

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BELABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par: ZIANE Belkacem

Spécialité : Chimie

Option : Chimie des matériaux

Intitulée

*Etude de la Dégradation photocatalytique des
colorants synthétiques par l'oxyde de zirconium
 ZrO_2*

Soutenue le : 21/06/2018

Devant le jury composé de :

Mr : MOUFFOK Bénali	Professeur	Président	UDL/SBA
Mr : BENGHALEM Abderrezak	Professeur	Examineur	UDL/SBA
Mr : BELLEBIA Sohbi	M.C.A	Examineur	UDL/SBA
Mr : BELARBI El-Hbib	Professeur	Examineur	Univ-Tiaret
Mr : KADARI Ahmed	M.C.A	Examineur	Univ-Tiaret
Mr : CHAIB Messaoud	Professeur	Promoteur	Univ-Tiaret

Année universitaire 2017/2018 universitaire 2017/2018

من اوراق :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BELABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par: ZIANE Belkacem

Spécialité : Chimie

Option : Chimie des matériaux

Intitulée

*Etude de la Dégradation photocatalytique des
colorants synthétiques par l'oxyde de zirconium
 ZrO_2*

Soutenue le : 21/06/2018

Devant le jury composé de :

Mr : MOUFFOK Bénali	Professeur	Président	UDL/SBA
Mr : BENGHALEM Abderrezak	Professeur	Examineur	UDL/SBA
Mr : BELLEBIA Sohbi	M.C.A	Examineur	UDL/SBA
Mr : BELARBI El-Hbib	Professeur	Examineur	Univ-Tiaret
Mr : KADARI Ahmed	M.C.A	Examineur	Univ-Tiaret
Mr : CHAIB Messaoud	Professeur	Promoteur	Univ-Tiaret

Année universitaire 2017/2018

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mon père

A ma chère mère que Dieu lui accorde

longue vie

A ma femme bien aimée

A mes cher fils Bara 'a et Meriem

A mes frères et Sœurs

A toute ma grande famille

A tous mes amis

Remerciements

*En préambule à ce mémoire nous remercions **ALLAH** qui nous aide et nous donne la patience et le courage durant ces longues années d'étude.*

*Je remercie particulièrement Mr. **CHAIB Messaoud** Professeur à l'Université **IBN KHALDOUN** à Tiaret qui a bien voulu diriger mon mémoire de doctorat et m'a constamment éclairé par ses connaissances. Je tiens à lui adresser toute ma gratitude, pour sa disponibilité et pour la confiance qu'il m'a témoignée en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de mon travail de recherche. J'ai pu apprécier pendant mon doctorat sa grande qualité scientifique, humaine et culturelle.*

*Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à **BELARBI El-Hbib** professeur à l'Université de Tiaret (laboratoire synthèse et catalyse), de m'avoir donné la possibilité de faire les analyses de **MEB-EDX**. Je le remercie également pour ses conseils et ses encouragements.*

*Je remercie Monsieur **HADIDI Abdelkader**, ingénieur de laboratoire à l'Université de Tiaret, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire graduation département de chimie, je ne saurais oublier toutes les personnes qui travaillant dans ce laboratoire.*

*Je tiens à remercier Mr. **MOUFFOK Benali** Professeur à l'Université **DJILALI LIABES** de Sidi Bel-Abbes d'avoir accepté de présider mon jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.*

***BENGHALEM Abderrezak**, professeur à l'Université de Sidi Bel-Abbes, **BELLEBIA Sohbi**, maître de conférences A à l'université de Sidi Bel-Abbes, **BELARBI El-Hbib** professeur à l'Université de Tiaret, ainsi que Mr **KADARI Ahmed** maître de conférences A à l'université de Tiaret qui ont bien voulu prendre le temps d'examiner et de juger ce travail. Qu'ils sachent que j'ai été très honoré de leurs présences dans mon jury.*

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : L'impact des colorants synthétiques sur l'environnement

I-1. Histoire des colorants.....	5
I-2. Classification des colorants selon la constitution chimique.....	5
I-2-1. Les colorants azoïques.....	6
I-2-2. Les colorants anthraquinoniques.....	7
I-2-3. Les colorants indigoïdes.....	7
I-2-4. Les colorants xanthène.....	7
I-2-5. Les phtalocyanines.....	7
I-2-6. Les colorants nitrés et nitrosés.....	7
I-2-7. Les colorants triphénylméthanes.....	8
I-3. Propriétés physico-chimique des colorants étudiés.....	8
I-4. Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	8
I-4-1. Bio-accumulation.....	9
I-4-2. Toxicité des colorants.....	9
I-5. Procèdes de traitement des colorants	10
I-5-1. Méthodes physiques.....	11
I-5-1-1. Adsorption sur charbon actif.....	11
I-5-1-2. Filtration membranaire.....	12
I-5-1-3. Coagulation/floculation.....	12
I-5-2. Méthodes biologiques	13
I-5-3. Méthodes chimiques.....	14
II-Photocatalyse hétérogène.....	15
II-1. Introduction.....	15
II-2. Rappels sur les matériaux semi-conducteurs.....	15
II-3. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	18
II-3-1. Les mécanismes de la photocatalyse de dioxyde zirconium ZrO_2	19
II-3-1-1. Création d'un pair électron-trou.....	19
II-4. Matériaux catalyseurs.....	22
II-5. Choix du semi-conducteur ZrO_2.....	23
II-5-1 Généralités	24

II-5-2. La zircone métastable tétragonale.	25
II-6. Paramètres influençant l'activité photocatalytique	25
II-6-1. Effet de la surface spécifique.....	25
II-6-2 Effet du pH	26
II-6-3 Influence de la concentration initiale en polluant.....	26
(Modèle de Langmuir-Hinshelwood).....	29
II-6-4. Influence de la concentration du catalyseur.....	29
II-6-5. Influence du flux lumineux.....	30
II-6-6. Influence de la température.....	30
Références Bibliographiques	41

Chapitre II : Méthodes de préparation de ZrO₂

Introduction	35
I. Généralités sur la synthèse d'oxydes métalliques	35
I.1. Les différentes voies de synthèse	36
I.1.1 Processus Solide – Solide	36
I.1.2 Processus Gaz – Solide	36
I.1.3 Processus Liquide – Solide	37
I.2. Pour l'oxyde de zirconium	37
I.2.1 Processus Solide-Solide pour la formation de ZrO ₂	38
I.2.2 Processus Gaz-Solide pour la formation de ZrO ₂	38
I.2.3 Processus Liquide-Solide pour la formation de ZrO ₂	38
II. Le procédé sol-gel pour la préparation de catalyseur ZrO₂	39
II.1. La réactivité des alkoxydes	40
II.1.1 Mécanismes réactionnels	41
II.2. Paramètres mis en jeu dans le procédé sol-gel	43
II.3. Avantages du procédé sol-gel	45
II.4. Les systèmes multi composants par voie sol-gel	46
II.4.1. Cas du dopage.....	47
II.4.2 Cas des oxydes mixtes ou des systèmes multiphasés.....	47
Conclusion	48
Références bibliographiques	49

Chapitre III : Préparation et étude de dioxyde de zirconium nanocristallin

Introduction.....	51
I. Préparation de ZrO₂ par la méthode Sol-Gel.....	51
I.1. Caractérisation des catalyseurs.....	54
I.1.1. Microscopie électronique à balayage couplée a une EDX.....	54
I.1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	54
I.1.3 Mesure la surface spécifique par physisorption (méthode BET)	54
I.1.4. Spectroscopie UV-VIS en mode réflectance diffuse.....	55
I.2. Détermination de la photoactivité.....	55
I.3. Caractérisation des catalyseurs.....	57
I.3.1. Microscopie électronique à balayage couplée à une EDS-X.....	58
I.3.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	59
I.3.3 Mesure la surface spécifique (méthode BET):.....	61
I.3.4. Spectroscopie UV-VIS en mode réflectance diffuse.....	62
I.4. Détermination de la photoactivité.....	62
II. Modification de ZrO₂ par Mn, Ni, Fe, Cu, et Co.....	62
Introduction.....	64
Partie expérimentale.....	65
II.1. Préparation des catalyseurs.....	65
II.2. Détermination de la Photoactivité.....	66
II.3. Résultats et discussions.....	67
II.3.1 Caractérisations des échantillons.....	67
II.3.1.1 Microscopie électronique à balayage couplée à une EDS-X.....	67
II.3.1 2 Diffraction des rayons X (DRX).....	69
II.3.1 .3 Mesure la surface spécifique (méthode BET).....	71
II.3.1.4. Spectroscopie UV-VIS en mode réflectance diffuse.....	73
II.3.2. Détermination de la Photoactivité.....	74
Conclusion.....	75
Références bibliographiques.....	76

Chapitre IV : Etude de la photodégradation des colorants par Mn/ZrO₂

Introduction.....	78
I.1 Cinétique de l'adsorption des colorants.....	78
II.1.1 Isothermes d'adsorptions et modélisations	79

Conclusion.....	83
II. Dégradation photocatalytique des colorants par le catalyseur Mn/ZrO₂.....	84
II.1. Photolyse directe des colorants	84
II.2 Aspect cinétique de la photodégradation.....	85
II.2.1 Cinétiques de dégradation.....	85
II.2.2 Ordre cinétique de dégradation photocatalytique des colorants.....	87
II.2.3. Effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation.....	89
Références bibliographiques	92
Conclusion générale.....	93

Chapitre I

Figure I.1: configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur..... 16

Figure I.2: Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur..... 17

Figure I.3: Schéma du mécanisme de fonctionnement d'un photocatalyseur hétérogène d'après 19

Figure I.4 : représentation de l'environnement de l'ion zirconium des phases de la zirconne..... 24

Figure I.5: influence de la masse de catalyseur (TiO₂) en suspension sur la vitesse de dégradation photocatalytique, d'après Hermann..... 29

Chapitre II

Figure II.1 : les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel..... 26

Chapitre III

Figure III.1: Diagramme de préparation de ZrO₂ par la méthode sol-gel..... 53

Figure III.2: photo et Schéma du réacteur photocatalytique utilisé 56

Figure III.3: Images MEB de ZrO₂ calcinés 12h à 400°C..... 59

Figure III.4: Spectre EDS-X de ZrO₂ pur calcine 400°C (12 h)..... 59

Figure III.5: Spectre de diffraction des rayons X du dioxyde de zirconium pur..... 60

Figure III.6: Isothermes d'adsorption de ZrO₂ pure..... 61

Figure III.7. Variation de l'absorbance normalisée en fonction de la longueur d'onde de ZrO₂ traité à 400°C..... 62

Figure III.8 : Détermination de la photoactivité du ZrO₂ par l'Orange II 63

Figure III.9 : Mécanisme de dégradation photocatalytique d'Orange II en présence de TiO₂ d'après Stylidi et al..... 64

Figure III.10: Schéma du four a atmosphère contrôlée..... 66

Figure III.11 : Courbe de l'analyse EDS-X du MEB de ZrO₂ dopée aux différents métaux de transition..... 67

Figure III.12: Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ De ZrO₂ pure et dope..... 72

Figure III.13 : Spectre de diffraction des rayons X du dioxyde de zirconium pur et dopé..... 70

Figure III.14: Spectre d'absorption UV-Visible du ZrO₂ pur et dopé traite a T=400°C..... 73

Figure III.15 : dégradation du l'Orange II en fonction de la nature de dopant Mⁿ⁺ 74

Chapitre IV

Figure IV-1: Cinétiques d'adsorption des trois colorants sur le catalyseur Mn/ZrO ₂	78
Figure IV-2: Isothermes d'adsorption des trois colorants sur le photocatalyseur Mn/ZrO ₂ ...	80
Figure IV-3: Représentation linéaire de la relation de Langmuir pour Chaque colorant.....	80
Figure IV-4: Représentation linéaire de la relation de Freundlich pour Chaque colorant...	82
Figure IV-5: Cinétiques de photolyse directe des cinq colorants.....	84
Figure IV-6: Cinétiques de dégradation de l'orange II à différentes concentrations Initiales.....	85
Figure IV-7: Cinétiques de dégradation de l'indigo carmine à différentes concentrations initial.....	86
Figure IV-8: Cinétiques de dégradation de violet de gentiane à différentes concentrations initiales.....	86
Figure IV-9: Représentation de Ln (C ₀ /C) en fonction du temps d'irradiation pour l'Orange II.....	87
Figure IV-10: Représentation de Ln (C ₀ /C) en fonction du temps d'irradiation pour l'Indigo carmine.....	89
Figure IV-11: Représentation de Ln (C ₀ /C) en fonction du temps d'irradiation pour le Violet de gentiane.....	89
Figure IV-12 : Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de chaque colorant.....	89
Figure IV-13 : Tracé de 1/kc en fonction de 1/C ₀ pour chaque colorant.....	90

Chapitre I

Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	6
Tableau I-2: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.....	8
Tableau I-3: Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile.....	11
Tableau I-4: caractéristiques des agents oxydo-réducteurs formes l'or de l'activation d'un photocatalyseur par la lumière.....	22
Tableau I-5: Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH = 1.....	23

Chapitre II

Tableau II.1 : vitesse d'hydrolyse de différents alkoxydes en fonction de l'électronégativité et du nombre de coordination du métal correspondant.....	44
---	----

Chapitre III

Tableau III.1: Produits utilisés pour la préparation des catalyseurs.....	52
Tableau III.2: composition élémentaire ZrO ₂ dopée aux différents métaux de transition traité à 400°C.	69
Tableau III.3: Paramètre cristallographique du ZrO ₂ dopé et non dopé.....	71
Tableau III.4: Valeur de la surface spécifique du ZrO ₂ pure et dopé.....	73
Tableau III.5: Valeur de l'énergie de gap et la surface spécifique (BET).....	74

Chapitre IV

Tableau IV-1: Constants K_f et $1/nf$ de Freundlich, K_{ads} et Q_{max} de Langmuir, et les coefficients de régression linéaire pour les trois colorants.....	83
Tableau IV-2: Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood pour les cinq colorants.....	91

Abréviations et symboles

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

BDDT: Brunauer, Deming, Deming, Teller

BET: Brunauer, Emmett, and Teller

C_{éq} : Concentration en solution à l'équilibre d'adsorption

DL₅₀ : La dose létale

ENH : Electrode normale d'hydrogène

Eg : Energie de gap

IG : Indigo-Carmin

K_{ads} : Constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur le photocatalyseur

K_{ap} : Constante cinétique apparente

K_f et n_f : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

K_{L-H} : Constante d'adsorption sur le catalyseur (L/mg) (de Langmuir-Hinshelwood)

k_c : Constante cinétique apparente (mg/L/min/g) de catalyseur

OII : Orange II

pH : Potentiel Hydrogène

POA : Procédé d'oxydation avancé

PZC : Point de charge zéro, aussi appelé « point de charge nulle ».

Q_{éq} : Quantité d'adsorbant à l'équilibre d'adsorption

Q_{max} : Quantité maximale d'adsorption

SC : Semi-conducteur

VG : Violet de gentiane

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

UV : Ultra Violet

λ_{max} : Longueur d'onde maximale

σ : Conductivité électrique

ΔH_c : enthalpie de conduction (kJ/mol)

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

L'eau a toujours figuré au premier plan des ressources naturelles primordiales pour la vie de l'Homme. Cependant la raréfaction de cette ressource, la dégradation sans cesse accrue des écosystèmes aquatiques qui a pris, au cours des dernières décennies, une ampleur catastrophique et constitue une des dimensions environnementales les plus préoccupantes du XXI^{ème} siècle. Une dégradation fortement liée, non seulement aux pathogènes biologiques, mais également aux produits chimiques fabriqués par l'homme, leur présence dans l'environnement, et plus particulièrement dans l'eau, est un phénomène sans précédent dans l'histoire de l'humanité par leur quantité et leur diversité. Ils sont responsables de cas de pollution de plus en plus importants et récurrents rendant très difficile voire impossible la préservation de la qualité des écosystèmes. Cependant, une prise de conscience du risque lié à l'utilisation des substances chimiques s'est développée suite à de nombreuses études scientifiques portant sur leur identification, leur comportement, leur transfert et leur devenir dans l'environnement. Elle a aussi conduit à l'adoption et à la mise en œuvre de plusieurs textes réglementaires fixant, depuis 1970, des objectifs pour limiter, diminuer et même supprimer certains de ces polluants chimiques considérés comme toxiques.

L'industrie du textile est reconnue polluante puisque ses rejets sont constitués de molécules organiques récalcitrantes ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution. Les colorants synthétiques dont 15% sont constitués de colorants azotés sont une des principales sources de pollution dans l'eau. Malgré les efforts considérables dans le traitement des eaux usées, malheureusement on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. L'un des phénomènes les plus alarmants est la croissante accumulation de substances récalcitrantes difficilement biodégradables dans les eaux. La situation s'aggrave par le manque ou l'insuffisance d'un système adéquat de traitement des eaux capable de diminuer la concentration des substances toxiques qui représentent des risques chimiques chroniques. On peut dire que les eaux usées mal traitées conduisent inévitablement à une dégradation de la qualité des sources.

Comme les standards internationaux de protection de l'environnement deviennent de plus en plus stricts (ISO 14001, oct. 1996), la décoloration des effluents colorés a reçu ces dernières années une attention croissante. Les colorants peuvent être éliminés avec une

efficacité plus ou moins importante par des procédés physiques de traitement tel que l'adsorption sur charbon actif, la filtration, la floculation par des agents chimiques [1-2]. Ces procédés sont cependant non-destructifs, ils se limitent à un transfert des polluants organiques de la phase aqueuse à la phase solide. Les boues ainsi générées créent une pollution secondaire importante, nécessitant des opérations coûteuses de régénération et de post-traitement des déchets solides.

De nombreux progrès ont été effectués ces dernières années sur le développement de nouvelles techniques capables de détruire ces micropolluants, en les rendant biodégradables ou en les détruisant totalement (minéralisation). Ces méthodes produisent des espèces hautement réactives qui vont dégrader les composés organiques même les plus récalcitrants. Ces procédés sont appelés « procédés d'oxydations avancées ». Leur principe repose sur la formation de radicaux hydroxyles (OH^\bullet) qui sont très réactifs car leur potentiel d'oxydation est relativement élevé (2,8 V). Ces techniques sont dans l'ensemble très satisfaisantes mais font appel à l'utilisation massive de produits comme H_2O_2 ou O_3 ce qui engendre un coût relativement élevé du traitement. La photocatalyse hétérogène fait partie de ces procédés. Cette méthode permet de produire des radicaux OH^\bullet à partir d'un semi-conducteur plongé dans la solution à traiter, qui est soumise à un rayonnement approprié [3].

L'oxyde de zirconium (ZrO_2) est l'un des semi-conducteurs les plus utilisés dans ce but, ZrO_2 est un bon photocatalyseur car il possède une grande stabilité chimique et photoélectrochimique, une faible toxicité et une réactivité appréciable. Il peut être utilisé en poudre ou supporté [4-5] sur des matériaux très divers. Ses méthodes de préparation sont relativement simples et le catalyseur peut être régénéré facilement. Cependant, ZrO_2 présente deux problèmes majeurs, sa bande interdite relativement grande (~4,3 eV) [6] fait de lui un matériau inadapté pour une exploitation maximale du spectre solaire ou l'émission maximale se situe à (1,6 et 2 eV) un faible rendement quantique de conversion de la lumière dû à un fort taux de recombinaison des charges (électron et trou).

Il existe une très grande variété de techniques d'élaboration de nanomatériaux. Parmi ces techniques, la voie sol-gel qui présente un intérêt certain car elle permet de produire des matériaux d'une très grande pureté, d'une grande homogénéité, mais aussi de contrôler précisément la morphologie des objets synthétisés. L'étude des processus chimiques et physiques qui conduisent à la gélification des solutions et les mécanismes de cristallisation et

de croissance des nanoparticules formées, constitue une activité historique pour plusieurs chercheurs.

Parallèlement, une activité importante est dédiée à l'analyse quantitative de la microstructure de ces matériaux nanostructurés, au moyen de la diffusion et de la diffraction des rayons X.

Dans ce travail de thèse, nous avons porté notre attention sur la synthèse par voie sol-gel du dioxyde de zirconium (ZrO_2) nanométrique. Ce choix a été conduit par les propriétés chimiques (notamment en termes de photocatalyseur) mais également physiques de ZrO_2 , puisqu'il s'agit d'un matériau semi-conducteur à grand gap.

Deux stratégies de modification des propriétés physiques (bande interdite, transfert des charges) de ZrO_2 sont à notre avis très prometteuses, elles concernent :

- 1- La synthèse de ZrO_2 possédant des tailles de cristallites inférieures à 20 nm ;
- 2- Le dopage de ZrO_2 par des métaux ;

Dans le premier cas, le but est de réduire la distance parcourue par les charges avant de se recombiner. Dans le deuxième cas le but est d'introduire des défauts dans le réseau cristallin de ZrO_2 pour améliorer la séparation des charges. Le but de ce travail est d'évaluer les performances photocatalytiques de ZrO_2 par l'utilisation et le développement des deux stratégies citées précédemment et de contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu.

Ce travail est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur la pollution hydrique précisant les colorants et leur impact environnemental, et qui présente également une synthèse bibliographique sur la photocatalyse hétérogène.

Dans le deuxième chapitre on présente un bref historique sur le développement des techniques de fabrication des matériaux semi-conducteur nano-structurés, nous abordons le protocole d'élaboration des oxyde métallique précisant la voie sol-gel comme technique de synthèse chimique, nous décrivons aussi les différentes réactions chimiques responsables de la formation de deux réseaux minéraux et organiques qui seront détaillées. Une étude sur les principales propriétés de l'oxyde de zirconium qui détaille plus particulièrement les propriétés et les applications du ZrO_2 , comme photocatalyseur.

Le troisième chapitre présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail. Cette partie sera suivie par une discussion sur les résultats expérimentaux obtenus sur la synthèse de ZrO_2 élaboré par la technique sol-gel ; et nous étudions l'effet des métaux de transitions (Mn, Fe, Co, Ni, Cu) sur les propriétés physico-chimiques de ZrO_2 nanocristallin et sur leurs performances photocatalytiques.

Dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats de la dégradation photocatalytique des trois colorants utilisés dans notre étude dans des solutions aqueuses en présence des particules de (1%Mn/ ZrO_2) synthétisé par la méthode sol-gel ; Le taux de dégradation photocatalytique a été comparé à celui de la photolyse.

Enfin, Nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I

L'impact des colorants synthétiques sur l'environnement

I-1. Histoire des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués pratiquement dans toutes les sphères de notre vie quotidienne la peinture, la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner le malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 [2] (pas de données récentes sur la production actuelle). La consommation de colorants et de pigments dans le secteur de textile en Algérie s'élève à plus de 2 milles t/an; la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 1.5 mille t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 22 milles m³/jour.

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans la Couleur Index [3] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acide Orange 7)

I-2. Classification des colorants selon la constitution chimique

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison- π), comportant des liaisons non

liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, ...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [4]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I-1[5].

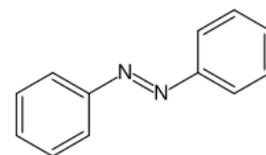
Tableau I-1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

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

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application.

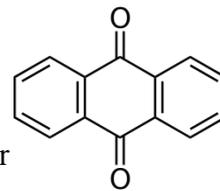
I-2-1. Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azo-benzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo.



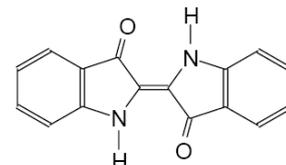
I-2-2. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.



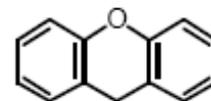
I-2-3. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des couleurs pouvant aller de l'orange au turquoise.



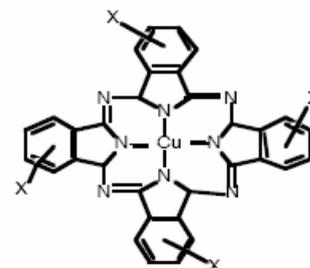
I-2-4. Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



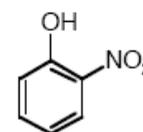
I-2-5. Les phtalocyanines

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyano-benzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



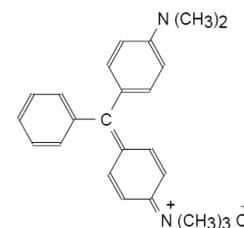
I-2-6. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).



I-2-7. Les colorants triphénylméthanés

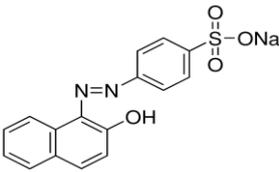
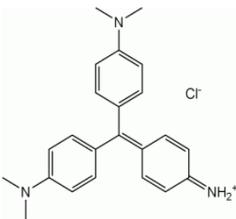
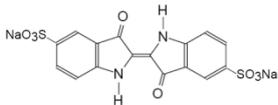
Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.



I-3. Propriétés physico-chimique des colorants étudiés

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de trois colorants appartenant à des familles différentes. Le tableau I-2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ces colorants.

Tableau I-2: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.

Nom	Orange Direct (II)	Violet de gentiane	Indigo-Carmine
Famille	Colorant acide Colorant Azoïque	Colorant Basique Colorant T.P.M	Colorant de Cuve Colorant indigoïde
Formule brute	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$	$C_{25}H_{30}N_3Cl$	$C_{16}H_8N_2Na_2S_2O_8$
Masse molaire	350.32	407.08	466.34
λ_{max} (nm)	483	584	610
Structure			

I-4. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg /l). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [2]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de

perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I-4-1. Bio-accumulation

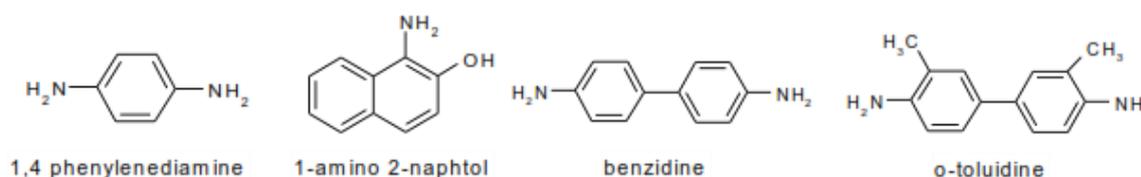
Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [6].

I-4-2. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [7,8]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [9].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL_{50} au-dessous du poids corporel de 250 mg kg^{-1} . Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [10]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention, par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers

de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques, La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [11]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine [12-15].



En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [16]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituant. Elle est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [17].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [18]. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I-5. Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement, ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le [tableau I-3](#) résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

Tableau I-3: Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [19].

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Couleur Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants. Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₃), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Les techniques de dépollution des eaux usées chargées de colorants les plus importants, sont brièvement discutés dans les sections qui suivent.

I-5-1. Méthodes physiques

I-5-1-1. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [20-22]. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De

plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [23].

I-5-1-2. Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nano-filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [24], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [25]. La nano-filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une membrane écran [26]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [27], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

I-5-1-3. Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant le traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [28]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues enfin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

I-5-2. Méthodes biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [29,30]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter. Selon Loehr [31], la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport ($DCO/DBO_5 > 0,5$), par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport (DBO_5/DCO), appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées.

Les eaux usées biorécalcitrantes nécessitent alors d'autres techniques d'épuration. Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce genre de situation, telles que l'incinération, l'oxydation par voie humide, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA) [32]. Au regard des deux premières, les POA ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et en condition de pression normale. De plus, les potentialités offertes par ceux-ci peuvent être combinées avec un traitement biologique en procédant, en aval ou en amont de ce dernier, à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires. En effet, l'inconvénient majeur est leur coût relativement élevé comparé à un traitement biologique. Dès lors, quand les produits intermédiaires d'oxydation peuvent être facilement biodégradés, il est alors recommandé de coupler ces procédés avec des procédés biologiques, cela afin de réduire les coûts de traitement.

Cependant, bien que les POA soient moins coûteux, l'incinération et l'oxydation par voie humide sont inévitables lorsque la charge polluante devient trop élevée. En effet, les effluents ayant une demande chimique en oxygène (DCO) importante nécessitent une quantité considérable de réactifs et par conséquent, comme le montre la Figure I-3, seul des rejets avec des valeurs de DCO inférieures à 10 g L^{-1} peuvent être traités par les POA.

I-5-3. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique.
- les procédés d'oxydation avancée

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- **Cl₂**: représente un oxydant moyennement fort qui est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme;
- **O₂**: il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;
- **H₂O₂**: il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;
- **O₃**: c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée

II-Photocatalyse hétérogène

II-1.Introduction

Les recherches sur la photocatalyse hétérogène ont beaucoup progressé durant les années soixante-dix en ce qui concerne le comportement photo-électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande du *gap*, sous l'influence des travaux de Fujishima et Honda [33]. Vers le milieu des années quatre-vingts, l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de polluants par phénomène photocatalytique. En 1977 Frank et al [34] ont examiné les possibilités qu'offre le dioxyde de titane TiO_2 pour décomposer le cyanure dans l'eau et ont de ce fait, suscité l'intérêt de son utilisation pour des applications environnementales. Un des enjeux de ce début de millénaire est la gestion de l'eau et de l'air. La photocatalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution. On présentera dans cette partie les principes de la photocatalyse hétérogène, les matériaux utilisés et plus particulièrement l'oxyde de zirconium (ZrO_2).

II-2. Rappels sur les matériaux semi-conducteurs

Selon Herrmann [35], un semi-conducteur est un solide dont la conductivité électrique σ varie exponentiellement avec la température T selon l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H_c}{RT}\right)} \quad (\text{II-22})$$

Avec σ_0 : facteur pré exponentiel (s.m^{-1})

ΔH_c : enthalpie de conduction (kJ/mol)

Il en résulte que ses propriétés électriques le situent à la limite entre isolant et conducteur. On considère les matériaux semi-conducteurs comme des conducteurs d'électrons dont la valeur de résistivité électrique à température ambiante est de l'ordre de 10^{-2} à 10^9 $\Omega.\text{cm}$. Ils se situent donc entre les bons conducteurs (10^{-6} $\Omega.\text{cm}$) et les isolants (10^{14} à 10^{22} $\Omega.\text{cm}$). La résistivité électrique d'un semi-conducteur dépend fortement de la température [36].

Un matériau conducteur possède soit des bandes de valence et de conduction situées sur des niveaux énergétiques qui se chevauchent (Figure II-2, a) soit des électrons libres se trouvant en permanence sur sa bande de conduction (Figure II-2, b), c'est le cas des métaux qui sont de bons conducteurs électriques.

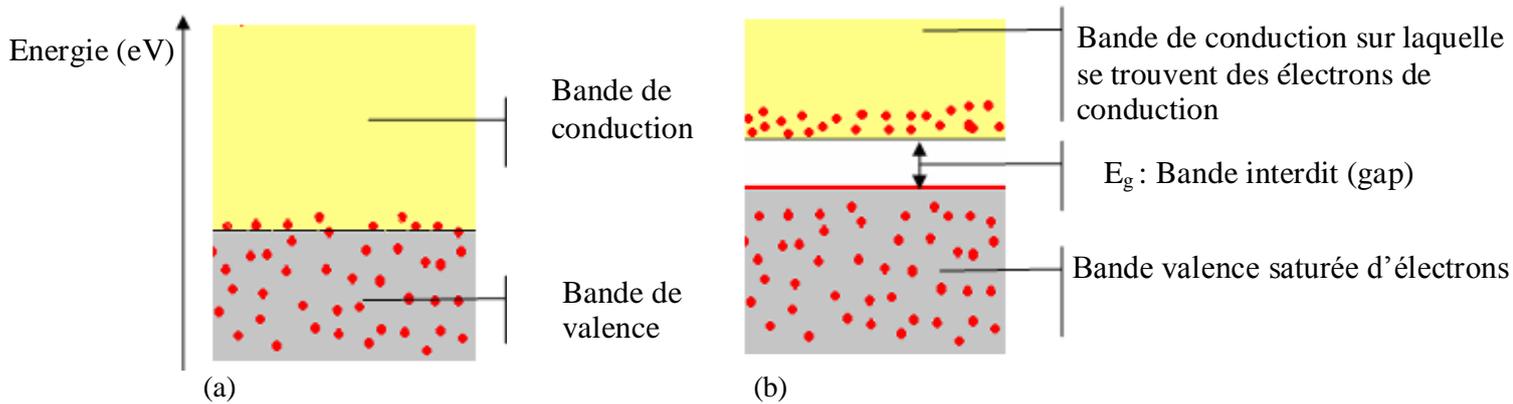


Figure I-1: configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur

Dans un cristal non métallique, le phénomène d'interférence entre l'onde d'un électron (liée à la longueur d'onde et au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation des bandes d'énergie interdites inaccessibles aux électrons, aussi appelé « gap ».

Les isolants et semi-conducteurs possèdent une bande de valence totalement pleine (saturée) d'électrons et une bande de conduction totalement vide (Figure II-3). Dans le cas d'un isolant ni un champ électrique, ni la température ne peuvent faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Il existe cependant une tension de claquage (de valeur très élevée), qui pourra forcer le matériau à conduire les électrons si elle est appliquée.

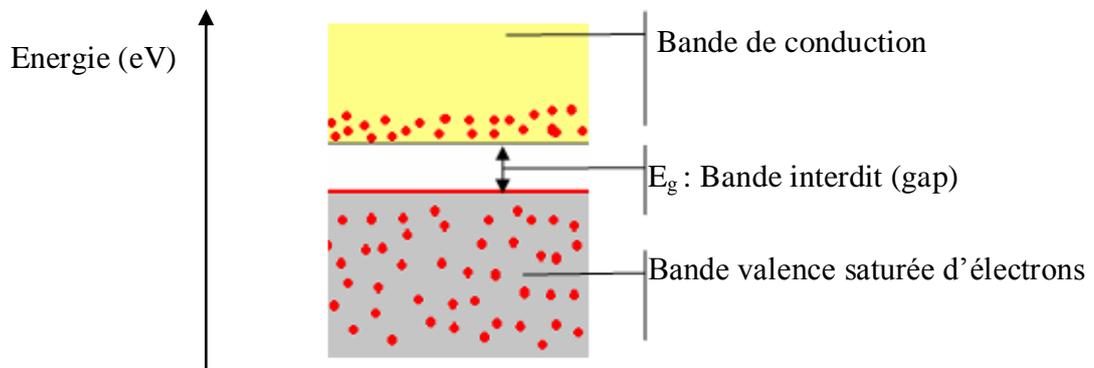


Figure I-2: Bondes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de sa bande de valence. Sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « gap », certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « *trou* ». Il y a formation d'une paire *électron/trou*. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe *électron/trou*.

La largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et la bande de conduction qui détermine quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (énergie lumineuse) le semi-conducteur pourra absorber [37], il faut avoir $h\nu \geq E_g$, ce qui implique que la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation $\lambda \geq hc/E_g$ (h étant la constante de Planck).

Il faut noter que la résistivité d'un conducteur croît avec la température. Dans le cas d'un semi-conducteur, la résistivité du matériau augmente lorsque la température diminue, jusqu'à devenir très importante lorsqu'on approche du zéro absolu. Si l'on atteignait le zéro absolu, un cristal pur, parfait, de n'importe quel semi-conducteur serait isolant. Les propriétés caractéristiques des semi-conducteurs sont liées à l'agitation thermique, aux impuretés et aux imperfections du réseau cristallin [36].

II-3.Principe de la photocatalyse hétérogène

Au cours de quinzaine dernières années, les procédés photocatalytiques ont offert une grande diversité des applications dans différents domaines. L'utilisation de semi-conducteurs à large gap en photocatalyse est devenue une technologie de plus en plus attractives pour le traitement de polluants nocifs, essentiellement en raison de leurs capacités à dégrader les divers produits inorganiques et organiques en phase liquide et gazeuse. Différents oxydes ont été utilisés (TiO_2 , ZnO , CeO , ZrO_2 , ...). Jusqu'à présent, la meilleure performance a été obtenue avec le dioxyde de titane TiO_2 de structure anatase de faible taille des particules [38].

Le grand intérêt de la photocatalyse sur TiO_2 cette technique est générique, et qui dépend ni de la structure, ni des propriétés physico-chimiques des produits à dégrader. De nombreux efforts ont été effectués pour trouver des autres catalyseurs et comprendre le processus pour augmenter l'efficacité photocatalytique du catalyseur, mais également pour mettre au point des photocatalyseurs activés par la lumière visible. Ce point fait partie d'un des challenges de la photocatalyse dans les années à venir, consistant à utiliser la lumière solaire. La photocatalyse permet de réaliser des réactions chimiques en présence de lumière. Ces réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semi-conducteur de type «N» absorbe des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite [39]. Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence, qui est remplie, à la bande de conduction. Il en résulte la création de paires électron (e^-) /trou (h^+) ou lacune électronique [40]. La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des e^- de la bande de conduction par un accepteur (A) adéquat via un transfert interfacial et le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur (D) adsorbé (Figure. II-4), de la structure électronique du matériau et de ses propriétés physiques va dépendre la capacité d'un matériau à catalyser les réactions voulues. Les paires électron-trou peuvent se recombiner ou bien diffuser vers la surface du catalyseur où pourront réagir [41]

La photocatalyse met en jeu une catalyse hétérogène, c'est à dire que les réactions avec les produits à oxyder à réduire ont lieu sur la surface. La connaissance des propriétés de surface des matériaux sera donc essentielle, en particulier celles d'adsorption et désorption.

Hermann et ces collaborateurs ont résumé le processus de photocatalyse hétérogène en cinq étapes principales:

- Le transfert par diffusion des polluants de la phase fluide vers la surface du semi-conducteur.
- L'adsorption d'au moins un des polluants.
- Réaction de la phase adsorbée.
- Désorption des produits de la réaction.
- Elimination de ces produits de l'interface solide / fluide vers la phase fluide.

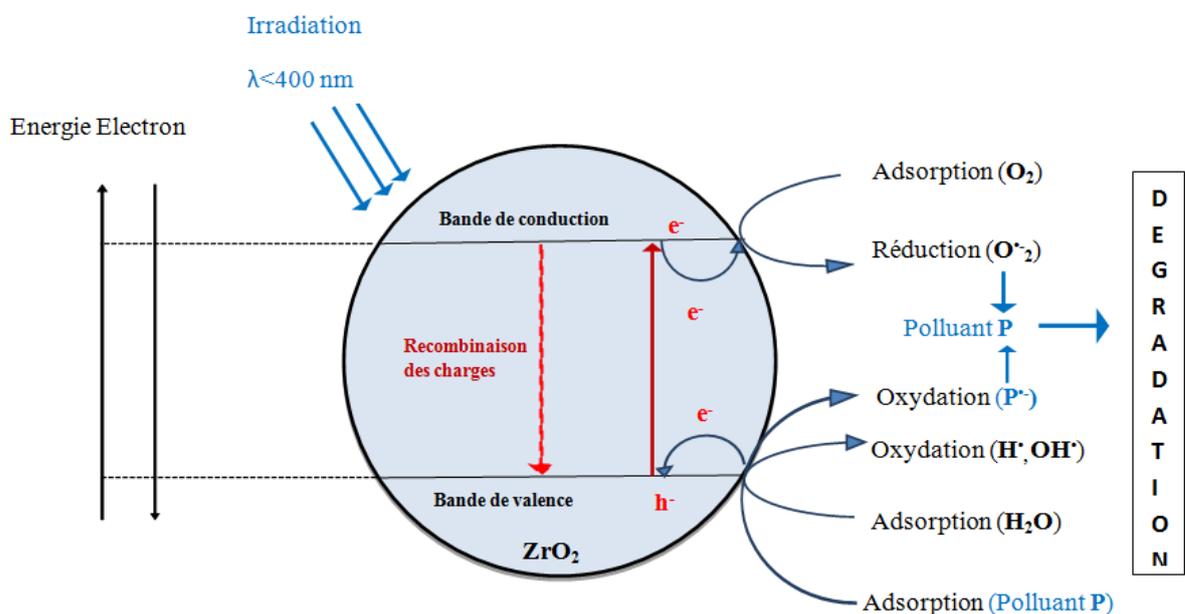
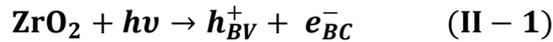


Figure I.3: Schéma du mécanisme de fonctionnement d'un photocatalyseur hétérogène [42].

II-3-1. Les mécanismes de la photocatalyse de dioxyde zirconium ZrO_2

II-3-1-1. Création d'une paire électron-trou

L'excitation de dioxyde zirconium par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap permet la photo-génération d'une paire électron-trou dans ZrO_2 , l'équation (II-1): [43-44]



Le nombre de paires électron-trou créés est proportionnel au flux lumineux absorbé par le matériau. Ainsi, pour avoir un grand nombre de porteurs de charge, il est nécessaire d'avoir un fort recouvrement entre le spectre lumineux incident et le spectre d'absorption du ZrO_2

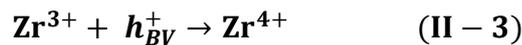
II-3-1-2. Recombinaison des porteurs dans le volume

Ces porteurs de charge, une fois générés, peuvent se recombiner dans le fond du matériau selon l'équation (II-2):



II-3-1-3. Piégeage des porteurs dans volume

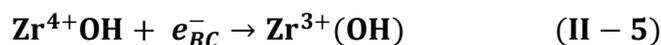
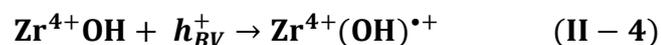
Le piégeage des électrons et des trous dans le volume se fait suivant des mécanismes très différents, ainsi, l'électron réagit avec le Zirconium du réseau cristallin : Ces centres Zr^{3+} sont à l'origine de la coloration bleue que prend ZrO_2 lorsqu'il est irradié sous UV dans un environnement où aucun piège à électrons est disponible [43]. Par ailleurs, ces centres Ti^{3+} vont eux-mêmes pouvoir servir de piège pour les trous:



La solution pour augmenter le temps de vie des porteurs est d'améliorer la cristallinité du matériau, ce qui permet de réduire le nombre de défauts, et donc le nombre de centres de recombinaison. De ce fait, l'activité photocatalytique est augmentée.

II-3-1-4. Piégeage des porteurs en surface

La surface du ZrO_2 présente des défauts et des groupements terminaux qui modifient localement l'énergie du cristal, permettant de piéger les porteurs, ainsi, sur les groupes hydroxyles de surface, les réactions seront les suivantes:



Sous faible flux lumineux, l'activité photocatalytique du ZrO_2 sera proportionnelle à l'intensité de l'irradiation [45]. Un flux lumineux très grand sera à l'origine d'une densité élevée en porteurs de charge, ce qui conduira à un accroissement du taux de recombinaison. C'est à ce dernier aspect que nous nous intéresserons.

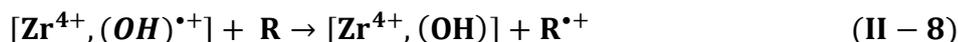
II-3-1-5. Le piégeage des électrons par les accepteurs des électrons (oxygènes):

Le mécanisme que nous chercherons à exploiter est la réaction des radicaux formés à la surface du ZrO_2 avec leur environnement, à savoir les molécules adsorbées. Ainsi, ces espèces chimiques subiront des réactions d'oxydo-réduction qui pourront, dans le cas de molécules organiques, mener à leur dégradation. L'espèce la plus reconnue en tant qu'accepteur d'électrons est le dioxygène moléculaire. L'adsorption de dioxygène se produit exclusivement au niveau des sites Zr^{3+} du réseau cristallin, pour produire des ions radicalaires superoxydes $O^{\bullet-}$ et régénérer un site Zr^{4+} selon les équations (II-6) et (II-7) [46] Ainsi, les électrons réagiront avec des accepteurs d'électrons, tel que le dioxygène, pour former des radicaux superoxydes $O^{\bullet-}$, et le peroxyde d'hydrogène :



II-3-1-6. Piégeage des trous par les donneurs des électrons (R, H₂, O):

Les trous réagiront avec des donneurs d'électrons, comme les composés organiques notés ici R, OH⁻ ou H₂O, pour donner des radicaux OH[•] et R^{•+} vont se former à la surface de ZrO_2 et diffuser dans le milieu ambiant. La mise en évidence de ces espèces a nécessité l'utilisation de molécules pièges, qui facilitent l'observation d'espèces radicalaires, les équations (II-8) et (II-9).



Les deux équations ci-dessus montrent deux processus de dégradation:

- une dégradation directe, par oxydation d'une molécule organique adsorbée à la surface du ZrO_2 .
- une dégradation indirecte, où l'oxydation de la pollution se fait par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, très oxydants, formés à la surface du semi-conducteur.

Le [tableau I-4](#) représente les différents espèces formées selon les équations (II-1,...,9). Il est évident que les oxydo-réducteurs formés lors de l'activation photonique d'un photocatalyseur sont des agents très puissants par leurs capacités réactionnelles Radjeshard [47].

Tableau I.4: caractéristiques des agents oxydo-réducteurs formés lors de l'activation d'un photocatalyseur par la lumière.

Espèces	Potentiel réducteur standard (V/ENH)
Radical hydroxyle, $OH\cdot$	+2.80
Radical superoxyde, $O_2^{\cdot-}$	-0.33
Electron dans la (BC) (ZrO_2), e^-_{BC}	-1.00
Trou dans la (BV) (ZrO_2), h^+_{BV}	+3.5.0
Ozone, O_3	+2.07
Peroxyde d'hydrogène H_2O_2	+1.78

II-4. Matériaux catalyseurs

Les matériaux catalyseurs employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite (*gap*), sont souvent des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , ...). De ce fait, l'énergie potentielle des porteurs de charges photogénérés dans les bandes de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques de couples redox (O_2 , H_2O , OH et composés organiques) et peuvent réagir thermodynamiquement via des réactions d'oxydo-réductions pour aboutir à leur complète dégradation.

Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés photocatalytiques. Le tableau I-5 donne des exemples des semi-conducteurs solides étudiés, avec les valeurs des potentiels de leur bande de valence (B.V.), bande de conduction (B.C.), l'énergie du gap et la longueur d'onde permettant d'activer le catalyseur [48].

Tableau I.5: Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH = 1.

Semi-conducteur	BV (V)	BC (V)	gap (eV)	λ (nm)
ZrO ₂	+3.5.0	-1.0	4.5.	254
TiO ₂ anatase	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	729
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	886
GaP	+1.3	-1.0	2.3	539

II-5. Choix du l'oxyde de zirconium

L'oxyde de zirconium est également l'un des matériaux céramiques de type oxyde les plus étudiés est utilisé dans de nombreux domaines. Ces principales propriétés ont un fort indice de réfraction, une bonne conductivité ionique, un polymorphisme à température ambiante, une très bonne résistance mécanique et une très importante réfractarité.

Il est également important de noter que contrairement à la silice, la zircone n'existe pas sous forme amorphe et cristallise spontanément.

II-5-1 Généralités sur l'oxyde de zirconium

La zirconite existe à pression atmosphérique sous trois formes polymorphiques, monoclinique, tétragonale et cubique. La forme naturelle de la zirconite (baddeleyite), stable à faible température est cristallisée dans le système monoclinique, à 1170°C se transforme en phase tétragonale et devient cubique à partir de 2370°C. Cette dernière forme est stable jusqu'à sa température de fusion qui est de 2680°C.

La phase cubique est de type fluorine (groupe d'espace F_{m3m}) et présente un ion Zr^{4+} au centre d'un cube parfait de huit anions oxyde, que l'on peut considérer comme la somme de deux tétraèdres réguliers identiques. La structure de la variété quadratique (groupe d'espace $P_{42/nmc}$) dérive de celle de la phase cubique qui est obtenue par une distorsion du réseau de la fluorine, l'atome de zirconium est toujours en coordinence 8 mais le cube anionique est cette fois déformé. Enfin, la structure de la variété monoclinique correspond également à une déformation de la structure fluorine et admet le groupe d'espace $P_{21/c}$. Cette fois, l'atome de zirconium prend une coordinence de 7. Une représentation schématique de ces différentes structures est donnée en figure I-4:

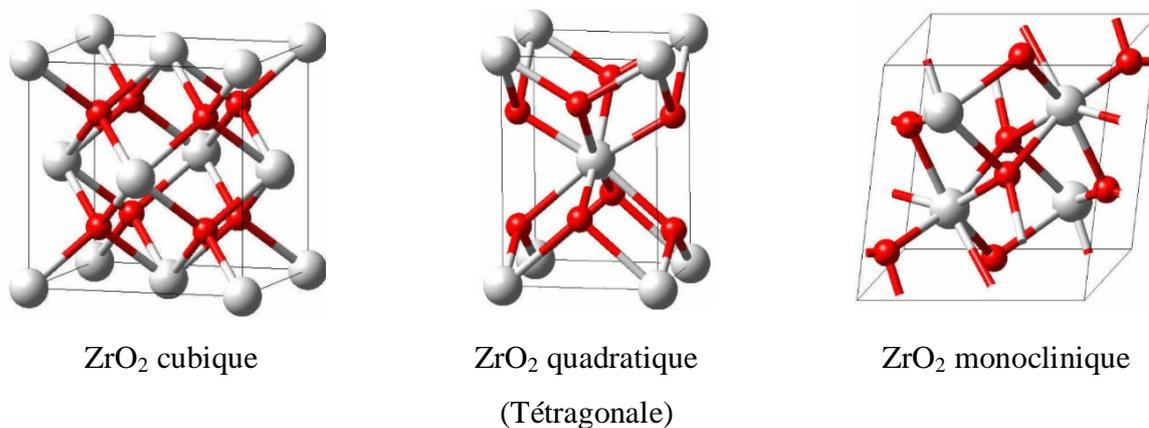


Figure I.4 : Différentes structures cristalline des phases de la zirconite ZrO₂

La transition de phase cubique vers quadratique est displacive avec un déplacement des atomes d'oxygène le long de l'axe c , ce qui n'induit que peu de contraintes au sein du matériau. Par contre la transition quadratique vers monoclinique est de type martensitique et s'accompagne avec une augmentation importante du volume spécifique de la maille (de 3 à 5%). Cette importante différence de volume de la maille a des conséquences catastrophiques sur un matériau massif. Cela induit en effet lors du passage de la température de transition une très importante fissuration du matériau ce qui peut conduire à sa ruine complète. C'est pourquoi la zirconne pure n'est jamais utilisée pour des applications thermomécaniques. Pour pallier cet inconvénient, la zirconne peut être stabilisée à basse température dans sa phase quadratique ou cubique par l'ajout d'un dopant, généralement des oxydes de calcium, de magnésium ou d'yttrium.

II-5-2. La zirconne métastable tétragonale.

De nombreuses études ont traité la métastabilité de la phase quadratique (Tétragonale) à basse température, c'est en particulier le cas rencontré lors de l'élaboration de zirconne par voie sol-gel. R.C.Garvie explique, à partir des considérations thermodynamiques, qu'en dessous d'une certaine taille critique des cristallites (~ 30 nm), la phase quadratique est stable et présente une énergie de surface inférieure à celle de la phase monoclinique dans les mêmes conditions [49-50]. D'autres auteurs pensent que la formation et la stabilisation de la phase quadratique résultent des similitudes structurales importantes entre le précurseur amorphe et cette phase métastable à basse température [51-52]. Ces deux considérations expliquent l'obtention à basse température de zirconne tétragonale métastable lors de son élaboration par voie sol-gel.

II-6. Paramètres influençant l'activité photocatalytique

II-6-1. Effet de la surface spécifique

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique), sans changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les électrons (e^-) et les trous (h^+) avec le substrat devient plus rapide du fait du

nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires (e^-h^+), ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante [53].

I-6-2 Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photocatalytique. Il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader. Un photocatalyseur est caractérisé par son point isoélectrique, le pH (ou pH_{ZPC}), pour lequel on a :

- une charge de surface globalement positive si $pH < pH_{ZPC}$
- une charge globalement négative si $pH > pH_{ZPC}$
- une charge globalement neutre si $pH = pH_{ZPC}$ ($4,5 < pH < 7$).

La surface du ZrO_2 aura ainsi une affinité avec les espèces chargées qui dépendent du pH de la solution, celles chargées positivement s'adsorbent préférentiellement à $pH > pH_{ZPC}$ et celles chargées négativement à $pH < pH_{ZPC}$. En revanche, la dégradation des espèces neutres qui n'ont pas d'interaction électrostatique avec le photocatalyseur est peu sensible aux variations de pH [54]. De plus, en affectant la charge de surface des particules, le pH joue également sur la taille des agrégats du photocatalyseur [55] souligne que le diamètre peut varier de 0,3 à 4,0 μm en fonction de la distance au point isoélectrique, plus on se rapproche du pH_i , plus on diminue les phénomènes de répulsions électrostatiques entre les particules, et plus elles s'agrègent, en favorisant leur sédimentation. Cette propriété peut par ailleurs être utilisée pour la récupération du photocatalyseur après traitement.

II-6-3. Influence de la concentration initiale du polluant (Modèle de Langmuir Hinshelwood)

L'importance de l'étape initiale d'adsorption du composé à dégrader à la surface du photocatalyseur est mise en évidence par l'utilisation du modèle de Langmuir Hinshelwood. Ce modèle est utilisé en catalyse hétérogène, il relie la vitesse de disparition d'un composé à sa concentration en solution. Il est souvent employé pour décrire des réactions catalytiques entre deux espèces adsorbées sur une surface. C'est le cas de la photocatalyse. Les composés

dégradés par la réaction photocatalytique sont ceux qui se trouvent adsorbés en surface du catalyseur, car ils peuvent entrer en contact avec les espèces radicalaires oxydantes (OH^\bullet) générées à la surface du photocatalyseur excité. Le modèle de Langmuir est le plus employé dans la littérature pour décrire les réactions photocatalytiques. Ce modèle fut développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [56], il a été employé la première fois pour décrire des réactions liquide-solide au début des années quatre vingt dix [57]. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont :

- à l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption
- l'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et elle est indépendante du taux de recouvrement de la surface
- la vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution
- les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique v est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur $Q_{\text{éq}}$, ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat, θ [58]

$$v = -\frac{dC}{dt} = k.\theta = k.\frac{Q_{\text{éq}}}{Q_{\text{max}}} \quad (\text{II-10})$$

Pour les études cinétiques, on ne peut pas déterminer si le processus se produit à la surface du catalyseur ou bien en solution. L'isotherme de L-H a été utilisée en premier dans la modélisation. Il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont relatifs. Ils servent à décrire la vitesse de dégradation d'un composé, mais n'ont pas une de réalité physique. Dans le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur.

Dans ces conditions, on peut définir deux situations extrêmes pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur :

- a) - Le polluant et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur,

b)- Le réactif et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes types de sites actifs du catalyseur.

Si on applique le modèle de L-H, la vitesse de réaction, v , est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le polluant, θ_x . L'expression que l'on obtient s'écrit pour les deux cas :

$$\text{Cas (a) : } v = \frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r K_{L-H} C}{1 + K_{L-H} C + K_s C_s} \quad (\text{II-11})$$

$$\text{Cas (b) : } v = \frac{dC}{dt} = k_{L-H} \theta_x = \frac{k_r K_{L-H} C}{1 + K_{L-H} C} \quad (\text{II-12})$$

Avec la constante de vitesse de la réaction k_r ; la constante d'adsorption du réactif K_{L-H} , la concentration au temps (t) C , la constante d'adsorption du solvant K_s , la concentration du solvant C_s (si le solvant est l'eau $C_s \sim 55,5 \text{ mol.L}^{-1}$). Comme $C_s \gg C$ on peut alors considérer que C_s est quasiment constante, et que la partie de la surface recouverte par l'eau est toujours identique. On peut alors intégrer les équations II- 10 et II-12 et on obtient :

$$\text{Cas (a) : } \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{K_{L-H}}{1 + K_s C_s} (C_0 - C) = \frac{k_r K_{L-H}}{1 + K_s C_s} t \quad (\text{II- 13})$$

$$\text{Cas (b) : } \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K_{L-H} (C_0 - C) = k_r K_{L-H} t \quad (\text{II- 14})$$

Si on considère une concentration initiale, C_0 , très faible, les équations peuvent être réduites en une équation de cinétique de premier ordre:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t \quad (\text{II- 15})$$

Avec k_{app} , constante de vitesse apparente.

Ainsi, si on trace $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps, et si la dégradation suit le modèle de L-H, une droite est obtenue. La pente de cette droite permet alors de déterminer la constante de vitesse apparente k_{app} . Pour connaître k_r et K_{L-H} , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentrations C_0 .

L'équation (II-15) est souvent utilisée au temps $t=0$. La linéarité du tracé de $1/v_0$ en fonction de $1/C_0$ permet de vérifier l'adéquation des cinétiques de dégradation au modèle de Langmuir Hinshelwood. L'ordonnée à l'origine de la droite donne $1/k_r$ et le coefficient

directeur de la droite donne $1/K_{L-H}k_r$. Il faut remarquer que les hypothèses d'existence du modèle de Langmuir Hinshelwood sont très restrictives [59]. Le modèle L-H reste cependant le modèle cinétique le plus répandue en photocatalyse hétérogène et permet de modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dégradation photocatalytique de nombreux composés.

II-6-4. Influence de la concentration du catalyseur

La concentration de catalyseur en suspension est un paramètre pouvant avoir une influence importante sur les cinétiques de dégradation photocatalytique. Cet effet a été décrit par Herrmann [41]. Il a montré que la vitesse de dégradation augmentait avec la masse de catalyseur jusqu'à atteindre un palier comme indiqué sur la Figure I-4. La valeur de ce palier dépend des conditions expérimentales (concentration du composé à dégrader, intensité de l'irradiation, géométrie du réacteur, etc....)

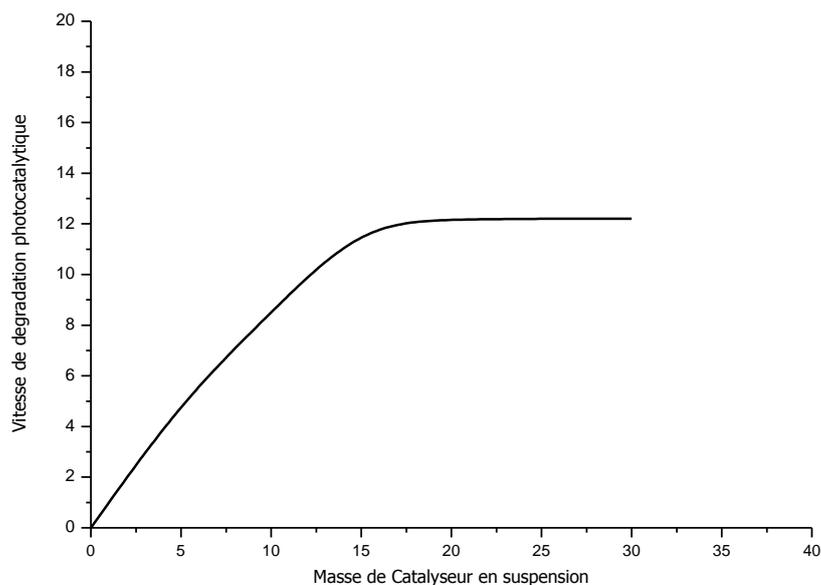


Figure I.5: influence de la masse de catalyseur (TiO_2) en suspension sur la vitesse de dégradation photocatalytique, d'après Herrmann.

II-6-5. Influence du flux lumineux

Des études ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction diminue l'ordre de réaction de 1 vers l'ordre 0,5 [60-61]. Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées (e^- , h^+ et OH°) [69]. Par contre, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre 0, indiquant que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse [62]. Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans des travaux effectués sur des photocatalyseurs supportés, lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système.

II-6-6. Influence de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques $J.mol^{-1}$) pour une gamme de températures comprises entre 20°C et 50°C. Cependant, à très faible température (entre -40°C et 0°C), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse, à plus haute température, entre 70°C et 80°C, pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique.

Références Bibliographiques

- [1] A. Welham, J. Soc. Dyers Colour. 116, (2000) 140-143.
- [2] H. Zollinger, Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH, (1991).
- [3] Colour Index, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, (1975).
- [4] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan, The PT dyemolecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non Destructive Testing, 15-21 October (2000), Rome.
- [5] E. Guivarch, A. O., Mehmet, l'actualité chimique - août-septembre (2004), n° 277-278, p 65-69.
- [6] P. Servais. La matière organique dans les milieux naturels. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre (1999), p. 49.
- [7] J. C., Greene, G. L., Baughman, Text. Chem. Color. 28 (1996), 23-30.
- [8] L. W. Little, M. A., Chillingworth, in Reports on selected dyes and their effect, Editor: American Dye Manufacturers Institute, (1974), New York.
- [9] A. E., Clarke, R. Anliker, Organic dyes and pigments, in the handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. (1980), Springer-Verlag: Berlin.
- [10] K. Specht, Platzek T, Deut. Lebensm.-Rundsch. 91 (1995) 352-359.
- [11] M. A. Brown., DeVito S.C., Rev. Env. Sci. Tec. 23 (1993) 249-324.
- [12] K. T. Chung, Fluk G.E, Appl. Environ. Microbio. 42 (1981) 641-648.
- [13] T. M. Reid, K. C. Morton, Wang C.Y., King C.M, Environ. Mutagenicity 6 (1984) 705-717.
- [14] H. S Rosenkranz, Klopman G, dyes, Mutat. Res. 221 (1989) 217-234.
- [15] H.S. Rosenkranz, Klopman G, Mutagenesis 5 (1990) 137-146.
- [16] R. A, Cartwright, Environ. Health Persp. (1983) 4913-4919.
- [17] K. T. Chung, Cerniglia C.E, Mutat. Res. 277 (1992) 201-220.
- [18] R. Jung, Steinle D., Anliker R, Food Chem. Toxicol. 30 (1992) 635-660.
- [19] J. R. Easton, The dyemaker's view, in Colour in dyehouse effluent, P. Cooper, Editor. 1995, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21.
- [20] Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D, Water Sci. Technol. 36 (1997) 173-180.
- [21] Lin S.H, J. Chem. Technol. Biotechnol. 57 (1993) 387-391.
- [22] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T, Water Sci. Technol. 36 (1997) 189-196.
- [23] G. McKay, G. Ramprasad G., Mowli P, Water Res. 21 (1987) 375-377.

- [24] J. S. Taylor, E. P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill, (1996), pp. 9.1-9.70.
- [25] V. Calabro, Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E, *Energy and exergy analysis, Desalination* 78 (1990) 257-277.
- [26] B. Van Der Bruggen, Lejon L., Vandecasteele C, *Environ. Sci. Techn.* 37 (2003) 3733-3738.
- [27] C. Anselme, Jacobs E.P., *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill Mallevalle, 1996, pp. 401-1087.
- [28] S. Papic, Koprivanac N., Bozic A. L. C, *Color. Technol.* 116 (2000) 352-358.
- [29] M. Adosinda, Martins M., Nelson L., Silvestre A. J.D., Queiroz M. J, *Chemosphere* 52 (2003) 967-973.
- [30] C. L'Opez, Valade A. G., Combourieu B., Mielgo I., Bouchon B., Lema J. M., *Anal. Biochem.* 335 (2004) 135-149.
- [31] R. C. Loehr, *Pollution Control for Agriculture*. Academic Press, (1977), New York, NY, p. 382.
- [32] R. Andreozzi, Caprio V., Insola A., Marotta R., *CatalToday* 53 (1999) 51-59.
- [33] A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72(1969)108-112
- [34] S. N. Frank, Bard, A.J. *J. Phys. Chem.* 81, (1977) 1484-1488.
- [35] J.M. Herrmann, p. 561 in Chapter 20, *Applications of electrical conductivity measurements in heterogeneous catalysis*, (559-584), in "Catalyst characterisation : Physical Techniques for Solid Materials", B. Imelik and J.C. Vedrine editors, Plenum Press, New York, (1994).
- [36] C. Kittel, *Physique de l'état solide (Introduction to solid state physics)*, 5^e édition, Bordas, Paris (1983).
- [37] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Heterogeneous photocatalysis*, *Chemical Review* 93, (1993), 341-357.
- [38] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. *Nature*. 238 (1972) 37-38.
- [39] J. M. Hermann, C. Guiard, P. Pichat P., *Catalysis today*. 17 (1993) 7-20.
- [40] K. Hofstader, BAUER R, NOVALIC S, HEISLER G. *New Reactor Design for Photocatalytic Waste-Water Treatment with TiO₂*. *Environ. Sci. Techno.* 28 (1994) 670-674.
- [41]- J. M. Hermann, *Catalysis Today*. 53 (1999) 115-129.
- [42] M. A. Malati, *Environmental Technology*, (1995), 1093.

- [43] S. T. Martin, H. Hermann, W. CHOI, HOFFMANN M.R. Time-resolved microwave conductivity. *Trans. Faraday Soc.* 90 (1994) 3315-3323.
- [44] D. W. Bahnemann, Hillgendorff. *J. Phys. Chem. B.* 101 (1997) 4265-4275.
- [45] A. Hattori, H. Tada, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 22(2001)47-52.
- [46] K. Tanaka, CAPULE M.F.V, HISANAGA, *Chem. Phys. Lett.* 187 (1991) 73-76.
- [47] K. Radjeshard, *Chemistry and industry*, 17, (1996), 454-458.
- [48] S. P. ParraCardona, Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Thèse, EPFL, (2001).
- [49]. R.C. Garvie, *Journal of Physical Chemistry*, 69 (1964) 1964.
- [50]. R.C. Garvie, M.F. Goss, *Journal of Materials Science*, 21 (1986) 1253.
- [51]. X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, M. Portilla, T. Lopez, F. Tzompantzi, R. Gomez, *Journal of Solid State Chemistry*, 135 (1998) 28.
- [52]. J. Livage, K. Doi, C, *Journal of the American Ceramic Society*, 51 (1968) 349.
- [53] M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis Science and Technology*; Kodansha and Springer: Tokyo and New York, (2002).
- [54] A. Piscopo, D. Robert. V. V. Weber , *Applied Catalysis B: Environmental*, 35(2001) 117-124.
- [55] S. Malato, P. Fernandez-Ibez, MALDONADO M. I., BLANCO J., GERNJAK W. *Catalysis Today*, 147(2009) 1-59.
- [56] J. P. S. Valente, P. M. Padilha, A. O. F, *Chemosphere*, 64, 7, (2006), 1128-1133.
- [57] L. Pruden and D. F. Ollis, *Journal of Catalysis*, 82, 2, (1983), 404-417
- [58] G. Fernández, Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipse, J.M. Herrmann, H. Tahiri and Y. A, *Applied Catalysis B: environmental*, 7 (1995), 49-63.
- [59] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, *Catalysis Today*, 17 (1993) 7-20
- [60] D. F Ollis, *Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*; Kluwer Academic Publishers, (1991).
- [61] J. M. Herrmann, *Catalysis Today*, 24, (1995), 157-162
- [62] H. T. Chang, N. M. Wu, F. Zhu, *Water Research* , (2000), 34- 407.

Chapitre II
Chapitre II
Méthodes de préparation de ZrO₂

Introduction

La porosité dans des oxydes de métaux de transition (OMT) est depuis longtemps était un sujet de recherche fondamental dans le domaine de la physico-chimie des solides. Rendre les matériaux poreux est les conditions pour avoir ses dispositions à une importance dans la chimie des surfaces. On peut facilement comprendre que tous les phénomènes ayant lieu à l'interface entre l'OMT et le milieu extérieur (liquide ou gaz) seront sensibles à cette augmentation de la surface spécifique. En utilisant différentes stratégies de synthèse, nous pouvons changer le type de porosité, la taille des pores et la distribution de la porosité et ainsi jouer sur la surface spécifique [1]. Pour le même oxyde métallique, de nombreuses propriétés différent tant sur le plan chimique que physique peuvent être atteintes. Cependant une augmentation de la surface spécifique d'un OM n'a aucune évolution proportionnelle avec ses propriétés physico-chimiques. Néanmoins, ces matériaux poreux trouveront leur utilité comme catalyseurs [2], supports pour la catalyse, électrodes, capteurs chimiques, matériaux et pour l'optique.

Dans ce chapitre nous allons présenter les techniques de synthèse des oxydes métalliques poreux et plus particulièrement nous étudierons le cas de l'oxyde de zirconium. Avant d'exposer les différentes méthodes de synthèse qui nous mèneront à l'obtention d'oxyde de zirconium à grande surface spécifique, il serait intéressant de comprendre et de maîtriser la chimie des différents précurseurs inorganiques qui nous conduiront à la formation de l'oxyde. Il s'avère que c'est une chimie en solution qui est le plus souvent à l'origine de la formation d'oxydes poreux et notamment la voie sol-gel nous présenterons dans le paragraphe I.2.3 comment se comportent les précurseurs inorganiques pour passer de « la solution à l'oxyde ».

Nous finirons ce chapitre sur la synthèse d'oxyde de zirconium en présence des dopants (métaux de transitions). Ce type de synthèse permet d'augmenter les propriétés photocatalytiques de l'oxyde de zirconium.

I. Généralités sur la synthèse d'oxydes métalliques

Selon la nature de la porosité, on peut classer les matériaux en trois grandes familles :

- Les pores sont formés par l'arrangement spatial de petites particules solides de formes différentes (micro ou nano particules). Leur agrégation entraîne une porosité dite intergranulaire ou de texture.

- Les pores sont des canaux ou des cavités formés par un agent structurant de type organique. La solidification autour de cet agent structurant et son extraction donnent lieu à une méso ou macro porosité de type structurale.
- Les pores sont des canaux à l'intérieur de la maille d'un matériau cristallin de type zéolithe et engendrent une microporosité structurale

I.1. Les différentes voies de synthèse

Les différentes méthodes utilisées pour la préparation d'oxydes métalliques poreux peuvent être classées selon le type de phase (Liquide-Solide-Gaz) impliquées entre le précurseur et le matériau final. La phase finale est celle de l'OMT donc une phase solide (S). En revanche, le précurseur utilisé pour l'OMT sera soit sous forme liquide (L) dissous, gazeuse (G) évaporé ou solide (S) condensé. Il en résulte alors trois différents processus :

- Solide → Solide (SS)
- Gaz → Solide (GS)
- Liquide → Solide (LS)

I.1.1 Processus Solide – Solide

Pour ce type de processus on pourra agir selon trois voies différentes :

- Par thermolyse du précurseur solide
- Par réactions chimiques des oxydes solides (oxydation du métal, décomposition de sels métalliques, pyrolyse de composés organométalliques)
- Par réduction d'oxyde métallique (vaporisation puis condensation par excitation laser ou par plasma)

I.1.2 Processus Gaz – Solide

Dans ce type de processus le réactif doit se trouver sous forme gazeuse, et il s'apparente aux techniques de CVD (Chemical Vapor Deposition). On peut également effectuer des réactions de condensation en phase vapeur par décomposition pyrolytique ou oxydation de vapeurs métalliques ou de composés organométalliques (alkoxydes ou alcoolates)

I.1.3 Processus Liquide – Solide

La solidification est effectuée directement dans la phase homogène de la solution par précipitation directe du précurseur, par procédé Sol-Gel, par assemblage coopératif d'espèces, par synthèse hydrothermale ou par synthèse de sels en fusion [3].

Pour ce type de processus la phase liquide peut être de deux sortes, soit elle est homogène et continue (comme les exemples ci-dessus) soit elle comporte des gouttelettes dispersées dans lesquelles la solidification aura lieu. Ces gouttelettes peuvent se créer et se trouver selon différents processus :

- Avec aide de tensioactifs dans des milieux de type émulsion, micellaire ou cristal-liquide lyotropique.
- Par vaporisation, séchage ou pyrolyse d'une dispersion en phase gazeuse.
- Dispersion dans une matrice rigide de polymères organiques.

Les oxydes métalliques poreux seront formés à partir du précurseur correspondant

I.2. Pour l'oxyde de zirconium

Nous avons vu dans le paragraphe I.1 qu'il existe plusieurs processus de synthèse envisageables pour la formation d'oxydes poreux qui sont tous applicables à l'oxyde de zirconium. Lors de notre étude, nous nous sommes focalisés sur des synthèses par processus liquide-solide. En effet, ce processus de synthèse nous a permis d'acquérir une certaine maîtrise dans la synthèse d'oxyde de silicium à haute surface spécifique. De ce fait il nous semblait évident d'appliquer ce savoir-faire à la création de porosité (donc d'augmenter la surface spécifique) dans les oxydes de zirconium. Il sera décrit dans ce paragraphe la synthèse d'oxyde de zirconium poreux par processus Solide-Solide, Gaz-Solide et Liquide-Solide. Le processus Liquide-Solide par voie Sol-Gel sera traité plus en détail dans le paragraphe II

I.2.1 Processus Solide-Solide pour la formation de ZrO₂

Il est rapporté dans la littérature que l'oxydation du zirconium métallique à 80°C dans une solution aqueuse à 50% de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) permet la formation d'un gel de zirconium contenant des groupements peroxydes [3]. En remplaçant le solvant aqueux de cette solution par de l'éthanol (dialyses successives dans des bains de concentration croissante en éthanol) on pourra effectuer une extraction en milieu CO₂ supercritique. Il en résulte la formation d'un aérogel d'oxyde de zirconium amorphe avec une taille de particules comprise entre 2 et 5 nm et une surface spécifique de l'ordre de 350 m²/g [3].

Le traitement thermique de ce gel entre 200 et 700°C donne lieu à une cristallisation de l'oxyde de zirconium dans sa phase cubique et tétragonale et une diminution de la surface spécifique (172 – 41 m²/g).

I.2.2 Processus Gaz-Solide pour la formation de ZrO₂

L'introduction de vapeur de Zr⁰ dans une atmosphère d'oxygène produit un oxyde de zirconium avec une taille moyenne de particule de 20 nm et une surface spécifique de 40 m²/g [4]. L'oxydation par flamme de ZrCl₄ et son injection dans des mélanges gazeux de CH₄/O₂, H₂/O₂ [3], CO/O₂ à des températures >1000°C donnent lieu à la formation de ZrO₂ nanostructuré de surface spécifique de l'ordre de 19-22 m²/g (pour le mélange ZrO₂/CH₄). Par contre si on fait un mélange gazeux de ZrCl₄/O₂ et qu'on le met en contact avec du CH₄ [5], la surface spécifique sera alors de l'ordre de 162-260 m²/g avec des tailles de particules inférieure à 10 nm. Il est également décrit que le traitement par CVD d'un mélange de ZrCl₄/Zr(OiPr)₄ dans un milieu O₂/H₂O produit des oxydes de zirconium cristallins de type cubique avec une structure et morphologie différentes [6]. L'oxydation par flamme de Zr(OiPr)₄ en présence de CH₄/O₂, produit à 900-1430°C un mélange de ZrO₂ Cubique/tétragonale et à 1500-1570°C des particules sphériques (6-16 nm de diamètre).

I.2.3 Processus Liquide-Solide pour la formation de ZrO₂

Nous venons de traiter les processus Solide-Solide et Gaz-Solide pour la formation d'oxyde de zirconium poreux. On constate que ces types de processus permettent de disperser de l'oxyde de zirconium avec des surfaces spécifiques non négligeables. Cependant ce type de processus est souvent coûteux en énergie et lourd à mettre en œuvre. C'est pourquoi la plupart des travaux visant à créer de la porosité se font par une chimie en solution.

Dans ce processus nous pouvons distinguer plusieurs approches en fonction du type de précurseur utilisé et du type de structure. Cependant, la majeure partie de ces réactions sont des procédés Sol-Gel modifiés. La création de porosité et la structuration peuvent être attribuées lors de la gélification à la présence d'ions, de molécules organiques, à l'utilisation de différents solvants ou à la présence dans le milieu d'une matrice organique. Lors de ce type de synthèse, il est également évident que le mode de mûrissement, de séchage et de libération de porosité va jouer un rôle primordial sur la structure et la texture des matériaux et donc sur la surface spécifique.

C'est pourquoi nous avons lancé une étude bibliographique sur les synthèses d'oxyde de zirconium poreux par le procédé Sol-Gel (processus Liquide-Solide), il sera intéressant de comprendre et maîtriser la chimie des différents précurseurs de zirconium en solution.

II. Le procédé sol-gel pour la préparation de catalyseur ZrO_2

Le processus sol-gel est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelmen qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium [7]. Ce procédé qui s'est développé d'une façon importante au cours des trois dernières décennies, consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment des gels, à partir des sols, d'où le nom du procédé. La chimie du procédé sol-gel est basée sur l'hydrolyse et la condensation de précurseurs moléculaires tels que des alkoxydes des métaux dispersés dans un solvant organique ou bien des ions métalliques hydroxylés dans des solutions aqueuses [8]. L'évolution de la gélification dépend fortement des précurseurs utilisés. Par exemple, dans le cas où le précurseur utilisé est un alkoxyde de silicium, l'ajout d'un catalyseur acide ou basique est nécessaire pour accélérer les réactions d'hydrolyse et de condensation, tandis que dans le cas des autres alkoxydes, ces réactions doivent être modérées par l'ajout d'un complexant pour éviter leur précipitation. Par conséquent, les cinétiques de gélification et les microstructures finales des gels ne sont pas identiques.

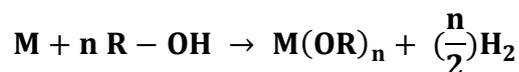
D'une manière générale, deux voies principales sont possibles pour la synthèse sol-gel la déstabilisation d'une solution colloïdale et la polymérisation d'espèces moléculaires. Les solutions colloïdales sont obtenues par dispersion d'une phase solide massive par action mécanique de broyage et de peptisation ou par synthèse à partir d'une solution initialement polymérique. La stabilité de ces dispersions dépend de l'aptitude des particules à s'agglomérer et de leurs charges de surface. Lorsque les charges de surface sont élevées, le sol est stable. Si on déstabilise le sol ou si on augmente la concentration par évaporation des solvants, il y a alors agrégation. Lorsque, sous l'effet des forces attractives, les particules s'agglomèrent de façon à former un réseau solide qui remplit le volume complet du sol, il y a gélification. Dans le cas contraire, il y a formation de masses plus compactes qui précipitent. Les gels colloïdaux ou « gels physiques » sont réversibles. Les liaisons interparticulaires de type Van der Waals, peuvent être rompues par agitation. La deuxième voie, est une polymérisation des espèces moléculaires qui conduit suite à des réactions d'hydrolyse et de condensation, à la production des gels ; on parle alors des gels chimiques qui sont, eux, irréversibles.

L'utilisation de l'une de ces méthodes dépend essentiellement du matériau final que l'on désire obtenir. Les précurseurs polyvalents les plus utilisés sont sans doute les alkoxydes de métaux qui grâce à leur structure moléculaire aident à la formation des gels polymériques [9]. Dans ce travail, la préparation des gels et des poudres de ZrO₂ a été conduite à partir des sols précurseurs à base d'alkoxydes. Nous décrirons ci-dessous les principales caractéristiques des alkoxydes métalliques et plus particulièrement les alkoxydes à base de zirconium.

II.1. La réactivité des alkoxydes

Les intermédiaires réactionnels sont des alkoxydes métalliques ou composés métallo-organiques dont la formule générale simplifiée peut s'écrire M(OR)_n, avec M un métal de valence n et R un groupe alkyle ou aryle [10-11].

Ce sont des composés facilement accessibles pour un grand nombre d'éléments du tableau périodique [12]: Bradley *et* Mehrotra présentaient comme des composés hydroxydes au sein desquels l'hydrogène a été remplacé par un groupement alkyl (ou aryle) [13]. La méthode la plus simple pour obtenir des alkoxydes métalliques est la réaction directe entre le métal M et l'alcool R-OH tel que [11]:



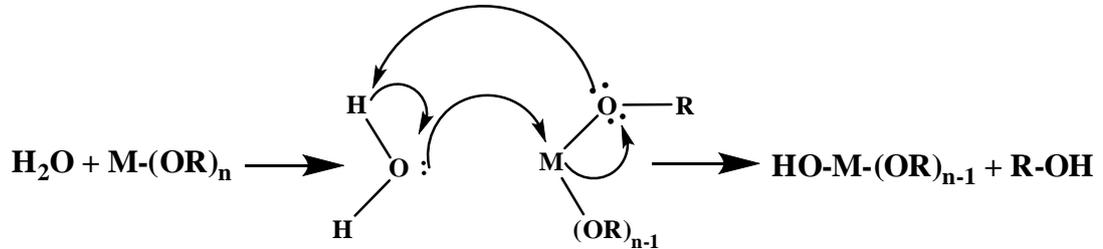
Ils peuvent également être synthétisés par réaction entre le chlorure métallique et un alkoxyde d'alcalin ou entre le chlorure métallique et l'alcool, notamment en présence d'ammoniac NH₃.

Ces composés peuvent être purifiés facilement par les procédés classiques de distillation ou encore de recristallisation et sont très stables thermodynamiquement ce qui leur permet d'être aisément conservés en milieu inerte. Leur solubilité est importante dans de multiples solvants, ce qui représente une caractéristique importante lors de la mise en œuvre du procédé sol-gel.

De plus, la fonctionnalité et la réactivité de ces composés sont facilement modulables [12] notamment en faisant varier leur sphère de coordination. On peut donc accéder à des précurseurs « sur mesure ». C'est d'ailleurs cette spécificité qui permet au procédé sol-gel d'offrir une grande flexibilité en termes de composition de matériau. Notons enfin que les coproduits issus des réactions entre alkoxydes sont généralement volatils (H₂O, R-OH).

II.1.1 Mécanismes réactionnels

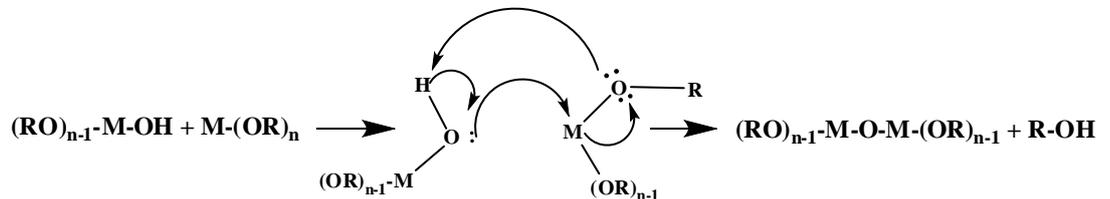
Les réactions impliquées dans le processus de polymérisation sol-gel sont essentiellement de deux types : hydrolyse et condensation. L'hydrolyse correspond à l'étape d'initiation du processus de polymérisation et conduit à une hydroxylation partielle ou totale du composé métallo-organique selon la réaction :



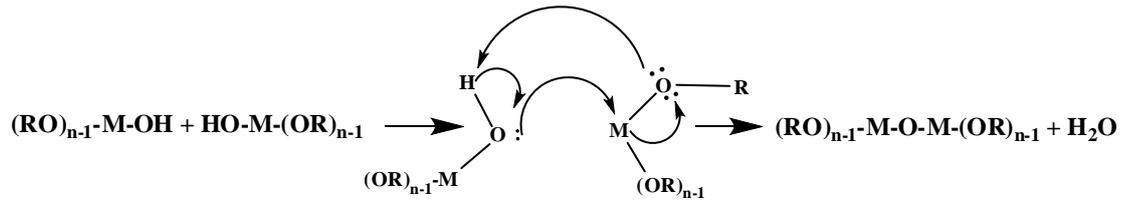
L'électronégativité du groupe alkoxyde rend le métal vulnérable pour une attaque nucléophile. On a alors addition nucléophile de la molécule d'eau sur le métal puis transfert d'un proton vers l'alkoolate [12]. Cette étape d'hydroxylation correspondant à une substitution nucléophile s'accompagne d'une libération d'alcool. Le taux d'hydroxylation de l'alkoxyde dépend fortement du degré d'hydrolyse h ($h = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{M}-(\text{OR})_n]$) mais également du pH [14]. Les facteurs influençant les différentes étapes du procédé sol-gel seront détaillés dans le paragraphe suivant.

Dès que l'espèce réactive $(\text{RO})_{n-1}\text{-M-OH}$ est formée, elle peut réagir avec une molécule semblable ou avec une molécule d'alkoxyde non hydrolysée ; commence alors l'étape de propagation pendant laquelle vont se produire les réactions de condensation suivantes [14]:

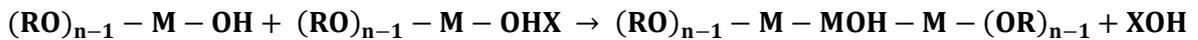
- **L'alcoxolation** consiste à former un pont d'oxygène entre deux atomes métalliques tout en libérant une molécule d'alcool:



- **L'oxolation** consiste aussi à former un pont oxygène entre deux atomes métalliques mais s'accompagne, quant à elle, d'une déshydratation



Ces réactions d'oxolation et alcoxolation peuvent être en concurrence avec d'autres types de réactions qui conduisent non pas à la formation de ponts oxygènes entre les atomes métalliques mais à l'établissement de ponts hydroxo OH. Ces processus sont appelés **réactions d'olation** et peuvent être décrits par la réaction :



Avec X= R ou H

Cette réaction n'est possible que dans le cas où n ne correspond pas exactement à la valence du métal M [12].

Notons que les alkoxydes et l'eau n'étant pas miscibles, ces réactions sont réalisées dans un solvant alcoolique qui est en général l'alcool parent correspondant R-OH. Cette précaution permet d'éviter les réactions d'alcoololyse qui peuvent intervenir entre l'alkoxyde et le solvant R-OH [15-16] telles que :



Cette substitution de R par R' modifie la réactivité de l'alkoxyde, la nature du groupement alcoxo étant un élément déterminant pour les cinétiques de réaction.

C'est la combinaison des phases d'hydrolyse et de condensation qui entraîne le passage du sol vers le gel. En effet, les réactions impliquées dans ces différentes étapes conduisent généralement à l'élaboration de macromolécules ou polymères dont la structure et la morphologie dépendent entre autres de la fonctionnalité du monomère formé (= nombre de liaisons que ce monomère peut établir) [14]. Ainsi, on atteint une structure tridimensionnelle dès que cette fonctionnalité est supérieure à 2 ce qui est communément le cas si l'alkoxyde précurseur n'est pas modifié chimiquement. Le procédé de gélification est d'ailleurs favorisé par le fait qu'il s'accompagne de la formation de liaisons « fortes » à savoir des liaisons covalentes [17]. La nature du polymère obtenu dépend également de la contribution de chaque type de réaction (hydrolyse ou condensation). On peut par exemple accélérer l'étape d'hydrolyse en se plaçant en milieu acide alors qu'un pH basique favorisera la condensation [18]. Par la suite, c'est le séchage puis la calcination du polymère obtenu qui conduit à l'oxyde du métal M.

II.2. Paramètres mis en jeu dans le procédé sol-gel

La structure finale des polymères dépend essentiellement de l'état chimique et physique du sol de départ. Parmi les paramètres qui ont une influence directe sur la qualité du sol on peut citer :

- **La nature chimique du métal et la structure de l'alkoxyde en question** : ces paramètres déterminent la cinétique de réaction d'hydrolyse. Bien que l'électronégativité de Zr soit encore plus importante que celle de Ti, les isopropoxydes de zirconium s'hydrolysent très vite du fait de leur nombre de coordination égal à 6. Les vitesses d'hydrolyse de quelques alkoxydes en fonction de l'électronégativité de chaque métal et de leur nombre de coordination sont reportées dans le [tableau II-1](#)[19].

Tableau II.1 : vitesse d'hydrolyse de différents alkoxydes en fonction de l'électronégativité et du nombre de coordination du métal correspondant [19]

Alkoxyde	Electronégativité	Nombre de coordination	Vitesse d'hydrolyse
Ti(O-i-Pr) ₄	1.32	6	Rapide
Zr(O-i-Pr) ₄	1.33	6	Rapide
VO(O-i-Pr) ₄	1.56	6	Rapide
Si(O-i-Pr) ₄	1.74	4	Lente
Sn(O-i-Pr) ₄	1.89	6	Rapide
PO(O-i-Pr) ₄	2.11	4	Pas d'hydrolyse

- **La nature du groupe alkyl (-C_nH_{2n-1})** : lorsque l'encombrement stérique du groupe alkyl augmente, l'hydrolyse devient plus lente [20-21]. En général, la coordinence du métal diminue lorsque l'encombrement (taille et ramification) de la chaîne alkyle augmente [22].
- **Le taux d'hydrolyse W (moles d'eau ajoutées par mole de métal)**: ce paramètre est l'un des plus importants, ceux ayant une influence sur l'aspect final du matériau. La quantité d'eau ajoutée lors de l'hydrolyse conditionne la formation des espèces condensées:
 - **W < 1**: formation de clusters. La condensation est gouvernée par la formation de ponts μOR et μ-oxo.
 - **W >> 10**: tous les groupes alkoxy sont substitués et un réseau d'oxyde est ainsi formé. De plus, la constante électrique élevée du milieu aqueux conduit à une dissociation acide ou basique des groupes OH de surface ce qui favorise la formation de gels identiques à ceux qui sont obtenus à partir des solutions aqueuses.
 - Entre ces deux extrêmes, les groupements alkoxy ne sont pas complètement hydrolysés. Ils restent fixés au réseau oxyde formé conduisant à la formation des oxo-polymères. Ces espèces polymériques sont des précurseurs souhaitables pour le dépôt des films minces. Une bonne adhésion aux substrats oxydes est obtenue par la condensation entre les ligands -OR restants et les groupements hydroxyle à la surface des substrats.

- **Les solvants** permettent de définir la concentration en alkoxyde dans le sol et d'obtenir une solution homogène. Outre les solvants polaires et miscibles avec de l'eau utilisé : les alcools, formamide, diméthylformamide DMF, tétrahydrofurane THF et dioxanne. Il est même possible d'élaborer des gels dans des solvants hydrophobes, tels que le dibutylformamide à condition que l'hydrolyse libère suffisamment d'alcool pour permettre la gélification. L'utilisation de solvants possédant des constants diélectriques faibles, tels que le toluène, accélère la gélification [23-24]. Le contrôle du temps de gélification dans ce cas est possible via l'addition d'un alcool.

II.3. Avantages du procédé sol-gel

A travers des paragraphes précédents, nous avons pu voir que le procédé sol-gel présente de nombreux avantages, parmi lesquels nous pouvons citer:

- Une température de synthèse beaucoup plus basse que celle requise par les techniques de céramisation classiques; cet abaissement de la température de cristallisation est lié à la présence d'oxygène au sein de la matrice.
- L'obtention d'un matériau final d'une grande pureté et au sein duquel les éléments constitutifs de la matrice sont répartis de façon homogène (Figure II-3): ceci s'explique par l'utilisation de précurseurs moléculaires en solution.
- Une répartition homogène des dopants introduits dans la matrice sans phénomène de ségrégation.
- Un contrôle des processus de germination-croissance au cours des phases d'hydrolyse et de condensation, notamment grâce à l'utilisation de modificateurs chimiques, ce qui conduit à des matériaux de morphologie contrôlée.
- Une grande versatilité de mise en forme : fibres, monolithes et couches minces, ce dernier type de mise en forme étant particulièrement intéressant pour des applications dans les domaines de l'éclairage ou de la visualisation, domaines auxquels sont destinés nos matériaux.

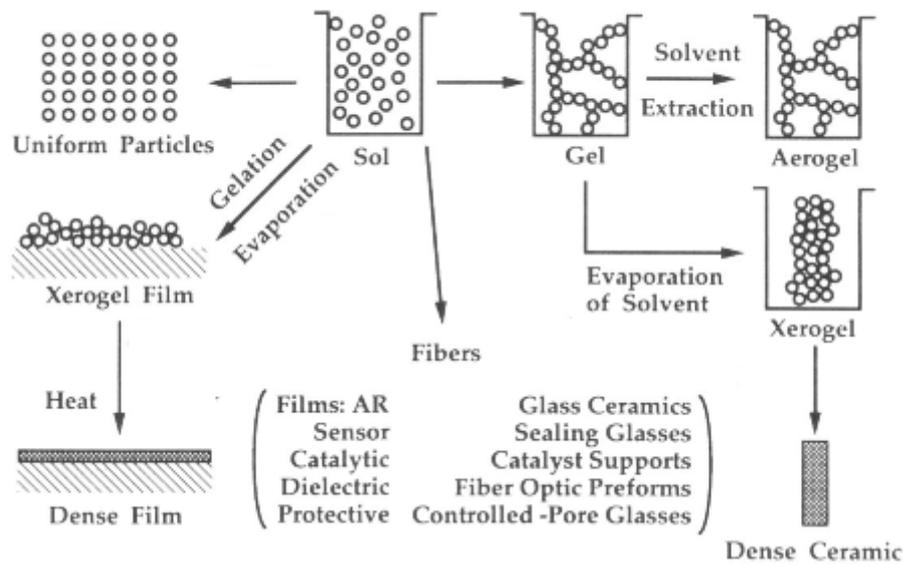


Figure II.3 : les diverses possibilités offertes par le procédé sol-gel [25]

II.4. Les systèmes multi composants par voie sol-gel

Il existe de nombreux exemples de synthèse par voie sol gel faisant appel à plusieurs éléments chimiques distincts. On peut en pratique distinguer plusieurs cas de figure, en fonction du type de précurseur (alkoxyde ou sel métallique) et en fonction de l'objectif (dopage, formation d'un composé mixte ou formation d'un composite).

II.4.1. Cas du dopage

Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence ou non d'une petite quantité d'éléments dopants. Un exemple est certainement le cas de la zircone dont il est possible de stabiliser la forme quadratique à basse température par ajout d'un dopant, généralement des oxydes de calcium, de magnésium, de cérium ou encore d'yttrium. Ou bien par l'ajout des métaux de transition pour améliorer leurs propriétés physiques et catalytiques [26, 27]

Le dopage d'un élément de base dans un système sol-gel est une situation extrêmement classique et c'est en pratique très facile à réaliser. Le dopant pouvant être apporté soit via un précurseur alkoxyde soit par un sel métallique (par exemple un chlorure ou un nitrate).

II.4.2 Cas des oxydes mixtes ou des systèmes multiphasés

La formation de ce type de composés implique généralement d'apporter une quantité importante (contrairement au cas du dopage) d'au moins un deuxième élément chimique. Dans ce cas l'utilisation d'un sel métallique comme précurseur est difficile car cela pose de nombreux problèmes tels que des difficultés de mise en solution, des risques de ségrégation et des problèmes de recristallisation lors du séchage.

C'est pourquoi il est préférable d'utiliser des précurseurs alkoxydes. Cependant, les comportements en solution des différents précurseurs qui associe sont souvent peu compatibles avec en particulier des cinétiques d'hydrolyse-condensation différentes. Pour compenser cette différence de réactivité et obtenir des gels homogènes plusieurs stratégies existent :

- Il faut tout d'abord bien choisir la nature du précurseur de type $M(OR)_4$, en effet sa réactivité vis-à-vis de l'hydrolyse varie en fonction du groupement alkyl elle décroît en fonction de la taille de ce groupement (donc par réactivité décroissante $OEt > OPr > OBu$).
- Il est ensuite possible d'agir sur l'hydrolyse soit en réalisant une pré-hydrolyse du précurseur le moins réactif soit en contrôlant la vitesse de l'hydrolyse en réalisant de faibles ajouts successifs d'eau.
- La modification par un agent chélatant du précurseur le plus réactif peut également être une solution. Enfin l'utilisation d'alkoxydes mixtes peut également être une solution performante même si elle est, par définition, limitée aux systèmes binaires.

Conclusion

Bien que l'élaboration des matériaux oxydes soit possible par plusieurs méthodes de synthèse, la méthode sol-gel est un choix intéressant pour plusieurs raisons. Ce procédé permet de réaliser aussi bien des monolithes, des films, des fibres que des poudres de taille uniforme. Il permet aussi de contrôler précisément la stœchiométrie [23, 34, 35]. En outre, il est généralement connu que les propriétés des couches dépendent fortement de la méthode de préparation et les avantages que portent le procédé sol-gel à ce niveau sont nombreux: une excellente homogénéité due à la dispersion des précurseurs en solution, un contrôle facile de l'épaisseur et une capacité à produire des revêtements de formes complexes. Cette méthode

permet également d'introduire des dopants à partir de précurseurs organométalliques ou de sels inorganiques. Enfin il faut ajouter que cette technique est bien connue depuis une vingtaine d'années surtout pour élaborer des matériaux tels que la zircone ZrO₂

C'est pour l'ensemble de ces avantages que nous avons choisi d'utiliser le procédé sol-gel afin de synthétiser les matériaux étudiés lors de ces travaux de recherche. Avant d'aborder le chapitre II de la partie expérimentale de ce mémoire, il convient de faire un point sur les principaux protocoles de synthèse et de caractérisations de l'oxyde de zirconium par voie sol-gel.

Références Bibliographiques:

- [1] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber, *J of Photoch and Photobio A: Chemistry*, 157, (2003), 47-53
- [2] M. Haruta, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 145, (2003), 31-38
- [3] J.M.E. Matos, F.M. Anjos Junior, *J Materials Chemistry and Physics* 117 (2009) 455–459
- [4] S.G. Botta J. A. Navio, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 129 (1999) 89–99
- [5] H. Vu Thanh, L. Gruzdieva, J. Rak, J. Błażejowski, *J of Alloys and Compounds*, 224, (1995), 1-13
- [6] A.I.Y. Tok, F.Y.C. Boey, S.W. Du, B.K. Wong, *Materials Science and Engineering B* 130 (2006) 114–119
- [7] J. J. Ebelmen, *C. R. Acad. Sci.* 19, (1844), 398.
- [8] D. L. Segal, *J. Non-Cryst. Sol.* 63, (1984) 183.
- [9] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progr. In Sol. State Chem.* 18, (1988) 259.
- [10] K.S. Mazdiyasi, *Ceram. Int.* 8, (1982), 42-56
- [11] D.C. Bradley, *Chem. Rev.* 89, (1989), 1317-1322
- [12] J. Livage, M. Henry & C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.* 18, (1988), 259-341
- [13] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra & D.P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, Londres, (1978)
- [14] C.J. Brinker & G.W. Scherer, *Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel processing*, Academic Press, San Diego, (1990).
- [15] L.L. Hench & J.K. West, *Chem. Rev.* 90, (1990). 33-72
- [16] J.C. Pouxviel, J.P. Boilot, J.C. Beloeil & J.Y. Lallemand, *J. Non-Cryst. Solids* 89, (1987), 345-360
- [17] M. Veith, S. Mathur, A. Kareiva, M. Jilavi, M. Zimmer & V. Huch, *J. Mater. Chem.* 9, (1999), 3069-3079
- [18] J. Livage, *Actual.Chimique Oct.*, (1997) 4-10
- [19] J. Livage, C. Sanchez, F. Babonneau, *Molecular Precursor Routes to inorganic solids*, *Chem. Adv. Mat: An overview*, Edité par Leonard V. Interrante et Mark J. Hampden-Smith. Chapitre 9, (1998). 389,
- [20] G. Winter. *J. Oil, Color Chemist's Association* 30, (1953) 34.
- [21] E. Bistan, I. Gomory. *Chem. Zvesti* 10, (1956) 91.
- [22] R. C. Mehrotra, *J. Non-Cryst. Solids* 100, (1988) 15.

- [23] K. T. Ranjit, I. Martyanov, D. Demydov, S. Uma, S. Rodrigues, K. J. Klabunde, *J Sol-Gel SciTechn* 40,(2006) 335 .
- [24] Y. Diao, W. P. Walawender, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, T. Ricker, *Chem. Mat.* 14, (2002) 362.
- [25] J. Brincker, G.W. Scherer, *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing.* (1990): Academic Press.
- [26] S.G. Botta, José A. Navio, *J of Photoch and Photobio A: Chemistry* 129 (1999) 89–99
- [27] C.R. Foshini, D.P.F. Souza, *J of the Europ Ceram Soci*, 21, (2001) 1143-1150
- [28] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London,(1978).
- [29] A. Pierre, *Introduction aux procédès Sol-gel*, Kluwer Academic Publishers (1992).
- [30] L. Klein, *Sol-gel Technology for thin films, Fibers, Preforms, Electronics, and Speciality Shapes*, P. Ridges, NJ, Part II (1988).

Chapitre III

Chapitre III

Préparation et étude de dioxyde de zirconium nanocristallin.

Préparation et étude de dioxyde de zirconium nanocristallin.

Introduction.

Ces dernières années, la décomposition photocatalytique de polluants organiques en milieu aqueux a fait l'objet d'une grande attention [1-2]. L'intérêt de l'utilisation de ce procédé réside dans l'utilisation d'une source d'énergie propre, renouvelable et gratuite « le soleil ». Quand ZrO_2 est exposé à une source lumineuse d'énergie supérieure ou égale à son band gap (390 nm), une paire d'électron - trou (e^- , t^+) est générée. Les électrons et les trous photogénérés sont séparés par le champ électrique dans la région de charge spatiale et migrent dans des directions opposées pour réagir séparément à la surface formant ainsi une anode et une cathode.

L'une des limitations majeures de l'utilisation de ZrO_2 comme photocatalyseur est son faible rendement quantique, combiné à la nécessité d'exploiter des radiations dans l'ultraviolet qui représentent moins de 5% du spectre solaire. Néanmoins, quelques améliorations des performances photocatalytiques de ce matériau ont été obtenues en préparant ZrO_2 sous forme de nanoparticules. L'influence de la taille des cristallites sur l'effet quantique a été observée lors de l'hydrogénation photocatalytique de $CH_3-C\equiv C-H$ en phase gazeuse [3]. Cependant, très peu de travaux relatent les capacités photocatalytiques de ZrO_2 sous forme de nanocristaux en milieu aqueux dans la littérature.

ZrO_2 nanocristallin est généralement synthétisé par hydrolyse d'une solution acide de sel de Zr(IV), par oxydation de $ZrCl_4$ en phase gazeuse [4] ou alors par hydrolyse d'alkoxyde de zirconium [5]. Chacune de ces techniques de préparation permet d'obtenir un produit d'une grande pureté.

Ce chapitre décrit la préparation de ZrO_2 nanocristallin pur et modifié en utilisant le précurseur n-butoxyde de zirconium et la technique sol-gel comme procédure de préparation, le but étant d'étudier les nouvelles propriétés résultantes et de les relier aux aptitudes photocatalytiques des catalyseurs préparés.

III. Préparation de ZrO_2 par la méthode Sol-Gel.

Les produits utilisés pour la synthèse de ZrO_2 sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ou de traitement préalable à leur utilisation (tableau III.1).

Tableau III.1 : Produits utilisés pour la préparation des catalyseurs.

Produit	Abréviations	Formule chimique	Pureté (%)	Origine
n-butoxyde de zirconium	N-BTZ	$Zr(OC_4H_9)_4$	80	(Sigma–Aldrich)
Tert-butanol	T-BTL	$(CH_3)_3COH$	99.7	(Sigma–Aldrich)
Acide nitrique	A-N	HNO_3	65	ACROS
Nitrate de M^{n+} (M=Fe, Ni, Mn, Co, Cu)	NT-M	MNO_3	99	(Sigma–Aldrich)

La procédure typique de synthèse pour l'oxyde de zirconium (ZrO_2) est la suivante: On mélange 6 ml d'eau déminéralisée avec 61 ml tert-butanol sous agitation constante pendant 10 minutes. L'acide nitrique (HNO_3) concentré est ajouté jusqu'à l'obtention d'un pH de 3. La solution chauffée à une température de 70 °C et on le maintient à cette température pendant une période de 10 min, ensuite on abaisse la température à 60 °C, tandis qu'une addition goutte à goutte de 39 ml de n-butoxyde de zirconium a été effectuée. Après l'addition, le mélange alkoxyde a été maintenu à une température de 70 °C pendant 24 heures sous agitation continue et sous reflux. Ceci a été suivi par évaporation du solvant et séchage à 80 °C dans une étuve pendant 24 heures ([Figure III.1](#)).

Le produit obtenu a été broyé et calciné à 400 °C dans un four pendant 12 h. avec une vitesse de température de 2°C/minute.

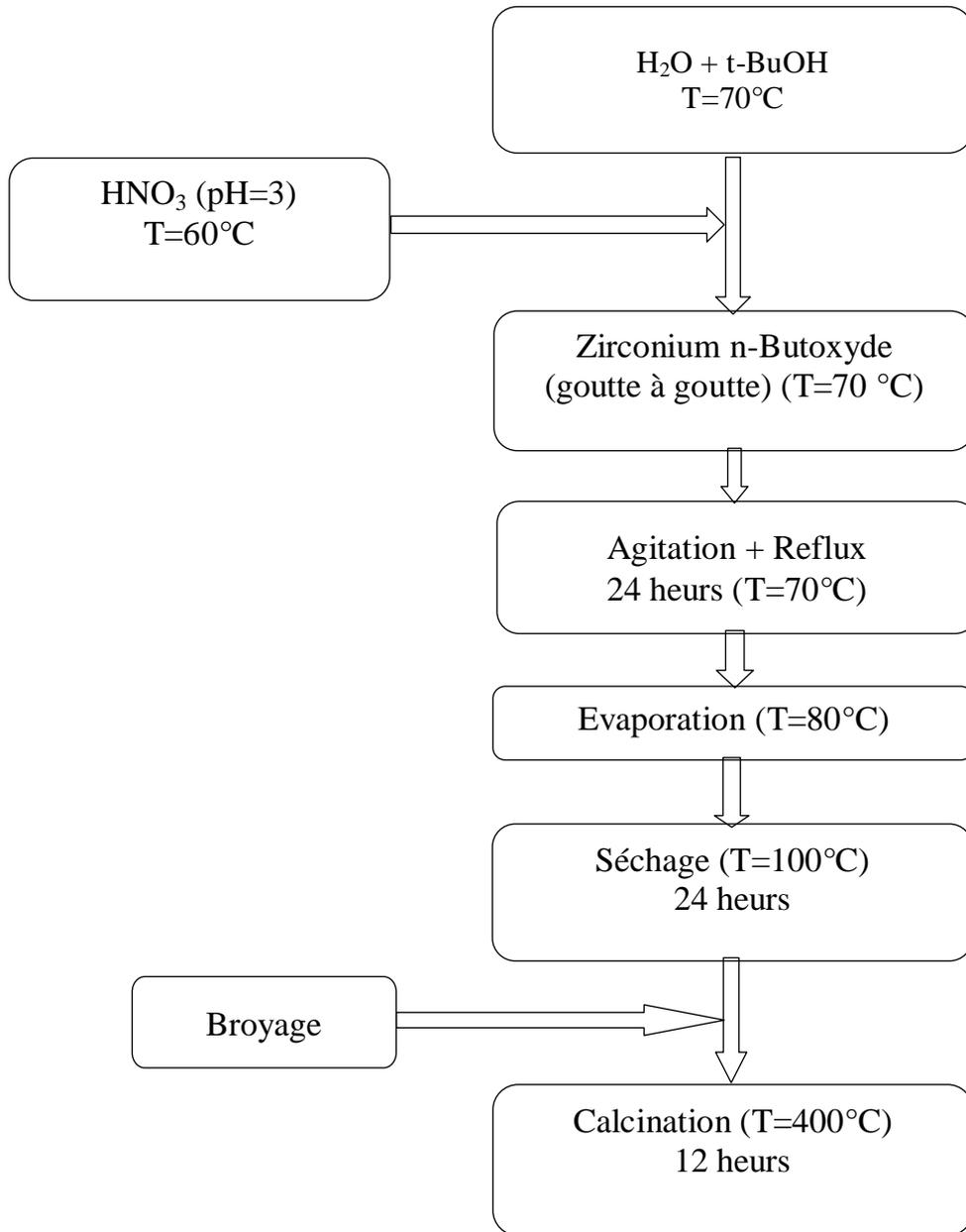


Figure III.1 : Diagramme de préparation de ZrO_2 par la méthode sol-gel.

I.1. Caractérisation des catalyseurs.

I.1.1. Microscopie électronique à balayage couplée à une EDX (MEB/EDS-X)

La morphologie de surface de nos échantillons a été analysée par Microscope Electronique à Balayage (MEB). On utilise un microscope **TESCAN VEGA TS 5130 MM.** couplé à un système d'analyse travaillant en énergie dispersive EDS-X qui fonctionne avec le logiciel **RONTEC Edwin NT.** Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) est équipé du système EDS-X (Energie dispersive X) permettant de faire une étude qualitative et quantitative des différentes phases intermétalliques observées [6,7].

I.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée afin d'identifier les phases cristallines et calculer la taille des cristaux constituant l'oxyde de zirconium ZrO_2 dopées et non dopées aux différents métaux de transition.

Les mesures DRX des poudres ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre **Bruker D8 Advance.** Les rayons-X sont produits par une source de radiation $CuK\alpha$, ayant une longueur d'onde de 1.542 \AA , avec une tension d'accélération de 30kV et un courant de 40mA. Le diamètre D des cristallites a été déterminé par la formule de Scherer appliquée aux pics caractéristiques de chacune des phases présentes :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Où λ est la longueur d'onde de la radiation de l'anticathode, ici $Cu K\alpha = 0.15418 \text{ nm}$, K est une constante généralement égale à 0.9, β est la largeur à mi-hauteur du pic considéré après correction de la ligne de base.

I.1.3 Mesure la surface spécifique par physisorption (méthode BET) :

Les mesures des aires spécifiques sont effectuées à l'aide d'un appareil « **Micromeritics 2100 E** » dont le principe de fonctionnement est basé sur la méthode d'adsorption successive de gaz en multicouche à basse température (Méthode de Brunauer, Emmet et Teller).

L'étalonnage des volumes morts se fait par introduction d'hélium dans l'échantillon et les mesures de la surface spécifique sont fait par adsorption d'azote ou de krypton à la

température d'ébullition de l'azote liquide sous pression atmosphérique (-196°C). Pour mesurer une surface spécifique inférieure à 2m²/g, on utilise le krypton (comme gaz d'analyse), par contre pour une surface spécifique supérieure à 2m²/g, on utilise l'azote. L'échantillon est préalablement dégazé à 120°C pendant trois heures.

I.1.4. Spectroscopie UV-VIS en mode réflectance diffuse.

Le spectrophotomètre Cary-500 (Varian) utilisé est un appareil à double faisceaux, l'un traverse l'air (faisceau de référence) et l'autre traverse l'échantillon. Les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions, entre 220 et 800 nm, à température ambiante, la limite de détection est d'environ 0,01 densité optique (Do).

Dans le cas des poudres, nous ne pouvons pas travailler en transmission, nous avons donc utilisé la technique de réflexion diffuse. Dans ce cas, le spectrophotomètre est muni d'une sphère de réflexion diffuse. La poudre déposée sur un support d'aluminium est maintenue par un hublot en quartz. Un faisceau incident de lumière monochromatique arrivant sur l'échantillon est diffusé à sa surface. Cette réflexion diffuse de la lumière est intégrée par la sphère en BaSO₄ et la valeur de la densité optique est extraite du signal par un algorithme de Kubelka-Munk [8]. Les spectres sont enregistrés par rapport à une référence en BaSO₄ à la température ambiante. Le but de calculer la bande gap des matériaux

I.2. Détermination de la photoactivité.

La dégradation photocatalytique des colorants a été réalisée dans un réacteur photochimique (figure III.2). Il est composé d'une lampe UV à vapeur de mercure HPK 125 W (TUNGSRAM) logé dans une boîte (15x15 cm) enroulée avec du papier d'aluminium. Au-dessus de cette dernière on trouve un bain marie en pyrex où plonge un bécher contenant le catalyseur dispersé dans la solution à traiter. Le bain marie est muni d'un système de circulation d'eau pour assurer l'élimination des rayonnements parasites, et le refroidissement de la solution. Au cours de l'expérience, le mélange est maintenu sous agitation continue (100 tr/min) au moyen de deux agitateurs magnétiques.

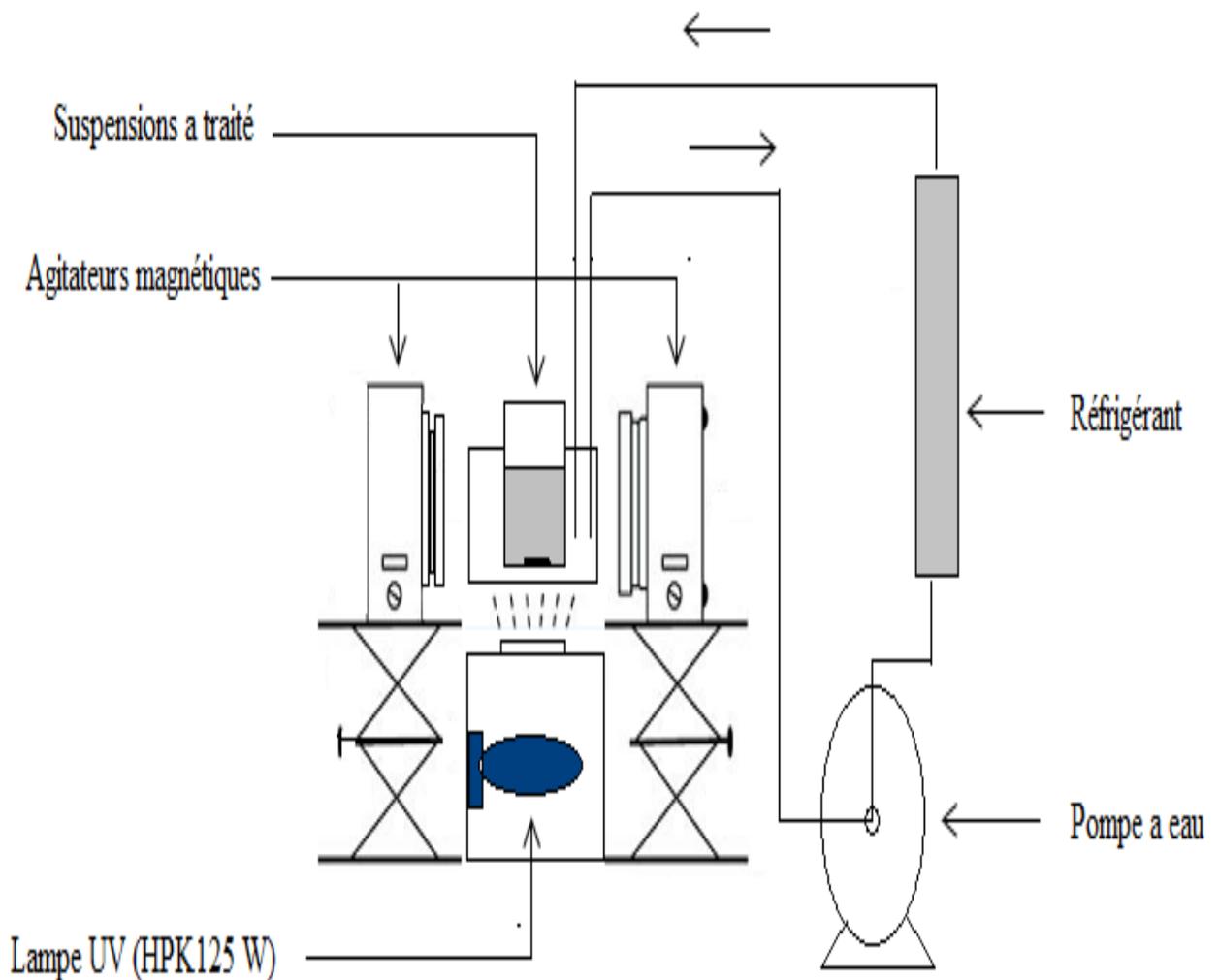


Figure III.2: photo et Schéma du réacteur photocatalytique utilisé [9]

La photoactivité de chaque catalyseur est l'aptitude à dégrader une molécule organique en solution aqueuse. L'Orange II ne s'adsorbe pas sur ZrO_2 et sa dégradation est principalement due aux radicaux en solution et non pas à des phénomènes d'adsorptions préférentielles. Le mécanisme de dégradation de l'Orange II a été étudié par M. Stylidi et al [10]. Pour ces raisons, ce composé a été choisi comme modèle de polluant. Aucun traitement préalable n'a été effectué sur l'orange II. Pour chaque test catalytique, 50 mg de catalyseur sont dispersés dans 100 ml d'une solution d'orange II de concentration 10 mg/l. Le mélange est placé sous l'agitation dans le noir pendant 30 min et l'irradiation, un prélèvement de 5ml est effectué chaque 5 min, centrifugé puis analysé par un spectrophotomètre UV-Visible avec une absorbance maximum 484 nm. Trois tests ont été effectués, le premier concerne l'effet de

rayonnement UV sur le colorant (photolyse directe), le deuxième est l'adsorption du colorant sur le dioxyde de zirconium, et le troisième c'est l'effet de rayonnement UV sur le colorant en présence de l'oxyde (photocatalyse). Les résultats sont présentés sur la figure 8. Le pH du mélange avant irradiation n'est pas ajusté et le pH de la solution contenant de l'orange II seule est de l'ordre de 7.8.

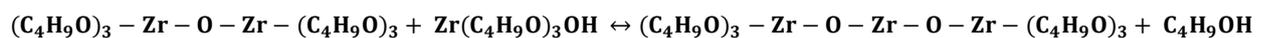
I.3.Caractérisation des catalyseurs.

Une fois l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous formes, poudre. Juste après un séchage (80 °C) de la solution suivi par un le traitement thermique a une température de 400 °C (2 °C/min). La réaction chimique de polycondensation se fait en deux étapes :

- **Hydrolyse partielle** : Par hydrolyse de l'alkoxyde de Zirconium Zr-OR, il y a formation de fonction Zirconol (Zr-OH) et d'un alcool R-OH. Cette réaction se fait en présence de l'alcool correspondant à l'alkoxyde de Zirconium, qui est le tert-butanol (CH₃)COH) Ce dernier permet d'homogénéiser la solution, car l'alkoxyde n'est pas miscible dans l'eau.



- **Réaction de condensation** : Par la condensation de la molécule de Zirconol Zr-OH, il se forme des liaisons Zirconol Zr-O-Zr. Ces liaisons Zirconium-Oxygène conduisent à la formation du Gel.



Lors de ces réactions de condensation, il peut y avoir formation de différents types de molécules:

- **Zr–O–Zr.**
- **Zr–O–Zr–O–Zr.**
- **(Zr–O–Zr–O–Zr–O–Zr–O–Zr)_n**

Par condensations successives ou polycondensation de ces différentes espèces de molécules, il se forme un réseau tridimensionnel (saturé de solvant et d'eau) appelé Gel. La densification du matériau obtenu se fait par évaporation du solvant piégé dans le gel. On obtient ainsi un xérogel de formule générale ZrO_2 . La cinétique de passage du Sol au xérogel est très variable. En effet, ce passage peut durer quelques minutes où plusieurs semaines, le rôle de l'activation thermique est dominante.

I.3.1. Microscopie électronique à balayage couplée à une EDS-X (MEB/EDS-X) :

Pour déterminer la composition des nanostructures de zircone on a effectué une analyse EDS-X pour déterminer la composition exacte de notre produit synthétisé par la méthode sol-gel. La cartographie EDS-X de zirconium et l'oxygène réalisées sur la tranche d'une pastille de ZrO_2 broyée et frittée à température de 400°C sous air avec un maintien de 12 heures est représenté dans la [figure III.3](#) permet de estimer la répartition de ces éléments au sein de la région analysée, Comme on le voit sur la [figure III.4](#), à partir de l'EDS-X, il est clair que le dioxyde de zirconium obtenu qui est composé de Zirconium (Zr) et de l'oxygène (O).

Cependant cette analyse EDS-X nous révèle la quantité des particules qu'on les retrouve avec un pourcentage massique 75,74 % de zirconium et de 24.26.% d'oxygène.

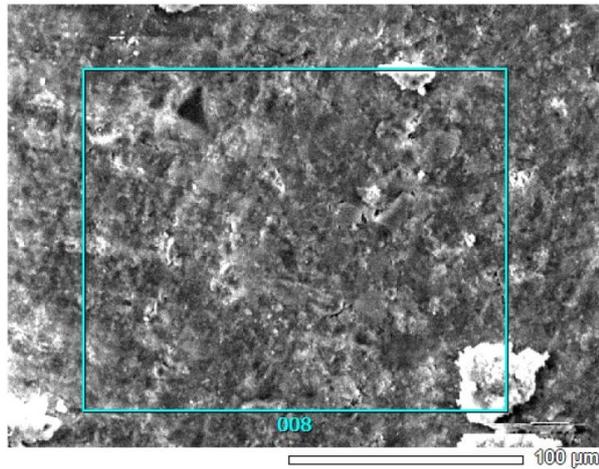


Figure III.3: Images MEB de ZrO₂ calcinés 12h à 400°C

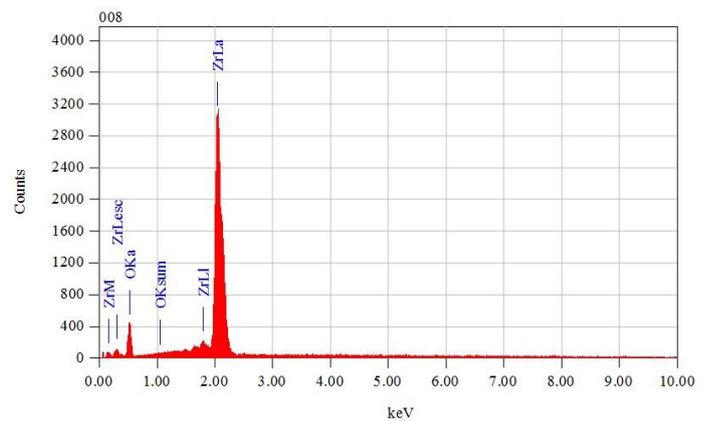


Figure III.4: Spectre EDS-X de ZrO₂ pur calciné 400°C (12 h)

Après le polissage, la pastille 100% ZrO₂ est frittée à température 400°C pendant 12 heures a été examinée au Microscope Electronique à balayage (figure III.3). L'observation en mode électrons secondaires, permet de mettre en évidence la morphologie de surface de coupe de la pastille. En examinons la morphologie obtenue, nous constatons qu'un plan microstructural de la pastille ZrO₂ est bien densifiée avec la présence de quelques porosités non régulières suivent la surface de coupe de la pastille.

I.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Un traitement thermique est généralement utilisé pour améliorer la cristallinité des composés amorphes. Quand ZrO₂ est calcinée à haute température, sa structure cristalline subit des transformations de phase et passe successivement de l'état amorphe à la forme monoclinique puis à la structure tétragonale et ensuite vers la forme cubique. La température de chaque transition est étroitement liée a la méthode de synthèse, la nature du précurseur utilisé et les conditions de calcination.

Généralement, la transition de l'état amorphe à la forme monoclinique est achevée entre 200°C et 300°C, la transformation de monoclinique au tétragonale se produit dans un intervalle de température, entre 350°C et 450°C [14].

Les spectres de rayons X réalisés sur le produit calciné pendant 12h à 400°C ont montré un meilleur taux de cristallinité que ceux calcinés pendant 1h à 600°C [15]. Les pics sur les spectres de diffraction des produits issus de la méthode sol-gel sont plus fins que ceux obtenus avec les autres méthodes de préparation dans les mêmes conditions de calcination [16] Ceci indique un haut niveau de cristallisation.

L'identification des pics de diffraction (Figure III.5) nous indique que seule la phase tétragonale est présente à des angles de diffraction (2θ) de 30, 51 et 61. Les distances inter-réticulaires ont été estimées à l'aide de la formule de Bragg. Ainsi que la taille et les indices h, k, l,

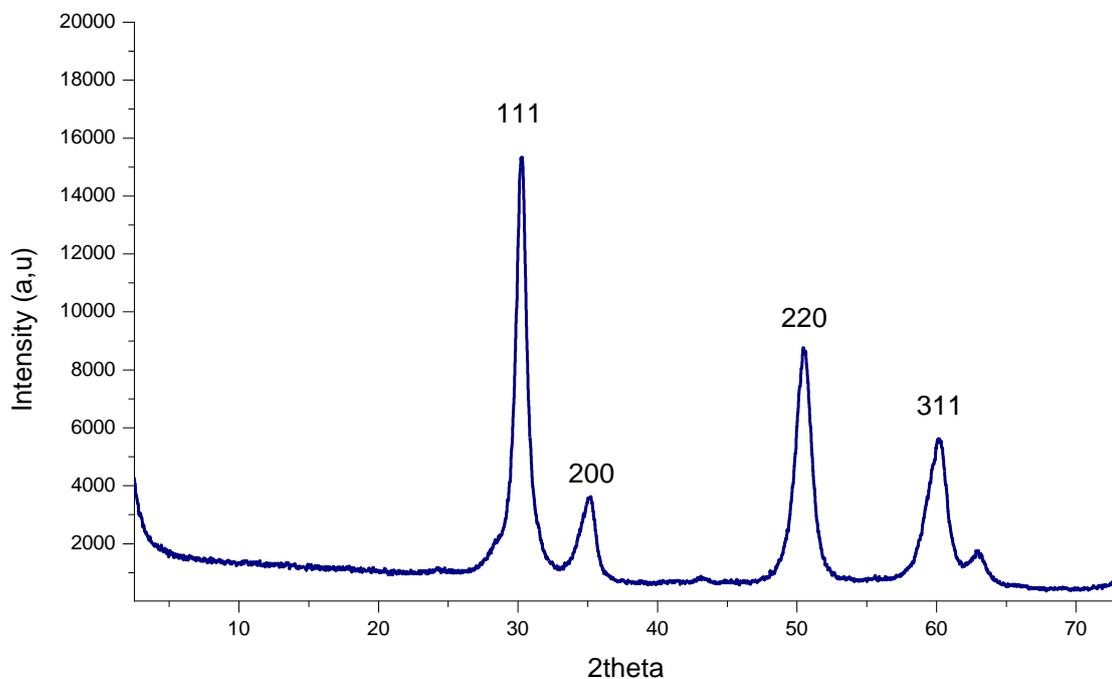


Figure III.5 : Spectre de diffraction des rayons X du ZrO_2 pur

La taille des cristallites a été estimée à partir de l'équation de Scherrer, cette méthode est généralement admise pour la détermination de la taille moyenne des cristallites. La taille de cristallite du catalyseur (ZrO_2) est de 9.86 nm.

I.3.3 Mesure de la surface spécifique par physisorption (méthode BET):

La figure III.6 rassemble l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote, une analyse de cet isotherme conduit à l'identification des profils d'isotherme, comme type IV dans le système BDDT [17] qui est typique des matériaux méso-poreux ayant des diamètres de pores compris entre 2 et 90 nm. Une boucle d'hystérésis est apparente dans les isothermes correspondant ainsi au ZrO_2 . Ceux-ci sont identifiés comme isothermes type A ou type H (IUPAC) qui est caractéristiques des pores cylindriques [18], ce type d'isotherme traduit des phénomènes de condensation capillaire induisant un retard ou une précocité de l'atteinte du plateau de saturation. Lors de la désorption, l'isotherme peut être différente de l'isotherme d'adsorption, toujours à cause de ces phénomènes de retard précocité due à la condensation de gaz dans les pores de l'adsorbant. La valeur de la surface spécifique est calculé à partir de la formule suivante:

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho S_{BET}}$$

Où ρ est la densité théorique de ZrO_2 , d_{BET} est la taille du diamètre de la particule et le S_{BET} est la surface spécifique. Les échantillons de zircone ont montré d'une valeur de surface spécifiques BET de $92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

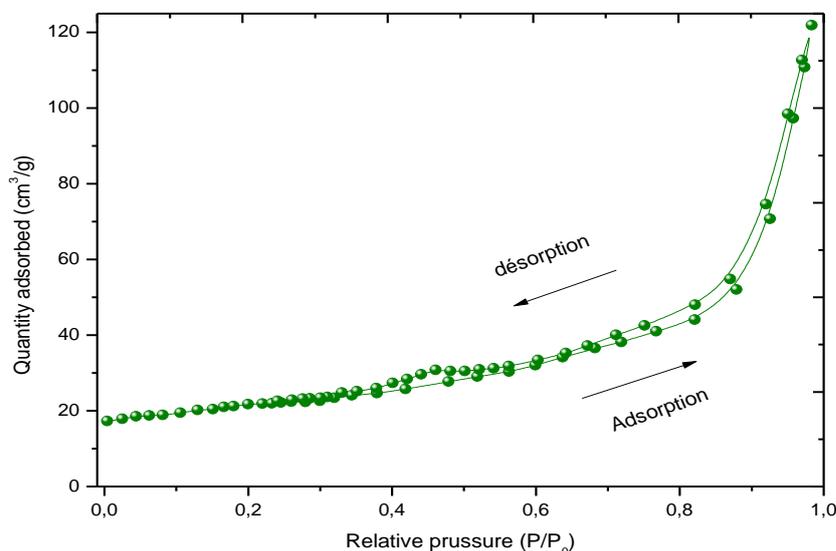


Figure III.6: Isothermes d'adsorption de ZrO_2 pure

I.3.4. Spectroscopie UV-VIS en mode réflectance diffuse.

Le spectre d'absorbance de ZrO_2 pur préparés par méthode sol-gel est représenté sur la figure III.7. Le ZrO_2 absorbe pour $\lambda \leq 300$ nm et l'absorbance diminue en fonction de la longueur d'onde. Nous pouvons conclure que le spectre d'absorbance de ZrO_2 étudié se situe dans le domaine de l'ultra-violet cela a une influence déterminante sur son activité photocatalytique.

La valeur de l'énergie de gap (E_g) a été évaluée à partir de la méthode de Provenzano et al. [19], cette méthode est généralement admise pour la détermination de l'énergie de gap en fonction de la longueur d'onde par la relation [20-21] :

$$E_g = \frac{1240}{\lambda}$$

La valeur de l'énergie de gap de ZrO_2 est de 4.0 eV.

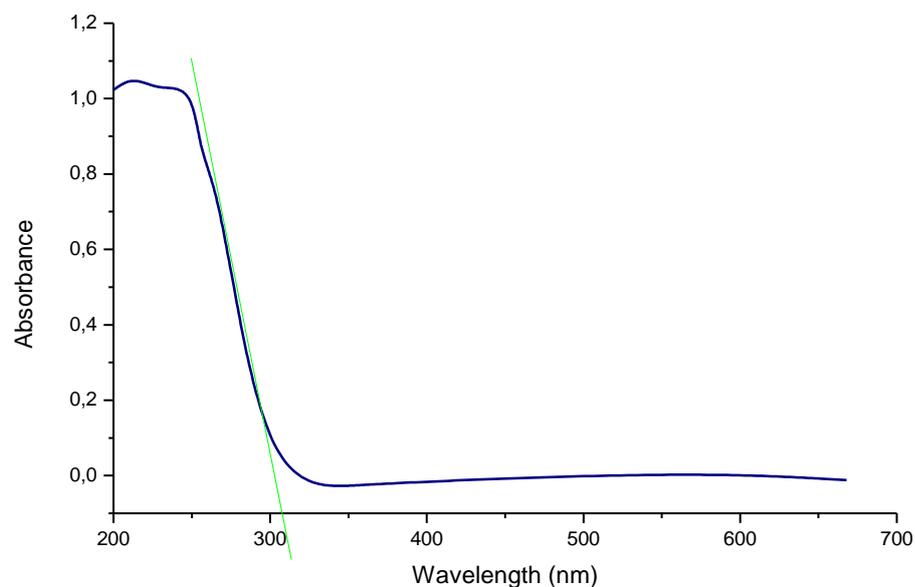


Figure III.7 : Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de ZrO_2 traité à 400°C.

I.4. Détermination de la photoactivité.

Dans la perspective de montrer qu'aucune dégradation photochimique ne se produit pas lors de la dégradation photocatalytique des colorants, pour cela nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier si ces colorants ne subiraient pas de dégradation sous irradiation directe en absence de ZrO_2 . Pour cet effet, on a utilisé l'Orange II comme modèle représentatif des composés aromatiques possédant une fonction N=N. Une solution de

l'Orange II de concentration de 10 mg/l et de volume de 500 ml est soumise à une irradiation par la lampe HPK 125 W dans les mêmes conditions opératoires préconisées pour la photocatalyse. Les courbes de la [figure III.8](#) donnent l'évolution de la concentration en fonction du temps des différents tests sur notre colorant.

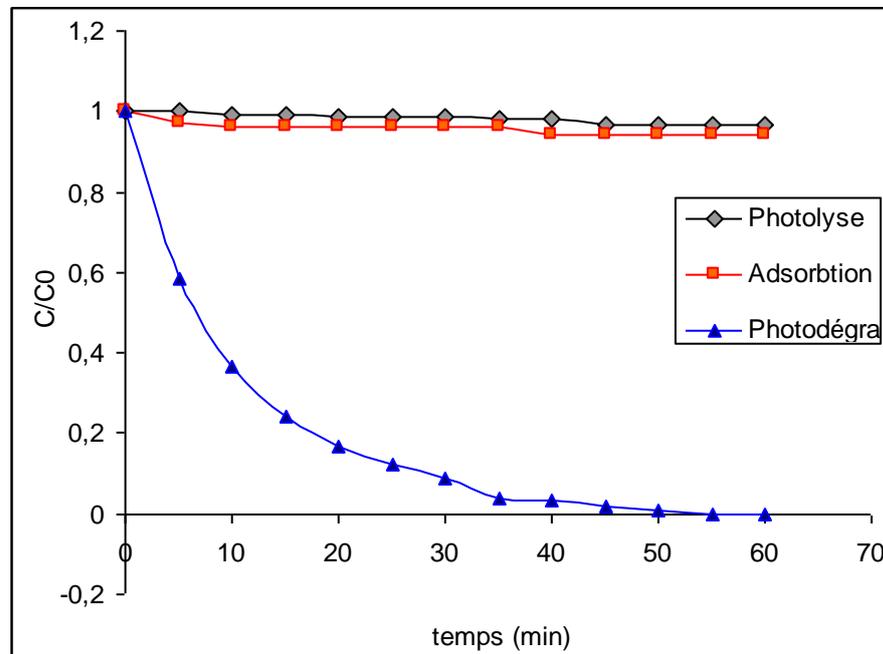


Figure III.8 Détermination de la photoactivité du ZrO_2 par l'Orange II

Dans nos conditions expérimentales, la photolyse directe de l'Orange II n'a pas été observée et sa dégradation photocatalytique est attribuée par conséquent uniquement aux radicaux hydroxyles OH^\bullet et/ou superoxydes $O_2^{\bullet-}$. Ces deux types de radicaux sont générés respectivement par la réaction de OH^- adsorbé à la surface du semi-conducteur avec les trous « t^+ » de la bande de valence et la réaction de O_2 adsorbé avec les électrons « e^- » de la bande de conduction. L'oxygène est généré *in vivo* par oxydation de H_2O par les trous. Ces réactions se produisent à la surface de ZrO_2 .

Quelque soit le catalyseur étudié, l'adsorption de l'Orange II n'a pas été observé. Stylidi et al[22] ont étudié et identifié la plupart des intermédiaires réactionnels produits lors de la photodégradation de l'Orange II en solution aqueuse. Le premier pas de la dégradation de l'Orange II est le clivage de la liaison azo ($-N=N-$) qui est plus dominée à l'oxydation par l'espèce oxyd

ant avec la formation de benzène sulfonate et les dérivés de naphtoquinone ([figure III.9](#))

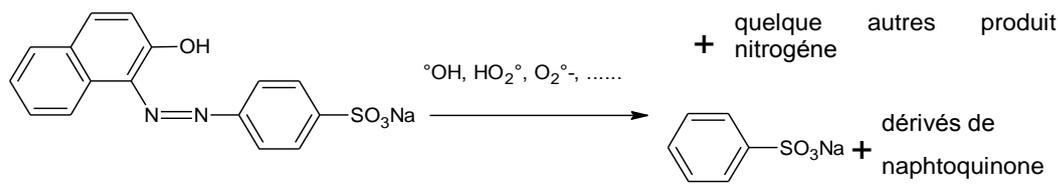


Figure III. 9 : Mécanisme de dégradation photocatalytique d'Orange II en présence de TiO₂d'après Stylidi et al[22]

Après le clivage de la liaison azo, il y a un ordre de réaction différent menant à la minéralisation totale avec la formation de CO₂, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻ et SO₄²⁻ comme des produits finaux

II. Modification de ZrO₂ par Mn, Ni, Fe, Cu, et Co.

Introduction

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence d'éléments dopants (colorants, semi-conducteurs, particules métalliques, terres rares, etc.). L'incorporation de dopants permet de développer de nouveaux systèmes compétitifs, tels que des cellules photovoltaïques [23], des lasers à colorant [24], des photocatalyseurs [25], etc. La méthode sol-gel permet d'utiliser, pour un matériau donné, divers techniques d'élaboration. Sa souplesse de mise en œuvre autorise également une relative facilitée de dopage (ions ou particules) des matrices d'oxyde, ce qui peut aussi se faire suivant différents protocoles.

Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la synthèse de matériaux, dopés par des ions actifs et plus particulièrement par des lanthanides dits « terres rares », choisis pour leurs propriétés de luminescence [26,27]. Le dopant pouvant être apporté soit via un précurseur alkoxyde, soit par un sel métallique (par exemple un chlorure, un nitrate ou un acétate). Généralement, les précurseurs sont mélangés dans un même solvant avant l'hydrolyse. Cette méthode est appelée « sol-dopage ». Elle s'effectue en phase liquide et favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice hôte et le dopant, même pour des dopages élevés (35% volumique) [27]. Grâce à ces méthodes, il est possible d'obtenir des monolithes ou des couches optiquement guidant et dopés avec des ions actifs [28,29].

Les sels métalliques sont soit incorporés dans le réseau d'oxydes (post-dopage), soit piégés dans la matrice au cours de la gélification (sol-dopage). Toutes les réactions décrites (chapitre II) se produisent alors simultanément, et avec des cinétiques plus ou moins variables en fonction de la réactivité des précurseurs et des conditions physico-chimiques d'élaboration.

Le but de ce travail est d'essayer de préciser l'effet des métaux de transition (Mn, Ni, Fe, Cu, et Co) sur la photoactivité de ZrO_2 . Pour cela, nous avons préparé ZrO_2 dopé à une concentration 1% de métaux de transition par la méthode Sol-Gel. Tous les catalyseurs résultants ont été caractérisés. Leur photoactivité a été évaluée en terme d'aptitude à dégrader un seul type de polluant (l'orange II). L'effet de chaque métal de transition sur la dégradation de ce modèle de polluant a été étudié et discuté.

Partie expérimentale.

II.1. Préparation des catalyseurs.

Les produits utilisés pour la synthèse de ZrO_2 dopé sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ni de traitement préalable. Il s'agit : du n-butoxyde de zirconium $Zr(OC_4H_9)_4$ (Sigma-Aldrich 80%), du $MnNO_3$ (Aldrich 99%), $FeNO_3$ (Aldrich 99%), $CoNO_3$ (Aldrich 99%), $NiNO_3$ (Aldrich 99%), $CuNO_3$ (Aldrich 99%) Tert-butanol(CH_3)COH (Sigma-Aldrich 99,7%), Orange II (OII) (Reactifs RAL. France).

Pour la préparation des catalyseurs, on a suivi la méthode sol-gel indiqué dans le paragraphe précédent. Dans chaque cas, l'eau contient un nitrate d'alcalin ANO_3 ($A = Mn, Fe, Co, Ni, et Cu$) en concentration contrôlée et dans des rapports molaires de 1%, en A^+/Zr^{4+} . Après gélification les produits sont séchés à $80^\circ C$ pendant 24h. Les traitements thermiques des poudres sont effectués dans un four électrique à tube horizontal, sous air (Figure III.10) à $400^\circ C$ pendant 12h avec une rampe de montée en température de $2^\circ C/min$. Les produits résultants de cette méthode de préparation sont appelés A/ZrO_2 .

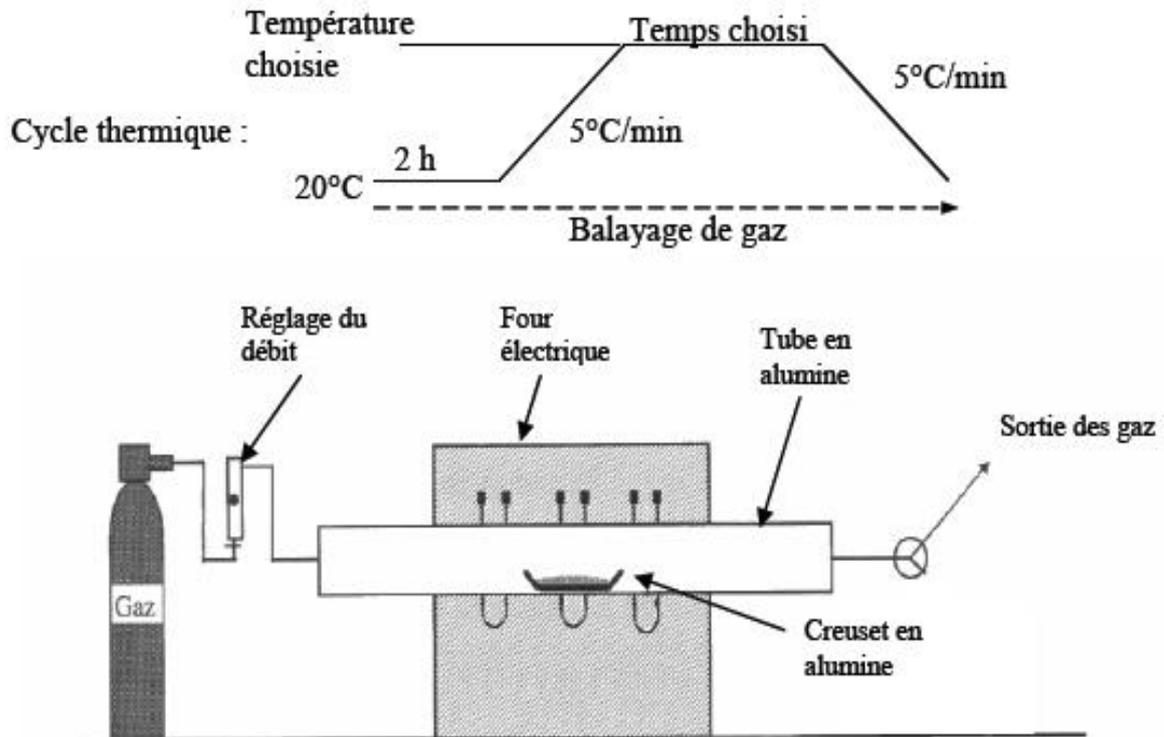


Figure III.10: Schéma du four à atmosphère contrôlée.

II.2. Détermination de la photoactivité.

Un réacteur photochimique « équipée d'une lampe à vapeur de Mercure a été utilisée pour l'ensemble des tests photocatalytiques. Quand l'Orange II est utilisé comme polluant, typiquement, 50 mg de catalyseur sont dispersés dans 500 ml de solution d'Orange II (10 mg l^{-1}). Avant l'irradiation, le mélange est soumis aux agitations dans le noir pendant 30 min afin de disperser le catalyseur. Sous irradiation, un prélèvement (5 ml) est effectué à intervalles de temps réguliers, centrifugé puis analysé par spectroscopie UV Visible (Shimadzu PC1201) au maximum d'absorbance de l'Orange II (484 nm).

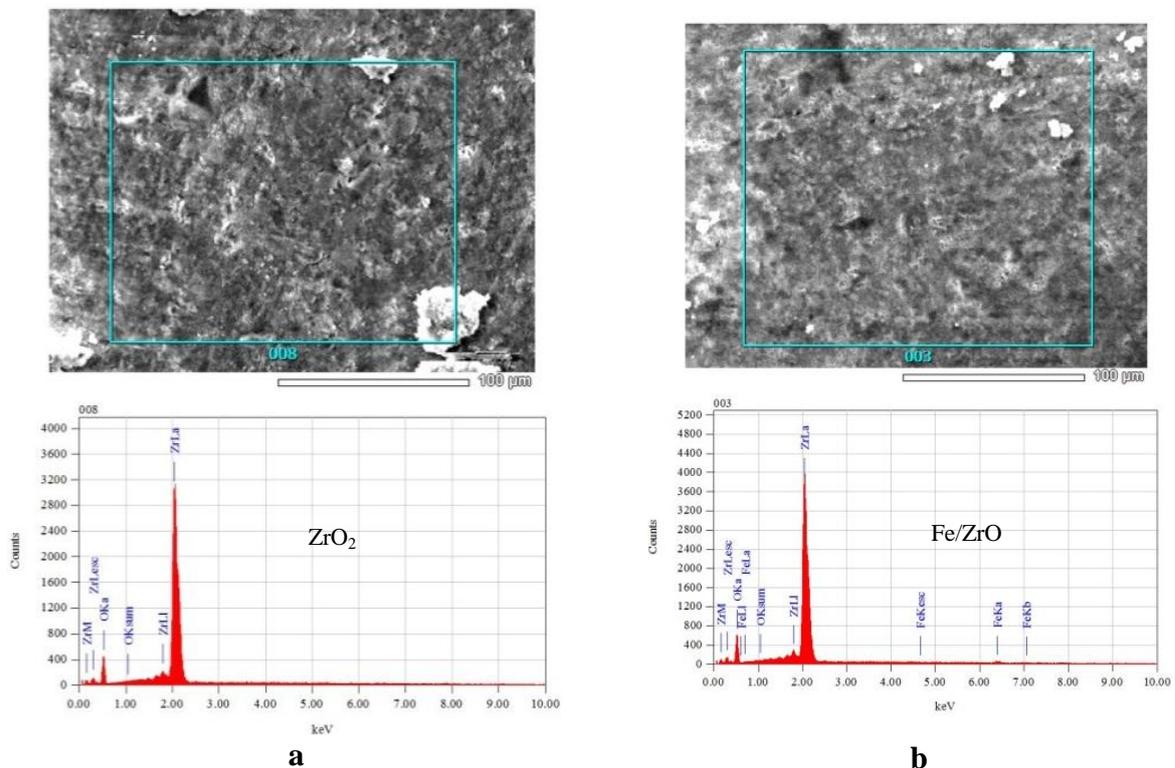
II.3. Résultats et discussions.

II.3.1 Caractérisations des échantillons

II.3.1.1 Microscopie électronique à balayage couplée à une EDS-X (MEB/EDS-X) :

L'analyse EDS-X a été effectuée pour déterminer la composition exacte de notre produit synthétisé par la méthode sol-gel (ZrO_2) et dopé par différents métaux de transition tel que (Mn, Fe, Co, Ni, et Cu). La cartographie EDS-X de zirconium, l'oxygène et différents métaux de transition réalisés sur des tranches d'une pastille de ZrO_2 (pur et dopé) broyée et frittée à température de $400^\circ C$ sous air avec un maintien de 12 heures représenté dans la [figure III.11](#) permettent d'estimer la répartition de ces éléments au sein de la région analysée, Comme on le voit sur la figure III-11, à partir de l'EDS-X, il est clairement identifié que le dioxyde de zirconium dopé obtenu qui est composé de Zirconium (Zr) de l'oxygène (O) et de dopant.

Les résultats obtenus de l'analyse EDS-X confirme la quantité des particules de dopage ou on les retrouve avec un pourcentage massique ([tableau III.2](#)) :



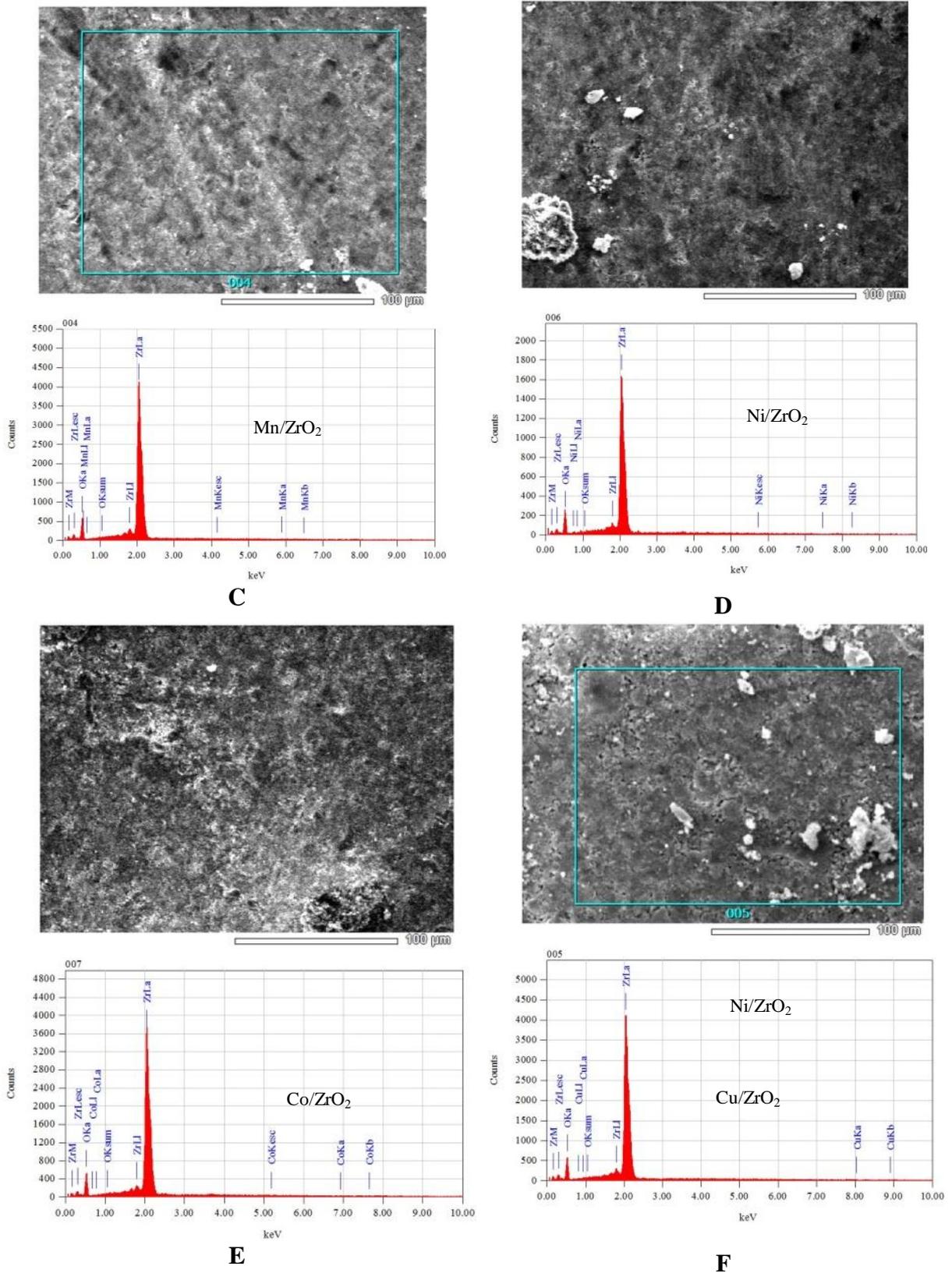


Figure III.11 : Courbe de l'analyse EDS-X du MEB de ZrO_2 dopée aux différents métaux de transition

Tableau III.2: composition élémentaire ZrO_2 dopé aux différents métaux de transition traités à $400^\circ C$.

Echantillons	ZrO_2	Mn/ ZrO_2	Fe/ ZrO_2	Co/ ZrO_2	Ni/ ZrO_2	Cu/ ZrO_2
Oxygène (mass %)	24.26	25.07	26.13	24.59	25.52	24.88
Zirconium (mass %)	75.74	74.77	72.74	75.32	74.34	75.02
Dopant (mass %)	-	0.16	1.03	0.10	0.14	0.10

II.3.1 2 Diffraction des rayons X (DRX)

Afin d'assurer la qualité structurale des échantillons, nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X sur plusieurs échantillons. L'exploitation du spectre de diffraction des rayons X nous a permis de déterminer la qualité cristalline la mesure de la taille des grains. Nous avons aussi suivi l'évolution structurale des poudres de ZrO_2 non dopées ainsi que ceux dopées à 1% de (Mn, Fe, Co, Ni, et Cu) a une température de $400^\circ C$

La [figure III.12](#) montre les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant aux poudre de ZrO_2 dopées à 1 mol % de différentes métaux de transition indiqué précédemment et ayant subi un recuit à la température $400^\circ C$. On analysant les spectres obtenus, nous remarquons la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que les échantillons sont cristallisés. Les raies de diffraction sont celles caractéristiques de la phase quadratique (tétraogonal) A.U. Limaye et al. [30].

Nous distinguons que la variation de diagramme de diffraction des rayons-X de l'état dopé n'est pas significative par rapport à celui non dopé (ZrO_2) en raison du fait que la quantité des métaux sont très faibles (1 %)

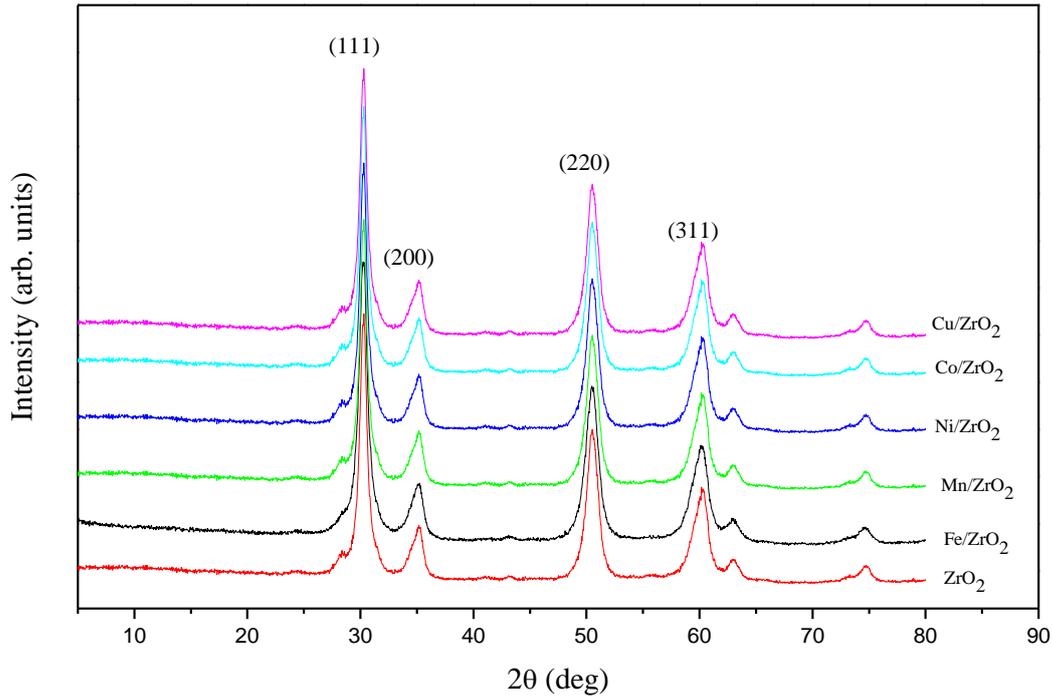


Figure III.12 Spectre de diffraction des rayons X du ZrO_2 pur et dopé.

On constate la variation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction entre les échantillons, cette variation s'explique en général par deux effets : la taille des cristallites, ou les microdéformations dans le réseau. On note sur le diagramme la présence de quatre raies de diffraction situées à $2\theta(^{\circ})$: 30, 35, 51 et 61, ces pics correspondent aux plans : (111), (200), (220) et (311) et sont attribués à la phase tétragonale où les paramètres de maille sont : $a = b = 0,512 \text{ nm}$ et $c = 0,525 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$.

La taille des cristallites déterminée à partir des spectres de diffractions X, varie de 9.75 nm à 14.35 nm ([tableau III.3](#)), les tailles des cristallites les plus faibles sont obtenues pour ZrO_2 dopé au fer, et les tailles les plus grandes sont obtenues pour ZrO_2 dopé au nickel. Ces résultats sont en accord avec les niveaux de cristallinité observés.

Tableau III.3 : Paramètre cristallographique du ZrO₂ dopé et non dopé

Photocatalyseur	Tailles des cristallites (nm)	2θ (°)	plans (h k l)	paramètres de maille (nm)
ZrO ₂	9.86	30	111	a = b = 0.512
Mn/ ZrO ₂	11.66	35	200	c = 0.525
Fe/ ZrO ₂	9.75	51	220	
Co/ ZrO ₂	12.72	61	311	α = β = γ = 90°
Ni/ ZrO ₂	14.35			
Cu/ ZrO ₂	10.11			

II.3.1 .3 Mesure la surface spécifique par physisorption (méthode BET):

La surface spécifique des poudres a été déterminée à partir de la mesure d'isothermes d'absorption- désorption de l'azote (N₂) en utilisant la théorie établie par Brunauer–Emmett–Teller (B.E.T) sur un appareillage Micromeritics 2100 E. Après un dégazage à 120°C sous vide pendant 2 h, les échantillons ont été refroidis et soumis à l'analyse d'adsorption- désorption.

En vue d'examiner l'effet du dopage sur les pores des particules du photocatalyseur (ZrO₂), nous avons entrepris des mesures d'adsorption - désorption de l'azote sur le précurseur de Mⁿ⁺/ZrO₂ traité pendant 12h sous air à 400°C. La [Figure\(III.13\)](#), rassemblant les isothermes correspondantes, montre que, les isothermes sont similaires pour tous les échantillons et qu'elles sont caractérisées par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre P/P₀. Elles sont par conséquent de type IV présentant une faible boucle d'hystérésis de la courbe de désorption par rapport à la courbe d'adsorption de type H, conformément à la classification de l'IUPAC [31].

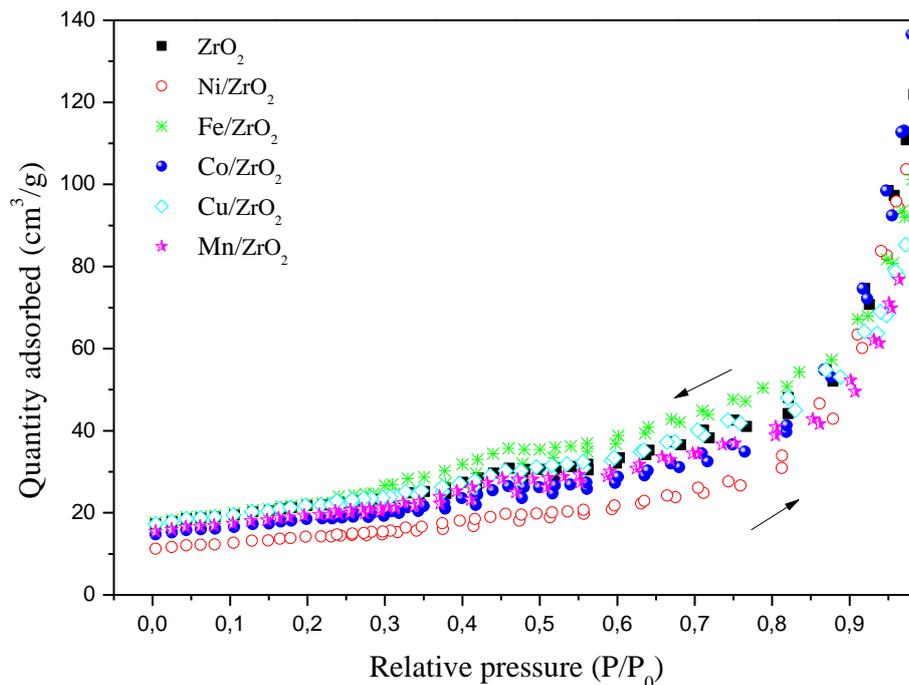


Figure III.13: Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 de ZrO_2 pure et dope.

L'observation des isothermes de type II pour les échantillons étudiés indique qu'ils sont deux adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface lesquels la couche adsorbée de N_2 s'épaissit progressivement en formant des multicouches moléculaires. Dans le même sens, l'observation dans les deux cas d'une hystérésis de type H signifie que les échantillons investigués se présentent sous forme d'agrégats formant une texture **non rigide** au sein de laquelle s'effectue la condensation capillaire de N_2 [32].

Le [tableau\(III.4\)](#) regroupe les différentes valeurs d'aire de surface spécifique (SBET), déterminées à partir de ces isothermes en appliquant l'équation de BET dans l'intervalle de pression relative $0,02 < P/P_0 < 0,33$. Ces résultats montrent que la surface spécifique de ZrO_2 pur développé par la méthode sol-gel ($92 \text{ m}^2/\text{g}$) est sensiblement plus élevée que celle de ZrO_2 dopé sauf le Fe/ZrO_2 ($96 \text{ m}^2/\text{g}$).

Le tableau III.4: Valeur de la surface spécifique du ZrO₂ pure et dopé

Photocatalyseurs	ZrO ₂	Mn/ ZrO ₂	Fe/ZrO ₂	Co/ZrO ₂	Ni/ ZrO ₂	Cu/ ZrO ₂
BET surface Area (m ² /g)	92	78	96	65	57	83

II.3.1.4. Spectroscopie UV-VIS en mode réflectance diffuse.

La figure (III.14) présente les spectres d'absorbance de ZrO₂ pur et dopé par les métaux de transition (Mn, Fe, Co, Ni, et Cu) préparées par méthode sol-gel. On constate que, les courbes sont similaires pour tous les échantillons et qu'elles sont caractérisées par une diminution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde,

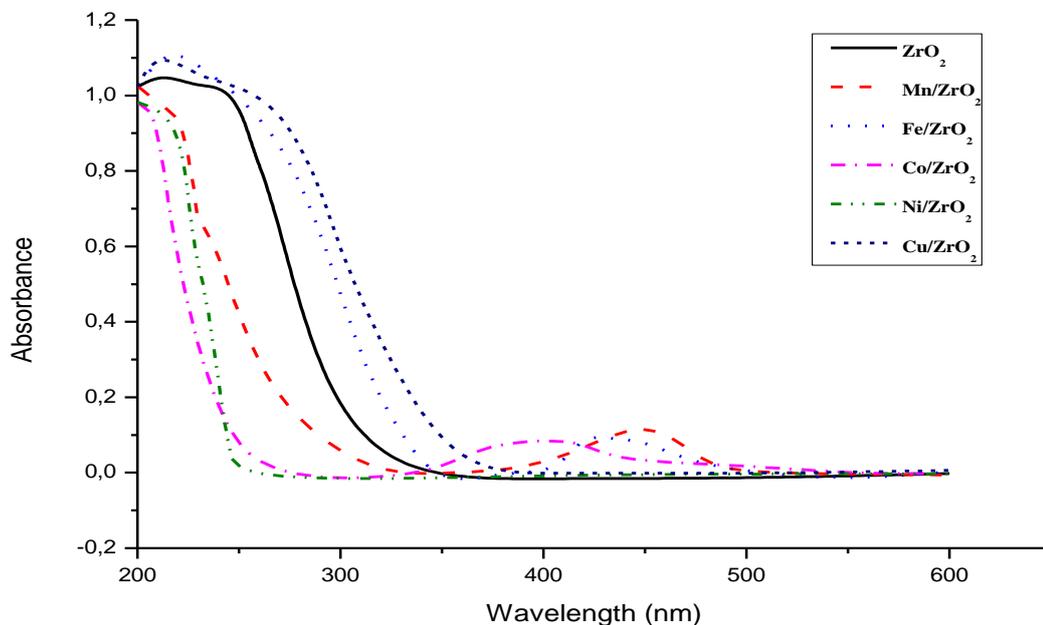


Figure III.14: Variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde de ZrO₂ pur et dopé traité à 400°C.

Les valeurs de la bande interdite des poudres de ZrO₂ dopées au Fer et le cuivre (figure III.14) sont de l'ordre de 3,6 eV et 3,7 eV pour des recuits à 400°C respectivement. Nous remarquons sur le tableau III.5 une diminution de la bande interdite au fur et à mesure que la surface spécifique augmente. Cette diminution peut être corrélée avec la taille de grains qui varie avec la nature de dopant. Lorsque cette dernière augmente, les défauts et les impuretés tendent à disparaître, ce qui provoque une réorganisation de la structure. Nous constatons que le dopage au manganèse, cobalt et nickel provoque une augmentation de la bande interdite par rapports à celle de ZrO₂ non dopé qui est de l'ordre de 4.0 eV.

Tableau III.5 : Valeur de l'énergie de gap et la surface spécifique (BET)

Photocatalyseurs	ZrO ₂	Mn/ ZrO ₂	Fe/ZrO ₂	Co/ZrO ₂	Ni/ ZrO ₂	Cu/ ZrO ₂
λ (nm)	307	276	335	227	249	334
E _g (eV)	4.0	4.5	3.6	5.4	4.9	3.7
BET surface spécifique (m ² /g)	92	78	96	65	57	83

II.3.2. Détermination de la Photoactivité

Au vu des résultats que nous avons obtenus dans le cas de la photodégradation de l'Orange II en présence de catalyseur ZrO₂ cette molécule n'est pas adsorbée à pH neutre (pH compris entre 5,8 et 7,9), la photocatalyse hétérogène nous semble être une technique prometteuse pour la décontamination de ces eaux résiduelles. Il nous paraît donc indispensable de mieux comprendre l'effet et le rôle des métaux de transition (Mn, Fe, Co, Ni, et Cu) sur l'activité du dioxyde de zirconium.

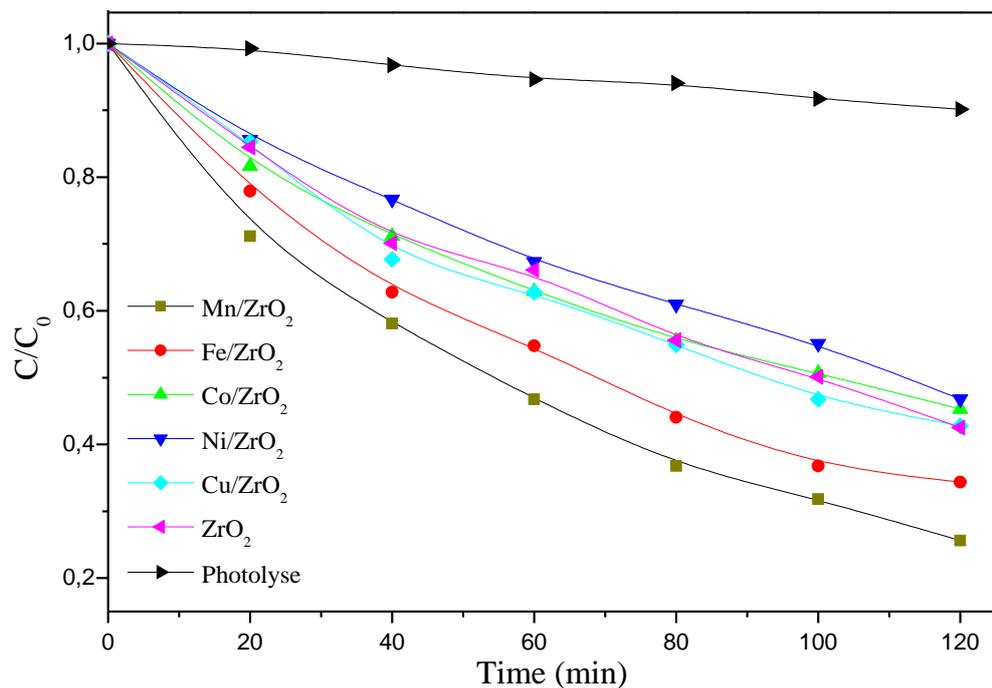


Figure III.15 : dégradation de l'Orange II en fonction de la nature de dopant Mⁿ⁺

La figure(III.15) présente les courbes de dégradation de l'Orange II en fonction de la nature de dopant M^{n+} préparé par la méthode sol-gel. Pour une concentration en M^{n+} de 1%, la dégradation de l'orange II en présence de ces semi-conducteurs a révélée que le Mn/ZrO_2 et Fe/ZrO_2 sont les plus performants des autres et que le Co/ZrO_2 , et le Ni/ZrO_2 présentaient la même photoactivité. Ces résultats indiquent que nous pouvons obtenir une activation de ZrO_2 par le Manganèse et le fer plus importante que celle du dioxyde de zirconium pur. Par conséquent, il est évident que le Manganèse et le fer jouent un rôle prépondérant dans le phénomène d'éjection des électrons lorsque le photo-sensibilisateur est adsorbé.

Conclusion.

Des nanoparticules de ZrO_2 dopé par des métaux de transitions (Mn, Fe, Co, Ni, et Cu) ont été préparées par méthode Sol-Gel. Les résultats d'analyses DRX suggèrent que les métaux de transitions ont en général l'effet de promouvoir la phase cristalline tétragonale. L'interprétation des résultats de la surface spécifique (BET) montrent que la surface spécifique de ZrO_2 pur, développée par la méthode sol-gel ($92 \text{ m}^2/\text{g}$) est sensiblement plus élevée que celle de ZrO_2 dopé sauf le Fe/ZrO_2 ($96 \text{ m}^2/\text{g}$), d'après les résultats de Spectroscopie UV-VIS en mode réflectance diffuse Nous constatons que le dopage au manganèse, cobalt et nickel provoque une augmentation de la bande interdite par rapports à celle de ZrO_2 non dopé qui est de l'ordre de 4.0 eV.

L'activité photocatalytique de ZrO_2 pour la dégradation de l'Orange II a été fortement améliorée lorsque ZrO_2 est dopé par le manganèse et le fer à une concentration de 1% et préparé par la méthode sol-gel. Une forte activation de ZrO_2 est attribuée à une distribution favorable du manganèse et du fer, qui induit une meilleure éjection d'électron de la bande LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) de l'Orange II vers la bande de conduction du catalyseur. Ce phénomène a pour effet d'augmenter la production des radicaux en solution. Nous pouvons donc considérer que Mn/ZrO_2 et Fe/ZrO_2 sont des photocatalyseurs très prometteurs pour la dégradation de colorants susceptibles d'être adsorbés à sa surface, car ses performances sont largement supérieures ZrO_2 pur.

A partir de l'ensemble de ces résultats, nous pouvons conclure qu'à faible concentration (1%) les métaux de transition (Mn, Fe,) ont pour effet d'accroître les performances de ZrO_2 .

Références bibliographiques

- [1] D.A Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochimica Acta*, 45(2000) 2363.
- [2] Y. Bessekhoad, M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (2002) 357.
- [3] M. Ampo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kudama, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 4305.
- [4] T. D. Isfahani, J. Javadpour, A. Khavandi, R. Dinnebier, M. Goodarzi, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 31 (2012) 21-27
- [5] M. Alvarez, T. Lopez, J.A. Odriozola *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 34–41
- [6] GN-MEBA Groupe and F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*.
- [7] J. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. C. Sawyer and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (Springer, 2003).
- [8] A.S. Marfunin, *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in materials* Springer – Verlag, Berlin, DDR (1979)
- [9] H. Benhebal, M. Chaib, A. Léonard, D. Stéphanie, M. Crine, *J of Mol Str*, 1004, (2011), 222-226.
- [10] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* 47 (2004) 189.
- [11] C.J. Brinker & G.W. Scherer, *Sol-gel Science : the Physics and Chemistry of Sol-gel processing*, Academic Press, San Diego, 1990.
- [12] M. Henry, J.P. Jolivet & J. Livage, *Ultrastructure Processing of Advances Materials*, John Wiley & Sons, New York, (1992), pp.23-45 « Role of complexation in the sol-gel chemistry of metal oxides »
- [13] J. Livage, « Les procédés sol-gel : de l’art du feu à la chimie douce » *Actual. Chimique* Oct. 1997, pp.4-10 (1997)
- [14] A. I. C. Tok, Y. F.Y. Boey, S. W. Du, B.K. Wong, *Materials Science and Engineering B* 130 (2006), 114–119
- [15] L. P. Borilo L. P., Spivakova L. N *American Journal of Materials Science* 2(4), (2012), 119-124
- [16] Matos J. M. E, Anjos F. M, Júnior, Cavalcante L. S, *Materials Chemistry and Physics* 117 (2009) 455–459
- [17] F.J. Rojas, A.L. Hines, E. Pedram, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21 (1982), 760.
- [18] M. Deeba, W.K.J. Hall, *Catalysis* 60 (1979) 417.
- [19] P.L. Provenzano, G.R. Jindal, J.R. Sweet, W.B. White, *J. Luminescence* 92 (2001), 297–305.
- [20] J. Feng, J. Han, X. Zhao, *Prog. Org. Coat.* 64 (2009) 268–273.

- [21] S. AnbuchudarAzhagan, S. Ganesan, *Rec. Res. Sci. Technol.* 2 (2010) 107–109.
- [22] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B: Environ.* 47 (2004) 189.
- [23] S. Liu, L.L. Hench, *Chemical processing of advanced materials*, ed. J.W.a. Sons, New York.953.
- [24] T. LOPEZ, M. ALVAREZ AND R. GOMEZ *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 33, (2005)93–97
- [25] C. Urlacher, C. Marco de Lucas, E. Bernstein, B. Jacquier, et J. Mugnier, *Optical Materials*, 12(1999) 19.
- [26] H. Bi, W. Cai, et L. Zhang, *Materials Research Bulletin*, 35(2000) 1495.
- [27] J.M. E. Vanagas, M. Mazilu, P. Riblet, B. Honerlage, S. Juodkazis, F. Paille, J.C. Plenet, J.G. Dumas, M. Petrauskas and J. Vaitkus, *Journal of Applied Physics*, 81 (1997) 3586.
- [28] A. Garcia-Murillo, C. Le Luyer, C. Dujardin, C. Pedrini, et J. Mugnier, *Optical Materials*, 16(2001) 39.
- [29] M.J. Lochhead, K.L. Bray, *Chemistry of Materials*, 7 (1995) 572.
- [30] A.U. Limaye, J.J. Helble, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 1127–1132.
- [31] K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [32] F. Rouquerol, L. Luciani, *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*, Tech. l'Ingénieur. P1050 (2003) 1–24.

Chapitre IV

Etude de la photodégradation des colorants par Mn/ZrO₂

Introduction

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction molécules à se dégrader à la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de photocatalyse [1-2].

L'adsorption d'un composé organique sur un solide dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques [3], notamment la température, le pH du milieu et la concentration des substances présentes dans le mélange réactionnel. L'équilibre thermodynamique entre les espèces libres et celles adsorbées par le solide est atteint avec une vitesse plus au moins lente selon la nature à la fois de l'adsorbant et celle de l'adsorbat.

Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation de nos trois colorants, nous avons d'abord commencé par l'étude de leur adsorption sur le ZrO₂ sous forme poudre. Cette étude comprend les cinétiques d'adsorption, l'effet de la quantité de l'adsorbons (Mn/ZrO₂), et de la concentration du colorant.

I.1 Cinétique de l'adsorption des colorants

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption des colorants. Les expériences réalisées à l'obscurité consistent à introduire un volume de 200ml d'une solution du colorant de concentration égale à 20mg/l avec une masse de ZrO₂ de 50mg/l à pH initial, à des intervalles de temps régulier, on effectue des prélèvements. Une fois centrifugé, l'échantillon est passé au spectrophotomètre UV/Visible, les résultats obtenus sont résumés sur la [figure IV-1](#)

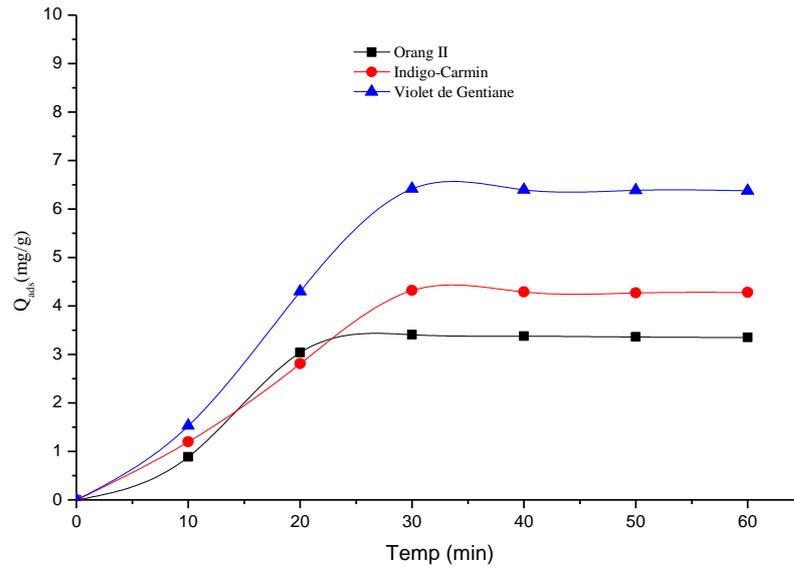


Figure IV-1: Cinétiques d'adsorption des trois colorants sur le catalyseur Mn/ZrO₂.

Ces courbes montrent que, quelque soit le colorant, la quantité adsorbée augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout d'environ 30 minutes. Ce temps indique que l'équilibre d'adsorption est atteint. Il est donc impératif de laisser l'agitation du mélange au moins pendant ce temps avant de procéder à l'irradiation du mélange. L'analyse des courbes montre que l'adsorption se fait selon deux étapes: une première rapide durant les premières minutes et une seconde plus lente, ces résultats confirment par J.P. Chen [4-5]. Nous pouvons noter que plus de 90 % de la capacité d'adsorption limite de chaque colorant est atteinte après quinze minutes d'agitation. Les 10% restant sont atteints après 30 minutes. Selon plusieurs auteurs [6-7], l'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbé à travers le film liquide externe et /ou celle de la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant.

Ces courbes montrent également que dans les mêmes conditions, ces colorants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis du solide. Les quantités adsorbées à l'équilibre varient dans l'ordre suivant : Orange II < Indigo carmine < Violet de Gentiane. Cet ordre est dû probablement à la structure de chaque molécule.

II.1.1 Isothermes d'adsorption et modélisation

Dans la perspective d'évaluer la quantité de chaque colorant adsorbée sur le photocatalyseur, une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée. Les isothermes d'adsorption des trois colorants par le Mn/ZrO₂ ont été obtenues en immergeant 50 mg du

catalyseur dans 200 ml de chaque colorant à des concentrations allant du 5 à 30 mg/l pendant une heure (1hr) à pH initial. La figure (IV-2) montre les isothermes d'adsorption obtenues.

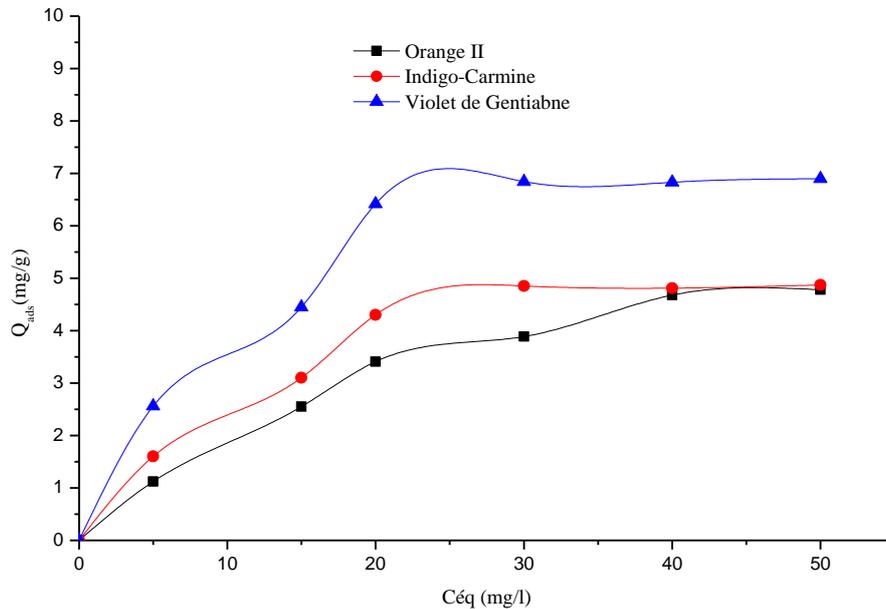


Figure IV-2: Isothermes d'adsorption des trois colorants sur le photocatalyseur Mn/ZrO₂.

Il y a apparition d'un palier sur l'isotherme d'adsorption, ce qui traduit une saturation des sites d'adsorption disponibles sur la surface du catalyseur. Ce type d'isotherme d'adsorption est de **type L** selon la classification de Giles et al. [8], elle peut donc être théoriquement modélisée par l'équation de Langmuir dont l'expression est donnée ci-dessous:

$$Q_{\text{éq}} = \frac{K_{\text{ads}} \cdot Q_{\text{max}} \cdot C_{\text{éq}}}{1 + K_{\text{ads}} \cdot C_{\text{éq}}} \quad (1)$$

On peut écrire aussi

$$\frac{C_{\text{éq}}}{Q_{\text{éq}}} = \frac{C_{\text{éq}}}{Q_{\text{max}}} + \frac{1}{K_{\text{ads}} \cdot Q_{\text{max}}} \quad (2)$$

Avec:

Q_{éq}: Quantité de colorant adsorbée par surface de photocatalyseur.

Q_{max} : Quantité maximale d'adsorption

C_{éq}: Concentration en solution à l'équilibre d'adsorption

K_{ads} : Constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur le photocatalyseur

Les valeurs de K_{ads} et de Q_{max} sont déterminées à partir de courbe $C_{\acute{e}q}/Q_{\acute{e}q}$ en fonction de $C_{\acute{e}q}$ ou on doit obtenir une droite de pente $1/Q_{max}$ et d'ordonné à l'origine $1/K_{ads} \cdot Q_{max}$

Vu l'hétérogénéité du photocatalyseur nous avons également testé le modèle empirique de Freundlich:

$$Q_{\acute{e}q} = K_f C_{\acute{e}q}^{\frac{1}{n_f}} \quad (3)$$

La transformée linéaire se met sous la forme :

$$\ln Q_{\acute{e}q} = \left(\frac{1}{n_f}\right) \ln C_{\acute{e}q} + \ln K_f \quad (4)$$

Avec:

$Q_{\acute{e}q}$: Quantité de colorant adsorbée par surface de photocatalyseur

$C_{\acute{e}q}$: Concentration en solution à l'équilibre d'adsorption

K_f et $1/n_f$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

Les valeurs de K_f et de $1/n_f$ sont déterminées à partir de l'équation $\ln Q_{\acute{e}q} = f(\ln C_{\acute{e}q})$, la pente est $1/n_f$ et l'ordonné à l'origine est $\ln K_f$.

Les formes linéaires sont représentées sur les figures (IV-3) et (IV-4). Ces représentations donnent des droites ajustées aux modèles choisis.

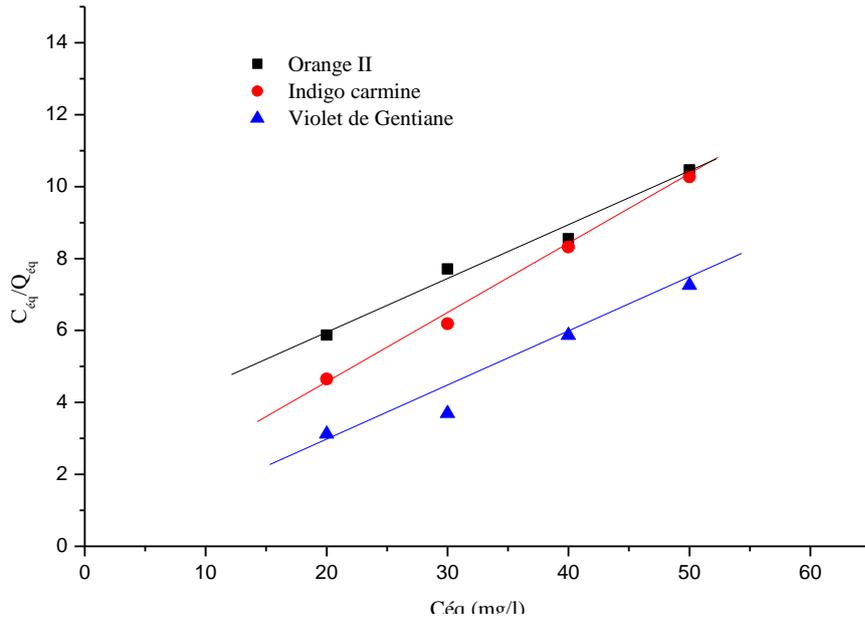


Figure IV-3: Représentation linéaire de la relation de Langmuir pour Chaque colorant.

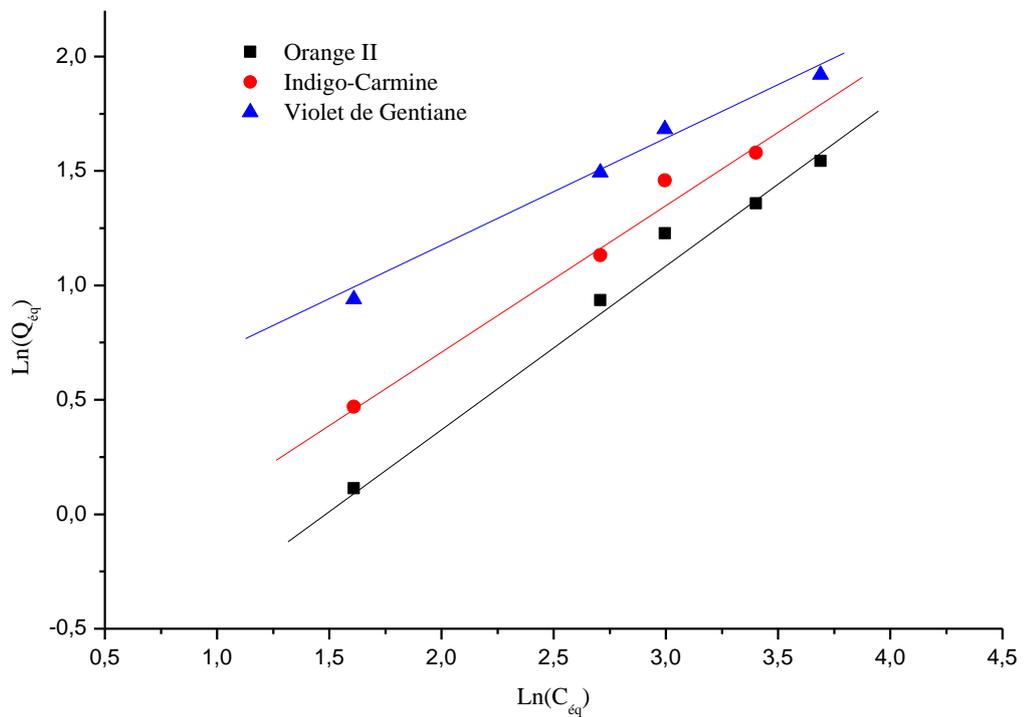


Figure IV-4: Représentation linéaire de la relation de Freundlich pour Chaque colorant.

Les différents coefficients déterminés à partir de ces droites sont regroupés dans le [tableau \(IV-1\)](#). Ce qui tableau montre que, les coefficients de corrélation linéaire pour le modèle de Freundlich sont plus proches de 1 (un) que ceux du modèle de Langmuir. Il est clair qu'une simple équation de Langmuir, qui assume la présence de seulement un type de sites d'adsorption, n'est pas adaptée à nos données. Tandis qu'une meilleure corrélation des résultats a été obtenue en utilisant le model d'isotherme de Freundlich, qui pourrait expliquer une distribution continue des sites d'adsorption. Ce résultat pourrait être pris comme conséquence de la présence de sites insaturés, plusieurs types de sites sur la surface du catalyseur, ou du changement des facteurs stériques ou électrostatiques quand le taux d'adsorption change.

Tableau IV-1: Constants K_f et $1/n_f$ de Freundlich, K_{ads} et Q_{max} de Langmuir, et les coefficients de régression linéaire pour les trois colorants.

Adsorbat	Paramètre de Langmuir			Paramètre de Freundlich		
	Q_{max} (mg/g)	K_{ads} (L/m g)	R^2	K_f	$1/n_f$	R^2
Orange II	7,72	0,035	0,980	4,89	1,421	0,985
Indigo-Carmine	6,41	0,075	0,970	2,47	1,530	0,982
Violet de Gentiane	8,68	0,092	0,972	1,71	2,248	0,989

Conclusion

Au cours de cette étude d'adsorption des trois colorants sur le photocatalyseur (Mn/ZrO₂) synthétisé par la technique sol-gel, nous avons pu montrer que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes d'agitation quelque soit le colorant. En revanche le taux d'adsorption dépend de la nature du colorant utilisé.

Par conséquence Le modèle de Freundlich expliquerait la manière avec laquelle l'indigo carmine et le violet de gentiane s'adsorbent sur le photocatalyseur. L'orange II s'adsorberait sut le ZrO₂ selon les deux modèle Langmuir et Freundlich.

II. Dégradation photocatalytique des colorants par le catalyseur Mn/ZrO₂

II.1. Photolyse directe des colorants

Dans la perspective de montrer qu'aucune dégradation photochimique ne se produit lors de la dégradation photocatalytique des trois colorants, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier si ces colorants ne subiraient pas de dégradation sous irradiation directe en absence du ZrO₂.

Pour cet effet, des solutions de chaque colorant de concentration de 10 mg/l et de volume de 200 ml sont soumises à une irradiation par la lampe (UV) à vapeur de mercure HPK 125 W dans les mêmes conditions opératoires préconisées pour la photocatalyse. Les courbes de la [figure \(IV-5\)](#) donnent l'évolution de la concentration résiduelle des différents colorants.

Les résultats obtenus montrent que, la décoloration des solutions se produit mais d'une manière très lente. Il faut attendre 10 heures d'irradiation pour observer une diminution significative dans le cas de l'indigo carmine. Pour les deux autres colorants, nous pouvons dire que la diminution est inférieure à 5%.

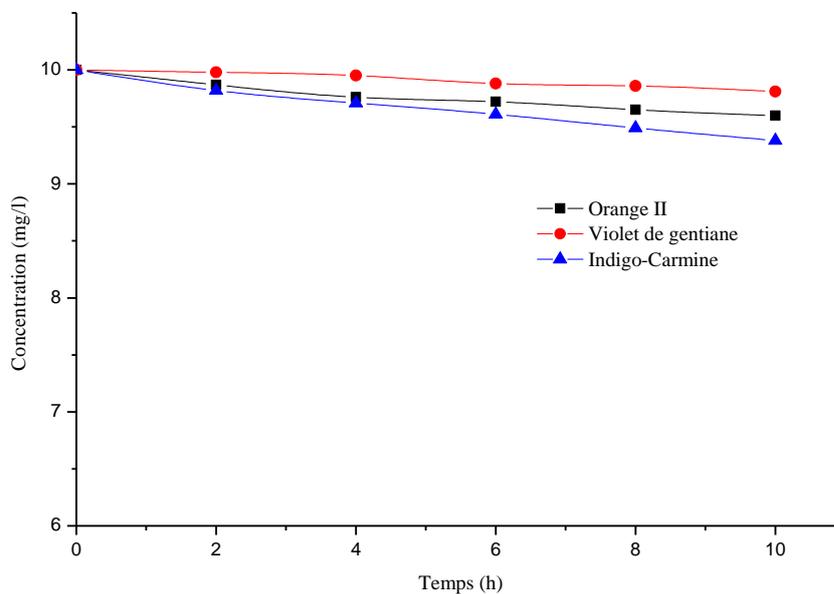


Figure IV-5: Cinétiques de photolyse directe des trois colorants

II.2. Aspect cinétique de la photodégradation

II.2.1. Cinétiques de dégradation

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. L'étude des cinétiques de réaction photocatalytique des colorants en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en colorants de 5 à 25 mg/l à pH initial. Les Figure (IV-6,-IV-7 et IV-8) rapportent les cinétiques de dégradation de chaque colorant avec le temps. Les figures montrent que, lorsqu'on irradie la solution, les colorants sont totalement éliminés pour les cinq différentes concentrations. Le temps nécessaire pour l'élimination totale est fonction de la concentration initiale. En outre, plus la concentration initiale du colorant est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. La photocatalyse est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse. Les Figure (IV-6,-IV-7 et IV-8) montrent aussi que l'Orange II et celui qui se dégrade le plus vite. Alors que, la Violet de gentiane a le plus grand temps de dégradation avec ZrO₂.

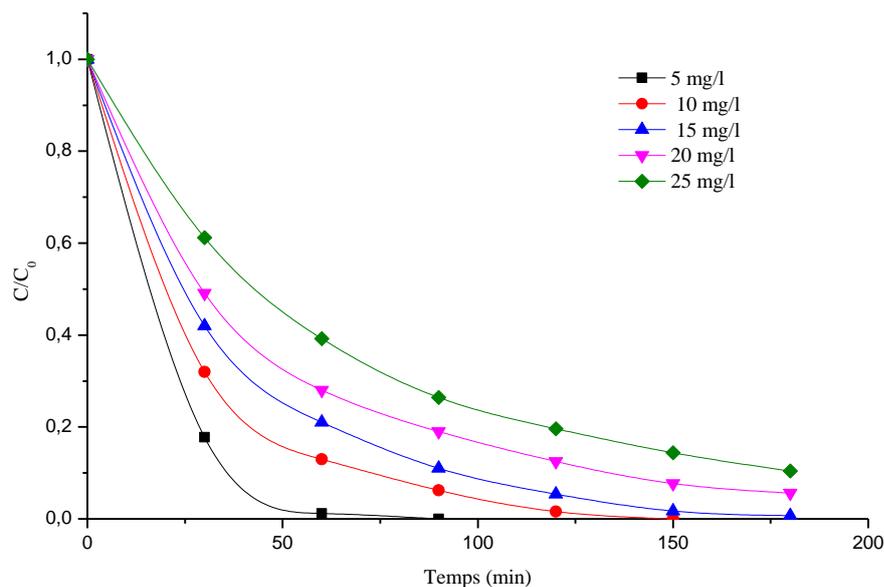


Figure IV-6: Cinétiques de dégradation de l'orange II à différentes concentrations

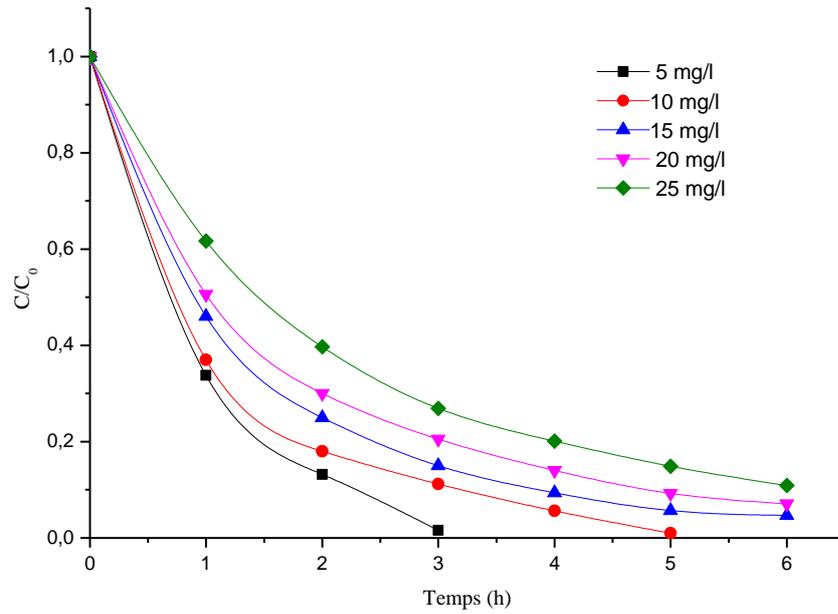


Figure IV-7: Cinétiques de dégradation de l'indigo carmine à différentes concentrations

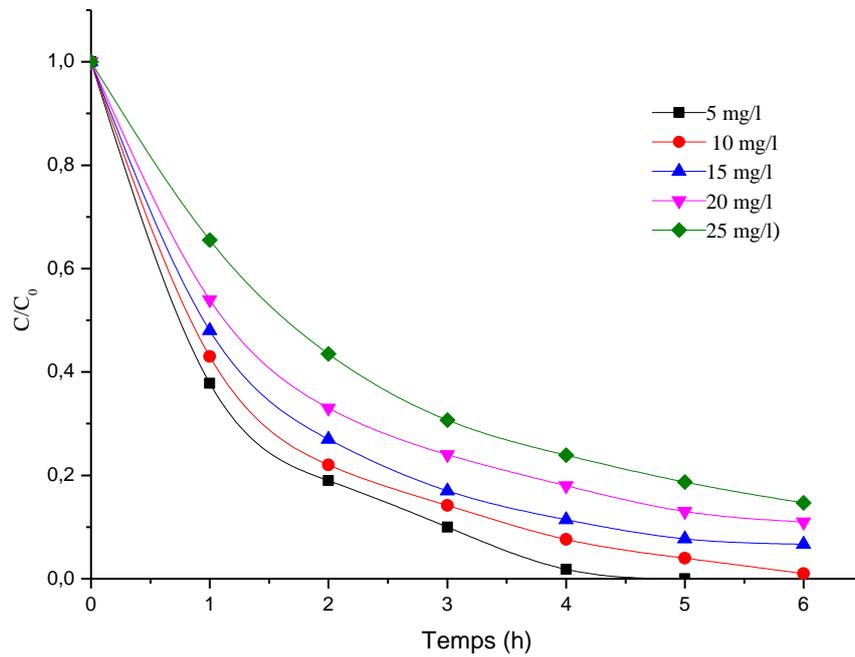


Figure IV-8: Cinétiques de dégradation de violet de gentiane à différentes concentrations.

II.2.2. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique des colorants

Pour décrire les cinétiques de dégradation de ces colorants, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature [9-10]. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions de 1^{er} ordre un avec une vitesse qui a pour équation:

$$V = \frac{dC}{dt} = k_{ap}C \quad (5)$$

Où

V: Vitesse de dégradation photocatalytique (mg/l h)

k_{ap}: Constante apparente de dégradation (h⁻¹)

C: Concentration en solution du colorant (mg/l)

t: Temps d'irradiation (h) .

L'intégration de cette équation (avec la limitation: C = C₀ quand t = 0) aboutit à l'équation suivante:

$$V = \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap}t \quad (6)$$

Le traçage de Ln (C₀/C) en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{ap}.

Les figures IV-9, IV-10 et IV-11 illustrent le traçage de Ln (C₀/C) en fonction du temps pour chaque colorant à différentes concentrations.

Les figures montrent que, la dégradation photocatalytique de l'orange II, de l'indigo carmine, et du violet de gentiane, suit en effet une cinétique de premier ordre. Alors. Pour des concentrations supérieures à 8 mg/l, la dégradation photocatalytique a lieu en deux étapes. La première étape du processus suit une cinétique du premier ordre et une seconde étape plus lente jusqu'à la fin du processus de dégradation photocatalytique. Le temps de la première étape diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant en solution. Ce résultat peut être expliqué par la compétition d'adsorption/désorption entre les molécules du colorant et les intermédiaires issus de sa dégradation, qui pourraient être plus considérable pour une haute concentration en solution.

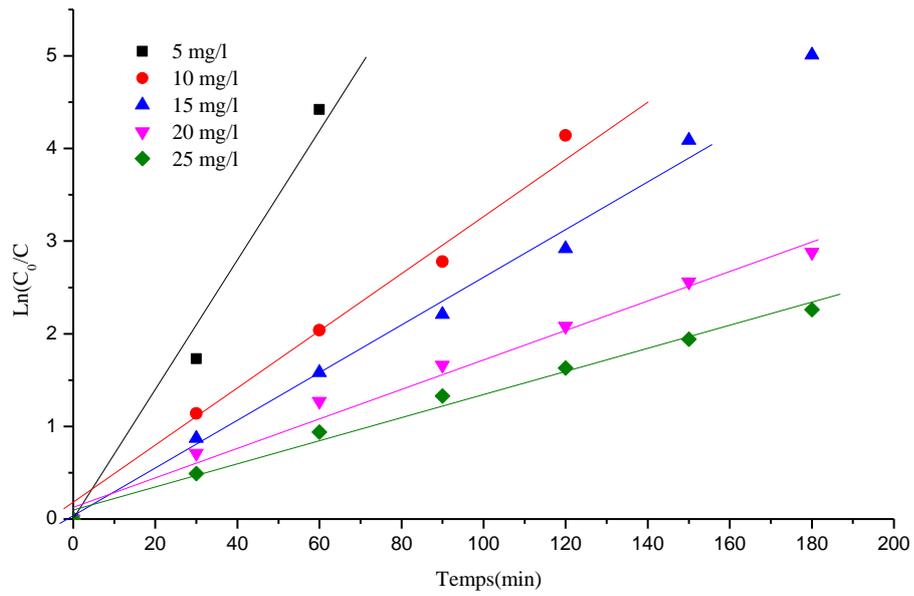


Figure IV-9: Représentation de Ln (C₀/C) en fonction du temps d'irradiation pour l'Orange II.

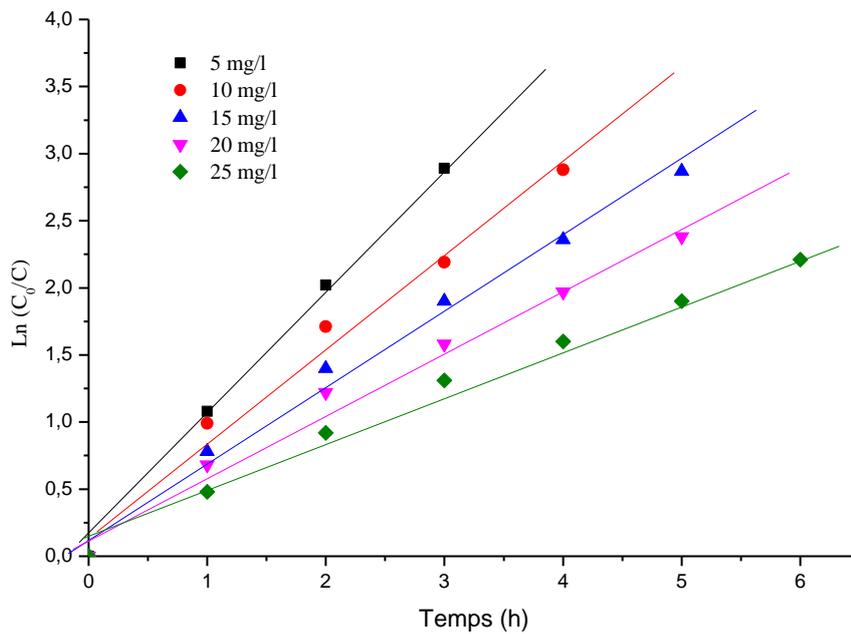


Figure IV-10: Représentation de Ln (C₀/C) en fonction du temps d'irradiation pour l'Indigocarmin.

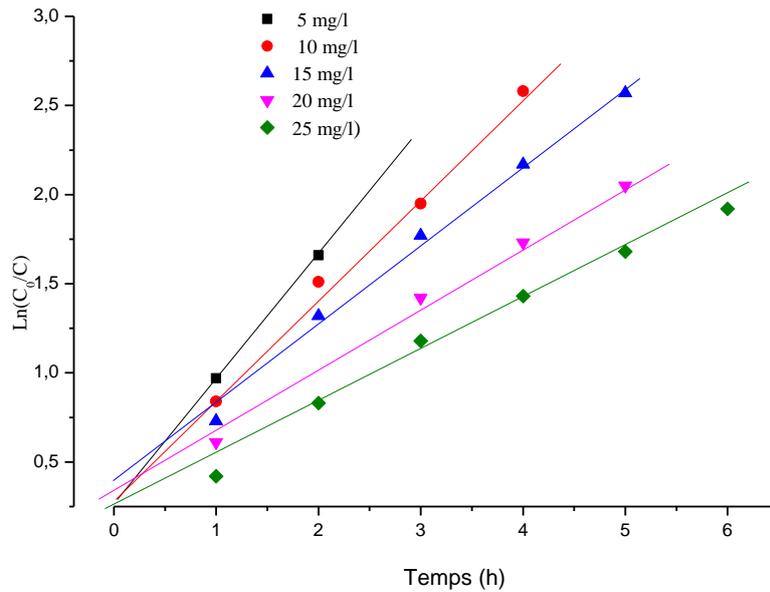


Figure IV-11: Représentation de $\text{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps d’irradiation pour le Violet de gentiane

II.2.3. Effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation.

L’effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photocatalytique des solutions de chaque colorant est représenté sur la [figure IV-12](#). Les courbes de la figure indiquent que, pour tous les colorants, la vitesse initiale de dégradation augmente avec l’augmentation de la concentration des colorants en solution.

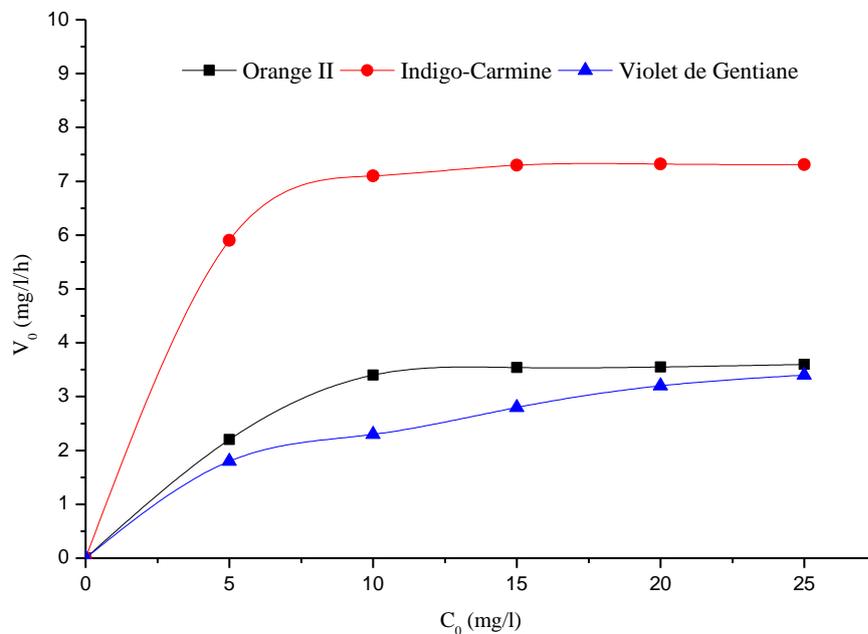


Figure IV-12 : Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de chaque colorant.

Pour interpréter les courbes de la [figure IV-12](#), nous avons fait appel au mécanisme de Langmuir–Hinshelwood largement adopté par de nombreux chercheurs [11-12]. Ce formalisme repose sur le fait que les molécules organiques avant leur dégradation photocatalytique vont s'adsorber suivant le modèle de Langmuir. On utilise une équation reliant la vitesse initiale à la concentration du substrat.

$$V_0 = K_{app} \cdot C_0 = \frac{k_c K_{L-H} C_0}{1 + K_{L-H} C_0} \quad (7)$$

Avec

V₀: la vitesse initiale de dégradation (mg/l.h).

K_{L-H}: la constante de l'équilibre de l'adsorption (l/mg).

K_c: une constante qui dépend d'autres facteurs qui influencent le processus (mg/l.h).

La transformation linéaire peut s'écrire:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k_c K_{L-H} C_0} + \frac{1}{k_c} \quad (8)$$

Le tracé de 1/V₀ en fonction de la concentration initiale 1/C₀ est montré sur la [figure IV-13](#). Les courbes de la figure montrent une relation linéaire entre 1/V₀ et 1/C₀. Ceci justifie le choix de ce modèle dans notre cas. Les pentes de ces droites sont égales à 1/k_cK_{L-H} et les abscisses à l'origine sont égales à (1/k_c). Les valeurs trouvées des deux constantes sont représentées sur le [tableau IV-2](#).

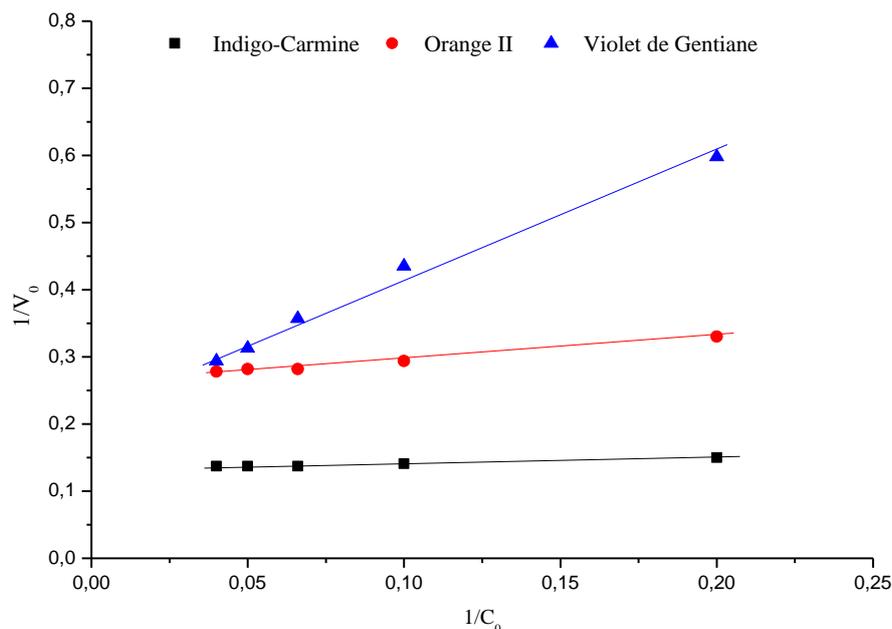


Figure IV-13 : Tracé de 1/k_c en fonction de 1/C₀ pour chaque colorant.

Tableau IV-2: Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood pour les trois colorants.

Colorants	K _{L-H} (l/mg)	K _c
Orange II	0.321	4.961
Indigo-Carmine	0.823	11.358
Violet de Gentiane	0.095	7.423

Nous n’observons que K_{L-H} est nettement supérieure à K_{ads}. Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, c’est-à-dire que la constante calculée sous irradiation K_{L-H} est plus forte que K_{ads} calculée à l’obscurité [13-14]. De multiples hypothèses ont été formulées pour expliquer cette discordance entre les deux constantes. Ainsi, Lin et al. [14] supposent que cette augmentation de K_{ads} est due à une photo-adsorption, alors que selon Cunningham et al. [15-16], la réaction de photodégradation a en lieu non seulement en surface mais aussi en solution. Meng et al. [17] pensent plutôt à une insuffisance de sites d’adsorption pour initier la réaction. Et enfin, Xu et al. [18] supposent qu’il y aurait un changement des propriétés électroniques de surface du catalyseur entraînant une modification de la distribution des sites d’adsorption.

Une autre possibilité pour expliquer cette différence entre les deux constantes K_{ads} est celle signalée par Vulliet [12]. Il s’agirait d’un phénomène de thermo-adsorption. En effet, deux facteurs peuvent engendrer une augmentation de la température à la surface du ZrO₂ :

- La recombinaison des électrons et des trous : le retour d’un électron de la bande de conduction à la bande de valence s’accompagne d’une augmentation de la température très localisée et fugace mais relativement importante.
- Les premières réactions d’oxydation induites essentiellement par les radicaux photogénérés ont des enthalpies très négatives.

Références bibliographiques

- [1] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, *Appl. Surf. Sci.* 167 (2000) 51-58.
- [2] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, *Water Res.* 30 (1996) 1137-1142.
- [3] S. Bassaid, D. Robert, M. Chaib, *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (2009) 93–97
- [4] J.P. Chen, S.O. Pehkonen, C.C. Lau, *Coll. Surf. A* 240 (2004) 55-61.
- [5] J.P. Chen, L. Wang, *Chemosphere* 54 (2004) 397-404.
- [6] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guirel.
- [7] C.A. Costa, A.E. Rodrigues, *Adsorption at the gaz-solid and liquid-solid interface*. Ed. Elsevier Sci. Publisher Comp. Amsterdam. (1982)
- [8] C.H. Giles, T.H. Macewan, D. Smith, *J. Chem. Soc. XI* (1960) 3973-3993.
- [9] R. Mathew, S.U. Khan, *J. Agric. Food Chem.* 44 (1996) 3996-4000.
- [10] K. Macounova, H. Krysova, J. Ludvik, J. Jirkovsky, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 156 (2003) 273-282.
- [11] C. Galindo, P. Jaques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (2001) 47-56.
- [12] E. Vulliet, Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1. (2002).
- [13] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B: Environ.* 946 (2001) 1-11.
- [14] H.F. Lin, R. Ravikrishna, K.T. Valsaraj, *Sep. Purif. Technol.* 28 (2002) 87-102.
- [15] J. Cunningham, G. Al-Sayyed. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 3935-3941.
- [16] J. Cunningham, P. Sedlak, In: *photocatalytic purification and treatment of water and air*. D. F. Ollis and H. Al Ekabi (Editors), Elsevier Science Publishers B. V. (1993).
- [17] Y. Meng, X. Huang, X. Wang, Y. Qian, *Environ. Pollution* 117 (2002) 307-313.
- [18] Y. Xu, C.H. Langford, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 133 (2000) 67-71.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Les études réalisées dans ce travail s'intéressent à la dégradation des eaux résiduaires chargées en colorants, par la procédé d'oxydation avancée à savoir la photocatalyse hétérogène ($O_2/UV/ZrO_2$), les résultats de cette étude nous a permis de conclure que :

La synthèse de l'oxyde de zirconium par voie sol-gel basé sur l'utilisation d'alkoxyde simple de zirconium. Par cette voie, nous avons élaboré des poudres cristallisées de formulations ZrO_2 , calciné à une température de 400 °C nettement inférieures à celles de leurs homologues élaborés par des techniques classiques de céramisation pour lesquelles des calcinations avoisinant 1200°C sont nécessaires pour l'obtention de la phase tétragonale. L'analyse DRX montre que l'oxyde de zirconium cristallisé dans une phase tétragonale avec une taille des cristallites de 9.83 nm et une surface spécifique estimée à partir de la méthode B.E.T donne une surface de $92 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, et la valeur de l'énergie de gap de l'oxyde de zirconium est de 4.0 eV.

Les tests photolyse direct des colorant ont permis de démontrer que la dégradation de ces colorant est due à la dégradation photocatalytiques par l'oxyde de zirconium, la photoactivité de ZrO_2 a été évalué par l'utilisation de l'orange II comme modèle de polluant.

La préparation de ZrO_2 nanocristallin dopé par des métaux de transition (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) à une concentration de 1% en utilisant la méthode sol-gel donne dans l'ensemble de très bons résultats sauf avec Ni^{2+} et Co^{2+} . En effet, une augmentation sensible des performances photocatalytiques par rapport à ZrO_2 pur est observée, les analyses XRD ont permis d'observer que la formation de phase unique tétragonale était fortement favorisée dans tous les cas de dopage. La méthode de synthèse développée à permis d'obtenir du ZrO_2 possédant des tailles de cristallites et des surfaces spécifiques variant respectivement de 9,5 nm à 14,4 nm et de $57 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ à $96 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Les tests de photoactivité ont permis d'observer que la dégradation de l'Orange II dépend fortement de la nature de dopant du catalyseur, nous avons observé que les catalyseurs contenant 1% de métaux de transition préparés par la technique sol-gel sont aussi dans tous les cas meilleurs que le ZrO_2 pur. Lors de la dégradation de l'orange II nous avons observé que le nickel et le cobalt provoque la désactivation de ZrO_2 , de plus, le catalyseur le plus performant est le (1% Mn/ZrO_2).

L'étude de la cinétique d'adsorption des trois colorants sur le photocatalyseur (1%Mn/ZrO₂), montre que quelque soit le colorant, la quantité adsorbée augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout d'environ 30 minutes, et que dans les mêmes conditions, ces colorants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis du solide, les quantités adsorbées à l'équilibre varient dans l'ordre suivant: Orange II < Indigo carmine < Violet de Gentiane, cet ordre est dû probablement à la structure de chaque molécule, par conséquence Le modèle de Freundlich expliquerait la manière avec laquelle l'indigo carmine et le violet de gentiane s'adsorbent sur le photocatalyseur, et les isothermes d'adsorption sont de types Langmuir.

La photodégradation de l'Orange II, Violet de gentiane, et l'Indigo-Carmine comme modèles polluants par le photocatalyseur optimisé (1%Mn/ZrO₂), Dans ce cas aussi, nous avons noté que la dégradation photocatalytique de l'indigo-carmine est plus importante que celle de l'orange II et Violet de gentiane, la photodégradation dépend de la concentration en colorants. La vitesse de dégradation initiale augmente à mesure que la concentration initiale du colorant augmente. Ce résultat décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. L'étude de la dégradation de trois colorants a montré que l'ordre cinétique de la réaction de photodisparition est de 1^{er} l'ordre.

La variation des dopants (Mn²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺) de ZrO₂, et la variation du type de polluant à dégrader (dans notre cas: l'Orange II, Violet de gentiane, et l'Indigo-Carmine) nous a permis d'observer que l'optimisation d'un dopant en utilisant un seul type de polluant n'est pas suffisante car il apparaît une certaine spécificité dans la dégradation du polluant. Nous déduisons qu'il n'est pas possible de mettre au point un catalyseur universel. Il est cependant possible d'améliorer sensiblement les performances d'un catalyseur pour un type donné de polluant.

ملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى التحقق من فعالية التحليل الضوئي المحفز بواسطة ثاني أكسيد الزركونيوم ZrO_2 نقي ومعدل في علاج المياه التي تحتوي على الملونات الاصطناعية.

في الجزء الأول من هذه الدراسة تم إعداد ثاني أكسيد الزركونيوم النقي والمعدل بالفلزات الانتقالية Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} بواسطة تقنية sol-gel وذلك باستخدام ن-بيتوكسيد الزركونيوم والنترات التابعة لكل من المعادن المذكورة أعلاه. وقد تم تحليل خصائص المواد الناتجة بواسطة XRD و UV-Vis، وتقنية ادمصاص النيتروجين (B.E.T)، وتحليل (EDX). تتبلور المنتجات المعدة في رباعي الزوايا المعدة في 400 درجة مئوية.

في الجزء الثاني من هذا البحث، اختبرنا تفكك هذه الملوثات عن طريق التحليل الضوئي المحفز باستخدام الآلية ZrO_2 /UV/O₂ على شكل حبيبات. النتائج التي حصلنا عليها سمحت لنا بإظهار أن ZrO_2 المعدل بالمغنيز والحديد زادت فاعليته في التحليل الضوئي المحفز وكانت حركية اختفاء الملوث تعتمد على طبيعة الملون الاصطناعي.

الكلمات المفتاحية: الملونات الاصطناعية; ثاني أكسيد الزركونيوم; الفلزات الانتقالية; تقنية Sol-Gel، التحليل الضوئي المحفز

Résumé:

L'objectif de notre travail est d'étudier la dégradation des colorants synthétiques par ZrO_2 dopé en utilisant la photocatalyse hétérogène.

Dans la première partie on a préparé le dioxyde de zirconium pur et dopé avec les métaux de transitions (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , et Cu^{2+}) par la technique sol-gel, en utilisant le n-butoxyde de zirconium et le nitrate de chaque métal en tant que précurseurs. Les propriétés des matériaux résultants ont été analysées par DRX, UV-Vis réflexion diffuse, isotherme d'adsorption de nitrogène (B.E.T), analyse (EDX), les produits préparés sont cristallisés en tétragonale à 400 °C.

Dans la deuxième partie, nous avons testé la dégradation de ces polluants par photocatalyse hétérogène en utilisant le système O_2 /UV/ ZrO_2 sous forme poudre. Les résultats obtenus nous ont montré que le dopage du ZrO_2 avec le manganèse et le fer augmentent leur efficacité photocatalytique, la cinétique de disparition varie selon la nature du colorant

Mots-clés: Colorants synthétique ; ZrO_2 , Métaux de transition, Technique sol-gel, Photocatalyse

Abstract:

The objective of this work was to verify the efficiency of doped and no doped ZrO_2 heterogeneous photocatalysis in the treatment of water containing synthetic dyes.

In the first part, we prepare pure and doped zirconium dioxide with transitions (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+}) by the sol-gel technique, using zirconium n-butoxide and nitrate of each metal as precursors. The properties of the resulting materials were analyzed by DRX, UV-Vis diffuse reflection; nitrogen adsorption isotherm (B.E.T) and analysis of (EDX). The products prepared are crystallized in tetragonal form at 400 °C.

In a second part, we tested the degradation of these pollutants by heterogeneous photocatalysis using the ZrO_2 powder system O_2 / UV / ZrO_2 . The results obtained allowed us to show that the doping of ZrO_2 with manganese and iron increase their photocatalytic efficiency, the kinetics of disappearance varies according to the nature of the dye

Keywords: Synthetic dyes, ZrO_2 ; Transition metals ; Sol-Gel Technique; Photocatalysis.