *Nature* 2005;437:121–4. 75.
- [36] Kim, C. S.; Moon, B. K.; Park, J. H.; Chung, S. T.; Son, S. M. Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in toluene by a solvothermal route. *J. Cryst. Growth* 2003, 254, 405.
- [37] Yang, S. W.; Gao, L. Fabrication and shape-evolution of nanostructured TiO<sub>2</sub> via a solvothermal process based on benzene-water interfaces. *Mater Chem Phys*. 2006; 99:437–440.
- [38] Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T., Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results *Chem. Rev.* , 1995, 95 (3)
- [39] Trentler, T. J.; Denler, T. E.; Bertone, J. F.; Agrawal, A.; Colvin, Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals by Nonhydrolytic Solution-Based Reactions, *V. L. J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 1613.
- [40] A. Vioux, Nonhydrolytic Sol-Gel Routes to Oxides, *Chem. Mater.* 1997, 9, 11, 2292.
- [41] D. C. Bradley, Metal alkoxides as precursors for electronic and ceramic materials, *Chem. Rev.* 1989, 89, 6, 1317.
- [42] G. L. Hubert-Pfalzgraf, Heterometallic alkoxides and oxoalkoxides as intermediates in chemical routes to mixed metal oxides, *Polyhedron*. 1994, 13, 8, 1181.
- [43] K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, Synthesis, structural principles and reactivity of heterometallic alkoxides, *Chem. Rev.* 1990, 90, 6, 969.
- [44] D. C. Bradley, Volatile metallo-organic precursors for depositing inorganic electronic materials, *Polyhedron*. 1994, 13, 8, 1111.
- [45] N. Pinna, G. Garnweitner, M. Antonietti, M. Niederberger, Non-Aqueous Synthesis of High-Purity Metal Oxide Nanopowders Using an Ether Elimination Process, *Adv. Mater.* 2004, 16, 23-24, 2196.
- [46] M. Jansen, E. Guenther, Oxide gels and ceramics prepared by a nonhydrolytic solgel process, *Chem. Mater.* 1995, 7, 11, 2110.
- [47] J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, E. N. Duesler, Solvent dependent ester elimination reactions in the preparation of mixed-metal oxo clusters: the synthesis of PbSn<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(OBut)<sub>4</sub>(OAc)<sub>4</sub>, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 1041.
- [48] R. Corriu, D. Leclercq, P. Lefevre, P. H. Mutin, A. Vioux, Materials chemistry communications. Preparation of monolithic metal oxide gels by a non-hydrolytic sol-gel process, *J. Mater. Chem.* 1992, 2, 6, 673.
- [49] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. Lefèvre, P. H. Mutin, A. Vioux, Materials chemistry communications. Preparation of monolithic metal oxide gels by a non-hydrolytic sol-gel process, *J. Mater. Chem.* 1992, 2, 6, 673.
- [50] A. Vioux, Nonhydrolytic Sol-Gel Routes to Oxides, *Chem. Mater.* 1997, 9, 11, 2292.
- [51] P. Arnal, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, Preparation of anatase, brookite and rutile at low temperature by non-hydrolytic sol-gel methods, *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 12, 1925.
- [52] M. Niederberger, G. Garnweitner, Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 28, 7282.

- [53] Y. B. Li, Y. Bando, D. Golberg, Single-Crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes Converted from Al<sub>4</sub>O<sub>4</sub>C Nanowires, *Adv. Mater.* 2005, 17, 11, 1401.
- [54] Y. De Hazan, G. E. Shter, Y. Cohen, C. Rottman, D. Avnir, G. S. Grader, The Evolution of Microstructure in Nonhydrolytic Alumina Xerogels, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1999, 14, 3, 233.
- [55] N. Pinna, G. Garnweitner, M. Antonietti, M. Niederberger, A General Nonaqueous Route to Binary Metal Oxide Nanocrystals Involving a C-C Bond Cleavage, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 15, 5608
- [56] N. Pinna, G. Garnweitner, P. Beato, M. Niederberger, M. Antonietti, Synthesis of Ytria-Based Crystalline and Lamellar Nanostructures and their Formation Mechanism, *Small.* 2005, 1, 1, 112.
- [57] H. Wang, M. Uehara, H. Nakamura, M. Miyazaki, H. Maeda, Synthesis of Well- Dispersed Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu Nanocrystals and Self-Assembled Nanodisks Using a Simple Non-hydrolytic Route, *Adv. Mater.* 2005, 17, 20, 2506.
- [58] N. Pinna, G. Garnweitner, P. Beato, M. Niederberger, M. Antonietti, Synthesis of Ytria-Based Crystalline and Lamellar Nanostructures and their Formation Mechanism, *Small.* 2005, 1, 1, 112.
- [59] T. Yu, J. Joo, Y. I. Park, T. Hyeon, Single Unit Cell Thick Samaria Nanowires and Nanoplates, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6, 1786.
- [60] T. Yu, J. Joo, Y. Park, T. Hyeon, Large-Scale Nonhydrolytic Sol-Gel Synthesis of Uniform-Sized Ceria Nanocrystals with Spherical, Wire, and Tadpole Shapes, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2005, 44, 45, 7411.
- [61] J. Joo, S. G. Kwon, T. Yu, M. Cho, J. Lee, J. Yoon, T. Hyeon, Large-Scale Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanorods via Nonhydrolytic Sol-Gel Ester Elimination Reaction and Their Application to Photocatalytic Inactivation of *E. coli*, *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 32, 15297.
- [62] N. Pinna, in *Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials*, 2005, 29
- [63] N. Pinna, M. Antonietti, M. Niederberger, A novel nonaqueous route to V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocrystals, *Colloids Sur. , A.* 2004, 250, 1-3, 211.
- [64] J. Rockenberger, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, A New Nonhydrolytic Single- Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 49, 11595.
- [65] T. Yang, C. Shen, Z. Li, H. Zhang, C. Xiao, S. Chen, Z. Xu, D. Shi, J. Li, H. Gao, Highly Ordered Self-Assembly with Large Area of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and the Magnetic Properties, *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 49, 23233.
- [66] J. Polleux, N. Pinna, M. Antonietti, M. Niederberger, Growth and Assembly of Crystalline Tungsten Oxide Nanostructures Assisted by Bioligation, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 44, 15595.
- [67] K. Okada, A. Tanaka, S. Hayashi, K. Daimon, N. Otsuka, Porous alumina ceramics by spray-pyrolyzed powder from aluminum sulfate and aluminum nitrate solutions, *J. Mater. Res.* 1994, 9, 1709.
- [68] L. Bourget, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, Non-hydrolytic sol-gel routes to silica, *J. Non-Cryst. Solids.* 1998, 242, 2-3, 81

- [69] J. Joo, T. Yu, Y. W. Kim, H. M. Park, F. Wu, J. Z. Zhang, T. Hyeon, Multigram Scale Synthesis and Characterization of Monodisperse Tetragonal Zirconia Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 21, 6553.
- [70] J. Tang, F. Zhang, P. Zoogman, J. Fabbri, S. W. Chan, Y. Zhu, L. E. Brus, M. L. Steigerwald, Martensitic Phase Transformation of Isolated  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{HfxZr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) Nanocrystals, *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 10, 1595.
- [71] S. Ruediger, U. Gross, E. Kemnitz, Non-Aqueous Sol - Gel Synthesis of Nano- Structured Metal Fluorides, *ChemInform.* 2007, 38, 25,
- [72] J. w. Seo, Y. w. Jun, S. J. Ko, J. Cheon, In Situ One-Pot Synthesis of 1- Dimensional Transition Metal Oxide Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 12, 5389.
- [73] G. Garnweitner, L. M. Goldenberg, O. V. Sakhno, M. Antonietti, M. Niederberger, J. Stumpe, Large-Scale Synthesis of Organophilic Zirconia Nanoparticles and their Application in Organic-Inorganic Nanocomposites for Efficient Volume Holography, *Small.* 2007, 3, 9, 1626.
- [74] X. Sun, Y. W. Zhang, R. Si, C. H. Yan, Metal (Mn, Co, and Cu) Oxide Nanocrystals from Simple Formate Precursors, *Small.* 2005, 1, 11, 1081.
- [75] M. Yin, C. K. Wu, Y. Lou, C. Burda, J. T. Koberstein, Y. Zhu, S. O'Brien, Copper Oxide Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 26, 9506.
- [76] N. R. Jana, Y. Chen, X. Peng, Size- and Shape-Controlled Magnetic (Cr, Mn, Fe, Co, Ni) Oxide Nanocrystals via a Simple and General Approach, *Chem. Mater.* 2004, 16, 20, 3931.
- [77] T. He, D. Chen, X. Jiao, Y. Wang, Y. Duan, Solubility-Controlled Synthesis of High-Quality  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanocrystals, *Chem. Mater.* 2005, 17, 15, 4023.
- [78] A. Lagunas, A. M. i. Payeras, C. Jimeno, M. A. Pericas, TEMPO-mediated, room temperature synthesis of pure  $\text{CoO}$  nanoparticles, *Chem. Commun.* 2006, 12, 1307.
- [79] M. Niederberger, G. Garnweitner, N. Pinna, M. Antonietti, Nonaqueous and Halide-Free Route to Crystalline  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , and  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  Nanoparticles via a Mechanism Involving C - C Bond Formation, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 29, 9120.
- [80] M. Niederberger, G. Garnweitner, N. Pinna, M. Antonietti, Nonaqueous and Halide-Free Route to Crystalline  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , and  $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$  Nanoparticles via a Mechanism Involving C - C Bond Formation., *ChemInform.* 2004, 35, 40,
- [81] G. Neri, G. Micali, A. Bonavita, S. Ipsale, G. Rizzo, M. Niederberger, N. Pinna, Tungsten Oxide Nanowires-Based Ammonia Gas Sensors, *Sensor Letters.* 2008, 6, 590.
- [82] M. Andrianainarivelo, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, Nonhydrolytic sol-gel process: zirconium titanate gels, *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 2, 279.
- [83] K. Lee, W. S. Seo, J. T. Park, Synthesis and Optical Properties of Colloidal Tungsten Oxide Nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 12, 3408.
- [84] A. P. Wilkinson, C. Lind, S. Pattanaik, A New Polymorph of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  Prepared Using Nonhydrolytic Sol-Gel Chemistry, *Chem. Mater.* 1999, 11, 1, 101.
- [85] K. Biswas, C. N. R. Rao, Metallic  $\text{ReO}_3$  Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110, 2, 842.

- [86] M. Ghosh, K. Biswas, A. Sundaresan, C. N. R. Rao, MnO and NiO nanoparticles: synthesis and magnetic properties, *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 1, 106.
- [87] J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim, K. W. Kim, H. J. Noh, J. H. Park, C. J. Bae, J. G. Park, T. Hyeon, Monodisperse Nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, Characterization, Self-Assembled Superlattices, and Catalytic Applications in the Suzuki Coupling Reaction, *Adv. Mater.* 2005, 17, 4, 429.
- [88] W. S. Seo, H. H. Jo, K. Lee, B. Kim, S. J. Oh, J. T. Park, Size-Dependent Magnetic Properties of Colloidal Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MnO Nanoparticles, *Angew. Chem.-Int. Edit.* 2004, 43, 9, 1115.
- [89] M. Andrianainarivelo, R. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, A. Vioux, Mixed oxides SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> by a non-hydrolytic sol-gel route, *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 1665.
- [90] M. Epifani, J. Arbiol, R. Diaz, M. J. Peralvarez, P. Siciliano, J. R. Morante, Synthesis of SnO<sub>2</sub> and ZnO Colloidal Nanocrystals from the Decomposition of Tin(II) 2-Ethylhexanoate and Zinc(II)<sup>2-</sup> Ethylhexanoate, *Chem. Mater.* 2005, 17, 25, 6468.
- [91] G. Neri, A. Bonavita, G. Rizzo, S. Galvagno, N. Pinna, M. Niederberger, S. Capone, P. Siciliano, Towards enhanced performances in gas sensing: SnO<sub>2</sub> based nanocrystalline oxides application, *Sens. Actuators B-Chem.* 2007, 122, 2, 564.
- [92] J. Joo, S. G. Kwon, J. H. Yu., T. Hyeon, Synthesis of ZnO Nanocrystals with Cone, Hexagonal Cone, and Rod Shapes via Non-Hydrolytic Ester Elimination Sol-Gel Reactions, *Adv. Mater.* 2005, 17, 15, 1873.
- [93] V. Lafond, P. H. Mutin, A. Vioux, Non-hydrolytic sol-gel routes based on alkyl halide elimination: toward better mixed oxide catalysts and new supports: Application to the preparation of a SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> epoxidation catalyst, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2002, 182-183, 81.
- [94] D. Janackovic, A. Orlovic, D. Skala, S. Drmanic, L. Kostic-Gvozdenovic, V. Jokanovic, D. Uskokovic, Synthesis of nanostructured mullite from xerogel and aerogel obtained by the non-hydrolytic sol-gel method, *Nanostruct. Mater.* 1999, 12, 1-4, 147.
- [95] C.-N. Xu, X.-G. Zheng, M. Akiyama, K. Nonaka, T. Watanabe, Dynamic visualization of stress distribution by mechanoluminescence image, *Appl. Phys. Lett.* 2000, 76, 2, 179.
- [96] F. Barbieri, D. Cauzzi, F. De Smet, M. Devillers, P. Moggi, G. Predieri, P. Ruiz, Mixed-oxide catalysts involving V, Nb and Si obtained by a non-hydrolytic sol-gel route: preparation and catalytic behaviour in oxydative dehydrogenation of propane, *Catal. Today.* 2000, 61, 1-4, 353.

## **Chapitre II**

### **La Photocatalyse Hétérogène**

## Chapitre II La photocatalyse Hétérogène

### II.1 Introduction

Les recherches relatives à la photocatalyse ont commencé au début des années 70 [1,2], En ce qui concerne les applications dans le domaine de l'environnement, elle a tout d'abord été développée pour le traitement des eaux, la purification de l'air [3,4,5], la récupération des métaux [6,7].

La photocatalyse hétérogène constitue une alternative prometteuse pour le traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Le principe de la photodégradation catalytique repose sur le phénomène naturel de photolyse qui intervient dans l'environnement lorsque les conditions nécessaires au déroulement des réactions photochimiques sont réunies [8]

De nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telles que les colorants, les composés oxygénés ; les pesticides, et divers composés aromatiques qui ont été largement étudiés et sont présent dans nombreux effluents industriels [8].

### II.2 Principe de la photodegradation

L'irradiation par rayonnement UV d'une particule d'un semi-conducteur conduit à une absorption des photons. Ces photons absorbés peuvent créer des paires (électron/trou) pour autant que leur énergie soit supérieure ou égale à son énergie de gap. Ces paires se dissocient par la suite en photon-électron ( $-e v / h$ ) libres dans la bande de conduction et en photon-trou ( $t / h v$ ) dans la bande de valence. En présence d'une phase fluide, une adsorption spontanée des contaminants organiques a lieu, il se produit un transfert d'électron: les ( $-ev / h$ ) vers les molécules accepteurs et les ( $t / h v$ ) vers les molécules donneurs, et ce, en fonction de potentiel redox de chaque adsorbat. Chaque ion formé réagit en donnant des intermédiaires (ion radical superoxyde, hyperoxyde, peroxyde d'hydrogène radical hydroxyle). [9.10]

Ces derniers oxydent les substances organiques en produits finaux de réaction  $CO_2$ ,  $H_2O$  et sels minéraux. [1]

De nombreuses recherches sur la photo catalyse hétérogène évoquées dans la littérature ont démontré que la plupart des pesticides, herbicides, colorants, sont complètement oxydés en produits non toxiques, tels que  $CO_2$  et  $H_2O$  [1].

Les réactions photo catalytiques résultent de l'interaction entre la lumière et le solide semi-conducteur. [11]

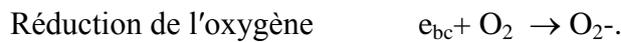
Le solide semi-conducteur subit une photo excitation. En effet, s'il absorbe un photon d'énergie équivalente au minimum à la largeur de son gap, il génère une paire électron-trou



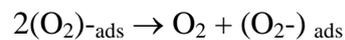
Le trou est ensuite piégé par les groupes hydroxyles se trouvant à la surface de l'oxyde créant ainsi des radicaux  $\text{OH}^\circ$  adsorbés:



Alors que l'oxygène est réduit par les électrons suivant la réaction suivante



À la surface du  $\text{TiO}_2$  en solution acide ou neutre le radical superoxyde étant réputé pour son aptitude à s'absorber fortement a tendance à s'inverser en  $\text{O}_2$  et peroxyde:



Ads: adsorbé

bc : bande de conductance

Les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique peuvent donc être représentées de manière globale par la figure suivante

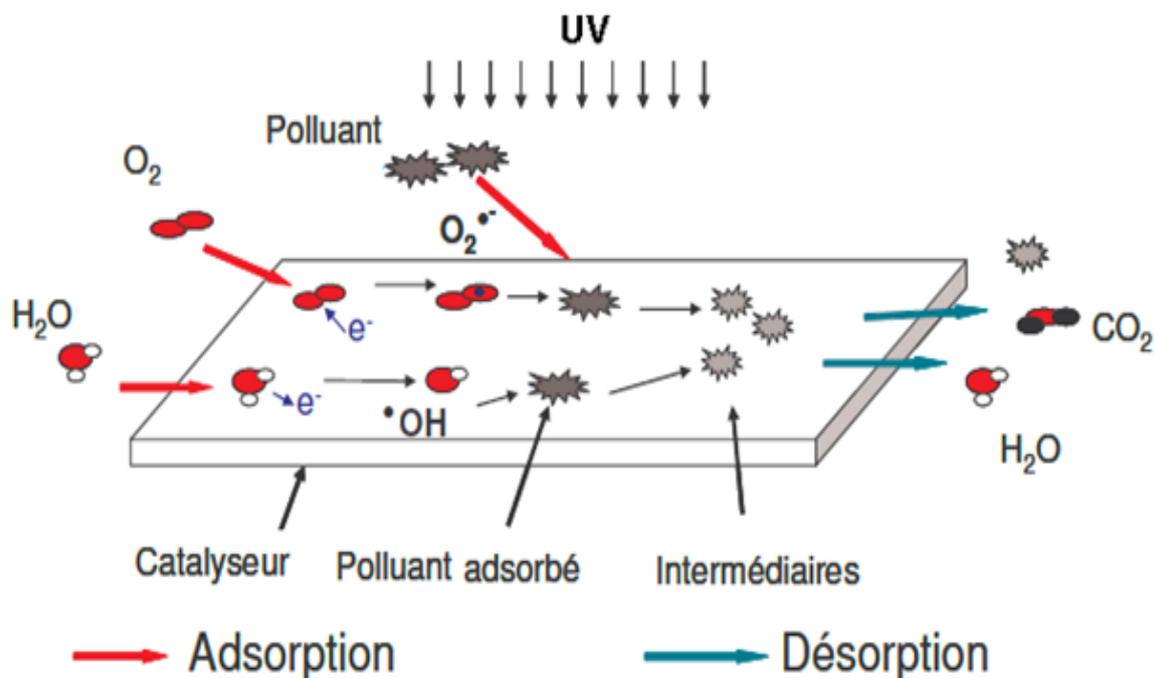


Figure II. 1 : Schéma représentatif d'une réaction photocatalytique

Afin d'initier les réactions d'oxydo-réduction à sa surface, le photocatalyseur doit absorber une énergie suffisante pour créer une paire électron-trou  $\{e^- h^+\}$  (réaction II.1).

Pour ce faire, le semiconducteur absorbe des photons dont l'énergie est égale ou supérieure à la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction.

En effet, les photoélectrons ( $e^-$ ) et les photo-trous ( $h^+$ ) peuvent se recombiner en quelques nanosecondes [12] suite à l'attraction électrostatique que subissent les deux charges, et ainsi donner un coup d'arrêt au processus. Cependant la présence de l'oxygène dissous empêche énergiquement la recombinaison des charges.

Notamment, le  $TiO_2$ , semi-conducteur ainsi le plus utilisé en photocatalyse à l'heure actuelle bien qu'il ait une valeur du gap ( $E_g = 3.2$  eV pour la phase cristalline anatase) ne permettant d'utiliser que 5 % du rayonnement solaire comme source énergétique.

Le mécanisme réactionnel de la photo catalyse est caractérisé par deux processus: l'un chimique et l'autre physique. Le processus chimique consiste en une réaction chimique de dégradation proprement dite, alors que le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu. Les étapes décrivant la cinétique peuvent se résumer ainsi

- Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur;
- Adsorption sur le catalyseur;
- Réaction photo catalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées);
- Réduction des trous - électrons (réaction chimique);
- Désorption du produit de la réaction;
- Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène) [13.14]

Globalement une réaction photo catalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

### **II.3 Les applications de la photocatalyse hétérogène**

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement par exemple la destruction des polluants aqueux [ 15,16 ], la purification de l'air [17-19], récupération des métaux [20,21], et surtout, plus récemment, l'obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées.[ 22-25 ].

Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade de pilote industriel. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle ont déjà été réalisés [26, 27].

Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée 5% par le TiO<sub>2</sub>, des procédés solaires ont été mis en place [28].

En phase aqueuse, la dégradation photocatalytique de plus de 360 composés organiques a été étudiée [29] à l'exception du cycle 2, 4,6- trihydroxy- 1, 3,5-triazobenzène (acide cyanurique) [30] et de l'acide trifluoroacétique, tous ces composés ayant été déjà étudiés pour leur minéralisation [31].

La dégradation d'une grande quantité de composés organiques dans l'eau a été étudiée par de nombreuses équipes de recherche depuis les premières expériences de la photocatalyse en oxydation.

Nous dresserons ici un bref inventaire des grandes familles de composés organiques dont la dégradation photo catalytique a été étudiée [32] :

Les hydrocarbures saturés et insaturés [33, 34], les phénols [35, 36], les acides benzoïques, et les dérivés (composés aromatiques) [33-36], les composés chlorés [32], les composés azotés, les composés soufrés, les substances humiques (acides fulviques et humiques), les pesticides [37], les composés oxygénés [33, 34], les colorants [38], les acides aliphatiques [39, 40], les tensioactifs [41].

Dans notre étude, le Cristal violet et le bleu de méthylène seront utilisés comme polluants organiques à dégrader par photocatalyse hétérogène.

### **II.4 Adsorption des polluants**

#### **II.4.1 Le modèle de Langmuir Hinshelwood (LH)**

L'importance de l'étape initiale d'adsorption du composé à dégrader à la surface du photocatalyseur est mise en évidence par l'utilisation du modèle de Langmuir - Hinshelwood.

C'est un modèle cinétique en catalyse hétérogène reliant la vitesse de disparition d'un composé à sa concentration en solution. Il est souvent employé pour décrire des réactions catalytiques ayant lieu entre deux espèces adsorbées sur une surface. C'est le cas de la photocatalyse. Les composés dégradés par la réaction photocatalytique sont ceux qui se trouvent adsorbés en surface du catalyseur, car ils peuvent entrer en contact avec les espèces radicalaires oxydantes (par exemple  $\text{OH}^\circ$ ) générées à la surface du photocatalyseur excité. Le modèle de Langmuir est le plus employé dans la littérature pour décrire les réactions photocatalytiques. Ce modèle fut développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [42, 43]. Il fut employé la première fois pour décrire des réactions liquide-solide au début des années 80 [44, 45]. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- le nombre de sites d'adsorption est fixe à l'équilibre
- le site d'adsorption adsorbe une seule molécule
- le taux de recouvrement de la surface est indépendant de l'énergie d'adsorption
- la vitesse de réactions secondaires du substrat en solution est inférieure aux vitesses de réactions d'adsorption
- les sites d'adsorption peuvent être libérés après réaction du substrat car ne sont pas liés au substrat.

On rappelle l'équation de Langmuir décrivant l'adsorption d'un composé à la surface d'un solide. La quantité de substrat adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  dépend de la concentration en solution à l'équilibre, notée  $C_e$  :

$$Q_e = K \cdot Q_{\max} \cdot C_e / (1 + K \cdot C_e)$$

Avec :  $k$  est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption/désorption (L.M-1)

Il vient donc directement l'expression suivante de la vitesse initiale  $V_{LH}$  comme fonction de la concentration  $C$  :

$$V_{LH} = k \cdot K \cdot C / (1 + K \cdot C)$$

L'équation (5) est souvent utilisée au temps  $t=0$ . La linéarité du tracé de  $1/V_0$  en fonction de  $1/C_0$  permet de vérifier l'adéquation des cinétiques de dégradation au modèle de Langmuir Hinshelwood. L'ordonnée à l'origine de la droite donne  $1/k$  et le coefficient directeur de la droite donne  $1/k \cdot K$ .

Il faut remarquer que les hypothèses d'existence du modèle de Langmuir Hinshelwood sont très restrictives [46]. En pratique, il est parfois difficile de toutes les vérifier.

Le modèle L-H reste cependant le modèle cinétique le plus répandu en photocatalyse hétérogène et permet de modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dégradation photocatalytique de nombreux composés.

## II.5 Les colorants traités par la photocatalyse hétérogène

### II.5.1 Généralités sur les colorants

Les colorants font partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire où ils peuvent être naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais (ocre et hématite), jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base des minerais utilisés dans la peinture tel que le bleu d'alexandra et le bleu égyptien. Ensuite, à partir du 17<sup>ème</sup> siècle, le développement des colorants synthétiques organiques a connu une ascension très importante, pour le textile jusqu'aujourd'hui, nous citons quelques colorants et leurs dates de création : mauvéine 1856, maganta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), phénothiazine 1883, phtalocyanines 1928, triazinyl 1954, diketopyrrolopyrrole, (DPP) 197, etc. [47]

### II.5.2 Origine de la couleur

C'est en 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore du grec (chromo : couleur, phores : qui porte. Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. **Le Tableau II. 1** répertorie quelques chromophores. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH<sub>2</sub>) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome.

Les chromophores sont donc des groupes aromatiques (systèmes  $\pi$ ), conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition, [48]

#### Tableau II. 1:Principaux groupes chromophores et auxochromes

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

### II.5.3 Les colorants étudiés

#### II.5.3.1 Le Bleu de méthylène

Le Bleu de méthylène fait partie de la famille des colorants thiazines et sont des composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.

Les thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que dans l'anneau hétérocyclique, l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène [49]. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière [50]. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie [51], et employés comme antihistaminiques, tranquillisants [52], et comme des insecticides, des photo-sensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens [53].

Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et Bleu de méthylène [54].

Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène découvert par CARO en 1876 [55]

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (MB).

C'est un dérivé de phénothiazine [56], et est un colorant cationique [57], il existe sous forme de poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [58] dont le plus courant est le trihydraté [59]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable

[70]. Dans la réaction de réduction, le MB se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène [55].

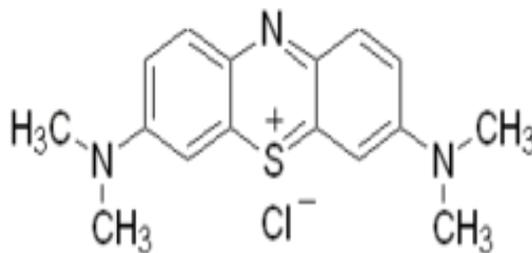


Figure II. 2 : Structure du Bleu de méthylène

### II.5.3.2 Le Cristal violet

Le Cristal violet est l'un des colorants de la famille des triphénylméthanés qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. Ce sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

La figure suivante donne un exemple de colorants triphénylméthanés, le cristal violet

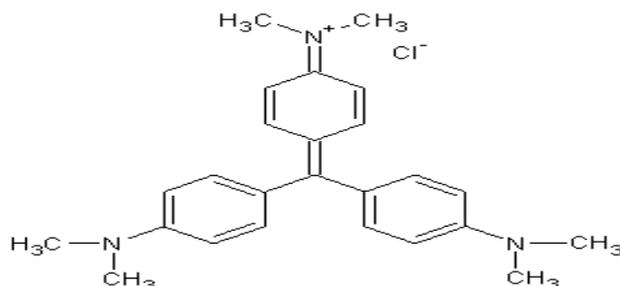


Figure II.3 : Structure de Cristal violet

### II.5.4 Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques [71,72]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [73].

D'autre part, la mortalité humaine due à la toxicité aiguë des colorants est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain lors de l'utilisation de certains colorants. En effet, des chercheurs [74] ont prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a attiré l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie de textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [75,76, 77]

Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane.

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier.

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [78], dont la dose totale administrée ne doit pas

dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, l'hypertension, et même la coloration de la peau si la dose est élevée [79].

Les colorants de la famille thiazine ne sont pas fortement dangereux, mais ils ont effet nocif sur les organismes vivants [80] et les eaux [81]. L'exposition aigue à ce produit causera:

L'irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [81,82] ; et par inhalation : une respiration rapide ou difficile [81] et une augmentation de la fréquence cardiaque [20] ;

Par ingestion : l'irritation de l'appareil gastro-intestinal [27], la nausée, la transpiration prodigue, des confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [81, 83,84].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, ne devraient pas exagérément envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduelles chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

## **II.5.5 Mécanisme réactionnel de photodégradation du Bleu de méthylène et du Cristal violet**

### **II.5.5.1 Modèle de photodégradation du bleu de méthylène par TiO<sub>2</sub>**

Le mécanisme de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par le semi-conducteur TiO<sub>2</sub> dans l'eau sous l'irradiation UV est donné sur la figure [85]:

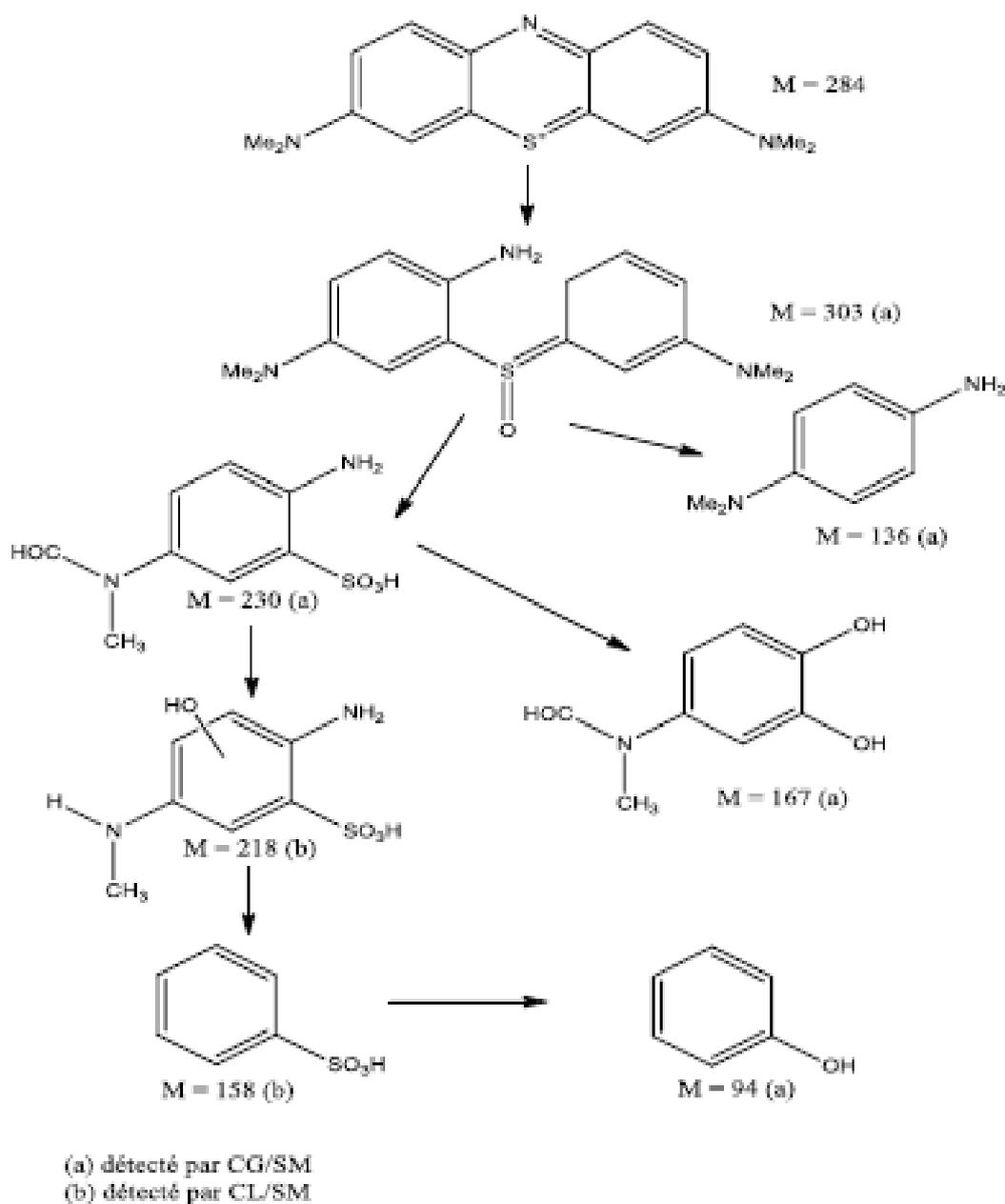
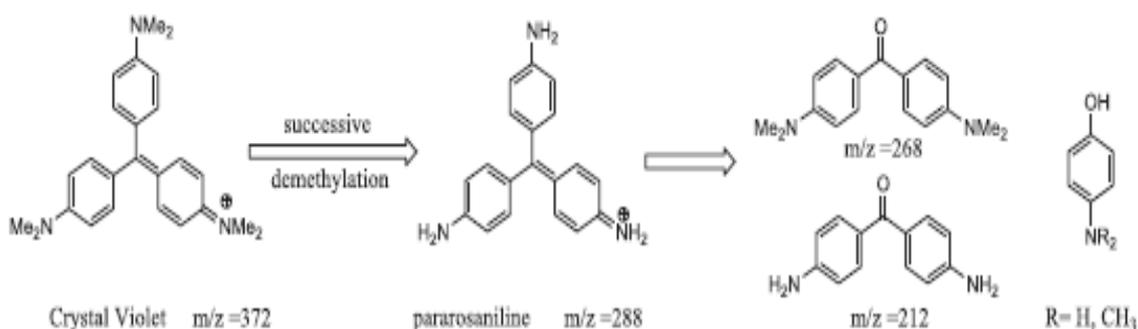


Figure II. 4 : Mécanisme de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau [85]

### II.5.5.2 Modèle de photodégradation du Cristal violet par TiO<sub>2</sub>

Ce mécanisme réactionnel a été proposé par S. Hisaindee et al. en 2013



**Figure II. 5 : Mécanisme de la dégradation photocatalytique du Cristal Violet dans l'eau [86].**

La photodégradation du colorant Cristal Violet (CV) a été évaluée par l'activité photocatalytique du catalyseur Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> [86] selon ces modèles, sur la base des résultats expérimentaux, la voie de photodégradation a été provisoirement proposée. La molécule de colorant dans le système CV-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> a été adsorbée par la fonction diméthylamine chargée positivement. L'abstraction d'un atome d'hydrogène par le radical OH° du groupe diméthylamine méthyle conduit finalement à la N déméthylation.

Le dérivé de colorant mono-déméthylé s'assure également sur la surface des particules Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> et a été impliqué dans d'autres événements similaires pour donner d'autres dérivés de colorants bis-dé-méthylés. Le processus de N-déméthylation s'est poursuivi jusqu'à la formation du colorant complètement déméthylé.

## References bibliographiques

- [1] K. Kabra, R. Chaudhary and R.L. Sawhney, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004), pp. 7683–7696
- [2] m. Formenti, p. Juillet, s. Meriaudeau, s. J. Teichner, Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffin, *chem. tech*, 1(1971) 680
- [3] Fu, w. A. Zeltner, m. A. Anderson, The Gas-Phase Photocatalytic Mineralization of Benzene on Porous Titania-Based6, *appl. Catal. B* :, (2005)209-224 .
- [4] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler and C. Gaysse Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis 63(2000) 363.
- [5]. Benoît-marquié, u. Wilkenhöner, v. Simon, a. M. Braun, e. Oliveros, m. T. Maurette, j VOC photodegradation at the gas-solid interface of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst part I : 1-butanol and 1-butylamineF. *Photochem. Photobiol.* 132(2000)225-232,
- [6]. Marta I. Litter Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems *appl, Catal.* 23, (1999), 89-114
- [7]Jean-Marie Hermman Jean Disdier and PierrePichat, Photocatalytic deposition of silver on powder titania: Consequences for the recovery of silver , 113(2004) 72
- [8] v.goetz, j.p.gombon, sacco, g planterd .photocatalytic reactions engineering for solar water detoxification, 2007
- [9] Anne danion, jean didier, chantal guillard. fethi abdelmalk, nicole raffrezie. caracteization and study of a single-Tio<sub>2</sub>-coated optical fiber reactor.52(2004)213-233.
- [10]Heller, A. Chemistry and applications of photocatalytic oxidation of thin organic films. *Chem. Res.* 28,(1995) 503.
- [11] Guillaume Musseau, la photocatalyse ; une méthode de dépollution des eaux. Mémoire de université de Nantes 1999
- [12]. M. Luisa Marin, Lucas Santos-Juanes, Antonio Arques, Ana M. Amat, and Miguel A. Miranda. Organic Photocatalysts for the Oxidation of Pollutants and Model Compounds. *Chem. Rev.* 2012, 112, 1710–1750.
- [13] Braslavsky, S.E. Glossary of terms used in photochemistry, 3rd edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.* 2007, 79, 29–465.
- [14] B. Ohtani Principle of Photocatalysisand Design of Active Photocatalysts Chapter 5 in *New and Future Developments in Catalysis*. 2013, Pages 121–144.
- [15]- T. Rager,A. Geoffroy, R. Hilfikera , John M. D. Storeyb, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8074–8082.
- [16]- R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa: *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue*. Thieme (2006)
- [17]- G. P. A. Turner: *Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology: Colour*, Chapman and Hall, USA; 3ème Edition (1988)
- [18]- L. Zhang, H. Zhang, Y. Tian, Z. Chen, L. Han: Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto sintering process red mud. *Desalination and Water Treatment* 47 (2012) 31–41.
- [19]- M. Satake,Y. Mido: *Chemistry Of Colour: cationic and related dyes*, Discovery Publishing House, INDIA, 1er Edition (1995)

- [20] R.Singh: Synthetic Dye: heterocyclic dyes, Metal Publications, India, 1st Edition (2002)
- [21] K. Vijaya Raju, G. Bangar Raju: Spectrophotometric Titration of Some Thiazine Dyes With Iron (II) in Buffer Medium in the Presence of Oxalate. *Analyst* 118 (1993) 101-104.
- [22] T. M. Wilson: On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *American Journal of Physiology* 19 (1907) 647-670.
- [23] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 250–256.
- [24] P. F. Gordon et al: *Organic Chemistry in Colour: Classification and Synthesis of Dyes*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1987)
- [25] K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri: Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B* 84 (2001) 57–71.
- [26] Mohd. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- [27] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.
- [28] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science* 1 (2011) 69-72.
- [29] P. Barriot, V. Danel : *Intoxications aiguës en réanimation*; Groupe liaisons S.A. 2<sup>ème</sup> édition (1999)
- [30] boualla n., saad f. H., hadj hassan b., derrick z. Et benziane a. cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. *Sciencelib editions mersenne* : v. 4, n° 120305, issn 2111-4706 (2012)
- [31] h. E. Marr iii, j. M. Stewart: the crystal structure of methylene blue. *Chemical Communications* (1971) 131.
- [32] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 693–697.
- [33] J.J. Lefrère; *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire*. Jhon Libbey Eurotext (2000)
- [34] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1246- 1252.
- [36] L. W. Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari: Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. *Separation Science and Technology*, 48 (2013) 1688-1698.
- [37] M.S.U. Rahman, J.I. Han: biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2012) sous presse.

- [38] Journal Algérien officiel: Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile. Decret exécutif N° 06-141 du 19 avril (2006)
- [39] g.crini; p-m. Badot;n. Morin-crini; g.torri: les principales techniques d'épuration des eaux industrielles pollués, presse universitaire de Franche-Comté, France (2007)
- [40] N. Hamouda, I. Zouari, A. Gannouni, A. Bellagi : Elimination d'un colorant des rejets de l'industrie textile par la technique d'adsorption sur une argile naturelle dans un lit fluidisé. Journal de la Société Chimique de Tunisie, 9 (2007) 29-39.
- [41]O. Gulnaz, A. Kayaa, F. Matyar, B. Arikan: Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge. J. Hazar. Mater. B 108 (2004) 183-188.
- [42] C.N. Satterfield, MIT Press, Cambridge,(1970), 177–179.
- [43] J. P. S. Valente, P. M. Padilha, A. O. Florentino, Chemosphere, Volume 64, Issue 7, (2006), 1128-1133.
- [44] D.F. Ollis, Environmental Science and Technology 19 (1985), 480-484.
- [45] L. Pruden and D. F. Ollis, Journal of Catalysis, Volume 82, Issue 2, (1983), 404-417
- [46] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Catalysis Today, 17 (1993) 7-20.
- [47] M.R.Christie: Colour Chemistry; A Brief Historical Perspective; RSC (2007)
- [48] Capon M., Courilleu V., Valette C. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, (1999), Culture et technique
- [49] M. Satake,Y. Mido: Chemistry Of Colour: cationic and related dyes, Discovery Publishing House, INDIA, 1er Edition (1995)
- [50] R.Singh: Synthetic Dye: heterocyclic dyes, Metal Publications, INDIA, 1st Edition (2002)
- [51] K. Vijaya Raju,G. Bangar Raju: Spectrophotometric Titration of Some Thiazine Dyes With Iron (II) in Buffer Medium in the Presence of Oxalate. ANALYST 118 (1993) 101-104.
- [52] A.Kleemann, J.Engels; pharmaceutical substances, 4th edition (2000)
- [53] S.K. Lee, A. Mills: Luminescence of Leuco-Thiazine Dyes. Journal of Fluorescence 13 (2003) 375-377.
- [54] K. Kottke-Marchant, B. Davis: Laboratory Hematology Practice: processing and normal morphology, wiley-blackwell, UK; 1èr edition (2012)
- [55] T. M. Wilson: On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. American Journal of Physiology 19 (1907) 647-670.
- [56] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. Spectrochimica Acta Part A 64 (2006) 693–697.
- [57] J. Cenens, R. A. Schoonheydt: Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. Clays and Clay Minerals 36 (1988) 214-224.

- [58] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storey, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 8074–8082.
- [59] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa: *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue*. Thieme (2006)
- [70] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 250–256.
- [72] Combes R.D., Haveland-Smith R.B. A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 198, 98, 2, 101-243.
- [71] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, « A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes », *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98 (1982) 101-243.
- [73] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), *Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes*, (2000).
- [74] Desoille h, scherrer j, truhauter r., (1987). *précis de médecine du travail*, 5ème édition masson, p838-845.
- [75] IARC, World Health Organization International Agency for research on cancer, *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. "Some industrial chemicals and dyestuffs"*, Lyon, France, (1982), Vol 29
- [76] brown m.a., devito s.c. predicting azo dye toxicity. *critical review in environ. sc. and techn.*, (1993), 12, 3, 405- 414.
- [77] Tsuda S., Matsusaka N., Madarame H., *et al.* The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds. *Mutation Research*, (2000), 465, 11-26.
- [78] J.J. Lefrère; *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire*. Jhon Libbey Eurotext (2000)
- [79] P. Barriot, V. Danel : *Intoxications aiguës en réanimation*; Groupe liaisons S.A. 2<sup>ème</sup> édition (1999)
- [80] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1246- 1252.
- [81] Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- [82] L. W.Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari: Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. *Separation Science and Technology*, 48 (2013) 1688-1698.
- [83] Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.

[84] M.S.U.Rahman, J.I. Han: biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass Int. J.Environ.Sci.Technol. (2012) sous presse.

[85] W.L.W. Lee, S.T. Huang, J.L. Chang, J.Y. Chen, M.C. Cheng, C.C. Chen, J. Mol. Catal. A Chem. 361–362 (2012) 80.

[86] S. Hisaindee, M.A. Meetani, M.A. Rauf Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanism Trends in Analytical Chemistry 49 (2013) 31–44

## **Chapitre III**

### **Le dioxyde de titane et la diatomite**

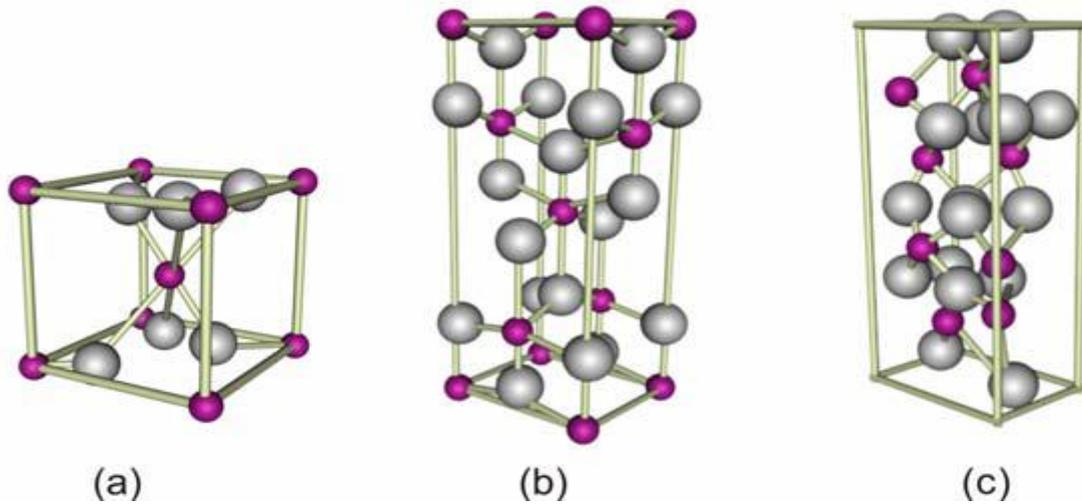
**Chapitre III : Le dioxyde de titane et la diatomite****III.1 Le dioxyde de titane****III.1 .1 Généralités**

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) a un large éventail d'applications. Depuis sa production commerciale au début du 20<sup>ème</sup> siècle, il est utilisé comme pigment dans les peintures, les enduits, les filtres solaires, les onguents et les dentifrices. Le  $\text{TiO}_2$  en tant que pigment tire sa valeur de ses propriétés blanchissantes et de sa capacité opacifiante (communément appelée pouvoir masquant), en raison de son indice de réfraction élevé.

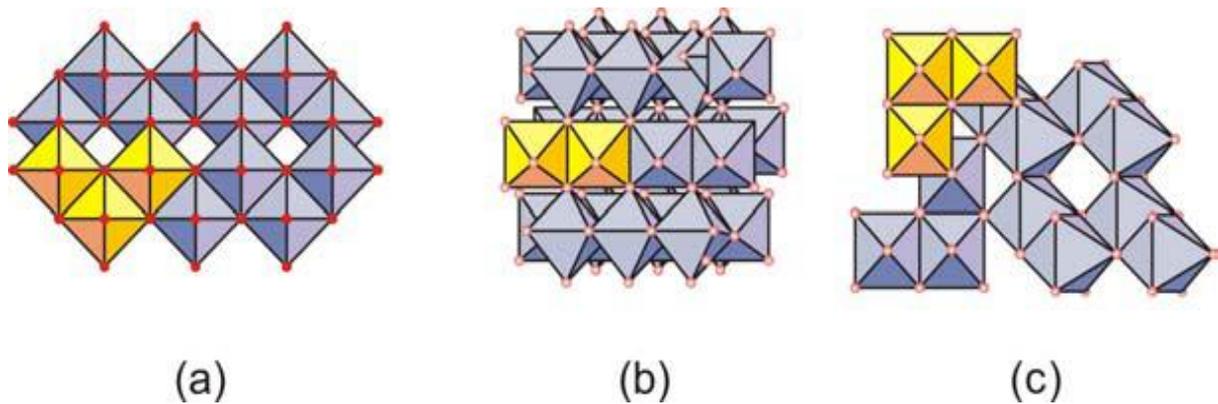
Le dioxyde de titane est obtenu à partir d'une variété de minerais qui contiennent de l'ilménite, du rutile, de l'anatase et du leucoxène, qui sont extraits de gisements situés dans le monde entier. La première production industrielle de  $\text{TiO}_2$  a débuté en 1918 en Norvège, aux États-Unis et en Allemagne.

Les cristaux de dioxyde de titane existent sous trois formes cristallines: Rutile, Anatase et Brookite (voir Figures III. 1 et 2). Seules les formes anatase ont de bonnes propriétés photocatalytiques. Cependant, le rutile est plus stable thermiquement que l'anatase. La plupart des dioxydes de titane, sous forme de rutile ou d'anatase, sont produits à partir de concentrés de minéraux de titane par un procédé au chlorure ou au sulfate [1-2].

Le dioxyde de titane nanostructuré, avec l'avènement de la nanotechnologie a trouvé de nombreuses applications. La nanotechnologie est une technologie de pointe qui a influencé de nombreux domaines de recherche et de développement tels que la biologie, la chimie, la science des matériaux, la médecine et la physique. Avec la création de la nanoscience et nanotechnologie, des matériaux à l'échelle nanométrique comme  $\text{TiO}_2$ -NPS ont reçu une attention significative. La dimension typique de NS- $\text{TiO}_2$  est inférieure à 100 nm, ce qui le rend attractif pour de nombreuses applications dans différents domaines.  $\text{TiO}_2$  -Nps est connu pour avoir de propriétés intéressantes telles que l'abondance et le coût potentiellement faible, comparé à d'autres nanomatériaux. Les matériaux NS- $\text{TiO}_2$  comprennent des nano cristallites et des nanoparticules sphéroïdales ainsi que des nanotubes, des nanofeuillets et des nanofibres allongés [3-4].



**Figure III. 1 : Cellules unitaires de (A) rutile, (B) anatase et (C) brookite. Les sphères grises et rouges représentent respectivement l'oxygène et le titane**



**Figure III .2 : Structure cristalline de (A) anatase, (B) rutile et (C) brookite. (Adapté de Khataee et Kasiri [1])**

### III. 1. 2 Caractéristiques du TiO<sub>2</sub> nanocristallin

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane. C'est le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants et il présente de plus de nombreux avantages : non toxique, stable, peu coûteux. Le tableau III.1 résume les principales caractéristiques des phases TiO<sub>2</sub>.

Tableau III.1 Caractéristiques des phases anatase – rutile

| Anatase   | Rutile   |
|---|--|
| Métastable thermodynamiquement                          | Stable thermodynamiquement   |
| Faible énergie de surface (si nanocristallin)           | Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase                                     |
| Élaboré à basse température                             | Élaboré à haute température  |
| Formation de l'anatase à $T > 130^{\circ}\text{C}$      | Transformation de l'anatase facile à $T > 600^{\circ}\text{C}$ et si anatase nanostructuré |
| Taille des grains très petite par rapport au rutile     | Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase                                    |
| Grande surface spécifique l'anatase                     | Surface spécifique plus faible   |
| Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2 \text{ eV}$   | $E_g = 3,0 \text{ eV}$   |
| Photoconductivité élevée<br>Plus actif en photocatalyse | Photoconductivité faible<br>Moins actif en photocatalyse                                   |

### III.1. 3 Influence de la taille des cristallites

La transition de phase peut être affectée par plusieurs facteurs comme la présence d'impuretés, la taille des grains, ou la méthode de synthèse [5, 6, 7]. Le contrôle de la transition séquentielle entre les phases allotropiques est encore un sujet d'étude. Il est établi que la transition de phase commence aux joints de grains. La taille des grains de chaque côté de l'interface joue donc un rôle important. Kim et al. [8] ont étudié l'influence de la taille des cristallites sur la température de la transition anatase rutile : plus la taille est faible, plus la température de transformation est basse. Gribb et al. [9] ont aussi montré que la vitesse de transformation anatase rutile est d'autant plus grande que la taille des cristaux est faible.

Basée sur la différence d'énergie de surface entre l'anatase et le rutile, la nucléation du rutile peut atteindre une limite (barrière) thermodynamique. A basse température, l'anatase se forme lorsque la taille des particules est inférieure à 14 nm car il n'y a pas de force motrice pour les transformer en rutile.

L'anatase, bien que métastable, peut subsister même lorsque la taille de grain favorable à la formation du rutile est dépassée, car la température est trop basse pour que la transformation de phase se produise (limite cinétique). Au-delà de 600°C, la vitesse de la transformation anatase - rutile est suffisamment grande pour produire des particules constituées entièrement de rutile.

### III.1. 4 Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du photocatalyseur. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le point de charge nulle, Le PCN de TiO<sub>2</sub> est situé autour de 6 - 7 (en unités de pH). Dans le cas de la poudre P25 (DEGUSSA), qui est à l'heure actuelle, la plus utilisée en photocatalyse expérimentale, il se situe autour de 6,5. Des valeurs de pH inférieures ou supérieures au PCN, la surface hydroxylée de l'oxyde est alors chargée:



### III.1. 5 Les différents semi conducteurs utilisés :

Beaucoup de photocatalyseurs ont été testés tels que CdS, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZnS, NO<sub>3</sub> et il apparaît qu'il est impossible de trouver des échantillons plus efficaces que le TiO<sub>2</sub>, leur activité photocatalytique étant moindre [10-23].

Les propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH=1, de quelques semi-conducteurs cités sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : les différents semi conducteurs

| Semi-conducteur          | B.V. (V) | B.C. (V) | Gap (eV) | $\lambda$ (nm) |
|--------------------------|----------|----------|----------|----------------|
| TiO <sub>2</sub> anatase | +3.1     | -0.1     | 3.2      | 387            |
| SnO <sub>2</sub>         | +4.1     | +0.3     | 3.9      | 318            |
| ZnO                      | +3.0     | -0.2     | 3.2      | 387            |
| ZnS                      | +1.4     | -2.3     | 3.7      | 335            |
| WO <sub>3</sub>          | +3.0     | +0.2     | 2.8      | 443            |
| CdS                      | +2.1     | -0.4     | 2.5      | 496            |
| CdSe                     | +1.6     | -0.1     | 1.7      | 729            |
| GaAs                     | +1.0     | -0.4     | 1.4      | 886            |
| GaP                      | +1.3     | -1.0     | 2.3      | 539            |

Parmi la liste des semi-conducteurs cités dans le tableau, le TiO<sub>2</sub> s'est avéré le plus approprié pour la plupart des applications environnementales courantes. Ces dix dernières années, le nombre de travaux sur le TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur a fortement augmenté. En effet, il est biologiquement et chimiquement inerte, résiste à la corrosion chimique et, est très peu cher. D'autre part, le TiO<sub>2</sub> présente un intérêt spécial car il utilise une partie de la lumière solaire, due à une séparation énergétique appropriée entre la B.V. et B.C, ainsi que les formes cristallines du TiO<sub>2</sub> qui ont une bonne activité photocatalytique [13, 23, 24]

L'oxyde de zinc (ZnO), semble tout aussi utilisable que le TiO<sub>2</sub>, mais il ne résiste pas aux solutions acides. D'autres semi-conducteurs absorbent quant à eux une grande partie du spectre de la lumière solaire mais sont dégradés durant leur utilisation au cours des cycles photocatalytiques.

### III.1. 6 Les réactions photo catalytiques du TiO<sub>2</sub>

Le processus photo catalytique hétérogène est une succession complexe de réactions qui peuvent être représentées dans le cas du TiO<sub>2</sub> dans une solution contenant deux couples redox comme suit :

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO<sub>2</sub> par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieur à 400 nm (voir figure III.3).

Un électron de la bande de valence est promu à la bande de conduction avec formation d'un trou positif (h<sup>+</sup>)



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

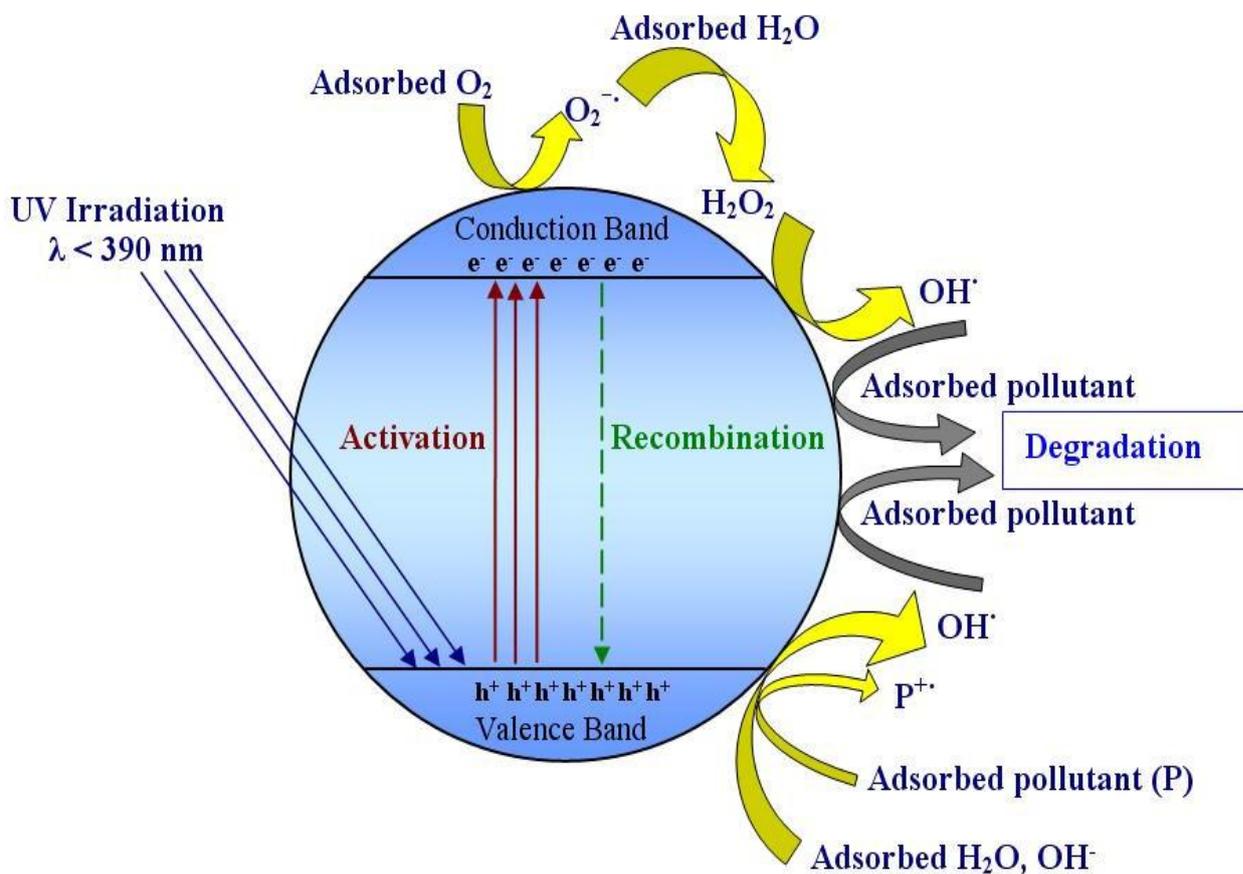
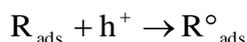
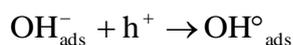
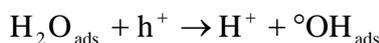
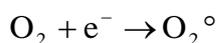


Figure III. 3 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique

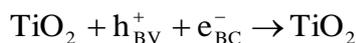
Les trous  $h^+$  réagissent avec les donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions  $\text{OH}^-$  et les produits organiques  $\text{R}$  adsorbés à la surface du semi-conducteur, en formant les radicaux hydroxyles et  $\text{R}^\circ$  :



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxyde:



En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde) :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans la réaction de dégradation photochimique. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%.

De plus, seule une fraction du spectre solaire (5% environ) est effectivement utilisée pour la dégradation. Il existe plusieurs solutions pour pallier à cet inconvénient : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'absorption du rayonnement U.V.) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène,  $\text{Fe}^{3+}$ , ...) [17]

### III.1. 7 Préparation de nanoparticules de $\text{TiO}_2$

Dans le cadre du développement rapide de la nanoscience et de la nanotechnologie, le domaine des matériaux nanostructurés, tels que le  $\text{TiO}_2$  Nps et nano-titanates, nécessite davantage d'études de recherche et de développement académiques et industrielles.

Les méthodes de synthèse sont une condition préalable majeure à satisfaire dans ce domaine en développement rapide [25, 26].

Il existe plusieurs méthodes de production de  $\text{TiO}_2$  Nps et de nano-titanates, parmi lesquelles: la méthode hydrothermale [27, 28]; technique sol-gel [29, 30]; le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [31, 32] et le dépôt physique en phase vapeur (PVD) [33, 34]; la méthode solvothermale [35, 36]. Les approches électrochimiques (par exemple l'anodisation de Ti) [37, 38]; la combustion en solution [39, 40]; la technique de microémulsion [41, 42]; les micelles et micelles inverses [43, 44]; le procédé de condensation flamme-vapeur chimique [45, 46]; les réactions sonochimiques [47] et l'évaporation du plasma [48, 49]. Parmi ces procédés de fabrication, les plus performants sont le sol-gel par voie l'hydrothermale et solvothermale.

L'avantage de ces méthodes repose sur leur capacité à contrôler la morphologie, la taille des particules et la cristallinité des produits [27-30]. Dans les sections suivantes, nous décrivons les méthodes de production de  $\text{TiO}_2$  Nps, nous mettons l'accent en particulier, sur les techniques sol-gel et hydrothermales.

### III.1. 8 Les différents matériaux combinés au TiO<sub>2</sub>

Lorsque le titane est utilisé comme photocatalyseur pour la dégradation de matières organiques dans l'air ou l'eau. En particulier lorsqu'il est utilisé en suspension, il est difficile de le récupérer après le processus photocatalytique.

En outre, les nanoparticules TiO<sub>2</sub>, dispersées dans les environs, peuvent être dangereuses en raison de leur effet inflammatoire et cytotoxique [50].

TiO<sub>2</sub> est généralement mise en place sur les billes de verres SiO<sub>2</sub> [51-53,54], en fibres de verre [55,56, 57-59], quartz [60,61], zéolite [62-64], perlite [57], la pierre ponce [65], l'alumine à base de céramique [66], l'alumine [52], l'acier inoxydable [67, 68], l'aluminium [69], les membranes polymères [70,71], la diatomite [72,73] le charbon actif [74], la silice [75], les tubes de verre [76], acier inoxydable [77], plaque de verre [78], et récemment, les fibres naturelles ont commencé à être utilisées comme support approprié qui ont été convenablement adapté à l'intérieur du photo réacteur [79,80].

En dépit des différentes phases cristallines TiO<sub>2</sub> (anatase, rutile, brookite) la plupart de la littérature sur les catalyseurs porte sur l'utilisation commerciale de P25 ou de photocatalyse anatase, en raison de la petite taille moyenne des particules (< 50 nm).

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'immobilisation du TiO<sub>2</sub> sur la surface de la diatomite par voie sol gel non aqueux, avec un nouveau protocole différent de ceux réalisés par d'autres chercheurs [81, 82, 83 ,84].

## III.2 La Diatomite

### III.2.1 Définition

La diatomite est une roche sédimentaire siliceuse biogénique, constituée entièrement ou essentiellement de squelettes, ou frustules, de diatomées fossilisés. Les diatomées sont des plantes unicellulaires aquatiques, apparentées aux algues brunes, qui se sont développées, principalement depuis le Crétacé terminal, dans des eaux douces, saumâtres et salées.

Les matériaux diatomiques bruts font l'objet de différentes phases de traitement en usine, comprenant le concassage, le séchage et le broyage, la sélection et la calcination (avec ou sans agent fondant).

Les principales propriétés des produits diatomiques (inertie chimique; faible densité apparente; porosité, surface spécifique et capacité d'absorption des liquides élevées, ...) sont liées à leurs caractéristiques fondamentales: composition chimique et structure.

### III.2.2 Classification

On distingue deux grandes catégories de Diatomées selon la géométrie de leur frustules:

#### III.2.2.1 Les Diatomées centrales, à symétrie radiale

Les frustules circulaires portent des stries, depuis un point ou une aréole (qui n'est pas forcément situés au centre de la valve), ou une réticulation (figure III.3).

#### III.2.2.2 Les Diatomées pénales, à symétrie bilatérale

Les frustules allongées présentent des Stries disposées autour d'un plan de symétrie bilatérale. De nombreuses diatomées pénales présentent sur ce plan de symétrie une fente, le raphé, interrompue par un nodule de silice central. Elle permet une communication avec le milieu extérieur et l'excrétion de mucilage. Si cette fente est atrophiée ou peu marquée, on parle de pseudo-raphé. Les pénales sans raphé sont appelées Diatomées arachides ou crypto-raphides (figure I.4).

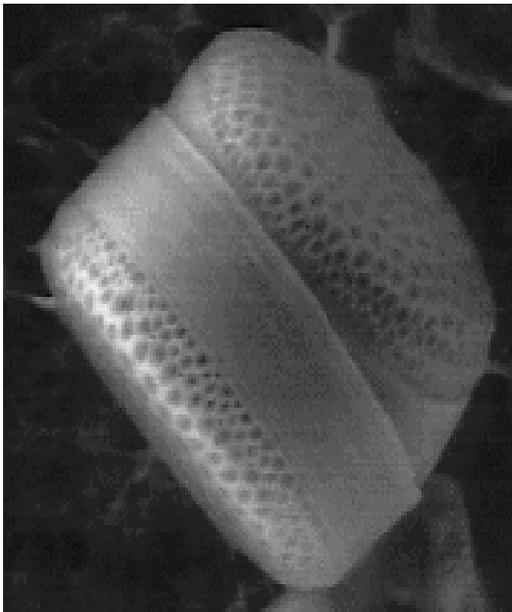


Figure III.4: Diatomée centrale

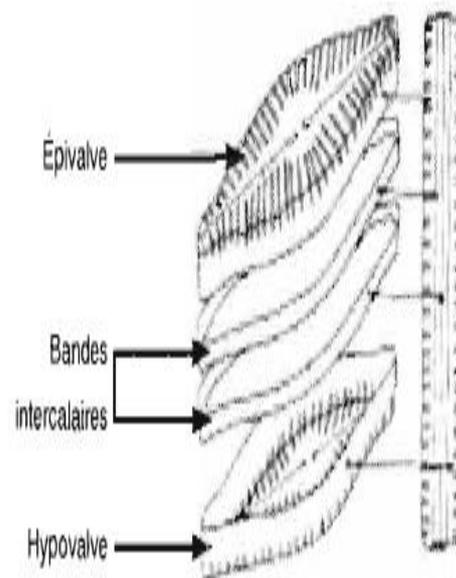


Figure III.5: Diatomée pénales [85]

Lors du traitement thermique, la diatomite donne naissance à des produits composés à 90% de silice.

En fonction de la température de calcination (à partir de 450°C), la formation de silice cristalline, existe sous forme impliquée dans l'apparition de pathologies diverses dont la silicose.

Plusieurs cas de silicose ont été décrits dans les usines lors de préparation des terres à diatomée.

**La silice:** la silice ( $\text{SiO}_2$  ou bioxyde de silicium) se trouve dans la nature sous les formes amorphe (opale), cryptocristalline (calcédoine) et cristalline (quartz, cristobalite et tridymite).

**La silice libre:** elle est dite libre lorsqu'elle n'entre pas en combinaison avec un autre élément chimique. Très fréquemment, la silice est associée à un ou plusieurs oxydes constituant des silicates comme l'amiante, le mica, l'argile, le talc...

**La silice cristalline:** les atomes d'oxygène et de silicium sont ici ordonnés en des systèmes réguliers, à la différence de la silice amorphe. Les différentes variétés de silice cristalline résultant d'un arrangement, d'un réseau cristallin. Le quartz présente un système hexagonal avec un réseau cubique, un réseau orthorhombique de la tridymite: (prisme droit à base losange) comme le montre la figure III.6. Ces deux dernières variétés sont très rares à l'état naturel, elles se forment essentiellement par chauffage du quartz à haute température.

La silice cristalline est une substance chimiquement très peu réactive, très faiblement soluble dans l'eau et les solutions acides.

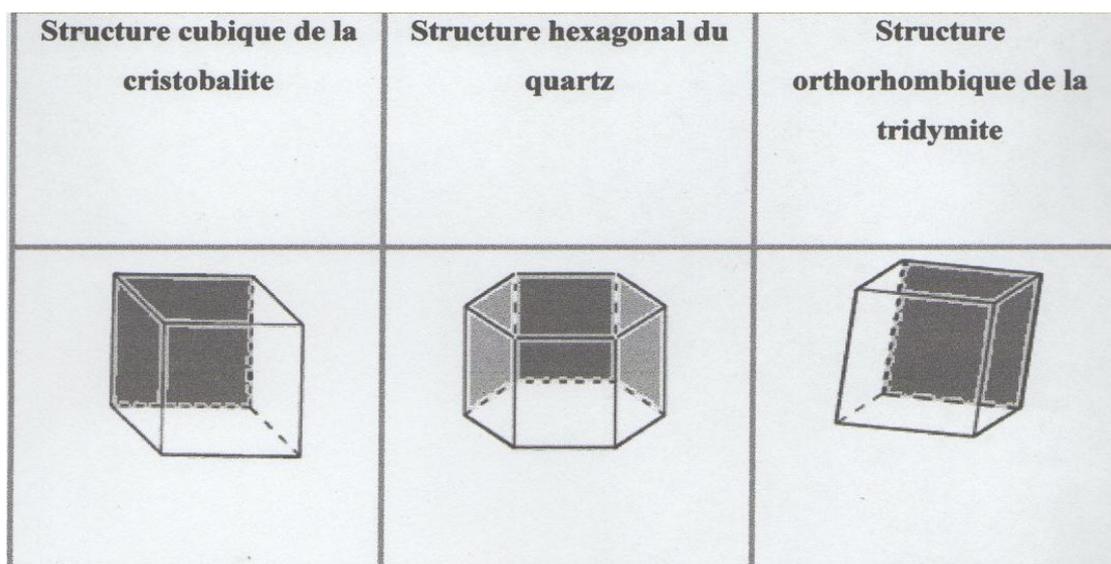


Figure III.6: Structures cristallographiques de la silice cristalline

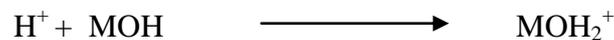
### III.2.3 Structure de la diatomite

La terre de diatomée est composée majoritairement de silice présente soit sous forme de pont siloxane (Si-O-Si) participant à la structure du squelette de la terre de diatomée soit sous forme de groupements silanol Si-OH situés à la surface du matériau.

La surface de la silice qui contient des groupes de silanol se répartissent dans la matrice de la silice comme illustre la figure suivante.

Le groupe de silanol est un groupe très actif, qui peut réagir avec beaucoup de composés organiques polaires et divers groupes fonctionnels.

A faible pH, les hydroxydes extérieurs captent leur proton et la structure devient cationique.



Tandis qu'au pH élevé, les hydroxydes extérieurs perdent leur proton et la surface donc devient anionique

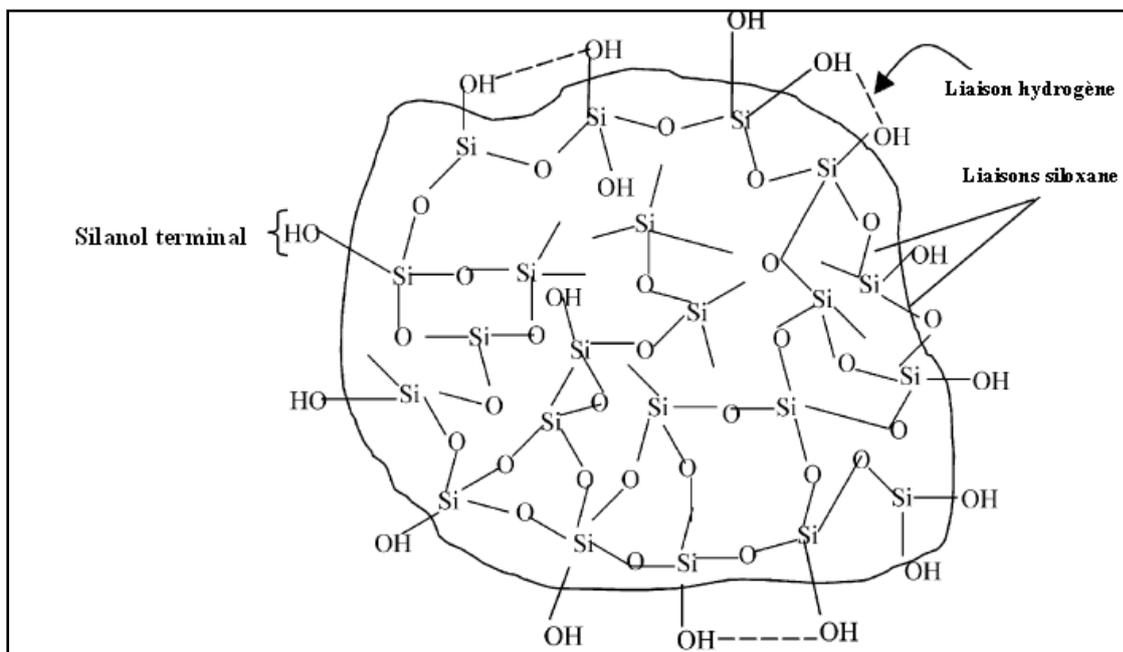


Figure III.7 : Structure de la surface de la diatomite [86]

### III.2.4 Les caractéristiques et les applications de la diatomite

La diatomite appelée aussi kieselguhr est un composé de carapaces siliceuses de fossiles diatomées déposées depuis des milliers de siècles.

Elles ont des structures relativement insolubles et non compressibles avec une porosité élevée, et sont fréquemment utilisées dans l'industrie comme des filtres, des clarificateurs et des agents de renforcement, supports chromatographiques et catalytiques. Toutefois, le produit n'est jamais pur dans sa forme originale et il contient diverses impuretés minérales, généralement liées à son origine. Ces impuretés, selon leur nature et leur concentration, peuvent être des inconvénients dans des applications industrielles. Par conséquent, il est nécessaire de modifier la matière première avant son utilisation.

Les kieselguhrs naturels d'origine algérienne sont pollués par des carbonates de calcium. Si la concentration de  $\text{CaCO}_3$  est supérieure à 10%, le Kieselguhr aura mauvais goût.

### III.2.5 Les caractéristiques chimiques de la diatomite: [87]

Le tableau III.3 présente la composition chimique de la diatomite :

Tableau III.3 : Composition chimique de la diatomite d'après la fiche technique de l'usine ENOF SIG :

|   |  |
|---|--|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>                  | <b>de 65 à 75%</b>                       |
| <b>CaO</b>                              | <b>de 8,3 à 19%</b>                      |
| <b>MgO</b>                              | <b>de 0,3 à 1,6</b>                      |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>      | <b>de 0,5 à 1,7</b>                      |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>                  | <b>de 0,6 à 1,2</b>                      |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>      | <b>de 1,8 à 5</b>                        |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>                   | <b>de 0,4 à 5</b>                        |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>                  | <b>de 0,03 à 0,45</b>                    |
| <b>pH</b>                               | <b>7,9</b>                               |
| <b>Densité</b>                          | <b>de 0,300 à 0,360 g/cm<sup>3</sup></b> |
| <b>Diamètre des pores (Å°)</b>          | <b>de 200 à 2000</b>                     |
| <b>Porosité totale</b>                  | <b>de 72 à 80%</b>                       |
| <b>Conductivité thermique</b>           | <b>de 0,05 à 0,10 W/m°C</b>              |
| <b>Masse volumique (diatomite pure)</b> | <b>de 200 à 350 kg/m<sup>3</sup></b>     |

La diatomite est utilisée dans son état naturel pour remplir les dômes ; pour les fours, pour l'isolation des tuyaux, pour l'isolation des murs, etc.

Cette structure et l'ordre de distribution de la taille des pores diatomite confèrent une faible densité qui varie de 0,300 à 0,360 g/ cm<sup>3</sup> à la diatomite.

La conductivité thermique de la diatomite est de 0,05 -- 0,10 W/ (M/K).

La masse volumique varie de 200 à 350 kg/ m<sup>3</sup> pour les diatomites pures.

Le premier producteur de diatomite dans le monde est les Etats-Unis (environ 40% de toutes les diatomites produites dans le monde).

La principale application de diatomites dans le monde tant que matériaux absorbants, est le filtrage ; l'isolation thermique en briques de diatomées est utilisée dans la métallurgie ferreuse et non ferreuse [88], les industries du pétrole et la chimie. Elle est utilisée pour les matrices l'isolation thermique des bâtiments, dans les équipements industriels (électrolyseur les réservoirs, les fours, les chaudières, les sorbants dans le pétrole, et les industries chimiques).

Les diatomées en poudre sont d'excellents filtres utilisés dans différents secteurs de l'industrie alimentaire.

Ils possèdent une grande porosité et résistance chimique en milieu acide, et permettent la séparation mécanique non seulement des impuretés mais également des particules colloïdales.

À cet égard, les propriétés de filtrage des diatomites sont améliorées par la calcination jusqu'à 1000 ° C. Dans ce processus, des impuretés organiques sont retirées des pores, et les variations du volume accompagnent des transformations polymorphes de l'oxyde de silicium et en outre augmentent la porosité. Les diatomites sont de bons filtres pour purifier les eaux potables et industrielles et peuvent être utilisées avec succès dans l'industrie atomique pour éliminer les substances radioactives à partir de liquides.

Les diatomites et les roches diatomées sont de plus utilisées comme supports de catalyseurs. Elles se caractérisent par une grande surface poreuse et une capacité de rétention du dépôt du catalyseur. Elles sont utilisées conjointement avec le cuivre, le vanadium, le chrome, le nickel et d'autres sels dans l'oxydation [89] du toluène, de l'alcool, et de la réduction des alcanes [90] et ainsi que pour accélérer la polymérisation d'hydrocarbures.

Elles constituent un support excellent pour les produits chimiques utilisés comme désinfectants et insecticides [54]

Dans l'industrie chimique les diatomites servent comme matière première pour l'obtention de verre liquide.

Elles sont employées pour le sulfatage de la vigne, la destruction des insectes dans les verges et les plantations.

Les diatomites sont des additifs minéraux naturels actifs dans le ciment portland, présentent une grande résistance au froid et une grande résistance aux différents types de corrosion. Dans l'industrie de la peinture et dans la laque, les diatomites servent à augmenter la force du film, la viscosité et, la résistance au frottement.

### **III.2.6 Avantages et inconvénients de la diatomite**

L'atout principal réside certainement dans le fait que le filtre à diatomées assure une finesse de filtration sans pareil. Il faut savoir que même les particules de cinq microns ne peuvent pas le traverser : cela corrobore le fait que l'utilisation d'un flocculant est inutile et peut en plus occasionner un colmatage immédiat. Il faut également savoir que le filtre à diatomées prend très peu de place et sa consommation en eau est relativement faible.

Il faut également noter que la finesse de filtration offerte est parfaite pour ceux que les opérations de nettoyage fréquentes ne rebutent pas et qui n'ont pas une eau trop calcaire.

Du côté des inconvénients, le filtre à diatomites limite l'utilisation de certaines catégories de produits de traitement telles que les anti-algues. Par ailleurs, les diatomites doivent être régulièrement remplacées et les diatomées usagées doivent également être évacuées. Pour, le filtre à diatomées est un instrument d'une grande efficacité assure la propreté de la piscine. Il offre la possibilité de mobilier pleinement de tous les instants de baignade dans une eau limpide et débarrassée de toutes les impuretés.

## References Bibliographique

- [1] A.R. Khataee, M.B. Kasiri, "Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 328, 8–26, (2010).
- [2] Kirk–Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Wiley–Interscience publication, Fourth Edition, Volume 19, (1996).
- [3] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1–21, (2000).
- [4] V.M. Prida, E. Manova, V. Vega, M. Hernandez–Velez, P. Aranda, K.R. Pirota, M. Vazquez, E. Ruiz–Hitzky, "Temperature influence on the anodic growth of self–aligned Titanium dioxide nanotube arrays", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 316, 110–113, (2007).
- [5] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 3481.
- [6] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, *J. Am. Ceram. Soc.* 2001, 84, 1591.
- [7] H. Z. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Res.* 2000, 15, 437.
- [8] C.-S. Kim, I.-M. Kwon, B. K. Moon, J. H. Jeong, B.-C. Choi, J. H. Kim, H. Choi, S. S. Yi, D.- H. Yoo, K.-S. Hong, J.-H. Park, H. S. Lee, *Materials Science and Engineering: C* 2007, 27, 1343.
- [9] J. F. B. Amy A. Gribbs, *Am. Mineral.* 1997, 82, 717.
- [10] Bartomiej Szyja & Krzysztof Brodzik, Verlag modeling the adsorption of aromatic compound on the catalyseur TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (2007)
- [11] Raphael Huchon, activités photocatalytique de catalyseurs époses sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteur pilote thèse de doctorat université glaude Bernard, lyon2006
- [12] Yassine bessakhoud, propriétés photocatalytique de tio<sub>2</sub> nanocristallins dopés par des cations (li,na,k) et des hétérojonctions à base des sulfures de l'oxydes métallique/TiO<sub>2</sub>.thèse de doctorat université de Metz 2003
- [13] Vanina Flotron Fenton's reagent as a remediation process in water treatment: application to the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and sewage sludges, these de doctorat (2004).
- [14] dharmarajan rajarathnam, and ravi naidu ,fang han, venkata subba rao, kambala, madapusi srinivason photodégradation of azo dye conge red from aqueous solution by the no<sub>3</sub> –tio<sub>2</sub> Active carbon(ac) photocatalyst under the uv irradiation., (2010)
- [15] fang han, venkala subba raokambala, madapusi srinivasan pharumarajan rajarathnam , ravi naidu, tailored titaniumdioxide photocatalysts of the degradation of organic dyes in waste water treatment A review; .359(2009)25-40

- [16] N. Serpone, P. Maruthamuthu, E. Pelizzetti, H. Hidaka, Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors, *J. Photochem. Photobiol.* 85(1995)247-255
- [17] k.y. song, m.k. park, y.t. kwon, h.w. lee, w.j. chung, w.i. lee, Preparation of transparent particulate  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  films and their photocatalytic properties, *Chem. Mater.* 13(2001)2349
- [18] A.A. Ismail, I.A. Ibrahim, R.M. Mohamed, H. El-Shall, Sol-gel synthesis of titania-silica photocatalyst for cyanide photodegradation, *J. Photochem. Photobiol.* 163(2004)445
- [19] B. Pal, T. Hata, K. Goto and G. Nogami, Photocatalytic degradation of o-cresol sensitized by iron-titania binary photocatalysts, *J. Mol. Catal. A Chem.* 169 (2001), pp. 147-155
- [20] A.A. Ismail, Synthesis and characterization of  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  nanoparticles by sol-gel method, *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 115-121.
- [21] Zeinhom M. El-Bahyb, Adel A. Ismaila,\*, Reda M. Mohameda , Enhancement of Titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue) hazard mater 166(2008)148-43.
- [22] Jian-hui Suna,\*, Yong-kui Wang, Rui-xia Suna, Shu-ying Donga Photodegradation of azo dye Congo Red from aqueous solution by the  $\text{WO}_3\text{-TiO}_2/\text{activated carbon (AC)}$  photocatalyst under the UV irradiation 115(2009)303-308
- [23] Guillaume Musseau Mémoire de la photocatalyse ; une méthode de dépollution des eaux, université de Nantes 1999.
- [24] Anne danion, jean Didier, chantal guillard. fethi abdelmalk, nicole raffrezie caracteization and study of a single- $\text{TiO}_2$ -coated optical fiber reactor .thèse de doctorat ( 2004)
- [25] T. Yates, Jr, T.L. Thompson, "Surface science studies of the photoactivation of  $\text{TiO}_2$  new photochemical processes", *Chemical Reviews*, 106, 4428-4453, (2006).
- [26] K. Ping Loh, S. Chua, X. Wang, "Diamondoids as molecular building blocks for nanotechnology, from diamondoids to nanoscale materials and applications ", edited by G.A. Mansoori, T.F. George, L. Assoufid and G.P. Zhang (Springer, New York), *Topics in Applied Physics* 109, 92-118, (2007).
- [27] K. Mori, K. Maki, S. Kawasaki, S. Yuan, H. Yamashita, "Hydrothermal synthesis of  $\text{TiO}_2$  photocatalysts in the presence of  $\text{NH}_4\text{F}$  and their application for degradation of organic compounds", *Chemical Engineering Science*, 63, 5066- 5070, (2008).
- [28] Z. Li, B. Houa, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, "Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 288, 149-154, (2005).
- [29] L. Kao, T. Hsu, H. Lu, "Sol-gel synthesis and morphological control of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  via urea treatment", *Journal of Colloid and Interface Science*, 316, 160-167, (2007).
- [30] S. Ansari Amin, M. Pazouki, A. Hosseinnia, "Synthesis of  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against *E. coli*", *Powder Technology*, 196, 241-245, (2009).

- [31] X. Zhang, M. Zhou, L. Lei, "Preparation of anatase TiO<sub>2</sub> supported on alumina by different metal organic chemical vapor deposition methods", *Applied Catalysis A: General*, 282, 285–293, (2005).
- [32] D. Byun, Y. Jin, B. Kim, J. Kee Lee, D. Park "Photocatalytic TiO<sub>2</sub> deposition by chemical vapor deposition", *Journal of Hazardous Materials*, 73, 199-206, (2000).
- [33] C. Giolli, F. Borgioli, A. Credi, A. Fabio, A. Fossati, M. Miranda, S. Parmeggiani, G. Rizzi, A. Scrivani, S. Troglio, "Characterization of TiO<sub>2</sub> coatings prepared by a modified electric arc–physical vapour deposition system", *Surface and Coatings Technology*, 202,13–22, (2007).
- [34] S. Chiu, Z. Chen, K. Yang, Y. Hsu, D. Gan, "Photocatalytic activity of doped TiO<sub>2</sub> coatings prepared by sputtering deposition", *Journal of Materials Processing Technology*, 192–193, 60–67, (2007).
- [35] M. Kang, "The superhydrophilicity of Al–TiO<sub>2</sub> nanometer sized material synthesized using a solvothermal method", *Materials Letters*, 59, 3122–3127, (2005).
- [36] R.K. Wahi, Y. Liu, J.C. Falkner, V.L. Colvin, "Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with ultrahigh surface area", *Journal of Colloid and Interface Science*, 302, 530–536, (2006).
- [37] B.R. Sankapal, S.D. Sartale, M.C. Lux–Steiner, A. Ennaoui, "Chemical and electrochemical synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub> anatase for large–area photon conversion", *Comptes Rendus Chimie*, 9, 702–707, (2006).
- [38] N.R. Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, G. Yogeewaran, A. Watcharenwong, R.S. de Zoysa, N.A. Basit, K. Rajeshwar, "Nanoporous TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> films by anodization of titanium and tungsten substrates: influence of process variables on morphology and photoelectrochemical response", *Journal of Physical Chemistry B*, 110(50), 25347–25355, (2006).
- [39] K. Nagaveni, G. Sivalingam, M.S. Hegde, G. Madras, "Photocatalytic degradation of organic compounds over combustion–synthesized nano–TiO<sub>2</sub>", *Environmental Science and Technology*, 38(5), 1600–1604, (2004).
- [40] G. Sivalingam, G. Madras, "Photocatalytic degradation of poly(bisphenol–A– carbonate) in solution over combustion–synthesized TiO<sub>2</sub>: mechanism and kinetics", *Applied Catalysis A: General*, 269, 81–90, (2004).
- [41] T. Mishra, "Anion supported TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> nanomaterial synthesized by reverse microemulsion technique as an efficient catalyst for solvent free nitration of halobenzene", *Catalysis Communications*, 9, 21–26, (2008).
- [42] M. Lee, G. Lee, C. Ju, S. Hong, "Preparations of nanosized TiO<sub>2</sub> in reverse microemulsion and their photocatalytic activity", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 88, 389–401, (2005).
- [43] S. Priyanto, G.A. Mansoori, A. Suwono, "Measurement of property relationships of nano–structure micelles and coacervates of asphaltene in a pure solvent", *Chemical Engineering Science*, 56, 6933–6939, (2001).
- [44] X. Sui, Y. Chu, S. Xing, M. Yu, C. Liu, "Self–organization of spherical PANI/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in reverse micelles", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 251, 103–107, (2004).

- [45] B.K. Kim, G.G. Lee, H.M. Park, N.J. Kim, "Characteristics of nanostructured TiO<sub>2</sub> powders synthesized by combustion flame-chemical vapor condensation process", *Nanostructured Materials*, 12, 637-640, (1999).
- [46] N.G. Glumac, Y.J. Chen, G. Skandan, B. Kear, "Scalable high-rate production of non-agglomerated nanopowders in low pressure flames", *Materials Letters*, 34, 148-153, (1998).
- [47] W. Guo, Z. Lin, X. Wang, G. Song, "Sonochemical synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> by hydrolysis of titanium alkoxides", *Microelectronic Engineering*, 66, 95-101, (2003).
- [48] T. Miyata, S. Tsukada, T. Minami, "Preparation of anatase TiO<sub>2</sub> thin films by vacuum arc plasma evaporation", *Thin Solid Films*, 496, 136-140, (2006).
- [49] H. Huang, X. Yao, "Preparation of rutile TiO<sub>2</sub> thin films by mist plasma evaporation", *Journal of Crystal Growth*, 268, 564-567, (2004).
- [50] Suraj Kumar Tripathy, Trilochan Sahoo, Mamata Mohapatra, Shashi Anand and Yeon-Tae Yu, Polyol-assisted synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in a semi-aqueous solvent physics and chemistry of solide 70(147-152)
- [51] M. Tashibi, C.R. Ngah, N. Aziz, A. Mansor, A.Z. Abdullah, L.K. Teong and A.R. Mohamed, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 9006-9014. (2007)
- [52] R. Castillo, B. Koch, P. Ruiz, B. Delmon, Influence of preparation methods on the texture and structure of titania supported on silica, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 903-906.
- [53] Karches, M. Morstein, P.R.v. Rohr, R.L. Pozzo, J.L. Giombi, M.A. Baltana's, Catal Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination *Catalysis Today*, 72(2002)267-279M. Today 72 (2002) 267.
- [54] j. Fernandez, j. Kiwi, j. Baeza, j. Freer, c. Lizama, h.d. Mansilla, Orange photocatalysis on immobilized tio<sub>2</sub>: effect of the ph and h<sub>2</sub>o<sub>2</sub> appl. Catal. B 48(2004) 205-211.
- [55] J.M. Lee, M.S. Kim and B.W. Kim, Photodegradation of bisphenol-A with TiO<sub>2</sub> immobilized on the glass tubes including the UV light lamps, *Water Res.* 38 (2004), pp. 3605-3613.
- [56] M.d. Nikolaki, d. Malamis, s.g. Pouloupoulos and c.j. Philippopoulos' photocatalytic degradation of 1,3-dichloro-2-propanol aqueous solutions by using an immobilized tio<sub>2</sub> photoreactor *chemical engineering*, 137 (2006); 1189-1196
- [57] N.hosseini, s.m.borghei, m.vossoughi, n.taghavinia.iran 2006 Immobilisation of tio<sub>2</sub> on perlite granules for photocatalytic dégradation of phénol appl cata envir 74(2007)52-63.
- [58] Horikoshi, n. Watanabe, h. Onishi, h. Hikada, n. Serpone, Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized fiberglass cloth s. appl. Catal. B 37 (2002) 117-129.
- [59] L. Reijnders. hazard reduction for the application of titania nanoparticles in environmental technology, *hazardous maerials* 152(2008)440-445
- [60] Martyanov I.N., Klabunde K.J. 2004. Comparative study of TiO<sub>2</sub> particles in powder form and as a thin nanostructured film on quartz. *Journal of Catalysis*, 225(2004)408-416

- [61] ;Maria g. Antoniou-usha nambiar-and dionysios d. Dionysiou , Investigation of the photocatalytic degradation pathway of the urine metabolite,creatinine: the effect of pH environmental engineering 43( 2009)193.
- [62] Muhammad shariq vohra and keiichi tanaka photocatalytic degradation of aqueous pollutants using silica-modified tio<sub>2</sub> ,37(2003)3992-3996
- [63] Li f, sun s, jiang y, xia m, sun m, xue b, photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of tio<sub>2</sub> supported by natural porous mineral.152(2008):1037-44.
- [64] M.W. Anderson, S.M. Holmes, N. Hanif, C.S. Cundy, Angew. Hierarchical pore structures through diatom zeolitization Chem. 39 (2000) 2707-2710
- [65] S.k. Kansal , m. Singh-and d studies on tio<sub>2</sub>/zno photocatalysed degradation of lignin 153(2007) 412-417.
- [66] Tai-hua xie and jun lin , origin of photocatalytic deactivation of tio<sub>2</sub> film coated on ceramic substrate j.Phys. Chem. 111 (2007), pp 9968–9974
- [67] j. Shang, w. Li, y. Zhu, Structure and photocatalytic characteristics of TiO<sub>2</sub> film photocatalyst coated on stainless steel Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 202(2003) 187-195.
- [68] n. Kieda, t. Tokuhisa, j. Ceram, Immobilization of TiO<sub>2</sub> particles photocatalyst on acier inoxydable substrate depose electrolytiquement Pd and Cu, 114 (2006), pp. 42–45
- [69] h. Chen, s.w. Lee, t.h. Kim, b.y. Hur photocatalytic decomposition of benzene with projection plasma ,j. Eur. Ceram. Soc. 26 (2006) 2231–2239.
- [70] Bellobono, r. Barni, f. Gianturco, modelling and simulation of dense polymeric catalytic membrane reactors, j. Membr. 102(1995)139.
- [71] Bellobono, I.R. , Ascari, F. , Lagrasta, C. , Pinacci, P.L. , Tozzi, P.M. , Di Carlo, M.S. , Simoncelli, C. Kinetic modelling of photomineralization of phenol, as model molecule of aromatic micropollutants, and validation of a photochemical reactor based on photocatalytic membranes immobilizing titanium dioxide and promoting photocatalysts Environ. Bull. 12 (2003) 1536–1544.
- [72] yuxin jia; wei han; guoxing xiong ; weishen yang, layer-by-layer assembly of tio<sub>2</sub> colloids onto diatomite to build hierarchical porous materials ; 323,(2008) . 326-331
- [73] Enéderson Rossetto b, Diego I. Petkowicz b, João H.Z. dos Santos b, Sibeles B.C. Pergher a, Fábio G. Penha Bentonites impregnated with TiO<sub>2</sub> for photodegradation of methylene blue 48(2010)602-606
- [74] Ao, C.H., Lee, S.C., Yu, J.C, b. Photocatalyst TiO<sub>2</sub> supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO<sub>2</sub>. Journal of Photochem. Photobiol. A 156 (2003) 171
- [75] A.H.C. Chan, J.F. Porter, J.P. Barford, C.K. Chan, J. Mater. Res. 17 (2002) 1758.
- [76] . Lee, M-Sun. Kim, B.-W. Kim Removal of paraquat dissolved in a photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized on the glass-tubes of UV lamps Original Research Article J Chui, Wat. Res. 36 (2002) 1776
- [77] J. Shang, W. Li, Y. Zhu, J. Mol. Catal. A 202 (2003) 187

- [78] K. Erdem, C. Meral, M. Tokyay, T.Y. Erdog˘an Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements, *Cem. Concr. Compos.* 29 (2007) 13.
- [79] Liuxue, w. Xiulian, l. Peng, s. Zhixing, surf multifunctional PES fabrics modified with colloidal and tio<sub>2</sub> nanoparticles Z.. *Coat. Technol.* 201, 7607–7614. (2007)
- [80] B. Tryba, immobilization of TIO<sub>2</sub> and Fe-C-TIO<sub>2</sub> photo catalysts on the cotton material for application in a flow photocatalytic reactor for decomposition of phenol in water. *j. Hazard. Mater.* 151 (2008) 623–627.
- [81] Qing Sun ,Hui Li, Baojun Niu, Xiaolong Hu, Shuilin Zhen, Nano-TiO<sub>2</sub> immobilized on diatomite: characterization and photocatalytic reactivity for Cu<sup>2+</sup> removal from aqueous solution , *procedia Engineering* 102(2015)1935-1943 DOI 10.1016/j.proeng.2005.01.334
- [82] Bin Wang, Fernanda Condi de Godoi, Zhiming Sun, Qingcong Zeng, Shuilin Zheng, Ray L. Frost. Synthesis, characterization and activity of of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles *journal of colloid and interface science* 438(2015)204-211
- [83] Sanosh Kunjalukkal Padmanabhan, Sudipto Pal, EhsanUI Haq, Antonio Licciulli, Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> – diatomite composite catalyst: Effect of crystallization on the photocatalytic degradation of rhodamine B applied catalysis A : 485(2014)157-162 DOI:10.1016/j.apcata.2014.08.002
- [84] Zhang Y, Li J, Niu F, Sun J, Dou Y, Liu Y, Su Y, Zhou B, Xu Q, Yang Y. Comparison of a novel TiO<sub>2</sub>/diatomite composite and pure TiO<sub>2</sub> for the purification of phosvitin phosphopeptides. *J Environ Sci (China)*. 2009 ;21(4) :527-33..
- [85] RUMEAU. A, M. COSTE Initiation à la systématique des Diatomées d'eau douce. *Bull. Fr. Piscic.* 309: 69 (1988)
- [86] Hui Hua Peng, Jie Chen, De Yi Jiang , Min Li , Li Feng, Dusan Losic , Fan Dong , Yu Xin Zhang Synergistic effect of manganese dioxide and diatomite for fast decolorization and high removal capacity of methyl orange 484 (2016) 1–9 *Journal of Colloid and Interface Science*.
- [87] fiche technique kieselguhr ou terre diatomée de l'unité de SIG octobre 2008.
- [88] P.J. Lopez, J. Descles, A.E. Allen, C. Bowler, *Curr Prospects in diatom research biotech.* 16 (2005)
- [89] Cheng-Shen Yao, and Hung-Shan Weng, Liquid—phase oxidation of cyclohexanone to dibasic acids over supported cerium catalysts (1992) 2745–2750
- [90] K. Ogura, M. Kawano, D. Adachi, Dark catalytic reduction of CO<sub>2</sub> over photo- pretreated NiO/kieselguhr catalyst *J. Mol. Catal.* 72 (1992) 173–179.

## **Chapitre IV**

# **Matériaux Et Méthodes de Caractérisation**

## Chapitre IV : Matériaux et méthodes de caractérisation

### IV.1 Introduction

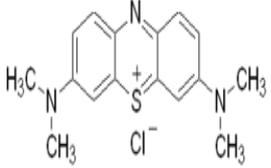
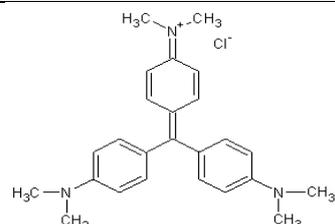
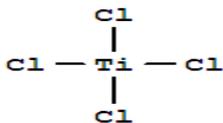
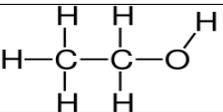
L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité d'élimination de quelques polluants organiques par photodégradation sur des composites à base de dioxyde de titane supporté sur la surface de la diatomite Algérienne.

Dans ce chapitre, les techniques d'analyse et les protocoles expérimentaux utilisés sont illustrés. Nous présenterons les techniques de caractérisation des matériaux préparés, et décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de synthèse d'un composite par la méthode de suspension en utilisant la diatomite lavée par l'eau distillée comme support de titane et un autre protocole concernant la synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane et les composites à base de la diatomite brute et traitée par l'acide sulfurique par voie sol-gel non hydrolytique, selon le processus solvothermal.

### IV.2 Polluants étudiés

Quelques caractéristiques des polluants étudiés sont rassemblées dans le tableau IV.1

Tableau IV.1 : Polluants et produits chimiques utilisés

| Produits chimique/<br>Polluant organique          | FORMULE et structure<br>chimique  | Masse moléculaire<br>M (g/mol) |
|---|---|--------------------------------|
| Bleu de<br>Méthylène<br>$C_{16}H_{18}N_3S^+ Cl^-$ |  | 319,5                          |
| Cristal violet<br>$C_{25}H_{30}N_3Cl$             |  | 407,979                        |
| Tétra chlorure de<br>titane( $TiCl_4$ )<br>98, 5% |  | 189,679                        |
| Ethanol absolu $C_2H_5OH$<br>99,8%                |  | 46,0684                        |

## IV.3 Traitement des échantillons

### IV.3.1 préparation des solutions

#### IV.3.1.1 Préparation du Bleu de méthylène (BM)

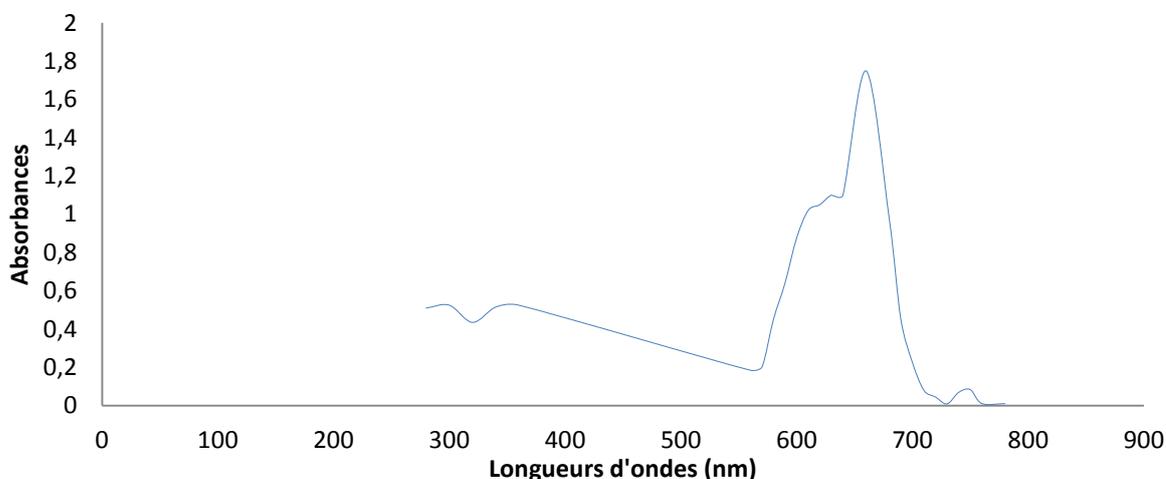
Les manipulations de la photodégradation ont été menées dans un bêcher de 250 ml à température ambiante [20:25°C].

La solution aqueuse de bleu de méthylène est préparée à partir d'une solution mère de 1g/l, une concentration de 10 mg/l a été choisie pour la photodégradation du bleu de méthylène.

##### IV.3.1.1.1 Détermination de la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ )

Un balayage sur un intervalle allant de 280 à 780 nm a été réalisé pour une solution de BM à une concentration de 10 mg/l à un pH de 6,5.

La figure IV.1 représente le spectre d'absorption du BM obtenu par balayage dans le domaine 400-800 nm



**Figure IV.1 : Spectre d'absorption du Bleu de méthylène en solution aqueuse [10 mg/l]**

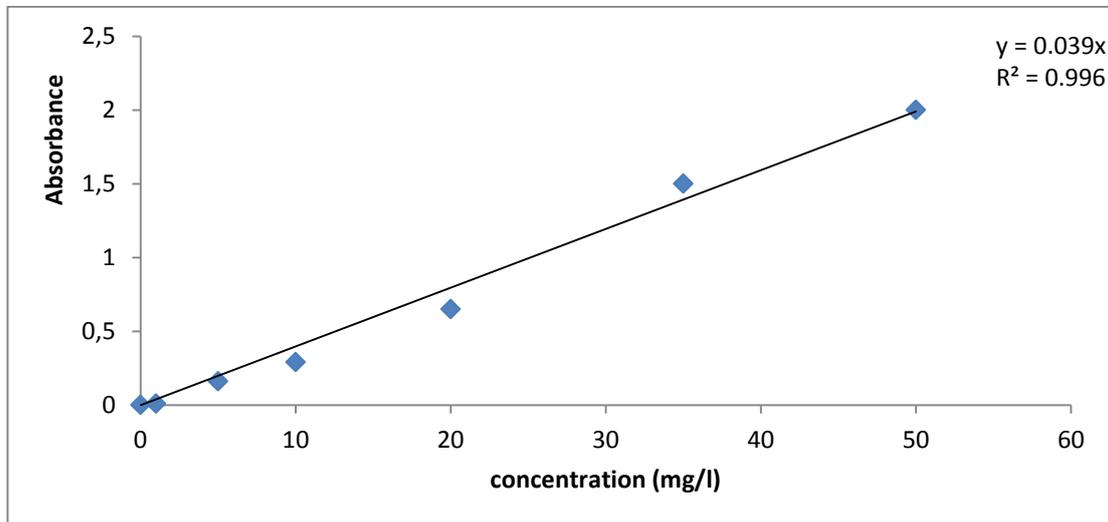
D'après le spectre d'absorption, la longueur d'onde d'absorption maximale du bleu de méthylène est de **660 nm**.

##### IV.3.1.1.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les solutions allant de 1 jusqu'à 50 mg/l ont été suivies par la mesure de l'absorbance à 660 nm pour le bleu de méthylène.

Le graphe de l'absorbance en fonction de la concentration est présenté sur la figure suivante :

La figure IV.2 représente la courbe d'étalonnage de l'appareil pour le BM



**Figure IV. 2: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène**

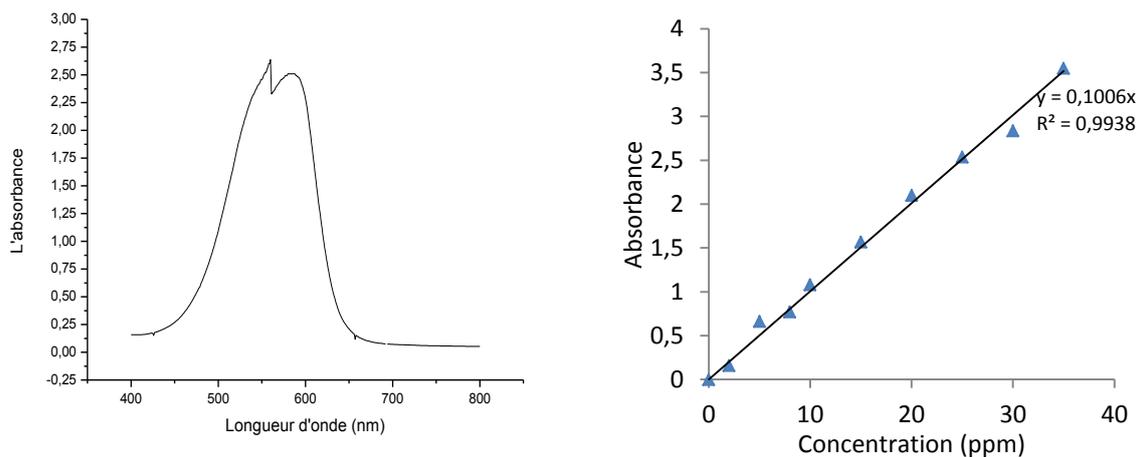
La relation entre les concentrations et les absorbances suit une linéarité avec un coefficient de détermination  $R^2=0.996$

A partir de la relation :  $A=\xi(\lambda).l. C$  de Beer Lambert. Avec le C.E.M = **0.039 l.μ mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>**.

### IV.3.1.2 Préparation du Cristal violet

#### IV.3.1.2.1 Détermination de la longueur d'onde maximale et établissement de la courbe d'étalonnage :

A l'instar du BM, la courbe d'étalonnage du C V à été obtenue après détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale et montrée par la figure IV.3



**Figure IV .3 : Spectre d'absorption et la courbe d'étalonnage du cristal violet à 584 nm**

On y retrouve habituellement une ou deux bandes d'absorption maximale, et en règle générale, l'ajustement est linéaire avec une équation  $A=0,100C$  ( $r^2= 0,993$ ) ; la longueur d'onde d'absorption maximale pour faire le dosage du composé est égale à 584 nm.

## IV.4 Matériaux utilisés

### IV.4.1 Le dioxyde de titane ( $TiO_2$ )

Le  $TiO_2$  (Degussa P25) commercial est le photocatalyseur le plus couramment employé et est souvent utilisé comme référence.

Ses caractéristiques sont les suivantes :

Structure cristalline : 80% anatase+ 20% rutilé.

Surface spécifique 50  $m^2/g$  ;

Caractéristiques photo physique : largeur de bande interdite ( $E_g= 3.2$  eV Soit  $\lambda \leq 390$  nm).

### IV.4.2 La diatomite

#### IV.4.2.1 Composition chimique de diatomite

La diatomite est constituée par 65% à 90 % de silice hydratée. Cette particularité est due aux carapaces de ces algues que sont essentiellement siliceuses.

En plus, la diatomite est composée de quantités variables de carbonate de calcium, d'oxyde de fer, d'aluminium d'eau et de matières organiques avant utilisation industrielle, une légère calcination fait disparaître les matières organiques.

## IV.5 Synthèse d'un matériau mixte (TiO<sub>2</sub>-diatomite) (en suspension)

### IV.5.1 introduction

Dans ce contexte, diverses techniques ont été développées pour l'immobilisation de TiO<sub>2</sub> sur un substrat solide. Ceux-ci comprenaient une suspension de revêtement par immersion [1, 2], un revêtement par pulvérisation et un sol-gel. De plus, différents types de substrats ont été testés tels que les billes de verre [3], les tubes de verre [4], les fibres de verre [5], le quartz [6], l'acier inoxydable [7], l'aluminium [8], le charbon actif [8], silice [10] et plaques de verre [11].

Il convient de noter que l'approvisionnement en eau douce est actuellement sous pression en raison de la croissance rapide de la population et que, par conséquent, la réutilisation des effluents d'eaux usées augmente rapidement et devient une nécessité pour les services d'eau. En outre, des efforts considérables ont été consacrés au développement d'une méthode de purification appropriée capable de détruire les contaminants organiques biologiquement récalcitrants et des études approfondies ont été menées sur les réactifs et les conditions de traitement tels que les bases inorganiques et les attaques acides [12,13] et traitement thermique [14].

Certain polluants sont introduits en continu dans l'environnement aqueux bien qu'ils soient bien connus pour leur récalcitrance biologique et leur toxicité aiguë. Comprendre l'impact des différents paramètres du procédé qui régissent leur efficacité de dégradation photocatalytique est d'une importance primordiale pour le traitement des eaux usées.

De plus, le développement d'un procédé efficace de purification photocatalytique de l'eau pour des applications à grande échelle est un défi de recherche récent. Dans ce travail, un effort a été fait pour fournir une technique d'utilisation des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> plus efficacement et à moindre coût.

Le dioxyde de titane (Degussa P25) a été immobilisé sur des poudres de diatomite en tant que nouveau photocatalyseur dans la dégradation du bleu de méthylène, l'activité photocatalytique du composite préparé a été comparée aux fibres d'acier et de verre revêtues de TiO<sub>2</sub>.

La diatomite a été choisie comme support de TiO<sub>2</sub> se référant aux avantages apportés tels que la grande porosité, la faible densité, la composition naturelle riche, le manque de toxicité et le faible coût [15,16].

Le matériau minéral, également appelé Kieselghur, est composé de coquilles de diatomées, fossiles siliceuses déposées depuis des milliers de siècles et qui ont une structure non compressible [17] et relativement insoluble.

Cependant, ce matériau minéral n'est à l'origine pas pur et contient diverses impuretés minérales [18], généralement liées à son origine. Pour cette raison, il était nécessaire de modifier cette matière première avant utilisation.

Une méthode simple et efficace a été utilisée dans cette étude pour l'immobilisation de  $\text{TiO}_2$  nanoparticule en suspension, sur la surface de la diatomite lavée par l'eau distillée.

Une technique peu coûteuse a été appliquée pour préparer le support de  $\text{TiO}_2$  sur les poudres de diatomite pour les utiliser comme des photocatalyseurs en suspension et l'ajout des agents de dispersion et pour avoir l'uniformité des composites.

## **IV.5.2 Traitement de la diatomite brute**

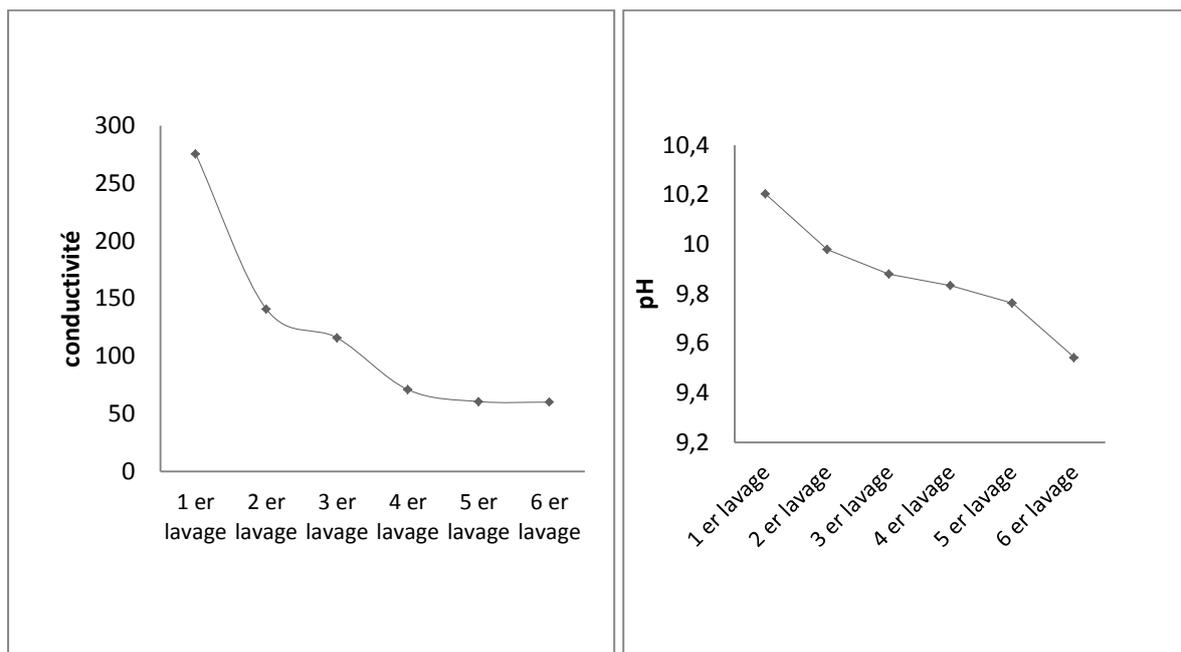
### **IV.5.2.1 Lavage de la diatomite**

La diatomite de SIG est le support avec recouvert par le  $\text{TiO}_2$ , c'est un matériau alumineux silicaté, inerte chimiquement avec une grande porosité qui atteint les 72%, ce qui lui permet d'être un bon support adsorbant.

Dans un Erlen de 4000 mL, 300g de diatomite brute et 3000 mL de l'eau distillée y sont introduits, le mélange est agité pendant 10 min puis laissé décanter jusqu'à l'obtention de deux phases : l'une claire et l'autre, décantée (la diatomite) à 25 °C.

Le pH, la conductivité de la phase claire, sont relevés en répétant le lavage plusieurs fois jusqu'à la stabilité de la conductivité.

On sèche la diatomite à 100°C dans l'étuve pour faire évaporer toute l'eau présente dans la diatomite.



**Figure. IV.4 : variation de la conductivité électrique et le pH au cours du lavage de la diatomite.**

La figure IV.4 représente la variation de la conductivité électrique au cours du lavage de la diatomite par l'eau distillée.

La valeur de la conductivité électrique décroît après chaque lavage jusqu'à stabilité après le 5<sup>ème</sup> lavage. Donc les sels minéraux composant la diatomite sont dissociés dans l'eau et leur effet conducteur diminue au fur et à mesure du lavage.

Le pH diminue également au cours du lavage. Ce décroissement s'explique par l'absence des sels minéraux qui sont dilués et rejetés après chaque lavage.

### IV.5.3 Protocole expérimental

Les particules de dioxyde de titane, supportées sur la diatomite doivent être préparées comme suit :

Dans la première étape 0,5 g de poudre de dioxyde de titane (Degussa P-25) qui contient 80% d'anatase et 20% de rutile, sont ajoutés à 18 ml éthanol pour que la poudre de titane soit correctement dispersée. Aussitôt que la poudre de  $TiO_2$  est ajoutée, on peut voir que la poudre est dispersée facilement par l'éthanol, formant un nuage produisant une boue.

Dans la deuxième étape, 1,5 ml d'acide nitrique à un pH de 3,5 sont ajoutés à la boue pour fournir une acidité appropriée. Une fois l'acide ajouté, la boue devient plus uniforme et son aspect nuageux commence à disparaître.

Cette technique, avec les mêmes produits chimiques a été utilisée auparavant et est appliquée comme une méthode standard de réactivité photocatalytique par beaucoup de chercheurs.

La boue est maintenant prête à l'utilisation pour le processus de revêtement.

On ajoute 2,5 g puis 5 g de poudre sont rajoutés à la boue. Comme les poudres de diatomite sont fortement poreuses, elles peuvent naturellement agir comme un bon adsorbant et adsorbent la boue autant que possible.

Le temps de contact suggéré pour l'adsorption de dioxyde de titane supporté sur la diatomite est de 30 minutes et pour cela on recommande de mélanger des granules de diatomite dans la boue pendant cette période de temps.

Dans l'étape finale du processus de revêtement. Le dioxyde de titane supporté sur la diatomite est filtré puis calciné à 450 °c pendant 30 minutes.

La calcination va permettre aux nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  d'adhère plus fortement aux parois des pores de la poudre des particules de diatomite.

Quand le processus de revêtement est achevé, elles sont de nouveau lavées par l'eau distillée pendant quelques minutes pour éliminer le  $\text{TiO}_2$  qui n'est pas attaché correctement aux poudres de diatomite.

Le réacteur utilisé pour ces manipulations est illustré sur la figure IV.5.

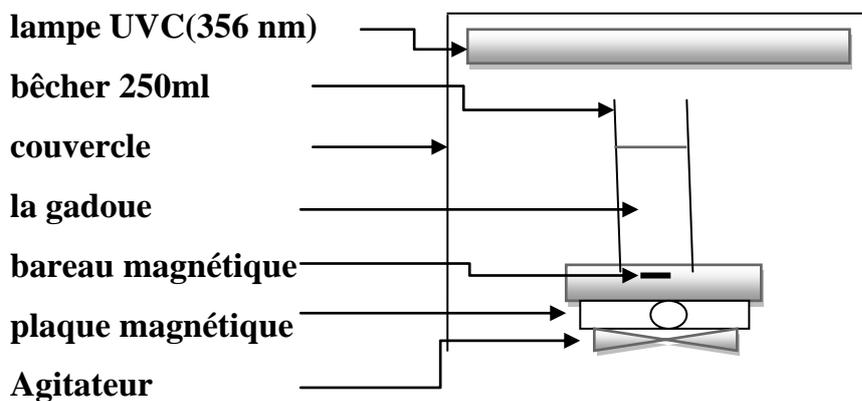


Figure. IV.5 Réacteur pilote de laboratoire

### IV.5.4 Test de photodégradation

Toutes les manipulations d'adsorption ou de photodégradation du Bleu de méthylène ont été menées dans un bêcher de 250 ml sous agitation à la température ambiante [20-25 °C].

250 ml de solution bleu de méthylène avec une concentration de 10 mg/l sont introduits dans un bêcher de 250mL, ensuite y sont introduits également les matériaux préparés : (0,5 g  $\text{TiO}_2$  + 2,5 g diatomite) M2 et (0,5 g  $\text{TiO}_2$  + 5 g diatomite) M3.

Les mélanges sont placés dans l'obscurité sous UV à 365 nm pendant 150 minutes.

Des prélèvements de 20 mL sont effectués toutes les 15 minutes pour la mesure du pH, de la conductivité, après que l'échantillon est filtré sur membrane de 0,5  $\mu\text{m}$ .

L'absorbance est mesurée à 660 nm à l'aide d'un spectrophotomètre OPTIZEN.

#### IV.5.4.1 Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [19].

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$ . [20]. Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption dont les principaux sont décrit ci-après:

##### IV.5.4.1.1 Modèle de cinétique pseudo premier ordre

La dégradation photocatalytique peut être bien décrite par le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) qui est également valable lorsque le substrat à dégrader s'adsorbe à la surface du photocatalyseur ce qui est bien le cas ici pour la dégradation du colorant Cristal violet [21, 22, 23]

Cette équation peut être simplifiée en une équation de pseudo-premier ordre comme suit:

L'équation de Lagergren [24] est une expression de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-solide. Elle est représentée de la manière suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (\text{IV.1})$$

L'intégration de l'équation (IV.1) pour les conditions aux limites  $q = 0$  à  $t = 0$  et  $q = q$  à  $t = t$  donne :

$$\ln \frac{q_e - q}{q_e} = -k_1 \cdot t \quad (\text{IV.2})$$

Où  $k_1$  : constante de vitesse d'adsorption (1/min),

$q$  : quantité adsorbée à l'instant  $t$  (mg/g),

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

$t$  : temps (min).

En traçant  $\ln [(q_e - q)/q_e]$  en fonction du temps  $t$ , on peut déterminer la constante de vitesse d'adsorption  $k_1$ .

#### IV.5.4.1.2 Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide.

Le pseudo-second ordre a donc été examiné par la suite en traçant  $t/q_t$  en fonction du temps, selon l'équation suivante :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

où  $q_e$  est la quantité du colorant adsorbé au temps  $t$  en (mg/g).

$k$  est la constante cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Le taux d'élimination du polluant a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

Où  $C_0$  et  $C_t$  représentent la concentration du polluant avant et après photodégradation respectivement.

## **IV.6 Synthèse d'un composite nano TiO<sub>2</sub> -diatomite par voie sol-gel non hydrolytique et un procédé solvothermal**

### **IV.6. 1 Introduction**

Des études récentes ont été publiées sur l'application des voies sol-gel non hydrolytiques à la préparation de nanoparticules d'oxyde [25, 26] d'oxydes, [27, 28] de couches minces par dépôt de couche atomique [29, 30] d'hybrides organiques-inorganiques, [31, 32] et de nanostructures [33, 34].

Dans ce travail, les méthodes non hydrolytiques sol gel et voie solvothermale permettant de préparer des matériaux catalytiques hétérogènes avec des procédures simples et rentables sont proposées.

Le but est de produire des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> à partir de TiCl<sub>4</sub> comme précurseur qui précipitent dans un solvant organique puis cristallisent par un traitement thermique [35].

La voie sol-gel non hydrolytique (NHSG) présente l'avantage de fournir une voie pratique vers des nanoparticules d'oxyde inorganique cristallin dans des systèmes sans eau et a été utilisée avec une grande variété de nanoparticules d'oxyde métallique [35].

En sol-gel non aqueux, où il n'y a pas d'eau, l'origine de l'oxygène provient de l'oxyde ou du solvant métallique, des donneurs d'alkoxyde avec des précurseurs de chlorure, accompagnés par l'élimination du chlorure d'alkyle. Les réactions impliquées dépendent de la nature de l'alcool [36,37].

Dans notre travail, nous avons utilisé le tétra chlorure de titane comme précurseur de titane et l'éthanol comme source de l'oxygène.

Plusieurs mots clés peuvent servir pour décrire l'objectif de cette étude, le présent travail à pour but de synthétiser et caractériser trois matériaux à base d'un précurseur de titane (le TiCl<sub>4</sub>) et la diatomite, et de mettre en œuvre un procédé d'élimination d'un polluant organique, en utilisant ce matériau comme agent épurant.

### **IV.6. 2 Traitement de la diatomite par l'acide sulfurique**

La diatomite brute a été traitée par l'acide sulfurique 0,1 N pendant 4 h à reflux (5 g de la diatomite dans 100 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ensuite, le mélange est filtré puis neutralisé avec NaOH 0,1 N jusqu'à un pH proche de 6,8.

La pate obtenue a été séchée à l'étuve à 105°C pendant 2 heures. Le matériau obtenu est dénommé «DS».

### IV.6. 3 Protocole expérimental

#### IV.6.3.1 Synthèse de TiO<sub>2</sub> Nps, et les composites TDB, TDS

Une méthode simple et peu coûteuse basée sur la préparation des composite à base de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et de la diatomite suivant une méthode sol gel et la procédure solvothermal non hydrolytique. L'éthanol absolu a été rajouté à 2 g de diatomite brute et traitée par l'acide sulfurique; 2 ml de tétrachlorure de titane TiCl<sub>4</sub> ont été conservés au congélateur et ont été lentement et soigneusement ajoutés au premier mélange sous agitation vigoureuse pendant 10 minutes.

Un gel jaune a été obtenu. Après agitation, le mélange a été transféré dans un autoclave en acier inoxydable avec téflon. Le gel a été chauffé à 70 ° C pendant 24 heures, le produit final a été calciné à 350 ° C pendant 2 heures.

Les mêmes étapes ont été répétées sans l'addition de la diatomite pour obtenir des nano particules TiO<sub>2</sub> sous forme sphérique appelé (TiO<sub>2</sub> Nps) dans le système singulier.

La diatomite utilisée à l'état brut est appelée TDB et celle purifiée par l'acide sulfurique est appelée TDS. Nous avons mis en évidence, alors la possibilité de synthétiser par voie Sol – Gel non hydrolytique des nano sphères de TiO<sub>2</sub> dans le système binaire diatomite –Titane.

Plusieurs essais ont été effectués pour atteindre les conditions optimales et obtenir un nanomatériau de forme sphérique.

#### IV.6.3.2 Choix de la température de calcination

Le tétrachlorure de titane TiCl<sub>4</sub> a été ajouté à 6 mL d'éthanol absolu, sous agitation vigoureuse, pendant 10 minutes, puis le mélange a été mis dans un autoclave et chauffé à 70°C pendant 24 h à l'étuve, un gel jaune a été récupéré, les nanostructures du gel obtenu après une procédure sol gel non hydrolysé (Fig. IV. 6)



**Figure IV. 6 : gel nanostructuré**

#### **IV.6. 4 L'expérience photocatalytique**

Les polluants colorés sont responsables de nombreux cas de pollution. Un large champ d'utilisation du Cristal violet fait qu'il présente une contamination importante diffuse existant dans la plupart des compartiments de notre écosystème.

Le choix de ce colorant cationique comme polluant au cours de cette étude se justifie du fait de son aptitude à accroître la toxicité des milieux aquatiques, et le taux de pollution en général. Pour y remédier, nous proposons une méthode de traitement qui a pour objectif de réduire la présence de cette matière polluante avec une minéralisation partielle ou totale.

Cette dernière, une technique alternative peut constituer une grande efficacité comparée aux procédés habituellement appliqués.

Le choix a été porté sur le procédé de dégradation photocatalytique «la photocatalyse». Ce choix est basé sur plusieurs critères dont les principaux sont :

- ❖ Procédé opérant à une température ambiante et pression atmosphérique
- ❖ Utilisation d'une source d'énergie économique, non polluante, et disponible
- ❖ Procédé propre

Le Cristal violet utilisé est un produit commercial (Aldrich 98%), à une concentration initiale égale à 25 mg/l qui a été préparée à partir de la solution mère de 1 g/l.

Toutes les manipulations ont été menées dans un bécher de 250 ml, où 150 ml de Cristal violet de concentration initiale 25 mg/l ont été introduits auxquels il a été rajouté 0,25 g de l'un des composites synthétisés TDB, TDS et le TiO<sub>2</sub> Nps sous agitation à la température ambiante [20-25 °C], et à l'obscurité sous une lampe UV 365 nm, dans un réacteur batch présenté sur la figure IV.5.

Des prélèvements de 10 mL ont été effectués toutes les 15 min d'irradiation.

Le suivi de l'absorbance a été fait par spectrophotométrie UV-visible et spectroscopie Infra rouge.

#### **IV.6.4.1 Cinétique d'adsorption**

Les données expérimentales pour la cinétique d'adsorption du CV sur les composites à différents pH (4, 7, 10) ont été enregistrées pendant la photodégradation.

La dégradation de CV est suivie par l'examen de la variation de l'absorbance maximale à une longueur d'onde de 584 nm.

Les étapes de modélisation de la cinétique du Cristal violet sont les mêmes que celles décrites dans la première partie.

### **IV.6 Techniques de caractérisation**

Les techniques de caractérisation ont permis d'avoir accès aux caractéristiques morphologiques, cristallines, chimiques, thermiques des particules du TiO<sub>2</sub> et les composites et la diatomite.

#### **IV.6.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

Le principe de base de la spectrométrie infrarouge (IR) repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique IR avec la matière à différentes fréquences. Dans le spectre général des rayonnements électromagnétiques, le domaine du rayonnement IR est compris entre 12800 et 10 cm<sup>-1</sup> qui se décompose en trois parties: le proche, le moyen et le lointain IR. Nous nous intéressons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge (MIR) qui correspond à l'intervalle de nombres d'onde [4000 – 400 cm<sup>-1</sup>].

Lors de l'irradiation d'une molécule par le rayonnement IR, celle-ci peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement. De ce fait, elle se trouve dans un état excité et

son énergie vibrationnelle et rotationnelle sont modifiées avec une augmentation de leurs amplitudes. L'énergie du rayonnement IR incident se trouve diminuée après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence.

L'énergie absorbée ( $\nu_0$ ) est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques du minéral analysé. Le spectre IR se compose ainsi de plusieurs bandes d'absorption. Comme tout minéral possède une signature qui lui est propre, la spectroscopie IR est très souvent utilisée pour caractériser des échantillons formés de plusieurs composants, tels que des roches ou des sols.

Dans notre étude, les échantillons diatomite brute et traitée ainsi que le TiO<sub>2</sub>, le TDB, le TDS ont été caractérisés afin de voir les changements et les déplacements des liaisons avant et après la synthèse. Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Spectrum two (Perkin Elmer) au niveau de laboratoire LSTGP, sur une gamme de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 2 cm<sup>-1</sup>. Les échantillons ont été conditionnés sous forme de poudre et liquide.

#### **IV.6.2. Analyse thermique**

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, une oxydation, une pyrolyse, une variation de volume, etc.

L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température.

Parmi les techniques mises en œuvre, il y a l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui sont souvent les plus utilisées.

##### **IV.6.2.1 L'Analyse thermique différentielle (ATD)**

La méthode consiste à mesurer la différence de température  $\Delta T$  entre l'échantillon à étudier et un échantillon de référence inerte, tous deux soumis à une même loi de chauffage. Cette différence est liée à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par le matériau étudié. On enregistre ainsi  $\Delta T$  en fonction de la température. Ceci permet de détecter des pics de transformations endothermiques et exothermiques.

##### **IV.6.2.2 L'Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Le principe de cette technique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte à température contrôlée.

L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température.

Dans notre étude, l'analyse thermique de l'ATD couplée à l'ATG a été réalisée en utilisant un appareil de type thermogravimétrique Analyzer NETZSCH STA 409 PC/PG dans l'intervalle allant de l'ambiante jusqu'à 1000°C avec une rampe de chauffe de 10°C/min. L'analyse a été faite uniquement sur les échantillons TiO<sub>2</sub>, TDB, TDS.

### IV.6.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre vertical Seiffert XRD 3000TT Bragg - Brentano, à monochromateur en graphite en position arrière. Le rayonnement incident est donné par la raie Ka du cuivre. La divergence du faisceau est d'environ 0,4°. L'épaisseur du faisceau est de l'ordre de 1 mm et sa largeur de l'ordre de 10 mm. Les échantillons ont été analysés soit sous incidence rasante soit en mode q - q.

i) Sous incidence rasante, la source du faisceau reste fixe et frappe l'échantillon maintenu horizontal sous un angle d'incidence de quelques degrés. Seul le détecteur se déplace et balaye le domaine angulaire désiré. L'angle d'incidence utilisé est 2°. Le domaine de balayage du détecteur est de 10 à 45° (angle Bragg). Cette configuration permet l'analyse de couches très minces car la profondeur d'analyse est moins importante que dans la configuration q - q et donc la contribution du dépôt au signal diffracté est plus importante.

En configuration q - q, l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X se déplacent symétriquement par rapport à la normale à l'échantillon. Cette configuration permet non seulement de mesurer les angles de Bragg, mais également de mettre en évidence d'éventuelles orientations préférentielles, d'analyser quantitativement un mélange de phases, et d'effectuer des mesures de taille de grain.

Les diagrammes expérimentaux ont été traités par le logiciel ANALYZE et les phases cristallines indexées ont été identifiées à l'aide du logiciel CMPR. À partir des mesures en q - q la taille des cristallites des couches minces a été déterminée dans une direction cristallographique donnée, en appliquant la formule de Scherrer :  $L = K \lambda / \beta \cos\theta$

L : taille moyenne des cristallites en Å

l : Longueur d'onde de la raie excitatrice (1,5418 Å)

q : Angle de Bragg correspondant à la position de la raie

β: largeur à mi-hauteur de la raie considérée

Dans notre étude nous avons déterminé FWHM qui est la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (Full Width at Half Maximum), par le logiciel X'Pert plus des particules de titanes et le TDB, TDS.

#### **IV.6.4. Fluorescence X**

La méthode d'analyse par fluorescence X a connu un grand succès grâce à sa rapidité, sa simplicité de mise en œuvre, sa faculté de doser plusieurs éléments sur la même préparation et la grande universalité des éléments dosables. C'est une méthode non destructive, qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir les renseignements quantitatifs sur la composition de l'échantillon.

Cette technique est considérée comme fiable lorsqu'il s'agit d'échantillons présentant une bonne homogénéité. Dans le cas contraire plusieurs analyses sont nécessaires pour un même échantillon suivi d'une analyse statistique.

L'appareil utilisé est de type Siemens et comprend :

- Un générateur Kristallofex 4,
- Un spectromètre séquentiel SRS 1 avec passeur à 10 positions,
- Une baie de mesure transistorisée,
- Un tabulateur de programmation type K.

#### **IV.6.5 spectrophotométrie UV/VIS**

La spectrophotométrie UV/Vis (Analyticjena) a été utilisée pour mesurer la transmittance ou l'absorbance des solutions chargées en Cristal violet et en Bleu de méthylène et pour le suivi de la cinétique et la photodégradation du colorant dans le domaine 400 à 800 nm.

#### **IV.6.6 Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T.**

La surface spécifique des particules de  $\text{TiO}_2$  et TDB, TDS et la diatomite brute et traitée a été déterminée à l'université Ahmed Ben Taleb Oran à partir de la mesure (B.E.T.) sur un appareillage MICROMERITICS Flow Prep 060. Après un dégazage à  $400^\circ\text{C}$  sous vide pendant 2 h, les échantillons ont été refroidis et soumis à l'analyse d'adsorption.

La masse de l'échantillon a été mesurée avant et après l'analyse. Aucune différence n'a été détectée. En règle générale pour éviter la séparation des gaz, à cause des problèmes de diffusion thermique, un tube très étroit est utilisé. Pour réaliser cette configuration, le tube

cylindrique a été rempli avec des cylindres massifs en verre de diamètre légèrement inférieur au diamètre de tube (2-3 mm).

Pour des échantillons de faible surface, nous avons utilisé l'azote comme adsorbat.

#### **IV.6.7 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)**

La caractérisation morphologique et microstructurale des matériaux a été réalisée par microscopie électronique à balayage, à l'aide d'un appareil SH4000 Hirox.

L'épaisseur et la largeur de grain des films de TiO<sub>2</sub> ont été mesurées sur des échantillons préparés en section transversale. L'estimation de la taille (diamètre) des grains a été réalisée par observation de la surface des films.

##### **IV.6.7.1 Microanalyse en dispersion d'énergie X (EDX)**

La morphologie des catalyseurs préparés et la diatomite ont été déterminées en utilisant un appareil SH4000 Hirox Bruker(edx) couplée au microscope électronique à balayage (MEB). Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces signaux forment une image, dite électronique et permettent aussi de déterminer la composition chimique de l'échantillon analysé ou l'une de ses phases. Les principales émissions sont de six types :

- les électrons secondaires
- les électrons rétrodiffusés
- les électrons Auger, les rayons X
- les radiations de bruit de fond
- la cathodoluminescence

L'analyse EDS a été utilisée d'une part pour l'analyse élémentaire qualitative de nos matériaux, d'autre part pour quantifier la variation des éléments en fonction de la position le long de l'axe du réacteur. Le rapport des intensités de la raie Ka du titane (film) et de la raie Ka du silicium (substrat) a été mesuré en plusieurs points dans la direction parallèle au flux gazeux sur les éprouvettes de tissu (20 x 100 x 1 mm<sup>3</sup>), pour éviter des problèmes de variation du signal à cause de la distribution inhomogène des fibres dans les points d'analyse.

#### **IV.6.8 pH de point de charge nulle (pHpzc)**

Le pHpzc ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les

phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pHPzc est d'utiliser la méthode de dérive du pH [38], le pH initial des solutions a été varié de 2 et 11 par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 mol/L). On ajoute, à chaque flacon, 20 mg d'échantillon de matériau dans 20 ml de la solution NaOH ou HCl. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. Le pHPzc est le point où la différence entre ce pH final et le pH initial en fonction du pH initial intercepte la ligne  $\Delta \text{pH} = f(\text{pH initial})$ .

## **Chapitre V**

# **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## Chapitre V : Résultats et discussions

### V.1 Introduction

Dans cette partie, les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés.

En effet, comme il a été mentionné ci-dessus, le programme expérimental réalisé a concerné l'étude de la photodégradation du bleu de méthylène et du Cristal violet par les composites synthétisés en suspension et par voie sol gel non aqueux et procédé solvothérmal, en utilisant la diatomite comme support naturel adsorbant, à l'état brut et traité.

Pour chaque synthèse, une étude expérimentale a été menée pour examiner l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la photodégradation des polluants à traiter.

L'objectif est de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des supports solides étudiés.

### V.2 Synthèse de matériau mixte (TiO<sub>2</sub>-diatomite) (en suspension)

#### V.2.1 Caractérisation de la diatomite

##### V.2.1.1 Caractérisation par fluorescence RX

Les principaux composants chimiques de la terre de diatomite sont les suivants :

Tableau V. 1: composition chimique de la diatomite brute déterminé par fluorescence RX

| Composition chimique           |              |
|--------------------------------|--------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 65 à 75 %    |
| CaO                            | 8,3 à 19%    |
| MgO                            | 0,3 à 1,6 %  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,5 à 1,7 %  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,6 à 1.2%   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,8 à 5%     |
| K <sub>2</sub> O               | 0,4 à 5 %    |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,03 à 0,45% |

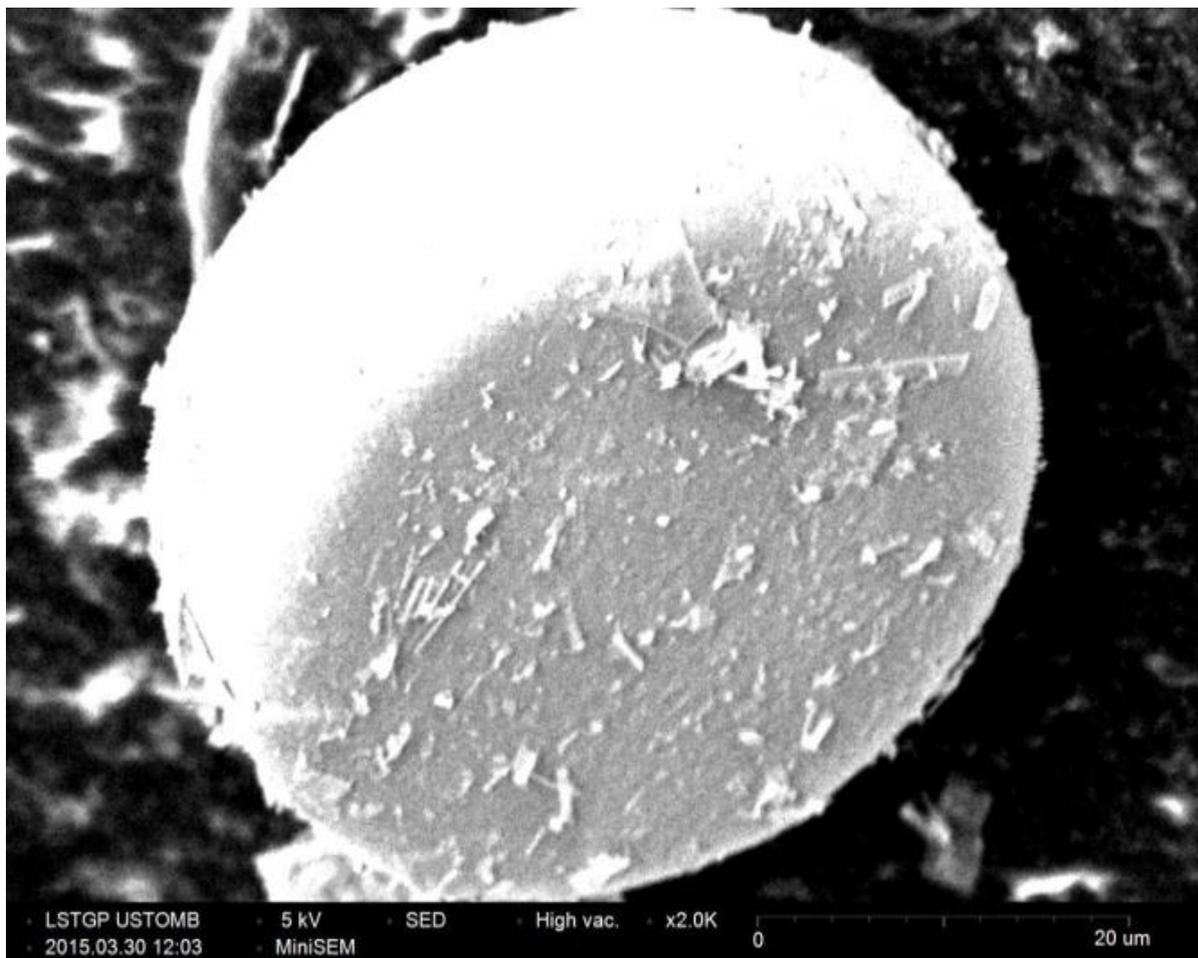
**Tableau V. 2** : Les caractéristiques de la diatomite :

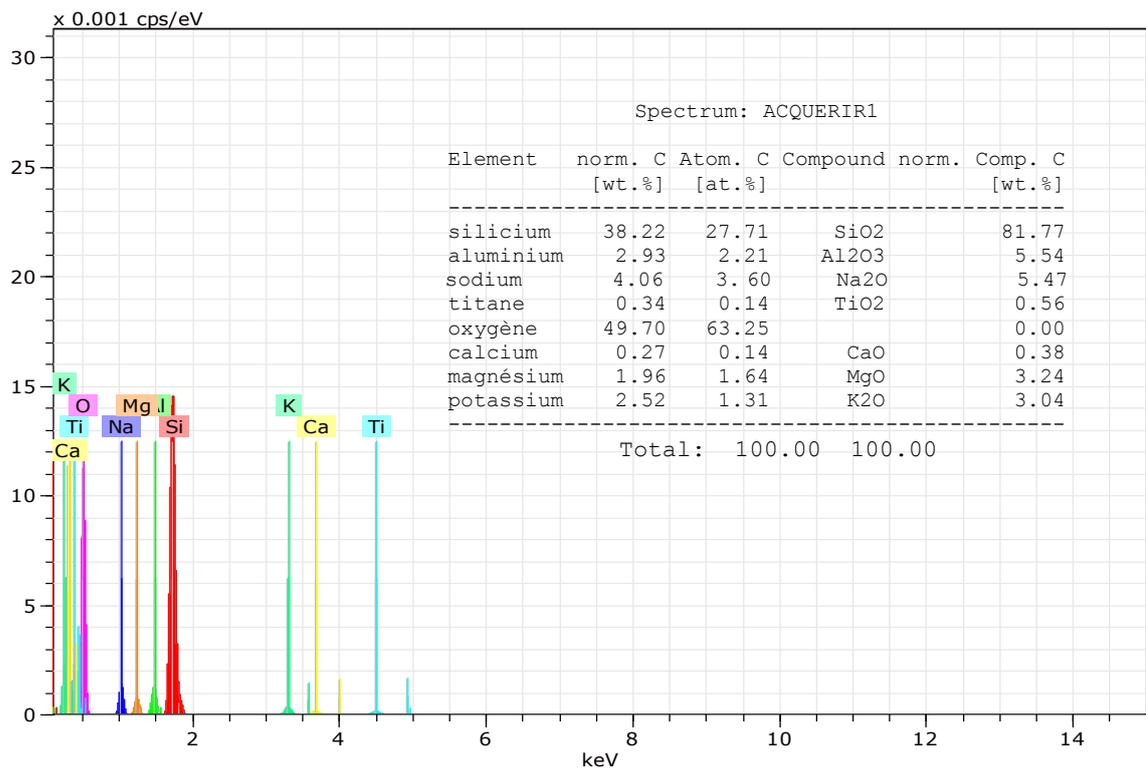
|                    |          |
|--------------------|----------|
| pH                 | 7.9      |
| Diamètre des pores | 200-2000 |
| Porosité totale    | 72%      |

### V.2.1.2 Caractérisation par microscope électronique à balayage MEB

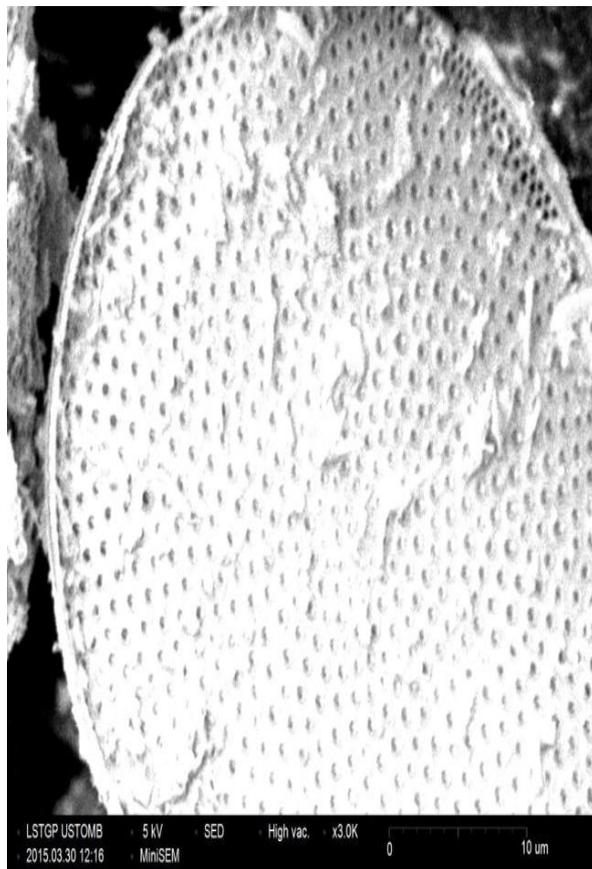
L'observation par microscope électronique à balayage de la diatomite brute est indiquée sur la Fig.V.1:

(a)

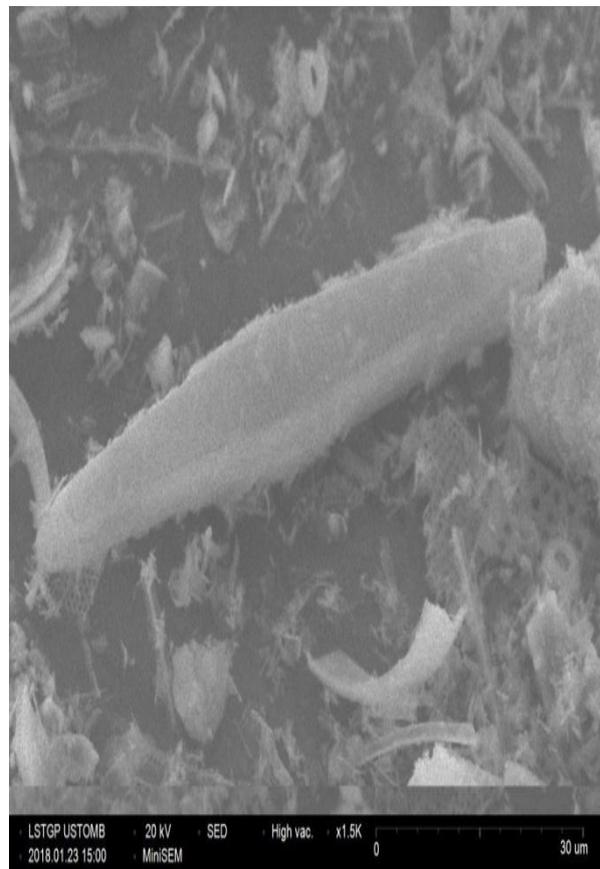




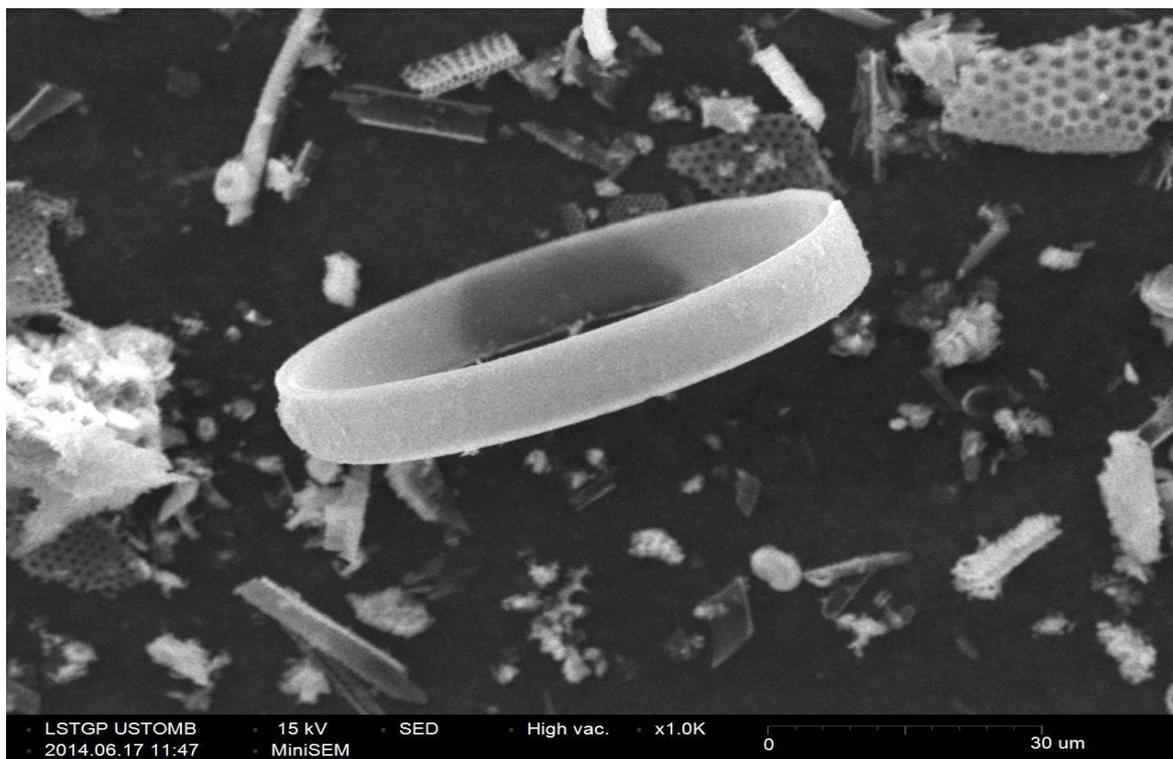
(b)



(c)



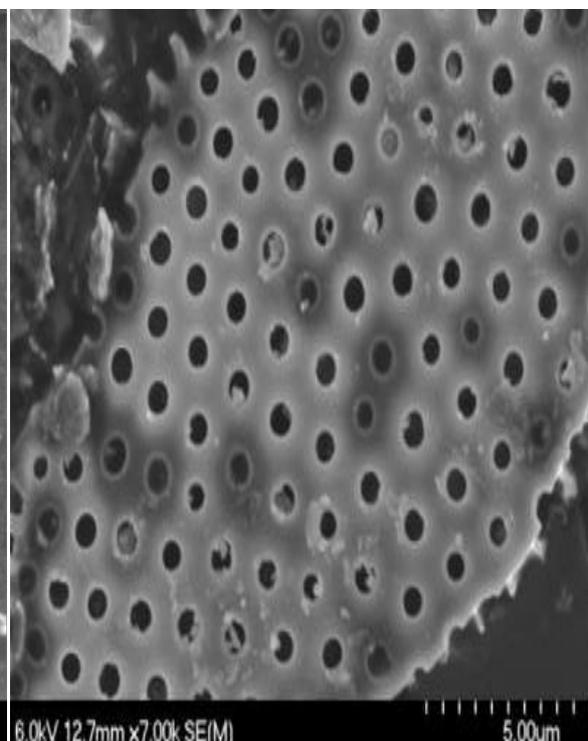
(d)



(e)



(f)



**Figure V. 1 : photos MEB et EDX de la diatomite brute (a), (b), (c), (d) diatomite lavée par l'eau distillée(e),(f).**

L'observation par microscope électronique à balayage a révélé que la diatomite brute est essentiellement constituée de plusieurs formes : pénale, anneaux et dans la majorité des particules circulaires, poreuses avec plusieurs diamètres environ 10 à 20  $\mu\text{m}$ .

Les membranes poreuses sont occupées par les impuretés telles que les carbonates de calcium, les oxydes de fer et de magnésium. D'autres impuretés sont déterminées par la fluorescence des rayons X et indiquées dans le tableau V.1.

Les images MEB de la terre de diatomées avant (a), (b) et après le traitement de la diatomite brute par lavage par l'eau distillé, montrent l'évolution de la structure des pores. La plupart des membranes poreuses ont été vidées. Ceci est indiqué plus clairement sur la figure (f).

Les photos MEB confirment la porosité élevée de la diatomite, ce qui lui permet d'être utilisée comme un bon soutien pour le dioxyde de titane.

### V.2.1.3 L'analyse par diffraction des rayons x de la diatomite brute

La figure suivante représente l'analyse DRX de la diatomite brute.

L'analyse par DRX a montré que la diatomite de SIG contient trois phases cristallines de  $\text{SiO}_2$  (sous forme de quartz) située à  $2\theta=27^\circ$ ,  $21,4^\circ$ ,  $26^\circ$ , et de Cristalobalite situé à  $2\theta=22^\circ$ ,  $31,3^\circ$  et  $36^\circ$  ainsi que la  $\text{SiO}_2$  amorphe (Opal), observé à  $2\theta=10^\circ$  à  $20^\circ$ .

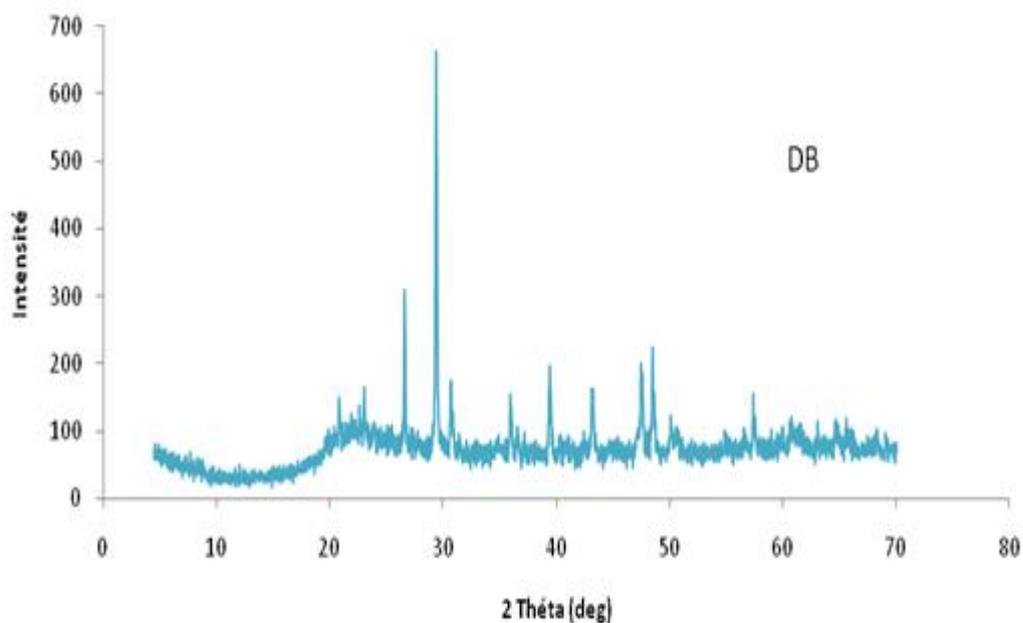


Figure V. 2 : DRX de la diatomite brute (DB)

### V.2.1.4 Analyse par spectroscopie infrarouge

D'après le spectre IR de la DB (figure. V.3) , nous avons observé des bandes à environs 1635  $\text{cm}^{-1}$  et à 3429  $\text{cm}^{-1}$  qui pourraient être attribuées aux bandes de vibrations des liaisons de valences des molécules d'eau O-H adsorbées sur la surface de silice libre [39, 40].

Le spectre enregistré présente des bandes d'absorption larges et intenses entre 1000 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  et à 798  $\text{cm}^{-1}$ , attribuées aux bandes d'étirement vibration Si-O-Si [41, 42, 43, 44].

Une bande vers 751 $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au Al-O-Si [45, 46, 47].

Nous constatons aussi une bande environ à 694  $\text{cm}^{-1}$  qui caractérise les vibrations d'élongation de la liaison Al-O, et une bande vers 523  $\text{cm}^{-1}$  désignée à la vibration de déformation de liaison Al-O-Si [48].

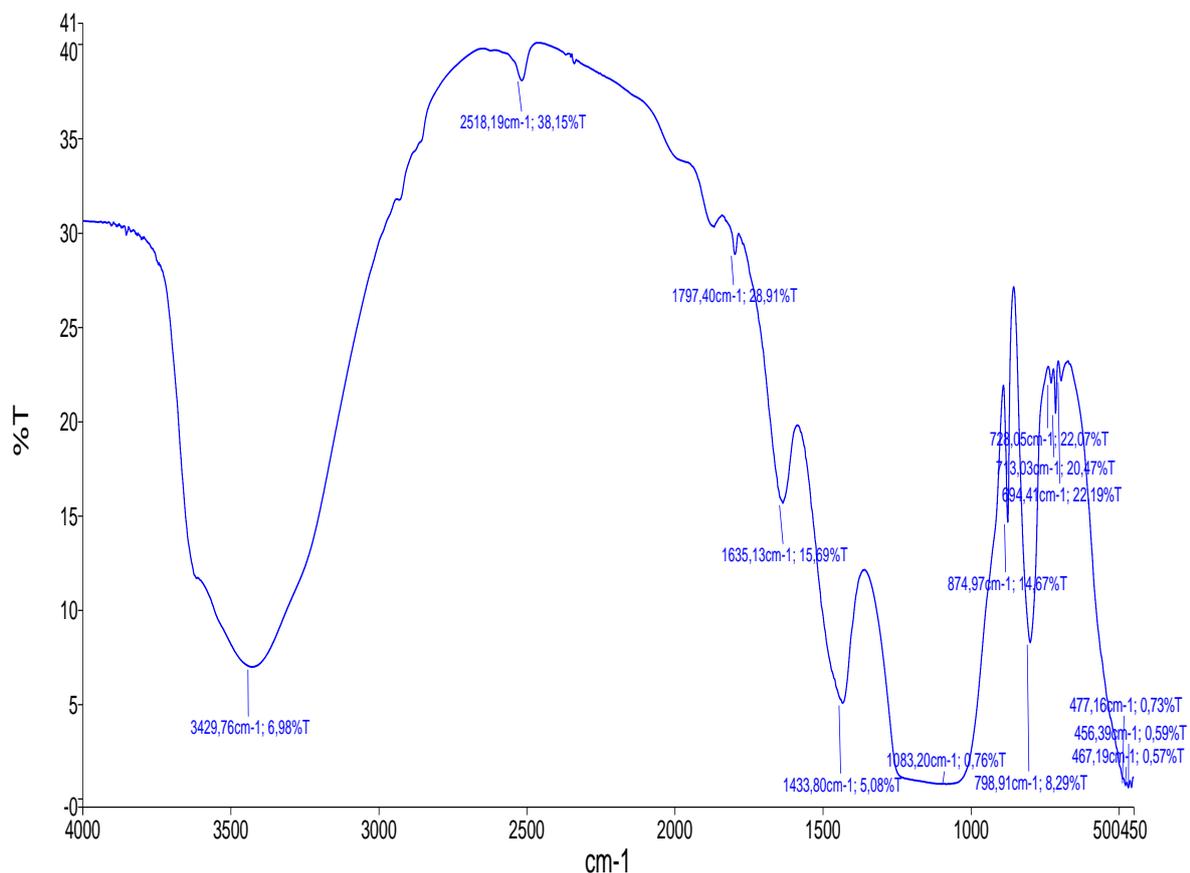
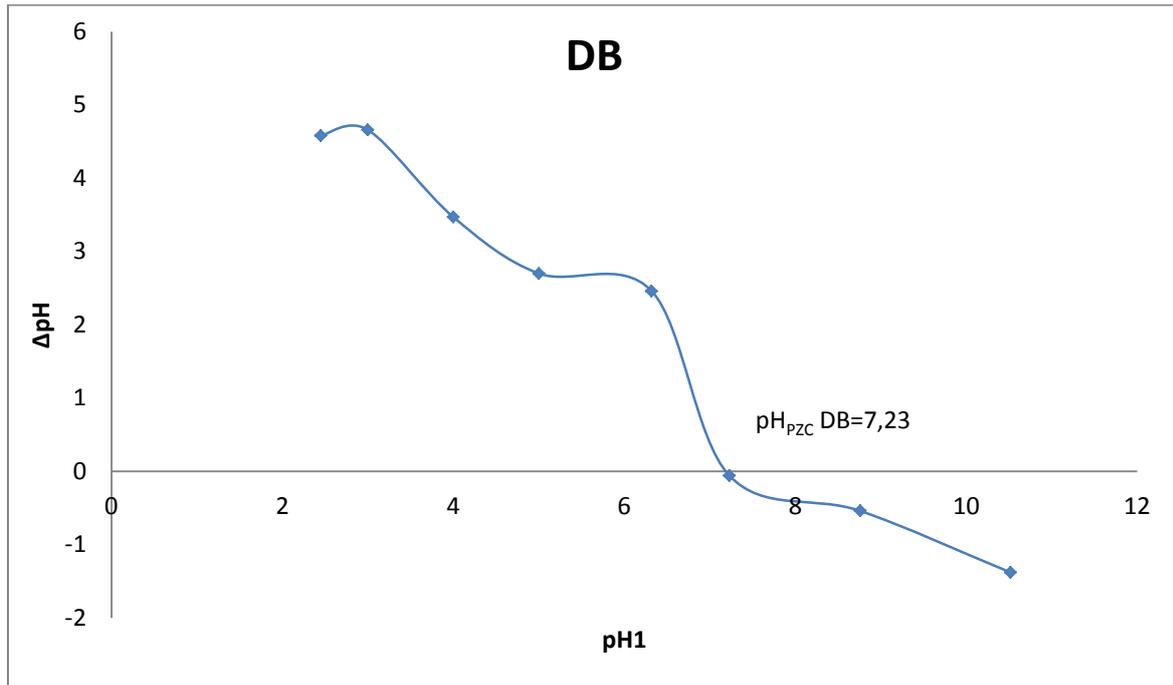


Figure V.3: IR de la diatomite brute(DB)

### V.2.1.5 Détermination du pH<sub>pzc</sub> de la diatomite brute

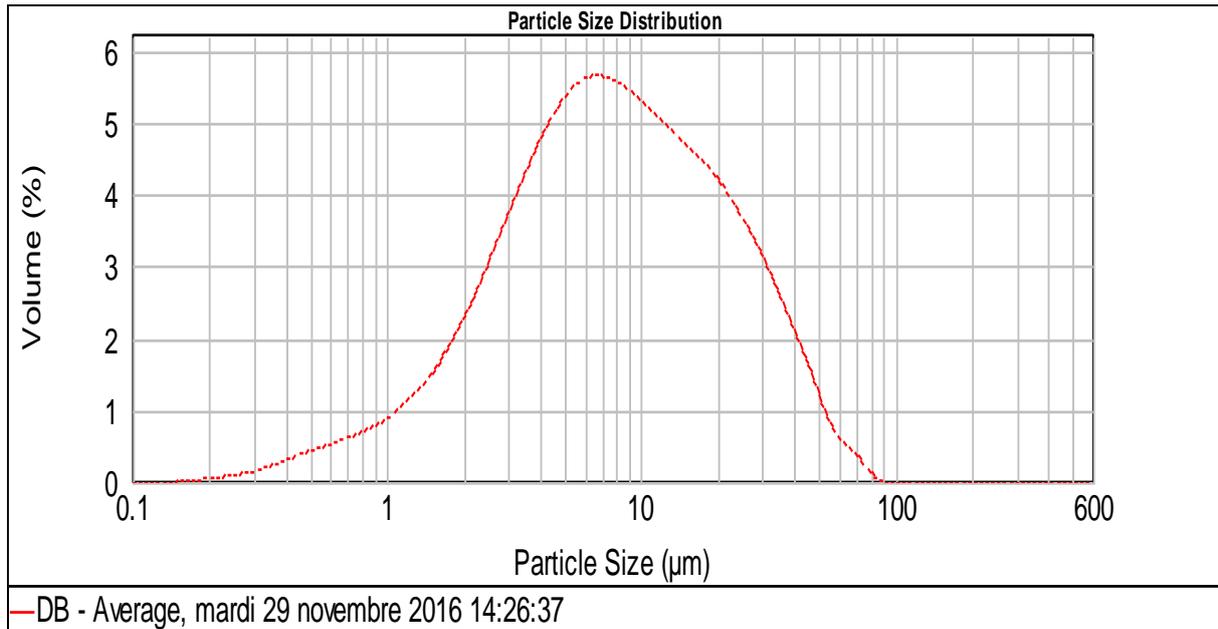


**Figure V.4 : pH pzc de la diatomite brute**

Le  $pH_{pzc}$  ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des matériaux est nulle.

Pour déterminer le  $pH_{pzc}$  nous avons utilisé la méthode de dérive du pH, et nous avons obtenu le  $pH_{pzc}$  de la diatomite brute proche de 7,23, donc la charge de la surface de la diatomite à un pH inférieur à  $pH_{pzc}$  est négative et le milieu est basique (présence des ions  $OH^-$ ), elle a la possibilité de retenir tous les polluants cationiques ; et les charges sont positives lorsque le pH est supérieur à la valeur de  $pH_{pzc}$  de la diatomite ( le milieu est acide (présence des ions  $H^+$ )).

#### **V.2 .1.6 Distribution de la taille des particules de la diatomite brute**



**Figure V.5: Distribution de la taille des particules de la diatomite brute**

La figure V.5 montre les résultats de mesure granulométrique par tamisage, la taille des particules de la diatomite brute.

Nous constatons que le mode correspond au pic de la distribution est en multi- dispersion, en raison de la largeur du pic.

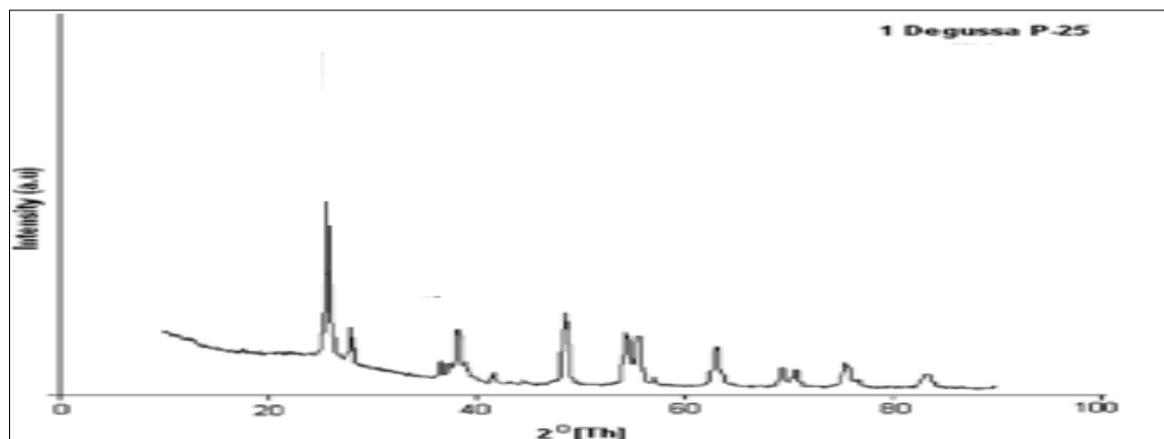
La valeur de taille pour laquelle la DTP est maximale est entre 6 et 10µm environ.

## **V.2.2 Caractérisation des catalyseurs préparés**

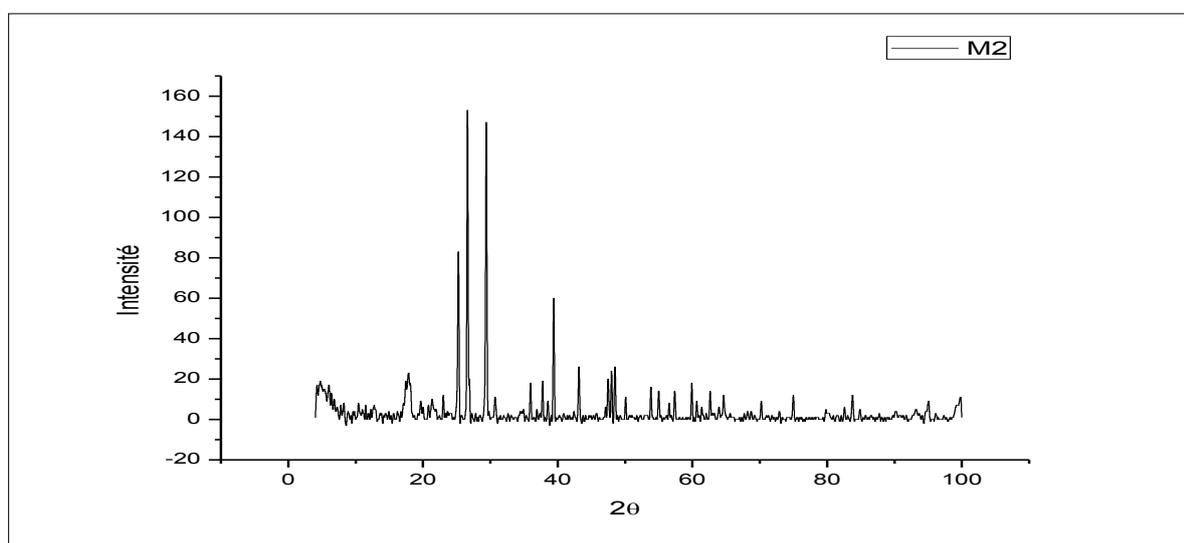
### **V.2.2.1 Analyse par diffraction des rayons x**

Les diffractomètres de l'analyse DRX sont présentés sur la figure V.6 :

(a)



(b)



(c)

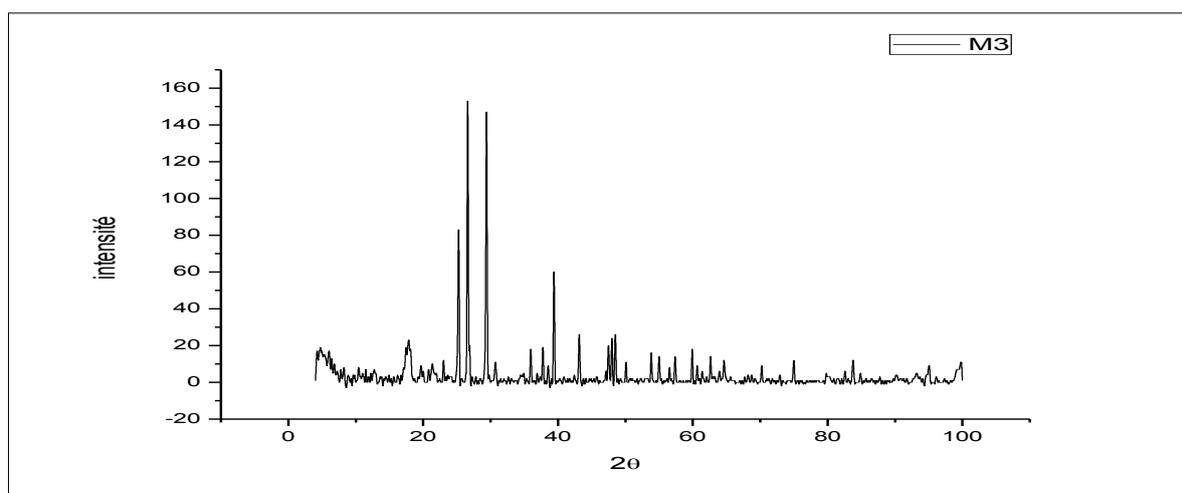
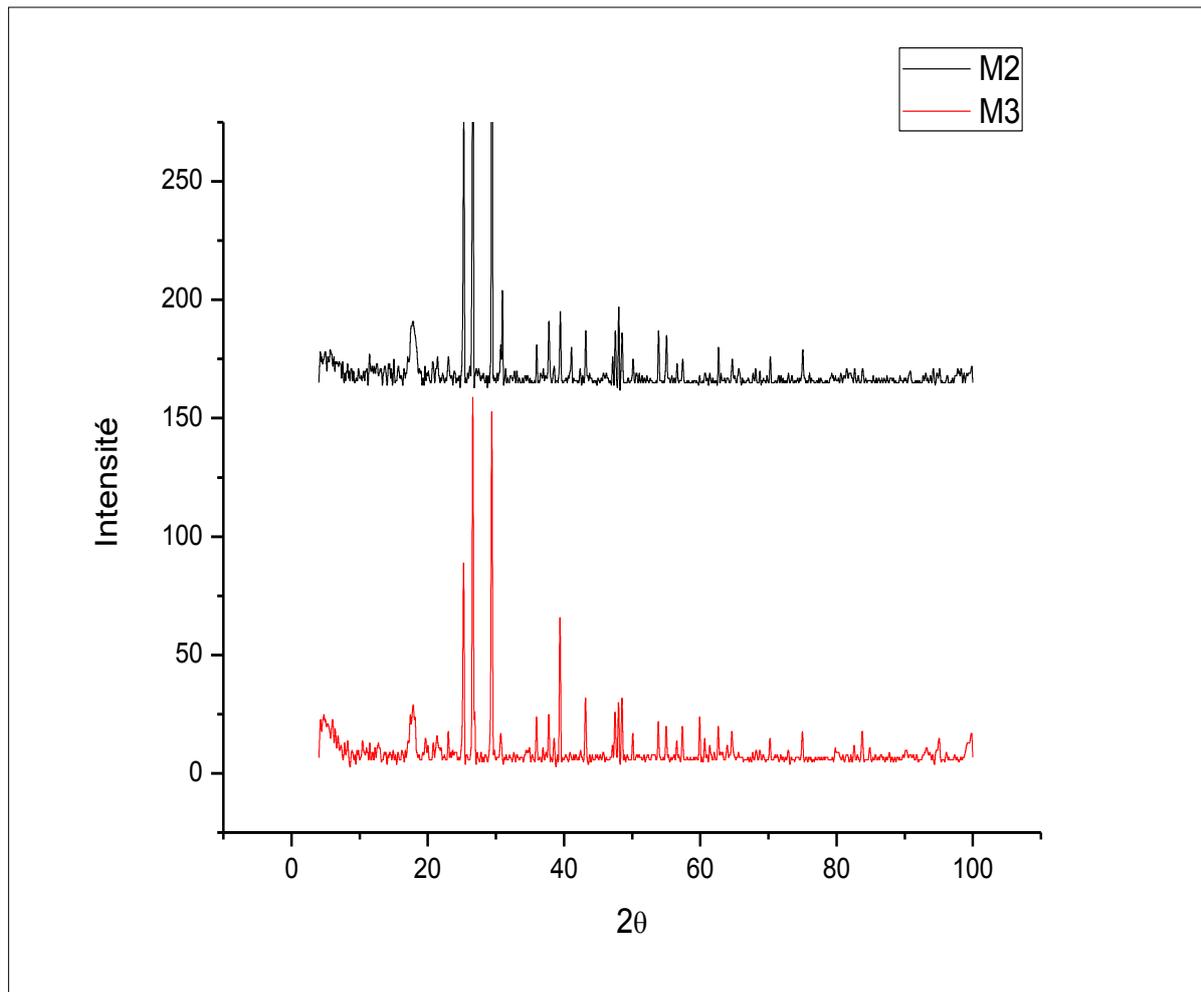


Figure V. 6 : DRX du TiO<sub>2</sub> (a) des catalyseurs M2, M3(b), (c)



**Figure V. 7: Superposition des spectres DRX des composites M2 et M3**

**Tableau V.3 : Taille des cristallites de M2**

| $2\theta$ (deg) | FWHM $2\theta^\circ$ | Taille de cristallite (nm) |
|-----------------|----------------------|----------------------------|
| 17,84           | 0,236                | 35,62                      |
| 25,285          | 0,138                | 61,67                      |
| 26,62           | 0,207                | 41,22                      |
| 29,417          | 0,202                | 42,50                      |
| 30,967          | 0,207                | 41,63                      |
| 48,223          | 0,06                 | 43,95                      |

**Tableau V.4** : Taille des cristallites de M3

| 2 $\theta$ (deg) | FWHM 2 $\theta^\circ$ | Taille de cristallite (nm) |
|------------------|-----------------------|----------------------------|
| 17,741           | 0,256                 | 35,62                      |
| 25,26            | 0,305                 | 27,90                      |
| 26,61            | 0,153                 | 55,77                      |
| 29,395           | 0,143                 | 60,03                      |
| 39,41            | 0,285                 | 30,95                      |
| 43,152           | 0,207                 | 31,33                      |

Dans le modèle de diffraction des rayons X obtenus pour les matériaux couvrant la diatomite, on observe un trouble sous forme d'une ligne de base qui montre la phase amorphe de l'échantillon, cette partie peut être attribuée à la silice amorphe. Donc, on peut conclure que le matériau P-25 a subi d'importants changements dans le processus de revêtement.

Pour les intensités de réflexion liées à la phase TiO<sub>2</sub>, une augmentation à environ 25°,44°,65° ; correspond à la forme anatase observée dans les catalyseurs M2 et M3.

La phase rutile qui est à l'origine des petites tailles de nano cristaux de TiO<sub>2</sub> correspond à 2 $\theta$ = 26°,45°,66° de faible intensité, observée dans les deux diffractogrammes.

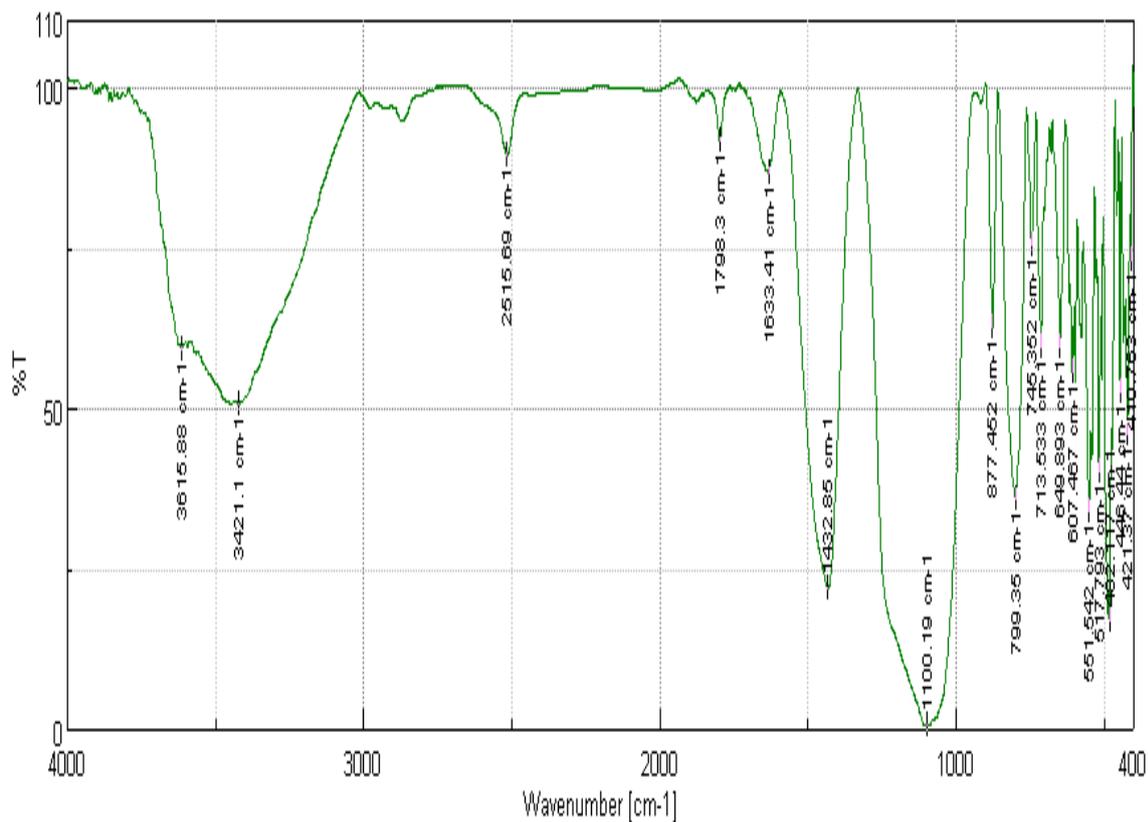
Les intensités correspondant à la forme cristallite sont observées à 2 $\theta$ =21,9°, 31°, 36° et 38° , et les intensités de réflexions correspondant au quartz apparaîtrons à 2 $\theta$ = 21,4° , 27,2° et 26°qui sont liées a la phase de diatomite dans M2 et M3 à différentes intensités.

La taille moyenne des cristallites du M2 est de 44 nm et celle du M3 de 42 nm

La taille des cristallites du pic anatase le plus intense du M2 est de 61,67 nm et pour le M3 de 27,90 nm.

V.2.2.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

M2



M3

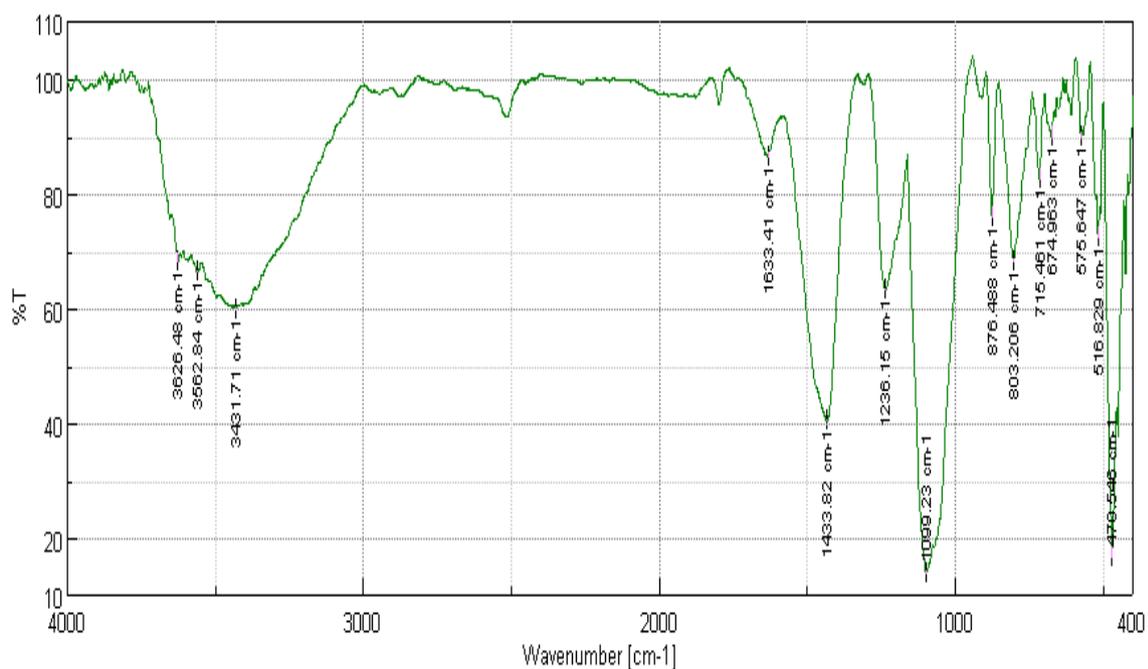


Figure V.8 : Spectres IR des composites M2, M3

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour analyser les composites préparées M2, et M3. L'affichage des spectres d'un certain nombre de pics d'absorption indiquent la nature du complexe du titane et la diatomite. Les résultats d'IR des spectres M2, M3 sont caractérisés par : l'observation des deux bandes de vibrations relatives aux groupements (OH) à  $3431\text{ cm}^{-1}$  et  $1633\text{ cm}^{-1}$  et les bandes  $2515\text{ cm}^{-1}$ ,  $877\text{ cm}^{-1}$ ,  $713\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux bandes de déformation de  $\text{CO}_2$  et de valence respectivement. Un mode de vibration à un nombre d'onde entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  attribué aux vibrations d'élongation de la liaison O-Ti-O. Et une bande de  $1432\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations des C-N, Un mode de vibration entre  $800\text{ cm}^{-1}$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  indiquant la liaison Si-OH relative à la Présence des groupes silanol et aussi l'existence de la liaison Ti-O-Ti à un nombre d'onde d'une valeur de l'ordre de  $450\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ , des bandes à  $516\text{ cm}^{-1}$  et à environ  $575\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées au groupe Si-O-Ti.

### V.2.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

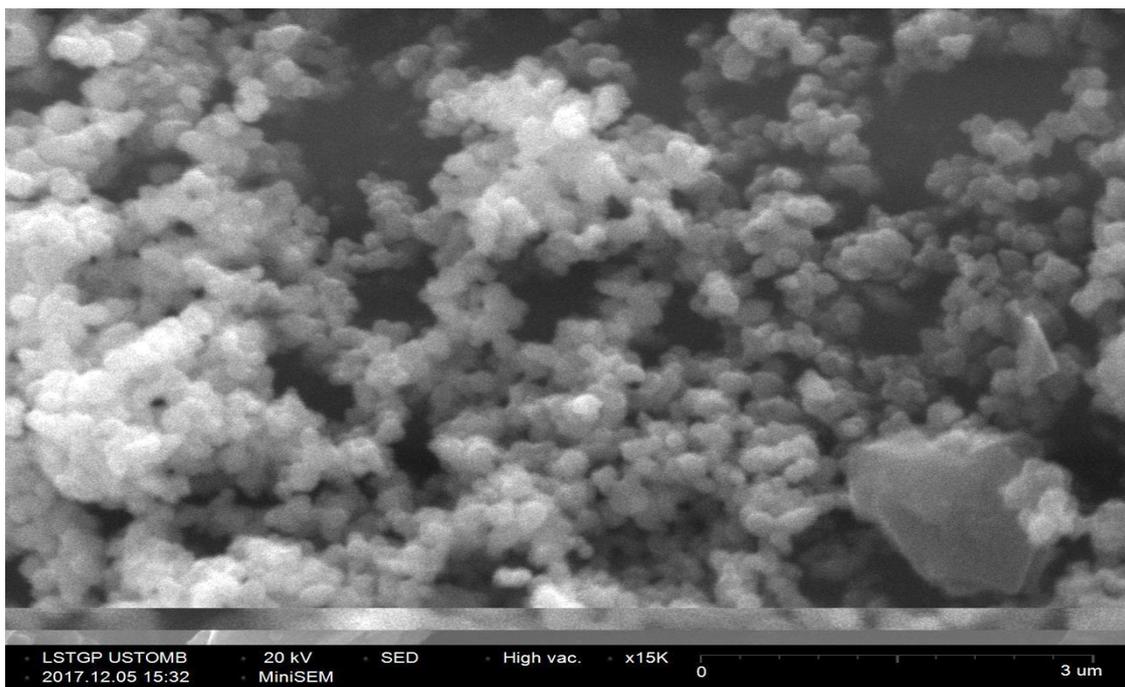
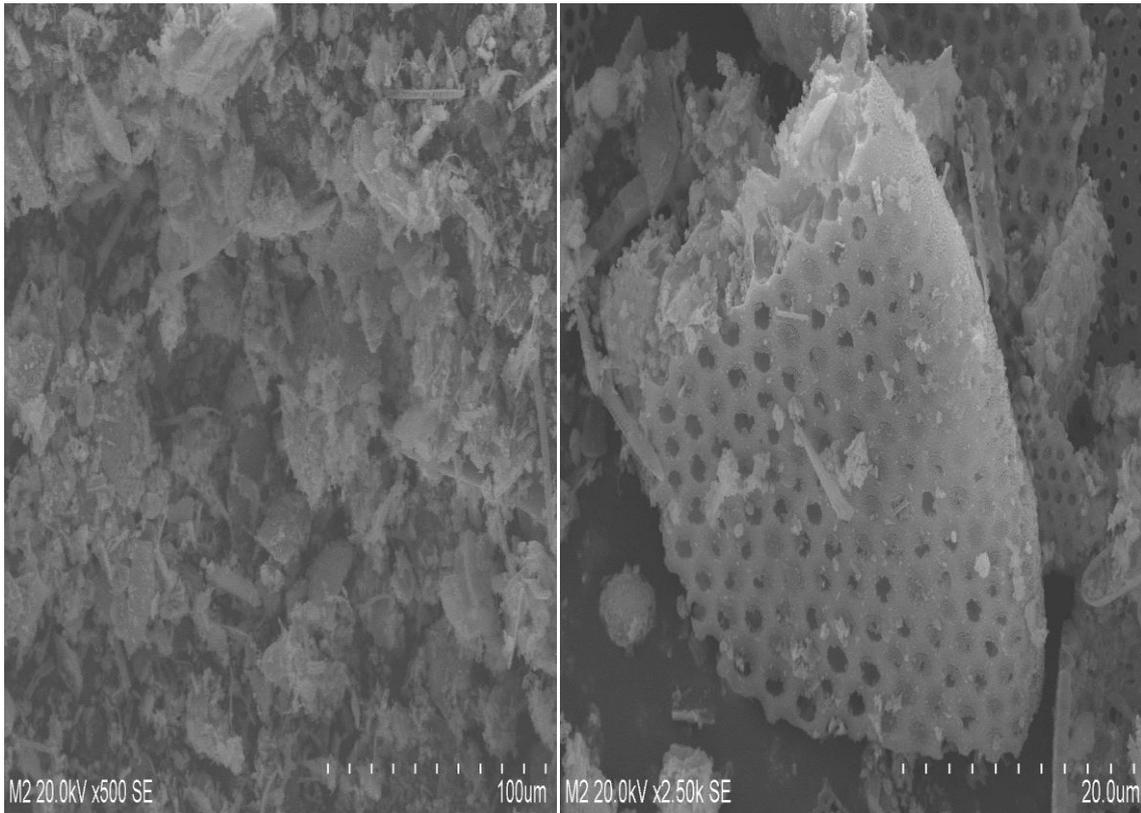
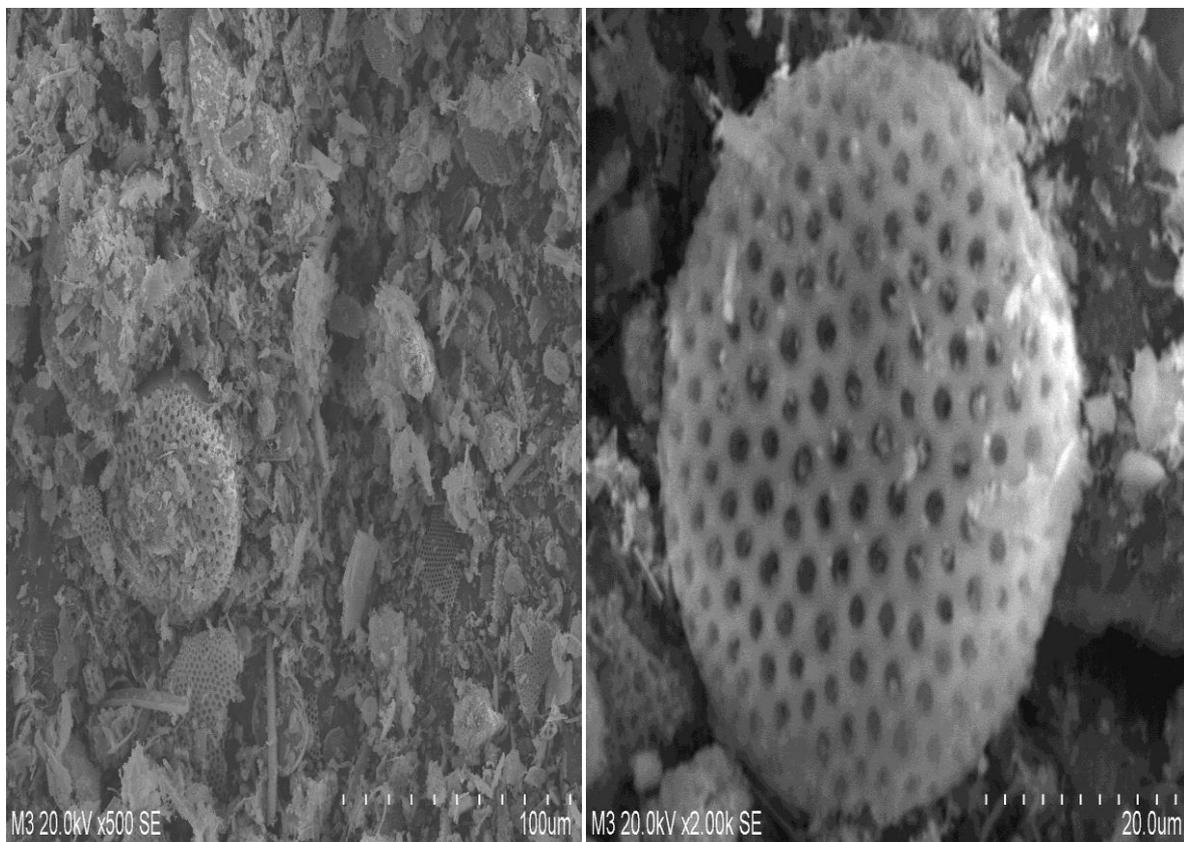


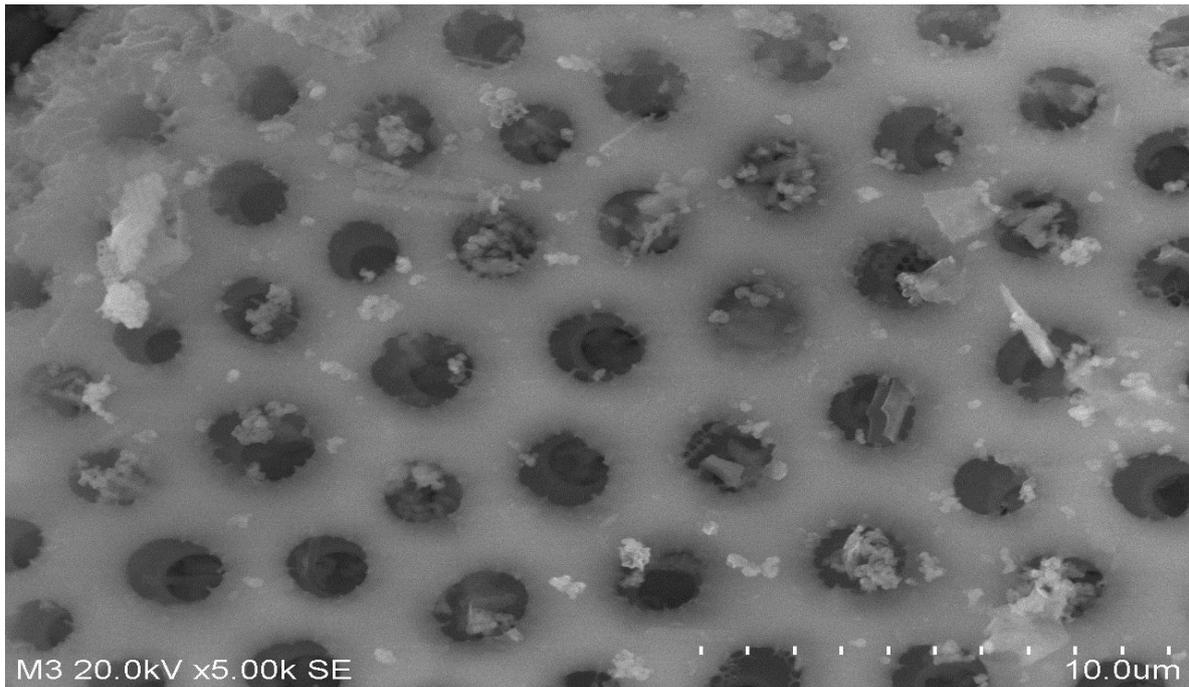
Image de  $\text{TiO}_2$  en poudre

M2



M3





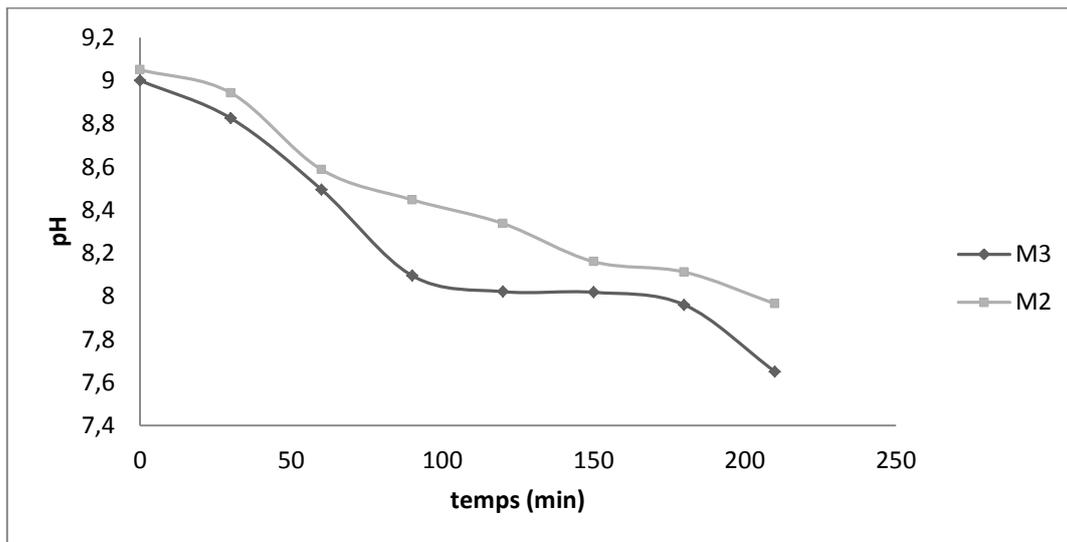
**Figure V.9 : Micrographes de MEB du TiO<sub>2</sub> et des catalyseurs M2, M3**

Les photographies prises par la microscopie électronique à balayage (MEB) présentée sur la figure V.9, montre l'image de la surface des catalyseurs préparés qui ont été calcinés pendant 30 min à 450, ainsi que le TiO<sub>2</sub>.

Les images de la surface des catalyseurs confirment la forte porosité de la diatomite, comme un bon soutien pour de dioxyde de titane. Les deux catalyseurs ont montré une distribution aléatoire sur les surfaces poreuses de la matrice, cela indique la fixation du TiO<sub>2</sub> sur la surface de la diatomite durant la calcination ; on peut supposer que la diatomite a changé par collage de certains groupes fonctionnels sur les pores entraînant un rétrécissement de la taille des pores dans les deux catalyseurs préparés, et bien que la surface de ces derniers s'avère être partiellement saturée.

### **V.2.3 Test de photodégradation**

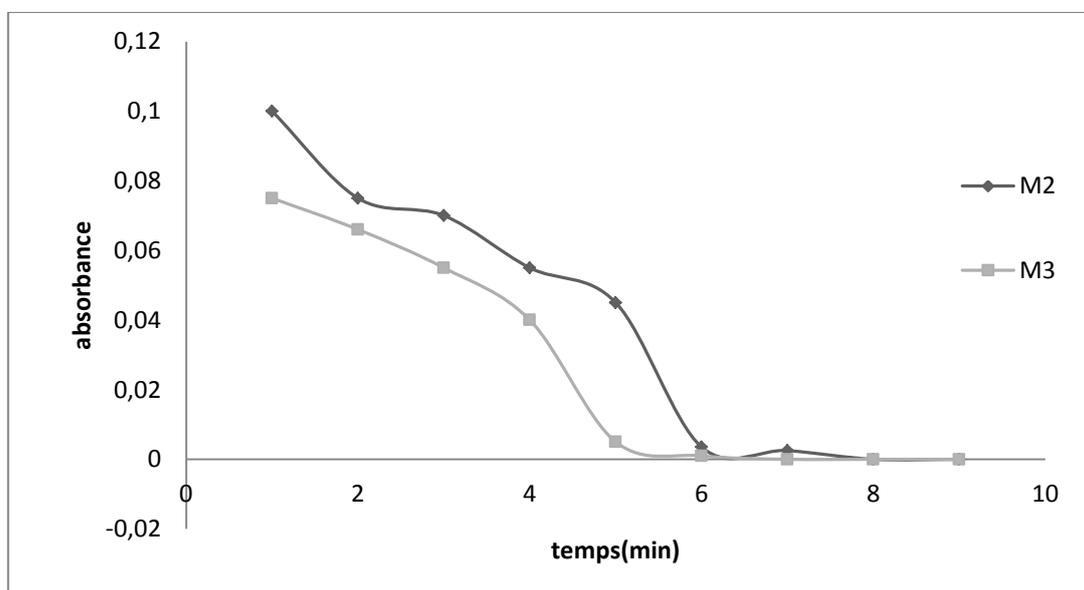
#### **V.2.3.1 Effet du pH sur la photodégradation du BM par les composites préparés**



**Figure V.10 : Variation du pH du bleu de méthylène**

Une décroissance du pH est observée comme le montre la figure V.10 dans les deux composites M2 et M3 allant du pH basique proche de 9 vers une valeur proche du neutre.

### V.2. 3.2 Suivi de l'absorbance



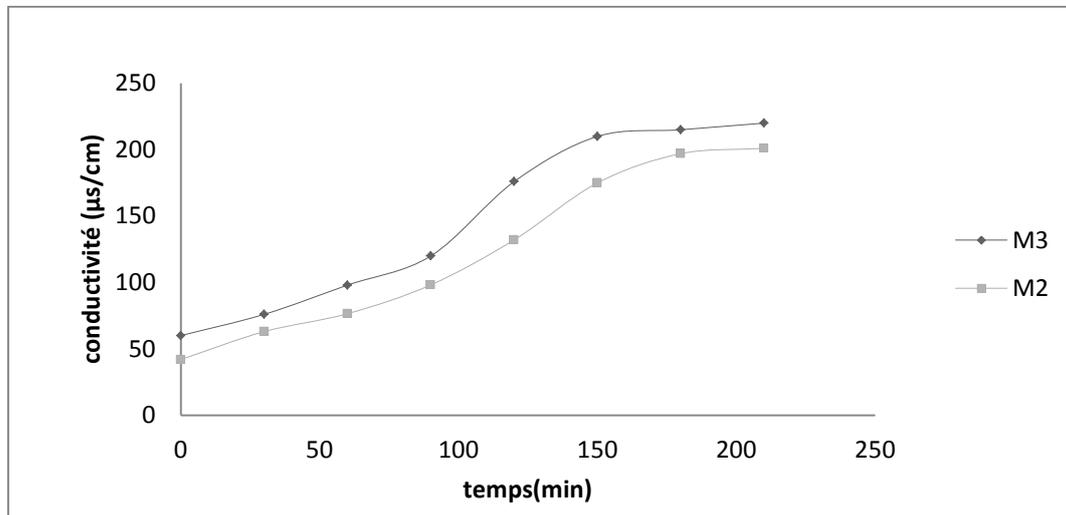
**Figure V.11 : Variation de l'absorbance du bleu de méthylène en fonction du temps.**

La figure V.11 montre la variation de l'absorbance du BM en fonction du temps.

On observe une diminution rapide de l'absorbance du BM pour les catalyseurs M2 et M3. Toutefois, celle relative au catalyseur M3 atteint la valeur zéro après 130 minutes sous

UV tandis que celle de M2 l'atteint après 150 minutes où la coloration du BM disparaît totalement.

### V.2.3.3 Suivi de la conductivité



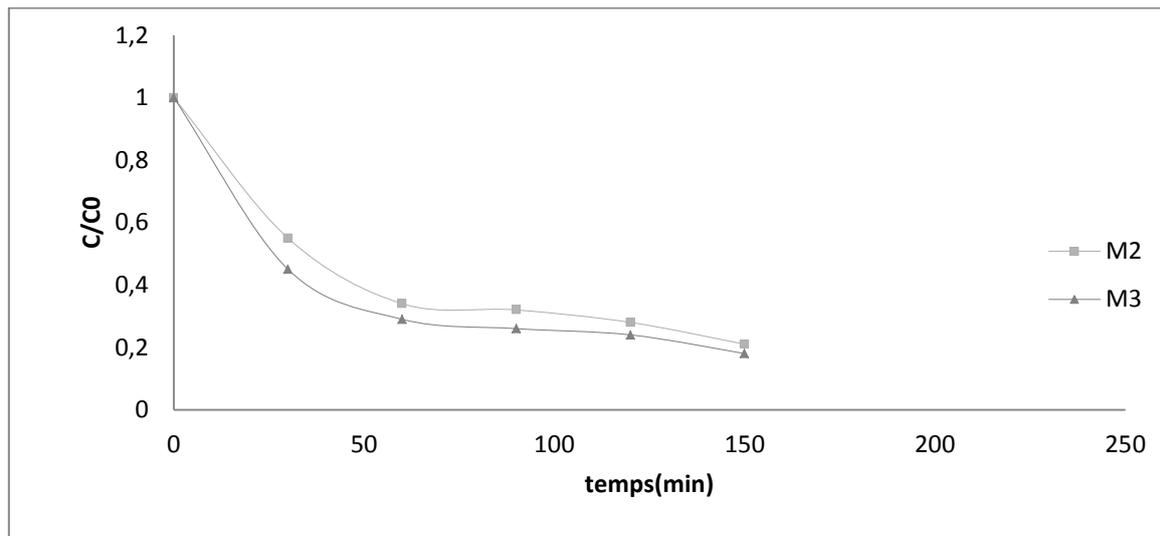
**Figure V.12 : Variation de la conductivité du bleu de méthylène**

La conductivité électrique illustrée sur la fig. V.12 des deux matériaux montre une croissance progressive, en raison de l'accroissement de la concentration des espèces ioniques dans la solution.

### V.2.3.4 Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de la photodégradation du BM par les catalyseurs préparés, a été également réalisée. Après agitation de la solution à l'obscurité pendant 150 minutes.

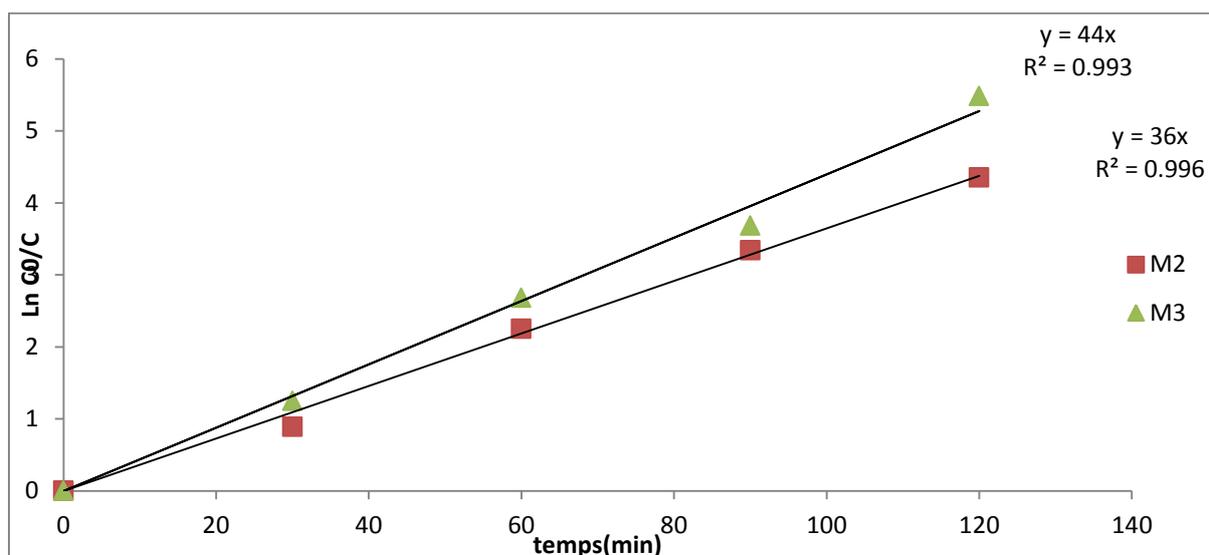
La cinétique de disparition des deux polluants organiques était du pseudo premier ordre comme le confirme par l'appréciation du modèle illustrée par l'allure de la courbe de dégradation (figure. V.13).



**Figure V. 13 : Cinétique de dégradation du bleu de méthylène pour M2, M3**

La dégradation du bleu de méthylène a ensuite été réalisée. Après un temps d'agitation à l'obscurité pendant 150 minutes sous UV (356 nm), la concentration de BM décroît jusqu'à 150 minutes d'irradiation. (Figure.V.13).

Selon l'étude cinétique, on peut supposer que le phénomène est mixte qui se traduit par une réaction rapide qui s'établit au bout 30 minutes, par l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux matériaux préparés, suivie d'une réaction d'oxydation (photodégradation) du polluant en présence des rayonnements UV.



**Figure V. 14: Détermination de l'ordre de la photodégradation et la vitesse apparente du bleu de méthylène**

Il a été vérifié que la cinétique de dégradation du bleu de méthylène suivait une cinétique de premier ordre et la constante de vitesse associée a été évaluée  $44 \text{ s}^{-1}$  pour le BM pour M3, ainsi que le M2, qui est de l'ordre de  $36 \text{ s}^{-1}$ .

### V.2.3.5 Taux de dégradation du BM

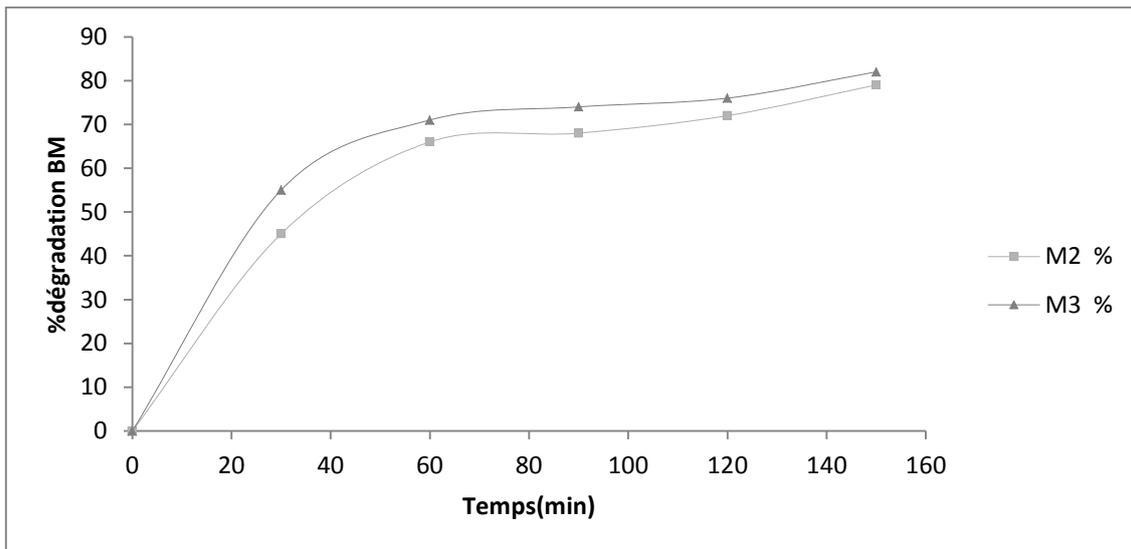


Figure V. 15: Taux de photodégradation du bleu de méthylène par les composites M2, M3

### V.2.4 Résultats d'expériences photocatalytiques

La figure V.15 montre les résultats de l'exécution des réactions photo catalytiques et teste l'efficacité de la préparation des composites préparés.

Les résultats de la dégradation photo catalytique du bleu de méthylène sont les suivants pour une concentration en BM de  $10 \text{ mg/L}$  :

- Pour le composite M2 79%
- Pour le composite M3 82%

#### V.2.4.1. Comparaison avec d'autres études

Tableau V.5: Comparaison avec d'autres travaux

| Support                          | taux de dégradation | référence |                |
|----------------------------------|---------------------|-----------|----------------|
| TiO <sub>2</sub> -verre          | 92,2%               |           | [17]           |
| TiO <sub>2</sub>                 | 98,4%               |           | [17]           |
| TiO <sub>2</sub> - fibre d'acier | 73,2%               |           | [17]           |
| M3                               | 82%                 | BM        | étude présente |
| M2                               | 79%                 | BM        | étude présente |

### V.2.5 Conclusion

L'oxydation photo catalytique s'est avérée être un bon processus pour purifier des solutions polluées par le bleu de méthylène.

Le TiO<sub>2</sub> supporté sur la diatomite peut constituer, vu sa performance et son coût bas, un excellent catalyseur et ce facteur doit être pris en compte dans la sélection de catalyseur à l'échelle industrielle.

Ce travail a consisté à préparer deux composites (M2, M3) à base de dioxyde de titane supporté sur la diatomite pour l'élimination du bleu de méthylène.

Les matériaux M2, M3 présentent une morphologie poreuse déterminée par la technique d'analyse de microscopie électronique à balayage et la cristallinité par la Diffraction Rayons X.

La taille des cristallites a été déterminée par l'équation de Debye Scherrer, le composite M2 montre des tailles de cristallites qui varient de 35 nm à 61 nm et la taille moyenne est de l'ordre de 44 nm. Le M3 a des tailles de cristallites variant de 30 nm à 60 nm et une moyenne de 42 nm.

D'après l'étude cinétique, le phénomène est mixte et se traduit par une réaction rapide qui s'établit au bout de 30 minutes, par l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux matériaux préparés suivie d'une réaction d'oxydation (photodégradation) en présence de rayonnement UV à 365 nm et à l'abri de la lumière.

La cinétique d'adsorption obéit à la loi du pseudo premier ordre au vu de la linéarité de la courbe de détermination de l'ordre de la photodégradation du bleu de méthylène et la constante de vitesse apparente pour les composites préparés.

Le taux de la photodégradation du polluant atteint est comme suit :

- Bleu de méthylène M2 (79%), et M3 (82%).

Les résultats de la photodégradation du matériau M3 semblent être meilleurs car il montre une bonne dégradation, ainsi que par rapport à M2, en raison de la grande quantité de diatomite utilisée dans ce matériau.

Globalement les deux matériaux préparés ont montré plutôt une bonne activité photo catalytique.

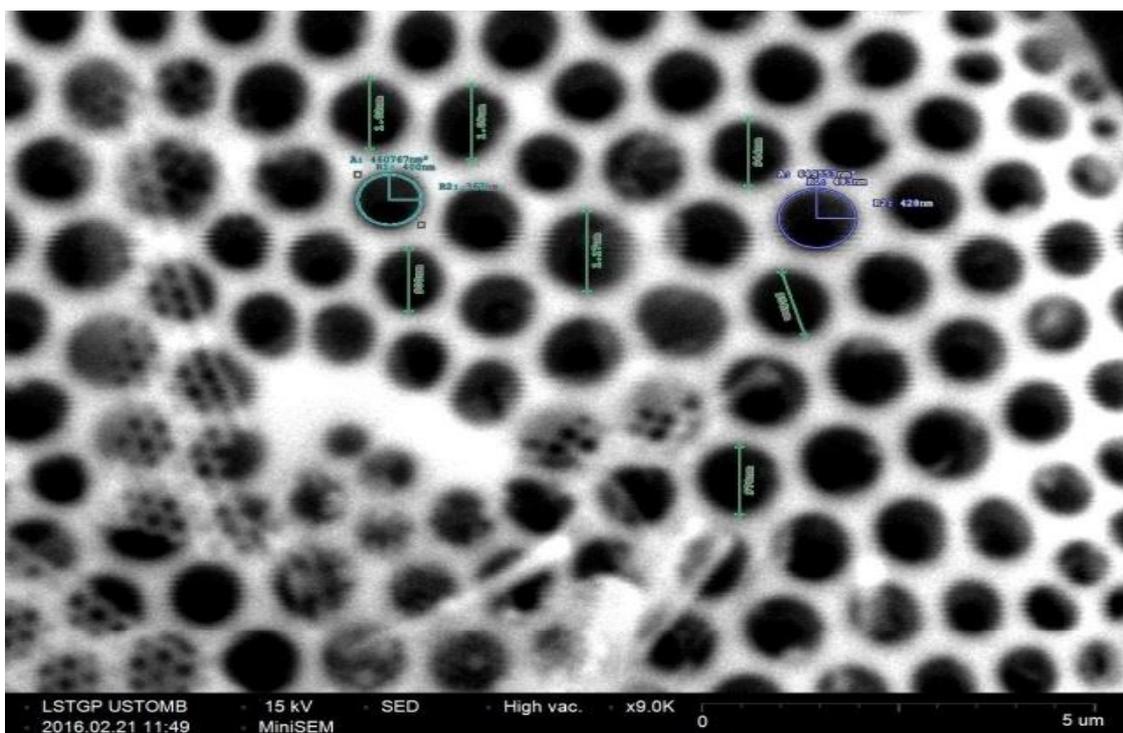
Les résultats d'expérience montrent apparemment pour l'efficacité des deux composites par la séquence suivante : **M2 < M3**. Cette séquence peut être justifiée par la taille moyenne des cristallites du M3 qui est inférieure à celle de M2.

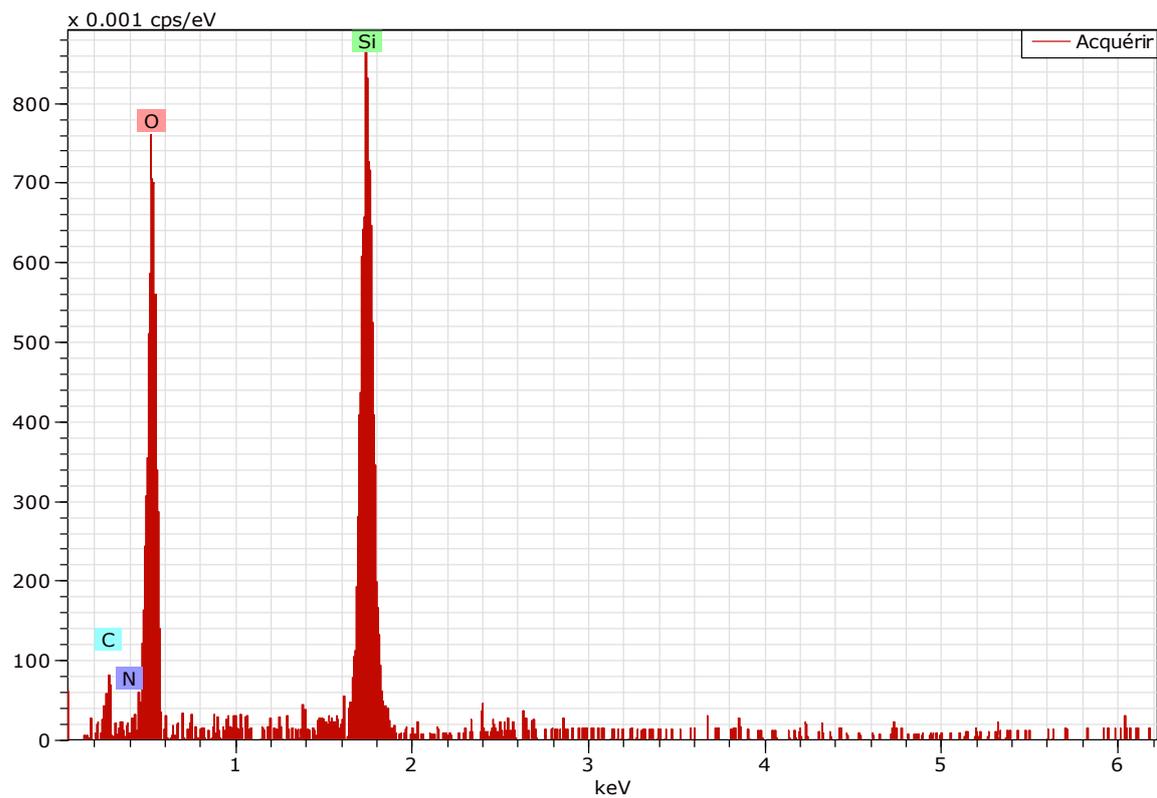
Ces recherches avaient pour objectif de développer et d'étudier la performance des matériaux mixtes M2, M3 et leur efficacité dans la photo dégradation pour la dépollution de l'eau.

### V.3 Préparation d'un composite Nanoparticules de titane –diatomite par voie sol-gel non hydrolytique et un processus solvothermal

#### V.3.1 Caractérisation de la diatomite DS

##### V.3.1.1 Caractérisation par microscope électronique à balayage



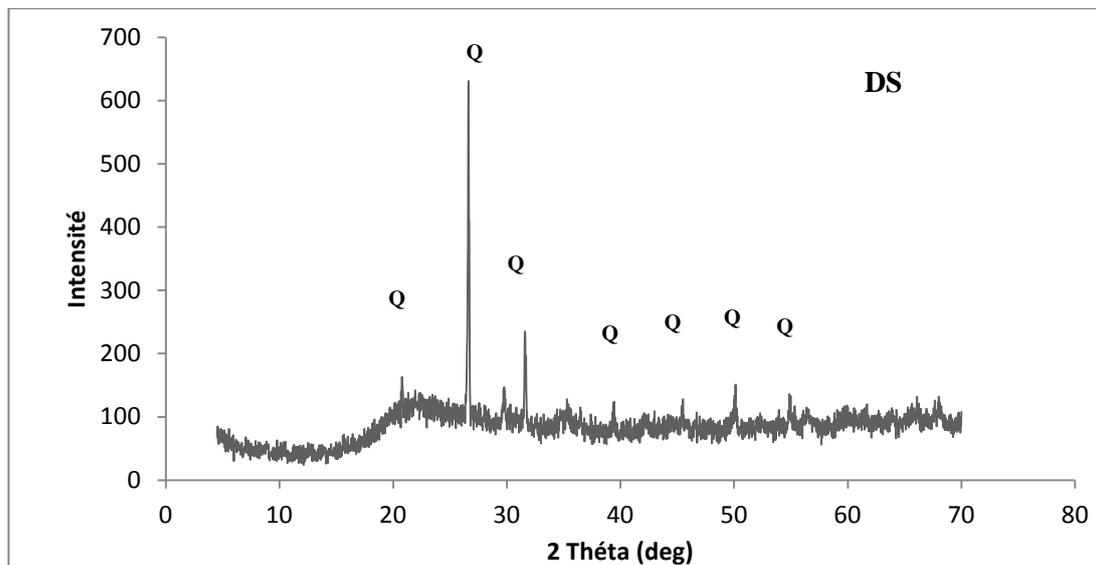


**Figure V.16. Photo MEB couplé EDX de la diatomite (DS) traitée  $H_2SO_4$**

L'observation par microscope électronique à balayage de la diatomite traitée par l'acide sulfurique a montré l'apparition de larges pores de diamètre est entre 900 nm et 2  $\mu m$ .

Le spectre EDX confirme la disparition des impuretés après traitement chimique et la présence d'un pic important en silice.

### V.3.1.2 Caractérisation par diffraction rayon X



**Figure V.17 : Diffractogramme RX de la diatomite DS**

L'analyse de phase par rayons X de la diatomite traitée par l'acide sulfurique a montré une variation considérable dans la composition des phases. Les signaux de rayons X correspondant aux deux formes cristallines de  $\text{CaCO}_3$  (calcite et dolomite) ont complètement disparu sur le diffractogramme. Nous notons également qu'après traitement, une partie de  $\text{SiO}_2$  amorphe devient cristalline. Les mêmes résultats ont été obtenus par B. Hamdi et al. [49] qui ont traité la diatomite par l'acide chlorhydrique.

Le tableau V.6 représente la composition massique de la diatomite brute et celle traitée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Tableau V.6 : FRX de la diatomite brute DB et traitée acide sulfurique DS

| Composition                    | %Massique de diatomite |   |
|--------------------------------|------------------------|---|
|                                | Diatomite brute(DB)    | Diatomite traitée par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (DS) |
| SiO <sub>2</sub>               | 68,017                 | 97,56   |
| CaO                            | 19,25                  | 0,31  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,575                  | 0,87  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,022                  | 0,73  |
| MgO                            | 1,241                  | 0,06  |
| K <sub>2</sub> O               | 1,491                  | 0,01  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,222                  | 0,06  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,144                  | 0,25  |

On peut observer qu'après un traitement chimique, la diatomite brute a subi une variation notable sur la composition chimique, en termes d'une augmentation de la teneur en silice qui dépasse les 97% et une diminution de la teneur en carbonates.

Les impuretés ont été efficacement éliminées de la diatomite brute par ce traitement.

### V.3.1.3 Caractérisation par Spectroscopie INFRA ROUGE (FTIR)

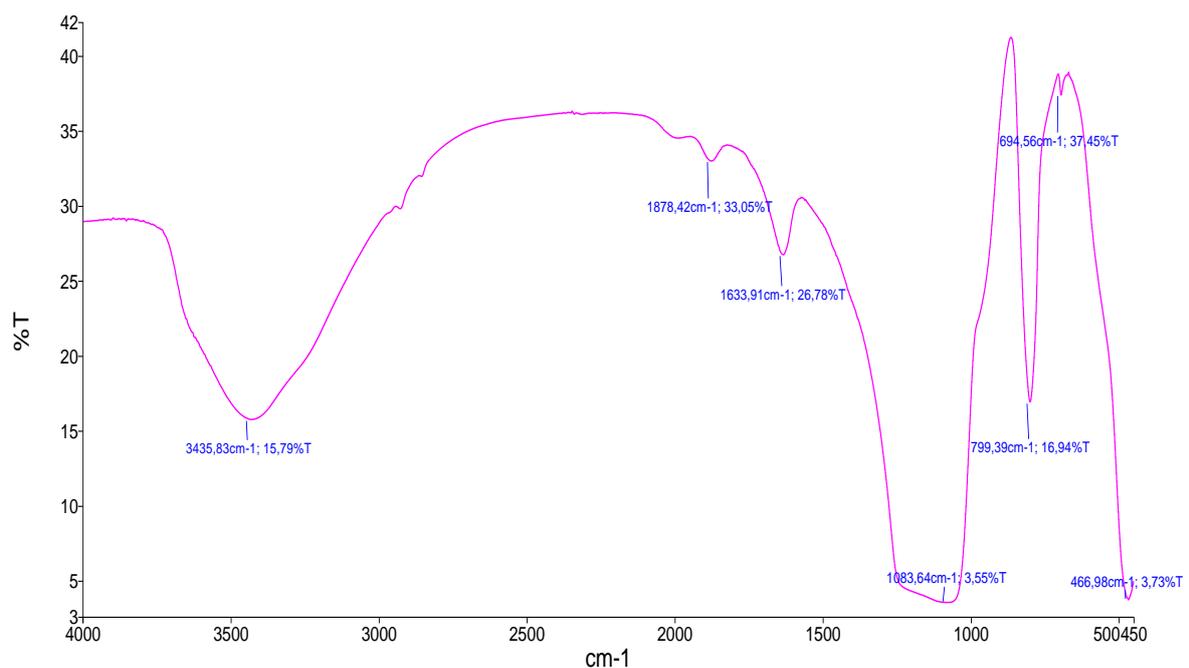


Figure V.18 : Spectre IR de la diatomite DS

La figure V.18 représente le spectre IRTF de la diatomite traitée par l'acide sulfurique DS.

Effectivement, Les bandes d'absorption existantes correspondent uniquement à l'étirement l'asymétrique Si-O-Si et à la vibration à  $1083\text{ cm}^{-1}$  et  $799\text{ cm}^{-1}$  affectés à la structure mésoporeuse de la diatomite. Une large bande observée à  $3435\text{ cm}^{-1}$  représente les groupements O-H.

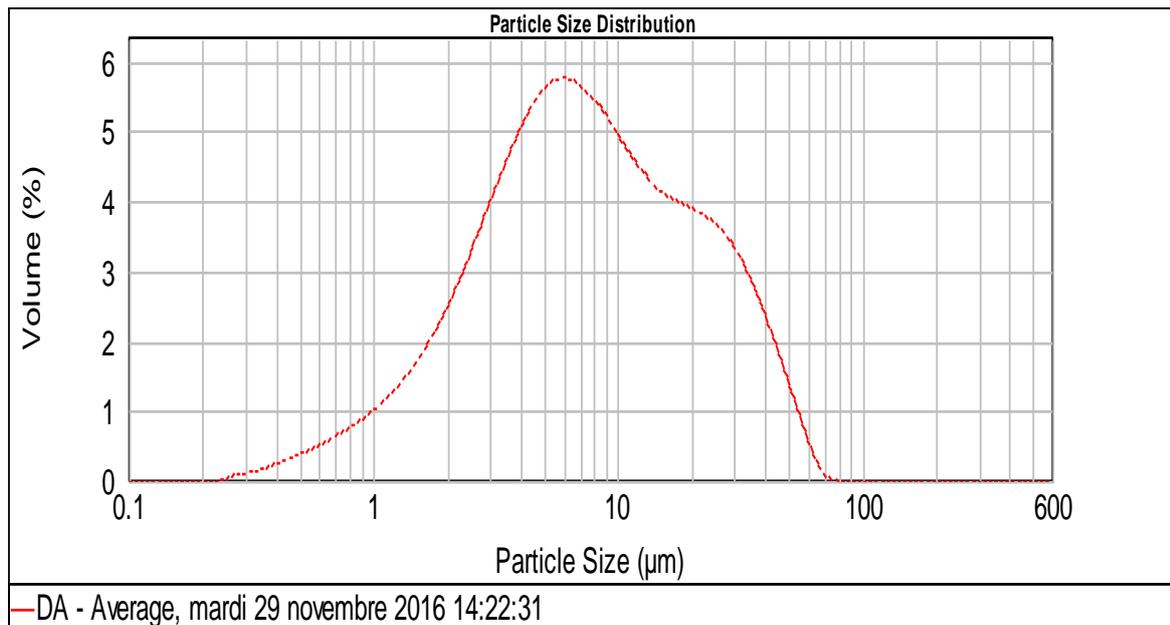
Le bande observée à  $466\text{ cm}^{-1}$ , est assignée à la vibration de déformation de Si-O-Si [50, 51].

#### **V.3.1.4 Distribution de la taille des particules de la diatomite DS**

Les particules d'un système ont rarement une taille unique. La variation de la taille des particules est représentée sous forme d'une distribution. La DTP est une fonction qui représente la variation des fréquences relatives d'une quantité, typiquement : le nombre, la surface ou volume, de particules présentes dans l'échantillon selon leurs tailles. La DTP est la représentation des résultats expérimentaux de l'analyse granulométrique. L'échantillon de particules sur lequel on fait la mesure est supposé représentatif de l'ensemble de la matière particulaire.

La figure V. 19 montre les résultats de mesure granulométrique par tamisage et la taille des particules de la diatomite traitée par l'acide sulfurique.

Nous constatons que le mode correspond au pic de la distribution, c'est-à-dire la valeur de taille pour laquelle la DTP est maximale est environ  $6\text{ }\mu\text{m}$ , on remarque qu'il y'a pas un changement remarquable par rapport à la diatomite brute.



**Figure V.19 : Distribution de la taille des particules de la diatomite DS**

### V.3.1.5 Mesure de la surface spécifique de la diatomite brute et traitée par l'acide sulfurique DS

En utilisant la méthode B.E.T., nous avons mesuré la surface spécifique des poudres de la diatomite brute et celle traitée par l'acide sulfurique. Les résultats, présentés dans le Tableau V. 7 montrent que la surface spécifique de DS est importante atteignant une valeur de 39,9 m<sup>2</sup>/g par rapport à celle de la DB avec 26 m<sup>2</sup>/g, car après le traitement chimique, la majorité des impuretés présents dans la diatomite brute et qui occupent la surface des pores ont été éliminées, ce qui entraîne l'augmentation de leur volume.

Ces résultats sont en accord avec les observations qualitatives faites par l'analyse du MEB qui a indiqué la porosité et la morphologie des DS et DB.

**Tableau V.7 : Résultats BET de la diatomite DB et DS**

| <b>Echantillon</b> | <b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b> |
|--------------------|--|
| DB                 | 26.471                                   |
| DS                 | 39.906                                   |

### V3.2 Préparation de TiO<sub>2</sub> Nps, et les composites TDB, TDS

#### V.3.2.1 Choix de la température de calcination

Les nanostructures de Ti(OH)<sub>4</sub> obtenues après une procédure sol gel non hydrolysé (Fig. IV.6), ont été calcinées à différentes températures variant de 350°C à 750°C avec un rampe de chauffe 15°C/minutes, et analysées par DRX.

##### V.3.2.1.1 Analyse DRX du TiO<sub>2</sub> Nps obtenue à différentes températures de calcination

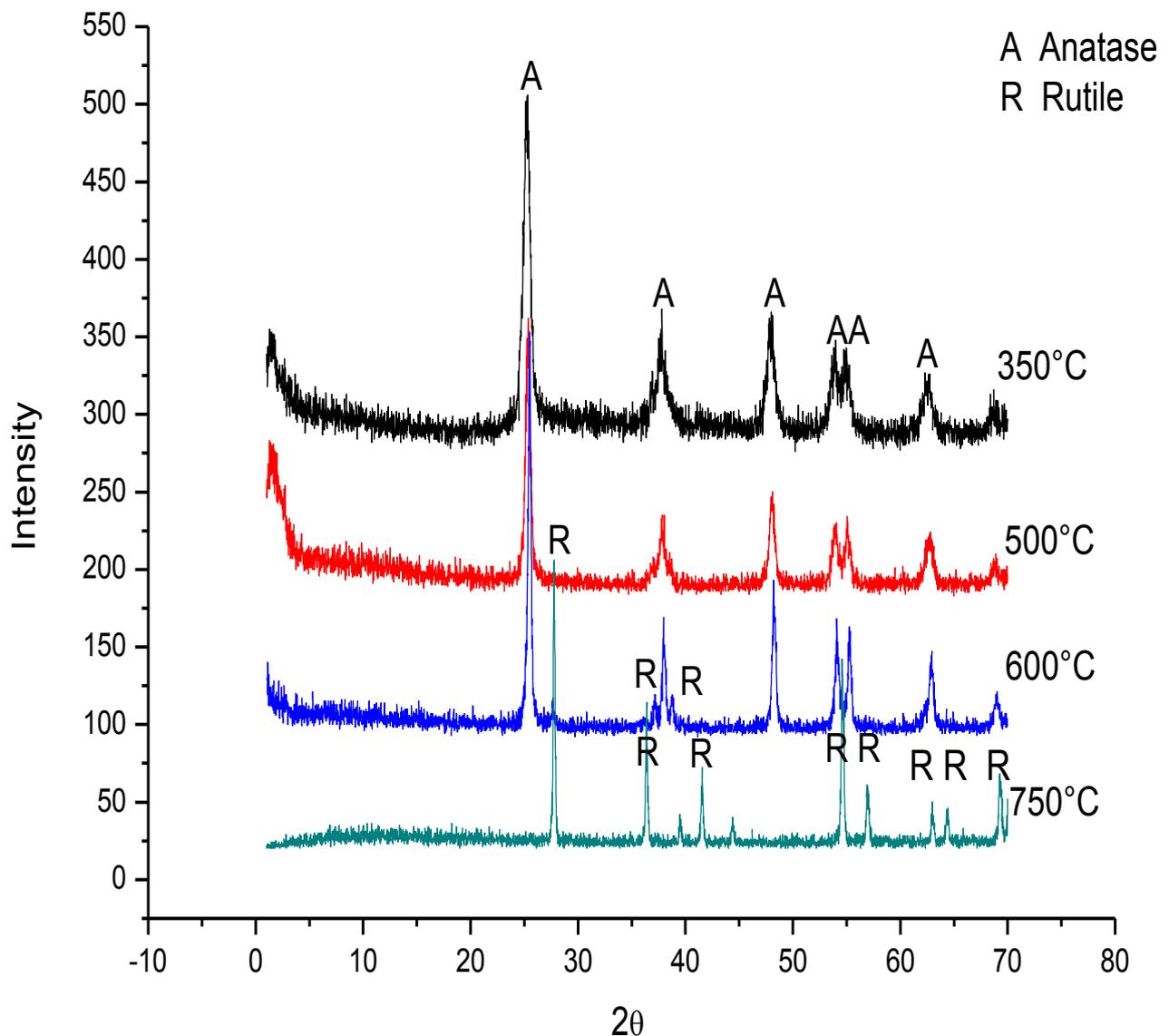


Figure V.20: Diffractogramme RX de TiO<sub>2</sub> produit à différentes températures

Les diffractogramme RX des échantillons de TiO<sub>2</sub> étudiés sont montrés sur la Fig.V.20.

Le diffractogramme RX des échantillons calcinés à 350°C, 500°C montrent des pics bien formés, et pointus et plus étroits qui sont caractéristiques de la phase anatase, les pics indiquant la structure cristalline anatase sont détectés à plusieurs positions au sein de ces diffractogrammes.

Donc, nous pouvons conclure que ces échantillons se transforment complètement en structure cristalline, attribuée à la formation anatase.

Le diffractogramme RX de l'échantillon calciné à 600°C, est moins large que les précédents et les pics observés indiquent la présence de deux phases, une phase anatase et la phase rutile.

L'échantillon calciné à 750°C montre un diffractogramme RX bien formé avec des pics caractéristiques pour la forme cristalline rutile de TiO<sub>2</sub>. Les pics caractéristiques de l'anatase n'ont pas été détectés. Au-delà de 700°C la vitesse de la transformation anatase - rutile est suffisamment grande pour produire des matériaux constitués entièrement de rutile.

Compte tenu de ces résultats, la température assez basse de 350°C a été adoptée pour avoir une meilleure forme cristalline anatase.

### **V.3.2.1.2 Estimation de la taille des particules de TiO<sub>2</sub> Nps synthétisées**

La pleine largeur à mi-hauteur (FWHM) de la réflexion DRX est une indication des cristallites présentes dans le système, déterminé à partir du logiciel X'Pert plus. Les tailles de cristallites obtenues pour les échantillons sont calculées à partir des données FWHM en utilisant l'équation de Sherrer's comme suit :

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta$$

Où D : la taille des particules,  $\lambda$  : la longueur d'onde de rayon x (1,54178 nm) ;  $\beta$  : largeur à mi-hauteur du pic le plus intense ;  $\theta$  est l'angle de diffraction du pic ; K est une constante (0,94), correspondant aux particules sphériques et de symétrie cubique

Les résultats calculés sont listés dans le tableau 8.

Tableau V.8: Taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> Nps à différentes températures

|       | 2 $\theta$ (deg) | FWHM 2 $\theta^\circ$ | Taille de cristallite (nm) |
|-------|------------------|-----------------------|----------------------------|
| 350°C | 25,396           | 0,194                 | 43,88                      |
| 500°C | 25,327           | 0,150                 | 56,74                      |
| 600°C | 25,512           | 0,116                 | 73,4                       |
| 750°C | 27,767           | 0,116                 | 73,74                      |

La taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> calciné à 350°C est inférieure aux autres tailles de TiO<sub>2</sub> calciné à 500°C et 600°C et 750°C.

La croissance de la taille des nano cristaux dépend du traitement thermique, passant de 43,88 à 73,74 nm après un traitement thermique suite à l'adsorption des petites cristallites à la surface des grosses cristallites [52,53]

Les mêmes effets de dépendance de la taille pour des nanocristaux de TiO<sub>2</sub> obtenus par voie non hydrolytique du tétra isopropoxyde de titane ont été observés par Andrej Ćenovar1 et al. [54].

Kim et al., [55] ont étudié l'influence de la taille des cristallites sur la température de la transition anatase - rutile : plus la taille est faible, plus la température de transformation est basse. Xiaobo Chen and Samuel S. Mao [56] ont aussi montré que la vitesse de transformation anatase vers le rutile est d'autant plus grande que la taille des cristaux est faible.

A basse température, l'anatase se forme et la taille des particules est inférieure car il n'y a pas de force motrice pour les convertir en rutile.

### V.3.2.1.3 Effet du rapport Diatomite / $\text{TiO}_2$ sur la synthèse du composite

Plusieurs essais ont été effectués afin d'optimiser les conditions opératoires et le rapport diatomite/ $\text{TiO}_2$ . Les essais sur la diatomite brute et à température ambiante, ont été réalisés, sachant que la diatomite est microporeuse et le titane est nanométrique.

La figure V.21 représente la photo MEB du rapport (1/2) de diatomite/  $\text{TiO}_2$  composite

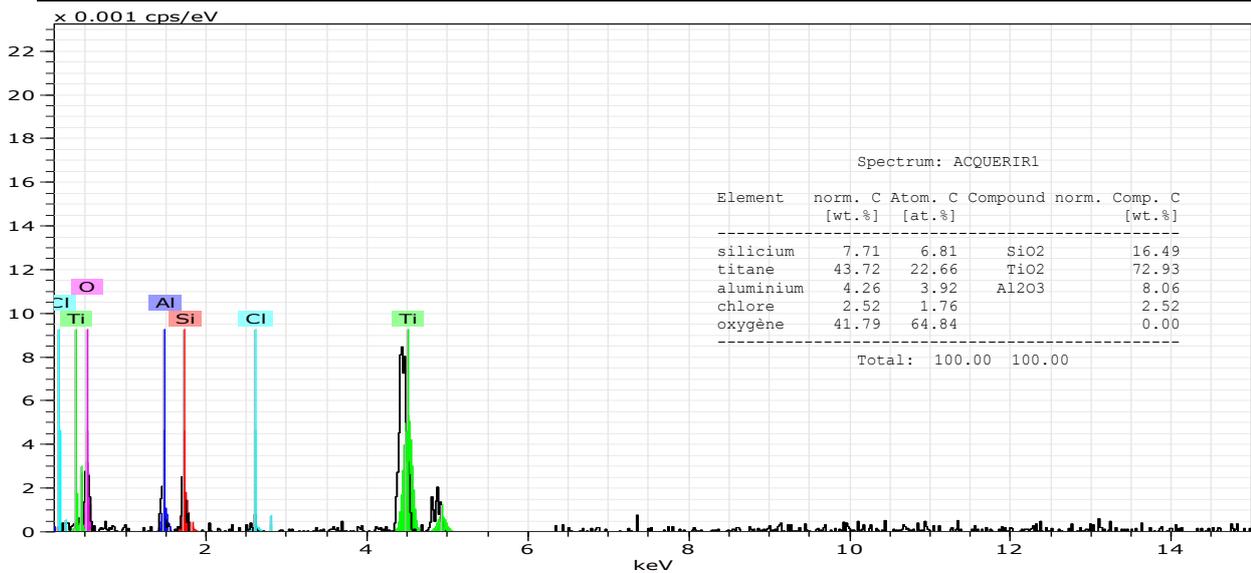
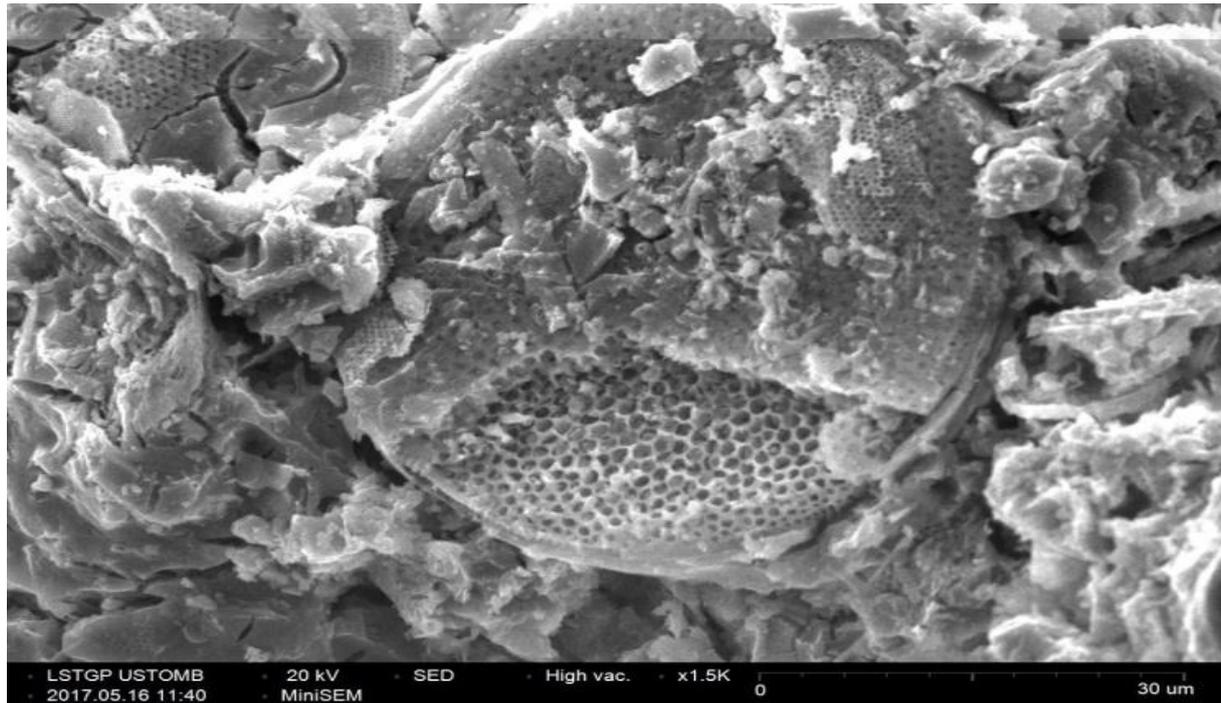
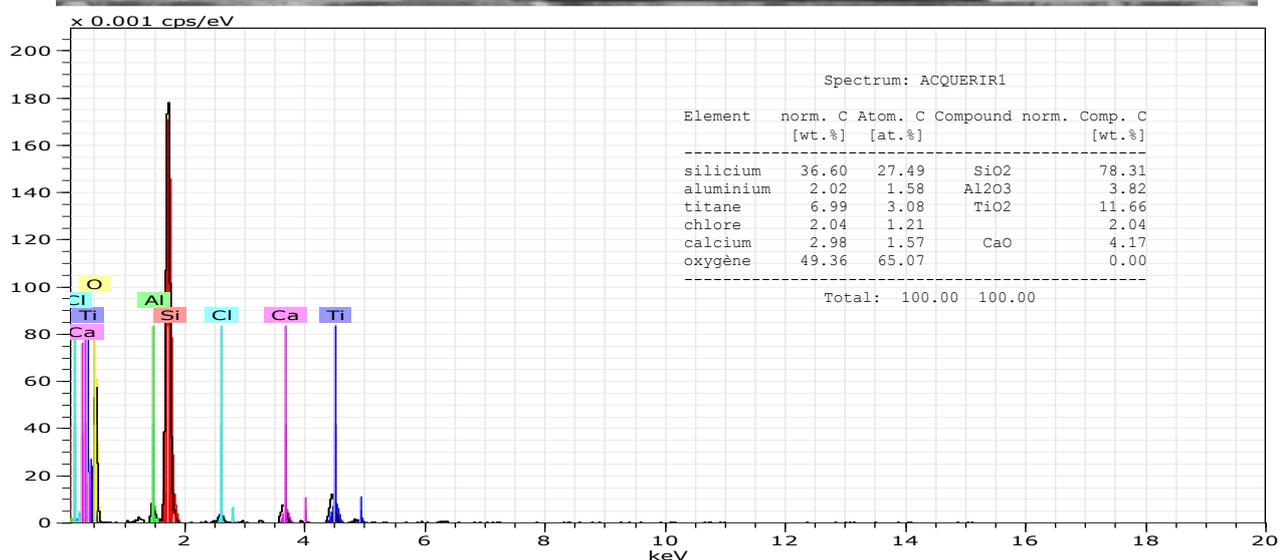
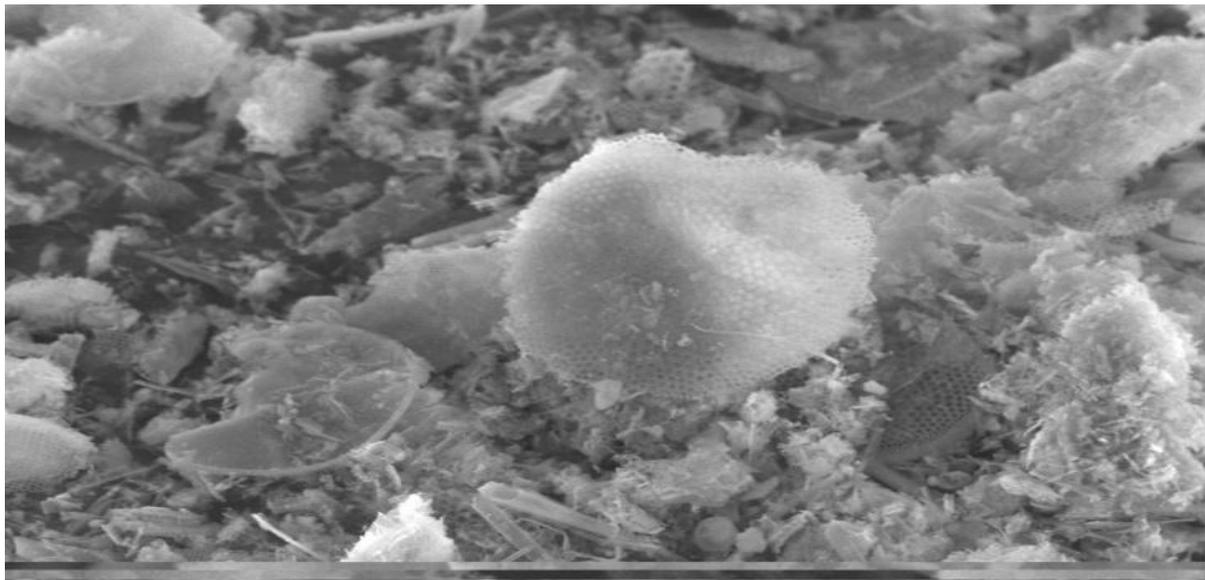


Figure V.21 : photos MEB du rapport (1/2) de diatomite/  $\text{TiO}_2$  composite

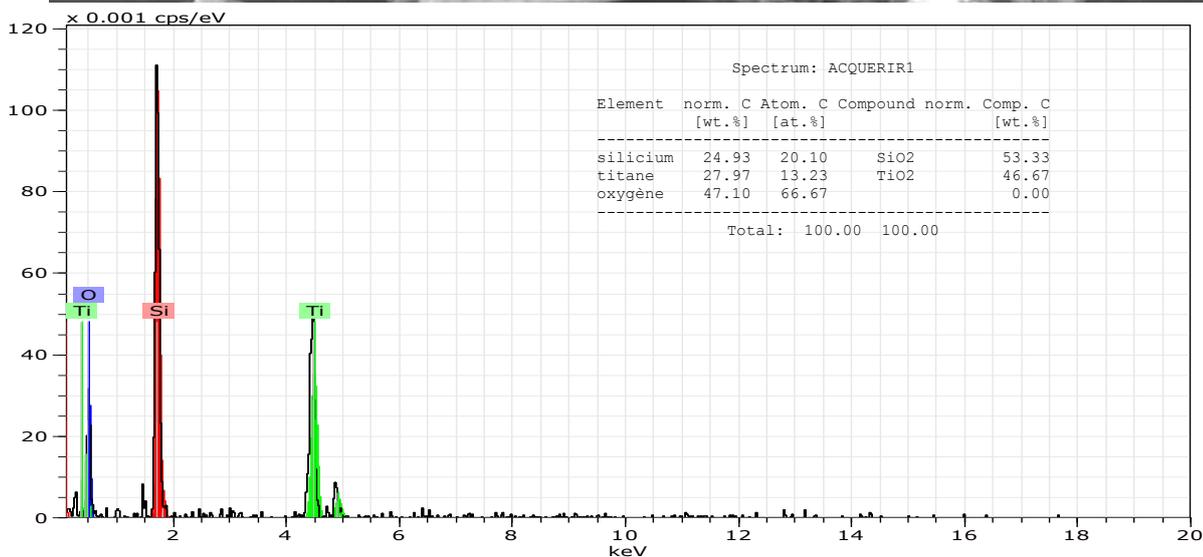
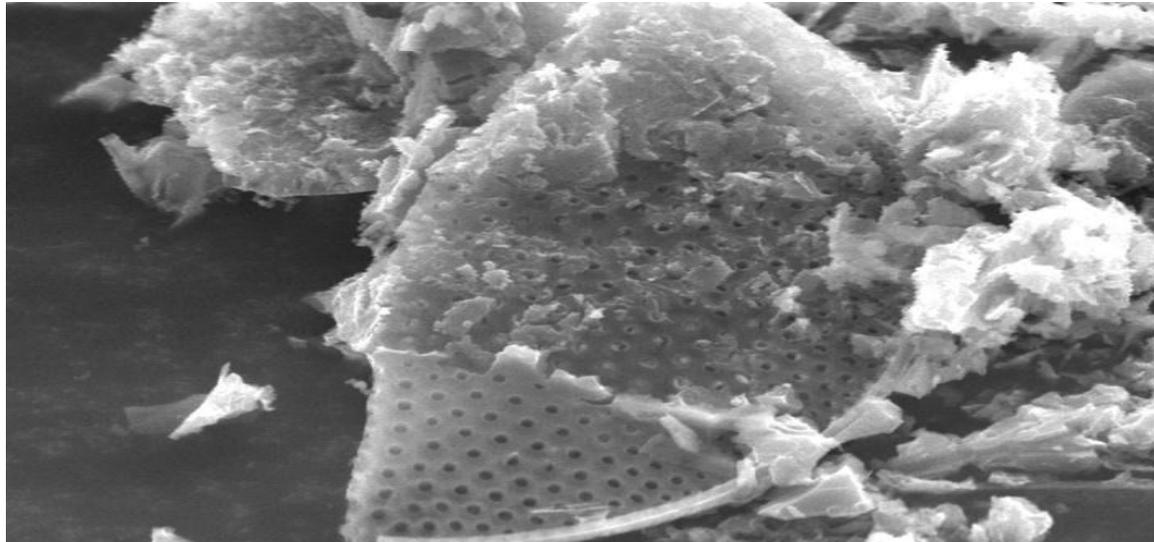
En première étape, nous avons pris un rapport de 1g/2ml et nous avons obtenu une couche épaisse de titane sur la surface de la diatomite, ce qui est observé sur la figure.V.21 et nous avons constaté que la quantité de la diatomite utilisée dans la préparation de ce composite est trop faible par rapport au tétra chlorure de titane, ce qui est confirmé par analyse EDX de la même figure montrant un pic important de titane, et un pourcentage massique de 72,93% alors que la silice, il est de 16,49%.



**Figure V. 22 :** Effet du rapport diatomite/ TiO<sub>2</sub> (5/2) sur la préparation du composite

En deuxième étape, nous avons changé le rapport à 5/2 et augmenté la quantité de la diatomite du 1 à 5 g et les résultats obtenus sont présentés sur la photo MEB suivante Fig.22, qui montre une couche très fine en dioxyde de titane déposé sur la surface de la diatomite et confirmée par analyse EDX.

Un pic important de dioxyde de silice, et un taux massique atteignant 78% sont observés avec une faible intensité par le titane ; dont le taux massique est de 11,66%



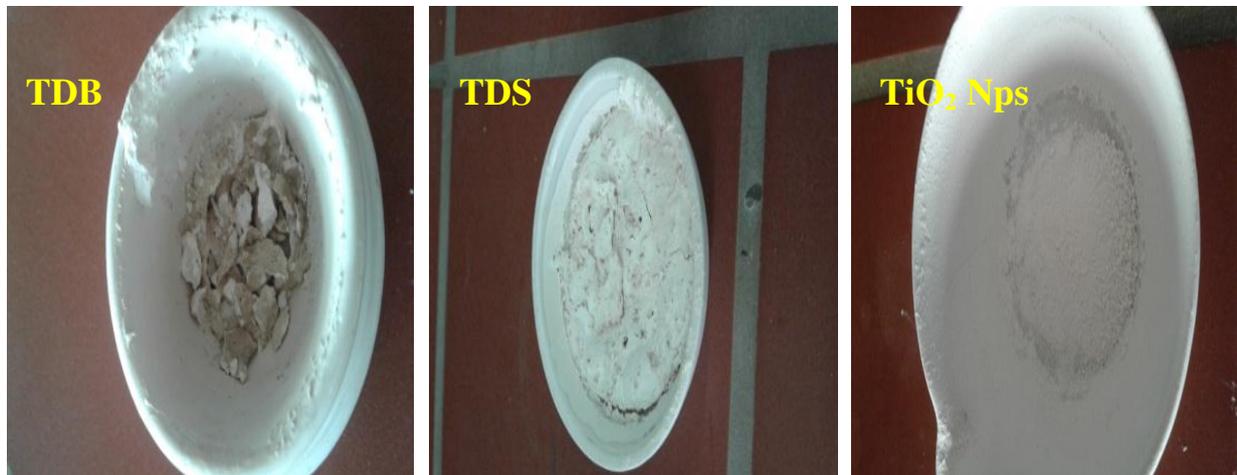
**Figure V.23** : Effet du rapport diatomite/ TiO<sub>2</sub> (2/2) sur la préparation du composite

Une autre synthèse de composite de diatomite et le tétrachlorure de titane a été faite pour avoir un rapport diatomite/ TiO<sub>2</sub> de 2/2, une couche fine de dioxyde titane immobilisé sur la surface de la diatomite est observée sur la figure.23 et confirmée par analyse EDX, les pourcentages obtenus du dioxyde de titane et de silice sont respectivement 53% et 46%.

### V.3.2.2 Caractérisation des composites TiO<sub>2</sub> Nps, TDB, TDS

La figure V.24 représente la différence de couleurs entre les composites préparés : une couleur mate, due à la présence des impuretés dans le TDB et une blanche pour le TDS due à la

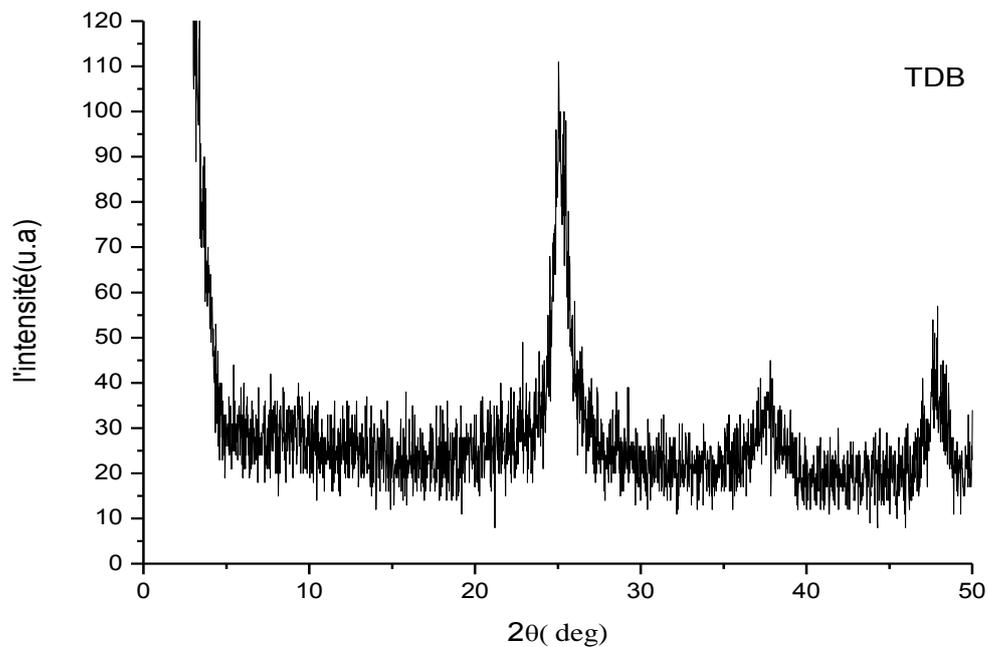
pureté de la diatomite traitée par l'acide sulfurique. Par contre, le  $\text{TiO}_2$  Nps à une couleur blanc neige. Ce phénomène est lié à l'oxydation des groupes organiques résiduels dans la diatomite.



**Figure V.24:** Photos correspondant à des composites TDB, TDS et  $\text{TiO}_2$  Nps après calcination

### V.3.2.2.1 ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Les diffractogrammes de l'analyse DRX sont présentés sur les figures V.25, V.26.



**Figure V.25 :** Diffractogramme DRX du composite TDB

**Tableau V. 9:** Taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> Nps/TDB

| 2 $\theta$ (deg) | FWHM 2 $\theta^\circ$ | Taille de cristallite (nm) |
|------------------|-----------------------|----------------------------|
| 14,477           | 0,465                 | 18                         |
| 20,804           | 0,194                 | 43,52                      |
| 25,057           | 0,31                  | 27,44                      |
| 25,391           | 0,232                 | 36,69                      |
| 47,699           | 0,378                 | 24,02                      |

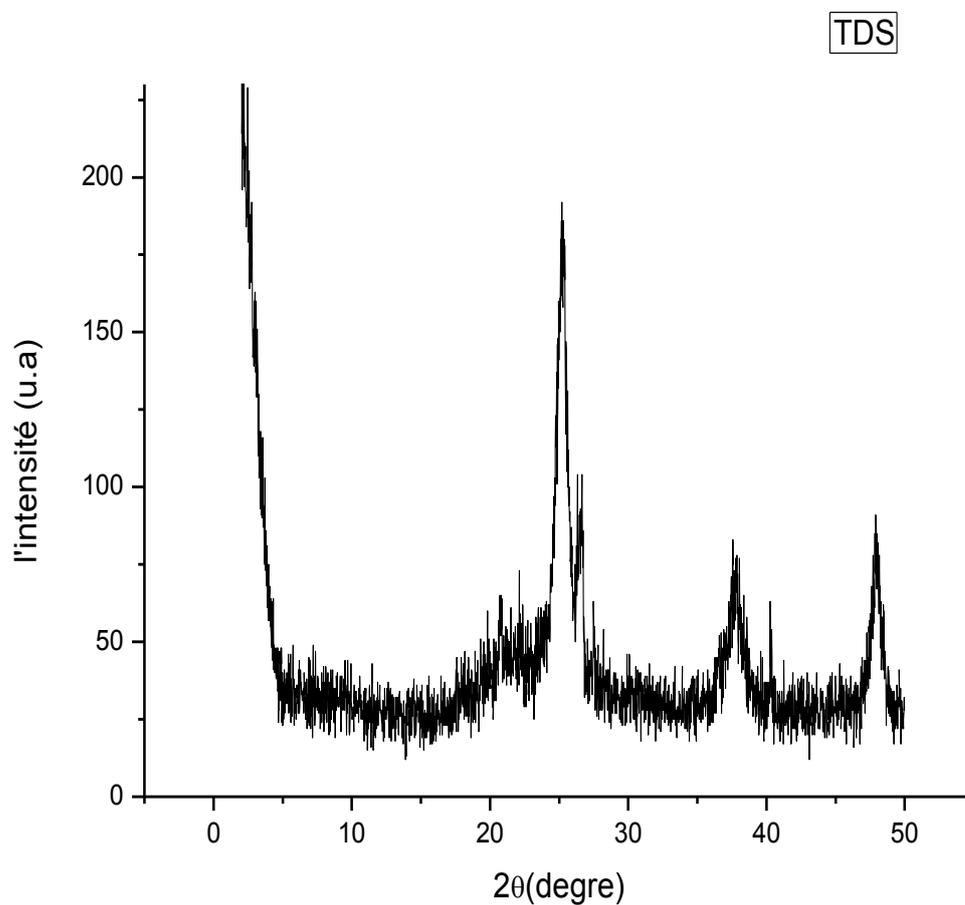
**Figure V.26 :** Diffractogramme DRX spectre de TDS

Tableau V.10: Taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> Nps/TDS

| 2 $\theta$ (deg) | FWHM 2 $\theta$ ° | Taille de cristallite (nm) |
|------------------|-------------------|----------------------------|
| 20,77            | 0,155             | 54,46                      |
| 25,176           | 0,271             | 31,40                      |
| 26,681           | 0,116             | 73,57                      |
| 37,717           | 0,775             | 11,32                      |
| 40,277           | 0,071             | 124,57                     |
| 47,92            | 0,283             | 127,98                     |

Les diagrammes DRX des composites TiO<sub>2</sub> / diatomite obtenus et les nano particules de TiO<sub>2</sub> sont montrés sur les figures V.25 et V.26.

Les diagrammes XRD des particules de TiO<sub>2</sub> montrent la présence de trois pics principaux à  $2\theta = 25^\circ$ ,  $37,7^\circ$  et  $47,92^\circ$ , qui sont des représentants de TiO<sub>2</sub> anatase.

Les composites TDB et TDS ont un très large pic de diffraction asymétrique à  $2\theta = 25,057^\circ$  et  $25,176^\circ$ , qui correspond au TiO<sub>2</sub> anatase. Il existe un pic de diffraction caractéristique à  $2\theta = 26,681^\circ$  correspondant au quartz dans TDS et le TDB à un faible pic de diffraction de quartz.

La taille cristalline du TiO<sub>2</sub> dans les composites a été calculée par les équations de Scherrer décrites auparavant.

Les tailles cristallines calculées de TiO<sub>2</sub> anatase dans le TDB et le TDS et celle de TiO<sub>2</sub> dans les deux composites sont d'environ 27-31 nm, ce qui indique que la différence entre les supports a une faible influence sur la taille des particules de TiO<sub>2</sub> supporté comme l'ont observé Guangxin Zhang et al. [57]

La taille des cristallites du TiO<sub>2</sub> est de 43,88 nm, elle est plus grande que celle du TiO<sub>2</sub> supporté, ce qui signifie que la diatomite, en tant que support, peut inhiber la croissance des grains de TiO<sub>2</sub>.

En effet, la diatomite a dispersé les particules de TiO<sub>2</sub> et a empêché l'agglomération.

Selon Zhiming Sun et al. [58], le TiCl<sub>4</sub> utilisé pour la synthèse du composite TiO<sub>2</sub>/Diatomite purifié de la chine a été calciné à  $650^\circ\text{C}$  obtenant des nanoparticules de taille 34,12 nm.

Le même précurseur et la même diatomite purifiée par l'eau distillée et par un acide utilisé pour la synthèse du composite  $\text{TiO}_2$ /Diatomite calciné à  $400^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  successivement ont abouti à des tailles de particule 7,43 nm et 13 nm selon Qing Sun et al. [16,59].

Les australiens et les italiens ont aussi synthétisé des composites à base de  $\text{TiO}_2$ /Diatomite Bing Wang et al. [60] de l'Australie ont synthétisé le composite  $\text{TiO}_2$ /Diatomite purifié ensuite calciné à  $450^\circ\text{C}$ . La taille des particules obtenue est de 8,3 nm utilisant le TBOT comme précurseur.

Sanosh et al. [61] ont synthétisé le composite par un précurseur le  $\text{TiOSO}_4$ , la diatomite a été purifiée par l'eau distillée, le composite a été calciné à  $500^\circ\text{C}$  pour finalement avoir des particules de taille 3,4 nm. Ces auteurs ont utilisé la méthode de précipitation du précurseur en présence de l'eau.

Dans notre cas, nous avons utilisé une diatomite brute et le  $\text{TiCl}_4$  ensuite, le composite a été calciné à  $350^\circ\text{C}$  par méthode non hydrolytique et les particules obtenues ont une taille 27 nm correspond au pic le plus intense par rapport au TDB.

La détermination de la taille des particules du  $\text{TiO}_2$  anatase en composition avec la DB et la diatomite traitée par l'acide sulfurique par l'équation de Debye Scherrer, a été réduite de 43,88 nm à 27,44 nm, et à 31,40 nm pour des composites TDB et TDS respectivement par apport à la synthèse du  $\text{TiO}_2$  tout seul.

#### **V.3.2.2.2 ANALYSE MEB/EDX**

Les Figures V.27, 28, 29 : présentent la microscopie électronique à balayage MEB couplé par l'analyse élémentaire EDX et cartographie (HyperMap) de  $\text{TiO}_2$  Nps, TDB et TDS, respectivement :

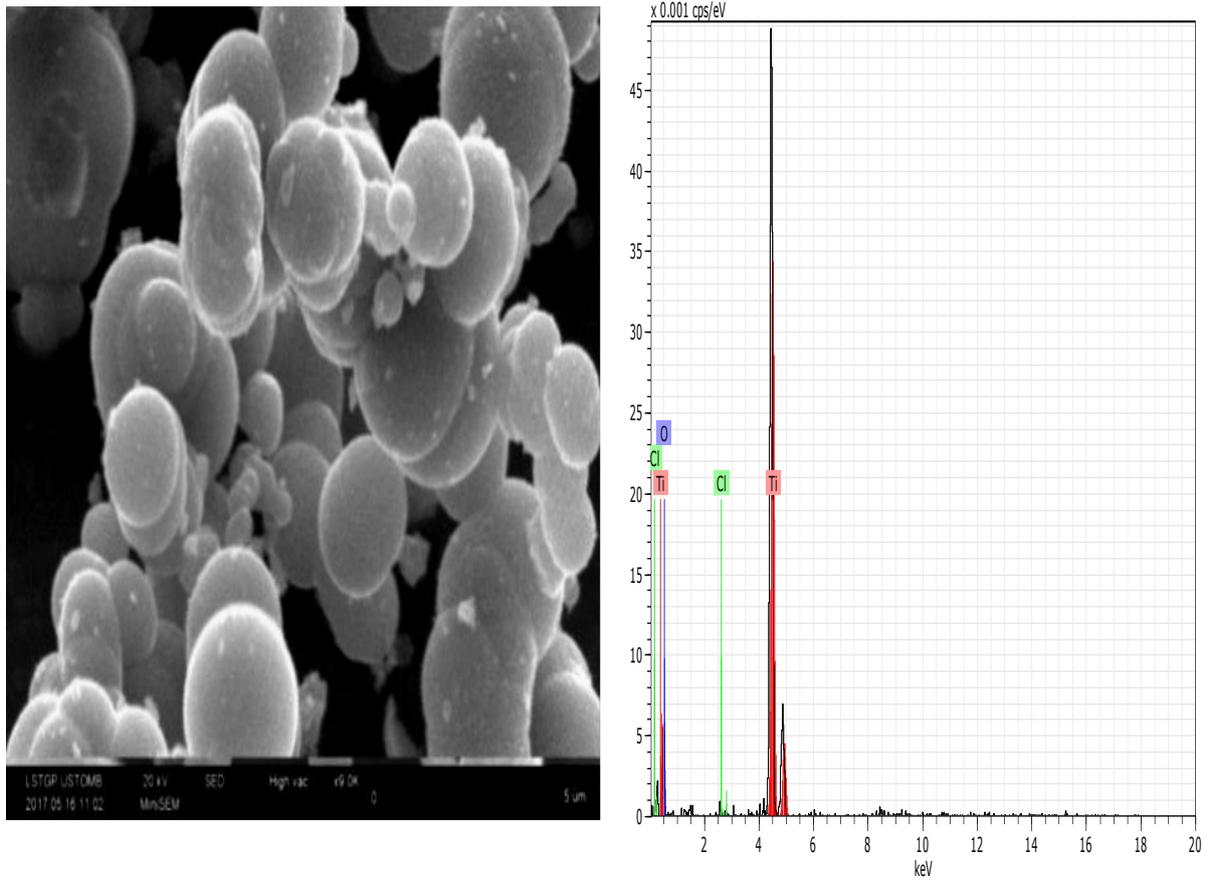
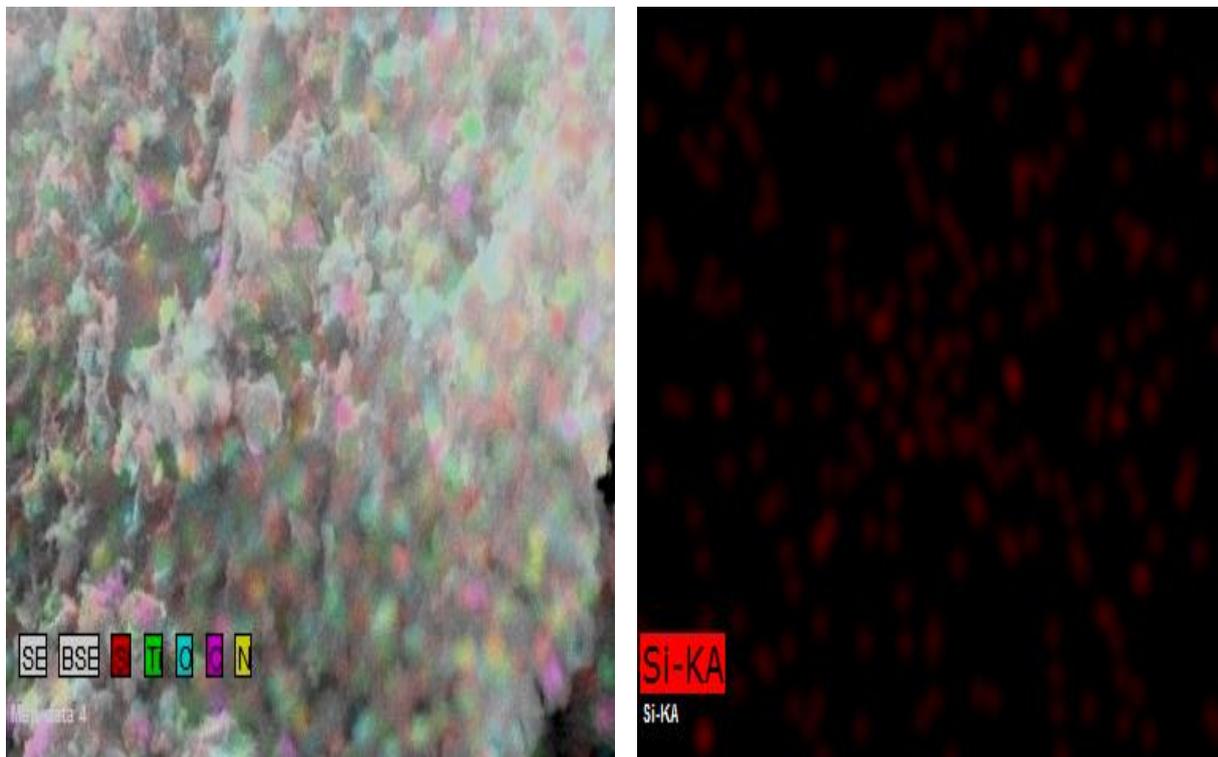
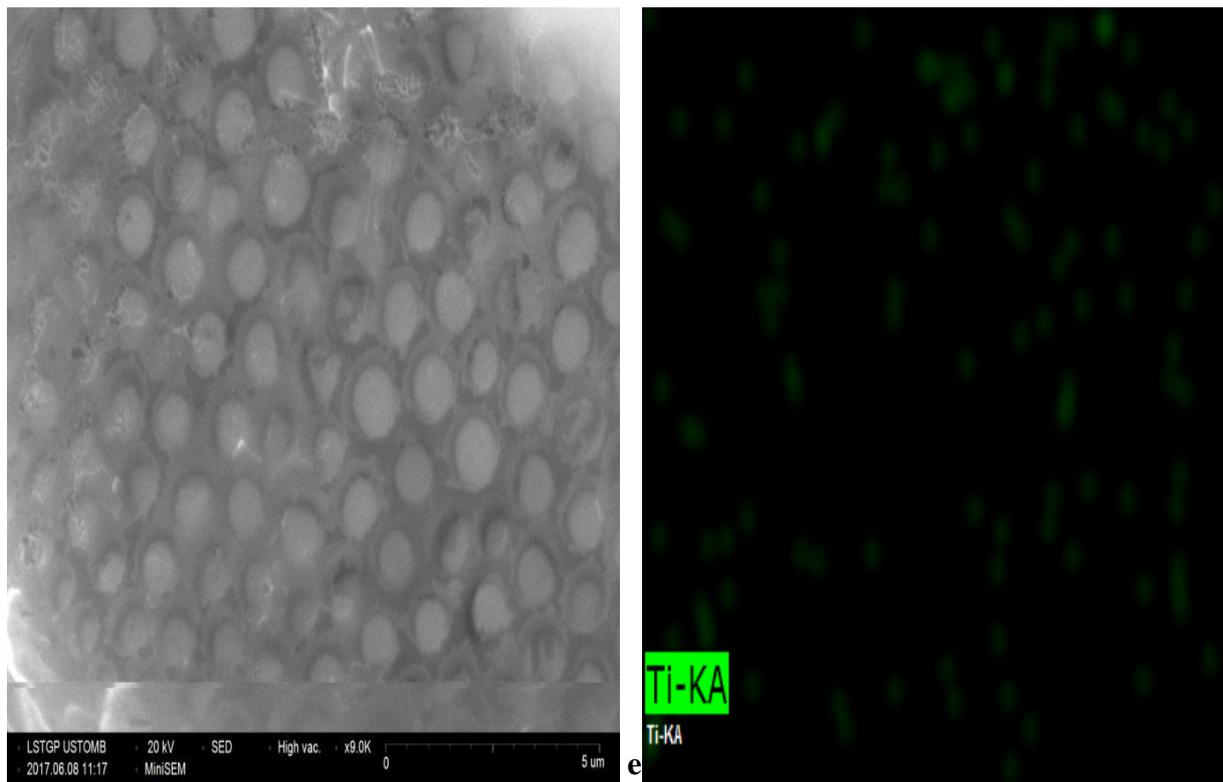


Figure V .27 Photos MEB /EDX du TiO<sub>2</sub> nanoparticules





x 0.001 cps/eV

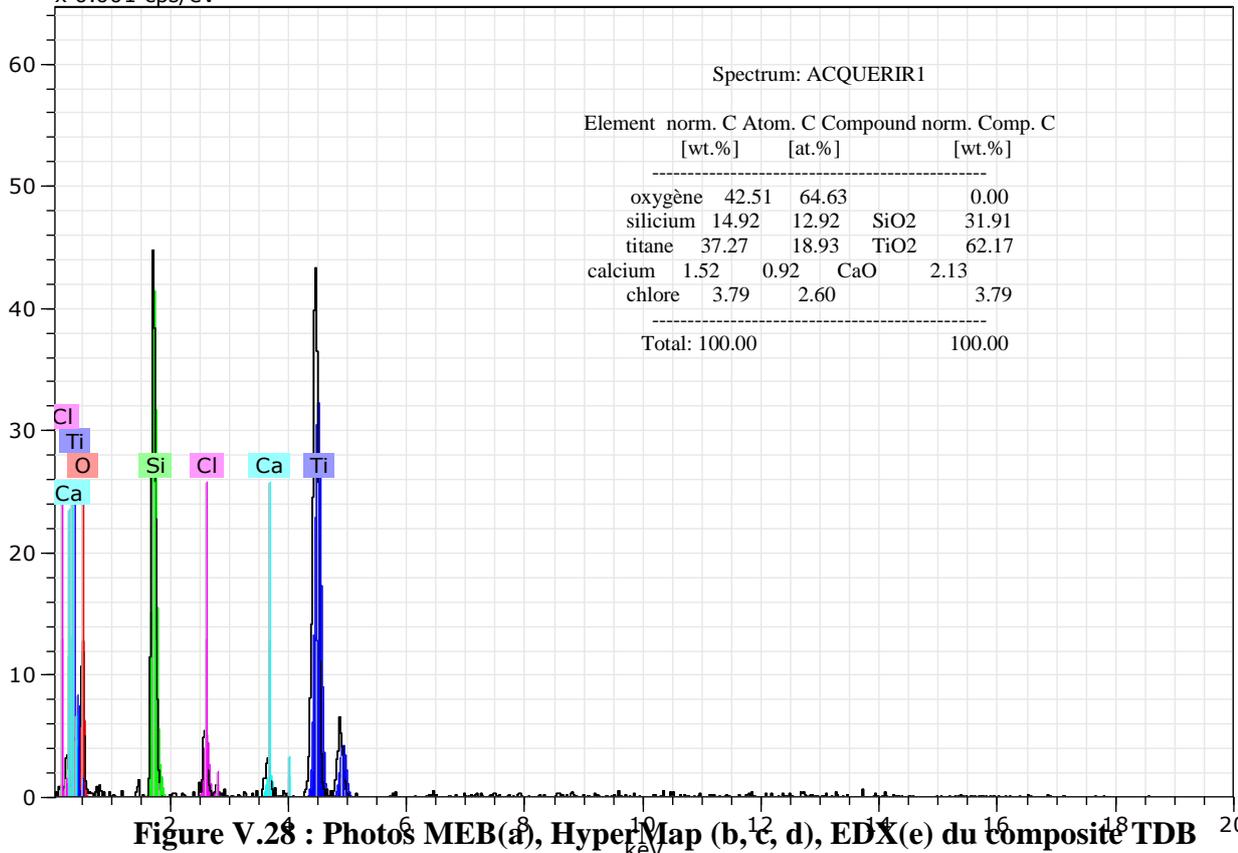
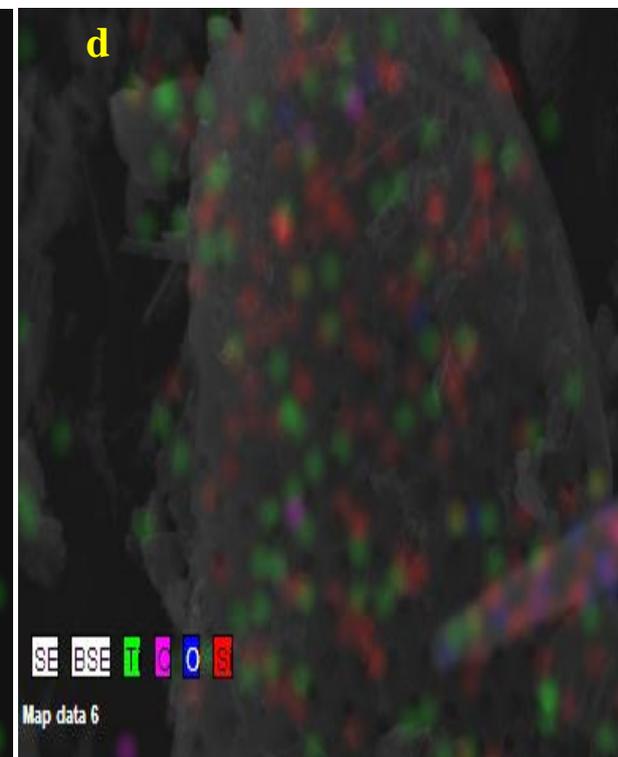
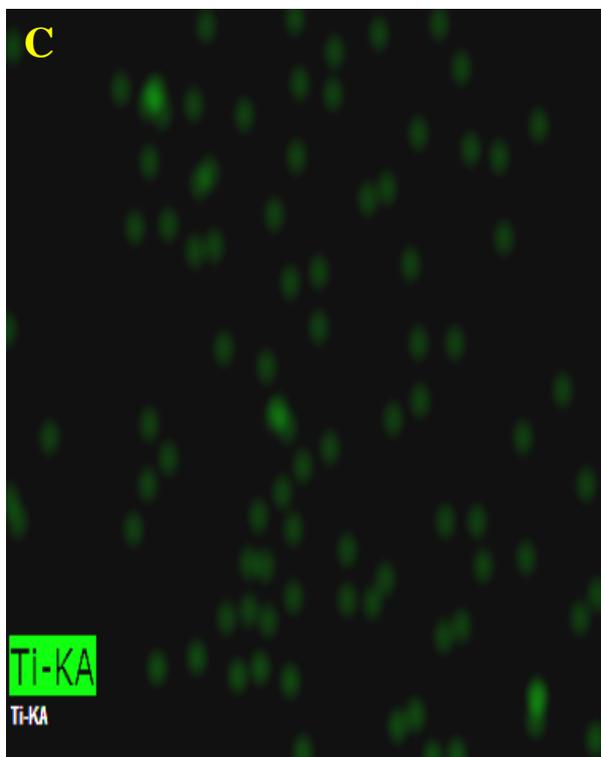
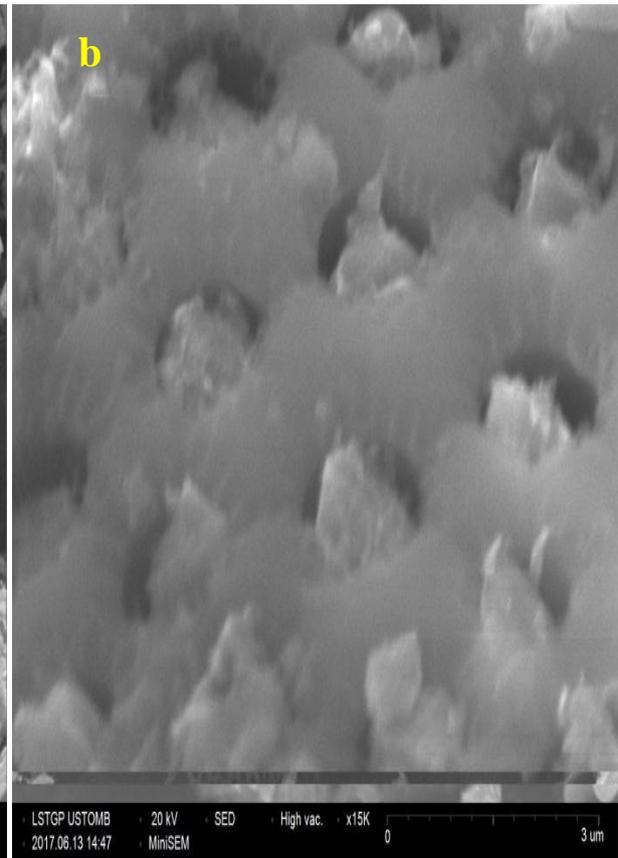
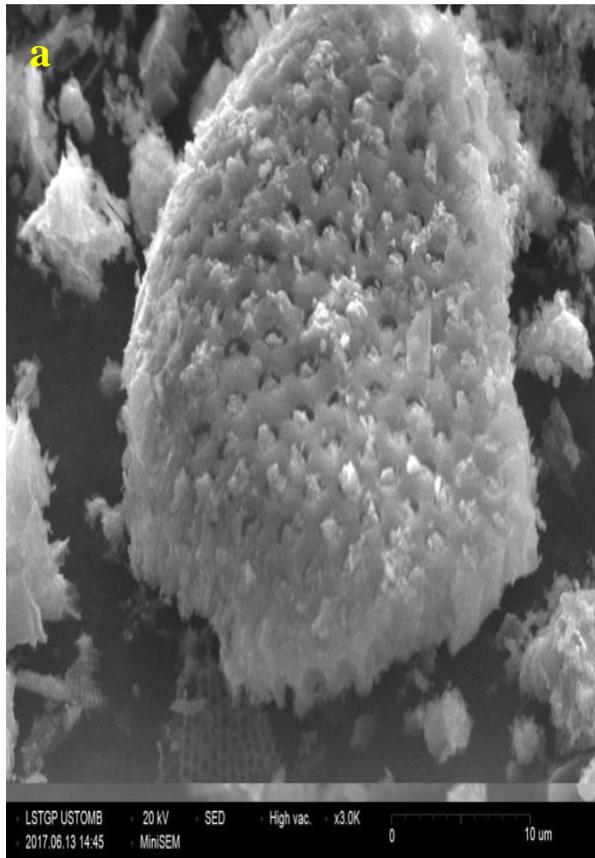


Figure V.28 : Photos MEB(a), HyperMap (b, c, d), EDX(e) du composite TDB



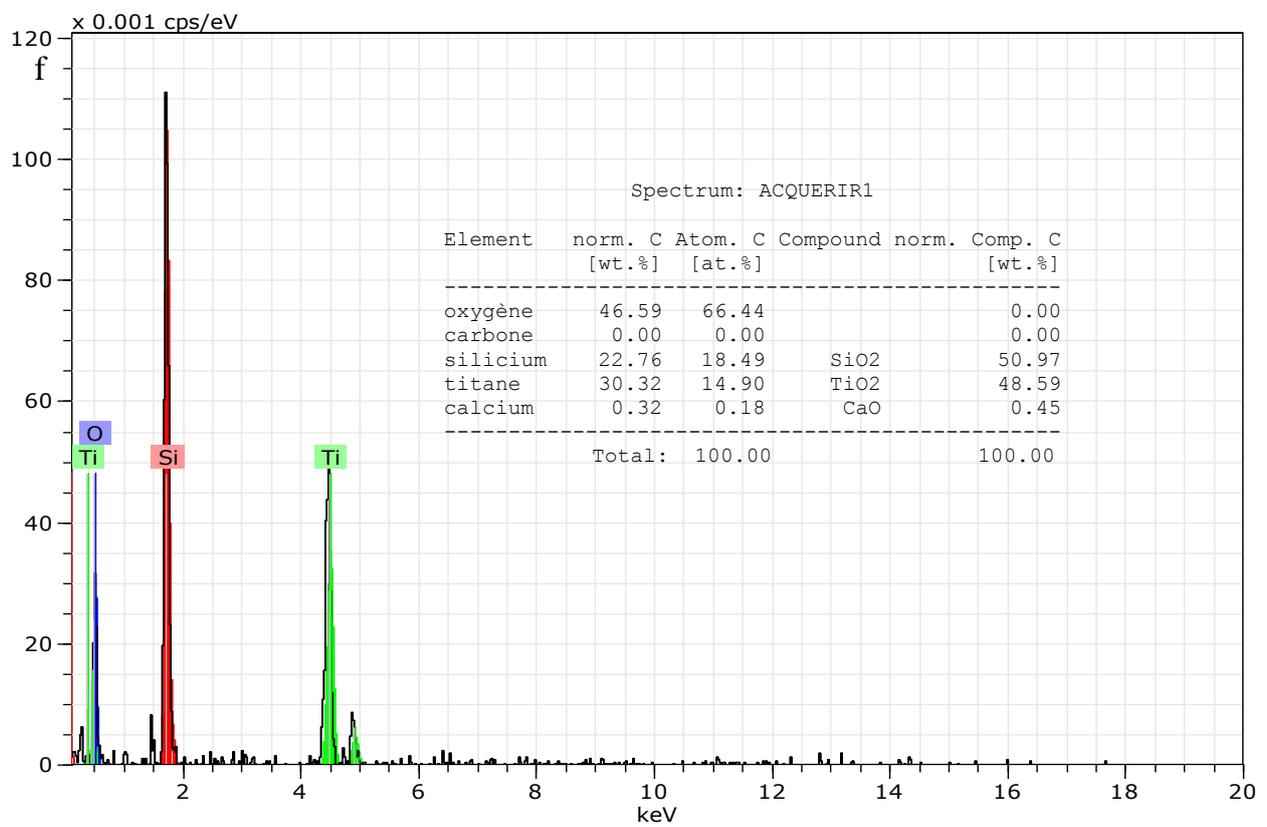
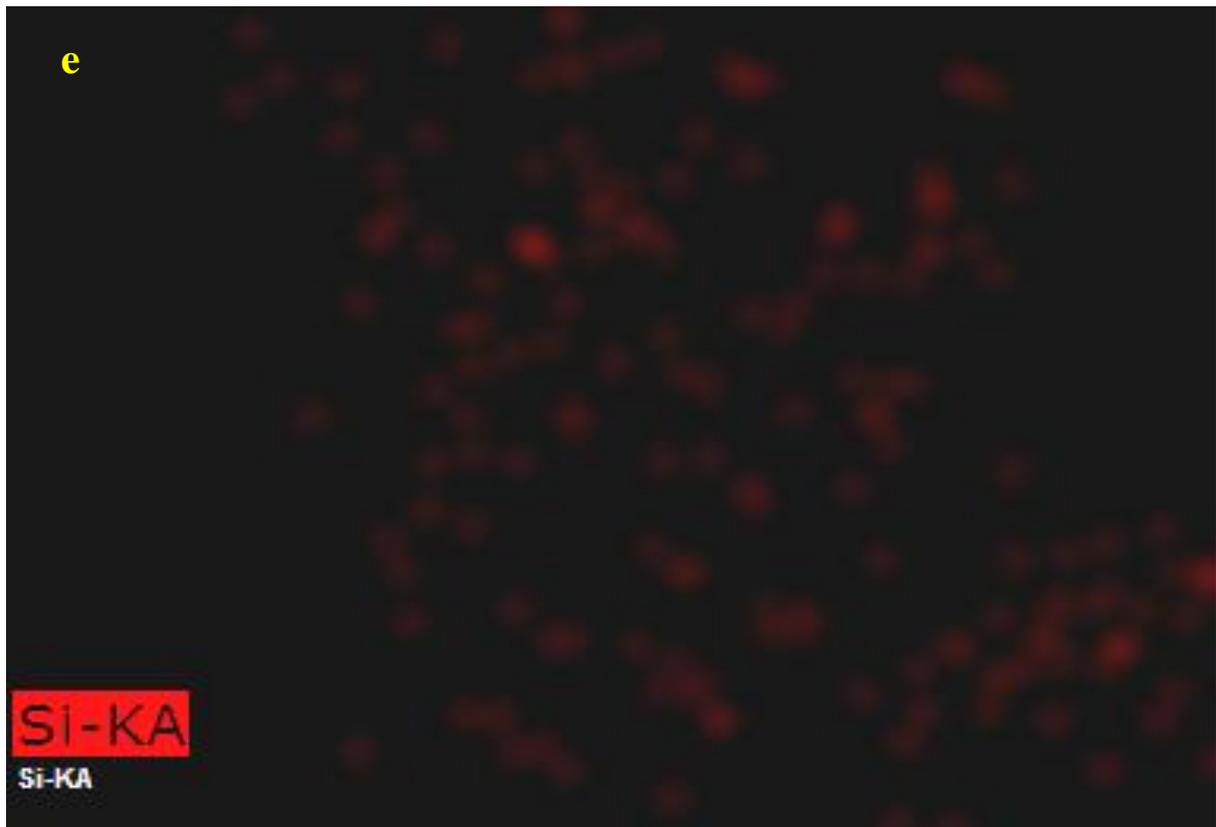


Figure V.29 : Photos MEB (a, b) HyperMap(c, d, e), EDX du composite(f) TDS

Le résultat de la morphologie des Nps  $\text{TiO}_2$  indique que les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  ont une forme sphérique et une taille des grains variant de 20 à 100 nm, un pic important de dioxyde de titane anatase est observé dans le spectre EDX sur la Fig V.29.

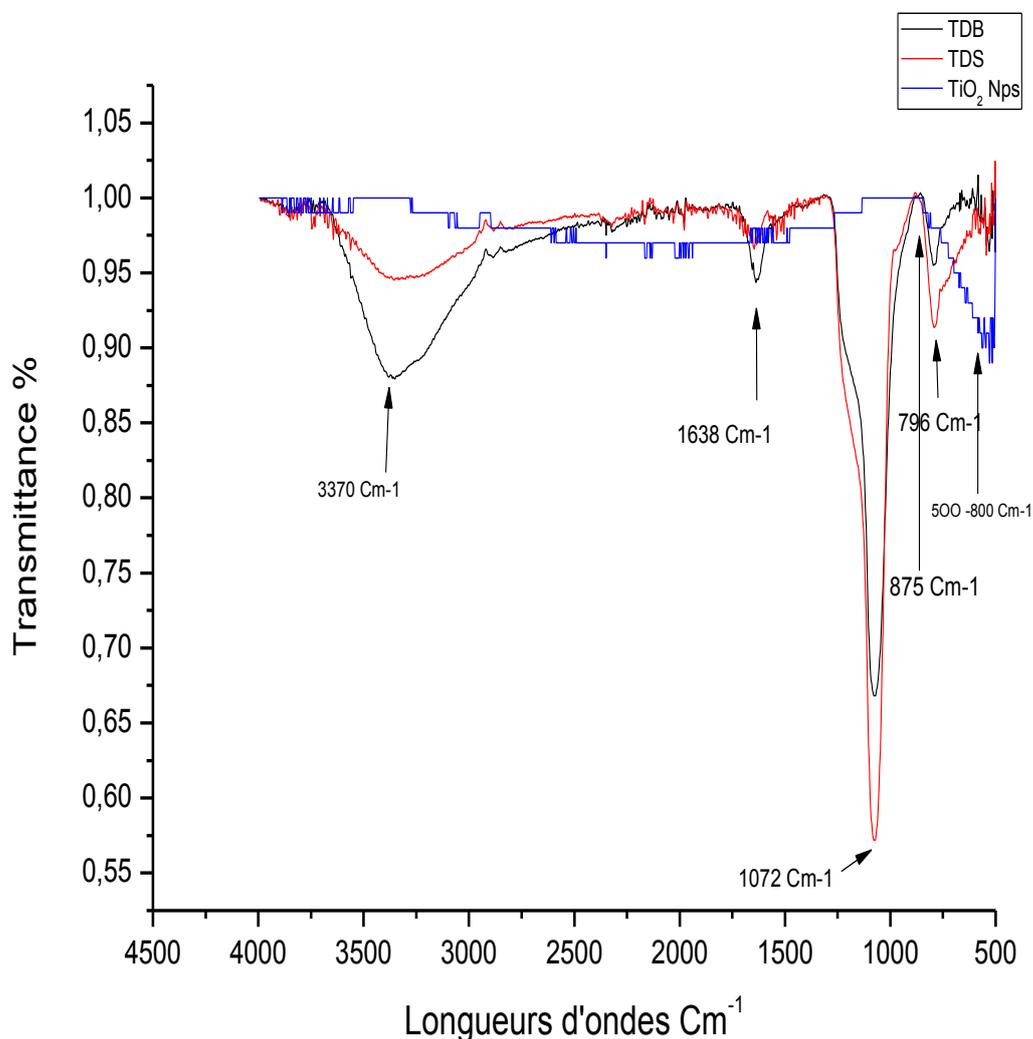
La morphologie du composite TDB a montré une couche fine de  $\text{TiO}_2$  anatase déposée avec succès sur la surface de TDB observée sur la figure 28 (a), les mêmes résultats ont été trouvés par Sanosh et al. [61], Qing Sun et al. Bin Wang et al. [59,60] et sur la figure 29 (a, b) qui représente le composite TDS, nous avons observé du dioxyde de titane phase anatase immobilisé dans les pores de la diatomite purifiée.

La cartographie des composites préparés TDB, TDS représente une bonne dispersion du titane sur la surface de la diatomite, observée sur les figures 28(b, c, d) et 29(c, d, e).

La présence des impuretés dans la diatomite brute DB occupent les pores observés sur la figure V.1 (a, b) de la première partie expérimentale, ce qui explique l'impossibilité de pénétration du titane dans les pores et la formation d'une couche fine sur la surface de la diatomite.

L'analyse MEB couplé à l'EDX confirme la présence de  $\text{TiO}_2$  déposé sur la surface de la diatomite brute et traitée. La diatomite traitée par l'acide sulfurique a des pores vides sur la surface, ceci est clairement observé sur la figure V. 16, ce qui favorise la pénétration du titane dans les cavités, [Fig. 29 (a, b)].

### V.3.2.2.3 Analyse par infrarouge des composites TDS, TDB, TiO<sub>2</sub>NPS



**Figure V.30 : FTIR du composite TDS, TDB, TiO<sub>2</sub>Nps superposés**

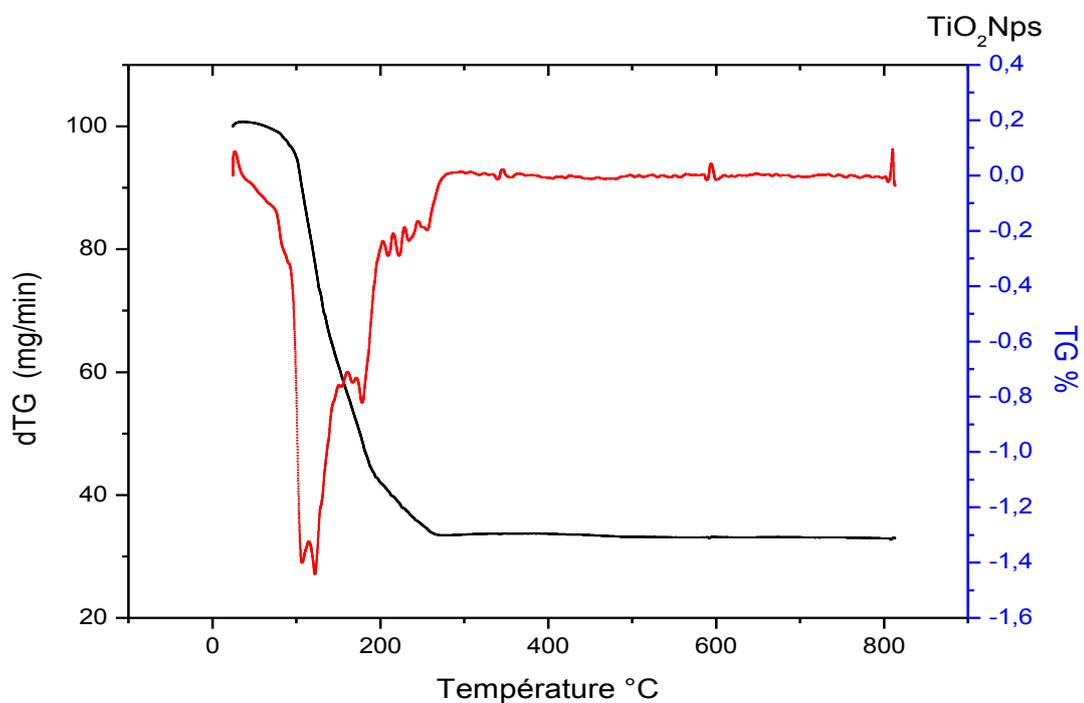
La figure V. 30 montre les spectres FTIR FT-IR des catalyseurs TiO<sub>2</sub> / diatomite. Les échantillons présentait des pics caractéristiques à 3370 et 1638 cm<sup>-1</sup>, qui peuvent être affectés à la vibration d'étirement des groupements O-H et aux vibrations de flexion de la liaison O-H de l'eau physisorbée, respectivement. Ceux-ci ont été dérivés de la surface des groupes -OH de la diatomite et du TiO<sub>2</sub>. Les groupes hydroxyles existant à la surface des catalyseurs favorisent l'amélioration de la performance photocatalytique. Le mode des ondes de vibration comprise entre 1000 et 1300 cm<sup>-1</sup> a été affecté aux vibrations d'étirement de la liaison O-Ti-O, dans les spectres de TiO<sub>2</sub> Nps.

Les pics situés à  $1\ 072$  et  $796\text{ cm}^{-1}$  peuvent être affectés aux vibrations asymétriques et symétriques d'étirement et aux vibrations de flexion de Si-O-Si. La bande large autour de  $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  correspond caractéristique d'absorption de  $\text{TiO}_2$ . Le faible pic d'absorption à  $875\text{ cm}^{-1}$  aurait pu résulter de liaisons Si-O-Ti, très faibles sur les spectres des catalyseurs préparés, probablement en raison du faible nombre de ces liaisons.

Les mêmes résultats ont été trouvés par Y. Zhang et al. [62], à un pic faible à  $960\text{ cm}^{-1}$ , et Sanosh et al. [61] ont trouvés le pic correspondant à Ti-O-Si à  $796\text{ cm}^{-1}$ .

### V.3.2.2.4 Analyse ATG/ATD

#### V.3.2.2.4.1 ATG/ATD du $\text{TiO}_2$ Nps



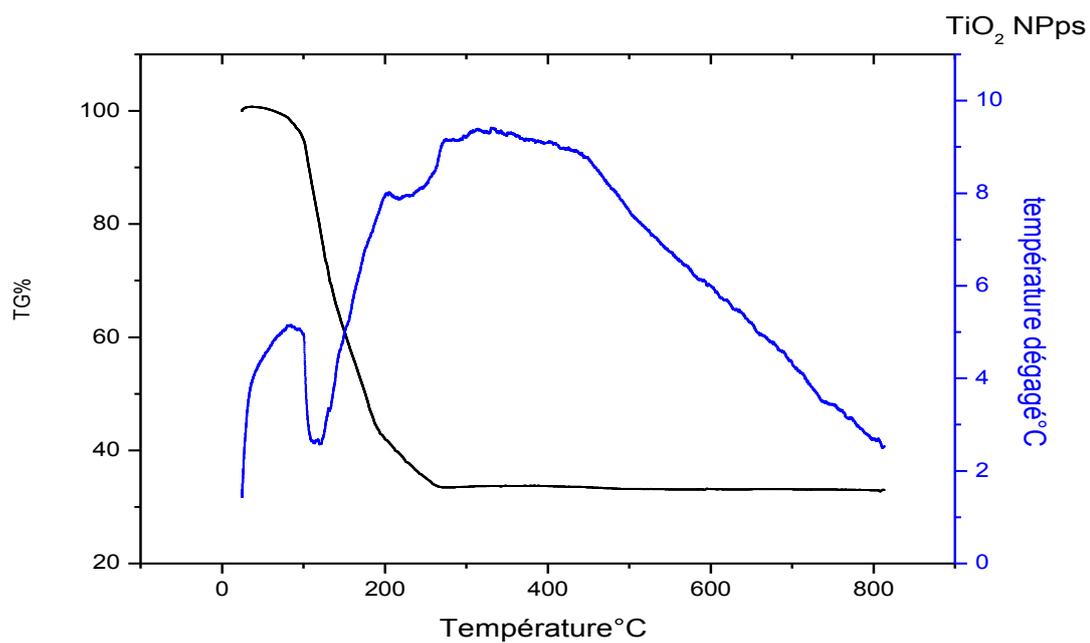
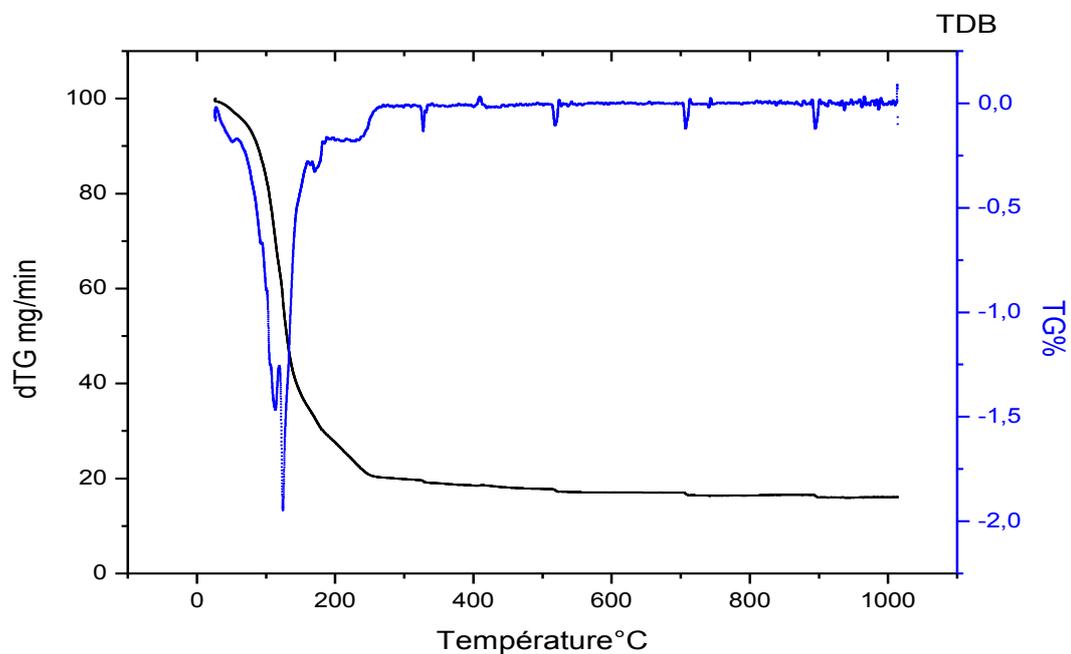


Figure V.31 : ATG/ATD du composite TiO<sub>2</sub>Nps

V.3.2.2.4.2 ATG/ATD du TDB :



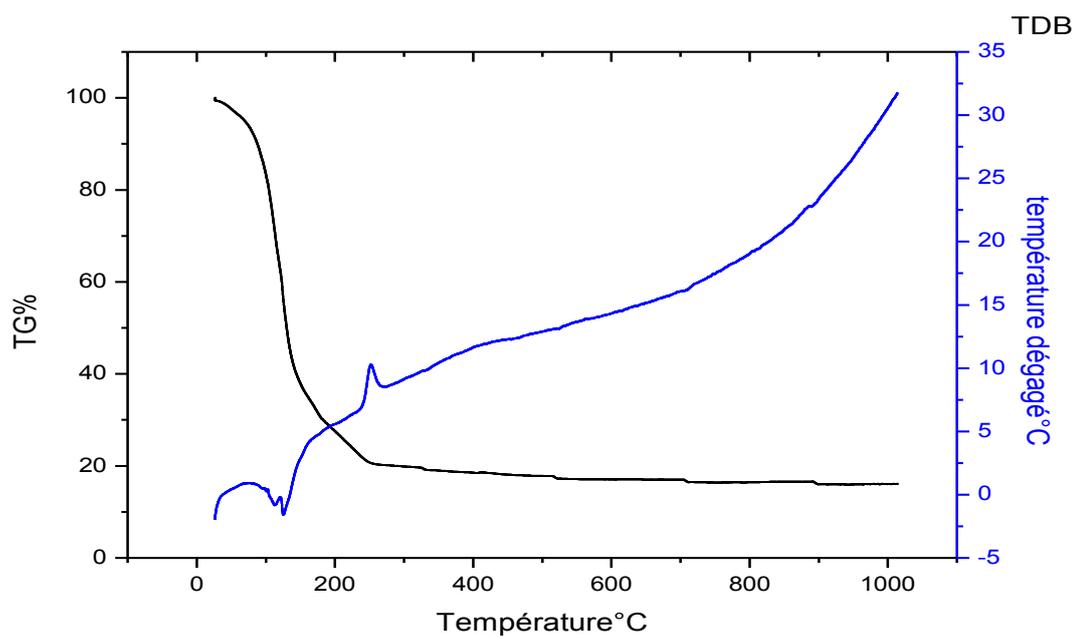
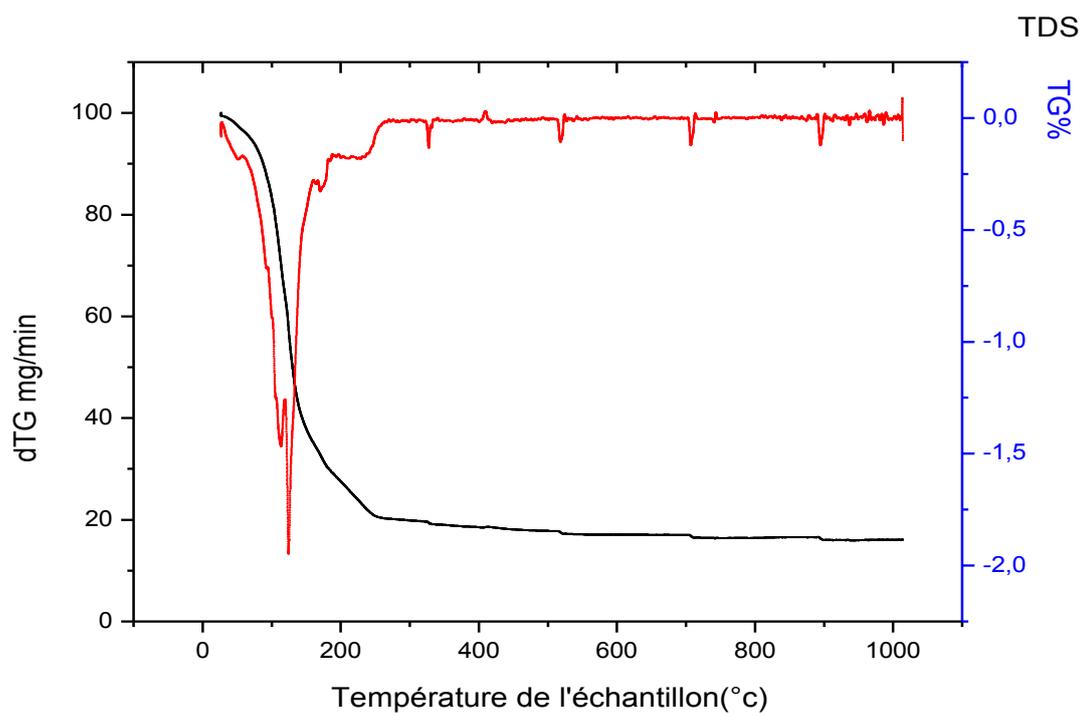
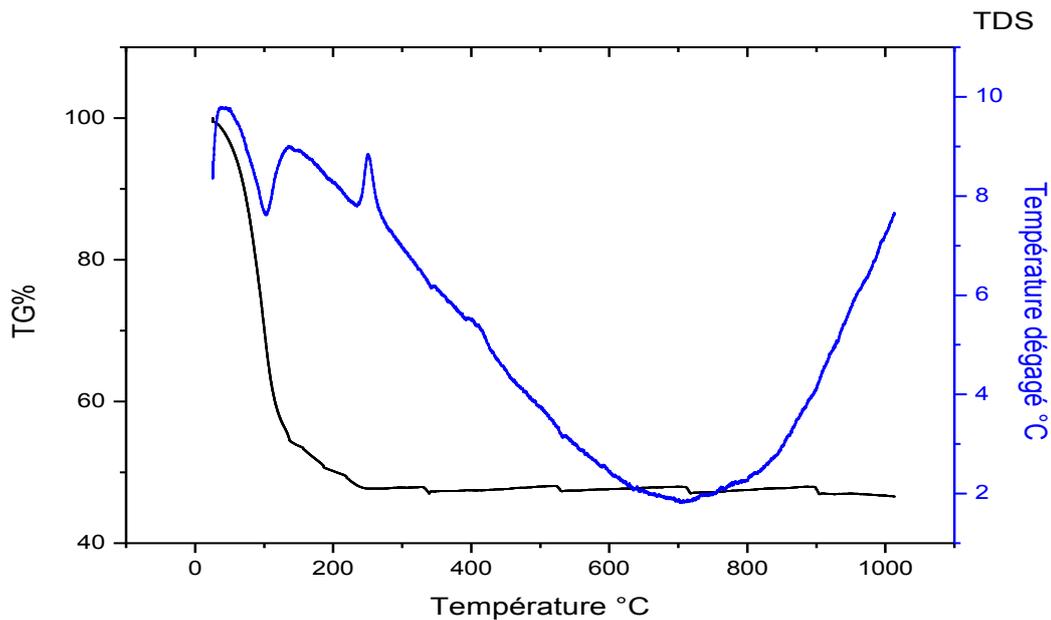


Figure V.32 : ATG/ATD du composite TDB

V.3.2.2.4.3 ATG/ATD du TDS





**Figure V.33 : ATG/ATD du composite TDS**

Les courbes thermogravimétriques et l'analyse différentielle thermogravimétrique des matériaux synthétisés au cours des calcinations sous azote sont représentées sur les figures 31, 32, 33. Selon l'analyse TG de la figure. 31, une perte de poids importante égale environ 51%, est observée dans le domaine de la température ambiante à 185 ° C.

Il existe un pic endothermique évident à environ 100 à 125 ° C dans la courbe ATD accompagnant la perte de poids ; un autre pic endothermique relativement large est observé de 185°C à 275°C suivi par une perte de masse.

Le premier pic exothermique large est à environ 280° C, et étendu à 450°C, concerne la décomposition de gel obtenu et la lente formation de TiO<sub>2</sub> anatase.

Dans la gamme de température de 185-280 ° C, la perte de masse est d'environ 13,25 %, ce qui indique que le TiO<sub>2</sub> amorphe s'est transformé en TiO<sub>2</sub> cristallin par calcination.

Au-dessus de 280° C, aucune perte de poids significative n'est observée jusqu'au 600°C où l'apparition d'un pic indique la transformation complète du TiO<sub>2</sub> en anatase et le début de formation de la phase rutile prouvé par les résultats de DRX.

Le pic endothermique de 100°C à 185°C est dû à l'élimination de l'excès de l'éthanol et de la décomposition organiques du précurseur résiduel.

Au delà de 185°C, un début de l'élimination des groupes OH- (déshydroxylation), est observé indiquant que la formation de TiO<sub>2</sub> anatase commence.

Un pic maximum exothermique apparaissant dans le TDB et le TDS dans la gamme de 250°C (ATD) sans perte de poids, suggère une décomposition complète des groupes OH<sup>-</sup> (déshydroxylation) et une augmentation supplémentaire de la température contribue à l'oxydation des composants organiques et l'échappement des chlorures du précurseur.

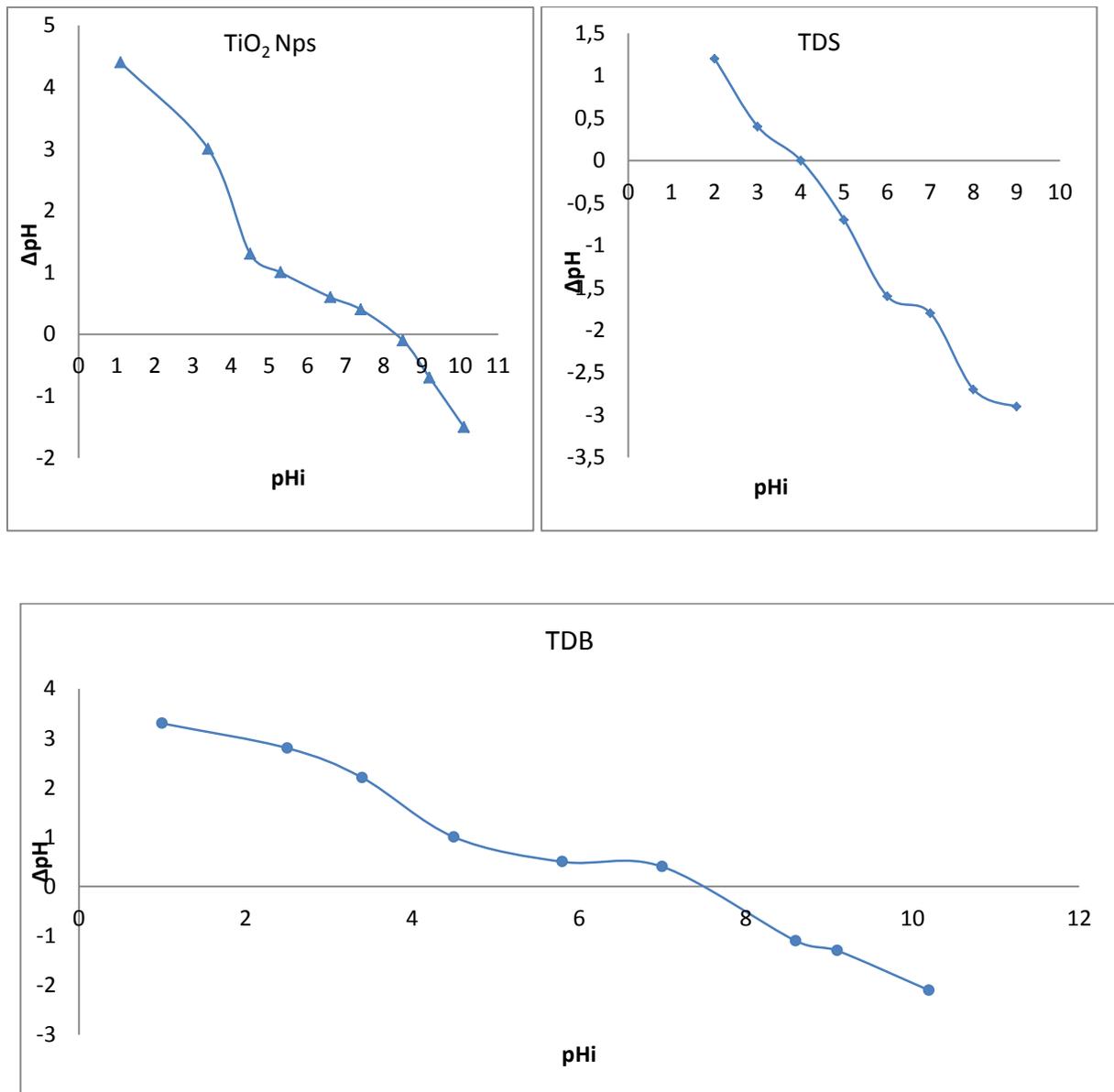
La différence de la transformation dépend de la température, et du type de précurseurs, des conditions de préparation des matériaux et des propriétés des particules selon M. S. Lee et al. [63] et Andrej Cenovar et al. [54].

On peut regrouper les résultats d'analyse ATD et les points caractéristiques dans le tableau suivant :

Tableau V.11 : signification des points ATD caractéristiques

| ATD (°C) | Signification des points ATD caractéristiques   |
|----------|---|
| 100- 125 | Elimination de l'excès de l'éthanol et la décomposition du précurseur résiduel  |
| 185- 280 | Transformation du dioxyde de titane amorphe en dioxyde de titane anatase et l'élimination des groupements OH <sup>-</sup> indiquant le début de la transformation du titane anatase |
| 250      | Pic exothermique résultant de l'oxydation du composant Organique et l'échappement des chlorures du précurseur   |
| 600      | Transformation complète du TiO <sub>2</sub> en anatase et le début de la formation TiO <sub>2</sub> rutile  |
| 800      | Transformation complète du TiO <sub>2</sub> en rutile et l'élimination de toutes les impuretés présentes dans le TDB  |

### V.3.2.2.5 Détermination du pH PZC



**Figure V.34 : pH<sub>pzc</sub> du composite TDS, TDB, TiO<sub>2</sub>Nps**

Pour déterminer les caractéristiques de charge de surface dépendant du pH dans l'ordre séquentiel de préparation des composites, la méthode de dérive de pH a été appliquée.

Les échantillons ont été dispersés dans des milieux aqueux à faible force ionique et après équilibrage, les changements de pH ont été mesurés afin de calculer le pH<sub>pzc</sub>. La figure. 34, illustre les courbes obtenues pour les composites TDB, TDS et TiO<sub>2</sub> Nps avec des valeurs de

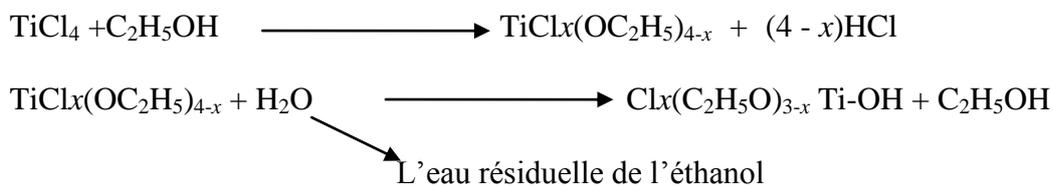
pHpzc de 7,5, 4,1 et 8,2 respectivement. Comme on peut le voir, tous les échantillons suivent la même tendance de variation du pH pour différentes valeurs de pH initiales.

Ceci résulte du fait que pour le pH<sub>pzc</sub>, dans les valeurs inférieures au pH<sub>pzc</sub>, la surface des échantillons possède des charges négatives, les ions OH<sup>-</sup> augmentent à la surface et pour les valeurs de pH supérieur à pH<sub>pzc</sub>, la surface des matériaux possède une charge positive, ajustant la [H<sup>+</sup>] à la surface.

## V.4 Mécanisme de réaction

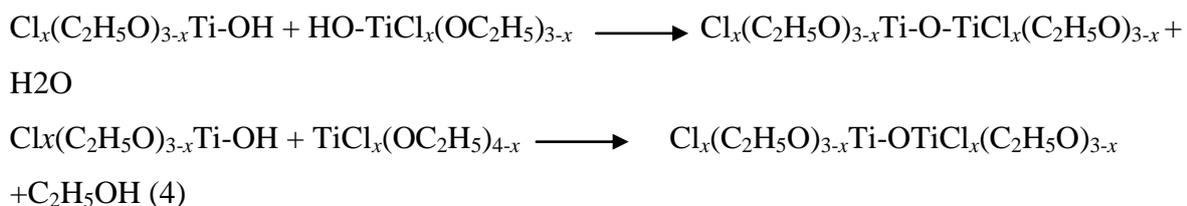
### V.4.1 Mécanisme de réaction entre le précurseur et le solvant

Ce mécanisme a été proposé par YONGFA ZHU et al. [64]

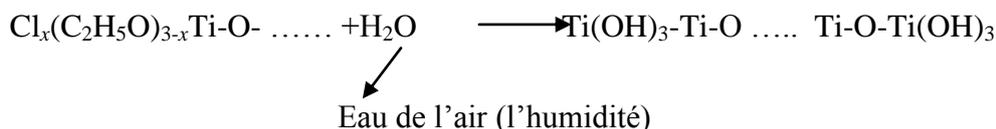


Durant la gélatinisation:

La polymérisation:



Hydrolysis:



TiCl<sub>4</sub> réagit avec l'éthanol pour former des espèces TiCl<sub>x</sub> (OEt)<sub>4-x</sub>. Simultanément, TiCl<sub>4</sub> également réagit avec de l'eau résiduelle dans l'éthanol pour former des espèces TiCl<sub>x</sub> (OH)<sub>4-x</sub>. Ce processus rapide et se termine presque après le processus de mélange. Dans le processus de gélatinisation, les liaisons Ti-OEt, Ti-Cl dans les espèces TiCl<sub>x</sub> (OH)<sub>4-x</sub> absorbent

l'eau de l'atmosphère pour former du Ti-OH. La liaison Ti-OH est polymérisée en un polymère inorganique formant un groupe -Ti-O- -Ti-OH.

Le processus d'hydrolyse du précurseur  $TiCl_x(OH)_{4-x}$  peut être facilement contrôlé en raison de l'existence de HCl dans le précurseur.

#### V.4.2 Schéma représentatif du mécanisme réactionnel du titane et de la diatomite

Ce schéma représente un mécanisme simplifié entre la diatomite et le tétra chlorure de titane basons sur les résultats obtenus par park et al [65]. Ils ont étudiés la formation d'une monocouche de Si-o-Ti atomiquement ordonnée et chimiquement sélective sur  $Si_{0.5}Ge_{0.5}$  (110) pour une structure mis via la fonctionnalisation de  $H_2O_2$  (g). Le  $TiCl_4$  en présence de Si-OH a formé une liaison chimique par adsorption entre Si-O- et  $Ti^{4+}$ ,  $4Cl^-$  qui a conduit à une bande forte Si-O-Ti + Hcl , lorsque  $TiCl_4$  est mélangé avec éthanol absolue  $C_2H_5OH$ , une nouvelle bande apparaît, cette bande est classée comme une fonction de sorption chimique connue sous le nom de  $Ti(OC_2H_5)_4$  dans notre cas ces deux réactions se produisent en même temps

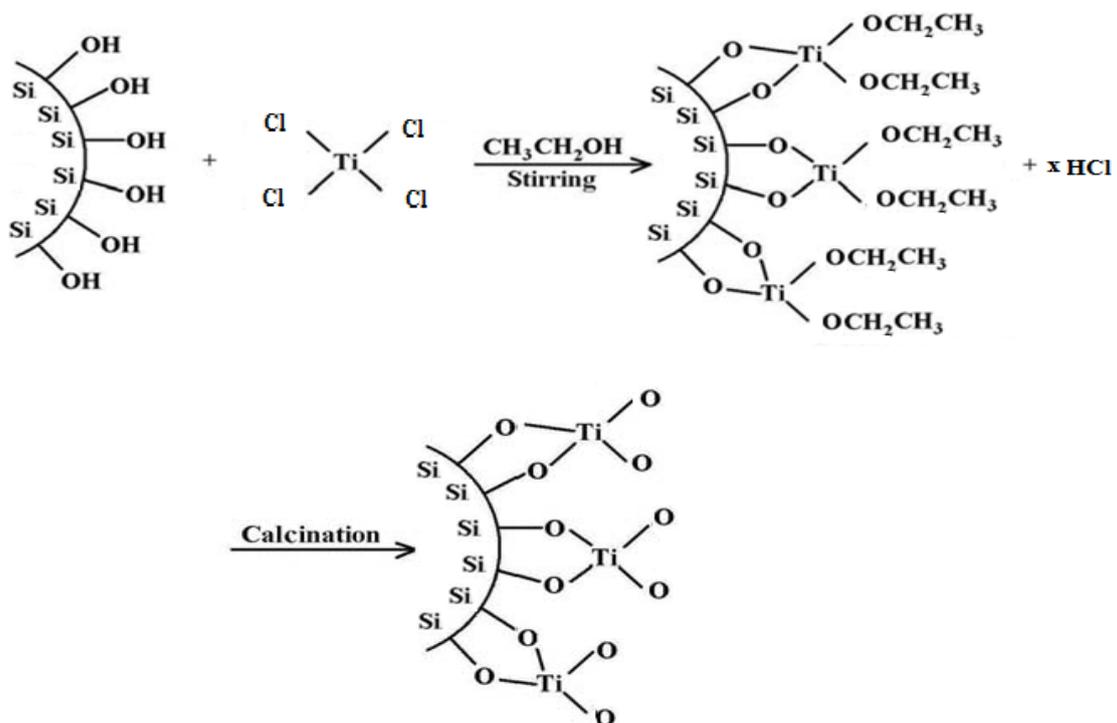
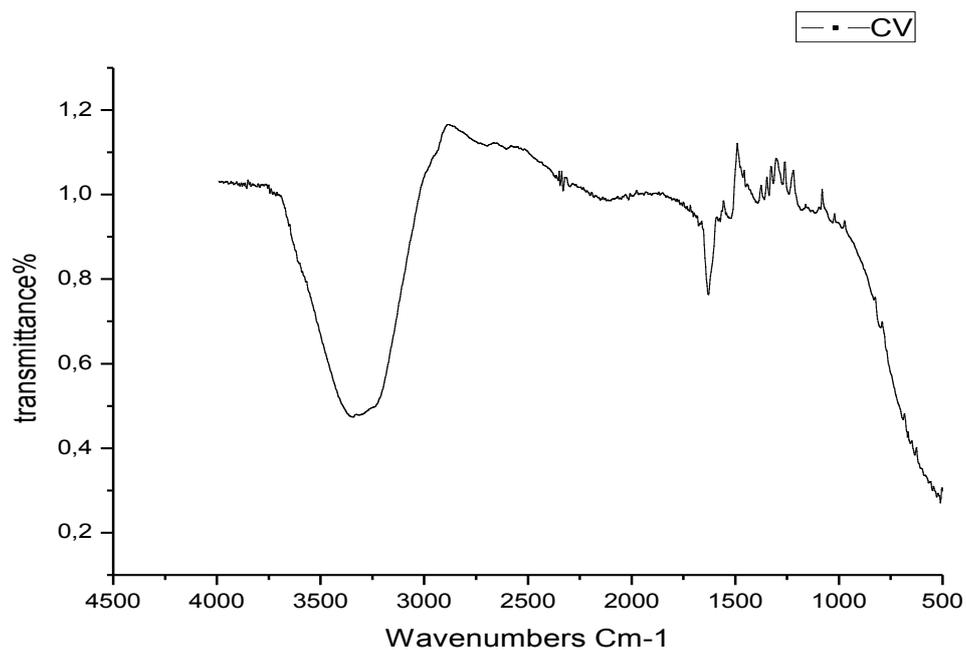


Figure V.35 : Schéma représentatif de réaction entre la diatomite et le tétra chlorure de titane

#### V.4.4 L'expérience photocatalytique

Au terme de cette partie relative à la décomposition photocatalytique du Cristal violet, nous avons examiné l'influence de certains facteurs jugés importants à étudier en raison de leurs effets sur la réduction du polluant organique.

##### V.4.4.1 Analyse IR du Cristal violet



**Figure V.36: FTIR du Cristal Violet [Co = 25 mg/L]**

Ce profil est caractérisé par la présence d'une large bande de  $3200\text{ cm}^{-1}$  -  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupement hydroxyle, ainsi qu'une bande intense d'élongation entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1750\text{ cm}^{-1}$ , attribuée au groupement aromatique C=C

Une bande large de  $500$  à  $909\text{ cm}^{-1}$  assignée à la vibration du d'un groupement C-H aromatique, une bande moyennement forte près de  $606\text{ cm}^{-1}$ , environ  $800\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'agitation  $-\text{NH}_2$

#### V.4.4.2 Photodégradation du Cristal violet en présence des catalyseurs TiO<sub>2</sub>Nps, TDS, TDB synthétisés

Notre démarche pour réaliser un matériau nanocomposite à base de TiO<sub>2</sub> et la diatomite s'appuie sur l'étude de son pouvoir catalytique sur la photo décomposition du Cristal violet.

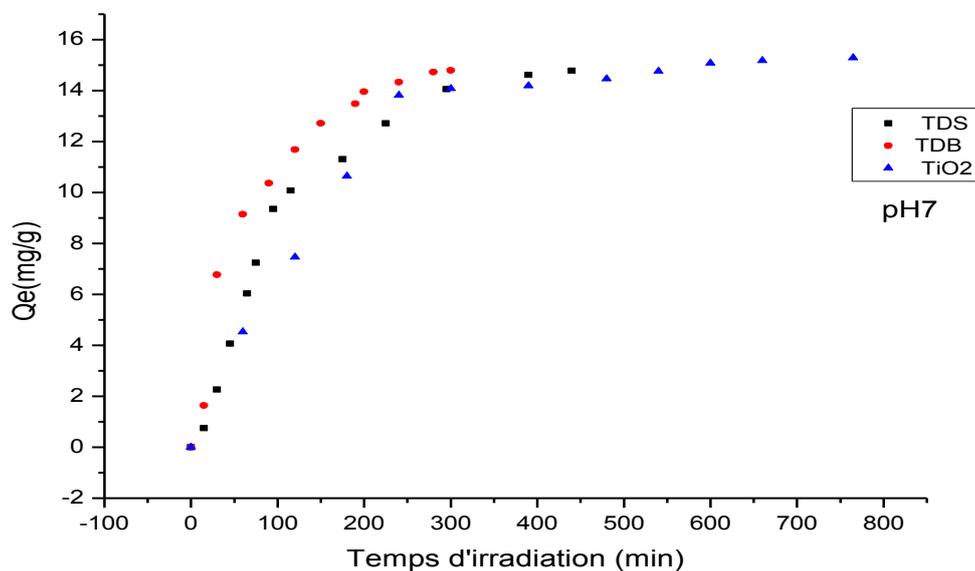
##### V.4.4.2.1 Cinétique de la photodégradation

##### V.4.4.2.1 .1 Influence du pH sur le taux et le temps de photodégradation

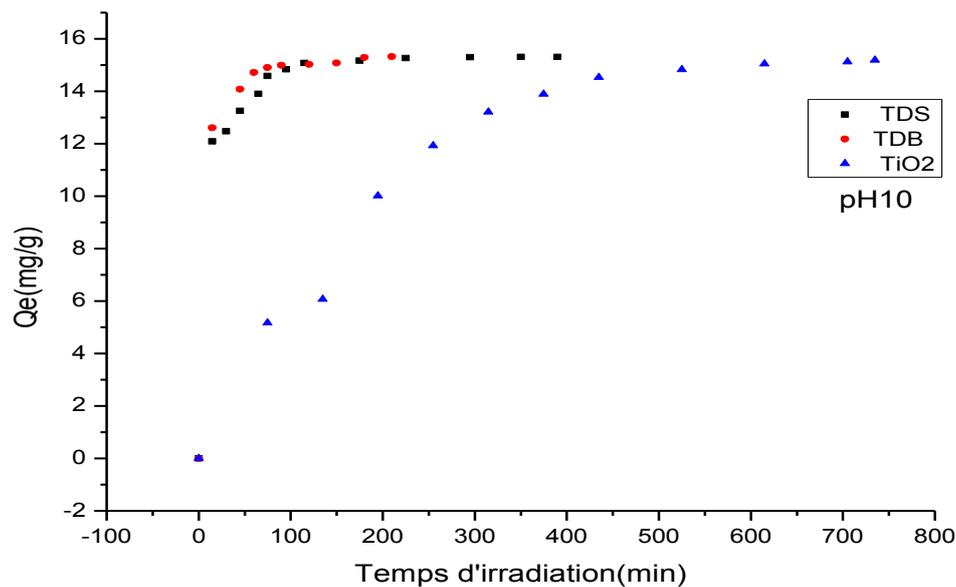
##### V.4.4.2.1.1.1 Suivi par la quantité maximale (adsorbé-dégradé)

Le pH d'une solution aqueuse est un facteur important dans la photodégradation du colorant, car il affecte la charge superficielle du matériau et le degré d'ionisation de la molécule du colorant

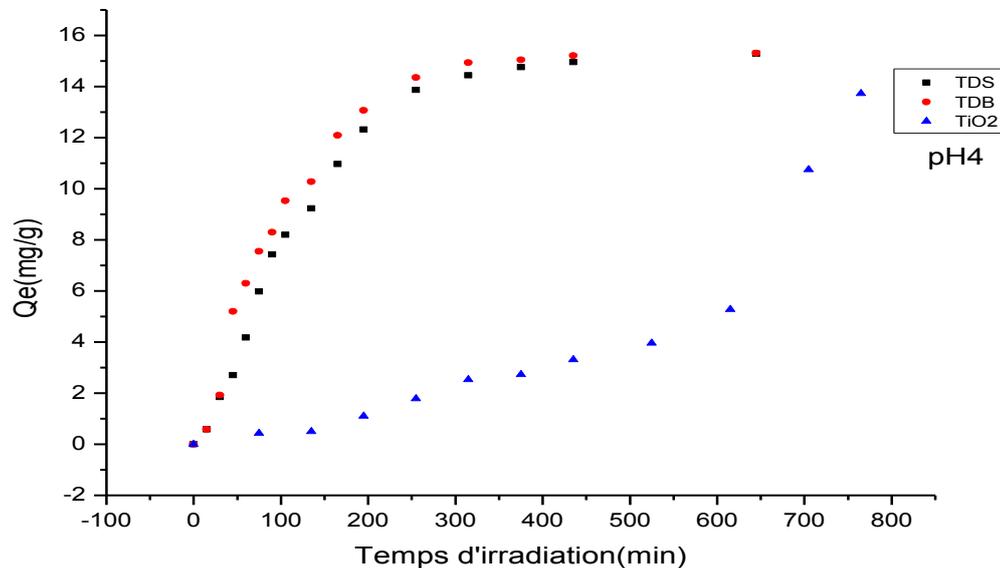
Les résultats de la cinétique de réduction du colorant CV sont donnés sur les figures. V.37, 38, 39 à pH=7, pH=10 et pH=4 respectivement :



**Figure V.37 : Effet de pH de photodégradation du CV ([CV] 0=25ppm) à pH=7 après plusieurs de temps d'irradiation ( $\lambda=584\text{nm}$ )**



**Figure V.38 : Effet de pH de photodégradation CV ( $[CV]_0=25\text{ppm}$ ) à pH=10 après plusieurs de temps d'irradiation ( $\lambda=584\text{nm}$ )**



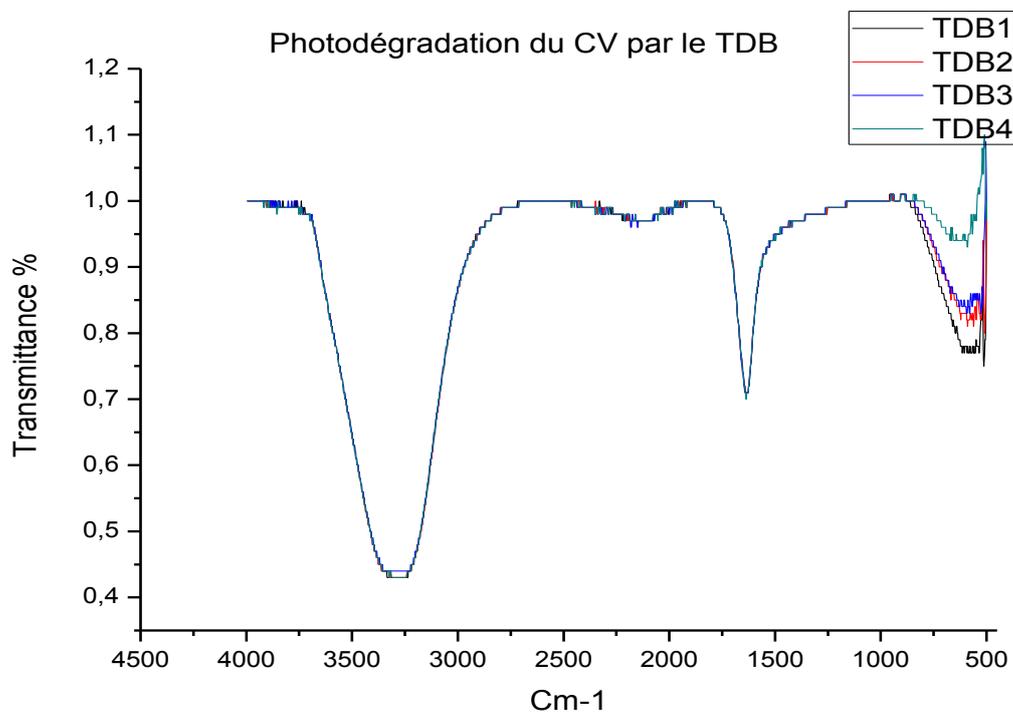
**Figure V.39 : Effet de pH de photodégradation du CV ( $[CV]_0=25\text{ppm}$ ) à pH=4 après plusieurs de temps d'irradiation ( $\lambda=584\text{nm}$ )**

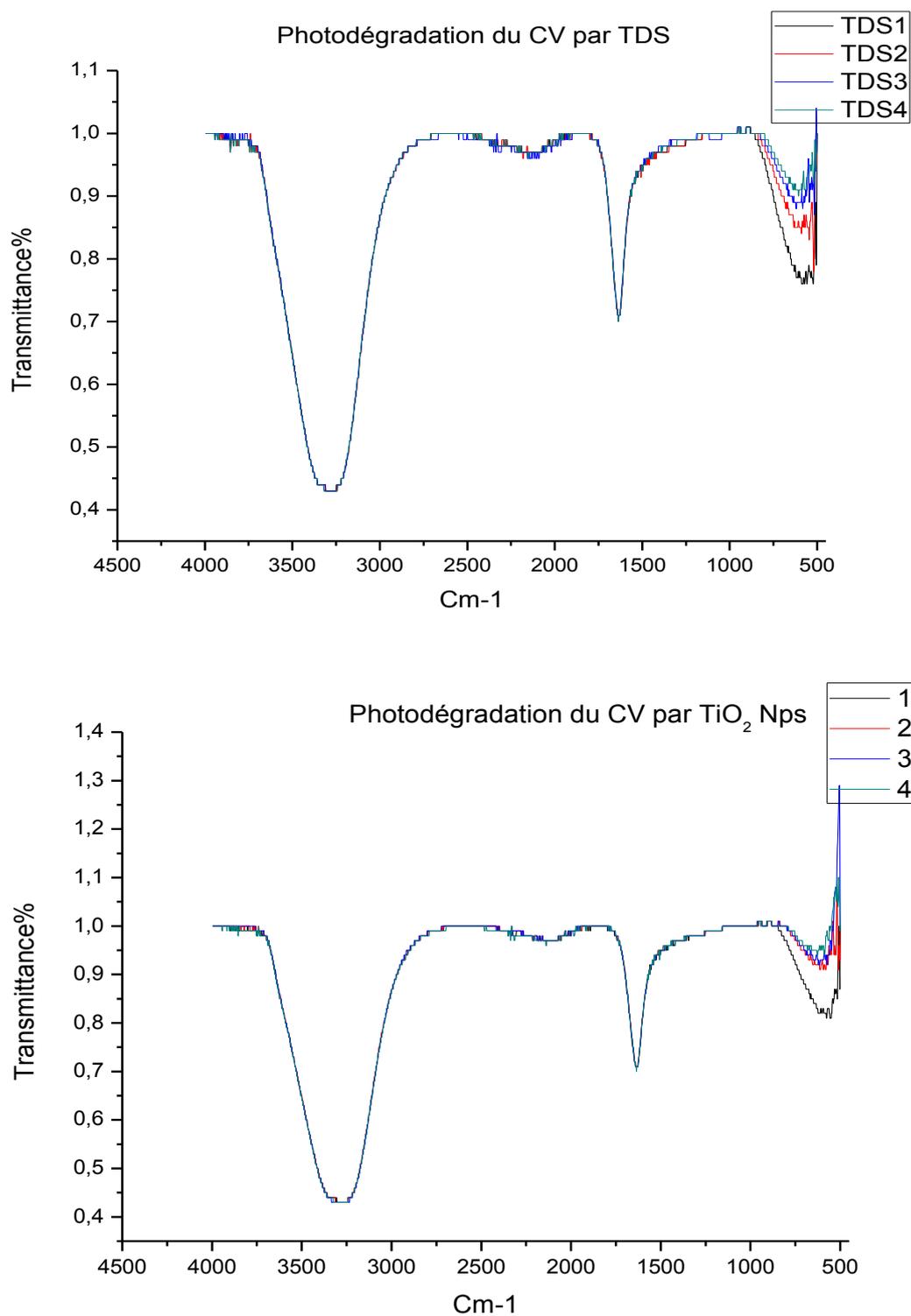
Les figures V.37, 38, 39 représentent la variation de la quantité adsorbée du Cristal violet dans une suspension aqueuse en fonction du temps à différents pH. La quantité adsorbée du CV par le TDS et le  $\text{TiO}_2$  sont de 15,312 mg/g et de 15,192 mg/g du CV à pH =10 au bout de 390

min et 735 min respectivement, au pH, le TDB adsorbe 15,317 mg/g au bout de 210 minutes, c'est la quantité maximale à un temps minimal obtenu par le TDB comparé aux autres valeurs de la quantité adsorbé en (mg/g) de TDS et  $\text{TiO}_2$ , tandis qu' à pH neutre la quantité maximale adsorbée diminue légèrement, la quantité adsorbée à pH =7 de la solution du CV est réduite par rapport aux tous les matériaux synthétisés. Car au bout de 300 minutes le TDB a adsorbé 14,796 mg/g et après 440 minutes le TDS adsorbe 14,778 mg/g. Les nano particules de titane adsorbent 15,282 mg/g de CV après 765 minutes d'irradiations, et à pH acide, les quantités adsorbées sont très faibles et ont pris plus de temps par rapport aux autres valeurs de pH. Le TDB adsorbe 15,312 mg/g au bout de 645 minutes, le TDS et les particules de  $\text{TiO}_2$  n'adsorbent le CV qu'après 645 et 765 minutes, respectivement. Donc la variation du pH du milieu influe sur la quantité adsorbée et sur le temps d'irradiation.

#### V.3.4.2.1.1.2 Suivi de la photodégradation du CV par IR à pH=10

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier a été utilisée pour suivre la photodégradation du CV en solution par les matériaux synthétisés à pH 10 où les conditions de photodégradation obtenus sont les meilleures.





**Figure V.40 : Spectre IR de la photodégradation du CV ( $[CV]_0=25\text{mg/L}$ ) à pH=10 après différents temps d'irradiation ( $\lambda = 584 \text{ nm}$ ) par les composites TDB, TDS, et les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>**

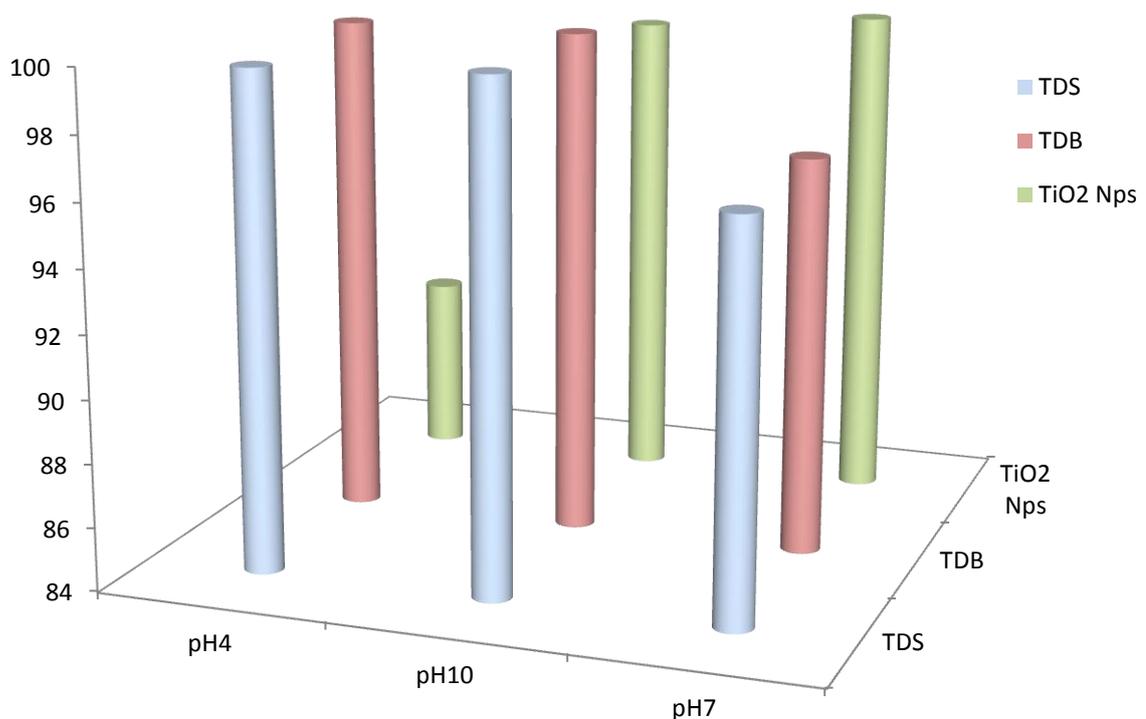
Ces spectres révèlent plusieurs propriétés spectrales remarquables :

- Une bande au voisinage de  $3276\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration des groupements C-H
- Une bande forte observée vers  $1630\text{ cm}^{-1}$ . correspond au groupement hydroxyle et à un système aromatique C=C pour un étirement de double liaison oléfinique.
- Une bande large de  $512$  à  $909\text{ cm}^{-1}$  est assignée à la vibration d'un groupement C-H aromatique, à un balancement du groupe  $\text{NH}_2$  et une bande moyennement forte près de  $606\text{ cm}^{-1}$ , environ  $800\text{ cm}^{-1}$  attribuable à la liaison  $-\text{N}=\text{N}-$

La diminution de la bande située entre  $512$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  est remarquable car après un temps d'irradiation, les cycles aromatiques diminuent et la liaison  $\text{NH}_2$  commence à disparaître, mais les autres bandes correspondant à un cisaillement du groupe  $\text{NH}_2$  restent dans la même position et ne subissent pas une diminution.

Un taux d'élimination de  $99,996\%$  de Cristal violet a été atteint, mais la photodégradation reste modérée, la disparition de la couleur est due à la rupture des liaisons  $-\text{N}=\text{N}-$  d'après Raphael Huchon [66].

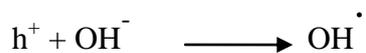
### V.3.4.2.1.1.3 Suivi par le taux de photodégradation



**Figure V.41: Histogramme du taux de photodégradation de TDB, TDS et  $\text{TiO}_2$  sur les matériaux**

La dégradation du Cristal violet par les nano particules de titane et les composites à pH acide est très lente et faible et le taux de photodégradation atteint les 99,94 % par le TDB et 99,72% par le TDS au bout de 645 minutes, mais les particules de titane n'ont pu dégrader 89,58% de CV qu'après 765 minutes d'irradiation, tandis qu'à pH basique, la photodégradation est rapide, et atteint un taux maximal de 99,996% d'élimination par le TDB au bout de 210 minutes, et au bout de 390 minutes, le TDS a pu éliminer 99,961% de CV, et les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> 99,177 % de CV au bout de 735 minutes.

En milieu basique, on observe un rendement très important, dû à l'amélioration de l'efficacité dans ce milieu par rapport au milieu acide, grâce à l'augmentation du nombre de radicaux hydroxyles générés, selon l'équation suivante :



En milieu basique une quantité des OH<sup>-</sup>, est produite, ce qui favorise une combinaison avec les trous h<sup>+</sup> de la BV, cette relation engendre les radicaux hydroxyles, susceptibles de dégrader le contaminant organique. Le rendement de photodégradation du TDB est meilleur et est dû à la présence des hydroxyles dans sa composition naturelle, confirmée par l'analyse IR du TDB synthétisé, le TDB aide à la déstabilisation du Cristal violet par la présence des oxydes d'alumine et de sodium dans la composition de la diatomite brute et facilite leur photodégradation. En plus, le TiO<sub>2</sub> est sous forme d'un film sur la surface de la diatomite, sa bonne dispersion facilite le contact polluant-TiO<sub>2</sub>.

Les particules de TiO<sub>2</sub> supportées sur la diatomite brute montrent un rendement photocatalytique très élevé. Ceci est probablement dû aussi à la morphologie du TDB, l'uniformité de recouvrement de la diatomite conduisant à un nombre de sites actifs important en photocatalyse.

Le TDS a pris plus du temps pour dégrader le CV qui peut suggérer que l'acide sulfurique a réduit la teneur en oxyde d'aluminium lors de traitement de la diatomite brute, ce qui est confirmé par l'analyse FRX.

L'activité photocatalytique du TDS est faible à cause de sa morphologie. La fixation des particules de titane dans les pores de la diatomite traitée a réduit la création des sites actifs, mais à pH =10 le TDS montre une activité photocatalytique importante suite à la présence des OH<sup>-</sup>.

Les nano particules de titane sont pris beaucoup plus du temps pour dégrader le CV à différents pH. Des travaux similaires ont abouti aux mêmes résultats (Sanosh .K et al. [61], et Zhang Y et al.) [61].

Le rôle de la silice de la diatomite est bénéfique concernant l'activité photocatalytique et surtout avec des molécules cationiques tel que le CV selon (F. Thevenet et al.) [67]

Hyum-Seok Son et al. [68] affirment que le  $\text{TiO}_2$  à des valeurs de pH aux alentours de son point de charge nulle 8,2 exhibe un caractère amphotère, ce qui rend l'adsorption de la matière polluante favorable vers les sites actifs du catalyseur quelque soit son état (anionique ou cationique), menant ainsi à une réduction du polluant.

On constate que la diatomite améliore justement et accélère le déroulement du processus de photodégradation du colorant CV.

L'activité photocatalytique dépend fortement du pH et la morphologie du catalyseur supporté diffère pour le TDB (recouvrement sur la surface) et le TDS ( $\text{TiO}_2$  fixé dans les pores).

#### V.4.4.2.2 Cinétique d'adsorption du Crystal violet à différents pH

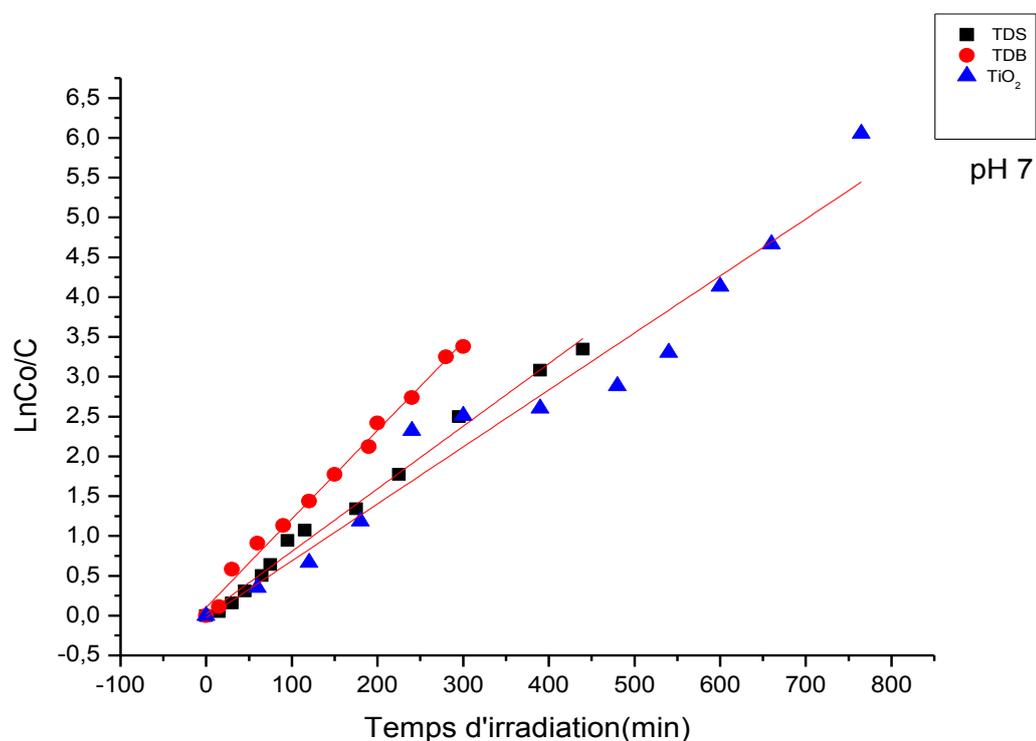
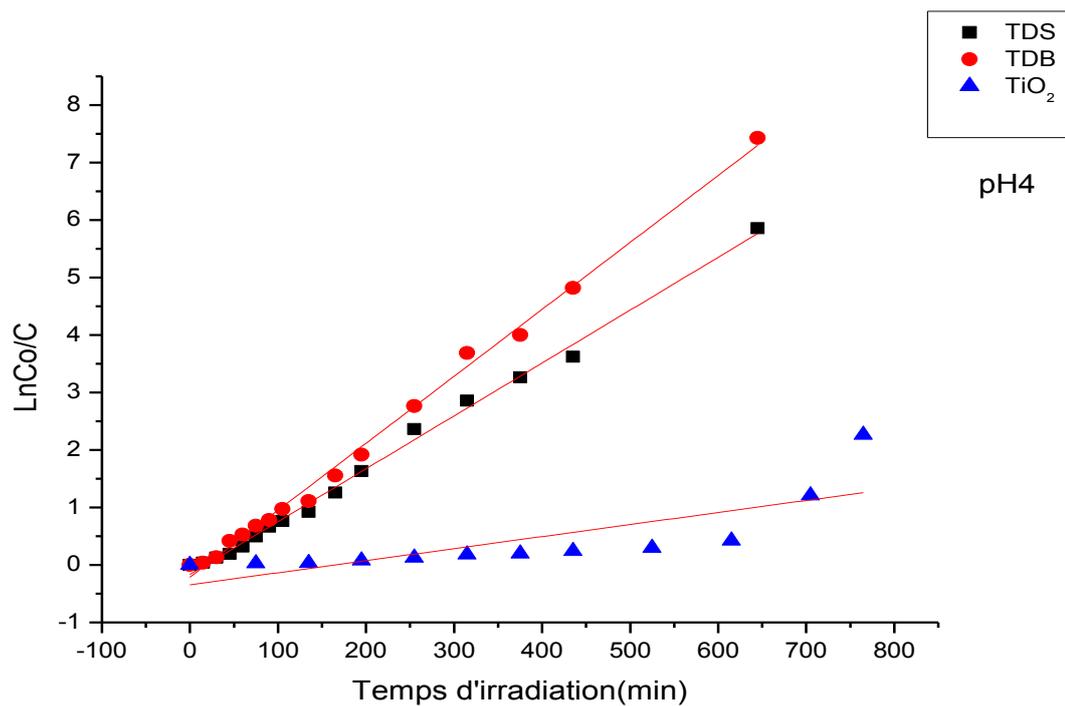
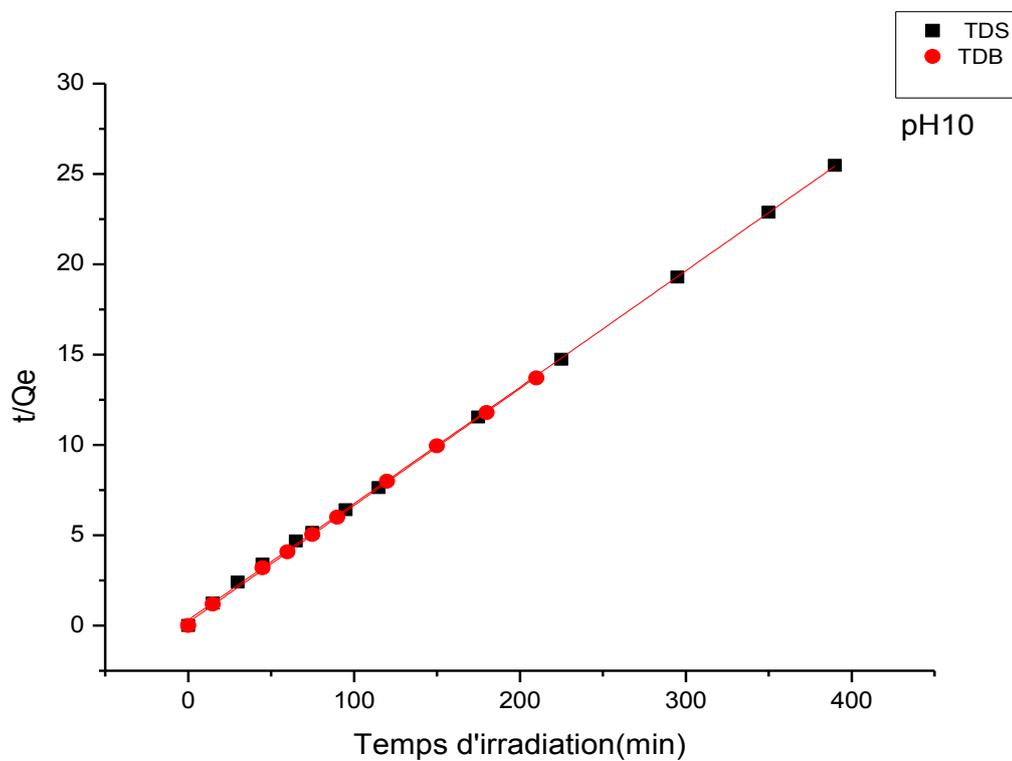


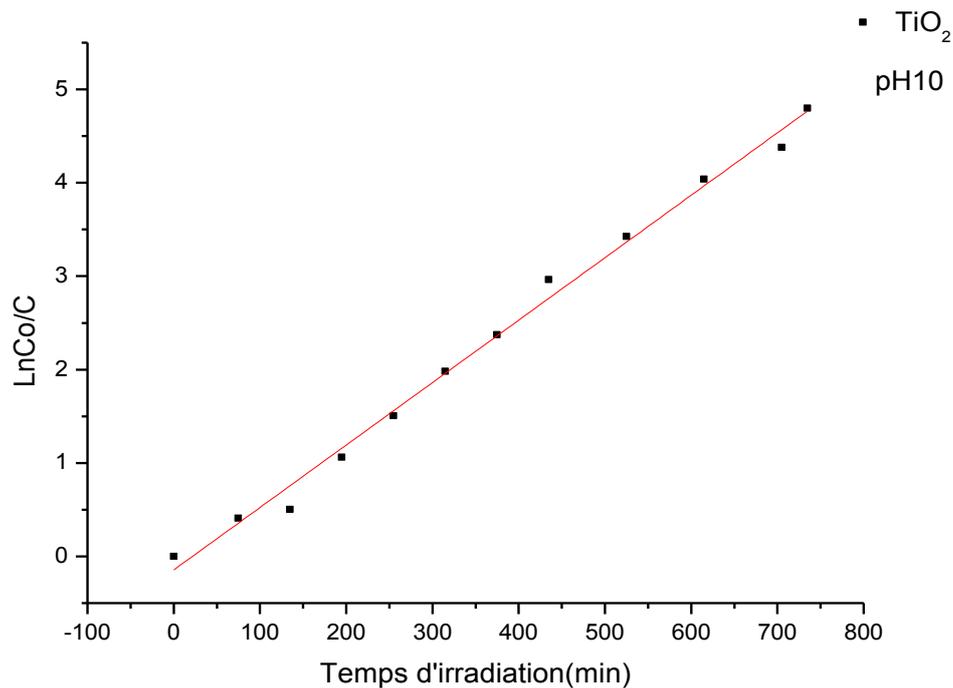
Figure V.42: Cinétique de photodégradation CV ([CV]<sub>0</sub>=25mg/L) à pH=7 pour des temps d'irradiation ( $\lambda=584\text{nm}$ ) différents



**Figure V.43 : Cinétique de photodégradation CV ([CV] 0=25 mg/L) à pH=4 pour des temps d'irradiation ( $\lambda=584\text{nm}$ ) différents**



**Figure V.44 : Cinétique de photodégradation CV ([CV] 0=25 mg/L) à pH=10 pour des temps d'irradiation ( $\lambda=584\text{nm}$ ) différents par les TDB, TDS.**



**Figure V.45 : Cinétique de photodégradation CV ([CV]<sub>0</sub>=25 mg/L) à pH=10 pour des temps d'irradiation (λ=584nm) différents par les particules de TiO<sub>2</sub>**

La cinétique d'adsorption est principalement régie par le transfert de masse du colorant à l'interface solide/liquide.

Les données compilées dans le Tableau V.12 indiquent que le pseudo-second ordre est bien approprié pour décrire le processus se déroulant à la surface du photocatalyseur ( $R^2 = 0,999$ ) à pH=10.

Il est supposé également que le flux de photon est constant lors de la réaction, que la vitesse de photodégradation du colorant est proportionnelle au taux de recouvrement du TiO<sub>2</sub> par le colorant et que  $k_{LH}$  la constante de vitesse de LH dépend elle aussi de la surface recouverte par les espèces actives impliquées: les trous (h), les radicaux hydroxyles de surface (OH<sup>•</sup>) et des radicaux libres OH<sup>•</sup> provenant du transfert des e<sup>-</sup> BC à l'oxygène physisorbée (sahel et al.[69], De Heredia et al. [70]).

Les paramètres cinétiques sont calculés et résumés dans le tableau suivant :

Tableau V.12 : résumé des résultats de cinétique et le taux de dégradation à différentes pH :

|             | TDS                 |                  |                |                   | TDB                 |                  |                |                   | TiO <sub>2</sub>    |                  |                |                  |
|-------------|---------------------|------------------|----------------|-------------------|---------------------|------------------|----------------|-------------------|---------------------|------------------|----------------|------------------|
|             | Taux de dégradation | k <sub>app</sub> | R <sup>2</sup> | Pseudo 1er ordre  | Taux de dégradation | k <sub>app</sub> | R <sup>2</sup> | Pseudo 1er ordre  | Taux de dégradation | k <sub>app</sub> | R <sup>2</sup> | Pseudo 1er ordre |
| <b>pH4</b>  | 99,715              | 0,008            | 0,99           | Pseudo 1er ordre  | 99,941              | 0,011            | 0,995          | Pseudo 1er ordre  | 89,58               | 0,001            | 0,53           | Pseudo 1er ordre |
|             | 645 minutes         |                  |                |                   | 645 minutes         |                  |                |                   | 765minutes          |                  |                |                  |
| <b>pH10</b> | 99,961              | 0,065            | 0,999          | Pseudo 2ème ordre | 99,996              | 0,066            | 0,999          | Pseudo 2ème ordre | 99,177              | 0,01             | 0,99           | Pseudo 1er ordre |
|             | 390 minutes         |                  |                |                   | 210 minutes         |                  |                |                   | 735 minutes         |                  |                |                  |
| <b>pH7</b>  | 96,475              | 0,007            | 0,992          | Pseudo 1er ordre  | 96,592              | 0,011            | 0,99           | Pseudo 1er ordre  | 99,765              | 0,01             | 0,96           | Pseudo 1er ordre |
|             | 440minutes          |                  |                |                   | 300minutes          |                  |                |                   | 765 minutes         |                  |                |                  |

### V. 4.5 Etat des composites TDB, TDS et nanoparticules de $\text{TiO}_2$ après photodégradation

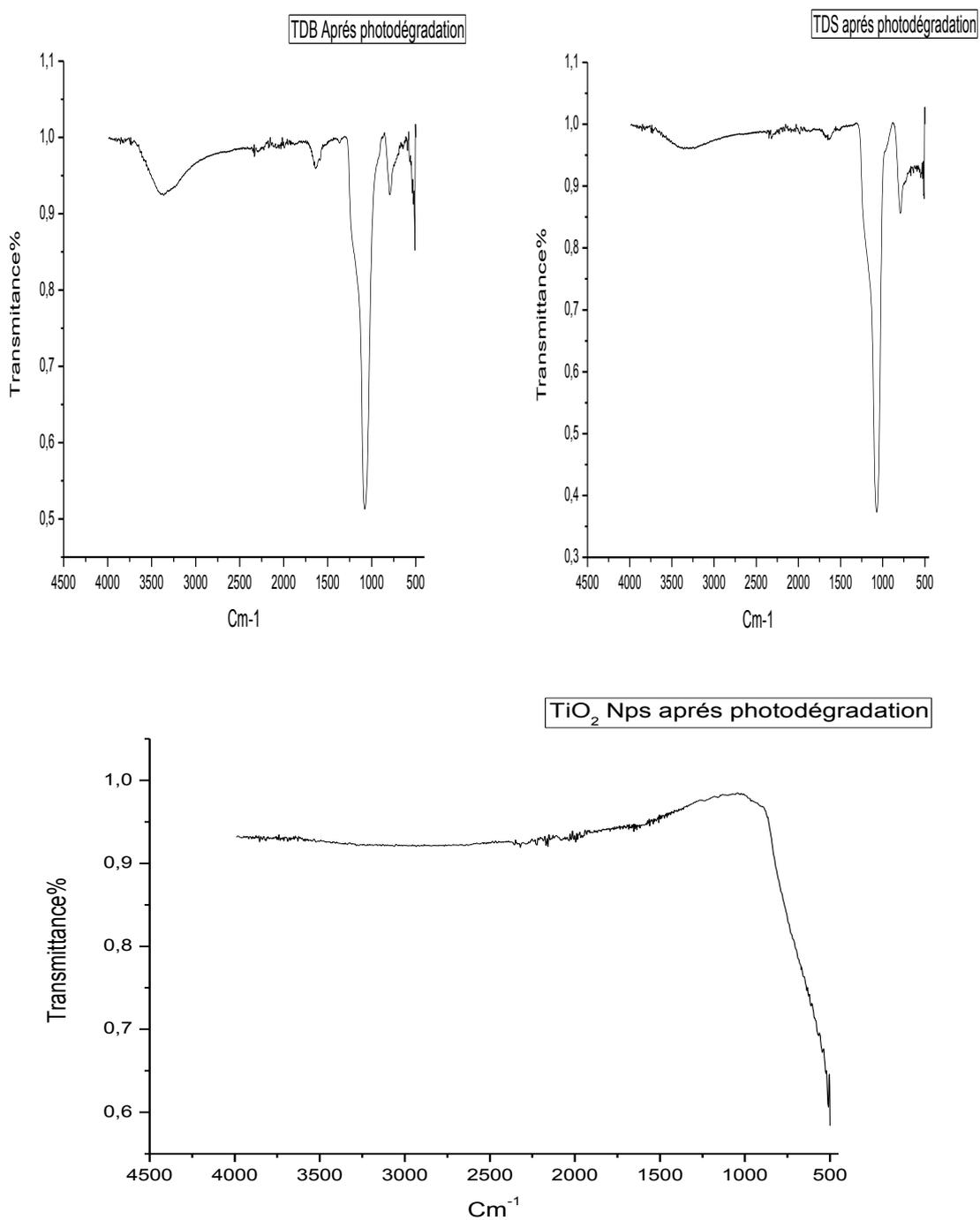


Figure V.46 : Spectre IR des composites TDB, TDS, et les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  après photodégradation

Les spectres IR des matériaux synthésés n'ont pas subi un véritable changement en comparaison avec les spectres IR de la figure 30.

Les spectres FT-IR des catalyseurs  $\text{TiO}_2$ / diatomite sont représentés sur la figure 46.

Les échantillons présentent des pics caractéristiques à  $3.440$  et  $1.630 \text{ cm}^{-1}$ , qui peuvent être affectés à la vibration d'étirement de O-H et aux vibrations de flexion de la liaison O-H de l'eau physisorbée, respectivement [71,72]. Ceux-ci ont été dérivés de la surface des groupes -OH de la diatomite et du  $\text{TiO}_2$ . Les groupes hydroxyle existant à la surface des catalyseurs favorisent l'amélioration de la performance photocatalytique [73]

Les pics situés à  $1\ 100$ ,  $800$  et  $510 \text{ cm}^{-1}$  peuvent être affectés aux vibrations d'étirement asymétrique et symétrique et aux vibrations de flexion de Si-O-Si. La bande large autour de  $500\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$  correspond à l'absorption caractéristique de  $\text{TiO}_2$  [74].

### V.3.6 Conclusion

Les nanoparticules sphériques de  $\text{TiO}_2$  synthésées par un procédé solvothermal non hydrolytique en utilisant du tétrachlorure de titane comme précurseur suivi par calcination à  $350^\circ \text{C}$  pendant 2 h ont été immobilisées avec succès sur la surface de la diatomite brute TDB, et traitées TDS par d'acide sulfurique.

Les nano- particules de  $\text{TiO}_2$  est en phase anatase et la taille des cristallites est d'environ  $43,88 \text{ nm}$ . L'analyse par diffraction X a montré la haute cristallinité de la phase anatase de  $\text{TiO}_2$ -Nps ; à partir de l'équation de Scherrer, nous avons déterminer la taille des cristallites des composites synthésés, pour le TDB, nous avons obtenu environ  $27 \text{ nm}$  et pour le TDS, la taille des cristallites du  $\text{TiO}_2$  anatase est de  $31 \text{ nm}$ .

La taille des cristallites du  $\text{TiO}_2$  est de  $43,88 \text{ nm}$ , plus grande que celle du  $\text{TiO}_2$  supporté, ce qui signifie que la diatomite, en tant que support, peut inhiber la croissance des grains de  $\text{TiO}_2$ . En outre, l'analyse MEB / EDS et la cartographie indiquent que les particules de  $\text{TiO}_2$  sont uniformément dispersés sur la surface de la diatomite.

Les particules de  $\text{TiO}_2$  forment une couche sur la surface de la diatomite brute, et occupent les pores de la diatomite traitée par l'acide sulfurique, ce qui est observé dans l'analyse MEB.

La formation d'une bande de Si-O-Ti est observée à environ  $875 \text{ cm}^{-1}$  dans la diatomite brute et traitée, confirmée par analyse IRTF.

La photodégradation du cristal violet utilisé a montré une bonne activité photo-catalytique pour les catalyseurs avec une préférence pour le TDB qui a dégradé  $99,996\%$  du CV au bout des

210 minutes, le TDS dégrade 99,961% du CV au bout des 390min et au bout de 735 minutes les particules de titane dégrade le CV à pH=10.

Le modèle pseudo-deuxième ordre peut être utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption du CV sur les catalyseurs composite, pour le meilleur taux de dégradation. La tendance d'activité photocatalytique pour les trois catalyseurs est comme suit: TDB > TDS > TiO<sub>2</sub>.

Le composite TDB possède la performance photocatalytique optimale pour la dégradation du Cristal violet grâce à une faible taille de cristallite du TiO<sub>2</sub> anatase immobilisés sur la surface de la diatomite ; le calcul de la taille des cristallites confirme la tendance et donc plus la taille des cristallites du TiO<sub>2</sub> anatase est petite plus l'activité catalytique est élevée.

L'efficacité de la dégradation du colorant en présence de catalyseurs composites a été prouvée et suit le modèle cinétique L-H.

Ces résultats révèlent que l'immobilisation du titane sur la diatomite améliore la dégradation photocatalytique par réduction de la taille des cristallites du TiO<sub>2</sub> anatase.

Le TDB pourrait être un catalyseur prometteur pour le traitement des eaux usées, en raison de sa bonne propriété photocatalytique.

## **Références bibliographiques**

- [1] Rossetto, E.; Beraldin, R.; Penha, F. G.; Pergher, S. B. C. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. *Química Nova* 32(2009)2064.
- [2] Anne danion, jean Didier, Chantal guillard. fethi abdelmalk, Nicole raffrezie. Characterization and study of a single-TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* 52(2004) 213.
- [3] M. Karches, M. Morstein, P.R.v. Rohr, R.L. Pozzo, J.L. Giombi, M.A. Baltana's, Plasma-CVD- coated glass beads as photocatalyst for water decontamination *Catal. Today* 72(2002) 267.
- [4] Lee, J. C., Kim, M. S. and Kim, B. W Removal of Paraquat Dissolved in a Photoreactor with TiO<sub>2</sub> Immobilized on the Glass-Tube of UV Lamps *Wat. Res.* 36 (2002) 1776.
- [5] S. Horikoshi, N.Watanabe, H. Onishi, H. Hidaka, N. Serpone, Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized fiberglass cloth, *Appl. Catal.B* 37 (2002)117.
- [6] I.N. Martyanov, K.J. Klabunde, Comparative study of TiO<sub>2</sub> particles in powder form and as a thin nanostructured film on quartz, *J. Catal.* 225 (2004) 408–416.
- [7] J. Shang, W. Li, Y. Zhu, Structure and Photocatalytic Characteristics of TiO<sub>2</sub> Film Photocatalyst coated on Stainless Steel Webnet, *J. Mol. Catal. A* 202 (2003) 187.
- [8] H. Chen, S.W. Lee, T.H. Kim, B.Y. Hur, Photocatalytic decomposition of benzene with plasma sprayed TiO<sub>2</sub>-based coatings on foamed aluminum *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 2231.
- [9] C.H. Ao, S.C. Lee, J.C. Yu, Photocatalyst TiO<sub>2</sub> supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO<sub>2</sub>, *J. Photochem. Photobiol. A* 156 (2003) 171–177.
- [10] M.S. Vohra, K. Tanaka, Photocatalytic degradation of aqueous pollutants using silica-modified TiO<sub>2</sub> *Wat. Res.* 37 (2003) 3992.
- [11] A.H.C. Chan, J.F. Porter, J.P. Barford and C.K. Chan, Effect of thermal treatment on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> coatings for photocatalytic oxidation of benzoic acid, *J. Mater. Res.*, 17 (2002)1758–1765.
- [12] T.K. Erdem, C., Meral, M. Tokyay, T.Y. Erdog'an, Use of perlite as a pozzolanic addition in producing blended cements, *Cem. Concr. Compos.* 29(2007) 13.
- [13] Mellah, A.; Chegrouche, S.; Setti, L Pretreatment of industrial phosphoric acid by Algerian filter aids. *Int. J. Miner. Proc.* 41(1994)295—303.
- [14] James, A. T.; Martin, A. Gas-liquid partition chromatography; the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. *Biochem J.* 50(1952):679–690.
- [15] Belavin, B. V.; Krasova, E. T.; Kushch, S. D. Neftekhimiya, <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> study of the possibility of methane reacting with acetylene on heterogeneous metallic catalysts, 29 (1989)746—750.
- [16] Qing Sun ,Hui Li, Shuilin Zheng, Zhiming Sun, characterizations of nano-TiO<sub>2</sub> /diatomite composite and their photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) *Applied Surface Science* 311(2014)369-376

- [17] S.N. Hosseini, S.M. Borghei, M. Vossoughi, N. Taghavinia, Immobilization of TiO<sub>2</sub> on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol, *Appl. Catal. B: Environ.* 74 (2007) 53–62.
- [18] Rachida Cherrak, Mohammed Hadjel and Nouredine Benderdouche, Heterogenous Photocatalysis Treatment of Azo Dye Methyl Orange by Nano Composite TiO<sub>2</sub>/Diatomite *oriental journal of chemistry*, 31(2015) 1611-1620
- [19] Sun L .M., Meunter F., Adsorption, aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur, opération unitaire*, J(2003). 2730.
- [20] Kumar A., Kumar S., Gupta D.V. Adsorption of phenol and 4- nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *Hazardous Materials*, 147, (2007) 155-166
- [21] Yu.C-H, Wu.C-H, T.-H. Ho, Andy Hong.P.K, Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems: A comparative study, *Chemical Engineering Journal* 158, 3 (2010) 578-583
- [22] 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 TiO<sub>2</sub>: Structure, Interaction, and Interfacial Electron Transfer, *Environmental Science & Technology* 42, 1 (2007) 308-314.
- [23] Chung.Y-C, Chen.Y.C, Degradation of azo dye reactive violet 5 by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Environmental Chemistry Letters* 7, 4 (2009) 347-352
- [24] Lagergren S., Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe, *K sven. Vetenskapsak. Handl.* 24(1898) 1-39,
- [25] Y. W. Jun, J. S. Choi and J. Cheon *Angewandte. Convective fluid flow could be applied to fabricate assembly of functional metal oxides with complex.* *Journal of Physical Chemistry .*, 45(2006)3414- 3439.
- [26] Pinna and M. Niederberger. Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles, *Surfactant-free nonaqueous synthesis of metal oxide nanostructures.* *J Acc.Chem. Res .*, 40 (2007)793–800
- [27] A. Vioux, are efficient nonhydrolytic sol– gel routes to titania . *Chem. Mater.*, , 9(1997)2292–2299.
- [28] P. H. Mutin and A. Vioux\*. Nanoparticles with natural organic matter reveal differences dependent on crystal structure. *.Chem. Mater.* 21 (2009)582–596 .
- [29] M. Leskela and M. Ritala, *Angew.* The cyclic voltammogram of toluene and pyrazine in DMF containing *.Chem., Int. Ed.*, , 42, (2003)5548–5554.
- [30] Clavel, E. Rauwel, M. G. Willinger and N. Pinna, Nonaqueous sol-gel routes applied to atomic layer deposition of oxides *J. Mater. Chem.*, , 19(2009), 454–462.
- [31] J. N. Hay and H. M. Raval, *Synthesis of Organic–Inorganic Hybrids via the Non-hydrolytic Sol–Gel Process*, *Chem. Mater.*, 13, (2001)3396–3403.
- [32] N. Pinna, The “benzyl alcohol route”: an elegant approach towards organic–inorganic hybrid nanomaterials *J. Mater. Chem.*, , 17, (2007)2769–2774
- [33] N. Pinna and M. Niederberger, *Angew.* Surfactant-free nonaqueous synthesis of metal oxide nanostructures. *Chem., Int. Ed.*, , 47, (2008)5292–5304.

- [34] G. Garnweitner and M. Niederberger, Organic chemistry in inorganic nanomaterials synthesis. *J. Mater. Chem* 18( 2008)1171–1182
- [35] Mohamed Karmaoui,\*a David M. Tobaldi,b A. Sever Škapin,c Robert C. Pullar,b,d Maria P. Seabra,b Joao A. Labrincha,b and Vitor. S. Amara Non-aqueous sol-gel synthesis through a low temperature solvothermal process of anatase showing visible-light photocatalytic activity *Adv.*, 2014
- [36] Damien P. Debecker a and P. Hubert Mutin Non-hydrolytic sol–gel routes to heterogeneous catalysts cite this: *Chem. Soc. Rev* 41( 2012)3624–3650
- [37] Markus Niederberger nonaqueous Sol–Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 793–800
- [38] Jin Y. and Row K.H. Adsorption Isotherm of Ibuprofen with Molecular Imprinted Polyme, *Korean J. Chem. Eng.*, 22 (2005)264 -267.
- [39] Suquet, H. (1989). Effects of dry grinding and leaching on the crystal structure of chrysotile. *Clays and Clay Minerals*, 37: 439–445
- [40] Farmer V.C.. The Layer Silicates: The Infrared Spectra of Minerals. In: V.C. Farmer (Ed.), *Mineralogical Society*, London, 4 (1974)331–363.
- [41] Russell J.D.. Infrared methods. In: A hand book of determinative methods in clay mineralogy, Wilson MJ (Ed.) Blackie and Son Ltd, NY, 133 (1987) 11-67.
- [42] Criado M., Palomo A., Fernandez-Jiménez A. (2005). Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel*:84 (2005) 2048–2054.
- [43] Panias D., Giannopoulou P.I., Perraki T. (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A*: 301 (2007) 246–254
- [44] Yunsheng Z., Wei S., Zongjin L. (2010). Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement. *Applied Clay Science*:47 (2010) 271– 275.
- [45] Akolekar D., Chaffee A., Howe, R.. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolites*. 19 (1997)359-365.
- [46] Zhao H., Deng Y., Harsh J., Flury M., Boyle J. Alteration of Kaolinite to Cancrinite and Sodalite by Simulated Hanford Tank Waste and its impact on Cesium retention. *Clays and Clay Minerals*. 52, (2004) 1-13
- [47] Covarrubias C., García R., Arriagada R., Yanez J. and Garland T.. Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. *Microporous and Mesoporous Materiales*. 88 (2006)220-231.
- [48] Jóna E., Rudinská E. , Kubranová M., Sapietová M., Pajtášová M. and Jorík V.. Intercalation of Pyridine Derivatives and Complex Formation in the Interlayer Space of Cu(II)-Montmorillonite. *Chem.Pap.*59 (2005)248-250.
- [49] B. Hamdi, Z. Kessaïssia, J.B. Donnet and T.K. Wang *Analisis*, 26(1998)164-169
- [50] Bhaskar J.S., Parthasarathy G. and Sarmah N.C Spectroscopic Characterization of Olivine [(Fe, Mg)<sub>2</sub> SiO<sub>4</sub>] in Mahadevpur H4/5 ordinary chondrite. *Journal of American Science* 2009; 5 (2009) 71-78.

- [51]Phanasgaonkar A. and Raja V.S. Surface & Coatings Technology 203, (2009) 2260-2271
- [52]J. Yan, G. Wu, W. Dai, N. Guan, L. Li, Synthetic Design of Gold Nanoparticles on Anatase TiO<sub>2</sub> {001} for Enhanced Visible Light Harvesting , ACS Sustainable Chem. Eng. 2(2014), 1940
- [53]D. Georgescu,L.Baia, O. Ersen, M. Baia,S.Simon, J. Raman Spectrosc. (2011) 3103
- [54]Andrej Ćenovar<sup>1</sup>, Perica Paunović<sup>1</sup>, Anita Grozdanov<sup>1</sup>, Petre Makreski<sup>2</sup>, Emilija Fidančevska<sup>1</sup> Preparation of nano-crystalline TiO<sub>2</sub> by Sol-gel method using titanium tetraisopropoxide (TTIP) as a precursor Advances in Natural Science: Theory & Applications Volume 1 (2012) 133-142
- [55] C.-S. Kim, I.-M. Kwon, B. K. Moon, J. H. Jeong, B.-C. Choi, J. H. Kim, H. Choi, S. S. Yi, D.- H. Yoo, K.-S. Hong, J.-H. Park, H. S. Lee, Materials Science and Engineering: C 27, (2007) 1343.
- [56] Xiaobo Chen\* and Samuel S. Mao Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications Chem. Rev.107 (2007)2891-2959
- [57] Guangxin Zhanga, Bin Wanga, Zhiming Suna, Shuilin Zhenga & Shushu Liua A comparative study of different diatomite-supported TiO<sub>2</sub> composites and their photocatalytic performance for dye degradation Desalination and Water Treatment (2015) 1–11
- [58] Z. Sun, Z. Hu, Y. Yan, S. Zheng, Effect of preparation conditions on the characteristics and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/purified diatomite composite photocatalysts, Applied Surface Science314 (2014)251-259
- [59] Qing Sun ,Hui Li, Baojun Niu, Xiaolong Hu, Chunhong Xu, Shuilin Zhen, Nano-TiO<sub>2</sub> immobilized on diatomite: characterization and photocatalytic reactivity for Cu<sup>2+</sup> removal from aqueous solution , procedia Engineering 102(2015)1935-1943.
- [60] Bin Wang, Fernanda Condi de Godoi, Zhiming Sun, Qingcong Zeng, Shuilin Zheng, Ray L. Frost. Synthesis, characterization and activity of of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles journal of colloid and interface science 438(2015)204-211
- [61] Sanosh Kunjalukkal Padmanabhan, Sudipto Pal, EhsanUI Haq, Antonio Licciulli, Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> – diatomite composite catalyst: Effect of crystallization on the photocatalytic degradation of rhodamine B applied catalysis A 485.(2014)157-162
- [62] Zhang Y, Li J, Niu F, Sun J, Dou Y, Liu Y, Su Y, Zhou B, Xu Q, Yang Y. Comparison of a novel TiO<sub>2</sub>/diatomite composite and pure TiO<sub>2</sub> for the purification of phosvitin phosphopeptides. J Environ Sci (China). 21(2009) 527-33.
- [63] M. S. Lee, G-D. Lee, S. S. Park and S-S Hong, Synthesis of T iO<sub>2</sub> Nanoparticles in Reverse Microemulsion and Their Photocatalytic activity, J. Ind. Eng. Chem, 9 (2003) 89-95.
- [64] Yongfa zhu, li zhang, chong gao, lili cao the synthesis of nanosized tio<sub>2</sub> powder using a sol-gel method with ticl<sub>4</sub> as a precursor journal of materials science 35 (2000) 4049 – 4054
- [65] Park, S. W., Choi, J. Y., Siddiqui, S., Sahu, B., Galatage, R., Yoshida, N., Kummel, A. C.. Formation of atomically ordered and chemically selective SiO<sub>2</sub>/Ti monolayer on Si<sub>0.5</sub>Ge<sub>0.5</sub>(110) for a MIS structure via H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(g) functionalization. The Journal of Chemical Physics, 146(2017), 052808.
- [66] Raphael Huchon, activités photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'une photo réacteur pilote .thèse de doctorat université glaude Bernard, lyon (2006).

- [67] F. Thevenet, O. Guaitella, J. M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard, *Applied Catalysis B: Environmental* (2005) 61, 58.
- [68] Hyun-Seok Son, So-Jin Lee, Il-Hyoung Cho and Kyung-Duk Zoh . Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO<sub>2</sub> photocatalysis : 57 (2004) 309-317.
- [69] Sahel.K, N.Perol, H. Chermette, C. Bordes, Z. Derriche, C . Guillard, Photocatalytic decolorization of Remazol black 5 (RB5) and Procion red MX-5B - Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 100-109.
- [70] De Heredia.J.B, Torregrosa.J, Dominguez.J.R, Peres.J.A, Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO<sub>2</sub>/UV radiation: comparison and modelling of reaction kinetic, *Journal of Hazardous Materials* 83(2001) 255-264.
- [71] Z. Sun, C. Bai, S. Zheng, X. Yang, R.L. Frost, A comparative study of different porous amorphous silica minerals supported TiO<sub>2</sub> catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.* 458 (2013) 103–110.
- [72] S. Yi, P. Wu, Two-dimensional ATR-FTIR spectroscopic investigation on water diffusion in polypropylene film: water bending vibration, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4224–4226.
- [73] F. Fresno, M.D. Hernández-Alonso, D. Tudela, J.M. Coronado, J. Soria, Photocatalytic degradation of toluene over doped and coupled (Ti, M)O<sub>2</sub> (M=Sn or Zr) nanocrystalline oxides: Influence of the heteroatom distribution on deactivation, *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 598–606.
- [74] G. Yang, Z. Yan, T. Xiao, B. Yang, Low-temperature synthesis of alkalis doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic performance for degradation of methyl orange, *J. Alloys Compd.* 580 (2013) 15–22.

# **CONCLUSION GENERALE**

## **Conclusion générale**

Les objectifs qui avaient initialement fixés lors du démarrage de la thèse ont été plus que satisfaisant. Suite aux investigations au niveau expérimental en Laboratoire, il a été mis en place un procédé photocatalytique en suspension en milieu aqueux opérant dans un réacteur en batch.

La compréhension des phénomènes fondamentaux a constituée également une grande part de notre travail et les résultats obtenus sont prometteurs.

Dans cette thèse, les particules de  $\text{TiO}_2$  ont été immobilisés avec succès sur la diatomite par dépôt hydrolytique et par voie solvothermal utilisant un procédé sol gel non hydrolytique suivie d'une calcination. Les traitements thermiques modifient les propriétés de surface de la diatomite, de sorte que les particules de  $\text{TiO}_2$  obtenu sont sous forme sphérique en phase anatase de haute cristallinité et influent sur la taille des particules.

Les particules de  $\text{TiO}_2$  ont bien été cristallisées sur la surface de la diatomite. Les diffractogrammes de DRX montrent la forte cristallinité des matériaux synthétisés obtenus par les deux méthodes. La taille de cristallites obtenues par voie solvothermal est plus réduite par rapport à celle obtenue par la méthode du dépôt hydrolytique.

La taille des cristallites a été déterminée par l'équation de Debye Scherrer, le composite M2 montre une taille moyenne de cristallites de l'ordre de 44 nm. Le M3 a des tailles moyennes de cristallites de 42 nm.

Nous avons déterminé la taille des cristallites des composites synthétisés, pour le TDB, nous avons obtenu environ 27 nm et pour le TDS, la taille des cristallites du  $\text{TiO}_2$  anatase est de 31 nm. La taille des cristallites du  $\text{TiO}_2$  Nps synthétisé est de 43,88 nm, plus grande que celle du  $\text{TiO}_2$  supporté sur la diatomite, ce qui signifie que la diatomite, en tant que support, peut inhiber la croissance des grains de  $\text{TiO}_2$ .

En outre, l'analyse MEB des matériaux M2, M3 présente une morphologie poreuse.

L'analyse MEB/EDS et la cartographie indiquent que les particules de  $\text{TiO}_2$  sont uniformément dispersées sur la surface de la diatomite brute et traitée chimiquement.

Les particules de  $\text{TiO}_2$  forment une couche sur la surface de la diatomite brute, et occupent les pores de la diatomite traitée par l'acide sulfurique, ce qui est observé par l'analyse MEB.

L'analyse IRTF confirme la formation d'une bande de Si-O-Ti qui est observée à environ  $875 \text{ cm}^{-1}$  dans la diatomite brute et traitée.

Dans cette étude, le bleu de méthylène et le Cristal violet ont été choisi comme des polluants organique modèle.

La réaction photocatalytique est un processus hétérogène qui nécessite l'adsorption des polluants à la surface du catalyseur, suivie par une dégradation des molécules organiques conduisant parfois jusqu'à la minéralisation totale. La photodégradation des colorants à la surface de catalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  commerciale ou précurseur a donc été étudiée. Les résultats obtenus en faisant varier plusieurs paramètres (concentration initiale, pH) ont été discutés et permettent de prévoir certains comportements observés lors de la dégradation.

Il a notamment été prouvé que la présence d'un support pouvait nettement modifier la photodégradation des polluants sur le catalyseur. Dans notre cas, la présence de support silice (diatomite) a impliqué des comportements différents de celui de  $\text{TiO}_2$  utilisé en suspension pour la dégradation des colorants. Ces effets sont à mettre en relation avec le pH de la solution du colorant synthétisé à traiter. Le suivi de la photodégradation a été réalisé à l'aide de la technique spectroscopie UV-Visible et l'Infrarouge.

Le  $\text{TiO}_2$  supporté sur la diatomite par la méthode classique (dépôt hydrolytique) a montré une faible photodégradation comparé avec la méthode (solvothérmal).

Le taux de la photodégradation du polluant atteint est 79% de Bleu de méthylène pour le M2, et 82% pour le M3.

La photodégradation du cristal violet utilisé a montré une bonne activité photo-catalytique pour les catalyseurs avec une préférence pour le TDB qui a dégradé 99,996% du CV au bout des 210 minutes, le TDS dégrade 99,961% du CV au bout des 390min et au bout de 735 minutes les particules de titane dégrade 99,177 du CV à pH=10.

Le modèle de pseudo-premier ordre peut être utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption du BM sur Les catalyseurs M2 et M3 et le CV sur  $\text{TiO}_2$  synthétisé.

Le modèle de pseudo-deuxième ordre peut être utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption du CV sur le TDB et le TDS à pH=10.

Ces résultats révèlent que les composites synthétisés présente une efficacité de photodégradation maximale due à la structure mésoporeuse, aux grandes surfaces spécifiques et aux petites tailles des cristallites.

D'après nos résultats, il s'avère que l'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau est une technique très prometteuse du point de vue environnemental.

Pour les perspectives, des études complémentaires seraient nécessaires afin d'identifier les sous produits et de les traiter en conséquence au regard du danger qu'ils peuvent présenter (ils pourraient être plus importants que le parent produit).

# ANNEXE



## Treatment of recalcitrant organic pollutants in water by heterogeneous catalysis using a mixed material (TiO<sub>2</sub>-diatomite of Algeria)

Rachida Cherrak<sup>a,b,\*</sup>, Mohammed Hadjel<sup>a</sup>, Nouredine Benderdouche<sup>b</sup>,  
Severine Bellayer<sup>c,d</sup>, Michel Traisnel<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire des Sciences, Technologie et Génie des Procédés (LSTGP), Université des Sciences et Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTOMB, BP. 1505 El Ménouar, Oran 31000, Algeria, emails: cher.rachida@yahoo.fr (R. Cherrak), hadjel100@yahoo.fr (M. Hadjel)

<sup>b</sup>Laboratoire: Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Université des sciences Abdel Hamid Ben Badis INES, BP. 128, Mostaganem 27000, Algeria, email: benderdouchen@yahoo.fr

<sup>c</sup>Unité Matériaux et Transformations (UMET), Ingénierie des Systèmes Polymères (ISP), ENSCL, Université Lille Nord de France, CNRS-UMR 8207, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France, emails: severine.bellayer@ensc-lille.fr (S. Bellayer), Michel.Traisnel@ensc-lille.fr (M. Traisnel)

<sup>d</sup>Service Microsonde Electronique, ENSCL, Université Lille Nord de France, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received 9 February 2015; Accepted 26 February 2016

### ABSTRACT

The aim of this work was to study the photocatalytic degradation of Methylene Blue and phenol by nano-particles coated on diatomite as a new nano-composite catalyst. Titanium dioxide (Degussa P25) was immobilized on diatomite powder at different compositions by a very simple and low cost technique. Diatomite powder (also called Kieselguhr) is an Algerian substance with a snow-white color and porosity greater than 72%. High porosity allowed the diatomite powder to float on the surface of water providing a means for the treatment process that enabled separation from water without any need for pumping as well as the exposure to solar radiation when supported beneath titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) during photocatalysis. The morphology characterization of the prepared catalysts was carried out by X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy (IR). Photocatalytic activity was initially tested in a single reactor followed by pH, conductivity and absorbance analyses. Photocatalytic treatment of synthetically polluted water with Methylene Blue and phenol showed good performance for the two new nano-composites using immobilized TiO<sub>2</sub> on diatomite.

*Keywords:* Kieselguhr; Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>); Photo-catalysis; Methylene blue; Phenol

\*Corresponding author.

Presented at the 7th International Conference on Water Resources in the Mediterranean Basin (WATMED7) 8–11 October 2014, Marmakesh, Morocco

## ADSORPTION KINETICS OF AN CATIONIC DYE FROM AQUEOUS SOLUTION BY ALGERIAN MINERAL MATERIALS

*K. KHALDI<sup>1</sup>\*, M. HADJEL<sup>1</sup>, R. CHERRAK<sup>1</sup>, Z. SOUIDI<sup>2</sup>, A. BENYOUCEF<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> *Laboratoire des Sciences, Technologie et Génie des procédés LSTGP, Faculté de Chimie, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf USTO MB, BP 1505 El M'naouer Bir El Djir, 31000*

<sup>2</sup> *Université de Mascara, Faculté SNV, Laboratoire LRSBG*

<sup>3</sup> *laboratoire de génie des procédés et chimie des solutions ,université Mustapha Stambouli Mascara Bp763 Mascara 29000 (Algeria)*

### Abstract

The objective of this study is to determine the power of two algerian mineral materials (kaolinite and diatomite) ,in order to remove an cationic dye(methylene blue )from aqueous solution ,materials had been characterised by diferents techniques .experiences had been studied en bath mode ,the influence of some parameters had been studied , such as , contact time ,the pH of solution and initial concentration .kinetics show that adsorption of methylene blue on to diatomite is faster than processus of adsorption on to kaolinite ,and can be demonstrated by the pseudo-second –order model. Diatomite and kaolin used in this study improve their efficiency on elimination of methylene blue and could be low-cost alternative materials.

\* *Corresponding author:*

[khaldikha@yahoo.fr](mailto:khaldikha@yahoo.fr)

*Received 30 May 2017,*

*Revised 17 Jan 2018,*

*Accepted 10 Feb 2018*

**Keywords:** adsorption –methylene blue-kinetics-kaolin-diatomite.



Est. 1984

## Heterogenous Photocatalysis Treatment of Azo Dye Methyl Orange by Nano Composite TiO<sub>2</sub>/Diatomite

RACHIDA CHERRAK<sup>1,2</sup>, MOHAMMED HADJEL<sup>1</sup> and NOUREDDINE BENDERDOUCHE<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Science, Technology and Process Engineering (LSTGP),  
University of Science and Technology of Oran MB, El mnaouar BP, 1505, 31000 Oran, Alegria Mobile

<sup>2</sup>University of science Abd el Hamid Ben Badis INES Mostaganem Algeria.

Bp128 / 227, 27000 Mostaganem Algeria.

<sup>2</sup>Laboratory: structure, development and application of molecular materials (Sea2m)

\*Corresponding author E-mail: [cher.rachida@yahoo.fr](mailto:cher.rachida@yahoo.fr), [hadjel100@yahoo.fr](mailto:hadjel100@yahoo.fr)

<http://dx.doi.org/10.13005/ojc/310340>

(Received: January 11, 2015; Accepted: March 07, 2015)

The objective of this work is to study the removal of an azo dye methyl orange (MeO) by dioxide titanium supported on the surface of diatomite, as a new nano-composite by an advanced oxidation method as heterogeneous Photocatalysis. The titanium oxide (Degussa-25) was immobilized on the powder of diatomaceous earth with a very simple method and low expensive. Diatomite used in this study has porosity more 72%; was thermal activated at temperatures of 800 ° c and 900 ° c and 1000 ° C for 2 h and chemically by sulfuric acid at reflux. Photocatalytic degradation of methyl orange use, was studied in the presence of the materials prepared in solution aqueous with different compositions, M1 (1 g diatomite + 0.5 g TiO<sub>2</sub>) and M2 (5 g diatomite + 0.5 g TiO<sub>2</sub>). The photocatalytic activity of the prepared catalysts was tested in a single reactor followed by pH analyzes conductivity and the absorbance. The prepared materials exhibit a very porous morphology, which has been confirmed by several methods DRX, SEM and IR. The results of the photocatalytic treatment of water synthetically polluted with MeO at initial concentration 10 ppm showed a good performance for four nano composite prepared: M1TA is composed by material M1 with diatomite treated by sulfuric acid, and M1TT is composed by material M1 with diatomite calcined at 1000 ° C, and M2TA is M2 material with diatomite treated by sulfuric acid, and M2TT is M2 material with diatomite calcined at 1000 ° c. Maximum efficiency of removing MeO that reaches 84% and 72% for M2TA, M1TT. According to the kinetic study reveals that the phenomenon is mixed resulting in a rapid response that is established after 30 minutes, the reaction kinetics of the methyl orange photodegradation following the model of the first order.

**Keywords:** kieselguhrs, Titanium Dioxide, Photocatalysis, methyl orange.

### INTRODUCTION

The treatment of colored wastewaters produced by the textile industry is a problem that has recently been heavily researched<sup>1-3</sup>. Heterogeneous Photocatalysis is one method for

treatment of such wastewater; it is a so-called "Advanced Oxidation Process" (AOP) suitable for the oxidation of dyes<sup>4,5,6</sup>. Titanium oxide is the most investigated photocatalyst for the degradation of organic pollutants from wastewaters. This catalyst is advantageous over other semiconductors