



Année 2009

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

« *Élaboration d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO_2), et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV). ».*

Option :

Génie des Procédés physico-chimiques de séparations

Par

HAYA Sihem

Ingénieur d'État en Génie de l'Environnement

DIRECTEUR DE MEMOIRE : **Pr. OUCHEFOUN Moussa** Université de
Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	TIFOUTI Lakhdar	Professeur	Université de Annaba
	KHERRAT Rochdi	Professeur	Université de Annaba
EXAMINATEURS :	HAZOURLI Sabir	Maître de Conférences	Université de Annaba
	DJERAD Souad	Maître de Conférences	Université de Annaba

À Mes adorables parents:

À mon père pour son sacrifice et aide moral.

À ma chère maman pour son amour et ses soutiens.

À la mémoire de mon frère TITOU.

À mes formidables sœurs : Khadîdja et Fahima.

À ma nièce : Nesrine.

À mes neveux : Samy et Ramy.

Mille mercis

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Micro – Spectroscopies Raman et FTIR, Université de Moncton, Campus de Shippagan, sous la direction de Monsieur le professeur Yahia Djaoued, dans le cadre d'une bourse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Yahia Djaoued, Directeur du Laboratoire, pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire et m'avoir facilitée mon intégration au sein de son équipe. Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour avoir dirigé ce travail et les moyens mis à ma disposition tout au long de mon séjour.

*Bien évidemment mes remerciements s'adressent à Monsieur **Ouchefoun Moussa**, Professeur de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, je le remercie de m'avoir offert cette bourse, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, et pour sa disponibilité malgré leur occupations, Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.*

Il va de soit que je remercie également Mr Jaque Robichaud, Professeur de Physique à l'Université de Moncton, Campus de Shippagan, pour le temps qu'il m'a accordée pour m'initier aux techniques d'élaborations et d'analyses durant mon stage.

Je tiens également à remercier Monsieur Kherrat Rochdi, Professeur de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba, pour m'avoir soutenue et encouragée durant les moments délicats, Je lui exprime toute ma reconnaissance pour ses conseils qui ont toujours été très précieux, Je le remercie chaleureusement pour sa disponibilité et ses encouragements.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au membre de jury.

*Je tiens également à remercier Monsieur le professeur **TIFOUTI Lakhdar** d'avoir accepté d'être le Président du jury ayant jugé ce travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le professeur **KHERRAT Rochdi** pour avoir accepté de participer à mon jury.*

*Je remercie également et vivement le professeur **HAZOURLI Sabir** de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail en acceptant de faire partie de ce jury.*

*Bien évidemment mes remerciements se doivent d'aller vers mademoiselle **DJARAD Souad** non seulement de m'avoir acceptée d'être membre du jury de soutenance, mais également et surtout pour ses conseils, ses soutiens et ses encouragements.*

Mes remerciements vont également à l'ensemble des enseignants du département de Génie des Procédés.

A travers ce manuscrit, j'aimerais remercier mes parents, et mes sœurs qui m'ont toujours soutenue et qui ont ainsi largement contribué à la réussite de ce travail,

Je tiens spécialement à exprimer toute ma reconnaissance et ma sympathie à tous mes «amis/ amies» qui m'ont soutenue, encouragée et remontée le moral avant et pendant ce travail et durant sa rédaction.

Merci à tous, très sincèrement

sihem

TABLE DES MATIÈRES

Liste des schémas et des figures.....	11
Liste des tableaux.....	15
Nomenclature.....	16
Résumé.....	18
Introduction générale.....	21
Références bibliographiques.....	23

Étude bibliographique :

Chapitre I: Matériaux et les nanotechnologies.

I .1. Introduction.....	24
I .2. Les nanotechnologies.....	24
I .3. Applications de la nanotechnologie.....	25
I .4. Les nanomatériaux.....	25
I .5. Application de la nanotechnologie pour le traitement d'eau.	25
I .6. Conclusion.	26
Références bibliographiques.....	28

Chapitre II: Procédé Sol-Gel.

II .1. Introduction.	29
II .2. Description du procédé.....	29
II .2.1.Voie inorganique ou colloïdale.....	30
II .2.2. Voie métallo-organique ou polymérique.....	30

II .3. Principe du procédé Sol-Gel.....	32
II .3.1. Les précurseurs.....	32
II .4. Mécanismes réactionnels.....	32
II .4.1. L`hydrolyse.....	32
II .4.2. La condensation.....	33
II .5. Domaines d`applications du procédé Sol-Gel.....	35
II .6. Avantages et inconvénients.....	35
II .7. Conclusion.....	36
Références bibliographiques.....	37

Chapitre III: Caractéristiques de dioxyde de titane.

III .1. Généralité.....	39
III.2. Propriétés de TiO ₂	39
III.3. Les différentes formes de dioxyde de titane.	40
III.3.1. le rutile.....	40
III.3.2. L`anatase.	41
III. 3.3. La brookite.	42
III .4. Les procédés d`élaboration de dioxyde de titane.	43
III .4.1 .Procédé sulfurique.....	43
III .4.1 .Procédé chlorure.....	44
III .5. Le dioxyde de titane a-t-il des effets nocifs sur la santé humaine ?.....	45
III .6. Le dioxyde de titane comme agent dans la photocatalyse.....	45
III .7. Conclusion.....	48
Références bibliographiques.....	49

Chapitre IV: Méthodes de caractérisations.

IV .1. Spectroscopie Raman.....51

IV .1.1. Introduction.....51

IV .1.2. Principe de la spectroscopie Raman.....51

IV .1.3. La dispersion Raman.52

IV .1.4 .Applications de la spectroscopie Raman.....53

IV .1.5. Caractéristiques de la spectroscopie Raman.....54

IV .1.6. Structure d`un spectrophotomètre Raman.55

IV. 7. Conclusion.....55

Références bibliographiques.....56

IV .2. Spectroscopie FTIR.....57

IV .2.1. Introduction.....57

IV.2.2. Principe.....57

IV .2.3. Exemples d`utilisations de la technique.59

IV.2.4 Conclusion.....59

Références bibliographiques.60

Chapitre V : La photocatalyse.

V.1. Généralité.....61

V.2.Définition de la photocatalyse.....61

V.3. Principe de la technique.....61

V.4. Les domaines d`applications.....62

V.5. Les avantages et les inconvénients de la photacatalyse63

V.6. Matériaux de la technique photocatalytique.....63

V.6.1.photocatalyseur.	63
V.6.1.1. Qu`est ce qu`un catalyseur?.....	63
V.6.2. Source de lumière.....	64
V.7. L`avenir de la photocatalyse.....	64
Références bibliographiques.....	65

Chapitre VI : Caractéristiques du Pentachlorophénol.

VI .1.Généralité.....	66
VI .2.Propriétés physiques et chimiques	66
VI .3. Origine et les différentes sources d`émission de pentachlorophénol	67
VI .4.Utilisation du pentachlorophénol.....	68
VI .5. Les effets toxiques du pentachlorophénol.....	68
VI .5.1.Généralité.....	68
VI.5.2. Effets sur la santé humaine.....	79
VI.5.3. Effet sur l`environnement.....	70
VI.6. Valeurs limites d`exposition au pentachlorophénol.....	70
VI.7. Interdiction et solution de remplacement.....	71
Références bibliographiques.....	72

Étude expérimentale :

VII.1. L`objectif du travail.....	73
VII. 2. Choix du matériau.....	73
VII. 3. Préparation d`échantillon.....	73

VII. 3.1. Traitement thermique de l'échantillon.....	74
VII. 3.2. Mécanisme de synthèse des NANORODS.....	74
VII. 3.3. Caractérisation du matériau.....	75
VII. 3.3. 1. Caractérisation par spectroscopie Raman	75
VII. 3.3.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	76
VII. 3.3.3 .Caractérisation par BET	77
VII. 4. Expérience photocatalytique.....	77
VII. 4.1. Réacteur.....	78
VII. 4.2. Source de lumière.....	78
VII. 5. Méthode de dosage.....	78
VII. 6. Résultats et discussions.....	79
VII. 6.1.Caractérisation du matériau.....	79
VII. 6.2. Caractérisation du NANORODS par Spectroscopie Raman.....	80
VII. 6.2.1.Caractérisation de la poudre brute.....	80
VII. 6.2.2.Caractérisation de TiO ₂ NANORODS après traitement thermique.....	82
VII. 6.3.Estimation de la taille de particules.....	84
VII. 6.4.Caractérisation des NANORODS par Spectroscopie FTIR.....	86
VII 6.5.Analyse par méthode BET.....	88
VII. 7-Résultats et discussions de la dégradation photocatalytique.....	89
VII. 7.1.Dégradation de PCP sans catalyseur.....	90

VII. 7.2.Dégradation de PCP à la présence deTiO ₂	92
VII. 8.Effet des facteurs influent sur l`activité photocatalytique.....	93
VII. 8.1.Influence de la température de cristallisation du semi-conducteur.....	93
VII. 8.1.1.Mécanisme de dégradation.....	100
VII. 8.2.Photodégradation à la présence d`anatase et de rutile.....	102
VII. 8.3.Effet de l`intensité du flux lumineux.....	104
VII. 8.4. Effet du pH de la solution.	105
VII. 8.5.Évaluation de l`efficacité photocatalytique de TiO ₂ NANORODS.	111
VII .8.5.1Aperçus sur les deux substrats.	143
VII. 8.5.2.Dégradation du Méthyle orange (MO) et Cristal violet (CV) sous irradiation UVA à l`absence de TiO ₂	115
VII. 8.5.3.Pouvoir catalytique de TiO ₂ NANORODS sur la dégradation des colorants.....	116
VII. 8.6.Utilisation des matériaux nanocomposites pour la dégradation de PCP.....	117
VII. 8.6.1. Objectif de l`expérience.....	117
VII. 8.6.2.Caractérisation du matériau.....	120
VII. 8.6.3. Caractérisation de gel à l`état brut.....	120
a) par spectroscopie Raman.....	120
b) Caractérisation par FTIR.....	121

VII. 8.6.4. Caractéristiques des NANORODS TiO ₂ - SiO ₂ après traitement thermique.....	122
a) par spectroscopie Raman.....	125
b) Caractérisation par FTIR.....	125
VII. 8.7. Processus photocatalytique.....	127
VII. 8.7.1 Résultats et discussions.	127
Références bibliographiques	128
Conclusion générale.....	131

LISTE DES SCHÉMAS ET DES FIGURES

- Figure. II.1 : Représentation des deux voies de synthèse Sol-Gel.
- Figure .II.2 : Schéma relatif aux différentes étapes du procédé Sol-Gel.
- Figure .III.1 : Dioxyde de titane.
- Figure.III.2 : Structure de rutile.
- Figure .III.3 : Le rutile.
- Figure .III.4 : Structure de L`anatase.
- Figure .III.5 : L`anatase.
- Figure .III .6 : Structure du brookite
- Figure. III.7 : La brookite.
- Figure .III . 8 : Schéma du procédé sulfurique relatif à la production de dioxyde de titane.
- Figure .III . 9 : Schéma du procédé chlorure relatif à la production de dioxyde de titane.
- Figure .III.10 : Bandes électroniques d`un semi-conducteur.
- Figure .IV.1.1 : Principe de spectroscopie Raman.
- Figure .IV.1 .2 : Les raies de Stocks et anti-Stocks.
- Figure .IV.1. 3: Schéma de structure d`un spectrophotomètre Raman.
- Figure .IV.2.1 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier.
- Figure. V.1 : Principe du processus photocatalytique.
- Figure .VI.1 : Formule brute du Pentachlorophénol

Figure .VII.1 : Dispositif expérimental.

Figure .VII.2 : Schéma relatif aux différentes étapes de la synthèse.

Figure .VII.3 : Spectre Raman de TiO₂ rutile et anatase.

Figure. VII.4 : Spectre Raman de P25 Degussa.

Figure.VII.5 : Spectre Raman de TiO₂ NONORODS avant le traitement thermique.

Figure .VII.6 : Aperçu de NR par microscope optique.

Figure .VII.7 : Spectre Raman de TiO₂ NANORODS à différentes températures de cristallisation .

Figure.VII.8 : Spectre Raman de TiO₂ NANORODS traité à 800 C°.

Figure.VII.9 : Position de la bande de référence de TiO₂ anatase en fonction de la taille de nanoparticules.

Figure .VII.10 : Spectre FTIR de la poudre brute.

Figure. VII.11 : Spectre FTIR de TiO₂ NANORODS á différentes températures de cristallisation.

Figure.VII.12 : Variation de la taille des pores en fonction de la température de cristallisation.

Figure.VII.13 :Formule topologique du Pentachlorophénol.

Figure .VII.14 :Spectre UV-VIS du pentachlorophénol.

Figure .VII.15: Évaluatin de la dégradation de PCP à l'absence du catalyseur.

Figure .VII.16 : Évaluation de la dégradation de PCP à la présence de TiO₂ seulement.

Figure .VII.17 : Effet de la température de cristallisation sur la dégradation de PCP.

Figure .VII .18 : Isothermes d'absorption /désorption d'azote des poudres de TiO₂ NANORODS traitées à différentes valeurs de températures.

Figure .VII.19 : Distribution de la taille des pores pour les différents NANORODS.

a) NR-400, b) NR-500 c) NR-600

Figure. VII.20 : Évaluation de la dégradation de PCP pour NR-800.

Figure.VII .21 : Dégradation de PCP en fonction du temps à la présence de rutile et d'anatase.

Figure.VII.22: Effet de l'intensité de lumière sur la dégradation de PCP .

Figure .VII.23 : Effet du pH sur la dégradation de PCP.

Figure .VII.24 : Déplacement de position du pic à pH acide.

Figure .VII.25 : Structure chimique de MO.

Figure .VI .26: Spectre UV-VIS de MO.

Figure .VII.27 : Structure chimique de CV.

Figure .VII .28 : Spectre UV-VIS de CV.

Figure .VII.29 : Évaluation de la dégradation des substrats à l'absence du catalyseur.

Figure .VII.30 : Influence de TiO₂ NANORODS sur la dégradation des substrats.

Figure .VII.31 : Fabrication d'un semi-conducteur nanocomposite à base de dioxyde de titane et de dioxyde de silicium par voie Sol-Gel.

Figure .VII.32 : Images de NR- TiO₂-SiO₂ par microscope optique.

Figure .VII.33: Les spectres Raman du gel brut.

Figure .VII .34 : Les spectres FTIR des échantillons de différentes compositions du matériau brut.

Figure .VII .35: TiO_2 – SiO_2 NANORODS.

Figure .VII.36 : Spectre Raman de TiO_2 - SiO_2 NANORODS pour les différentes compositions étudiées.

(a) : NR-1, (b) : NR-2 ,(c) : NR-3, (d) : NR-4, (e) : NR-5.

Figure.VII .37 : Les spectres FTIR de compositions étudiées

Figure .VII.38 : Évaluation du pouvoir catalytique de NR- TiO_2 - SiO_2 sur la dégradation de PCP

LISTE DES TABLEAUX

Tableau .III.1 : Propriétés de rutile.

Tableau. VI.1 : Caractéristiques du Pentachlorophénol.

Tableau. VII.1 : Taille de particule de différents NR.

Tableau. VII.2 : Valeurs des mesures texturales obtenues par méthode BET.

Tableau .VII.3 : Pourcentage résiduel de PCP sans catalyseur.

Tableau .VII.4 : Pourcentage de la décomposition de PCP en fonction du temps à la présence seulement du catalyseur .

Tableau. VII.5 : Pourcentage résiduel de PCP en fonction de la température de cristallisation.

Tableau .VII.6 : Détermination des constantes de vitesse de réaction de la dégradation de PCP.

Tableau .VII .7 : Pourcentage résiduel de la décomposition de PCP à la présence de rutile.

Tableau. VII.8 : Pourcentage résiduel de PCP en fonction de l'intensité du flux lumineux.

Tableau .VII.9 : Pourcentage résiduel de PCP en fonction du pH.

Tableau .VII.10 : Pourcentage résiduel de PCP en fonction du temps pour les différents composés (Substrat+ UVA).

Tableau. VII. 11 : Pourcentage résiduel de PCP en fonction du temps pour les différents composés (Substrat+ NR-TiO₂ + UVA).

Tableau. VII.12 : Compositions étudiées.

Tableau .VII.13 : Pourcentage résiduel de PCP en fonction de la composition chimique.

NOMENCLATURE

-TiO₂ : Dioxyde de titane.

-PCP : Pentachlorophénol.

-TTB : n -tétra-butoxyde de titane.

-TEOS : Tétréthyl-orthosilicate.

-EG : Éthylène glycol.

-NR : NANORODS.

- NR-400, NR-500, NR-600, NR-800 :TiO₂ NANORODS cristallisés à 400, 500, 600,800 C° respectivement.

- TiO₂-NR: TiO₂ NANORODS.

-A, Abs: Absorbance.

-PK_a : Constante de dissociation.

-K_a : Constante d'acidité.

-R² : Coefficient de corrélation.

-K : Constante de vitesse.

-rpm : Rotation par minute.

-µm : Micromètre.

-nm : Nanomètre.

-BET : Brunauer Emmett et Teller.

-FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

-CDD : Détecteur (charge compled device).

-BV : Bande de Valence.

-BC : Bande de Conduction.

-eV : Électrons - Volt (eV).

-DJT : Dose journalière tolérable.

-VME : Valeur limite moyenne.

-DL₅₀ : Dose létale moyenne.

-MO : Méthyle Orange.

-CV : Cristal violet.

Résumé :

L'objectif principal de ce projet est d'élaborer un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO_2), et mettre en œuvre un procédé d'élimination d'un produit organique, en utilisant ce matériau comme photocatalyseur.

De nos jours la chimie Sol-Gel est considérée comme l'une des branches majeures des nanotechnologies, qui consiste à concevoir et synthétiser sous une basse température des dispositifs à l'échelle nanométrique. Pour ce but, cette voie a été privilégiée pour la synthèse des NANORODS.

Au cours de cet exposé, plusieurs techniques spectroscopiques (Raman, FTIR, UV-VIS) ont été utilisées pour la caractérisation et l'identification de différentes phases constituant le matériau, nous montrerons à travers différents exemples que ces techniques sont particulièrement bien adaptées à la caractérisation des NANORODS.

La nécessité de trouver des technologies nouvelles, efficaces et économes d'énergie permettant de réduire la pollution existante devient impérative, parmi celles-ci la «photocatalyse», a fait leur preuve pour la destruction des composés organiques avec un coût d'investissement et de fonctionnement modeste par une efficacité notable. Ce procédé a été porté pour la dégradation de différentes sortes de polluants organiques tels que : pentachlorophénol, le Méthyle orange, et le Cristal violet présents dans une solution aqueuse à une concentration de 10 ppm en présence de TiO_2 NANORODS.

L'activité de TiO_2 NANORODS comme un agent photocatalytique liée à certain nombre de facteurs qui présentent une influence sur ce dernier. Dans ce stade nous avons étudié la dégradation de quelques polluants organiques. Les résultats de cette étude révèlent que : le traitement choisi a permis de conclure que la décomposition de ces substrats se fait avec des rendements satisfaisants aux alentours

de 99,82%, une destruction quasi totale de la matière polluante avec tous les paramètres étudiés (température de cristallisation, formes de NANORODS, intensité du flux lumineux, pH).

Mots clés : TiO₂ NANORODS, Procédé Sol-Gel, Spectroscopies Raman et FTIR, Pentchlorophénol, Cristal violet.

Abstract:

The synthesis of the Titanium dioxide (TiO₂) NANORODS and the use of this film for elimination of the different organic pollutants is the main objective of this paper.

TiO₂ NANORODS produced by Sol-Gel method, one of the interest and new technology, it used for the synthesis of the materials at low temperature.

TiO₂ film was characterized using BET, FTIR, UV-VIS and Raman spectroscopy.

Several factors influence on photocatalytic activity of TiO₂ –film. The photo-degradation of pollutants (PCP.MO, CV) in aqueous solution was investigated using TiO₂catalyst, was studied as a function of their crystallization temperature, shape From the NANORODS, intensity of light, pH, the results of this study show that, this treatment given a significant degradation of pollutants with a yield equal 99,82%.

Keywords: TiO₂ NANORODS, Sol-Gel, FTIR and Raman Spectroscopy,

Photocatalytic activity.

Introduction générale :

L'étude de la matière à l'échelle nanométrique est le sujet d'un nombre croissant d'études depuis la seconde moitié du 20^{ème} siècle, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation des nanomatériaux.

Les nano-objets sont de plus en plus utilisés dans le cadre de nouvelles applications et occupent une place de plus en plus importante dans notre vie. Ils sont la base d'une nouvelle révolution scientifique et technologique [1].

A l'heure actuelle les nanosciences sont un domaine de recherche en pleine expansion, grâce aux nombreuses applications auxquelles elles peuvent être associées.

L'élaboration de ces nano-objets s'effectue par plusieurs techniques, le plus couramment utilisé est le procédé Sol-Gel, une technique alternative basse température de préparation d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, fibres, films minces, poudres...), cette grande diversité tant du côté des matériaux que la mise en forme à rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique et l'électronique. Cette technique elle présente en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs et homogènes [2.3]. La dépollution des eaux usées et l'assainissement des réserves d'eau potable ont aujourd'hui une préoccupation majeure. Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les procédés d'oxydation avancés AOP (Advanced Oxidation Process) apportent une solution en prouvant leur efficacité, permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Cette étude décrit un procédé de traitement de rejet non biodégradable qui est la photocatalyse hétérogène: c'est une combinaison d'un catalyseur semi-conducteur, le dioxyde de titane (TiO_2) avec une source de lumière ultraviolette, elle présente l'avantage supplémentaire de ne pas introduire d'additifs dans le milieu à traiter. L'utilisation des radiations ultraviolettes pour le traitement de la pollution chimique et microbienne dans l'eau serait un atout [4].

La photocatalyse s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau, elle s'inscrit dans une perspective de développement durable. Ce procédé est appliqué dans le cadre de ce travail à la minéralisation des solutions aqueuses contenant des composés organiques.

Ce travail est composé de deux parties principales :

- La première partie est consacrée à l'étude bibliographique, décrit à son tour plusieurs points appariaient intéressants tels que : les nanotechnologies et ses applications dans différents secteurs, les procédés privilégiés pour la synthèse et la caractérisation de ces nano-objets, le procédé Sol-Gel et les techniques de spectroscopies Raman et FTIR utilisées afin de caractériser les nanomatériaux, ainsi la mise en évidence d'un procédé d'épuration du milieu aquatique contenant un polluant organique : « la photocatalyse ».
- La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale incluant la technique de synthèse de TiO_2 NANRODS et les techniques de caractérisations, de plus les différents essais relatifs à l'effet de certain nombre de paramètres sur la dégradation du pentachlorophénol.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale résumant tous les points et les résultats obtenus.

Références bibliographiques:

[1] VINCENT LE BIHAN. Interactions de nano-objets luminescents (agrégats ou nano-films) avec leurs environnements : Effets structuraux et diélectriques. 2006.

[2] BOILOT J.P., CHAPUT F., MALIER L., BRUN A., LEVY Y., GALAUP J-P ., Des hybrides organo-minéraux pour l`optique, Images de la physique, 1998, p.44-51.

[3] BRINKER C.J., SCHERER G.W., Sol-Gel science, the physics and chemistry of Sol –Gel processing, San Diego: Academic press, 19990.

[4] S. Chergui – Bouafia* et R. Alloune. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications.

Chapitre I : Matériaux et les nanotechnologies

I.1.Introduction :

Les objets qui nous entourent, que nous manipulons quotidiennement sont tous constitués d'une matière choisie pour sa bonne adaptation à la fonction de l'objet en question et au procédé pour conférer à ce dernier la forme souhaitée.

La notion de matériaux est donc rigoureusement indissociable de l'intérêt que peut présenter la substance pour l'obtention d'un produit fini [1].

Naturellement, l'utilisation d'un matériau relève de plusieurs considérations, ses propriétés d'usages, les ressources naturelles, le coût de fabrication, les considérations environnementales et aussi les facteurs économiques et politiques [2].

Différentes sortes de matériaux existent, telles que : les métaux, les polymères, les céramiques, les verres, et les semi-conducteurs. Chaque classe de ces derniers possède un large spectre d'application dans tous les domaines, électroniques (ordinateur, le lecteur CD, DVD...) automobiles (moteur, phares ...) énergie renouvelable (panneaux solaire...) [3].

Aujourd'hui le principal moteur d'innovation de cette science est constitué par le développement des nouvelles technologies destinées à des domaines des pointes tels que les nanotechnologies.

I.2.Les nanotechnologies :

L'émergence de nouvelles technologies à l'échelle du nanomètre pour réaliser, manipuler et agir sur les atomes, les molécules et les matériaux dans une ou plusieurs dimensions, à fortement enrichi nos imaginations et nos capacités pour créer un nouvel espace d'exploration dans les domaines scientifiques et les applications industrielles.

Comme son nom l'indique, la nanotechnologie est la technologie du domaine nanométrique, Le domaine comprend des objets variant entre 100 nm et 1 nm, d'autre manière de 0,1 microns à 1000 angströms [4.5].

I.3.Applications de la nanotechnologie :

Les applications de la nanotechnologie sont variées et de grande envergure, car elle permet aux humains de faire des produits utiles et efficaces et concevoir des procédés de fabrications dans un domaine quelconque. À l'heure actuelle, la nanotechnologie a fait des incursions dans les produits de consommation comme les souris, des tapis, des sacs et conteneurs de stockage, des purificateurs d'air, les pansements, les clubs de golf, la crème solaire, de protection et des vêtements résistant aux taches, des puces d'ordinateur, et d'autres secteurs comme : les industries automobiles et aéronautiques, les industries de l'électroniques et des communications, les industries pharmaceutiques, des biotechnologies et des soins de santé....etc [6].

I.4.Les nanomatériaux :

Un nanomatériau est un matériau composé ou constitué de nano-objets (leur taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui présentent des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Ces nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, de fibres ou tubes, de couches minces ou de constituants structurels [7].

I.5.Application de la nanotechnologie pour le traitement d'eau :

Les nanotechnologies présentent de nouvelles perspectives et de nouveaux défis pour les gouvernements. Elles devraient avoir un large éventail de retombées positives, et notamment contribuer à apporter des solutions à une large gamme de problèmes pour la société et l'environnement, s'agissant notamment de l'approvisionnement en énergie renouvelable et en eau potable, de l'amélioration de la santé et de l'espérance de vie ou de la protection de l'environnement [8].

Partout dans le monde, la baisse des approvisionnements en eau et la qualité de l'eau, qui ne cesse de se détériorer, sont à la base des innovations réalisées dans le domaine des technologies de traitement de l'eau.

La nanotechnologie est une technologie clé dans la mesure où elle contribue à améliorer un grand nombre d'applications, depuis les systèmes de dessalement de l'eau de mer à grande échelle aux filtres d'eau domestiques ou encore les filtres d'élimination de l'arsenic [9].

Au vu de l'importance des nanomatériaux et leurs rôle précieux pour la préservation des milieux naturels, notre travail consiste en l'élaboration d'un nanomatériau à base de dioxyde de titane et la mise en œuvre de la dégradation d'une substance organique susceptible de contaminer les ressources d'eau.

Les nanocatalyseurs devant leur capacité catalytique optimisée à leur taille nanométrique, au lieu de transformer les polluants, ils peuvent les dissoudre chimiquement (minéralisation) [10].

Le nanocatalyseur est utilisé sous forme de NANORODS, sont des particules de taille nanométrique (1 à 100 nm). Ils sont synthétisés à partir de métaux ou de matériaux semi-conducteurs par synthèse chimique directe.

Les NANORODS ont une structure cristalline particulière et poreuse, de différentes taille de pores selon l'échelle suivante [11] :

- NANORODS microporeux : largeur inférieure à 2 nm.
- NANORODS mésoporeux : largeur comprise entre 2 et 50 nm.
- NANORODS macroporeux : largeur supérieure à 50 nm.

I.6. Conclusion :

Les nanotechnologies permettent non seulement de reproduire en très petites versions des produits déjà existants, mais aussi de créer de nouvelles fonctionnalités ou des systèmes extrêmement performants. Ces technologies, actuellement en plein essor, pénètrent d'ores et déjà dans presque tous les domaines scientifiques.

Pour s'adapter aux développements de ces nouvelles technologies, il convient de créer un nouvel espace d'exploitation interdisciplinaire et de mettre en place un effort coopératif entre la recherche fondamentale et le développement industriel.

A l'horizon du troisième millénaire, on entrevoit certainement une base des nanotechnologies entièrement construite, où s'assembleront les meilleurs éléments de toutes les disciplines.

Références bibliographiques :

- [1] [http://www.rumilog.com/package / extraits -PDF/e247153.pdf](http://www.rumilog.com/package/extraits-PDF/e247153.pdf).
- [2] [http://www2.ac-toulouse.fr/col-carco-ullefranche-rouergue/produits% 20 élevés/matériaux/classification/.htm](http://www2.ac-toulouse.fr/col-carco-ullefranche-rouergue/produits%20élevés/matériaux/classification/.htm).
- [3] <http://fr.wikipedia.org/wiki/science=des-mat%C3%A9riaux>.
- [4] Kaspar. Schmid, Brigitta Danuser Dr méd. et Michael. Riediker. Synthèse de l'étude «nano-inventaire».
- [5] Yong Chen. Les technologies nanométriques, Signaux n°93 - Décembre 1998.
- [6] <http://agora.qc.ca/mot.nsf/Dossiers/Nanotechnologie>.
- [7] Stabilité des sols nanométriques d'oxydes de titane lors de l'induction d'une précipitation de type sol-gel-2008-
- [8] (http://www.oecd.org/document/43/0,3343,fr_2649_34269_38883115_1_1_1_1,00.html).
- [9] Malini Balakrishnan. Nidhi Srivastava. La nanotechnologie pour une eau propre : Une nouvelle technologie de nouvelles règles. 6/ mai/2009.
- [10] David Grimshaw. Les nanotechnologies d'épuration de l'eau.06/mai/2009.
- [11] <http://www.racai.ro/books/dragorescu/chap7.html>.

Chapitre II : Procédés Sol-Gel

II .1.Introduction :

Depuis des temps immémoriaux, le verre est fabriqué de Silice et d'autres composés chimiques (Soude, Chaux, Magnésie...), la fusion de ces matières premières à haute température (1300-1500 C°) permet d'obtenir l'homogénéité à l'échelle moléculaire au liquide obtenu.

Depuis le XX^e siècle, de nouvelles méthodes de synthèse et d'élaboration du verre sont étudiées et trouvent des applications dans le monde industriel, regroupées sous l'appellation générique «Procédé Sol-Gel», ces techniques permettent par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion [1.2].

La première polymérisation Sol-Gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 «la conversion en verre solide à l'acide Silicique exposé à l'air humide».

Le procédé Sol-Gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière.

Dans les années 1930, la firme Allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation Sol-Gel pour la fabrication des récipients en verre, le premier brevet Sol-Gel a été déposé en 1939 [3].

II .2.Description du procédé :

L'appellation Sol-Gel est une contraction des termes «Solution -Gélification». Ce processus est une technique par voie humide (dépôt chimique en solution), pour la fabrication des matériaux typiquement un oxyde de métal à partir d'une solution chimique qui réagit pour produire les particules colloïdales [4].

Avant que l'état de gel ne soit pas atteint, le système est dans l'état liquide, il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi

que selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés.

Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée «Sol», les particules ont typiquement un diamètre de 1 -100nm. La stabilité rhéologique de cette dispersion est généralement assurée par la présence d'une charge électrique de surface et est imposée par les conditions catalytiques du milieu réactionnel (stabilité par effet électrostatique) [5].

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. Le temps nécessaire au «Sol» pour se transformer en «Gel» est appelé temps de gel (ou point de gel).

Il existe deux voies de synthèse Sol-Gel qui sont : [3].

II .2.1.Voie inorganique ou colloïdale :

Obtenue à partir de sels métalliques (Chlorure, nitrate...) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

II .2.2.Voie métallo-organique ou polymérique :

Obtenue à partir d'alkoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse.

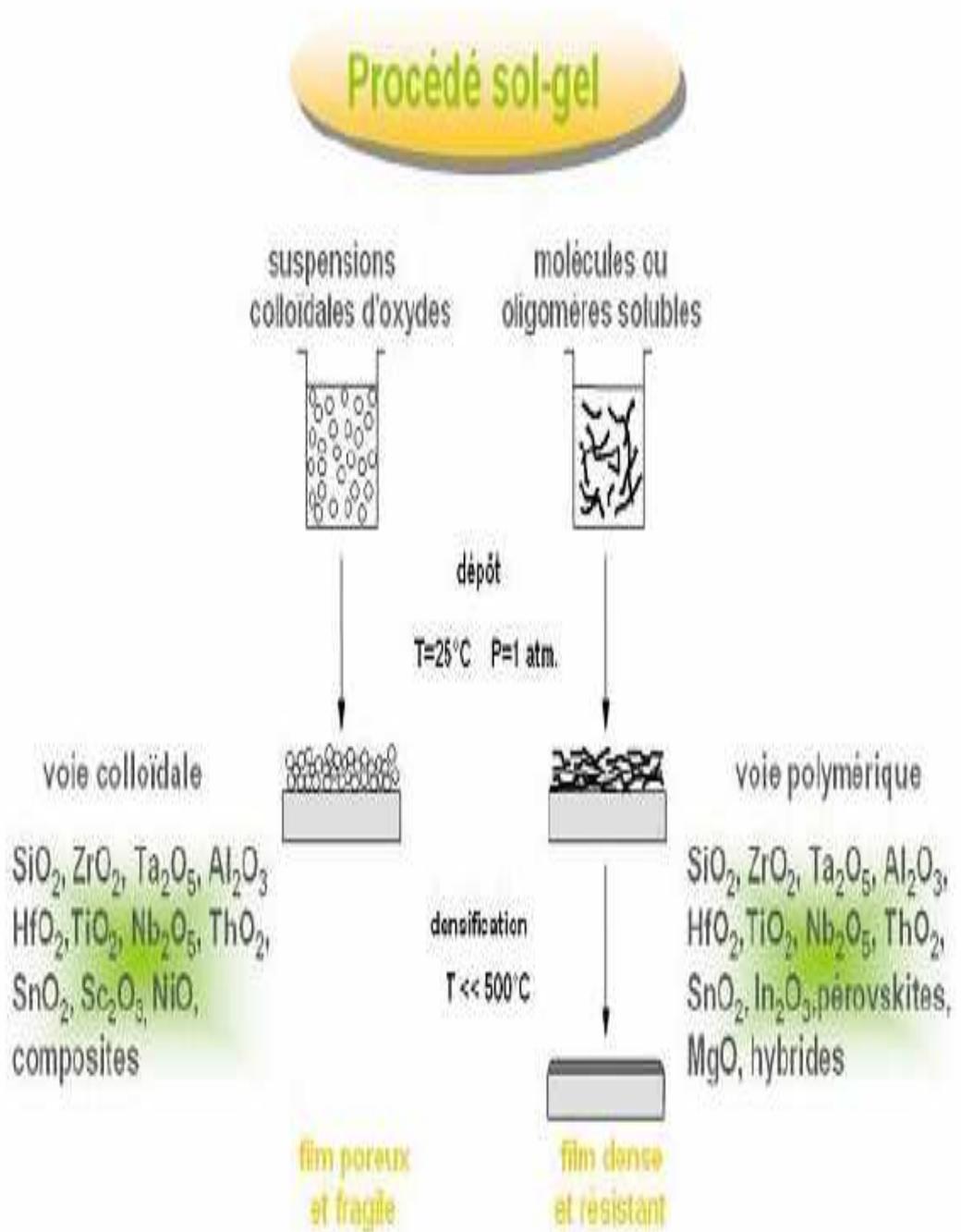


Figure. II.1 : Représentation des deux voies de synthèse Sol-Gel [4].

II .3.Principe du procédé Sol-Gel : [6.2]

Le principe de base du procédé Sol-Gel est le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à une température ambiante.

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur et de l'eau, le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

II .3.1.Les précurseurs :

L'agent précurseur n'est pas une molécule seule, mais plutôt un auto-assemblage de molécules. Les précurseurs les plus souvent utilisés pour la synthèse qui s'effectue à partir d'alcooates, sont des alkoxydes métalliques de formule $M(OR)_n$ ou M désigne le métal de valence, n et R une chaîne alkyle de type $(-C_n H_{2n+1})$. Ils peuvent être d'une grande pureté. Un des intérêts de ce procédé est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux, ils sont soit liquides, soit solides, dans ce cas ils présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques.

II .4.Mécanismes réactionnels :

Les réactions chimiques simples à base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau, l'hydrolyse des groupements alkoxy intervient tout d'abord, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système.

II .4.1.L'hydrolyse :

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements $-OR$ doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxydes $-OH$:



(II-1)

L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand-OR, elle s'accompagne d'une condensation d'eau et d'une libération d'alcool, au cours de cette étape, on crée la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polymérisation.

II.4.2.la condensation :

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entrainer la création des ponts M-O-M :



(II-2)



(II-3)

Lorsque ces deux réactions sont achevées (hydrolyse et condensation), on obtient un gel.

Un traitement thermique de séchage et de densification de ce gel conduit ensuite au matériau.

II .5.Domains d`applications du procédé Sol-Gel :

La méthode Sol-Gel est largement utilisée depuis des dizaines d`années dans différents secteurs .Elle a démontré de nombreux avantages pour la fabrication des couches minces optiques, et pour le traitement de lentilles ophtalmiques. Cependant, la maîtrise de la taille des particules à partir des précurseurs organiques ou inorganiques est plus récente, et elle a connu au cours des dernières décennies un très grand développement au niveau académique et surtout au niveau industriel [9].

Les demandes de produits gels dérivés sont nombreuses telles que dans le domaine de mécanique (anticorrosion, formation des couches hydrophobes, couches barrières...) ,dans la production des peintures et vernis ,même en biologie, pour le greffage moléculaire ,encapsulation, en chimie pour la catalyse et autres , en électronique, la cosmétique ,et médicaletc[1].

En effet la technique Sol-Gel est utilisée dans les applications de revêtements sur différents types de substrats (verre, métal...) pour la fabrication de céramique dense [10].

Cette technique est largement utilisée aussi pour la fabrication des combustibles nucléaires dans les années 1960 [4.11].

II .6.Avantages et inconvénients :

Les atouts de la méthode Sol-Gel résident dans le fait que les produits finaux peuvent être très purs, si le précurseur lui-même a été purifié .D`autre part, le processus chimique est mené à basse température, on parle de chimie douce, ce qui permet un meilleur contrôle de la cinétique de la réaction.

La souplesse de ce dernier favorise de mettre la préparation de produit de même composition sous diverses formes radicalement différentes comme des poudres, des fibres, revêtements... [12.13].

Ce procédé présente l'avantage d'être peu coûteux de pouvoir contrôler parfaitement la stœchiométrie et d'assurer une grande pureté de matériaux réalisés aussi que conduit à un produit pur et homogène à faible température [14].

Cette nouvelle voie de synthèse par ce procédé a été souvent utilisée pour les avantages qu'elle a pu offrir :

- *Mise en œuvre facile et simple.
- *dépôt d'une grande surface.
- *utilisation des substrats souples ou organiques.

Quelques inconvénients tels que :

- *Le temps de processus est parfois long
- *la maîtrise du procédé souvent délicate.

Ces derniers points font actuellement le procédé Sol-Gel reste d'un emploi marginal dans l'industrie commerciale [11.3].

II .7.Conclusion : [14.2]

La synthèse Sol-Gel conduit à l'élaboration à basse température des solides amorphes transparents et denses dans lesquels des espèces moléculaires organiques peuvent être introduites. La richesse des précurseurs permet le développement de nouveaux matériaux hybrides organiques –inorganiques dont les propriétés optiques peuvent être contrôlées à volonté. En effet, suivant la nature des alkoxydes utilisés, il est aisé de maîtriser les interactions entre le réseau polymérique de la matrice Sol-Gel et le système moléculaire en fonction du domaine d'application du matériau.

La technologie Sol-Gel offre d'intéressantes perspectives d'avenir pour la fabrication de fibres optiques.

Références bibliographiques:

[1] J.C.Plenet et al. L`approche sol-gel dans la définition des nouvelles techniques, 06/05/2004

[2] http://.Wikipedia.org/wiki/proc%C3%A9d%C3%A9_sol-gel.

[3] <http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>

[4] Rescoll .Le procédé sol-gel : utilisation par RESCCOOL, 19/04/2009.

*<http://rescoll.fr/blog/?p=690>.

[5] Procédé sol-gel : la chimie douce au service de l`optique.

*http://www.solgel.fr/expose_solgel_ph_belleville/procede_sol_gel.pdf

[6] M. Sébastien Rabaste. Micro activité optique élaborées par voie sol-gel : application aux ions terre rares d`Eu 3+ et aux nanocristeaux semi-conducteurs de Cd Se ,15/10/2003.

[7] Mathilde Routier. Les procédés Sol-Gel, 16/11/2007.

[8] Hicham El –barroni. Préparation des couches minces des oxydes des métaux de transitions par la méthode sol-gel, 15/05/2006.

[9] Sol-Gel TEX : enductions nanométriques durable pour la modification hydrophile /hydrophobe de la surface des textiles.

*<http://www.bcrc.be/public/menu.php?IDP=84&MO=64&ID=414>.

[10] Techniques de synthèse et d`analyse des couches minces et/ou épaisses, 2002.

*<http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2002puter/chapitre3.pff>.

[11] Dimitri.Durin. Étude des réactions physico-chimiques a l`interface liquide physiologique/verre bioactif, Septembre 2004.

[12] J. Lao. Élaboration et caractérisation de verres bioactifs nanostructures
.Laboratoire de physique. Corpusculaire, 63177.Aubière cedex. Rapport de stage, Juin
2004

[13] Romain BACHELET. Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel,
épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt.4/12/2006.

[14] Salathé, René-Paul. Doped sol-gel materials for the production of optical fibers.

*<http://infoscience.epfl.ch/Search.py?recid=62767>.

[15] Élaboration par voie sol-gel (Spin-coating) d'oxydes transparents conducteurs
et de matériaux hybrides organiques/inorganiques.

*<http://www.ferspi.fr/Spip.php?trubrique.111>

Chapitre III : Caractéristiques de dioxyde de titane

III .1.Généralité : [1]

Le titane est un métal, donc par définition est un corps simple réduit, son oxyde habituel est chimiquement parlant de TiO_2 qui est l'un des matériaux les plus usités dans notre vie de tout les jours.

Le dioxyde de titane représente 70 % du volume total de la production mondiale de pigment, il est largement utilisé comme agent blanchissant et opacifiant dans les produits tels que la peinture, le plastique, le papier,

l'encre, les aliments... etc.



Figure .III.1 : Dioxyde de titane.

III .2.Propriétés de TiO_2 : [2.3]

Le dioxyde de titane est un produit réfractaire, possède une température de fusion de 1892 C° sous l'oxygène et de 1843 C° sous l'air, il est stable dans les conditions normales, inodore, et incombustible et n'est pas un comburant. Son numéro d'inscription CAS est 13463-67-7, classé parmi les bons absorbeurs d'irradiation UV [4]. Il est également connu sous les noms suivants :

anatase, brookite, rutile, oxyde titanique, anhydride titanique, bioxyde de titane, peroxyde de titane et le blanc de titane.

II .3.Les différentes formes d`oxyde de titane :

Le dioxyde de titane existe sous trois formes principales distinctes : le rutile, l'anatase et la brookite.

III .3.1.le rutile : [5.6]

Forme la plus abondante, tire son nom de sa couleur rouge, sa densité élevée de 4.3, formant parfois de grands dépôts alluvionnaires exploitables industriellement. C'est de ce minéral qu'est issu le titane employé habituellement, ce type est thermodynamiquement stable, bien que ce minéral puisse être également représenté par des individus jaunes ou noirs. Ce produit sert à la fabrication de nombreuses couleurs, peut contenir jusqu'à 10 % de fer.

Il réfracte fortement la lumière, avec un indice de réfraction élevé de valeur comprise entre (2.7-3.1) [7], n'est pas très dur, il est connu aussi sous les noms suivants : Cajuelite, Rutilite, Crispite, Edisonite.

Tableau .III.1 : Propriétés du rutile.

Caractérisations	Spécifications
Catégorie	Minéral
Formule brute	TiO₂
Système cristallin	Tétragonal
Habitus	Octaédrique
Indice de réfraction	2.61-2.9
Transparence	Transparent à opaque
Densité	4,2-4,3

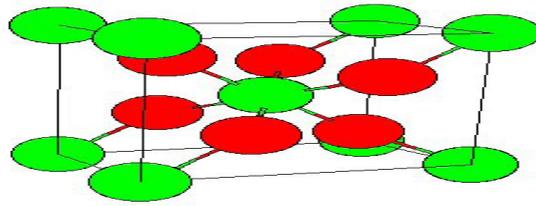


Figure.III.2 : Structure du rutile.



Figure.III.4 : Le rutile.

III.3.2. L'anatase : [5.8]

C'est un minéral tétragonal, elle a une densité théorique de 3,893, son indice de réfraction compris entre (2,55-2,75), chauffée au delà de 700 C° elle se transforme en rutile. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile, les octaèdres y ont été « déformés ». La maille d'anatase est représentée sur la figure suivante :

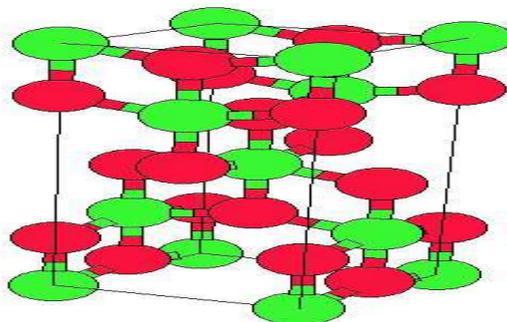


Figure .III.4 : Structure de L'anatase.

L'anatase est principalement utilisée comme pigment et opacifiant pour toutes sortes d'applications :

*peinture : le blanc de titane, mais aussi comme agent opacifiant pour toutes les teintures ,papier, plastiques, céramiques, dentifrices.

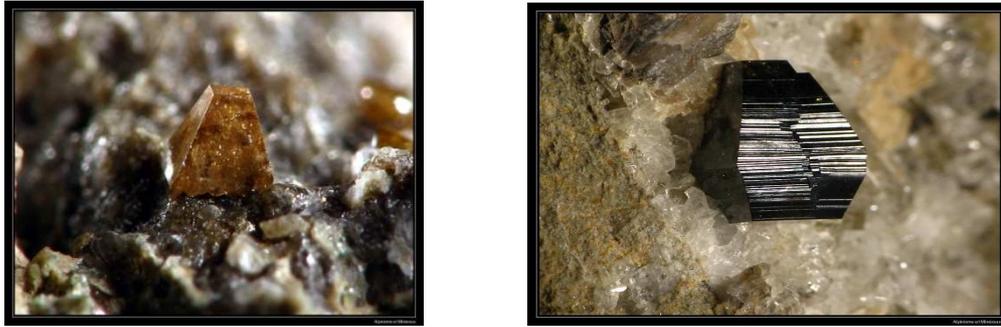


Figure .III.5 : L'anatase.

III .3.3.la brookite : [5.9]

De structure cristalline orthorhombique, c'est l'oxyde hydraté que l'on trouve dans les gisements miniers, habituellement bleu foncé, noir, brun très foncé au rouge-brunâtre, cristaux prismatiques complexes trapus et bien formés; bipyramides pseudo-hexagonales isométriques et rarement sous forme tabulaire, de densité $4,1 \text{ g/cm}^3$. Généralement cette substance n'est pas utilisée comme photocatalyseur dans le processus de photodégradation.

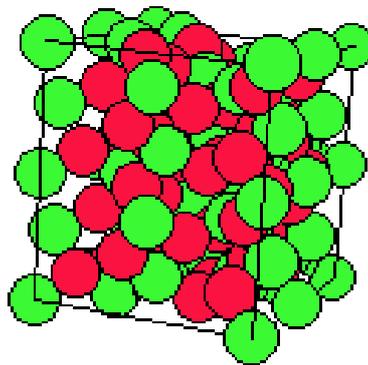


Figure .III .6 : Structure du brookite.



Figure .III.7 : La brookite.

III .4.Les procédés d`élaboration de dioxyde de titane : [3]

Il existe dans l`industrie deux grands procédés de production de dioxyde de titane :

Le procédé sulfurique et le procédé chlorure.

III .4.1 .Procédé sulfurique :

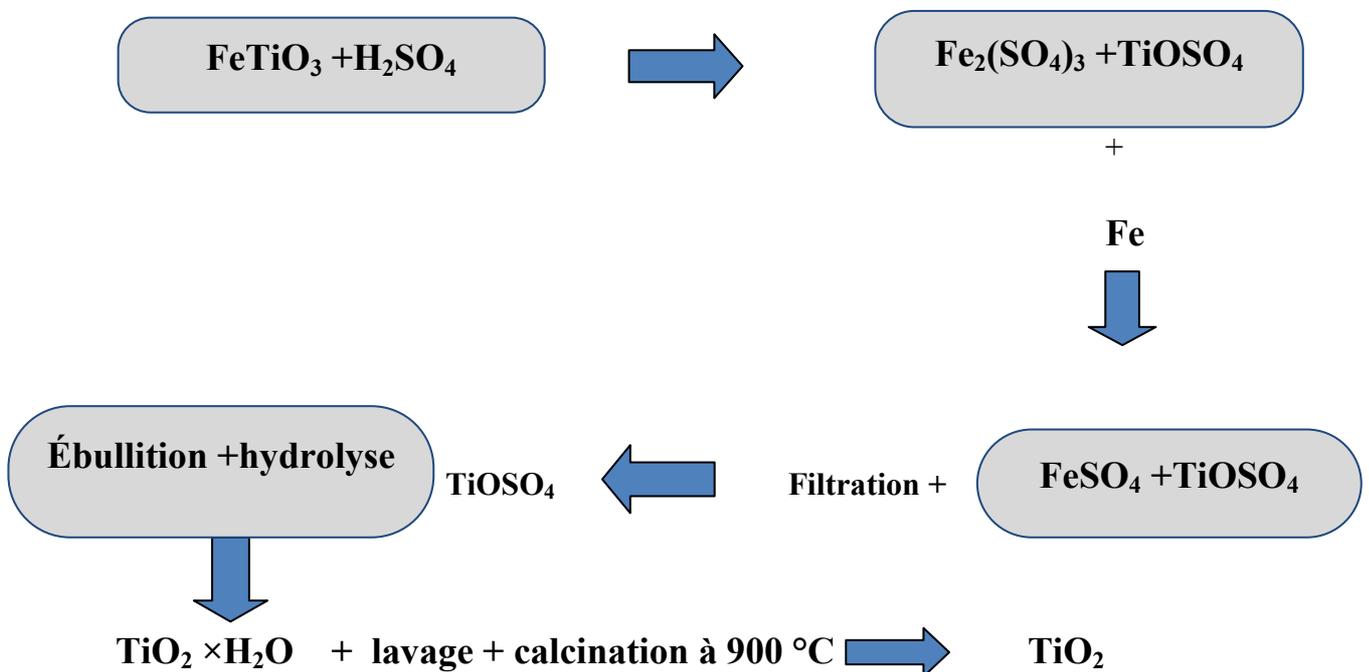


Figure .III . 8 : Schéma du procédé sulfurique relatif à la production de dioxyde de titane.

III .4.2 .Procédé chlorure :

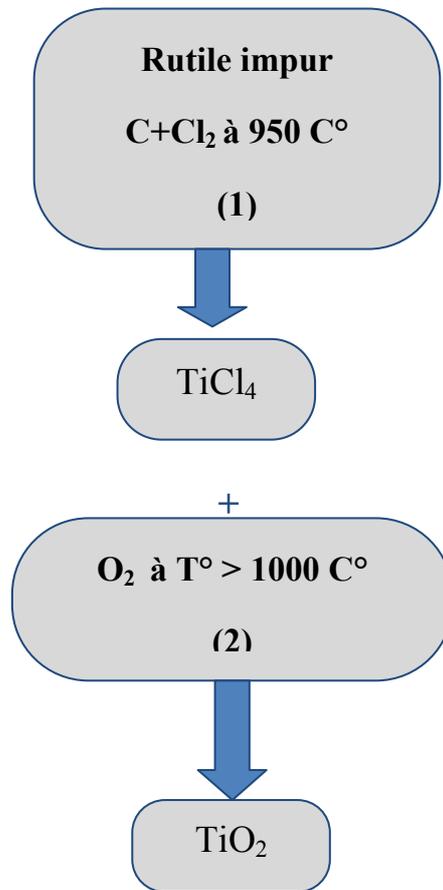
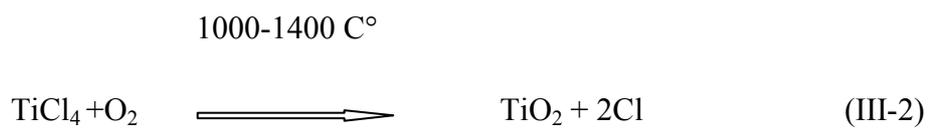


Figure .III . 9 : Schéma du procédé chlorure relatif à la production de dioxyde de titane.

Avec:



III.5. Le dioxyde de titane a-t-il des effets nocifs sur la santé humaine? [1]

Des concentrations élevées de poussières de dioxyde de titane peuvent causer de la toux et une irritation temporaire. L'inhalation à long terme des fortes teneurs de ce produit sous forme de poudre ou particules ultrafines peut provoquer une bronchite chronique, avec une inflammation des voies respiratoires, fibrose, et des modifications des cellules alvéolaires, en outre l'exposition exhibe un écoulement de mucus dans le nez.

III.6. Le dioxyde de titane comme agent dans la photocatalyse :

Au coté des propriétés de pigment blanc des variétés anatase et rutile, le dioxyde de titane est utilisé en catalyse comme photocatalyseur pour la purification de l'air, et la dépollution de l'eau, dans les cellules solaires pour la production d'hydrogène et d'électricité ...etc. [10.11.12]

En raison de ses potentialités d'applications dans le domaine de la protection de l'environnement et à ses caractéristiques les plus intéressantes, il est inerte, bon marché, peu sensible aux phénomènes de corrosion, de plus il présente des propriétés d'oxydoréduction avantageuses : le potentiel redox élevé de la bande de valence (+3.2 eV) favorise les transferts d'électrons des substances adsorbées vers le semi conducteur et le potentiel de la bande de conduction légèrement négatif (-0.1 eV) permet de réduire les protons ou l'O₂, il est apparait comme le plus intéressant candidat dans la technique photocatalytique. [13.14]

L'oxydation des contaminants organiques récalcitrants par la photocatalyse hétérogène, tel le procédé TiO₂/UV, a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années (Carraway et al, 1994) [15] et (Maugans et Akgerman, 1997) [14]. Une excellente revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse (*Hoffmann et al. 1995*). La notion de la photocatalyse est étroitement associée au matériau dioxyde de titane sous sa variété cristallographie anatase.

(Tanaka et al, 1993) ont prouvé l'efficacité et la performance de TiO_2 sous cette forme cristalline par rapport à la forme rutile ainsi que le mélange des deux ces phases pour la dégradation des polluants organiques. [16]

La photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur, généralement du dioxyde de titane (TiO_2), à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV.

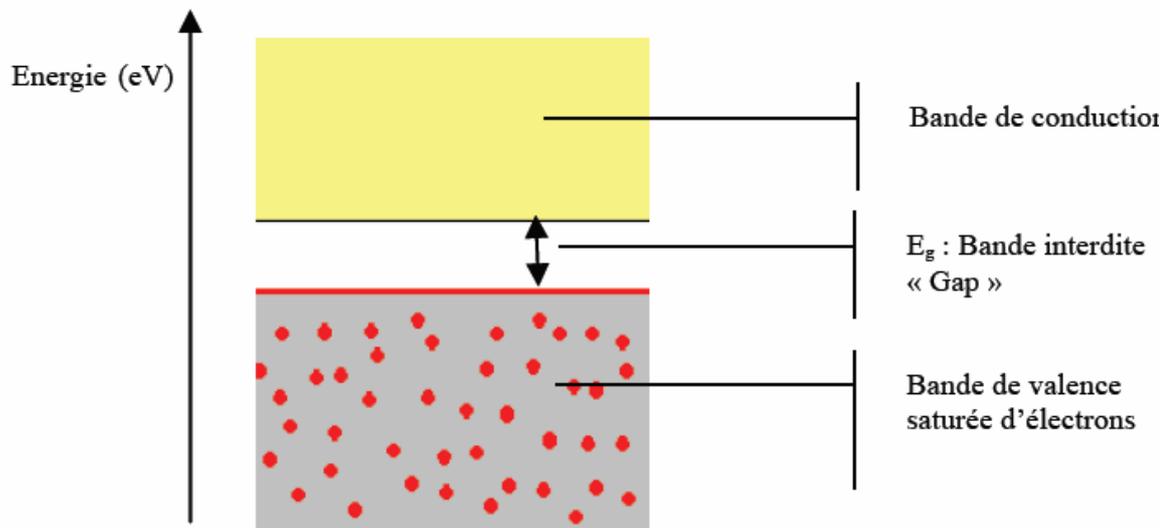
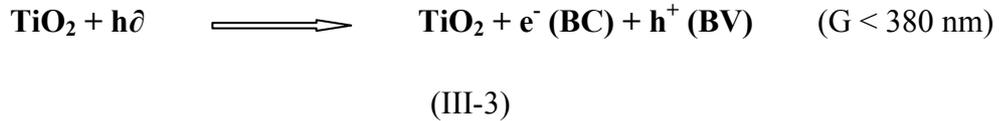


Figure. III.10 : Bandes électroniques d'un semi-conducteur.

La méthode repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur, le dioxyde de titane (TiO_2). On peut, de manière succincte schématiser le processus en quatre étapes successives :

a) production de paires électron / trou : le dioxyde de titane est un semi conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par des photons de toutes longueurs d'onde de la région des UV ($\lambda < 380 \text{ nm}$) (Herrmann, 1999). Ainsi, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égal à celle de la bande interdite, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation,

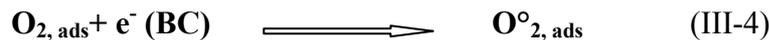
(trou h^+) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron e^-) dans la bande de conduction.



b) séparation des électrons et des trous : la durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dès lors, en l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison.

c) réactions d'oxydation et de réduction : les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes :



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec Ti^{3+} ou $\text{O}_2^{\bullet -}$



D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R^\bullet en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur :

d) dégradation des molécules organiques : à leur tour, les radicaux générés (OH° , O_2° , R°) sont très oxydants et peuvent décomposer des composés (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone.

Comme signalé plus haut, la réaction de recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour augmenter l'efficacité photocatalytique. Dans cette optique, on peut envisager le dopage du semiconducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'adsorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) limitant la recombinaison des charges et renforçant considérablement la formation de radicaux OH° .

III .7.Conclusion : [17]

Le TiO_2 est le neuvième métal le plus courant au monde, il est considéré comme une substance sûre et inoffensive pour l'homme, la faune et la flore.

Les matériaux à base de dioxyde de titane possèdent des propriétés physico-chimiques qui en permettent l'utilisation pour le traitement des polluants. En effet des études scientifiques, récentes grâce aux nanotechnologies, ont révélé les capacités extraordinaires de ces matériaux à l'échelle nanométrique de détruire les polluants organiques présents dans les différents compartiments de l'environnement en les transformant en résidus non toxiques.

Références bibliographiques :

- [1] <http://fr.ekopedia.org/photocatalyse>.
- [2] http://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/chem_projet/titanium_dioxide/working_td.html#_1_1.
- [3] <http://prm.univ-lemans.fr/prm1/siteuniversité/description-formation/chimie/lead/demo/lead-demo/lead/V3/pdf/V3C10-02.pdf>.
- [4] Renate.Rossmannith, Clemens.K.Weiss, Jasmin.Gesrick, Nicola.Husing, Ute.Hormann , Ute.Kaiser, and Katharina .Landfester.Porous Anatase Nanoparticles With High Spécific Surface area Prepared by Miniemulsion Technique. Chem.Mater, 2008,20, 5768-5780.
- [5] Thomas CHARDIN, Vincent COISSARD, Pierre-Édouard GILLE, Adrien MEKKI-BERRADA. Étude de surfaces autonettoyantes par photocatalyse, Projet scientifique.
- [6] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Rutile>.
- [7] Wang.R, Hashimoto.K, Fujishima.A , Chikuni .M ,Kojima .E , Kitamura .A, Shimohigoshi.M, Watanabe.T Adv.Mater, 1998,10, 135.
- [8] Base de donnée .PDF (pouder diffraction file) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) fiche 00-021-1272.
- [9] <http://www.saint-hilaire.ca/fr/brook.htm.l>.
- [10] A.Rouet, E. Puzenat, M.Richard, H.Sutrisno and L. Broham. Sol-gel d'oxyde de titane photosensible pour le stockage de l'énergie solaire.
- [11] J. C. SIMON, B. DAUBY, S. NONET, GRAMME – Liège, CEBEDEAU – Liège. Évaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants).

- [12] Revue «La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence.», n ° 60-Mai 2005.
- [13] J.M.Herrmann *Catalysis Today*.53 (1999)115.
- [14] Maugans, C.B. and Akgerman, A., 1997. Catalytic wet oxidation of phenol over a Pt/TiO₂ catalyst. *Water Res.* **31**, pp. 3116–3124.
- [15] Carraway, E.R., Hoffman, A.J. and Hoffman, M.R., 1994. Photocatalytic oxidation of organic acids on quantum-sized semiconductor colloids. *Environ. Sci. Technol.* **28**, pp. 786–793
- [16] Tanaka, K.; Hisanaga, T.; Rivera, A. P. In *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*; Al-Ekabi, H., Ollis, D. F., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1993; pp 169-178.
- [17] N.Serpone, E.Pelizzetti (Eds.),*Photocatalysis.Fundamentals and Application* ,Wiley.New York,1989.

Chapitre IV : Méthodes de caractérisations

IV.1.Spectroscopie Raman

IV .1.1.Introduction :

Durant de nombreuses années, les microscopes optiques à travers l'image morphologique ont largement contribué à la connaissance de la cellule isolée, en population ou dans un environnement tissulaire.

Ces dernières années, le développement de la microscopie confocale, la vidéomicroscopie, basées pour la plupart d'entre elles sur l'émission de fluorescence. bien souvent ces méthodologies reposent sur l'utilisation de marqueurs fluorescents spécifiques, (sondes moléculaires..) .Très récemment, les spectroscopies vibrationnelles ont montré tout leur intérêt pour des études fonctionnelles basées sur l'interaction matière-rayonnement, ces spectroscopies sont très informatives au niveau moléculaires. Elles permettent de réaliser des images sans aucun marquage préalable, l'une de ces spectroscopies est la spectroscopie Raman [1].

L'effet Raman fut découvert simultanément en 1925, par Raman et Krishman, cet effet consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique [2].

IV .1.2.Principe de la spectroscopie Raman :

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et analyser la lumière diffusée. En effet, la diffusion d'une radiation monochromatique par des molécules entraîne l'apparition de radiations de faibles intensités dont les fréquences sont différentes de celle de la radiation incident. Ces changements de fréquence, liés aux énergies vibratoires et rotationnelles des molécules, sont propres à chaque molécule et donc l'intensité du rayonnement diffusé est caractéristique du matériau. [3].

Le trace des intensités de la lumière réfléchiée en fonction de la différence d'énergie constitue un spectre Raman.

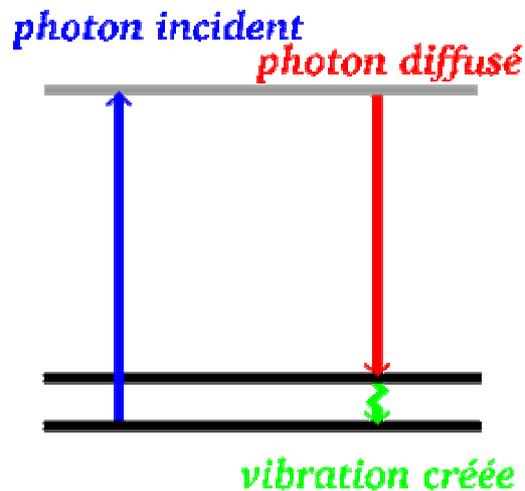


Figure .IV.1.1 : Principe de spectroscopie Raman.

IV .1.3.La dispersion Raman :

La dispersion Raman est le résultat des collisions inélastiques des photons avec les molécules, l'énergie des photons et sa direction sont changées pendant la collision.

La dispersion Rayleigh est le résultat des collisions élastiques entre du photon et la molécule, l'énergie du photon est inchangée pendant la collision.

La différence d'énergie entre le photon incident et le photon réfléchi correspond à l'énergie de vibration de la molécule réfléchissante, lorsque l'énergie du photon réfléchi est inférieure à celle du photon incident le phénomène est appelé effet Stokes. A l'inverse et si l'énergie du photon renvoyé est plus élevée on parle alors d'effet anti-Stokes [4].

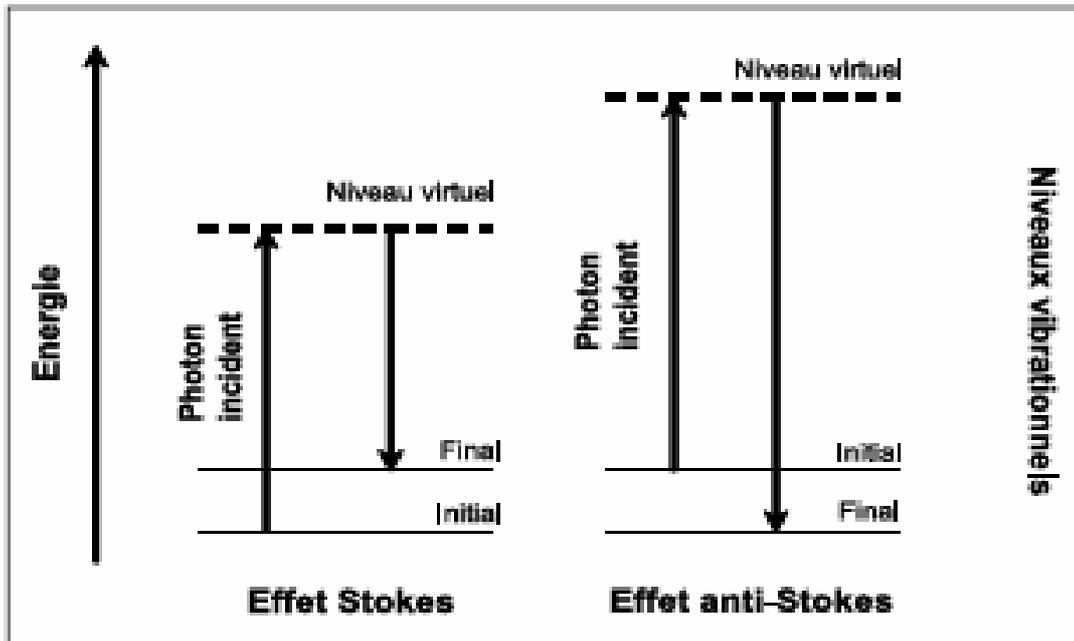


Figure .IV.1 .2 : Les raies de Stocks et anti-Stocks

IV .1.4.Applications de la spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte qu'à moyenne ou grande distance, ce qui rend cette technique utilisable aux différents secteurs.

Une des utilisations principale est la caractérisation de la composition chimique d'un matériau. En effet les énergies de vibrations sont caractéristiques non seulement du matériau, mais aussi de la structure cristalline dans le cas des solides, c'est pourquoi cette dernière est utilisée dans des domaines aussi variés que la chimie, la bijouterie...etc [5].

La spectroscopie Raman présente un large spectre d'application en sciences forensiques, car elle permet l'identification des faux diamants, mais aussi la reconnaissance d'écriture par analyse de composition chimique de l'encre, en outre, elle fournit des informations précieuses même sur la date d'écriture [3].

Autres applications telles que : [6]

*analyse de traces (police scientifique, drogues, sang,

*domaine biologique : pour la conformation par exemple : l'arrangement planaire, en élise a, b...

IV .1.5.Caractéristiques de la spectroscopie Raman :

La technique microspectroscopie Raman confocale est une méthode d'analyse sensible, rapide, non destructive et ne nécessitant aucune préparation pour l'échantillon, elle permet l'étude sélective de très petits échantillons de quelques dizaine de μm [7].

Cette technique est un outil de caractérisation particulièrement puissant en physique et chimie des matériaux, elle présente cependant plusieurs avantages qui la distinguent des autres techniques vibrationnelles tels que : [8]

*elle est facile à mettre en œuvre : le temps de préparation est nul ou quasi nul. La nature de l'échantillon solide, liquide, ou gazeuse n'intervient pas.

*elle peut être couplée avec d'autres méthodes analytiques et offre la possibilité de mesure in situ de réactions.

* l'utilisation de cellules en verre est possible car le verre est transparent dans les domaines spectraux concernés, et son spectre Raman est très faible [9].

*La présence de l'eau n'est pas gênante car l'eau diffuse très peu en Raman, et aussi les spectres Raman peuvent être employés pour mesurer des bandes des liaisons symétriques qui sont faibles dans le spectre Infrarouge [10].

Devant toutes ces qualités, l'un des points apparaît comme un inconvénient de cette technique, c'est la présence de composés fluorescents gênent l'analyse, ils donnent un fond continu recouvrant les autres raies sur les spectres Raman, il faut donc effectuer une opération supplémentaire pour les supprimer avant chaque analyse [11].

IV .1.6 .Structure d'un spectrophotomètre Raman :

Un ensemble de microspectroscopie Raman combine un microscope confocal, une source laser, un spectrographe et un système de pilotage, d'acquisition et de traitement des données.

Les radiations d'une source laser puissante sont conduites dans une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation, la lumière produite est recueillie par un capteur puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur, couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui n'ont plus qu'à être traitées informatiquement [9].

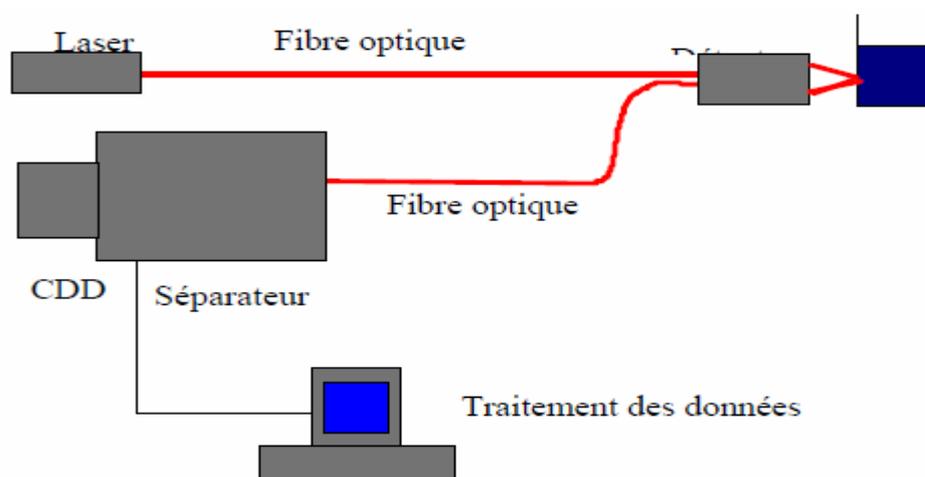


Figure .IV.1.4 : Schéma de structure d'un spectrophotomètre Raman.

IV .1.7.Conclusion :

L'effet Raman est un processus de diffusion de la lumière par les molécules, c'est la variation de la polarisabilité de ces dernières, qui gouverne ce processus.

La spectroscopie Raman intervient avec succès dans l'analyse d'un grand nombre de matériaux, en plus s'avère également un outil intéressant qui fournit des informations, peuvent être employées pour l'identification et la quantification de l'échantillon.

Références bibliographiques :

- [1] Michel Manfait .Spectroscopie Raman fonctionnelle.
- [2] J. Laureyns et B. Sombret .Spectroscopie Raman ,10-09-1999. Référence, p 2865.
- [3] Marc Assuied, Natalie Debouzy, Caroline Defever, Dorothée Kühne, Olivier Rinaldi, Nicolas Saignat, Philippe Tran. **Dossier i.m.c. analyse et justice**, Mars 1999.
- [4] pascal chalus1,* , Yves roggo1, Michel Ulmschneider. La spectroscopie Raman: un outil pour répondre à l'initiative « Process Analytical Technology » (PAT) dans l'industrie pharmaceutique, SPECTRA ANALYSE n° 252 • Novembre 2006.
- [5] <http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/spectroscopie/raman/principes.html>
- [6] <http://pcml.univ-lyon1.fr/spip.php?article145>.
- [7] D. Cavagnat, F. Guillaume et D. Talaga. Étude par micro spectroscopie Raman de matériaux nanoporeux.
- [8] Alexandre Merlen. De l'intérêt de la spectroscopie Raman.
- [9] Technique spectroscopique. Axe « Génie des procédés», centre SPIN. École des Mines de Saint-Etienne. *<http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/raman.pdf>
- [10] Douglas .A, Skoog .F, James Holler, Timothy. A, Nieman. Principe d` analyse instrumentale, 5^{eme} edition.
- [11] http://harold.clenet.free.fr/files/download/Fiche_MethodeAnalyse_UBP.pdf

IV .2.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

IV .2.1.Introduction :

Parmi les techniques de caractérisations qui permettent d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels et d'envisager leur optimisation, en vue d'application, est la technique spectroscopie FTIR, une méthode éprouvée simple . fiable et rapide, qui fournit des informations sur la nature chimique, les propriétés physico-structurales, et les caractéristiques optiques des matériaux.

IV .2.2.Principe :

Le principe, repose sur une mesure spectrale dans le moyen Infrarouge, c'est à dire dans la zone [2,5-25 μ] [1].

En spectrométrie FTIR, le signal enregistré (interférogramme) est obtenu à l'aide d'un interféromètre de Michelson dont un des miroirs subit une translation à vitesse constante. L'interférogramme enregistré à l'aide d'un seul balayage du miroir est constitué d'une combinaison complexe de sinusoides de fréquences différentes et dont l'intensité est fonction du signal reçu pour chaque radiation monochromatique [2].

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques [3].

La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde (λ) conduit à un spectre caractéristique du produit étudié.

Les analyses sont les plus souvent effectuées en Transmission, le spectre obtenu représente : [4]

$$I/I_0 = f(\Gamma)$$

Avec :

I : Intensité absorbée.

I_0 : Intensité initiale.

Γ : Nombre d'onde (cm^{-1}) avec ($\Gamma = 1/\lambda$).

Le schéma présenté ci-dessous présente le principe de la spectroscopie FTIR [5].

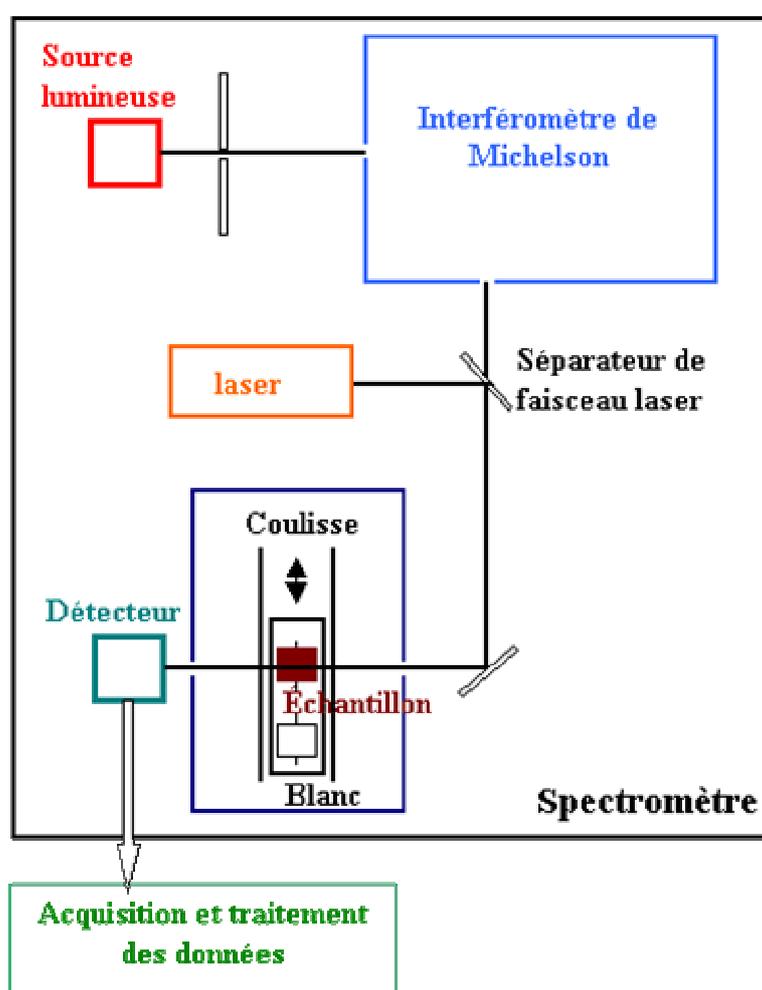


Figure .I V.2.1 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier.

IV .2.3.Exemples d'utilisations de la technique : [6.2]

La spectroscopie Infrarouge est une technique d'analyse idéale, constitue un meilleur outil qui fournit des informations plus utiles.

Cette technique vient en complément d'autres méthodes spectroscopiques :

- *Complémentaire de la diffusion Raman.
- *Complémentaire de la diffraction des rayons X, pour des matériaux inorganiques.

La spectroscopie permet ainsi l'identification des composés organiques et inorganiques, d'analyser la présence des impuretés ou d'espèces adsorbées, ou d'étudier l'évolution du matériau en fonction d'un paramètre expérimental.

IV .2.4.Conclusion :

La spectroscopie à Transformée de Fourier fait partie des avancées majeures en instrumentations scientifiques ces dernières années, en raison de sa simplicité de mise en oeuvre, de plus c'est une technique non destructive, elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques et inorganiques, la grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de l'échantillons quelque soit leur état.

Références bibliographiques :

- [1] <http://www.encyclopedie-gratuite.fr/Definition/chimie/spectometrie%20-%20IR.php>
- [2] J.E. Mendez, M. Langlet, M. Fallet, S. Permpoon, Spectroscopie Infrarouge (IR).
- [3] Polymères, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier chimie concours technicien police scientifique 09-16/03/09.
- [4] http://www.c2rmf.fr/pages/page_id18364_u112.htm.
- [5] Dominique Gennet, Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.), 7 janvier 2004.
- [6] http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge.

Chapitre V : La photocatalyse

V.1.Généralité : [1.2]

L'accroissement des activités industrielles implique une pression toujours plus grande sur l'environnement.

La pollution des milieux aquatiques par des produits chimiques contenus dans les eaux usées est notamment due à un manque ou une insuffisance de systèmes de traitement, des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées, parmi elles les procédés d'oxydation avancés ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants.

La pollution est responsable de nombreux maux tant d'un point de vue urbain que sanitaire .Aujourd'hui une solution permet de dégrader les polluants pour les réduire à néant c'est la photocatalyse.

V.2.Définition de la photocatalyse : [3]

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance appelée photocatalyseur accélère la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière, lors de cette réaction, le catalyseur ni consommé, ni altéré, en utilisant l'énergie lumineuse, l'eau et l'oxygène. Les photocatalyseurs engendrent la formation des molécules actives favorisant une décomposition plus rapide des polluants.

V.3.Principe de la technique : [4]

La photocatalyse repose sur l'adsorption par un semi conducteur d'une radiation lumineuse d'énergie de la bande interdite de ce dernier, cette absorption d'énergie engendre l'excitation d'un électron de la bande de Valence vers la bande de conduction et crée un trou ainsi un déficit électrique dans la bande de valence, confèrent au solide des propriétés oxydoréductions vis-à-vis des polluants absorbés.

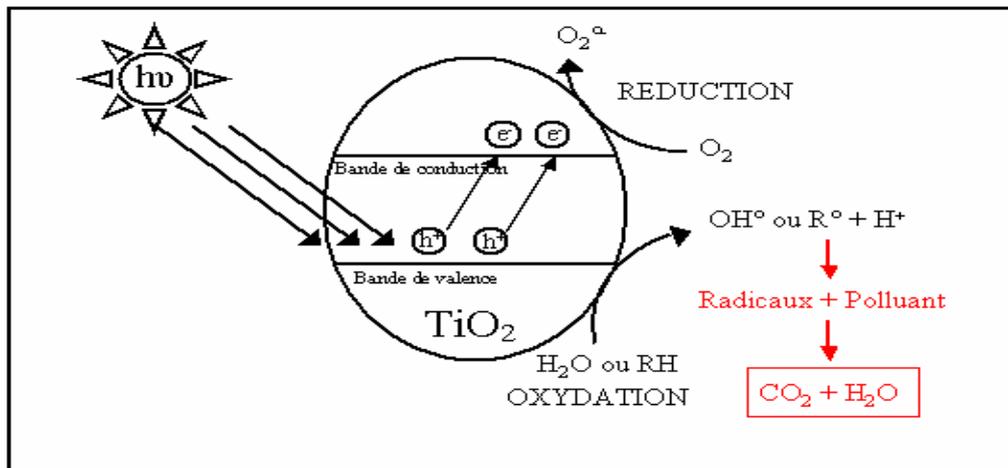


Figure. V.1 : Principe du processus photocatalytique.

V.4. Les domaines d'applications : [2.5]

Ce phénomène s'agit d'un procédé de large spectre d'application conduisant à une dégradation totale ou partielle des polluants et donc une dispersion complète de la toxicité.

La minéralisation de nombreux composés organiques en phase fluide ou liquide est alors possible ce qui laisse un grand champ d'application.

La photocatalyse utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air.

Ce Procédé est applicable dans de nombreux secteurs :

- revêtement autonettoyant de purification.
- potabilisation de l'eau.
- permet également d'éliminer les odeurs.
- désintoxique les eaux de rinçage du matériel agricole.
- décoloration d'effluents aqueux colorés (industrie textile).
- limitation de la prolifération bactérienne en milieu hospitalisé et médical.

V.5.Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse : [6]

Cette technique alternative est très intéressante pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables, elle est beaucoup plus efficace que les techniques habituelles de floculation, précipitation, et autres, parmi les avantages majeurs que possède la technique photocatalytique :

- *Une majorité de composés organiques et minéraux peuvent être dégradés.
- *le processus photocatalytique à un effet bactéricide, en cumulant l'action des UV avec celle de la photocatalyse.
- *La réaction photocatalytique à lieu à une température et pression ambiante.
- *la mise en œuvre est simple et économique, de plus elle ne nécessite qu'un faible encombrement, ce qui la rend utilisable dans des espaces restreints.
- *la mise en œuvre est simple et économique, de plus elle ne nécessite qu'un faible encombrement, ce qui la rend utilisable dans des espaces restreints.

Et comme tout procédé la photocatalyse possède des points faibles tels que :

- *la diminution de l'activité photocatalytique due au dépôt sur la surface de photocatalyseurs ; d'espèces minérales, il faut donc régénérer périodiquement les catalyseurs.
- *la formation des produits intermédiaires.
- *le procédé a besoin de la lumière pour se réaliser.

V.6.Matériaux de la technique photocatalytique :

V.6.1.photocatalyseur : [7]

V.6.1.1.Qu'est ce qu'un catalyseur?

En chimie, un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une

réaction chimique ; il participe à la réaction mais il est régénéré à la fin de cette dernière, il ne fait donc ni parti de réactifs, ni des produits, il ne modifier ni le sens d'évolution d'une transformation, ni la composition du système à l'état final.

Les matériaux catalyseurs employés dans de ce processus afin de dégrader les polluants sont des semi-conducteurs à large bande interdite ou «gap», bien souvent des oxydes, ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SnO_2 ).

V.6.2.source de lumière : [5.8]

La vitesse de réaction photocatalytique dépend de l'intensité du flux de photon. L'intensité photonique est régie principalement par la puissance du rayonnement lumineux et la distance entre la source d'émission lumineuse et le photocatalyseur.

La source lumineuse la plus intéressante serait le soleil, car elle est gratuite et surtout inépuisable. En revanche, il existe des autres sources émettant dans l'ultraviolet (UVA-UVB-UVC).

*UVA : 320-400 nm, sont moins énergétiques que les UVB, UVC mais ils sont plus nombreux et plus pénétrants.

*UVB 290-320 nm ont une activité biologique importante.

*UVC inférieur à 280 nm, sont les UV les plus intenses et les plus nocifs, ont une grande utilisation en laboratoire de biologie pour des effets germicides.

V.7.L'avenir de la photocatalyse : [10]

Au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable. Aujourd'hui cette technique se présente comme une technique d'avenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde entier. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres processus en usage de permet de la minéralisation des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

Références bibliographiques :

[1] Raphael .Gallray. Lausanne. Étude de la dégradation de composés récalcitrants par le procédé photo-Fenton couplé à une biomasse immobilisée. : EPFL.2006

[2] <http://wikipédia.org/wiki/photocatalyse>.

[3] <http://WWW tea-environnement.com/nos-activites.php/lang=Frsp=42>.

[4] Valérie Keller-Spitzer. Dégradation photocatalytique de polluants atmosphériques .Aspect curatif de la catalyse hétérogène vis-à-vis de l'environnement.

[5] Environnement Magazine, dossier n° 1644, Choisir le bon équipement, janvier – février 2006.

www.alcion-env.com

www.ciat.fr

www.daikin.fr

www.ecrin.fr

www.epuraf.fr

www.ecomat.info

www.imuvair.fr

[6] Traitement de l'air par oxydation photocatalytique. Application à l'élimination des composés organiques volatils.Congrès européen Écotechnologies pour le futur.

11 juin 2008 | Congrès Écotechnologies pour le futur.

[7] [http:// fr.wikipedia.org/wiki/catalyseur](http://fr.wikipedia.org/wiki/catalyseur).

[8]<http://www.sheabutter.com/FrShea/UVGenPresentation.htm>.

[9] <http://WWW tea-environnement.com/nos-activites.php/lang=Frsp=42>.

[10] Colloque international –Ecrain-Traitement de l'air et des nuisances olfactives (Tano).24-25/Novembre/2005.

Chapitre VI : Caractéristiques de Pentachlorophénol

VI.1.Généralité : [1.2]

Les polluants organiques persistants sont des composés organiques d'origine anthropique résistant à la dégradation photocatalytique, biologique et chimique, et donc susceptibles de bioaccumuler dans la chaîne alimentaire. Ils peuvent être transportés dans l'atmosphère sur de longue distance, parmi ces polluants le phénol et ses dérivés tels que les chlorophénols (mono-di-tri-tétra). La contamination des milieux naturels par ces derniers justifier le nombre des travaux scientifiques consacrés à l'étude de la toxicité et l'écotoxicité de ces molécules. L'un des produits de cette famille considéré comme étant le plus toxique et persistant à cause de nombre d'atome de chlore est le Pentachlorophénol (PCP) d'où sa présence dans l'environnement résulte d'émissions liées à son utilisation comme biocide ou intermédiaire de synthèse.

VI.2.Propriétés physiques et chimiques : [3.4]

Le Pentachlorophénol est une molécule de formule chimique C_6HOCl_5 , cette molécule pure forme des cristaux monocliniques incolores.

Le produit de qualité se trouve sous forme d'une poudre de granule de couleur gris foncé à brun. Le point de fusion se situe à $191C^\circ$ à l'état anhydre et à $174C^\circ$ à l'état monohydrique, son point d'ébullition est compris entre $309-310 C^\circ$, il est caractérisé par une valeur de pression de vapeur à $20C^\circ$ est égale à $2 m Pa$, sa solubilité dans l'eau est de $20mg/L$ à $30C^\circ$. Il est extrêmement soluble dans les solvants organiques, dans les alcools, dans le benzène, il est inflammable. Le PCP est un produit stable, toutefois sous l'influence de la chaleur, à une température supérieure à $190C^\circ$ et en présence d'eau, le produit fondu se décompose avec émission de vapeurs d'acide chloridrique. Du point de vue réactivité chimique ressemble beaucoup au phénol, le caractère acide du produit s'explique par la présence de cinq atomes de chlore dans la molécule. Le pentachlorophénol industriel contient des impuretés hautement toxiques, les plus dangereuses sont

l'hexachlorodibenzo-para-dioxine, la 2, 3, 7,8-tétrachlorodibenzo-para-dioxine.

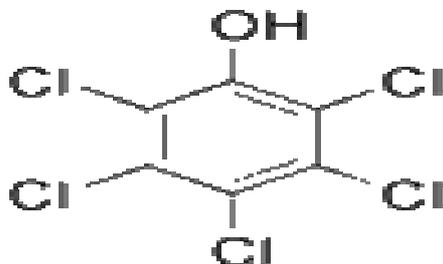


Figure .VI.1 : Formule développé du Pentachlorophénol

Tableau. VI .1 : Caractéristiques du pentachlorophénol.

Caractérisations	Spécifications
Nom commun	Pentachlorophénol
Autres noms synonymes	PCP, Penta, Pentachlorophen.
N° -Cas	87-86-5
Masse molaire	266.335g/mol avec : C : 27.66%, H : 0.38%, Cl : 66.56%, O : 60.01%.

VI .3.Origine et les différentes sources d'émission de pentachlorophénol : [5.6]

Dans le groupe des chlorophénols le PCP est considéré comme un polluant prioritaire car il a été lentement utilisé dans le traitement du bois, ces produits font partie de nombreux procédés industriels, comme la fabrication des papiers, des plastiques, des colorants, ou des produits pharmaceutiques. Il provient essentiellement de la dégradation des insecticides organophosphorés et des herbicides chlorophénoxyacides, ainsi que de transformation de composés organiques naturels comme les tanins par exemple, et les acides humiques, en revanche les rejets

automobiles sont aussi l'une des sources d'émission principale de chlorophénols mais également ils sont relégués dans l'atmosphère de manière discrète, par fabrication et l'utilisation des produits chimiques tels que les résines, les désinfectants.

VI .4.Utilisation du pentachlorophénol : [2.3.4]

Le pentachlorophénol est fongicide qui a prouvé son efficacité pour le traitement du bois et le blanchiment de la pâte à papier, il présente aussi des utilisations non liées au bois ,comme désinfectant à usage général, herbicide, insecticide, peinture et anti-encrassement.

Ce produit a été utilisé comme additif dans les huiles minérales pour moteurs au moins jusque dans les années 1980 en Europe.

Vu les effets nocifs pour l'homme et pour l'environnement de PCP et ses sels, les usages de ces composés sont souvent réglementés, ce qui rend l'emploi de ces produits dans des installations industrielles est admis notamment :

- pour l'imprégnation des fibres et textiles lourds qui ne sont pas destinés à l'habillement et l'ameublement.
- comme agent de synthèse ou de transformation dans les procédés industriels.

VI .5.Les effets toxiques du pentachlorophénol :

VI .5.1.Généralité : [3.7]

La toxicité résulte d'un ensemble de phénomènes complexes mettant en jeu des substances néfastes pour le développement normal des organismes vivants conduisent à des effets nuisibles.

L'effet d'une substance toxique sur les êtres vivants dépend de la dose administrée, plus la dose augmente, plus l'effet est important. Le pentachlorophénol peut devenir toxique s'il se retrouve en quantités suffisantes dans les organismes, la toxicité de ce dernier influe de façon directe sur les êtres vivants (homme, faune, et flore).

VI .5.2.Effets sur la santé humaine :

Les chlorophénols sont rapidement absorbés par ingestion, par inhalation, ou par contact avec la peau, ils s'accumulent surtout dans le foie et les reins, et avec un degré moindre dans le cerveau, ainsi sur les muscles et les tissus adipeux.

Les effets toxiques des chlorophénols sont directement proportionnels à leur degré de chloration [Mayura et al, 1991], l'intoxication aiguë par le PCP se caractérise par les symptômes suivants : fatigue, maux de tête, anorexie, sudation, nausées, vomissement tachycardie, douleurs abdominales, spasmes, des tremblements [8].

Des cas d'intoxications graves pouvant aller jusqu'à une issue mortelle ont été observés : [9]

*signes d'irritation des muqueuses, atteinte hépatique et rénale.

*dans les cas sévères coma hyperthermique avec cytolysé hépatique.

Tout contact avec la peau et les yeux pourrait avoir pour conséquences des brûlures :

- les yeux : forte irritation, peut causer des dommages irréversibles et peut abîmer les yeux.
- la peau : si ce produit est absorbé par la peau, cause des brûlures en cas de contact prolongé ou répété [10].

Des études récentes du programme national de toxicologie ont révélé qu'une exposition orale de longue durée à 100 et 200 ppm de PCP provoque une augmentation significative de l'incidence d'hémangiosarcomes, et de phéochromocytomes et d'adénomes et carcinomes hépatocellulaires, par conséquent le PCP est classé comme étant possiblement cancérogène pour les hommes selon le système de classification du bureau des dangers des produits chimiques de santé au Canada en 1994 [11]. Des symptômes peuvent apparaître à partir d'un taux de $1\text{mg}/\text{m}^3$ d'air, exhibe alors une irritation des voies aériennes supérieures pouvant être accompagnée de toux, ainsi des troubles gastro-intestinaux [12].

En résumé :

L'effet de l'exposition au PCP : [13]

*A faible dose : observation des symptômes suivants : raideur musculaire, des difficultés d'élocution, somnolence, confusion, transpiration excessive, des rougeurs et une accélération de rythme cardiaque.

*A forte dose : peuvent produire une anesthésie, une déformation de la perception, une sensation d'apathie, de détachement, ou isolement, un comportement anormal et violent est possible.

VI .5.3.Effet sur l'environnement : [3]

La volatilité et la mobilité relativement élevées de PCP, ainsi que sa solubilité dans l'eau de sa forme ionisée ont été à l'origine d'une contamination fréquente de tous les compartiments de l'environnement et du transport à longue distance de ce composé. Le lessivage du pentachlorophénol à partir des bois traités et sa volatilisation depuis les surfaces également traitées peuvent entraîner une contamination des cours d'eaux et donc des effets néfastes pour les organismes aquatiques. Des concentrations de PCP inférieures à 1 mg/L ont des effets préjudiciables sur les invertébrés, les poissons et les algues. Les oiseaux présentent une sensibilité légèrement inférieure à ce produit par comparaison aux mammifères, on constate ainsi des doses létales DL_{50} de 380mg/Kg de poids corporel dans le cas des canards sauvages et de 504mg/Kg dans le cas des faisans à collier.

Le PCP a fait l'objet de mesures de réglementations dues essentiellement à sa forte toxicité pour les organismes humains et pour les animaux, des études réalisées sur les animaux ont permis de constater ses effets sur la croissance et sur la reproductibilité.

VI .6.Valeurs limites d'exposition au pentachlorophénol : [1.5.4]

En France, le ministère du travail a fixé à 0.5 mg/m³ la valeur limite moyenne d'exposition (VME) indicative qui peut être admise pour le PCP et ses sels dans l'air

des locaux de travail. Ainsi, à partir de 2009, le pentachlorophénol et ses sels et ses esters ne devront plus être présents à des concentrations supérieures à 0.1% dans toute préparation mise sur le marché.

En Allemagne, l'usage de cet élément est strictement interdit depuis 1989, il est classé comme substance cancérigène.

L'OMS a étudié les risques liés au PCP en une de l'établissement de directives relative à la qualité de l'eau, en 1993 la dose journalière tolérable (DJT) avait fixée à 0.003 mg/Kg de poids corporel.

VI .7. Interdiction et solution de remplacement : [3]

Le pentachlorophénol est encore utilisé abondamment toutefois, suivant le pays considéré, le nombre d'utilisations notifiées comme étant interdite va de la totalité à quelques unes. La plupart des pays ont interdit les usages domestiques à l'intérieur.

L'Autriche, l'Inde, Indonésie, la Suède... ont signalés l'interdiction totale de toutes les utilisations.

Un certain nombre de produits chimiques de remplacement de PCP utilisés pour la préservation du bois ont été mis au point. Actuellement, on peut citer parmi les solutions de remplacement moins toxiques que le PCP, le naphthanate de cuivre et le naphthanate de zinc.

Le PCP a été remplacé par d'autres agents chimiques pour pratiquement toutes ces anciennes utilisations dans le domaine agricole.

Références bibliographiques :

- [1] J-M.Brignon. Les données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Version n°=1, Mai 2005, page1-14.
- [2] N.I ounes, M.Guerret, J –M. Jouany, J.Hamel. Toxicité aigue de composé du phénol et d`une série de chlorophénols sur des organismes aquatiques et terrestre, 20-04-2000.
- [3] <http://www.google.fr/search?q=effet+toxiques+de+pentachlorophl%C3%A9nol+sur+la+sant%C3%A9&he=fr&sa=2>.
- [4] <http://fr.wikipedia.org/wiki/pentachloroph%C3%A9nol>.
- [5] Clove Stéphane. Étude en laboratoire de la dégradation photochimique de polluants organiques persistant et mesures de leurs constantes de Henry, Janvier 2004.
- [6] R. Jeannot, B. Lemiere, S.Chiron, F.Augustm, D. Darmendrail. Guide méthodologique pour l`analyse des sols pollués .Document du BRGM 298-2001.
- [7] D. Mostéfaoui, S. Haya .Épuration d`une eau chargée en Zinc par une espèce de macrophytes aquatiques, lemna gibba.Memoire de fin d`étude, Juin 2007.
- [8] <http://www.hc.sc.gc.ca/ewh-semt/pub/water-eau/chlorophénols/index-fra.php>.
- [9] Fiche toxicologique .PCP et sel de sodium, n°11, édition 1997.
- [10] http://pr-rp.pnra-arlo.gc.ca/PR_Sol/pr_web.Ve2?p_ukid=1064019-oct-2007.
- [11] Conseil canadien des ministres de l`environnement.1999.Recommandation canadienne pour la qualité des sols : Environnement et santé humaine –PCP(1997), dans la Recommandation canadienne pour la qualité de l`environnement, 1999, Winnipeg, le conseil.
- [12] [http://www.Labrivert58.fr/swap/Doc/traitement bois.pdf](http://www.Labrivert58.fr/swap/Doc/traitement%20bois.pdf).
- [13] <http://www.étape.qc.ca/grogues/PCP.html>.

Chapitre VII : Étude expérimentale

VII.1 . L'objectif du travail :

Plusieurs mots clés peuvent servir pour décrire l'objectif de cette étude, ce présent travail a pour but de synthétiser et caractériser un matériau, et mettre en œuvre un procédé d'élimination d'un polluant organique, en utilisant ce matériau comme agent épurant.

VII.2 Choix du matériau :

Dans ce projet, notre choix a été porté sur le dioxyde de titane «TiO₂», un matériau présente un large spectre d'application, ainsi qu'il est assez facilement synthétisable en laboratoire à l'échelle nanométrique. Ce produit possède une très bonne section de diffusion Raman, en effet comme agent photocatalytique de bonne réputation.

VII.3. Préparation du matériau :

L'objectif de cette étude est la synthèse de dioxyde de titane à une taille nanométrique sous forme de NANORODS le procédé de synthèse qui a été privilégié en raison de leur souplesse et leur simplicité de mise en œuvre, est la technique Sol-Gel, basée sur une polymérisation moléculaire d'un précurseur. Durant cette étude, le précurseur utilisé pour la préparation de TiO₂ NANORODS est le tétra-butoxyde de titane de formule générale $Ti(O(CH_2)_3CH_3)_4$. La synthèse réalisée à partir d'un mélange de TTB avec l'éthylène glycol sous un montage à reflux, avec un chauffage et agitation modérée jusqu'à une température égale à 170 °C pendant deux heures, nous avons observé l'apparition d'un trouble laiteux. Après refroidissement à l'air libre, la solution est ensuite transvasée et centrifugée à 7800 rpm pendant 15 minutes, afin d'assurer une bonne séparation et une élimination de grande quantité possible de liquide surnageant «éthylène glycol », et récupéré ainsi le gel formé. Après lavage une dizaine de fois avec de l'eau et de l'alcool, le précipité subit à une filtration sous vide, ensuite un séchage à 60 °C jusqu'à une masse constante de ce dernier. (Aux alentours de 4 h).

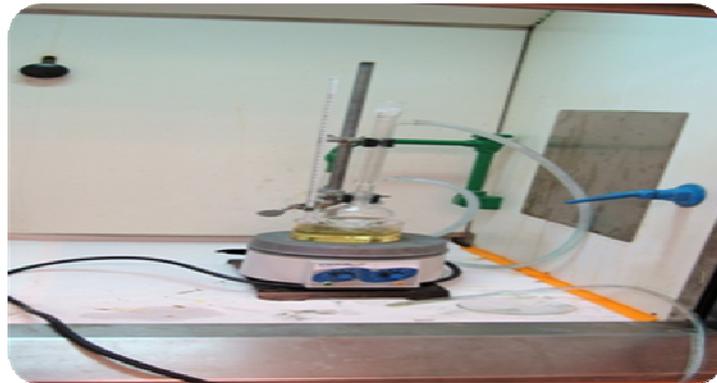
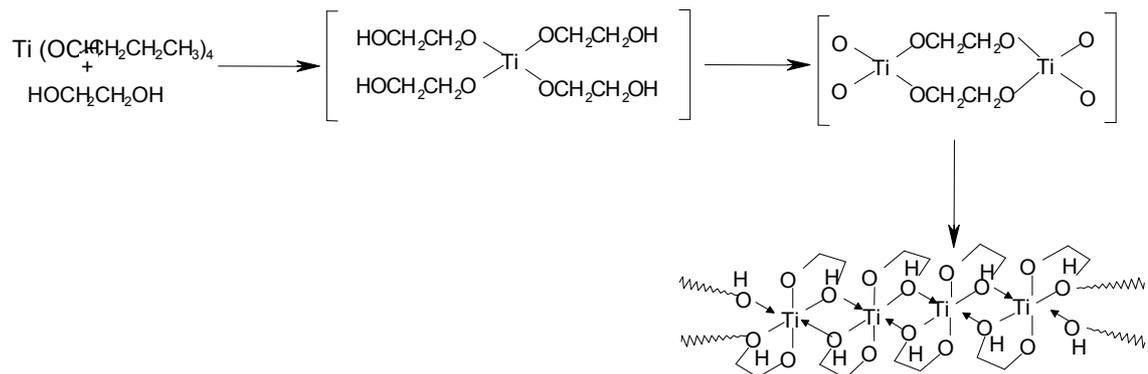


Figure.VII.1.Dispositif expérimental.

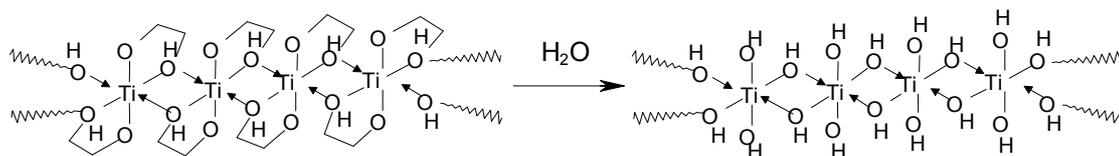
VII.3.1. Traitement thermique de l'échantillon :

Après l'obtention du produit gel ,il apparait nécessaire de traiter thermiquement cette poudre brute afin d'obtenir une forme cristalline de NANORODS .Nous avons donc choisi des valeurs de température égales à 400-500-600-800 °C avec une durée de chauffage de 3 heures.

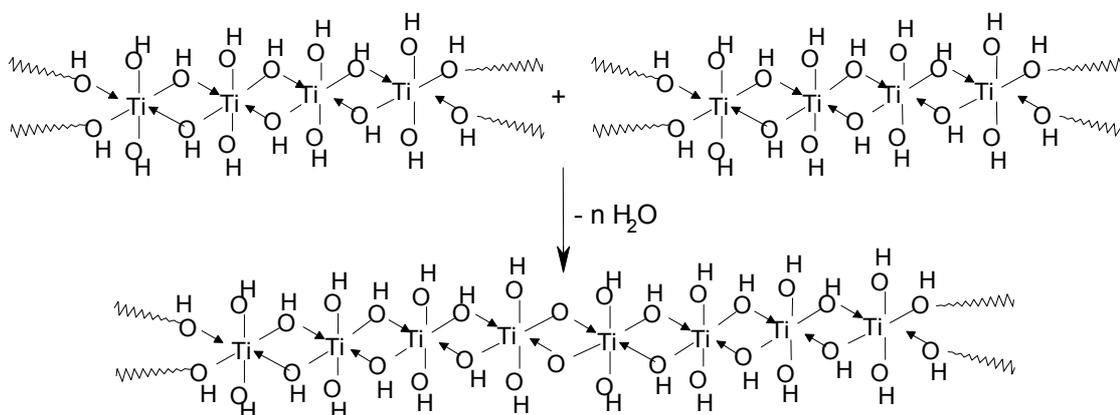
VII.3.2 Mécanisme de synthèse des NANORODS [18] :



Étape- 1-



Étape- 2



Étape -3-

Étape.1. : Réaction de $Ti(O^n Bu)_4$ avec l'éthylène glycol qui forme le complexe glycolate de titane NANORODS.

Étape .2. : Étape d'hydrolyse du complexe formé précédemment qui conduit à la formation de liaison Ti-OH avec une expulsion de l'éthylène glycol et ROH, [R = Bu].

Étape .3. : Condensation des groupements voisins de liaison Ti-OH entre eux, ce qui favorise la création des ponts oxo, Ti-O-Ti.

VII. 3.3. Caractérisation du matériau :

VII. 3.3. 1. Caractérisation par spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman a été utilisée pour caractériser et identifier les différentes phases présentes dans notre matériau. L'instrument est de marque «Jobine Yvon-Labram.HR», un spectrophotomètre micro analytique, combiné avec un microscope confocal, une source laser de puissance 9 mW, d'un spectrographe et un système de pilotage d'acquisition et d'enregistrement des données. Cet appareil équipé par une platine motorisée XY, avec une résolution spectrale estimée à 0.5 cm^{-1} , l'instrument est piloté par un ordinateur.

VII. 3.3.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier :

La technique d'absorption Infrarouge à Transformée de Fourier a été utilisée pour caractériser la composition chimique du TiO_2 NANORODS, ainsi pour aider à la compréhension de mécanisme réactionnel mis en jeu au cours de la synthèse.

L'identification des échantillons est effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre de modèle «ATI» de marque «MATTSON», d'une résolution de 1 cm^{-1} , les spectres infrarouges sont enregistrés en Transmission par spectrophotomètre à Transformée de Fourier entre $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. L'enregistrement du spectre IR d'un composé nécessite des techniques particulières pour la préparation de l'échantillon qui dépend de son état. En effet, la technique la plus utilisée pour les solides est le pastillage.

La formation des pastilles réalisée en mettant sous presse la poudre obtenue, après avoir mélangé quelques milligrammes de l'échantillon solide avec du bromure de potassium en poudre parfaitement sec, préalablement broyée dans un mortier (environ $0.15\text{-}0.16 \text{ g}$ de KBr) et l'ensemble est ensuite placé dans un moule cylindrique entre deux pistons et soumis à une pression d'environ 20000 psi , à l'aide d'instrument de modèle «4350LS/N »de marque «CARVER». On obtient une pastille pratiquement transparente de quelques millimètres d'épaisseur, qui sera placée sur le faisceau du spectrophotomètre. Le KBr étant transparent dans l'IR, on obtient uniquement les bandes d'absorption du composé. Les pastilles de KBr doivent être stockées dans un dessiccateur, car elles sont fortement hygroscopiques.

VII. 3.3.3 .Caractérisation par BET :

D`autre part, la méthode BET est utilisée pour déterminer quelques constantes optiques s`avères importantes pour faciliter l`interprétation des résultats obtenus.

Les mesures sont effectuées à l`aide d`un appareil volumétrique d`absorption d`azote automatisé, de type «Micrométrie Tristor II 3020».

VII. 4.L`expérience photocatalytique :

Les composés phénoliques sont responsables de nombreux cas de pollution, parmi ces substances, le plus persistant et pernicieux le pentachlorophénol.

Le large champ d`utilisation du pentachlorophénol fait qu`il exhibe d`une importante contamination diffuse dans la plupart des compartiments de notre écosystème.

Le choix de PCP 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 ce souci, nous proposons une méthode de traitement qui a pour objectif de réduire la présence de cette matière polluante avec une minéralisation partielle ou totale de cette dernière, une technique alternative d`une efficacité grande comparant aux procédés habituellement appliqués. [Bahnemarn .D 1994] et [Guillard .C 1999].

Le choix a été mené au procédé de dégradation photocatalytique «la photocatalyse». Ce choix est basé sur plusieurs critères dans les principaux sont :

- *un procédé opère à une température ambiante et pression atmosphérique.
- *utilisation d`une source d`énergie économique, non polluante, et disponible.
- *ce procédé peut être qualifié de procédé propre de la pollution.

Le pentachlorophénol utilisé (C_6Cl_5OH) est un produit commercial (Aldrich 98 %), nous avons utilisé une solution de concentration initiale égale à 10 ppm.

L`expérience photocatalytique réalisée dans les conditions suivantes :

VII. 4.1.le réacteur :

Le réacteur photocatalytique utilisé est un photodégradateur de marque «Luzchem »avec une chambre d'irradiation de 32 cm (l) ×33cm (L) ×21 (H), ce réacteur équipé par une source lumineuse positionnée sur les deux cotés de ce dernier.

VII. 4.2.Source de la lumière :

la principale source de lumière que nous avons utilisé durant cette expérience sont des lampes de type UVA positionnées à gauche et à droite de photoréacteur, ces lampes ont une puissance de 8 W «F8Tr /BL-B- HITACHI», émettent à des longueurs d'ondes inférieures à 380 nm.

Les essais expérimentaux sont élaborés dans un récipient cylindrique en quartz, les conditions opératoires sont les suivantes :

- volume de solution à traiter est de 70 ml.
- Concentration initiale de PCP est de 10 ppm.
- Masse de catalyseur : 30 mg.
- pH de la solution égale à 6,4.
- Température : 25 °C.
- énergie lumineuse : 8 lampes UVA.
- durée de traitement : 120 min.
- Des prises d'essais de 3 ml de solution sont prélevés pendant un intervalle de temps de [0-20-30-60-90-120 minutes].
- L'eau utilisée est une eau distillée, de valeur du pH = 5,94

VII. 5.Méthode de dosage :

L'efficacité du traitement est évaluée par dosage de PCP, par spectroscopie UV-VIS. Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques.

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-VIS de modèle «4V»

et de marque «Biochrom Ultra scope 2000» piloté par un ordinateur, les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 190-1100 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sont préparés identiquement de même composition de la solution mère de PCP mais ces solutions de référence ne contiennent pas ce dernier, afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps.

VII. 6.Résultats et discussions :

VII. 6.1.Caractérisation du matériau :

La spectroscopie Raman nous a permis de développer la morphologie du matériau.

Les modes de vibrations de TiO_2 en spectroscopie Raman présentés sur la figure VII.3 : les deux formes cristallines de ce produit, la forme rutile et anatase.

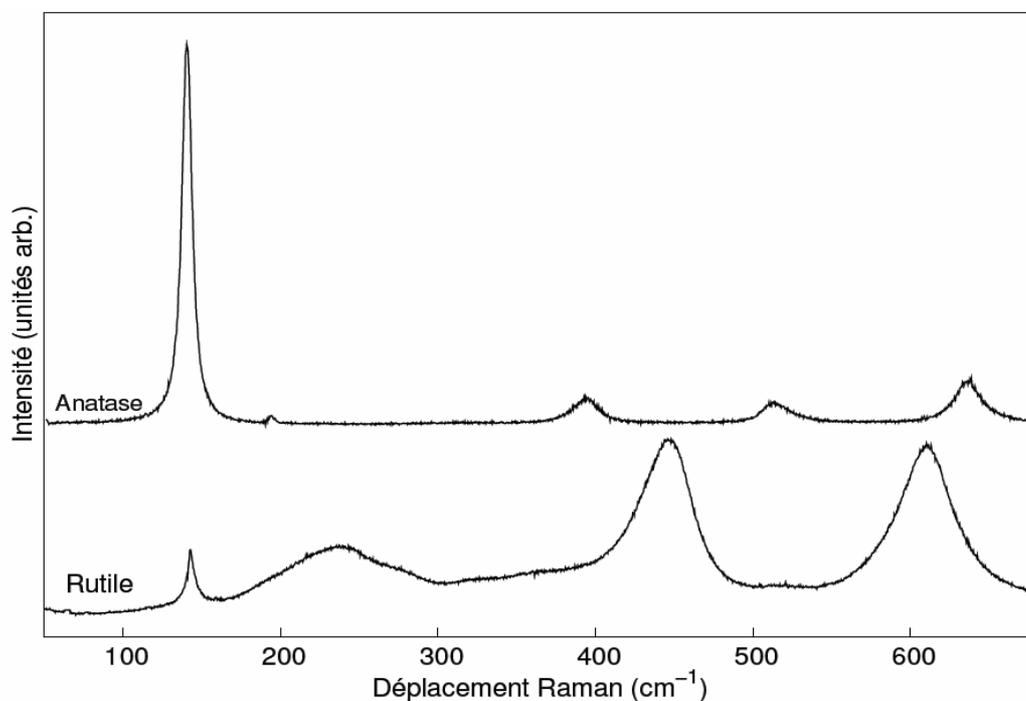


Figure.VII.3 : Spectre Raman de TiO_2 rutile et anatase [19].

VII.6.2.Caractérisation du NANORODS par Spectroscopie Raman :**VII.6.2.1.Caractérisation de la poudre brute :**

La figure. VII.5. représente le spectre Raman de la poudre brute à l'issue de la synthèse, avant le traitement thermique.

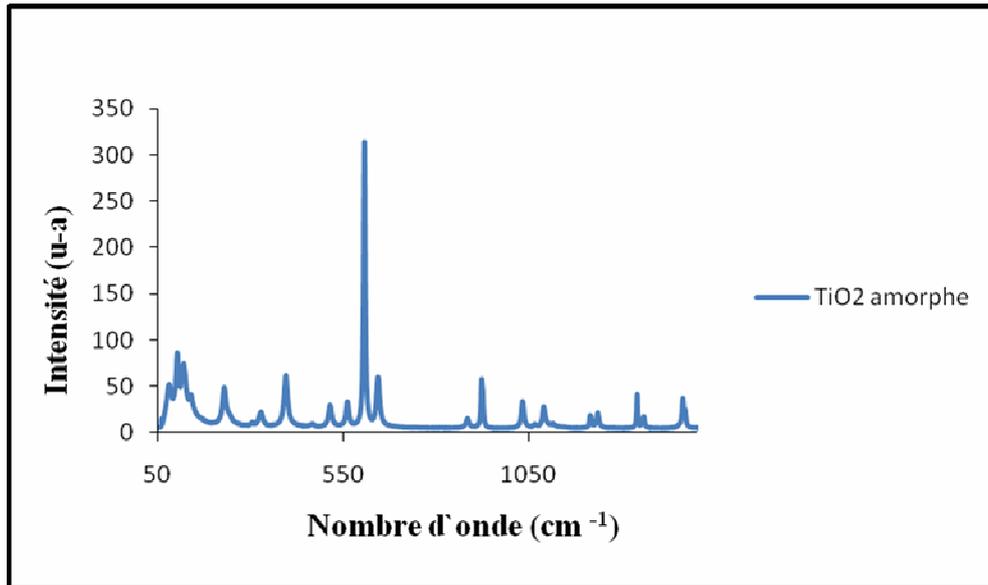


Figure.VII.5 : Spectre Raman de TiO₂ NONORODS avant le traitement thermique.

Ce spectre montre une phase amorphe, avec des bandes caractéristiques à 605,591 et 644 cm⁻¹ correspondent à une vibration de liaison Ti-O. Par ailleurs des bandes à 1030,5 et 1091,61 cm⁻¹ qui caractérisent le complexe glycolate de titane correspondent à une vibration de liaison Ti-O-C.

Des images microscopiques de la poudre brute de TiO_2 ont été prélevées,



Figure .VII.6: Aperçu de NR par microscope optique.

D'après ces figures, on observe que la poudre se trouve sous la forme des NANORODS (NANOTUBES) après une synthèse par voie Sol-Gel et avant le traitement thermique.

VII.6.2 Caractéristiques de TiO₂ NANORODS après traitement thermique :

La figure VII.7 : représente les spectres Raman des échantillons après un traitement thermique à différentes températures. (400, 500, 600, 800 °C).

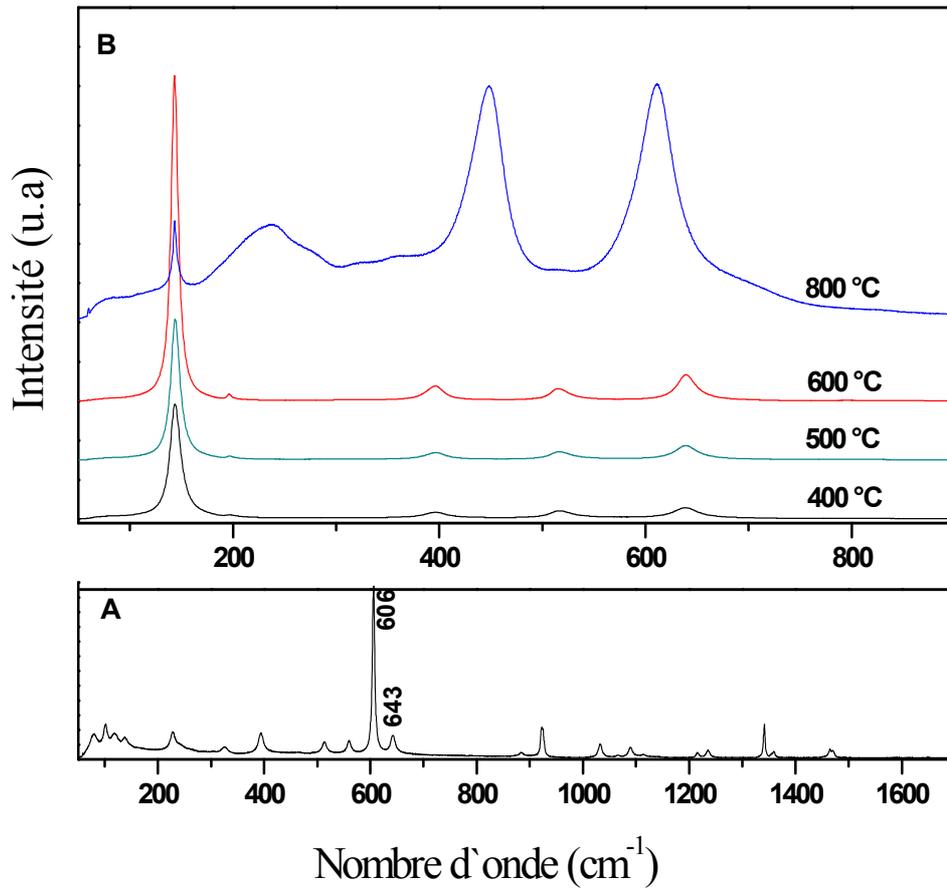


Figure VII.7 : Spectre Raman de TiO₂ NANORODS à différentes valeurs de températures (A) : Avant traitement , (B) : après traitement.

D'après ces résultats , on remarque que la poudre apparait beaucoup mieux calcinée après 3 heures du traitement.

Les bandes précédentes qui caractérisent le complexe glycolate de titane sont complètement disparues , ceci est du à l'évaporation de la matière organique de l'éthylène glycol au cours du chauffage , en plus les formes du spectre obtenues sont identiques à la forme du spectre considéré comme référence.

Le spectre Raman révèle la phase cristalline de TiO_2 anatase pour les trois échantillons ,une bande aux alentours de $143,727 \text{ cm}^{-1}$ à une largeur a-mi-hauteur égale à 13 cm pour les NR- 400 . Des bandes à $143,769$ et $143,135$ avec des valeurs de la largeurs a-mi-hauteur $11,53$ et $9,776 \text{ cm}$ respectivement pour les échantillons de NR-500 et NR -600.

Ce qui nous laisse conclure que notre matériau traité à ces valeurs de températures présent sous une phase cristalline d'anatase.

Comme la température de cristallisation est un facteur important qui agit sur l'état et la morphologie du matériau, nous avons voulu voir son effet sur un intervalle plus large, en effet nous avons calciné le matériau à une température de $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

La figure .VII.8: présente le spectre Raman de TiO_2 NANORODS calciné à $800 \text{ }^\circ\text{C}$

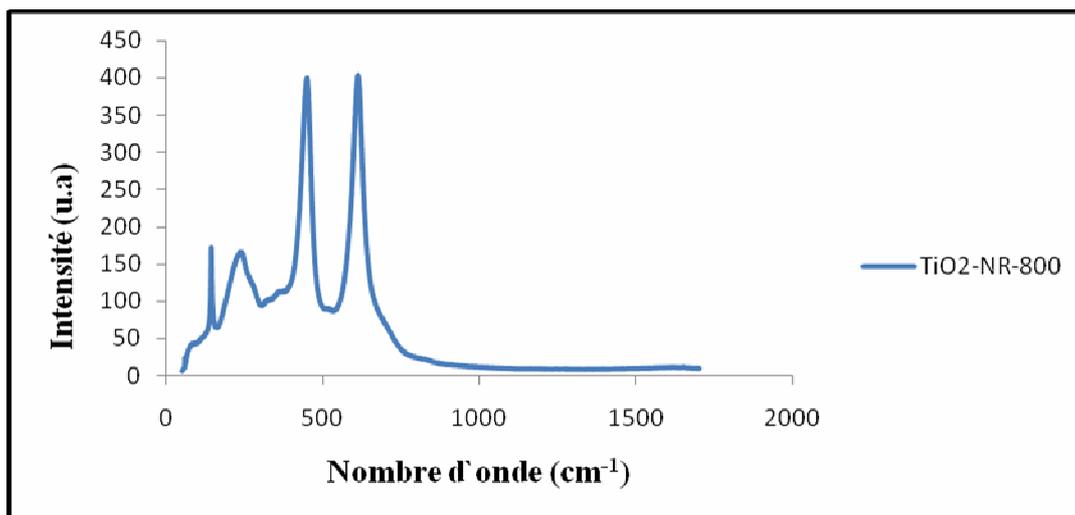


Figure.VII.8 : Spectre Raman de TiO_2 NANORODS traité à $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

D'après cette figure, on constate que la forme rutile est détectée en spectroscopie Raman caractérisée par la présence des bandes à 448,725 et 611,355, en outre la comparaison de cette courbe avec celle de référence confirme que les NANORODS traités à 800 °C se trouvent sous la forme rutile.

VII. 6.3. Estimation de la taille des particules :

De nombreux auteurs [S. Kelly et al , 1997] ; [A.Libassi et al ,2005] ont rapporté le déplacement et l'élargissement de la bande Raman référence pour le TiO₂ anatase à l'effet de la taille de particule [3].

Pour ceci, un modèle a été élaboré afin d'estimer la taille des particules, le modèle de confinement quantique, ce dernier décrit la différence de position de bande des valeurs expérimentales et celle de référence en fonction de la taille des cristallites calculées par diffraction de rayon X, l'arrangement des points est obtenu par un logiciel , qui donne une courbe de caractéristiques suivantes :

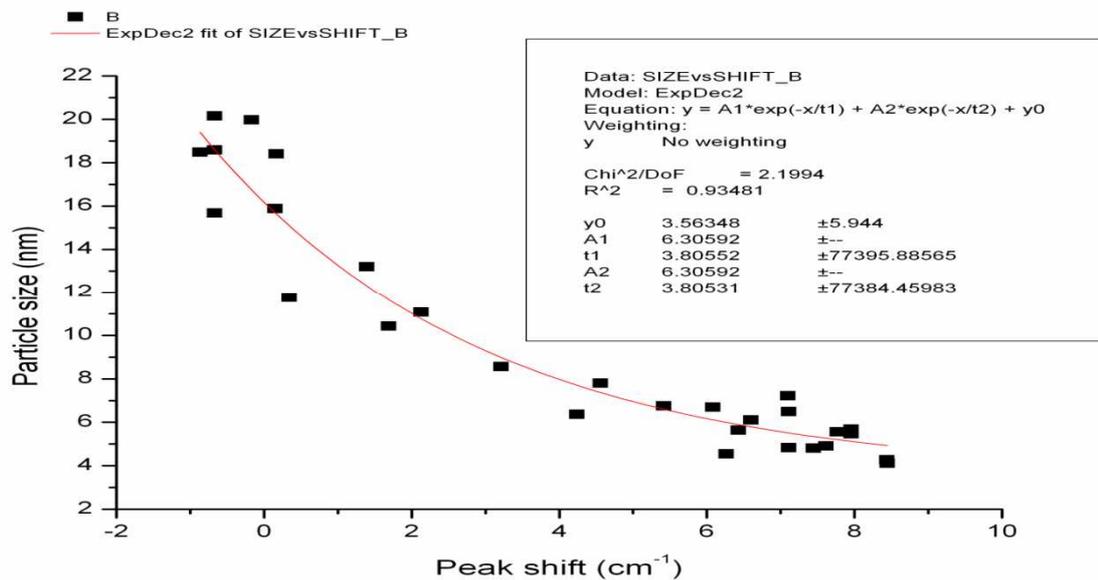


Figure.VII.9 : Position de la bande de référence de TiO₂ anatase en fonction de la taille de nanoparticules [17].

Avec : Y : taille de particule. X : la différence entre les position de la bande (expérimentale et théorique).

Le tableau suivant résume les résultats relatifs aux valeurs de la taille des particules pour les NR traités à 400-500-600 °C.

Tableau .VII .1 : Taille de particule des différents NR.

Température de cristallisation de NR (°C)	Position de bande (cm⁻¹)	Largeur a-mi-hauteur (cm)	Déplacement de la bande (cm⁻¹)	Taille des particules (nm)
400	143,727	13,0354	1,227	12,7
500	143,769	11,553	1,269	12,6
600	143,135	9,7765	0,035	14,24

(Kelly et al , 1997) observent que la diminution de la taille des cristaux de TiO_2 entraîne un élargissement asymétrique et un déplacement vers les hautes fréquences de la bande Raman. (Zhu et al , 2005) montrent les même effets de dépendance de la taille pour des nanocristaux de TiO_2 obtenus par hydrolyse du butoxyde de titane , la croissance des nanocristaux se fait ainsi par traitement thermique , ce qui est obtenu au cours de nos expériences , mais d'après les résultats affichés sur le tableau , on n'observe pas une variété considérable de la taille des particules , car l'écart entre la valeur théorique et la valeur expérimentale n'est pas significatif, et que les valeurs expérimentales de position de bandes pour les trois échantillons elles-même présentent une différence négligable.

VII. 6.4.Caractérisation du NANORODS par FTIR :

La figure suivante montre à titre exemple le spectre IR de TiO_2 NANORODS préparés par voie Sol-Gel avant traitement thermique.

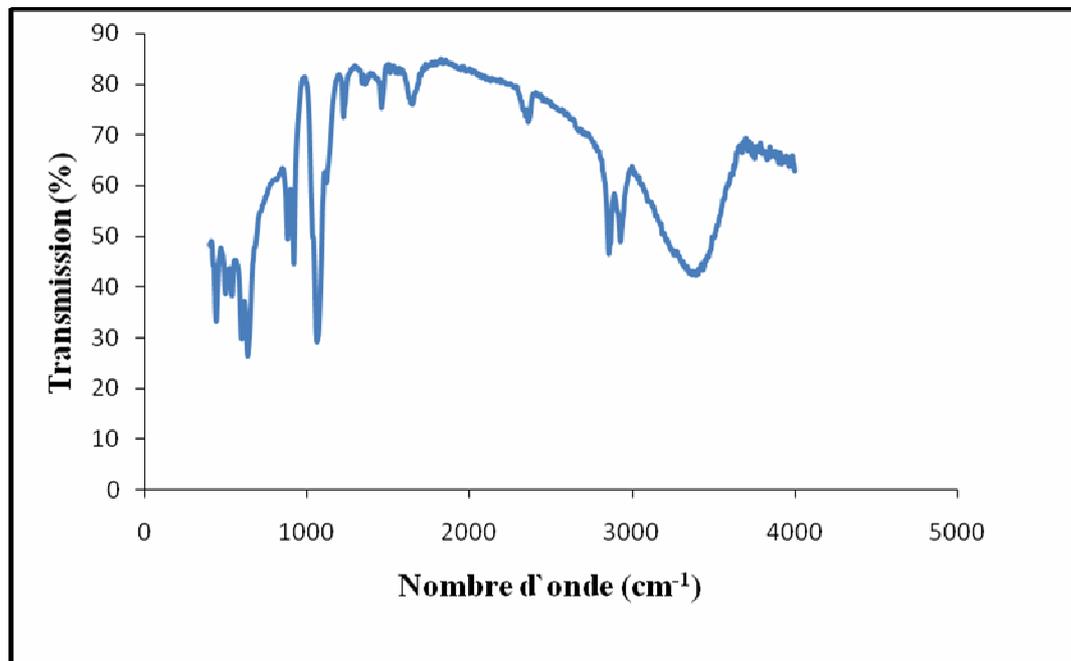


Figure. VII.10 : Spectre FTIR de la poudre brute.

Le spectre IR de TiO_2 amorphe est caractérisé par la présence des bandes suivantes :

*une bande caractéristique au complexe glycolate de titane apparaît à 633 cm^{-1} correspond à une vibration Ti-O, et une bande située autour de 1059 cm^{-1} provient d'une vibration de liaison Ti-O-C.

*des autres bandes détectées sur ce spectre entre $1100\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la présence des groupements carbonates dans le matériau.

*les bandes situées au voisinage de 3380 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} , sont dues à la vibration de valence et de déformation de la liaison O-H [16.13].

Les spectres FTIR obtenus pour les poudres ayant subi un traitement thermique à différentes températures de $400\text{-}500\text{-}600\text{-}800\text{ °C}$ sont présentés ci-dessous sur la figure suivante:

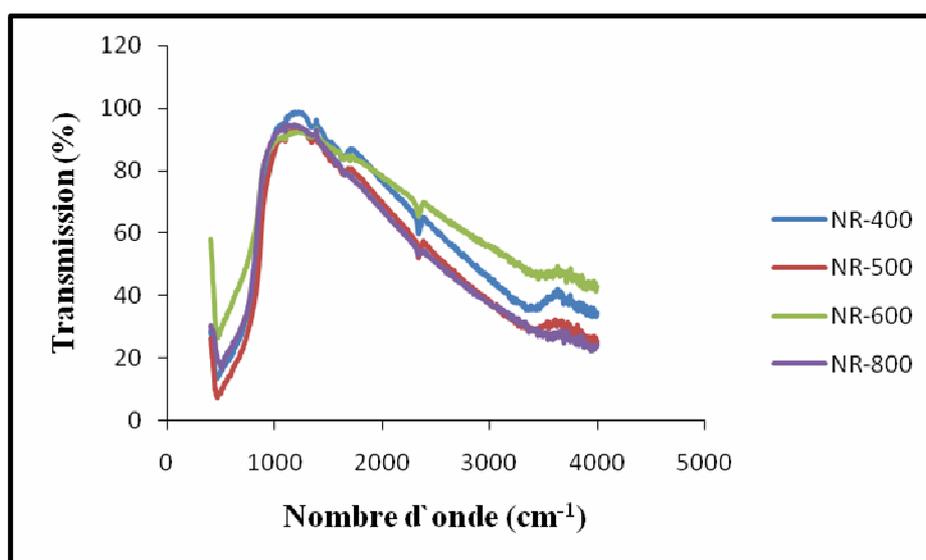


Figure .VII.11 : Spectre FTIR de TiO₂ NANORODS à différentes températures de cristallisation.

D'après cette figure, on remarque que, les spectres IR du gel traité thermiquement à ces valeurs de températures ($400\text{-}500\text{-}600\text{ °C}$), présentent une bande située aux alentours $450\text{-}460\text{ cm}^{-1}$ caractéristique au TiO₂ anatase, correspond à une vibration vibration de liaison Ti-O [21.8.14], avec une disparition des bandes qui caractérisent le complexe du glycolate de titane, ce qui indique que l'éthylène glycol est disparu au cours de la calcination.

Concernant les NR-800, une bande située aux alentours 506 cm^{-1} détectée par spectroscopie FTIR confirme la phase rutile du matériau [22].

VII. 6..Analyse par méthode BET :

Au cours de ce projet nous avons utilisé la méthode BET pour déterminer quelques mesures texturales, c'est une technique qui consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-196 °C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Les échantillons sont soumis au préalable à une desorption à pression atmosphérique et une température de 300 °C pendant une durée de 6 heures.

Les résultats relatifs à l'expérience regroupés dans le tableau suivant :

Tableau .VII .2 : Valeurs des mesures texturales obtenues par méthode BET.

Mesures texturales	NR-400	NR-500	NR-600	NR-800
Surface spécifique(m^2/g)	51,20	28,272	12,701	6,420
Volume des pores (cm^3/g)	0,081	0,059	0,039	0,016
Taille des pores(nm)	6,012	7,928	11,817	8,086

VII. 7.Résultats et discussion de la dégradation photocatalytique :

Au terme de cette partie relative à la décomposition photocatalytique du pentachlorophénol, nous avons examiné l'influence de certains facteurs jugés important d'étudier leurs effets sur la réduction de ce polluant organique.

Le PCP est un composé organique, sa formule est rappelée sur la figure suivante :

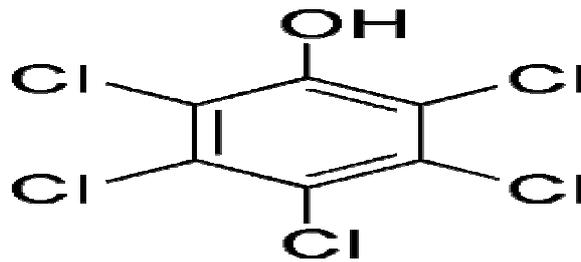


Figure.VII.13 :Formule chimique du Pntachlorophénol.

Son spectre d'absorption par UV est donné par la figure ci dessous :

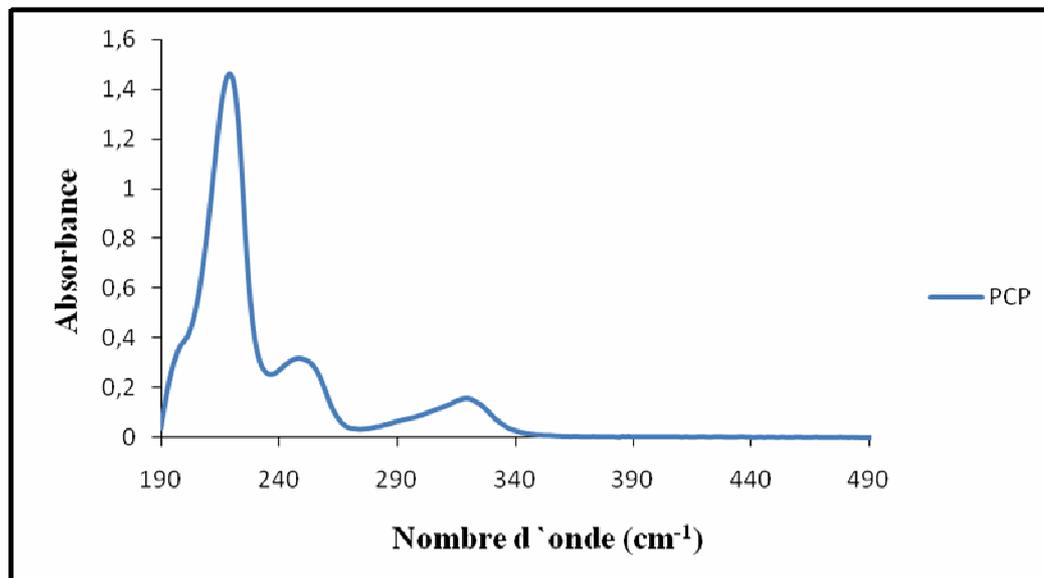


Figure .VII.14 :Spectre UV du pentachlorophénol.

Ce profil est caractérisé par la présence de trois bandes principales d'absorbance à 219, 250 et 317 nm.

On y retrouve habituellement une ou deux bandes d'absorption maximale, et en règle générale, on choisit la longueur d'onde d'absorption maximale pour faire le dosage du composé.

Dans cette étude la longueur d'onde de dosage de PCP en UV est égale à 219 nm.

La dégradation de PCP est surveillée par l'examinations de la variation de l'absorbance maximale à une longueur d'onde correspond à 219 nm.

VII.7.1 : Dégradation de PCP sans catalyseur :

Dans cette expérience nous tenons compte à montrer la dégradation du pentachlorophénol sans l'ajout du catalyseur.

L'expérience consiste à faire exposer un échantillon de 70 ml de solution de PCP de concentration initiale de 10 ppm sous une irradiation UVA en absence de l'agent épurant.

Le pourcentage de dégradation est calculé par la relation suivante :

$$\% = \left(1 - \frac{\text{Absorbance à } t \neq 0 \text{ min}}{\text{Absorbance à } t = 0 \text{ min}} \right) * 100 \%$$

Le pourcentage résiduel de PCP est donné par cette relation :

$$\% = \left(\frac{\text{Absorbance à } t \neq 0 \text{ min}}{\text{Absorbance à } t = 0 \text{ min}} \right) * 100 \%$$

Remarque : La dégradation du PCP est contrôlée par l'examinations de la variation de l'absorbance maximale.

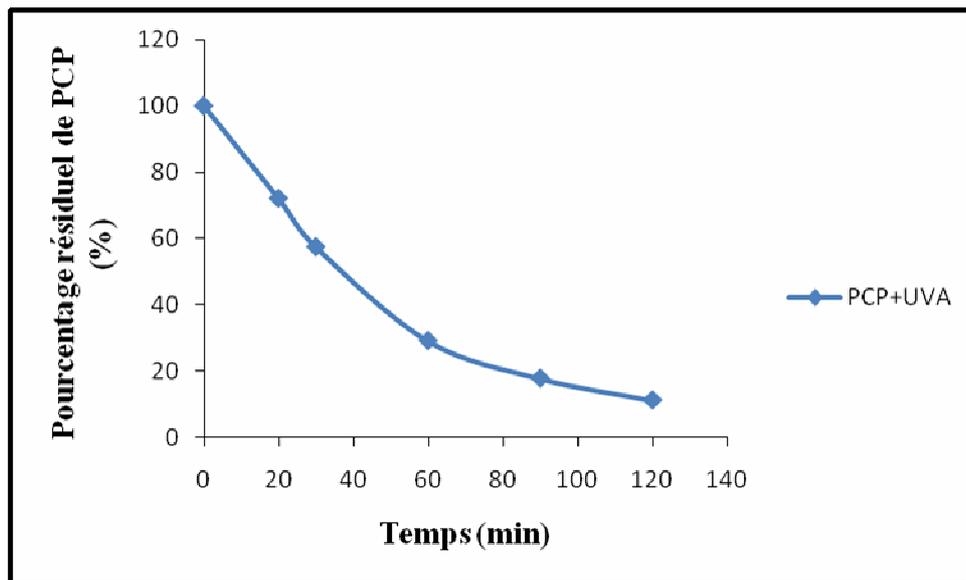


Figure .VII.15 : Pourcentage résiduel de PCP en fonction du temps à l'absence du catalyseur.

D'après cette courbe , on constate une réduction significative de PCP qui correspond à un rendement d'élimination environ de 89 % , ce qui nous laisse pensé que l'intensité du flux lumineux choisie , présente une influence considérable sur la dégradation de ce composé chimique. Parfois ces substances se décomposent par une simple exposition à la lumière , mais souvent la présence d'un photocatalyseur améliore les performances photocatalytiques et minéraliser quasi totalement la matière organique ainsi sa présence accélère la vitesse de dégradation .

En 1975 Carey et Coll suggerent l'utilisation du bioxyde de titane excité par des rayonnements ultraviolets pour déchlorer les polychlorobiphényles.

Ce rendement est comparé ensuite avec ceux obtenus lors de l'utilisation du TiO_2 NANORODS cristallin pour mieux expliquer les résultats.

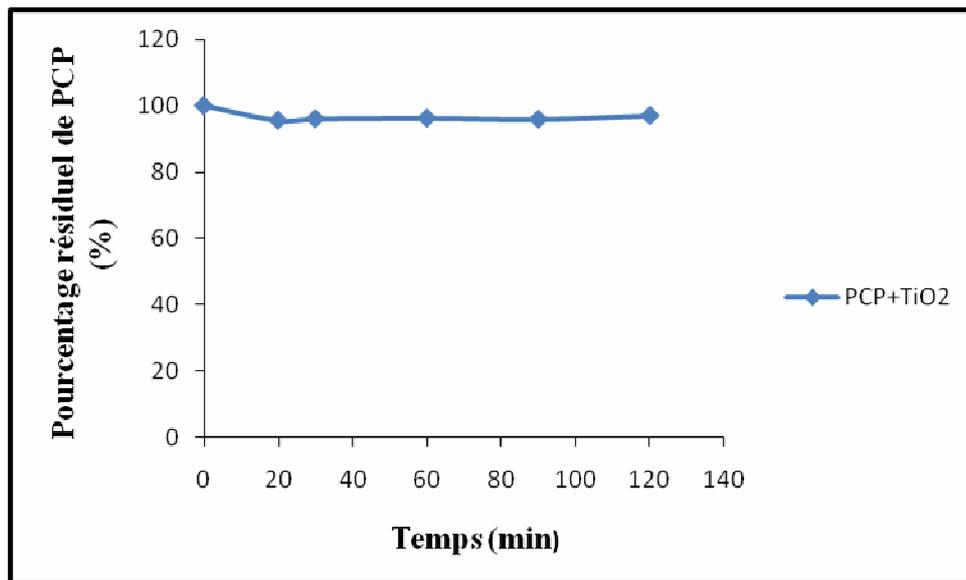
Tableau .VII .3 : Pourcentage résiduel de PCP sans catalyseur.

Temps (min)	0	20	30	60	90	120
Pourcentage résiduel (%)	100	72,06	57,47	29,15	17,82	11,22

VII. 7.2. Dégradation de PCP en présence de TiO_2 :

Cette expérience sert à démontrer le comportement de dégradation de PCP à la présence de TiO_2 NANORODS sans exposition de l'échantillon au flux lumineux.

Le résultat est présenté sur la figure ci-dessous :

Figure . VII.16 : Pourcentage résiduel de PCP en présence de TiO_2 seulement.

D'après ces résultats ,on peut conclure qu'aucune dégradation appréciable de PCP a été observée dans ces conditions de traitement , ce qui vérifie par le rendement obtenu durant 2 heures d'expérience qui correspond à 3,3 %, ceci expliqué par le fait que ce processus photocatalytique se réalise qu' à la présence d'une source de lumière ,responsable à la création des espèces actives capables d'engendrer des paires (é/trous) susceptibles de dégrader la matière polluante.

Tableau. VII.4 : Pourcentage de la décomposition de PCP en fonction du temps en présence seulement de catalyseur :

Temps (min)	0	20	30	60	90	120
Pourcentage résiduel (%)	100	95,55	96,01	96,22	95,88	96,68

VII. 8.Effet des facteurs influent sur l'activité photocatalytique :

Un certain nombre de paramètres influent sur l'activité catalytique de dioxyde de titane, dans ce stade ,nous devons examiner quelques facteurs qui peuvent l'influencer .

VII. 8.1.Influence de la température de cristallisation du semi conducteur :

La figure .VII.17 illustre le taux de décomposition du pentachlorophénol pour les différentes températures de cristallisation [400-500-600 ° C] .

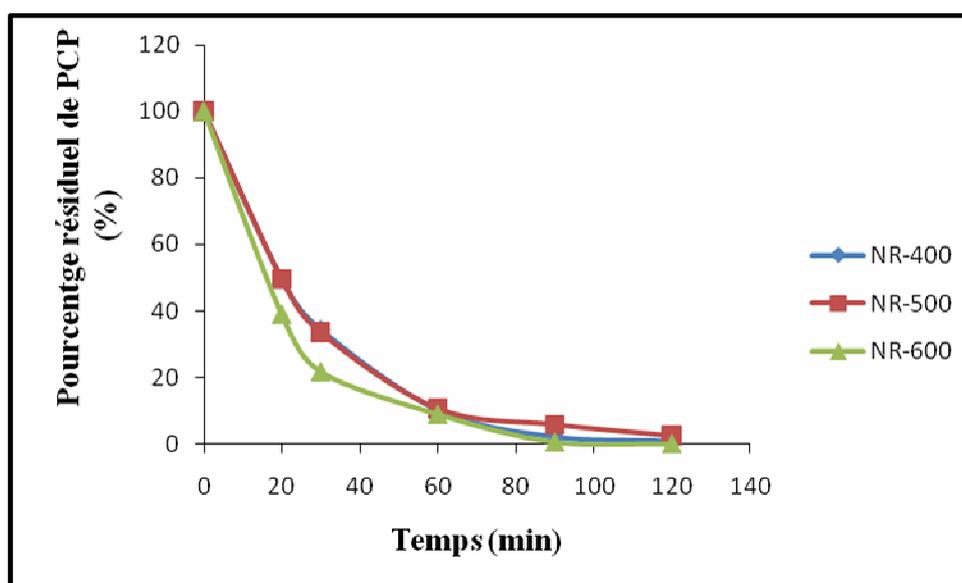


Figure .VII.17 : Effet de la température de cristallisation sur la dégradation de PCP.

D'après cette figure, nous remarquons que la température de cristallisation de TiO_2 a une influence sur la dégradation de PCP.

Ce paramètre influe sur l'abattement de la pollution, en effet, il faut signaler que la poudre traitée à 600 °C pendant trois heures du temps exhibe la meilleure élimination du pentachlorophénol, au cours de traitement pendant 120 minutes, ce qui est vérifié par le pourcentage résiduel qui correspond à une valeur de 0,178 %, comparant avec les pourcentages obtenus par les NANORODS traités à 400 et 500 °C qui ont des valeurs de 1 et 2,6 % respectivement.

Suivant ces résultats, semble que le TiO_2 NR cristallisé à 600 °C est le meilleur qui donne un taux de réduction plus important, avec une destruction totale de PCP dans la solution. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction, les particules de NR-600 sont à l'origine de cette activation. Elles vont absorbées les radiations UV pour donner naissance à des espèces très actives qui conduiront à la dégradation du PCP en solution.

De plus ceci peut être expliqué par sa grande taille des pores qui facilite la diffusion de molécule du pentachlorophénol à travers le photocatalyseur .En effet d'après les

résultats donnés par analyse avec la méthode BET, qui illustrent la texture du matériau concernant le type des pores constituant ce dernier, ces résultats sont présentés sur les figures suivantes :

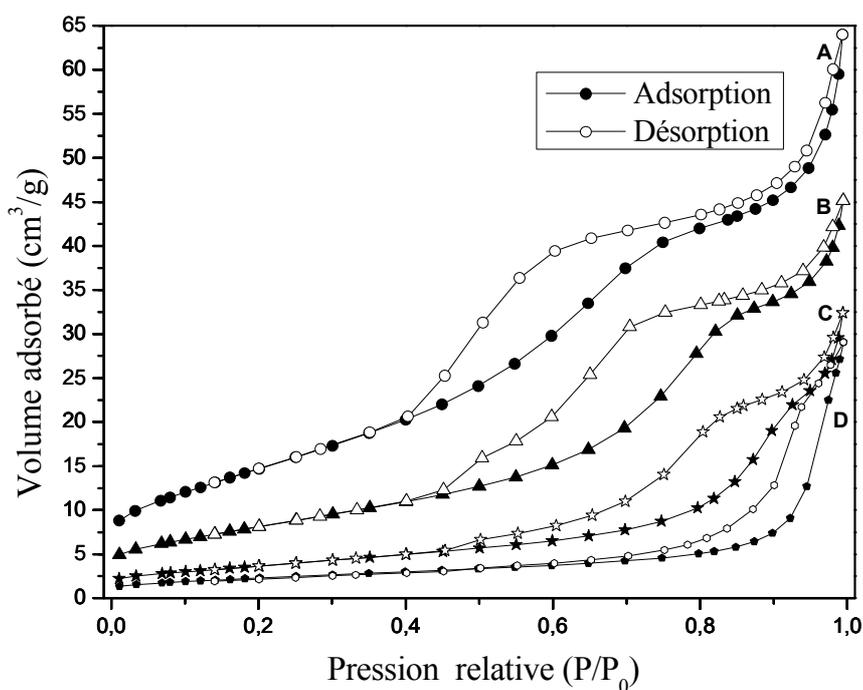
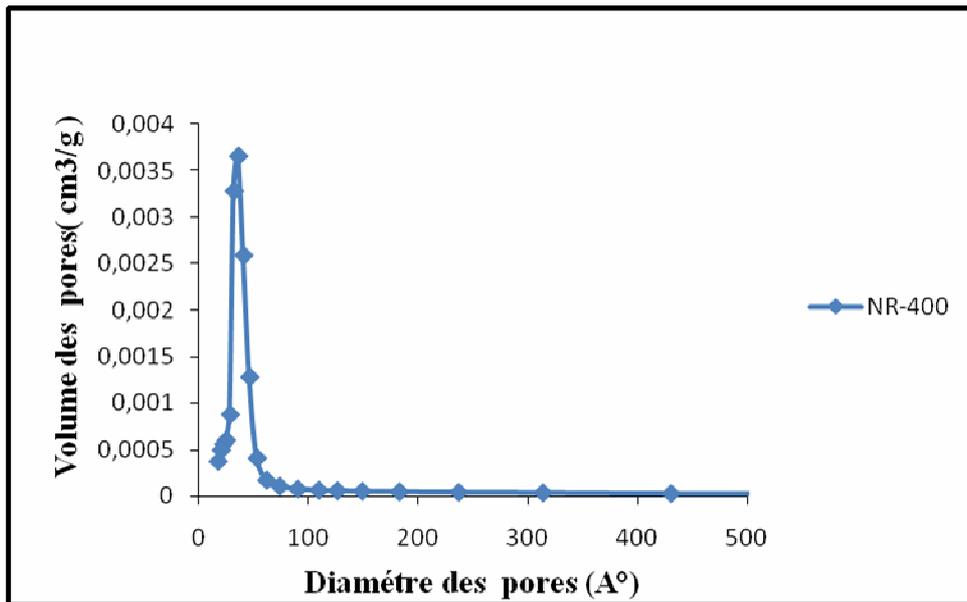


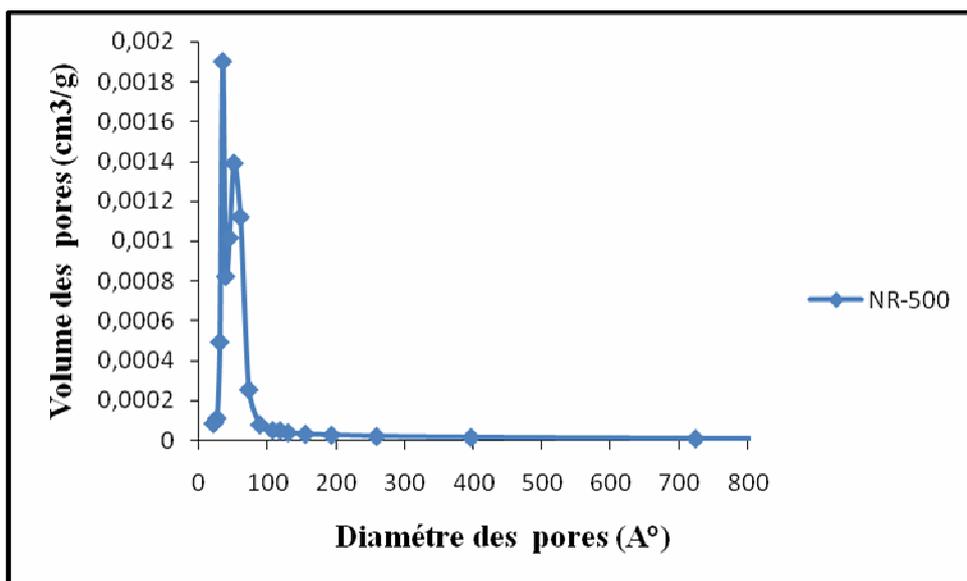
Figure .VII .18 : Isothermes d'absorption /désorption d'azote des poudres de TiO₂ NANORODS traitées à différentes valeurs de températures. A) : NR-400. B) NR-500, C) NR-600, D) NR-800

L'analyse de la texture poreuse a été réalisée sur les poudres calcinées à 400-500-600°C, l'allure des courbes est la même quelle que soit la température du traitement .Elles présentes toutes une boucle d'hystérésis caractéristique d'un matériau mésoporeux.

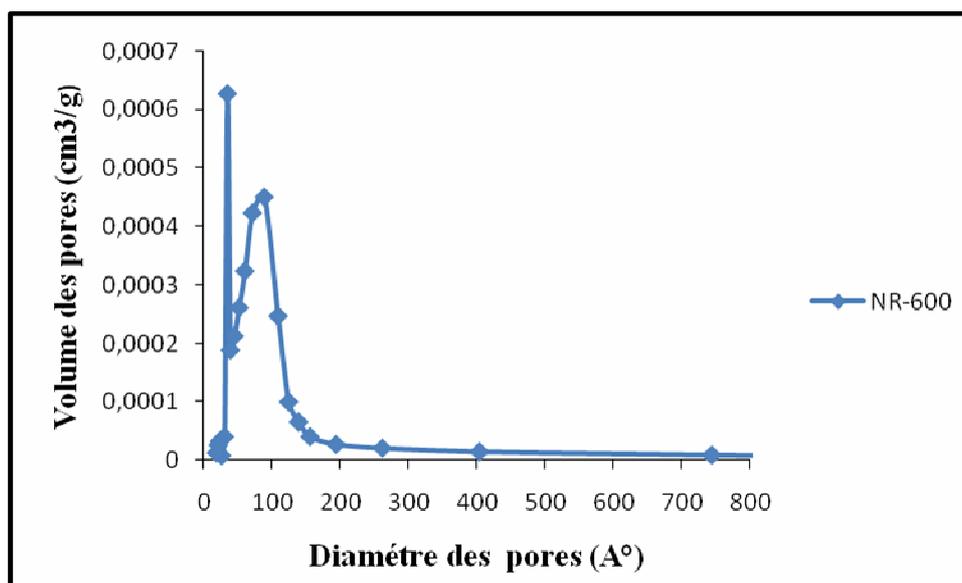
Par ailleurs une large distribution dans la taille des pores a été observée pour les trois échantillons, la figure VII.19 résume les résultats obtenus :



(a)



(b)



(c)

Figure .VII.19 : Distribution de la taille des pores pour les différents NANORODS.

a) NR-400, b) NR-500 c) NR-600.

D'après ces figures, on constate que les NR-400 ce sont des NANORODS mésoporeux avec une taille des pores égale à 6 nm (60 Å°), tandis que les NR-500, on observe la présence des pores de taille comprise entre 4-9 nm. Par ailleurs une large distribution de la taille des pores a été détectée par la méthode BET concernant le TiO₂ NANORODS traité à 600 °C, ce point constitue une raison de plus, pour mieux expliquer l'accessibilité de PCP vers les sites actifs de semi-conducteur, ainsi facilite la fixation et la pénétration d'une grande quantité de la matière polluante, ce qui augmente le taux de décomposition. (Une taille comprise entre 4-12nm).

Comme on a expliqué précédemment une température de cristallisation relative à 800 °C favorise la formation de TiO₂ NANORODS sous la forme rutile, forme thermodynamiquement plus stable que la forme anatase.

L'utilisation de cet échantillon pour la photodégradation du pentachlorophénol ne donne pas un bon rendement de réduction comparant au rendement obtenu avec TiO₂ NANORODS anatase.

La figure ci-dessous présente la quantité restante de PCP en pourcentage, en utilisant cet échantillon.

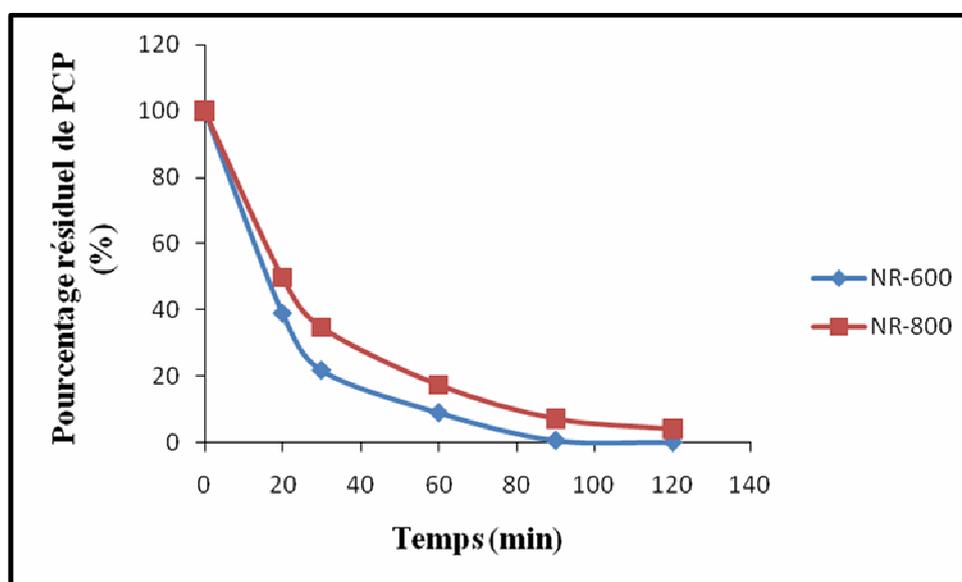


Figure .VII.20 : Pourcentage de la dégradation de PCP en fonction du temps pour NR-800.

On constate que la réduction est moins importante que celle donnée avec l'anatase avec un pourcentage résiduel de PCP égal à 4,23 % ce qui présente une différence significative par rapport à 0,178 %, ceci est dû à la faible activité photocatalytique de rutile par rapport à l'anatase. [Herrman ,1999], [Ohmori et al, 2000], et à un plus fort degré d'hydroxylation de l'anatase que la phase rutile. [Nombre d'hydroxyles adsorbés en surface] [15].

De plus le processus de recombinaison électron/trou sur le semi-conducteur devient prédominant, ce qui diminue considérablement la concentration en radicaux hydroxyles, en présence de la phase rutile, ce qui limite l'efficacité de l'activité photocatalytique.

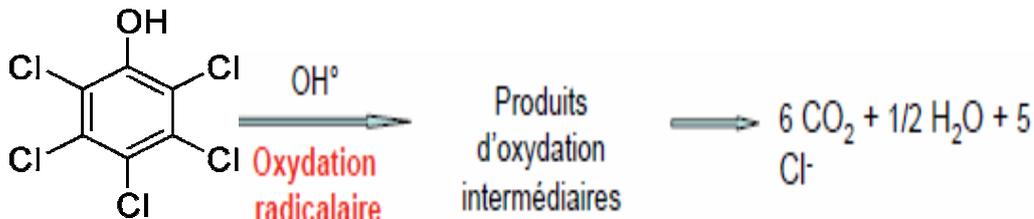
D'autre part la forme rutile possède une faible capacité à adsorbée le dioxygène. [Serpone et Pelizzetti, 1989] et [A.Sclafani et J.M, Herrmann, 1996]. [1]

Tableau .VII. 5 : Pourcentage résiduel de PCP en fonction de la température de cristallisation.

Temps (min)	0	20	30	60	90	120
	Pourcentage résiduel (%)					
Température de cristallisation (°C)						
400	100	49,72	34,44	10,3	2,22	1
500	100	49,58	33,598	10,69	5,92	2,596
600	100	39,01	21,82	9,028	0,673	0,178
800	100	49,81	34,86	17,49	7,33	4,23

VII. 8.1.1.Mécanisme de dégradation :

De coté [Ollis et al, 1991, Legrini et al 1993] travaillent déjà sur le mécanisme de la dégradation des composés organiques présents dans une solution aqueuse sous irradiation UV, avec une étude détaillée de la cinétique de la réaction.



Ces études affirment que la dégradation suit une réaction chimique du premier ordre d'équation générale :

$$\text{Ln} ([C_0 / C_t]) = K t \dots\dots\dots (\text{VII-1}).$$

On peut remplacer les valeurs de concentrations par les valeurs d'absorbances

L'équation (1) devient :

$$\text{Ln} ([A_0 / A_t]) = K t \dots\dots\dots (\text{VII-2})$$

Avec :

A_0 : densité optique à $t = 0$ min.

A_t : densité optique au temps t .

K : constante de vitesse de réaction (min^{-1})

t : temps d'irradiation (min).

Ce simple modèle, a été utilisé par plusieurs auteurs [Sundstrons et al 1989, Shen et al 1995, Jarmzi .Grunleuardi et al, 2005].

Au cours de cette étude, nous avons réalisé cette étape afin d'illustrer mieux que les NANORODS cristallisés à 600 °C accroîtront le rendement d'épuration de la solution aqueuse contient le PCP à une concentration de 10 ppm.

La cinétique de la dégradation a été modélisée par l'équation (VII-2), par laquelle la constante de vitesse a été évaluée.

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs calculées pour les trois échantillons (NR-400, NR-500, NR-600).

Tableau .VII.6 : Détermination des constantes de vitesse de réaction de la dégradation de PCP.

Température de cristallisation de NR (°C)	Constante de vitesse K (min⁻¹)	Coefficient de corrélation (R²)
400	0,04	0,9936
500	0,03	0,9878
600	0,0537	0,984

A partir de ces résultats, nous avons remarqué que la grande valeur de constante de vitesse est adressée au NR-600, ce qui indique que la réaction se produit mieux en utilisant ce matériau synthétisé dans ces conditions opératoires.

Remarque :

- ❖ Le choix de NR-600 semble judicieux pour effectuer les expériences dans la suite de travail, à cause de sa grande utilité pour la dégradation.

VII .8.2.La photodécomposition à la présence des deux phases : anatase et de rutile :

Comme nous avons signalé dans la partie bibliographique, le dioxyde de titane existe à l'état naturel sous trois formes distinctes, anatase, rutile, et brookite.

On le trouve commercialement sous la forme rutile ou d' anatase, ou bien sous la forme de mélange de ces deux structures. En effet la forme commerciale la plus utilisée est le P 25 DEGUSSA, il s'agit d'un oxyde de complexe ou coexistent les phases rutile et anatase, généralement un mélange de (20% de rutile et 80% d'anatase). Le contact intime entre ces deux phases peut expliquer sa très grande activité photocatalytique .Ce semi-conducteur est un des photocatalyseurs les plus efficaces [Blaked et al ,1999], d'une surface spécifique de $55 \text{ m}^2 / \text{g}$ et de taille de cristaux de 21 nm. La poudre P25 DUGUSSA est une référence dans le domaine de la catalyse [Bégin-Colin et al ,2002] [2].

Pour cette raison, nous avons étudié l'effet de cette mixture afin d'évaluer le comportement de dégradation photocatalytique du pentachlorophénol à la présence des deux phases.

De coté [Katro et al ,1994] ont étudié l'effet de la dégradation de l'acide acétique, utilisant un matériau à base de TiO_2 constitue par les deux phases, autres comme [Yannik Chapuis 2000], un complexe de (70% d'anatase et de 30%de rutile) utilisé pour la photodégradation des COV.

Dans ce but, une série d'expériences a été réalisée, on mélange des NR-600 avec les NR -800 à des proportions égales à(5% ,10 % ,20 %, 25%).

Les résultats sont présentés sur la figure suivante :

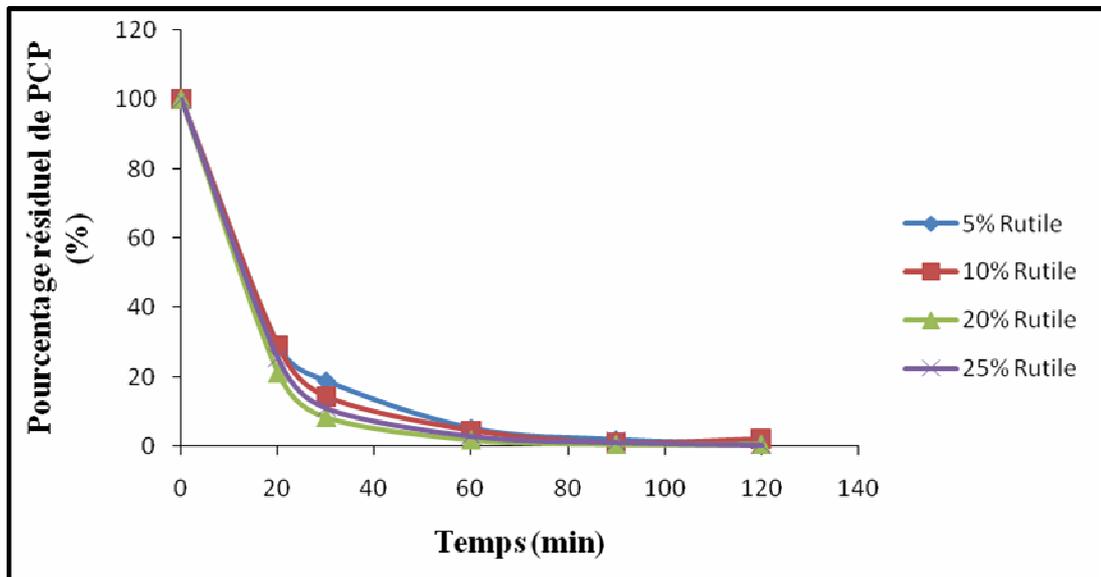


Figure.VII.21 : Dégradation de PCP en fonction du temps en présence de rutilite et l'anatase

Durant le premier temps de traitement, la décomposition est presque identique pour les quatre échantillons, mais après 30 min de déroulement du processus, une réduction significative et considérable apparaît pour le mélange de (20% de rutilite et 80 % d'anatase), ce qui peut expliquer en partie la meilleure allure obtenue dans ce cas.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par [Pichat-Coll. 1992] ou ils ont utilisé le TiO_2 avec le même pourcentage utilisé au cours de cette étude pour la dégradation de la Benzamide et l'acide par-hydroxybenzoïque, et [S. Azizi et al ,2008], pour la dégradation de 3-(4-isopropylphényl)-1,1 diméthylurée, avec le même mélange.

Tableau .VII .7 : Pourcentage de la décomposition de PCP à la présence de rutile

Temps (min)	0	20	30	60	90	120
Composition en rutile (%)	Pourcentage résiduel (%)					
5	100	29,09	18,741	5,068	1,81	0,5068
10	100	28,83	14,21	4,422	0,9	2,03
20	100	21,1	8,295	1,8163	0,5233	0,5233
25	100	25,3	11,04	2,98	1,162	0,422

VII .8.3.L`effet de l`intensité du flux lumineux :

Afin de mettre en évidence l`applicabilité de la photocatalyse sous irradiation visible et de comparer son activité par rapport à une illumination UV, nous avons utilisé une source de lumière des lampes visibles de puissance de 8W «F8Tr/CW» de marque «HITACHI-Cool-White».

Un échantillon dans les mêmes conditions précédentes est exposé à une irradiation visible pendant 120 min, les résultats de l'expérience illustrés sur la figure suivante :

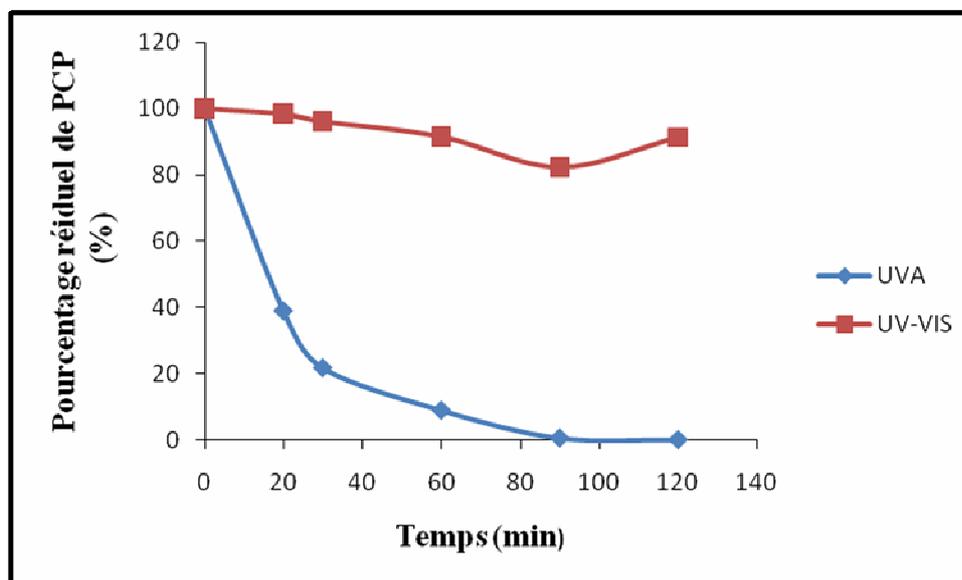


Figure.VII .22 : Effet de l'intensité de lumière sur la dégradation de PCP .

Comparant ce résultat avec les résultats obtenus sous irradiation UVA, on observe aucune décomposition significative de PCP ne s'est produite, ce qui démontre qu'aucune activité photochimique n'a lieu en utilisant de telle source lumineuse, par ailleurs avec l'expérience réalisée en présence de source UVA, on atteint un rendement d'élimination égal 99,82% par rapport à 8,7% sous irradiation visible.

L'obtention d'une moindre décomposition et la différence entre les taux d'épuration peut être expliqué, par l'intensité du rayonnement qui présente un facteur important, ce dernier exerce une influence sur le processus de photodécomposition.

En effet la vitesse d'une réaction photocatalytique est proportionnelle à l'intensité du flux, de plus le TiO₂ NANORODS nécessite de fonctionner surtout avec une forte intensité de lumière, cette réduction de rendement probablement due à la diminution des paires (électron /trous) et l'insuffisance des sites d'oxydo-réductions, car un bon déroulement de la réaction photocatalytique nécessite

l'absorption d'une radiation de longueur d'onde appropriée, une énergie des photons supérieure ou égale à celle de la bande interdite du photocatalyseur, qui permette aux électrons de passer de la BV vers la BC et créant ainsi une paire(é/trous) plus susceptible d'engendrer ces réactions chimiques, et comme la lumière visible est moins énergétique et leur intensité est inférieure à celle de gap de semi-conducteur, le nombre de photons actifs décroît, ce qui limite le processus de dégradation catalytique.

Tableau .VII.8 : Pourcentage Résiduel de PCP en fonction de l'intensité lumineuse.

Temps (min)	0	20	30	60	90	120
Source d'irradiation	Pourcentage résiduel (%)					
UVA	100	39,01	21,82	9,028	0,673	0,178
UV -VIS	100	98,35	96,05	91,5	89,26	91,3

VII.8.4.Effet de pH de la solution :

Le pH de solution est un des principaux paramètres gouvernant le partage des molécules organiques entre la phase solide et la phase aqueuse, [Karichoff et al 1979].

Ce paramètre est susceptible d'avoir un effet non seulement sur de soluté ou il entraîne une modification des équilibres chimiques entre la forme ionisée et neutre, en fonction de la constante d'acidité (K_a) de la molécule considérée, mais aussi sur le semi-conducteur, qui peut modifier sa structure et ses propriétés [11].

L'occurrence des espèces protonées et déprotonées dépend de la relation entre le pH de la solution et la constante de dissociation du PCP :

Les espèces protonées sont dominants si le, $\text{pH} \ll \text{p}K_a$, tandis que à $\text{pH} \gg \text{p}K_a$, se sont les espèces déprotonées qui sont fortement présent [9].

Dans ce stade, nous avons étudié l'effet de pH sur la dégradation du pentachlorophénol, en utilisant le TiO_2 NANORODS.

Avant, il faut signaler que le pH pour le quel la charge de surface de l'oxyde de titane est nulle s'appelle point de charge zéro (pH_{pzc}), il est environ de 6,29 pour le TiO_2 [Xie, Ouan et al, 2006], au dessous et dessus de cette valeur la surface de l'oxyde est chargée selon le mécanisme suivant :



Notant que la valeur de $\text{p}K_a$ du pentachlorophénol est 4,75 et que la solubilité de cette substance chimique est d'autant plus forte avec l'augmentation des valeurs du pH [8].

La mise en solution dans l'eau du PCP se traduit par l'équilibre chimique suivant :



La dégradation de la solution de PCP à 10 ppm est étudiée dans l'intervalle de pH : 3, 6 et 8.

Pour ce faire, nous avons utilisé des solutions tampons qui ont pour rôle de maintenir le pH constant durant le traitement.

La figure ci-dessous montre les cinétiques de photodégradation en fonction du pH.

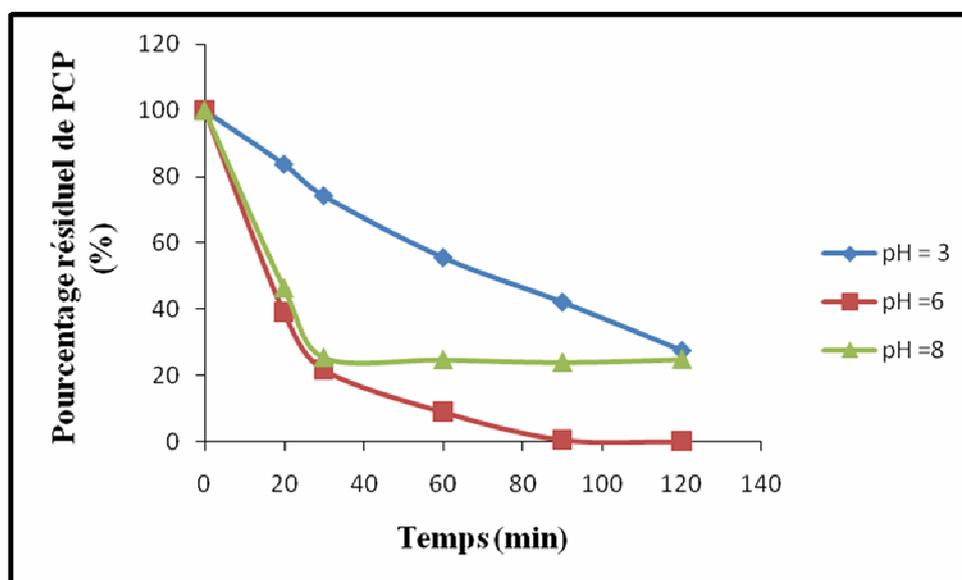


Figure .VII.23 : Effet du pH sur la dégradation de PCP.

Les courbes sont intéressantes car elles montrent que la meilleure dégradation est adressée à pH 6. L'équilibre est rapidement atteint, ceci s'explique par le fait que le PCP s'adsorbe plus facilement à la surface de catalyseur en milieu proche de sa solubilité avec une valeur de rendement égale à 99,82 %, ce qui n'est pas le cas pour les valeurs de pH égales à 3 et 8, nous avons obtenus des rendements d'élimination égaux à 72,53 % et 74,95 % respectivement, à pH égal à 3 et 8.

(Hyum-Seok Son et al ,200) affirment que le TiO₂ à des valeurs de pH aux alentours de son point de charge nulle (6,2-6,4) 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.), conduiront ainsi une réduction du substrat [5].

Par ailleurs la réduction des rendements à pH acide et basique peut être expliqué par l'effet de la mobilité des molécules de PCP vers les sites actifs de TiO₂ qui dépend de la charge de sa surface.

La surface du catalyseur sera chargée positivement ou négativement respectivement à pH acide ou basique, en fonction de la charge de la matière polluante et du pH de l'interface d'ou la fixation sur les sites sera bien ou non favorisée.

En milieu basique, on observe une réduction plus ou moins importante, ceci est due à la diminution de l'incorporation de PCP à l'intérieure des pores de TiO₂, sous l'influence de l'effet de répulsion entre la surface chargée négativement de photocatalyseur et les charges négatives de la molécule cible, les mêmes résultats ont été obtenus par (Zhanqui-Gao et al, 2007) [23]. Par contre une amélioration de l'efficacité dans ce milieu par rapport au milieu acide, ceci peut alors être du à une augmentation du nombre de radicaux hydroxyles générés, selon l'équation suivante :



En milieu basique une quantité des OH⁻, est produite, ce qui favorise une combinaison avec les trous h⁺ de la BV, cette relation engendre les radicaux hydroxyles, susceptibles de dégrader le contaminant organique.

Plusieurs études réalisées par [Worthing et Walker 1983] et [B .Fabre et al ,1990] montrent que la solubilité de PCP dans l'eau augmente avec une valeur de pH supérieure à la valeur de la constante d'acidité, ce qui facilite la diffusion, ce qui nous laisse pensé que la moindre réduction obtenue avec un milieu acide du à cette raison.

D'autre part à pH 3 ,on a remarqué un déplacement de la bande d'absorbance maximale de PCP d'une valeur de 219 nm vers 213nm, la seule explication tirée de la littérature [Agustín Sumartono et al] ,que ce déplacement est du à l'effet de substitution ou l'effet de dissociation de la structure de la molécule de PCP , car à un pH acide une forte teneur des radicaux H^{*} formée dans la solution qui sont probablement remplacés les atomes de chlores ce qui modifier la structure de composé , comme montre cette figure.

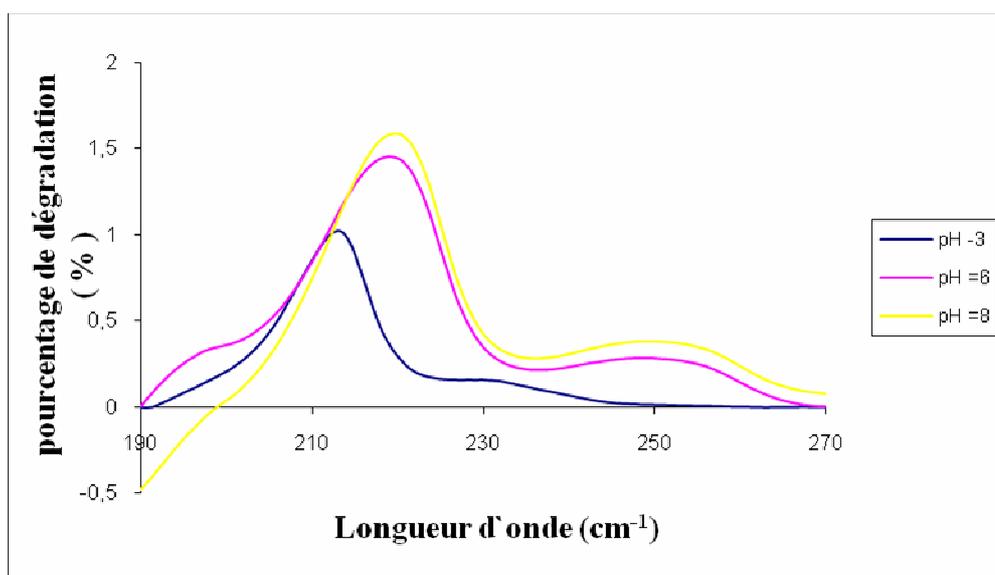
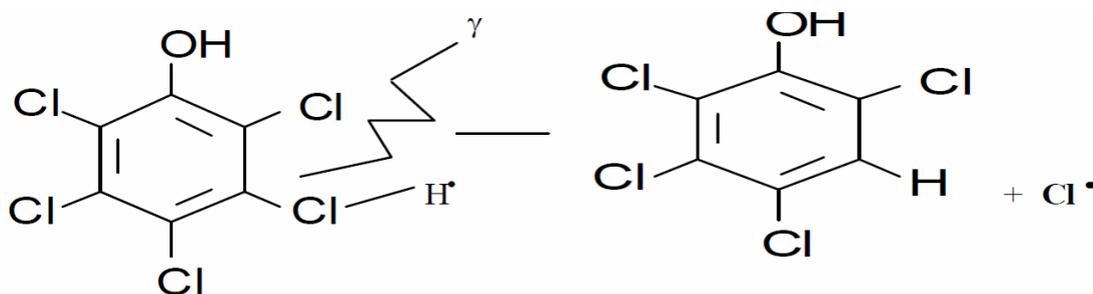


Figure .VII.24 : Déplacement de position du pic à pH acide.

Tableau .VII.9 : Pourcentage résiduel de PCP en fonction du pH.

Temps (min)	0	20	30	60	90	120
	Pourcentage résiduel (%)					
pH						
3	100	83,66	74,15	55,52	42,07	27,47
6	100	39,01	21,82	9,028	0,673	0,178
8	100	46,5	25,65	24,97	24,13	25,05

VII .5.Évaluation de l'efficacité photocatalytique de TiO₂

NANORODS :

Afin d'évaluer l'efficacité photocatalytique de TiO₂ NANORODS sur la décomposition des polluants organiques, nous avons voulu tester son pouvoir de dégradation sur un large éventail de matières polluantes hors que le Pentachlorophénol.

Nous avons donc choisi une autre sorte de substrats, le choix est porté sur les colorants, le méthyle orange(MO) et le Cristal violet(CV).

VII .8.5.1Aperçus sur les deux substrats :

C'est donc ces expériences ont été réalisé, en utilisant le MO est une molécule de 4-diméthylaminobenzène-4-sulfonâtes,

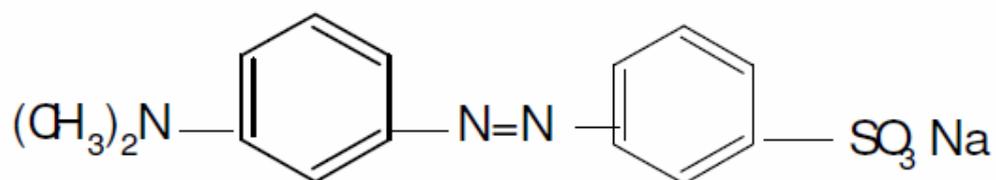


Figure .VII.25 : Structure chimique de MO [10].

Le spectre d'absorption UV-VIS de MO dissout dans l'eau à une concentration de 10 ppm est présenté sur la figure suivante :

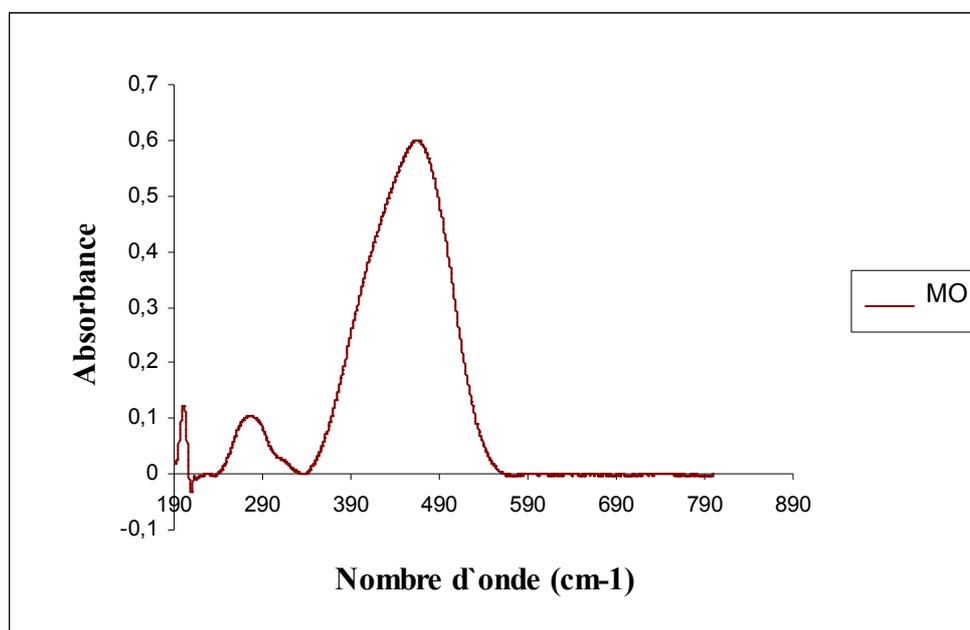


Figure .VII .26: Spectre UV-VIS de MO.

Ce spectre est caractérisé par la présence de trois pics de position respectivement à 202,284 et 467 nm.

Le dosage de MO est effectué à 467 nm la longueur d'onde qui correspond à une absorbance maximale de ce composé par spectroscopie UV-VIS, une bande attribuée à la forme hydratée (OM/H₂O) [7].

Le second colorant traité est le Cristal violet une substance appelée aussi le Méthyle 10B, contient 6 groupements de méthyles,

de formule brute $C_{25}H_{30}N_3^+Cl^-$, sa structure chimique est la suivante : [24]

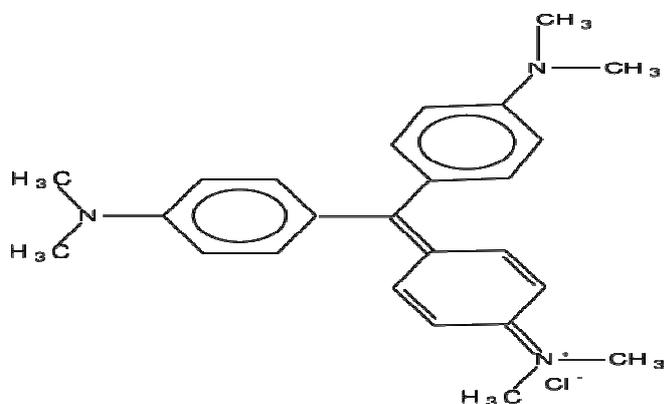


Figure .VII.27 : Structure chimique de CV.

Le spectre d'absorption UV-VIS de CV dissout dans l'eau à une concentration de 10 ppm est présenté sur la figure ci- dessous :

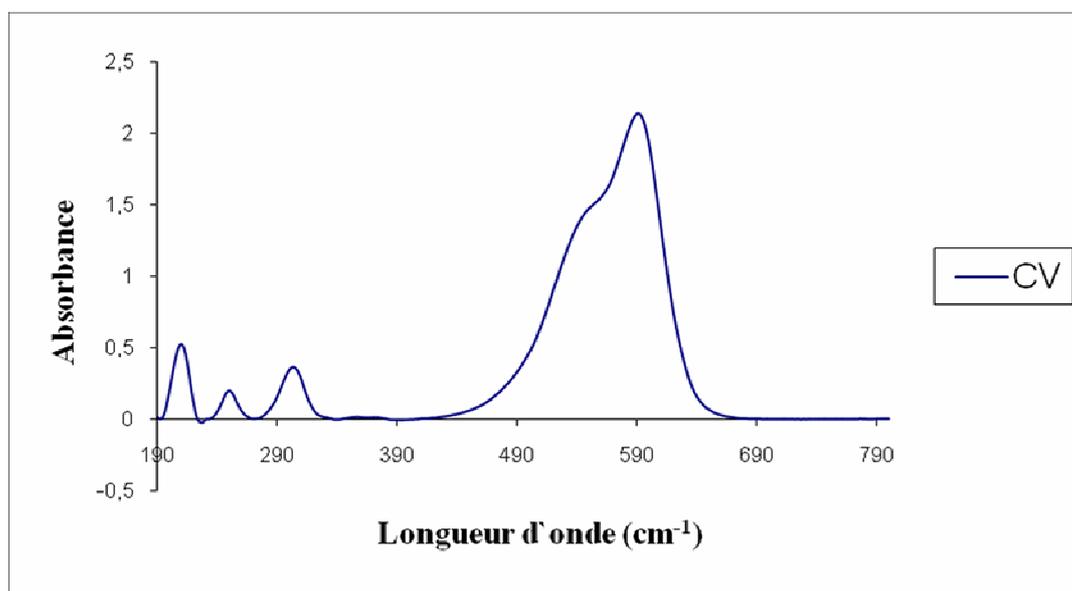


Figure .VII .28 : Spectre UV-VIS de CV.

Quatre bandes principales caractérisent le spectre UV-VIS de cristal violet ont des positions à des longueurs d'ondes suivantes :

- 208- 249 nm : des bandes correspondant à une transition $\Pi \rightarrow \Pi^*$ de cycle aromatique.
- 303 nm : cette bande due à une transition $n \rightarrow \Pi^*$.
- Une bande dans la région visible localisée à 591 nm due à une transition $\Pi \rightarrow \Pi^*$.

Le dosage de ce composé est réalisé à 591 nm.

VII.8.5.2.dégradation de MO et CV sous irradiation UVA à l'absence de TiO_2 :

Les expériences de dégradation des colorants (MO et CV) sont élaborées dans les mêmes conditions de dégradation de PCP.

La figure. VII.29 illustre le pourcentage résiduel des substrats en fonction du temps :

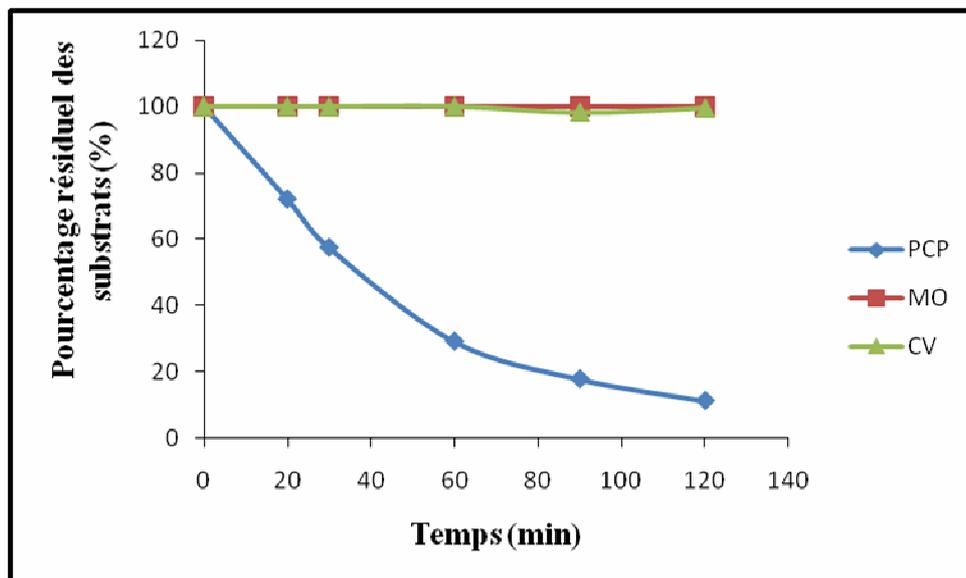


Figure .VII.29 : Pourcentage résiduel des polluants en absence du catalyseur.

D'après cette figure, on remarque qu'aucune décomposition de MO et CV a été réalisée, au cours du traitement sous irradiation UVA en absence de TiO₂ NANORODS, ce qui vérifie avec les pourcentages d'élimination qui correspondent à 0 et 0,45 % respectivement pour le Méthyle orange et le Cristal violet, aucune dégradation significative ne se produit en absence des particules de dioxyde de titane, indiquant que les réactions de photocatalyse sont prépondérantes dans le système. Contrairement au PCP qui a été dégradé avec un rendement de 89 %.

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que les composés chlorophénols en général se décomposent par une simple exposition à la lumière et que la présence du catalyseur améliore justement et accélère le déroulement du processus de photodégradation de ces derniers, par ailleurs les polluants non bio-dégradables tels que les colorants, leur destruction nécessite un régime purement photocatalytique, c'est-à-dire, elle nécessite la présence de la lumière et du catalyseur.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par [N.Guettai et al, 2005] et [-S.Priya et al] [18] respectivement pour la dégradation de MO et CV.

Tableau .VII.10 : Pourcentage de résiduel en fonction de temps pour les différents composés :

Temps (min)	0	20	30	60	90	120
	Composés					
	Pourcentage résiduel (%)					
PCP	100	72.06	57.47	29.15	17.82	11.22
MO	100	100	100	100	100	100
CV	100	100	99.96	100	98.37	99.55

VII.8.5.3. Pouvoir catalytique de TiO₂ NANORODS sur la dégradation des colorants :

L'étude de ce paramètre s'inscrit dans le contexte d'évaluer l'aptitude de TiO₂ NANORODS sur la dégradation des colorants .

La figure présentée ci –dessous résume les résultats obtenus :

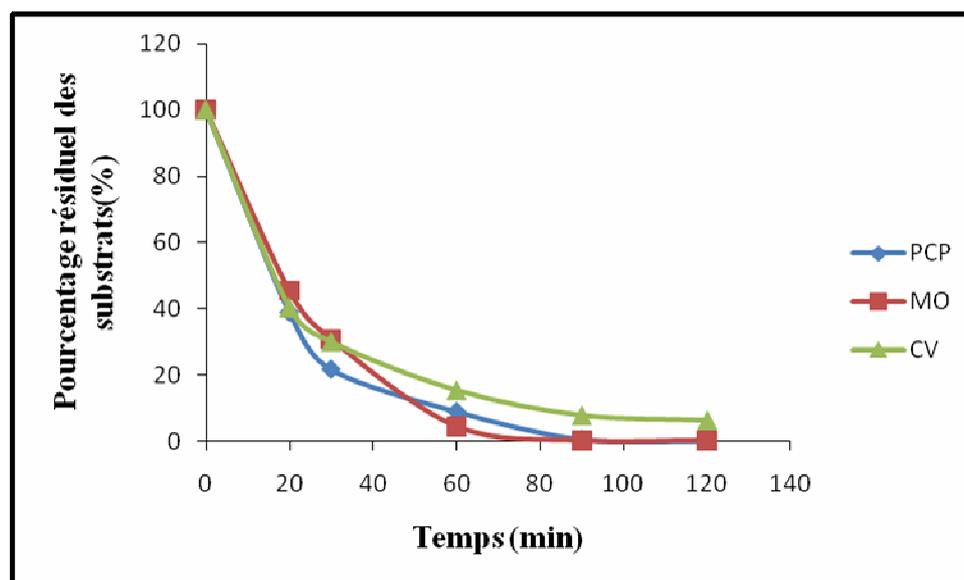


Figure .VII.30 : Évaluation de la dégradation des substrats en présence du catalyseur.

Cette figure semble très intéressante , car elle montre le pouvoir photocatalytique de TiO₂ NANORODS sur la dégradation de différents types de matières polluantes .

A partir de ces courbes on observe que la décomposition de ces substances augmente avec le temps d'irradiation en présence du catalyseur ce qui n'est pas le cas en absence de ce dernier ce qui confirme l'aptitude photocatalytique de TiO₂ NANORODS.

Une décoloration totale est obtenue au bout de 60 min du temps d'irradiation pour les deux colorants , avec une réduction de la concentration résiduelle de ces composés dans la solution aqueuse , ce qui vérifie par la diminution de l'absorbance du pic pour chacun de ces échantillons , ceci est probablement expliqué par

l'accessibilité des particules de molécules cibles à travers les sites actifs du catalyseurs, d'où nous avons obtenus des rendements d'élimination correspond à 99,68 et 93,5 % respectivement pour le MO et CV.

Tableau .VII .11 : Pourcentage de résiduel en fonction de temps pour les différents composés :

Temps (min)	0	20	30	60	90	120
Composés	Pourcentage résiduel (%)					
PCP	100	39,01	21,82	9,028	0,673	0,178
MO	100	45,46	30,86	4,49	0,21	0,32
CV	100	40,48	30,15	15,57	8,01	6,5

VII.8.6.Utilisation des matériaux nanocomposites pour la dégradation de PCP :

VII.8.6.1.Objectif de l'expérience :

L'objectif de la présente note est s'inscrit dans le cadre d'élaborer des composés binaires de qualité de type d'un nanomatériau composite afin d'utiliser ce dernier pour la dégradation du pentachlorophénol.

Nous avons mis en évidence alors la possibilité de synthétiser par voie Sol –Gel des NA NORODS dans le système binaire Silice-Titane.

Pour élaborer des gels mixtes des deux oxydes TiO_2 et SiO_2 , nous avons utilisé de TEOS comme un précurseur pour la Silice et de TTB pour le Titane.

Les diverses compositions chimiques préparées au cours de cette expérience sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau .VII .12 : Compositions étudiées.

Échantillons	Volume de TTB (ml)	Volume de TEOS (ml)
NR-1	0,3	0,1
NR-2	0,4	0,2
NR-3	0,4	0,3
NR-4	0,4	0,4
NR-5	0,4	0,5

La préparation des gels est en pratique élaborée selon le protocole expérimental présenté sur la figure VII.31.

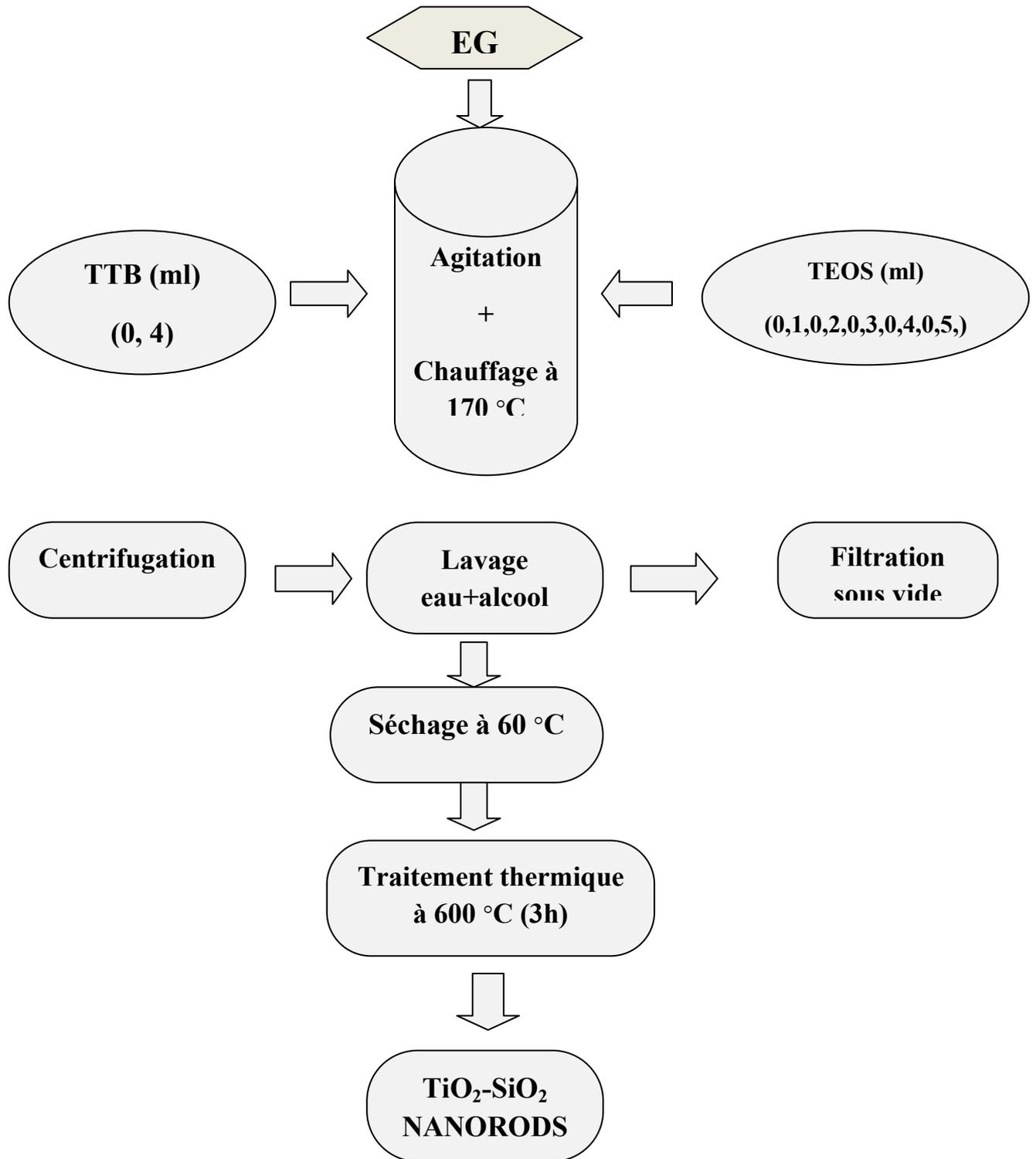


Figure .VII. 31 : fabrication d'un semi-conducteur nanocomposite à base d'oxyde de titane et d'oxyde de silicium par voie Sol-Gel.

- Aperçu microscopique du gel obtenu après synthèse par voie Sol-Gel :

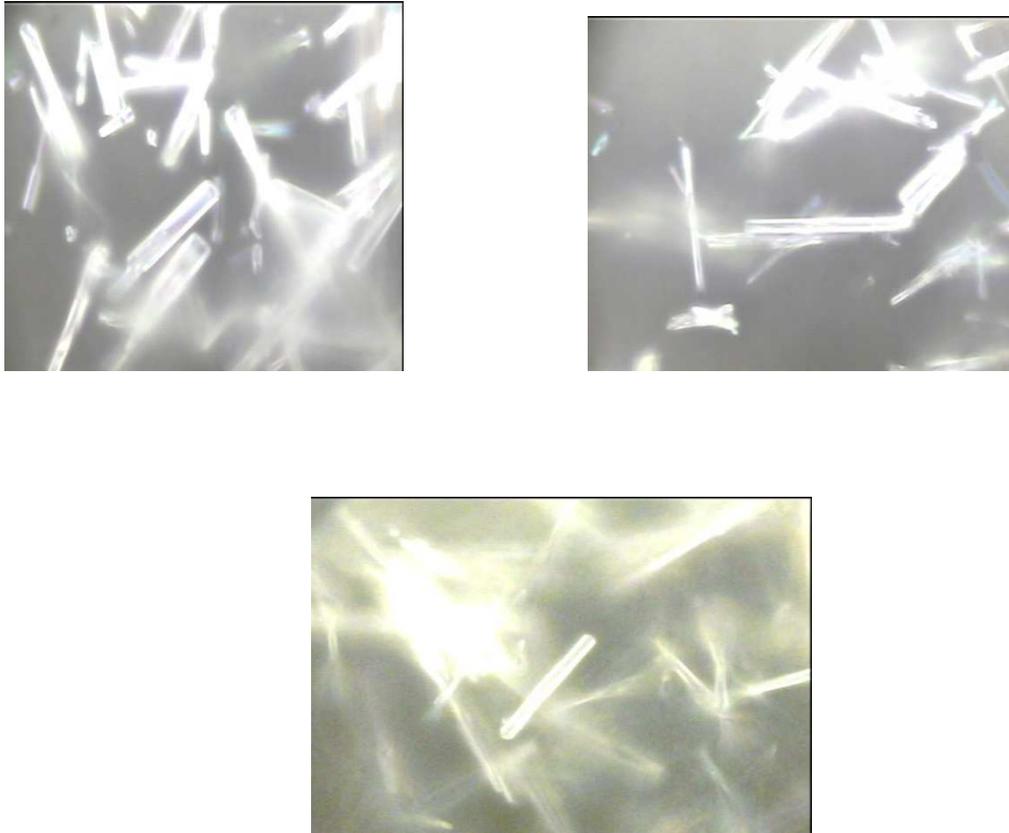


Figure .VII.32 : Images de NR $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ par microscope optique.

Ces images illustrent que le gel fabriqué à partir de système binaire des deux oxydes par voie So-Gel à basse Température se trouve sous la forme de NANORODS.

VII.8.6.2.Caractérisation du matériau :

Les spectroscopies Raman et Infrarouge à Transformée de Fourier ont été utilisé pour la caractérisation du matériau.

VII.6.3.Caractérisation de gel à l'état brut :

a).par spectroscopie Raman :

La figure VII.33 présente les spectres Raman des échantillons issus directement après synthèse par voie Sol-Gel.

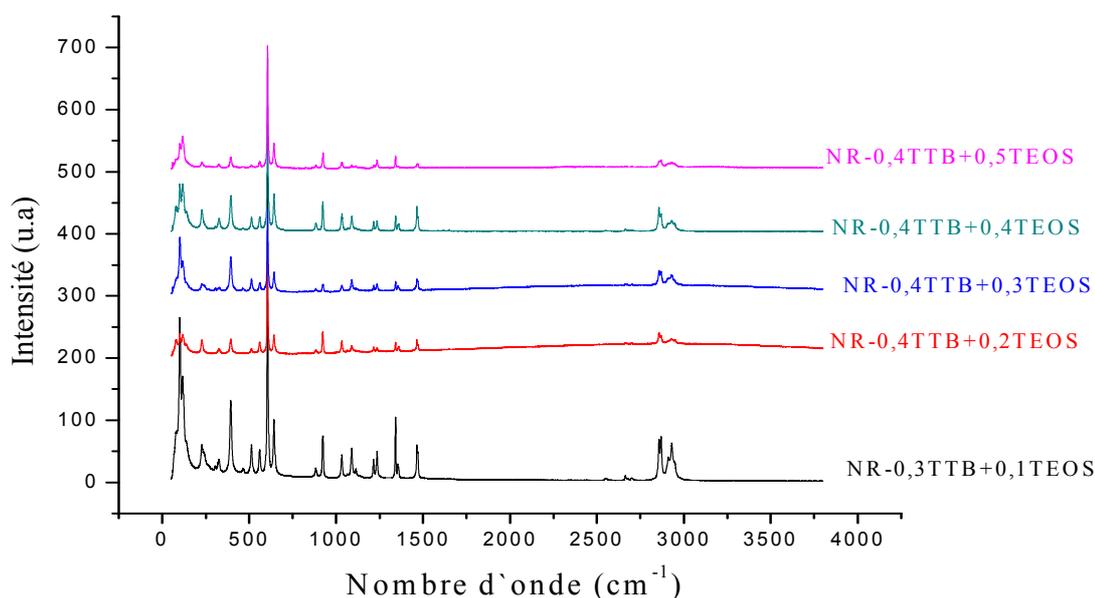


Figure .VII.33 : Les spectres Raman du gel brut

Ce résultat détecté par spectroscopie Raman, montre l'état amorphe du gel formé pour tous les échantillons, ce qui est illustré par le spectre obtenu, ce domaine spectral est dominé par la présence des bandes aux alentours de 606 et 644 cm^{-1} , correspondent à une vibration du groupement Ti-O, d'autres bandes sont détectées à des nombres d'ondes au voisinage de 1332 et 1090 cm^{-1} qui caractérisent le complexe glycolate de titane provient de la vibration de liaison Ti-O-C. Par ailleurs un pic détecté aux alentours 900-970 cm^{-1} , une bande caractéristique au groupement SiO_2 (Si-O-Si) [12].

b).Caractérisation par FTIR :

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier a été utilisée pour déterminer la relation morphologique entre TiO_2 - SiO_2 .

La figure .VII. 34 montres les spectres des produits bruts obtenus par la mesure FTIR appliquée à des poudres de système composite TiO_2 - SiO_2 .

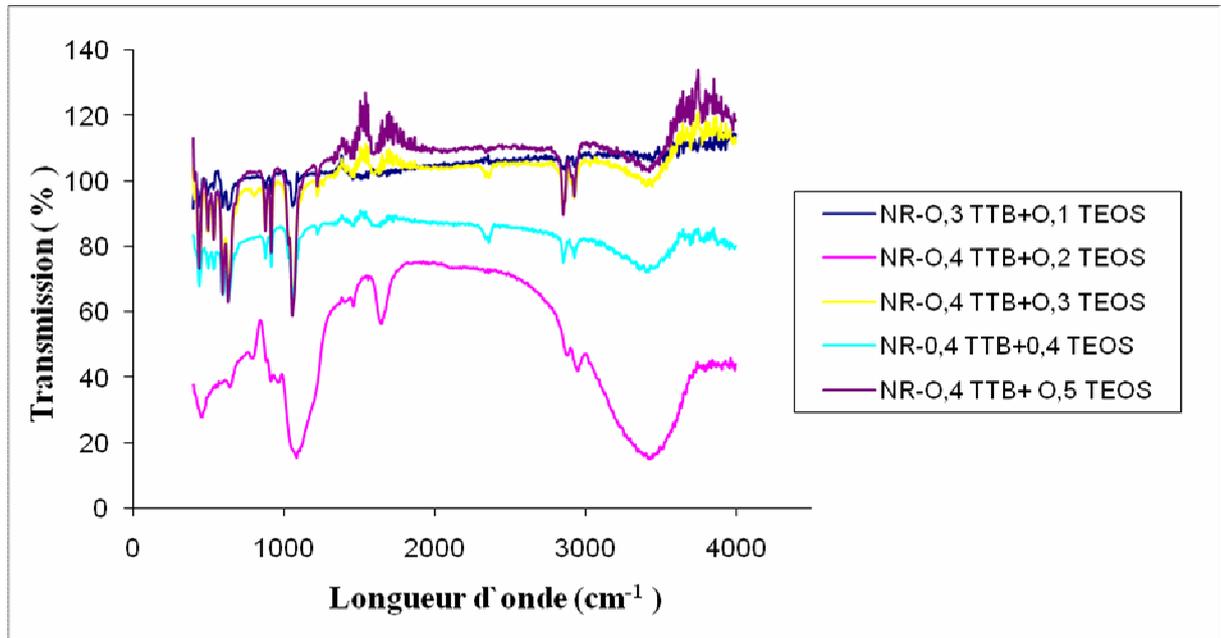


Figure .VII .34 : Les spectres FTIR des échantillons de différentes compositions du matériau brut.

Ces spectres révèlent plusieurs propriétés spectrales remarquables :

*Une bande au voisinage de 633cm^{-1} caractéristique du complexe de glycolate de titane provienne d'une vibration du groupement Ti-O.

*Un pic apparaît aux alentours de $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ attribuable au groupement Si-O-Si et Si-O-Ti [14.20].

VII.6.4.Caractéristiques des NANORODS TiO_2 - SiO_2 après traitement thermique :

Après la synthèse, les gels subissent à un traitement thermique par chauffage à une température de 600 °C durant 3heures du temps.

Les images présentées sur la figure VII.35 confirment la forme NANORODS du matériau composite après cristallisation.

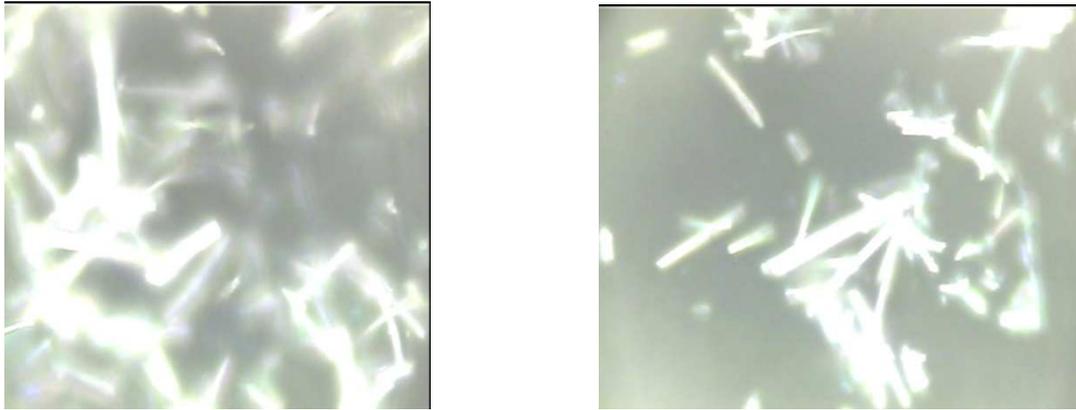


Figure .VII .35: TiO₂ -SiO₂ NANORODS

Les spectres Raman après cristallisation figurés ci -dessous :

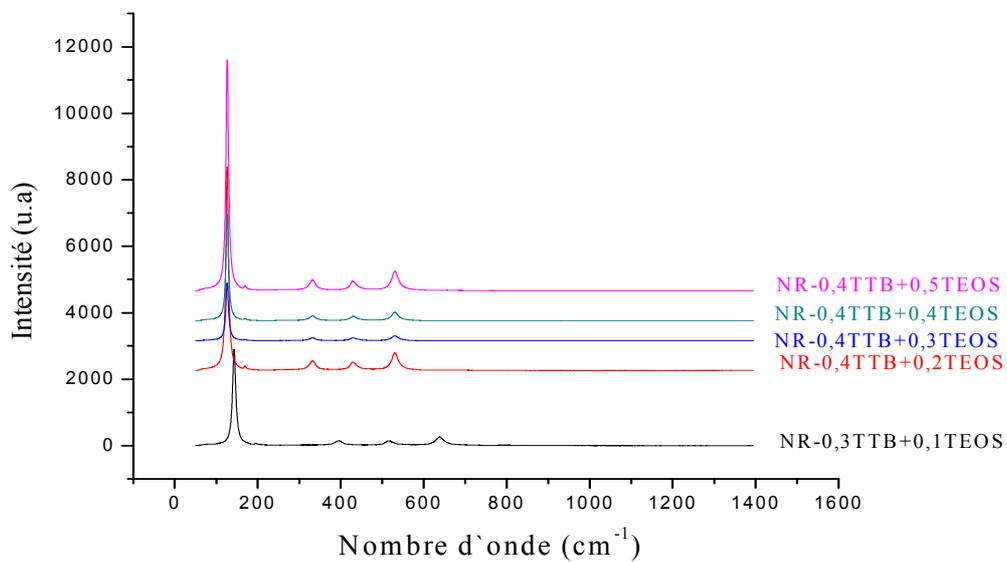


Figure .VII.35 : Spectre Raman de TiO₂-SiO₂ NANORODS pour les différentes compositions étudiées.

(a) : NR-1, (b) : NR-2 ,(c) : NR-3, (d) : NR-4, (e) : NR-5.

D'après ces courbes, on observe un changement du spectre de diffusion Raman des composés binaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ obtenus avant et après traitement thermique, par comparaison de ces spectres, on conclut que des nouvelles bandes caractéristiques apparaissent dont la principale est située aux alentours de 144 cm^{-1} , une bande décrit la forme de TiO_2 anatase, avec une disparition des bandes du complexe de glycolate de titane, ce qui indique l'expulsion complète de l'éthylène glycol pendant le traitement thermique.

En définitive, le matériau composite se trouve sous une phase cristalline d'anatase. Le même est obtenu par (Yu et al, 2006) [6].

La figure .VII .37 présente les spectres FTIR des échantillons de différentes compositions traitées à 600°C .

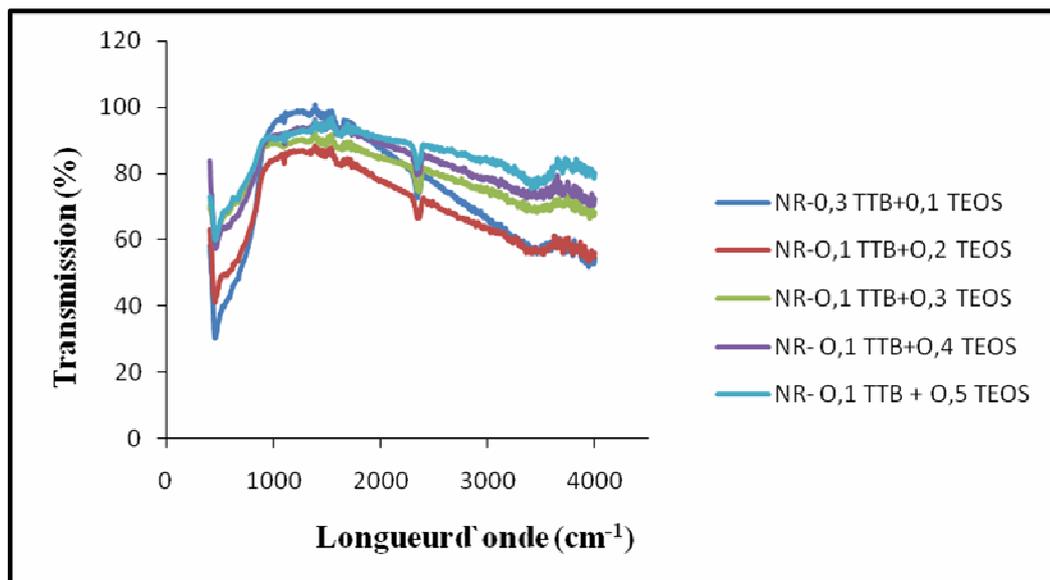


Figure.VII .37 : Les spectres FTIR de compositions étudiées.

La spectroscopie à Transformée de Fourier affirme la phase anatase du matériau préparé dans ces conditions, par la présence de la bande caractéristique à cette forme aux alentours de 450 cm^{-1} . [7]

Autre bande située au voisinage de 2340 cm^{-1} , attribuée à l'absorption de CO_2

VII.8.7.Processus photocatalytique :

Notre démarche pour réaliser un matériau nanocomposite à base de TiO_2 et SiO_2 s'appuie d'évaluer le pouvoir catalytique de ce dernier sur la photodécomposition du Pentachlorophénol.

Dans ce stade nous nous sommes intéressés à des mélanges binaires d'oxydes, une série d'expériences a été effectuée dans les conditions décrites précédemment.

VIII.8.7.1.Résultats et discussion :

Ce type de produit peut prétendre à des applications dans divers domaines, nous avons choisi de travailler sur un système Silice-Titane pour la dégradation de PCP, les résultats de la réduction de la matière cible sont donnés sur la figure .VII.38.

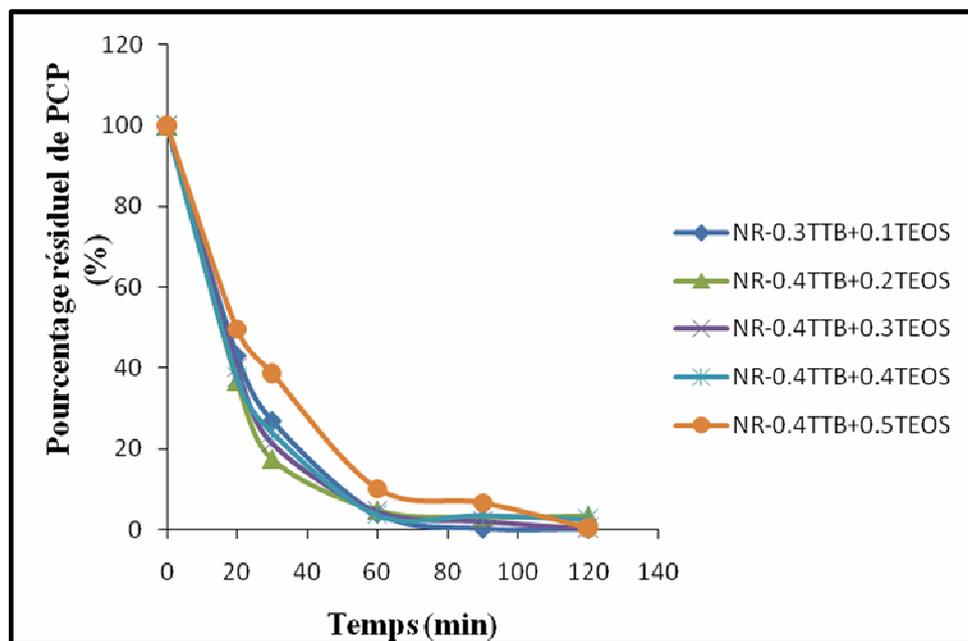


Figure .VII.38 : Évaluation du pouvoir catalytique de NR- TiO_2 - SiO_2 sur la dégradation de PCP

Le protocole de synthèse décrit précédemment , nous a permis de réaliser des gels de bonne qualité , ce qui vérifie par les résultats figurés sur le graphique ci-dessus ,on constate que pour les différentes compositions étudiées ,une dégradation significative de PCP a été détectée .

Les résultats expérimentaux montrent que l'activité photocatalytique est optimum avec une composition de 0,3TTB+0,1TEOS et 0,4TTB+0,3 TEOS (NR-1, NR-3) avec une destruction de 100et 99,72% respectivement du substrat.

La diminution de la réduction du Pentachlorophénol avec l'augmentation de la masse de TEOS est probablement due à la présence du gel de Silice limitant l'accessibilité de la surface du catalyseur aux particules de la molécule polluante [Franco Garcia ,1996] [4], donc l'incorporation d'une masse importante de TiO_2 dans une faible masse de gel de silice résout le problème et favorise une bonne décomposition du Pentachlorophénol.

Tableau .VII. 13 : Pourcentage de résiduel de PCP en fonction de la composition chimique.

Temps (min)	0	20	30	60	90	120
	Compositions chimiques					
Pourcentage résiduel (%)						
NR- 0,3TTB+0,1TEOS	100	43	26,9	3,824	0,077	0
NR- 0,4TTB+0,2TEOS	100	36,65	17,41	4,74	3,12	3,44
NR- 0,4TTB+0,3TEOS	100	40	21,46	4,58	2,149	0,286
NR- 0,4TTB+0,4TEOS	100	37,63	24,1	3,675	3,666	2,51
NR- 0,4TTB+0,5TEOS	100	49,61	38,65	10,13	6,6	0,3773

References bibliographiques:

- [1] A.Sclafani, J.M.Herrmann .Comparison of photoelectronic and photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titanium Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *J.Phys-Chem*,1996,100,13655-13661.
- [2] Bégin-Colins, Le Gaerd., Villiéras. F., Devaux X., Girot T., Simonnol M.O. « From high energy ball-milling to surface properties of TiO₂ powders » ,*J.Metastable and Nanocryst.Mat .*,Vol 12,2002,P27-26.
- [3] Catherine Pighini .Synthèse des nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille de cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface. 2006.
- [4] Franco Garcia Olguin Maria Laura. Preparation of catalyst samples by a sol-gel route containing titanium dioxide: application to photo-oxidation reaction in solution», 1996Vol: 3, P: 152.
- [5] Hyun-Seok Son, So-Jin Lee, Il-Hyoung Cho and Kyung-Duk Zoh . Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO₂ photocatalysis .Vol: 57, 2004, pp: 309-317.
- [6] Jianguo Yu^{*}, Li Zhao, Bei Cheng .Facile preparation of nanodispersed SiO₂/TiO₂ composite microspheres with high surface area. *Materials chemistry and physics*, 2006, Vol: 96, PP: 311-316.
- [7] Kakkar,A.K;Yitzchaik,S;Roscoe,S.B. ;Marks,T.J.;Lin,W.P.;Wong,G.K.*ThinSolid Films* 1994,242,142.
- [8] Kurl Schellenberg,+ Christlan Leuenberger, and Rend P. Schwarzenbach . Sorption of Chlorinated Phenols by Natural Sediments and Aquifer Materials. *Environ. Sci. Technol.* 1884, 18, 652-657 (20).
- [9] Michael G. Stapleton,It Donald L. Sparks, + and Steven K. Dentel*. Sorption of Pentachlorophenol to HDTMA-Clay as a Function of Ionic Strength and pH. *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 2330-2335

- [10] M.N.Rashed, and A.A.EL-Amin. Photocatalytic deradation of methyl orange in aqueous TiO_2 under different solar irradiation sources , Vol(2 (3)) pp=073-081.
- [11] N. Daneshvar^{a,*}, S.Aber^{b,1}, M.S.Swyed Dorraji^{c,2}, A R.Khataee^{c,2}, M.H.Rasoulifard^{c,2}. Photocatalytic degradation of the insecticides diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C lighth . Separation and purification technology, Vol ; 58, 2007, 91-98.
- [12] Paul Mc Millan . ARaman spectroscopic Study of glasses in the System CaO-MgO-SiO₂ .1984 , Vol : 69, PP 645-659.
- [13] P. Noel and G. Roeges .A guide to the complete Interpretation of Infrared Spectra of organic Structures. John Wiely, New York, 1994.
- [14] Peng Xu .Haitao .Wang, Rui lv, Qianggvo.Du ,Wei Zhong Yuliang. Yang. Synthesis of TiO_2 -SiO₂ /Polymer Core-shell Microspheres with a Microphase-Inversion Method, 2006.
- [15] Raphael Huchon .Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (MEDIAS). Application a la conception d`un photoréacteur pilote. 2006
- [16] R.J.Gonzales, R.Zallen, H.Berger, Phys.REV.B55(11), 1997, 7014.
- [17] S.Balgi, Y.Djaoued* and J.Robichaud. Phonon confinement studies in nanocrystalline anatase – TiO_2 thin films by micro Raman spectroscopy. Vol: 36, 2006, PP: 1416-1422.
- [18] S.Priya, J.Robichaud, S.Balaji, Y.Djaoued. Transformation of microporous titanium glycolate nanorods into mesoporous anatase titania nanorods by hot water treatment , juin 2009.
- [19] S.P.S.Porto, P.A.Fleury, and T.C.Damen , «Raman spectra of TiO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , FeF_2 and MnF_2 ,» Physical Review 154(2) 522, 1997.
- [20] S.P.Mukherjee, J.Non-Cryst.Solids 42, 477 (1980).

- [21] Xuchuan Jiang, a Yuliang Wang, a Thurston Herricks^b and Younan Xia^{*a}. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires, Vol 14, pp 695-703, 2004.
- [22] Y.Djaoued, S.Badilescu, P.V.Ashrit, D.Bersani, P.P.Lottic, R.J.Buruning, J. Sol-Gel Sci.Technol.24 (2002) 247-254.
- [23] Zhanqi Gao^a, Shaogui Yang^a, Cheng Sun^a and Jun Hong^a. Microwave assisted photocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous TiO₂ nanotubes suspension. Separation and purification technology. 2007, Vol ;58 , issue : 1,Pages 24-31 .
- [24] [http://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9thyl_violet].

Conclusion générale et perspectives :

Cette étude avait pour objectif la synthèse et la caractérisation d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane, dans le but de l'utiliser pour dégrader des polluants organiques susceptibles d'être présents dans les ressources d'eaux.

Cette étude nous a permis de tirer quelques conclusions :

- ✚ La synthèse de TiO_2 par le procédé Sol-Gel est très intéressante, puisqu'il favorise la formation de TiO_2 NANORODS à une température ambiante.
- ✚ La synthèse des poudres de TiO_2 à partir de précurseur TTB conduit à des NANORODS de structure anatase après traitement thermique à des températures égales à 400-500-600 °C, et de la forme NANORODS rutil à une température égale à 800 °C.
- ✚ La spectroscopie Raman est principalement utilisée en reconnaissance de phase. Néanmoins, il est possible de l'utiliser afin de calculer la taille des NANORODS.
- ✚ Les différents groupements chimiques qui caractérisent la présence des bandes correspondantes à la forme anatase et rutil et autres fonctions chimiques ont été détectées par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.
- ✚ L'application de cette méthode nécessite une source de lumière pour activer le photocatalyseur, offre une bonne perspective pour donner à court terme une impulsion supplémentaire à la diminution de la pollution.
- ✚ La température de cristallisation favorable à une meilleure réduction du pentachlorophénol est de 600 C° avec un rendement d'élimination de 99,82%.

- ✚ Cette étude menée sur l'activité photocatalytique du TiO_2 nous montre que la variété allotropique anatase est la plus performante.
- ✚ Un mélange de 20% de rutile avec 80% d'anatase s'avère suffisant pour obtenir une bonne conversion de PCP en solution.
- ✚ Le processus photocatalytique se produit mieux sous une source d'irradiation lumineuse UVA.
- ✚ pH égal à 6 s'avère le pH optimal pour une décomposition significative de la matière polluante.
- ✚ L'acidification du milieu réactionnel ralentit les cinétiques de disparition du substrat, tandis que son alcalinisation les améliore.
- ✚ Les substrats de sorte de colorants leur dégradation nécessite un régime purement photocatalytique.
- ✚ La photocatalyse est efficace comme méthode de dégradation des colorants, avec un système TiO_2 /UV.
- ✚ L'incorporation d'une masse importante de TiO_2 dans une faible masse de gel de Silice résout le problème et favorise une bonne décomposition du Pentachlorophénol.
- ✚ La photocatalyse est une réelle technologie de décomposition détruit les composés polluants au lieu de les transformés, la transformation génère généralement comme des sous produits CO_2 et de l'eau. La photocatalyse pourrait être une technique adéquate pour dégrader et minéraliser à température ambiante le pentachlorophénol, le Méthyle orange, et le Cristal violet.

Ce travail se voulait une source importante d'information concernant les techniques de synthèses et de caractérisations des nanomatériaux et l'utilisation de ces derniers, dans ce cas la mise en évidence des points complémentaires à cette étude reste une chose souhaitée.

Dans ce but, et pour une étude future nous mettrons les suggestions suivantes :

- ❖ Une étude d'identification des sous produits issus de la dégradation des polluants organiques est initiale.
- ❖ L'utilisation des autres voies de synthèse des NANORODS comme le traitement Hydrothermal afin de comparer cette dernière avec le procédé Sol-Gel.
- ❖ Penser à utiliser des nouvelles techniques de caractérisations des matériaux telles que : la diffraction au rayon X (XRD), Microspectroscopie à balayage électronique (SEM)
- ❖ L'utilisation de TiO_2 NANORODS comme un agent épurant dans une autre sorte d'application hors que la photocatalyse.