

Chapitre II : Photodégradation de molécules organiques par le TiO₂ en suspension aqueuse.

II.1- Dioxydes de titane commerciaux	p 57
II.1.1- Généralités sur le titane et le dioxyde de titane	p 57
II.1.2- Evaluation des propriétés photocatalytiques de quelques TiO ₂ commerciaux	p 59
a- Cas de l'acide par-hydroxybenzoïque (4-HBz)	p 60
b- Cas de la benzamide (Bz)	p 62
II.1.3- Etude de l'adsorption de composés organiques et inorganiques sur TiO ₂	p 64
a- Généralités sur l'adsorption	p 64
b- Le modèle de Langmuir	p 64
c- Le modèle de Freundlich	p 67
d- Le modèle de complexation de surface : modèle triple couches	p 68
e- Adsorption de l'acide 4-HBz sur le TiO ₂ P25	p 72
II.1.4- Influence du pH	p 75
a- Influence du pH sur la dégradation de l'acide 4-HBz	p 76
b- Influence du pH sur la dégradation de la benzamide	p 80
II.1.5- Influence des ions chlorures sur les cinétiques de dégradation	p 82
a- Cas de l'acide 4-HBz	p 83
b- Cas de la benzamide	p 85
II.2- Préparation, caractérisation et évaluation de l'activité photocatalytique du TiO₂	p 86
II.2.1- Introduction	p 86
II.2.2- Préparation de TiO ₂ par voie sol-gel	p 87
II.2.3- Préparation et caractérisation des TiO ₂ préparés au laboratoire	p 89
a- Mode opératoire et influence du traitement thermique	p 89
b- Evaluation de l'activité photocatalytique	p 92
c- Influence de la concentration en alcoolate et du rapport eau/alcoolate	p 94

II.1- Dioxyde de titane commerciaux

II.1.1- Généralités sur le titane et le TiO₂

La teneur moyenne de l'écorce terrestre en titane est de 0,44%. Dans leurs différents minerais, le titane et le fer sont le plus souvent associés sous forme d'oxydes mixtes ce qui exclut la séparation purement physique des deux éléments. Les minerais se présentent plutôt sous forme de roches dans l'hémisphère nord et de sables dans l'hémisphère sud. La fabrication de dioxyde de titane se pratique suivant deux procédés : l'un à l'acide sulfurique, l'autre au chlore¹.

Le procédé sulfurique est le plus ancien. Il utilise des ilménites pauvres (moins de 60% de TiO₂) ou des laitiers sidérurgiques (le rutilé, insoluble dans l'acide sulfurique ne peut pas être utilisé). Le minerai, broyé, est attaqué par H₂SO₄ concentré vers 150°C. Les ions Ti^{+IV}, Fe²⁺ et Fe³⁺ passent en solution. Un ajout de fer permet de réduire les ions Fe³⁺ en Fe²⁺. Les boues inattaquées sont séparées par filtration ou décantation, une partie des ions Fe²⁺ est éliminée de la solution, lors du refroidissement, par cristallisation de FeSO₄.7H₂O. La solution de Ti^{+IV} est concentrée et hydrolysée vers 110°C pendant plusieurs heures. Le gel d'hydroxyde (Ti(OH)₄) est séparé par filtration et lavage, puis calciné vers 1000°C dans des fours tournants. L'introduction de germes d'anatase ou de rutilé permet d'orienter la cristallisation.

Le procédé au chlore utilise des minerais riches en TiO₂ pour limiter la production de chlorures gênants (FeCl₃, ...) : ilménites riches (plus de 60% de TiO₂), laitiers (à plus de 85% de TiO₂) et surtout rutilé. La chloration directe d'ilménites est maîtrisée seulement par DuPont. L'extraction du titane a lieu par carbochloration vers 800-1000°C selon la réaction :



Le minerai est chauffé, en lit fluidisé, dans un courant d'air à environ 650°C. Le coke broyé est introduit au-dessus du minerai où il brûle en élevant la température. Quand la température de 800°C est atteinte, on introduit du dichlore à la place de l'air. La réaction est très exothermique. Le dioxyde de titane est ensuite élaboré vers 1400°C en présence d'oxygène selon la réaction :



Le dichlore obtenu est recyclé. Ce procédé, utilisant une température élevée, ne conduit qu'à la formation de rutile.

La capacité de production annuelle de TiO₂ était la suivante en 1995 :

	Procédé sulfurique	Procédé au chlore	Total
Du Pont de Nemours (Etats-Unis)		800	800
Tioxide (ICI) (Royaume-Unis)	450	130	580
SCM Chemicals (Etats-Unis)	76	429	505
Kronos (Etats-Unis)	65	210	275
Kemira Oy (Finlande)	139	135	274
Ishihara (Japon)	114	135	249
Kerr Mc Gee (Etats-Unis)		211	211
Bayer (Allemagne)	208		208
R-P Than et Mulhouse (France)	145		145

Tableau 1 : Production annuelle de TiO₂ en 1995.

Le dioxyde de titane le plus vendu actuellement, pour ses propriétés photocatalytiques, est le P25 fabriqué par DEGUSSA. Ce semi-conducteur est un des photocatalyseurs les plus efficaces². On retrouve également l'anatase et le rutile vendus par Aldrich. La société Millenium Inorganic Chemicals travaille sur l'élaboration de nouveaux photocatalyseurs. Le but de ces travaux est la synthèse de TiO₂ ayant des propriétés physiques et chimiques bien particulières.

Ainsi, nous avons obtenu quatre échantillons notés TC50, TC100, TC105 et TC500. Les caractéristiques physico-chimiques de ces différents catalyseurs sont résumées dans le tableau suivant :

	Degussa P25	Anatase	Rutile	TC 50	TC 100	TC 105	TC 500
Composition	80% anatase 20% rutile	Anatase	Rutile	Anatase	Anatase	Anatase	Anatase
Surface spécifique (m²/g)	55	12	6	51	90	85	>250
Taille des cristaux (nm)	21	300	1000	20	15	15	5
pH en solution [TiO₂]=10 g/L	3 – 4			2,5 – 4,5	1,5 – 3,5	3,5 – 5,5	5 – 7,5

Tableau 2 : Propriétés physiques des différents TiO₂ commerciaux et synthétisés.

On a mesuré l'activité photocatalytique de ces produits commerciaux. Cette activité est évaluée en suivant les cinétiques de photodégradations de différents polluants.

II.1.2- Evaluation des propriétés photocatalytiques de quelques TiO₂ commerciaux

Pour caractériser l'activité photocatalytique de différents TiO₂ commerciaux, nous avons choisi l'acide para-hydroxybenzoïque (4-HBz) et la benzamide comme polluants modèles.

La benzamide possède une fonction amide présente dans certains pesticides. Ces composés constituent une source de contamination de l'environnement aquatique. Ils sont très peu décomposés par la lumière du soleil et sont difficilement éliminés par les méthodes conventionnelles de traitement de l'eau. Un mécanisme de dégradation de la benzamide par photocatalyse a été proposé par Pichat³ et coll. et confirmé par nos travaux⁴.

L'acide para-hydroxybenzoïque possède une fonction phénolique qui est très courante dans une grande variété de polluants industriels (industrie de l'huile d'olive, distillerie, pétrochimie, ...). Ces composés phénoliques sont toxiques⁵ et inhibent le traitement biologique⁶. A notre connaissance, aucun mécanisme de dégradation photocatalytique de l'acide 4-HBz n'est proposé dans la littérature.

Pour toutes les expériences, nous nous intéressons uniquement à la disparition du polluant (benzamide ou acide 4-HBz) en fonction du temps d'irradiation, sans tenir compte des produits intermédiaires formés au cours du processus d'oxydation. Ces deux polluants sont considérés comme résistants à la biodégradation^{3,6}.

Les tests de dégradation ont été effectués en gardant le même mode opératoire pour toutes les expériences de dégradation. Le polluant est dissous dans 300 mL d'eau, puis le catalyseur est ajouté à la solution. La suspension est placée 2 minutes aux ultrasons afin de bien homogénéiser la suspension. L'irradiation commence après 30 minutes pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint (voir paragraphe suivant). Un échantillon est prélevé

toutes les 15 minutes, le TiO₂ est éliminé par filtration sur filtre Whatman 0,45 µm. La concentration en polluant est mesurée par HPLC sur colonne C₁₈ apolaire. L'éluant est un mélange eau/acétonitrile (90/10), le débit de 1 mL/min. Le détecteur à barrettes de diodes permet d'obtenir un spectre 3D de l'échantillon analysé. La quantité totale de carbone organique est déterminée à partir d'un TOC 5050 SHIMAZU.

a- Cas de l'acide *para*-hydroxybenzoïque (4-HBz)

La figure 1 représente les cinétiques de photodégradation de l'acide 4-HBz par les différents catalyseurs. Comme l'a montré Heredia²⁵ et coll, la dégradation photocatalytique de l'acide 4-HBz suit une cinétique de pseudo ordre 1. Il est donc possible de déterminer une constante de cinétique de dégradation. Nous considérons que plus cette constante est grande, plus l'activité photocatalytique du TiO₂ est élevée.

Dans ces conditions, le TiO₂ DEGUSSA P25 possède l'activité photocatalytique la plus importante pour la dégradation de l'acide 4-HBz. Pour les catalyseurs TC50, TC100, TC105 et TC500, les cinétiques de dégradation sont sensiblement les mêmes. Toutefois, c'est l'échantillon TC500 (avec la plus grande surface spécifique) qui dégrade le plus rapidement l'acide 4-HBz. L'anatase (Aldrich) et le rutile (Prolabo) possèdent des activités photocatalytiques identiques et les plus faibles (cependant, ces catalyseurs n'ont pas été conçus pour une utilisation en photocatalyse).

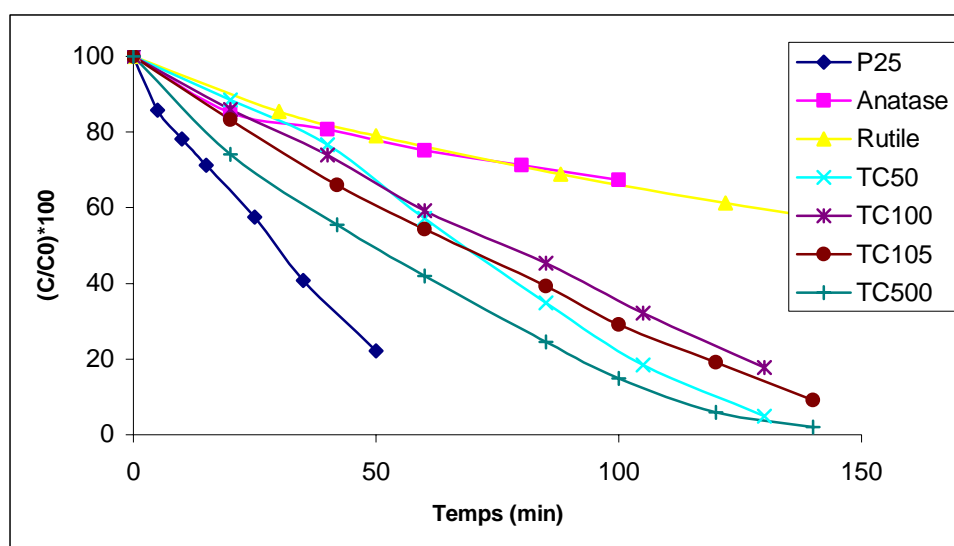


Figure 1 : Cinétiques de photodégradation de l'acide 4-HBz par les différents TiO₂.

La photocatalyse hétérogène est une technique qui permet une minéralisation totale des polluants organiques en solution⁸. L'évolution du TOC (Total Organic Carbon) nous donne une bonne information sur cette minéralisation totale de ces polluants. Les cinétiques de minéralisation en fonction des différents catalyseurs, sont résumées sur la figure 2. On peut remarquer que tous les catalyseurs, hormis Aldrich et Prolabo (qui n'ont pas été conçus pour ça) ont une activité photocatalytique suffisante pour permettre l'élimination du polluant en solution.

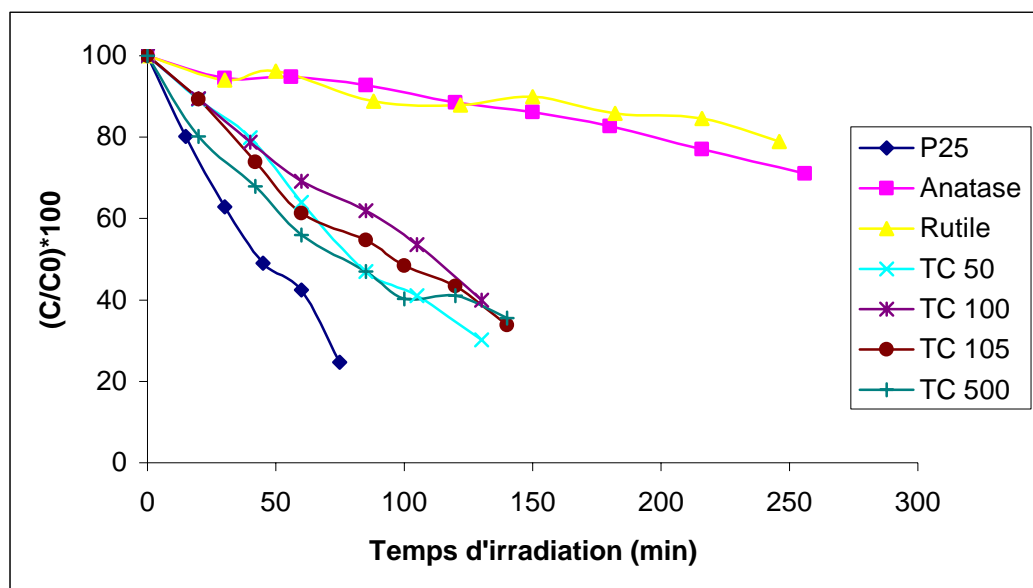


Figure 2 : Evolution du TOC pour la dégradation de l'acide 4-HBz par les différents TiO₂.

C'est le TiO₂ DEGUSSA P25 qui minéralise le plus rapidement l'acide 4-HBz. Les cinétiques de minéralisation pour les échantillons TC 50, TC 100, TC 105 et TC 500 sont très similaires et sont environ deux fois plus lentes que pour le P25. L'anatase et le rutile sont des catalyseurs très peu actifs pour la minéralisation d'une solution d'acide 4-HBz ; en effet, seulement 20% du carbone organique est éliminé après 4 heures d'irradiation.

Cunningham⁹ et coll. ont étudié la dégradation de l'acide 2-hydroxybenzoïque par le TiO₂ DEGUSSA P25. Ils ont montré qu'il existe une relation entre l'adsorption du polluant à la surface du TiO₂ et la cinétique de photodégradation. Il nous paraît donc nécessaire d'étudier l'adsorption de l'acide 4-HBz à la surface du TiO₂.

b- Cas de la benzamide

La figure 3 représente les cinétiques de photodégradation de la benzamide par les différents catalyseurs. On peut voir que la dégradation de ce polluant suit une cinétique de pseudo ordre 1 comme l'a montré Pichat³ et coll. Le TiO₂ DEGUSSA P25 est encore dans ce cas le plus efficace pour la dégradation de la Bz. Dans ces conditions expérimentales, l'anatase et le rutile ont une activité photocatalytique similaire aux échantillons préparés par Millénium.

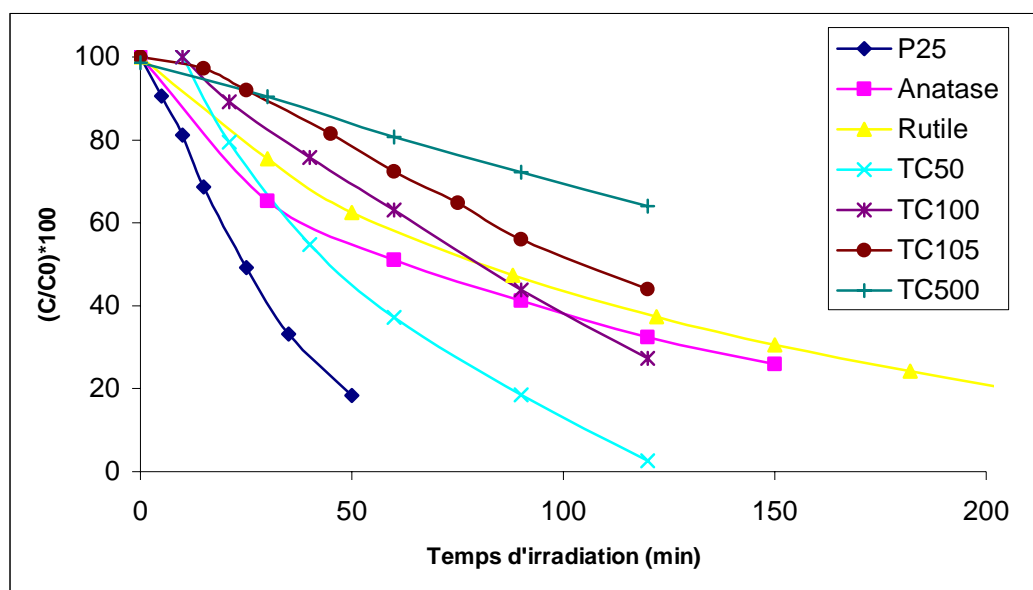


Figure 3 : Cinétiques de photodégradation de la benzamide par les différents TiO₂.

Il est maintenant bien admis que la dégradation photocatalytique se produit suivant deux voies¹⁰⁻¹³ :

- une attaque de la molécule par les radicaux hydroxyles générés à la surface du catalyseur ;
- une oxydation par les trous h^+ formés à la surface du catalyseur.

Pour que l'oxydation du polluant par les trous h^+ soit possible, il est nécessaire que le polluant soit adsorbé sur le catalyseur. Or la benzamide s'adsorbe très peu à la surface du catalyseur, on peut en conclure qu'elle est dégradée majoritairement par les radicaux OH° de l'interface solide/solution.

Comme pour l'acide 4-HBz, nous avons suivi la cinétique de minéralisation totale de la benzamide pour les différents photocatalyseurs. La figure 4 représente le pourcentage de minéralisation totale de la solution en fonction du temps d'irradiation.

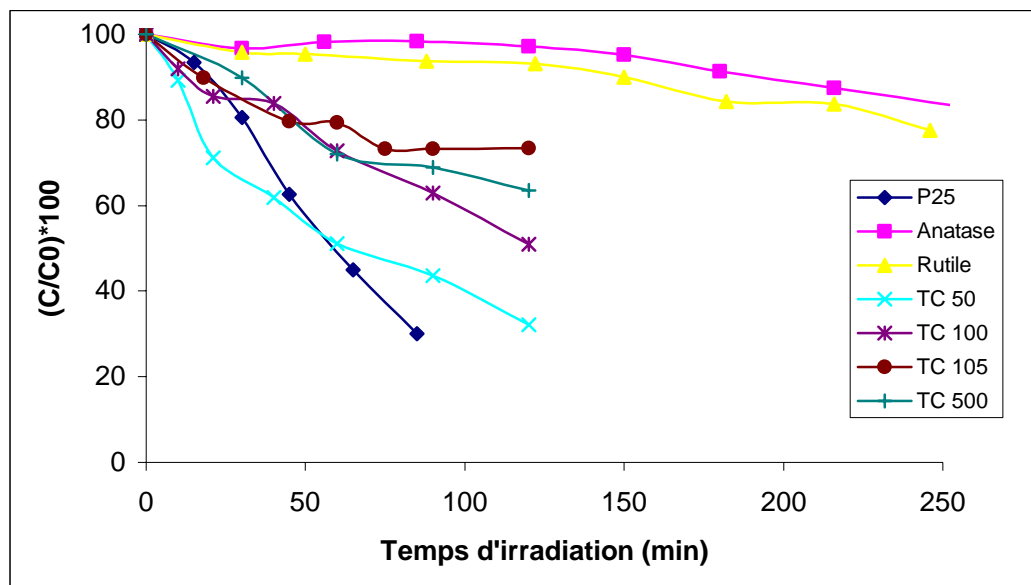


Figure 4 : Evolution du TOC pour la dégradation de la Bz par différents TiO₂.

On peut remarquer que la minéralisation totale est la plus rapide pour le TiO₂ P25. Pour les échantillons Millénium, leur activité photocatalytique est beaucoup plus faible sauf pour le TC50. L'Aldrich et le Prolabo se révèlent dans ce cas pratiquement inactifs. Il est donc impératif d'utiliser des catalyseurs qui ont été préparés dans le but d'être utilisés en photocatalyse.

A partir de tous ces résultats, nous avons décidé de continuer nos expériences uniquement avec le TiO₂ DEGUSSA P25 comme catalyseur de référence. En effet, ce catalyseur possède la meilleure activité photocatalytique pour la dégradation des deux polluants, mais également pour la minéralisation totale des solutions. Nous avons vu que l'adsorption du polluant à la surface du TiO₂, joue un rôle important sur les cinétiques de dégradation. Nous allons donc étudier dans un deuxième temps l'adsorption de l'acide 4-hydroxybenzoïque à la surface du TiO₂.

II.2.3- Etude de l'adsorption de composés organiques et inorganiques sur TiO₂

a- Quelques généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Dans notre cas, l'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase liquide sur la surface de l'adsorbant. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures¹⁴. Par conséquent, pour caractériser l'adsorption d'un composé sur un adsorbant, il est nécessaire de connaître la surface spécifique de l'adsorbant, qui représente la surface accessible par l'adsorbat par gramme d'adsorbant (dans notre cas, le TiO₂ P25 utilisé possède une aire spécifique de 50 m²/g mesurée par flux d'azote suivant la méthode BET)^{15, 16}.

Il existe en fait deux types d'adsorption. L'adsorption physique qui est réversible, non spécifique et qui a une enthalpie d'environ 8 à 10 kcal/mol. La vitesse de physisorption est grande et la substance adsorbée peut être totalement désorbée à la même température. Ne s'agissant que d'interactions électrostatiques, il est possible d'observer une adsorption mono- ou multi-couches. Au contraire de la physisorption, la chimisorption est essentiellement irréversible, avec une enthalpie de 20 à 100 kcal/mol. Les molécules sont fixées à la surface à l'aide de liaisons de valence éliminant totalement la possibilité d'adsorption multi-couches.

Les courbes donnant les quantités adsorbées, pour une température donnée, en fonction de la quantité d'adsorbat à l'équilibre sont appelées isothermes d'adsorption. Diverses équations ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption, dont la plus classique est l'équation de Langmuir (1916)¹⁴.

b- Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir décrit la plupart des réactions d'adsorption. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption. De plus, la facilité d'application de ce modèle a contribué à en faire un outil courant dans l'approche des phénomènes d'adsorption^{17, 18}.

Le modèle a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène. On peut écrire la réaction d'adsorption d'un gaz A sur un site superficiel S sous la forme :



Où k_A et k_D sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

Si θ est le taux de recouvrement, ou d'occupation des sites, et p la pression à l'équilibre, la quantité adsorbée par unité de temps est $k_A p(1-\theta)$ et la quantité désorbée est $k_D \theta$. A l'équilibre,

$$k_A p(1-\theta) = k_D \theta \quad \text{et} \quad \theta = \frac{k_A p}{k_D + k_A p} \quad (4)$$

La constante d'équilibre de la réaction (ou constante d'adsorption) étant $K = k_A/k_D$, on a donc :

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (5)$$

A l'équilibre d'adsorption, une quantité adsorbée Q_e vérifie :

$$Q_e = Q_{\max} \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (6)$$

Où Q_{\max} est la quantité maximale adsorbée ($\theta = 1$).

Pour l'adsorption de molécules en solution, la pression p est généralement remplacée par C_e , la concentration à l'équilibre. L'équation devient :

$$Q_e = Q_{\max} \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (7)$$

Cette formulation n'est pas une adaptation du modèle de Langmuir à la phase liquide mais résulte de l'analyse de phénomènes comme l'équilibre d'échange à la surface entre solvant et soluté. L'adsorption sur un solide en contact avec une phase liquide est globale, le

seul phénomène intervenant à l'équilibre est une réorganisation des molécules auprès de la surface.

Lorsque le liquide est composé de deux corps purs totalement miscibles, une compétition d'adsorption apparaît entre les deux corps et l'adsorption de chacun dépend des fractions molaires. Un échange dynamique prend place entre les molécules A et B sur le solide (S) et en phase liquide (L) sous la forme :



Où v_{AB} est un coefficient stoechiométrique, rapport de la surface élémentaire occupée par B à celle occupée par A, la surface couverte restant identique dans la réaction.

La constante d'équilibre de la réaction s'écrit en fonction des activités :

$$K_{AB} = \frac{[A_S]}{[A_L]} \frac{[B_L]}{[B_S]} \quad (9)$$

En remplaçant les activités [A] et [B] par les fractions molaires x_a et x_b , on obtient l'expression suivante :

$$K_{AB} \cong \frac{[X_{AS}]}{[X_{BS}]} \frac{[X_{BL}]}{[X_{AL}]} \quad (10)$$

Le rapport des fractions molaires en molécules adsorbées est alors celui des recouvrements θ_A et θ_B . On en déduit l'expression des recouvrements en fonction du rapport des fractions molaires dans la phase liquide $X_{AB} = X_{AL} / X_{BL}$, par exemple :

$$\theta_A = \frac{K_{AB} X_{AB}}{1 + K_{AB} X_{AB}} \quad (11)$$

Considérons le cas de l'adsorption d'un soluté en solution diluée. Soit B le solvant et A le soluté. On considère le cas où A est en faible quantité par rapport à B (solution diluée) mais où les affinités de A pour le solide sont plus importantes que celle de B ($K_{AB} \gg 1$) si bien que le recouvrement par le soluté est appréciable.

Le rapport X_{AB} des fractions molaires dans la phase liquide peut être exprimé à une constante près par la concentration C_e du soluté. L'expression fondamentale du recouvrement devient donc, en fonction d'une nouvelle constante K :

$$\theta = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (12)$$

qui est formellement identique à l'isotherme de Langmuir.

Pour appliquer le modèle de Langmuir, il faut réunir les conditions suivantes :

- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;
- un site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- la surface est recouverte au maximum par une couche ;
- la réaction d'adsorption est réversible ;
- la surface est énergétiquement homogène ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

En général, toutes ces conditions ne sont pas remplies, à plus forte raison dans les systèmes solide/liquide contenant des surfaces électroniquement chargées comme le TiO_2 . Dans ces conditions, l'équation de Langmuir ne rend pas compte des mécanismes d'adsorption, mais elle présente une bonne relation empirique car elle décrit mathématiquement les courbes expérimentales obtenues.

L'équation (5) peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} K} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (13)$$

c- Le modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est souvent utilisée quand celle de Langmuir n'est pas applicable¹⁹.

$$Q_e = k(C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (14)$$

Où k et n sont des constantes relatives à l'énergie sans signification physique précise. Cette isotherme peut se révéler être une bonne description analytique des isothermes d'adsorption pour les ions.

Dans une représentation logarithmique, cette relation donne une droite de pente $1/n$ mais elle n'exprime pas la notion de saturation de la surface comme l'isotherme de Langmuir.

d- Le modèle de complexation de surface : modèle triple couches

La théorie de complexation de surface décrit l'adsorption comme un ensemble de réactions de formation de complexes entre les solutés dissous et les groupes fonctionnels de surface des minéraux. La variation de l'énergie libre d'une réaction de complexation de surface est constituée d'une contribution chimique et d'une contribution électrostatique :

$$\Delta G_{\text{adsorption}}^0 = \Delta G_{\text{int rinsèque}}^0 + \Delta G_{\text{coulombique}}^0 \quad (15)$$

et :

$$\Delta G_{\text{coulombique}}^0 = \Delta Z * F * \Psi \quad (16)$$

où $\Delta G_{\text{coulombique}}^0$ est l'énergie requise pour emmener un ion de la solution à un site de surface, à un potentiel Ψ ;

ΔZ est la variation de charge des espèces de surface impliquées dans la réaction de complexation de surface ;

F est la constante de Faraday (en C/mol) ;

Ψ est le potentiel de surface (en V).

En présence d'eau, les surfaces se couvrent de groupes hydroxydes OH^- . A l'interface solide/liquide, des réactions de coordination de surface se produisent, traitées comme une adsorption spécifique de H_3O^+ , OH^- , cations C^+ , anions A^- et acides faibles. Il existe des sphères de coordination interne (la liaison avec l'oxygène ou le métal est forte et a lieu directement à la surface du minéral) ou externe (ions ou complexes entourés de molécules d'eau, liés à la surface du minéral indirectement par des forces électrostatiques). Les complexes de sphère interne sont formés essentiellement par des ions tels que Pb^{2+} , Cu^{2+} ,

Mn^{2+} , et les anions OH^- , F^- , HPO_4^{3-} Les complexes de sphère externe sont formés par Cl^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ,...

L'adsorption est décrite par la loi d'action de masse dans laquelle interviennent des facteurs de correction électrostatique basés sur des modèles décrivant l'interface électrostatique solide/solution. Les hypothèses du modèle sont²⁰ :

- tous les sites sont considérés énergétiquement équivalents, ainsi l'adsorbat n'a pas de préférence de site ;
- suivant la concentration en ions dans les différentes couches, on est amené à parler de densité de charge de surface ;
- l'adsorption à la surface peut être décrite par des équilibres chimiques de complexation.

Les groupes hydroxyles ont des propriétés amphotères. Le développement d'une charge σ_0 à la surface du solide S est d'abord dû aux réactions de protonation/déprotonation des groupes fonctionnels de surface. Pour des groupes fonctionnels hydroxyles ces réactions sont du type :



où la constante d'équilibre est :

$$K_{s,1} = \frac{a_{TiOH_2^+}}{a_{TiOH} * a_{H_{aq}^+}} * \exp\left(\frac{F}{RT} \psi_0\right) \quad (18)$$

De même,



où la constante d'équilibre est :

$$K_{s,2} = \frac{a_{TiOH}}{a_{TiO^-} * a_{H_{aq}^+}} * \exp\left(\frac{F}{RT} \psi_0\right) \quad (20)$$

avec F : la constante de Faraday (96485 C/mol) ;

R : la constante des Gaz Parfaits (8,314 J/mol/K) ;

T : la température absolue (en K).

Le pH de point de charge nulle (PZC) est le pH où la charge de surface due aux ions H_3O^+ et OH^- s'annule. Noté pH_{PZC} , il est déterminé à partir des constantes d'acidité intrinsèques grâce à l'équation suivante :

$$\text{pH}_{\text{PZC}} = \frac{\text{pK}_{s,1} + \text{pK}_{s,2}}{2} \quad (21)$$

Une propriété importante du pH_{PZC} des oxyhydroxydes est que celui-ci correspond à une charge superficielle nette nulle indépendante de la force ionique. Ainsi, les courbes de titrages potentiométriques de la charge de surface d'un minéral ont leur point d'intersection au niveau du pH_{PZC} ²¹.

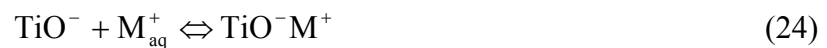
A cause de l'adsorption spécifique d'ions, la charge de surface effective du minéral peut croître, décroître ou s'inverser. Le pH correspondant au point isoélectrique, noté pH_{iep} peut être défini lorsque l'interface minéral/solution est de charge nulle. On a $\text{pH}_{\text{PZC}} = \text{pH}_{\text{iep}}$ seulement lorsque les ions adsorbables ne sont que H_3O^+ et OH^- . Dans ce cas, pour des $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, la charge de surface du solide est positive; pour $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ la charge de surface du solide est négative.

L'adsorption d'ions se traduit par les équilibres suivants²² :



avec,

$$K_{s,L^-} = \frac{a_{\text{TiOH}_2^+\text{L}^-}}{a_{\text{TiOH}_2^+} * a_{\text{L}_{\text{aq}}^-}} * \exp\left(\frac{-F}{RT} \psi_\beta\right) \quad (23)$$



avec,

$$K_{s,M^+} = \frac{a_{\text{TiO}^-\text{M}^+}}{a_{\text{TiO}^-} * a_{\text{M}_{\text{aq}}^+}} * \exp\left(\frac{F}{RT} \psi_\beta\right) \quad (25)$$

Soit N_s la densité de site (sites/nm²), on peut déterminer une concentration maximale d'espèces adsorbées :

$$N_T = N_s * A * C_s * (1/N_a) * 10^{18} \quad (26)$$

avec, A : la surface spécifique (en m²/g) ;

C_s : la concentration de TiO₂ en suspension ;

N_a : le nombre d'Avogadro ;

10^{18} : un facteur de conversion des nm² en m².

La loi d'équilibre d'action de masse sur les sites de surface requiert :

$$N_T = (C_{TiOH_2^+} + C_{TiOH_2^+L^-} + C_{TiO^-} + C_{TiO^-M^+}) \quad (27)$$

La charge de surface σ (en C/m²) est calculée à partir :

$$\sigma_0 = \frac{F}{A * C_s} * N_T \quad (28)$$

$$\sigma_\beta = \frac{F}{A * C_s} * (C_{TiO^-M^+} - C_{TiOH_2^+L^-}) \quad (29)$$

L'équilibre des charges requiert que l'interface eau/TiO₂ se comporte comme un condensateur plan. Le potentiel électrique d'un tel système est donné par :

$$\sigma_0 = C_1(\Psi_0 - \Psi_\beta) \quad (30)$$

$$\sigma_d = C_2(\Psi_d - \Psi_\beta) \quad (31)$$

Dans la théorie de Gouy-Chapman, pour un électrolyte 1:1, le potentiel ψ_d et la charge de surface σ_d sont donnés par²² :

$$\sigma_d = (8\varepsilon_0\varepsilon_w RTI)^{\frac{1}{2}} * \sinh\left(\frac{F\Psi_d}{2RT}\right) \quad (32)$$

Il y a 7 paramètres pour décrire l'adsorption dans un modèle triple couches : les constantes d'adsorption ($K_{s,1}$, $K_{s,2}$, K_{s,L^-} , K_{s,M^+}), la densité de site, les capacitances C_1 et C_2 . Pour pouvoir résoudre un tel système, il faut faire appel à des programmes spéciaux tels que :

GEOSURF, de Sahai et Sverjensky, 1997 ;

HYDRAQL, de Papelis et al, 1988.

Dans la plupart des études, les paramètres sont obtenus après avoir modélisé les données de titrations expérimentales de surface. Mais, il est également possible d'utiliser les modèles théoriques pour avoir une estimation des valeurs des paramètres pour un système dont les données expérimentales sont incomplètes.

Davis²³ et coll. trouvent pour le TiO₂ possède 12,5 sites/nm² alors que SiO₂ seulement 4 sites/nm². De plus,



e- Adsorption de l'acide 4-hydroxybenzoïque sur le TiO₂ P25

Dans un premier temps, nous avons étudié la cinétique d'adsorption de l'acide 4-hydroxybenzoïque à la surface du TiO₂ P25. Le mode opératoire est le suivant : dans un bécher est introduit 200 mL d'une solution d'acide 4-HBz (500 mg/L). On ajoute ensuite sous vive agitation 200 mg de TiO₂. La solution est placée dans l'obscurité durant toute la période d'adsorption. Un échantillon est prélevé à un temps donné pour mesurer la quantité d'acide 4-hydroxybenzoïque restante en solution par HPLC après filtration (filtre en cellulose Whatman 0,45 µm). Les résultats de la cinétique d'adsorption de l'acide 4-HBz sur le TiO₂ P25 sont représentés sur la figure 5 ci-dessous.

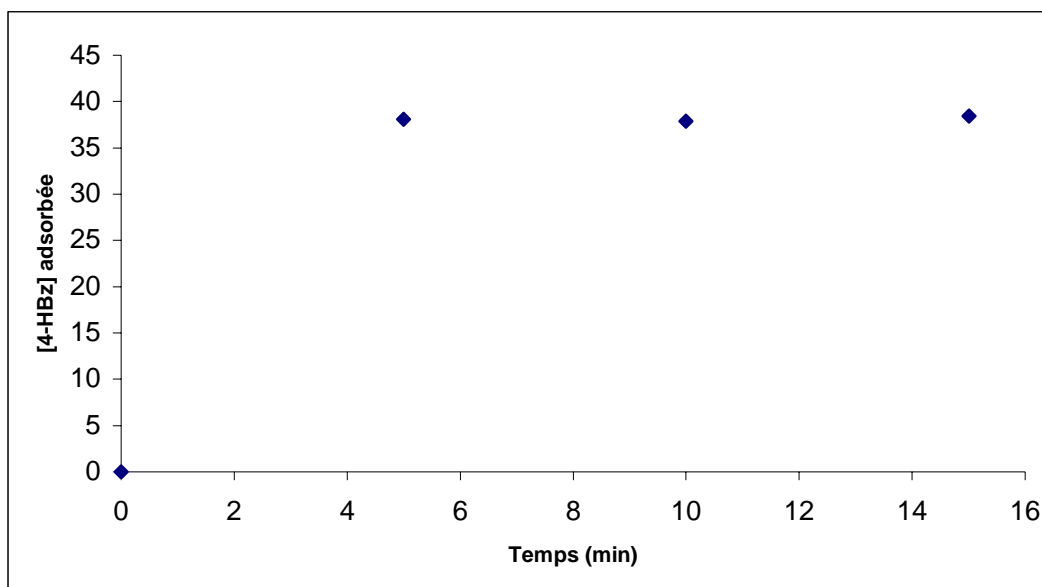


Figure 5 : Cinétique d'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO₂ P25.

On peut remarquer que l'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO₂ P25 est très rapide. En effet, on peut considérer que l'équilibre d'adsorption est atteint en quelques minutes. Toutefois, nous avons décidé d'attendre 30 minutes après l'ajout du catalyseur, pour être sûr d'avoir un équilibre d'adsorption et une solution homogène.

Nous avons étudié l'isotherme d'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO₂ P25. Le mode opératoire est le suivant : le réacteur est constitué d'un béccher de 250 mL. Le volume de solution est de 200 mL, la concentration en acide 4-HBz varie de 50 à 500 mg/L. La concentration en TiO₂ P25 est fixée à 1 g/L et le pH n'est pas ajusté. Le mélange est placé dans l'obscurité et agité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption. L'échantillon prélevé est filtré sur filtre en cellulose Whatman (0,45 µm) et la concentration en acide 4-HBz restante est déterminée par Chromatographie Liquide Haute Pression (HPLC). L'isotherme d'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO₂ P25 est représenté sur la figure 6 :

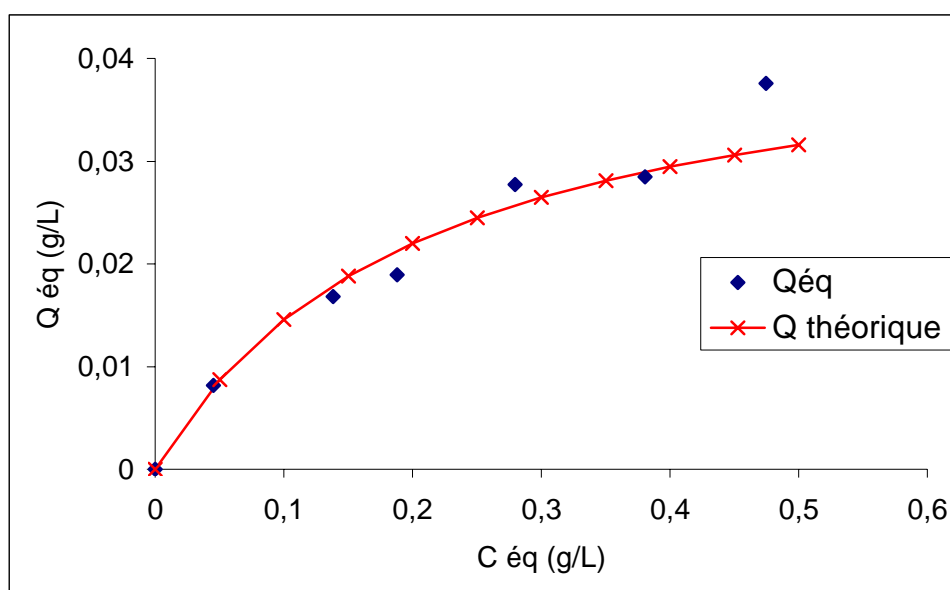


Figure 6 : Isotherme d'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO₂ P25.

Cet isotherme permet de déterminer la constante d'adsorption K et la quantité maximale d'acide adsorbé par gramme de TiO₂. A partir de l'équation linéarisée 13 du modèle de Langmuir :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (13)$$

On obtient :

$$K = 4,8582 \text{ (constante d'adsorption) ;}$$

$$N_{\text{sat}} = 45 \text{ mg/g (quantité maximale adsorbée par gramme de TiO}_2\text{).}$$

Afin de voir si nous avons affaire à un phénomène de physisorption ou de chimisorption, nous avons analysé la surface du catalyseur avec l'acide adsorbé par spectroscopie infra-rouge en mode réflexion diffuse.

En DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform), c'est la partie du rayonnement IR diffusé par les particules du solide qui donne l'information spectrale (voir schéma du dispositif en annexe). Contrairement à la méthode classique en transmission (préparation très délicate des pastilles), la préparation des échantillons est relativement rapide et la profondeur d'information de l'ordre du micron, ce qui permet l'analyse des fonctions de surface. L'échantillon pulvérulent est dilué directement dans une matrice non absorbante de

KBr ce qui permet de minimiser la proportion de réflexion spéculaire et de ne pas saturer les bandes possédant un coefficient d'absorption élevé. L'utilisation conjointe d'un détecteur MCT (Mercury Cadmium Telluride) augmente la sensibilité, et la détection d'espèces chimisorbées est alors envisageable.

Les spectres en mode DRIFT de l'acide 4 hydroxybenzoïque pur et adsorbé sur le TiO₂ sont représentés sur la figure 7.

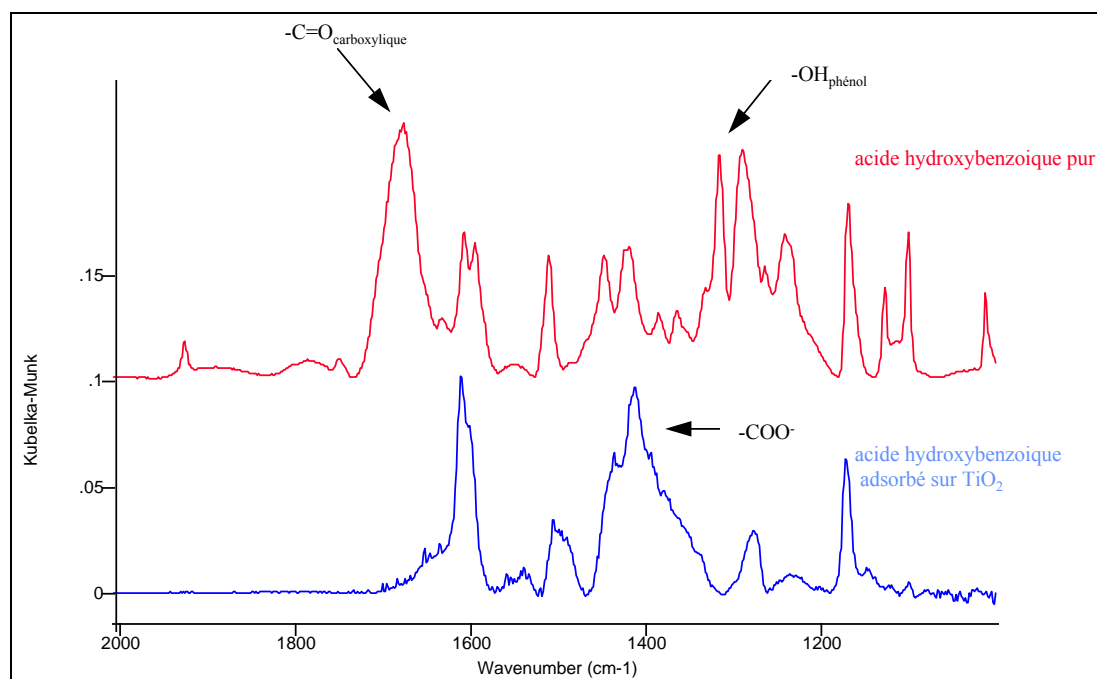


Figure 7 : Spectre en mode DRIFT de l'acide 4-hydroxybenzoïque adsorbé sur TiO₂.

Ces spectres mettent en évidence la formation de liaisons fortes entre le catalyseur et le polluant. Ainsi, on peut observer la disparition de la bande de vibration du 'C=O' de l'acide libre (COOH) à 1678 cm⁻¹, parallèlement à l'apparition des bandes carboxylates à 1438 et 1413 cm⁻¹. Ce qui montre la formation de liaisons Ti-O-C=O.

De plus les bandes O-H à 1316 et 1290 cm⁻¹ de la fonction phénol disparaissent également alors que les bandes C-O phénoliques sont légèrement déplacées (1264 et 1242 cm⁻¹ dans le cas de l'acide pur, pour 1282 et 1238 cm⁻¹ dans le cas de l'acide adsorbé). Ce léger déplacement montre la formation de phénolate de titane²⁴. A partir de ces observations, on peut supposer que la molécule est chimisorbée à la surface du catalyseur. Cependant, cette chimisorption va dépendre fortement du pH.

II.1.4- Influence du pH

En présence d'eau, les particules de TiO_2 sont recouvertes par des groupements hydroxydes. Cependant, si le pH varie, ces groupements OH sont capables de donner ou d'arracher des protons :

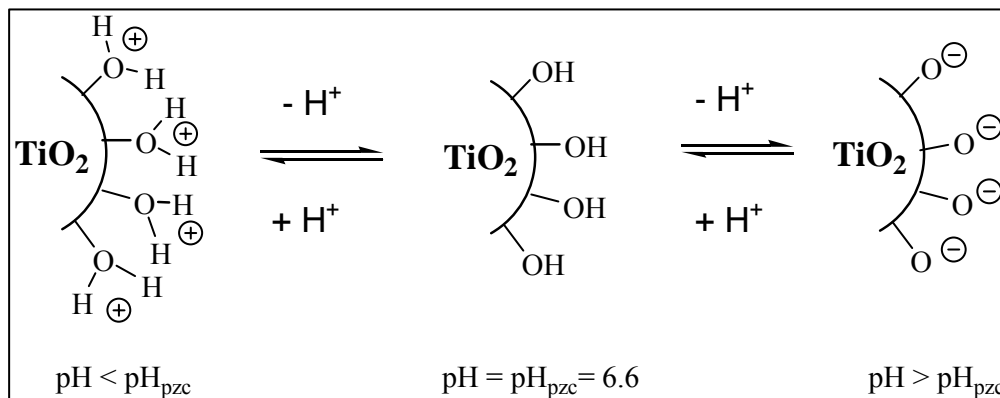


Figure 8 : Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH.

Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption et par conséquent sur la dégradation photocatalytique.

Pour mettre en évidence l'influence du pH sur la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz, les expériences sont réalisées dans un bécher de 1000 mL. Le volume de solution irradiée est de 300 mL. La solution est préparée de la manière suivante : mise en solution de 25 mg/L d'acide 4-HBz ou de benzamide dans 300 mL d'eau, ajout de 300 mg de TiO_2 P25. La solution est ensuite placée sous ultrasons et agitation pendant 2 minutes. Le pH est ajusté à la valeur désirée en ajoutant de la soude à 0,1 mol/L. Le pH le plus bas est obtenu uniquement pas solubilisation de l'acide 4-HBz ou de la benzamide. La solution est placée sous agitation dans l'obscurité pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption des espèces.

a- Influence du pH sur la dégradation de l'acide 4-HBz

Dans un premier temps, on s'est intéressé à l'influence du pH sur l'adsorption de l'acide 4-HBz à la surface du TiO_2 P25. La figure 9 représente la quantité d'acide adsorbé à la

surface du TiO₂ en fonction du pH initial d'adsorption (à partir d'une solution [4-HBz] = 25 mg/L). Une photographie du dispositif est donnée en annexe 2.

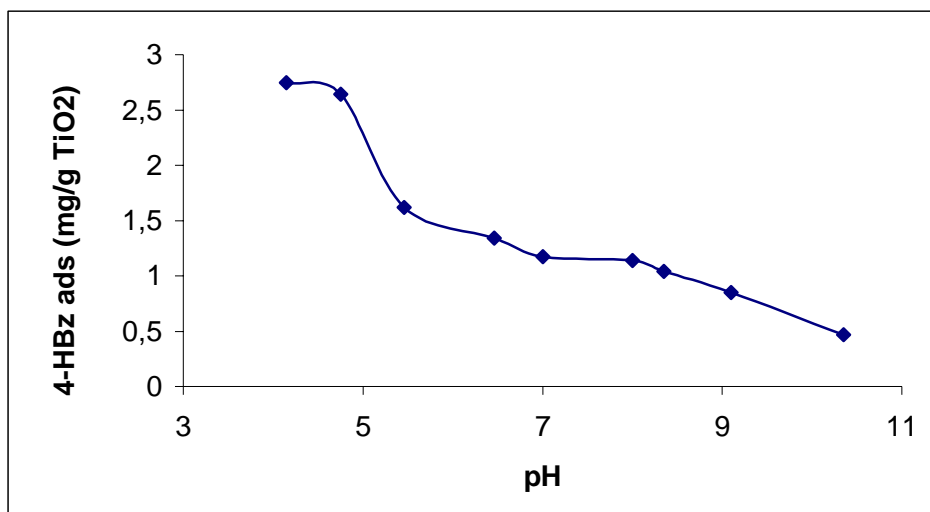


Figure 9 : Influence du pH sur l'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO₂ P25 en suspension.

D'après ces résultats, on voit que plus le pH augmente, plus l'adsorption de l'acide 4-HBz à la surface du TiO₂ diminue. En effet, en milieu basique, la charge de surface du TiO₂ est négative et, si le pH est supérieur au pK_{a1} de l'acide 4-HBz, on a la forme ionisée de cet acide (ions carboxylate). Il y a donc une répulsion entre la surface du catalyseur et les groupements carboxylates de l'acide 4-HBz (figure 12).

L'influence du pH sur l'adsorption de l'acide 4-HBz a également été caractérisée par DRIFT. La figure 10 représente les spectres IR de l'acide 4-HBz adsorbé à la surface du TiO₂ pour différents pH²⁴.

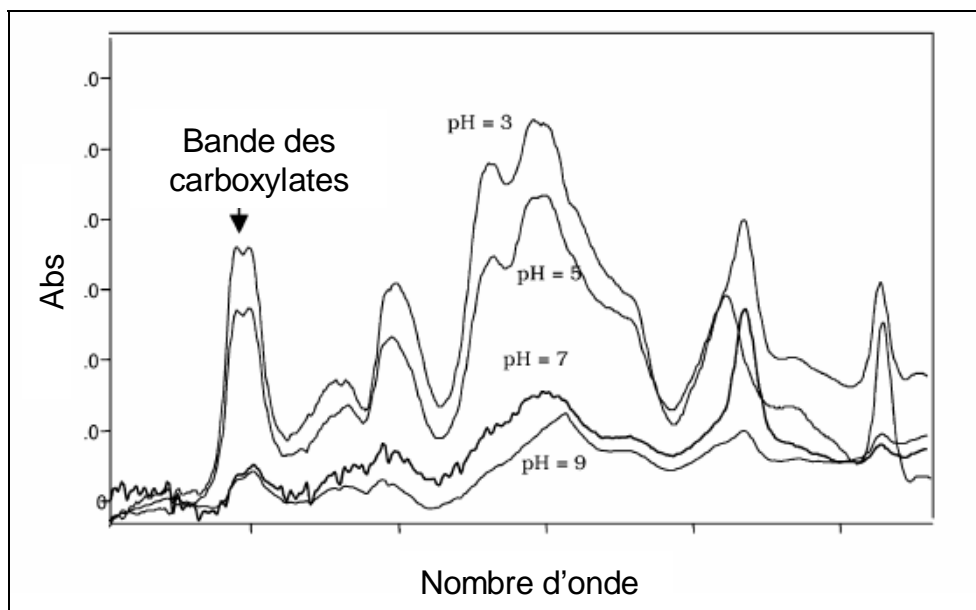


Figure 10 : Spectres DRIFT de l'acide 4-HBz adsorbé sur TiO₂.

On peut voir que :

- quelle que soit la valeur du pH, l'adsorption est caractérisée par la formation de groupements carboxylates à la surface (1438 et 1413 cm⁻¹) ;
- la quantité d'acide 4-HBz adsorbée dépend du pH.

Sur la figure 11 sont représentées les cinétiques de photodégradation de l'acide 4-HBz en fonction de l'irradiation pour différents pH. On peut remarquer que la cinétique de photodégradation de l'acide 4-HBz est inversement proportionnelle au pH de la solution.

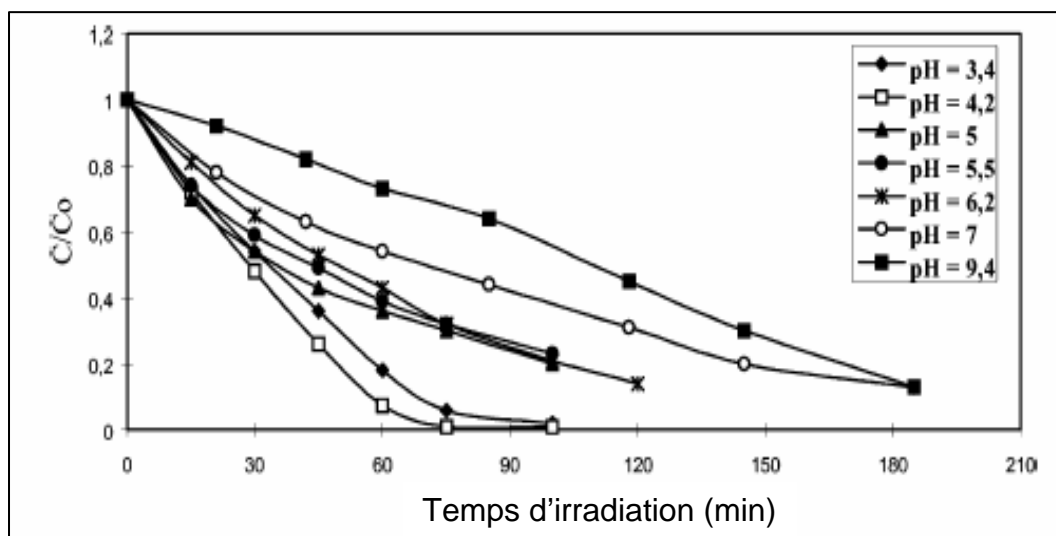


Figure 11 : Influence du pH sur la cinétique de photodégradation de l'acide 4-HBz par TiO₂.

Cette diminution de la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz en milieu basique peut s'expliquer par une répulsion entre la charge de surface négative du TiO_2 et la charge négative des ions carboxylates (figure 12).

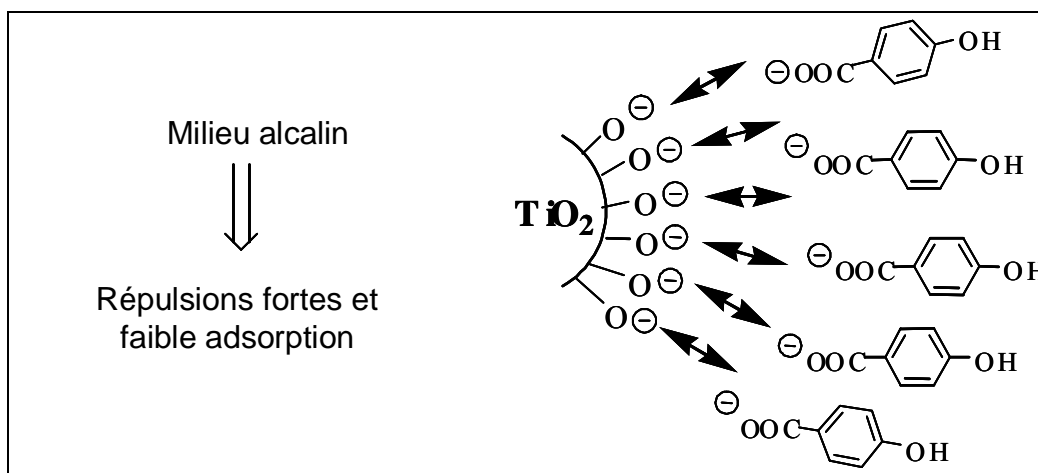


Figure 12 : Répulsion entre la charge de l'acide et la charge de surface du TiO_2 .

La cinétique de photodégradation de l'acide 4-HBz par TiO_2 suit une cinétique de pseudo ordre 1, il est donc possible de déterminer les constantes de vitesse. Sur la figure 13, nous avons superposé ces constantes de vitesse ainsi que la quantité d'acide 4-HBz adsorbé à la surface du TiO_2 en fonction du pH (pour une solution de 25 mg/L d'acide 4-HBz).

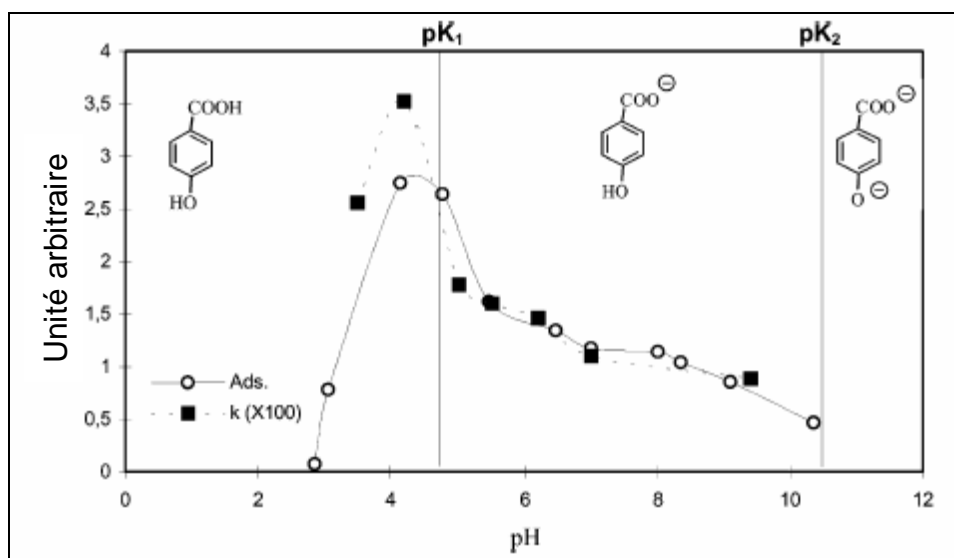


Figure 13 : Influence du pH sur l'adsorption et la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz.

On peut remarquer que le pH influence de façon identique la cinétique de photodégradation de l'acide 4-HBz et l'adsorption de l'acide à la surface du TiO₂. En conclusion, pour une gamme de pH compris entre 3 et 11, l'adsorption de l'acide 4-HBz est fortement corrélée à la valeur du pH. Dans ces conditions, quel que soit le pH, l'adsorption se produit *via* la formation de groupements carboxylates²⁴.

La figure 14 représente l'évolution de la minéralisation totale de l'acide 4HBz suivie par TOC en fonction du pH de la solution.

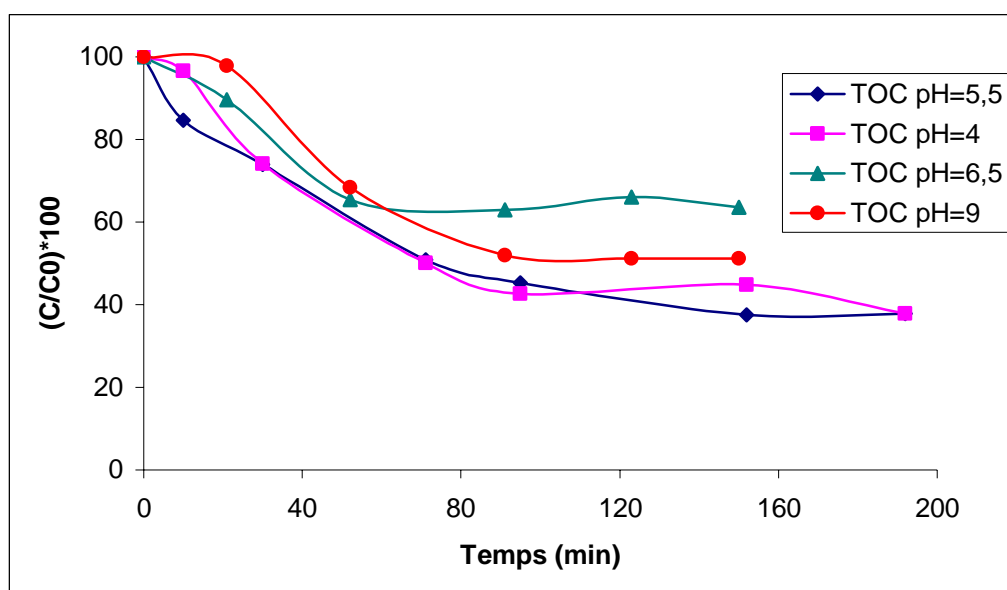


Figure 14 : Influence du pH sur la minéralisation totale de l'acide 4-HBz par TiO₂.

La cinétique de minéralisation totale de la solution est faiblement influencée par le pH. On peut remarquer qu'après une heure d'irradiation, la cinétique de minéralisation atteint un palier. Au-delà de ce temps d'irradiation, la cinétique de minéralisation est très lente.

b- Influence du pH sur la dégradation de la benzamide

La benzamide est l'autre polluant modèle que nous avons beaucoup utilisé dans nos travaux. L'avantage de cette molécule est que sa cinétique de dégradation est relativement rapide (environ une heure pour une solution à 20 mg/L en présence de TiO₂ P25) ce qui permet la multiplication des manipulations. De plus, le mécanisme ainsi que les produits

intermédiaires de dégradation ont été parfaitement déterminés par Pichat³ et coll. La différence avec l'acide précédemment étudié est que la benzamide ne s'adsorbe pas sur le TiO₂ (pas détectable). De plus, les amides aromatiques sont relativement stables dans la gamme de pH que nous avons étudié (entre 3 et 12).

Sur la figure 15 est représentée la cinétique de photodégradation de la benzamide en fonction du temps d'irradiation pour différents pH. On peut remarquer que le pH influence peu la cinétique d'élimination de la benzamide entre 3,4 et 8,5.

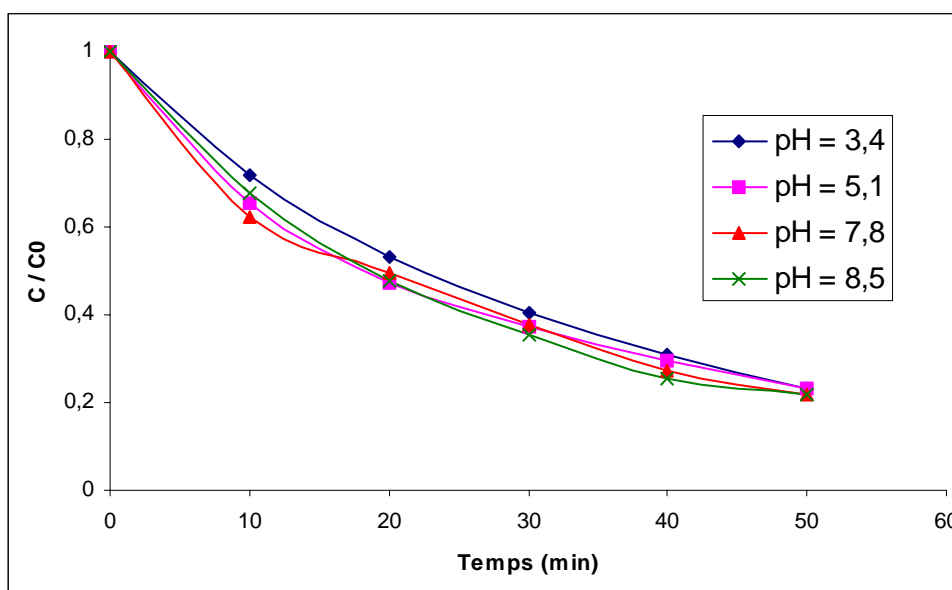


Figure 15 : Influence du pH sur la cinétique de dégradation de la Bz par TiO₂ P25.

Cette stabilité dans notre gamme de pH est probablement due au fait que les amides aromatiques sont stabilisées par résonance à partir des paires d'électrons non liants de l'atome d'azote. Pour la benzamide, le schéma de stabilisation par résonance par délocalisation des électrons π est le suivant :

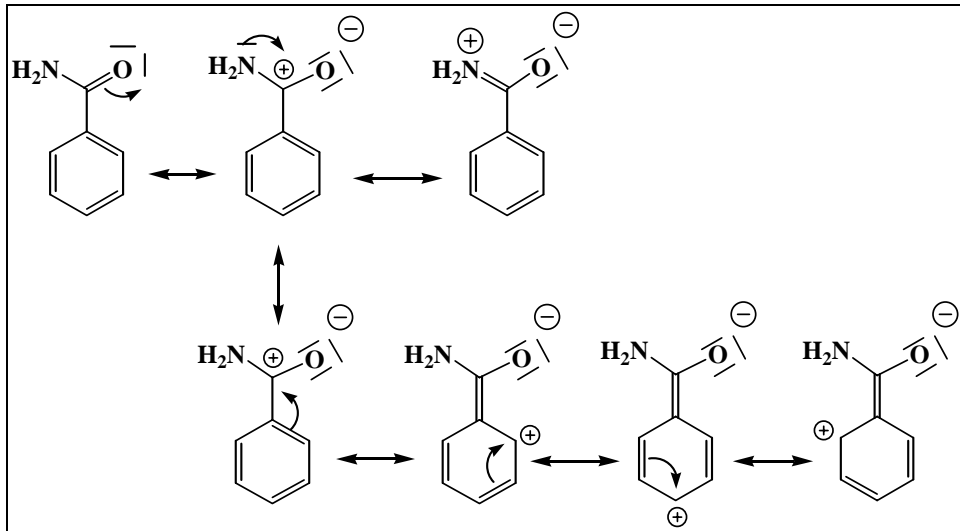


Figure 16 : Structures de résonance de la benzamide.

L'évolution de la minéralisation totale de la solution en fonction du temps d'irradiation pour différents pH est représentée sur la figure 17.

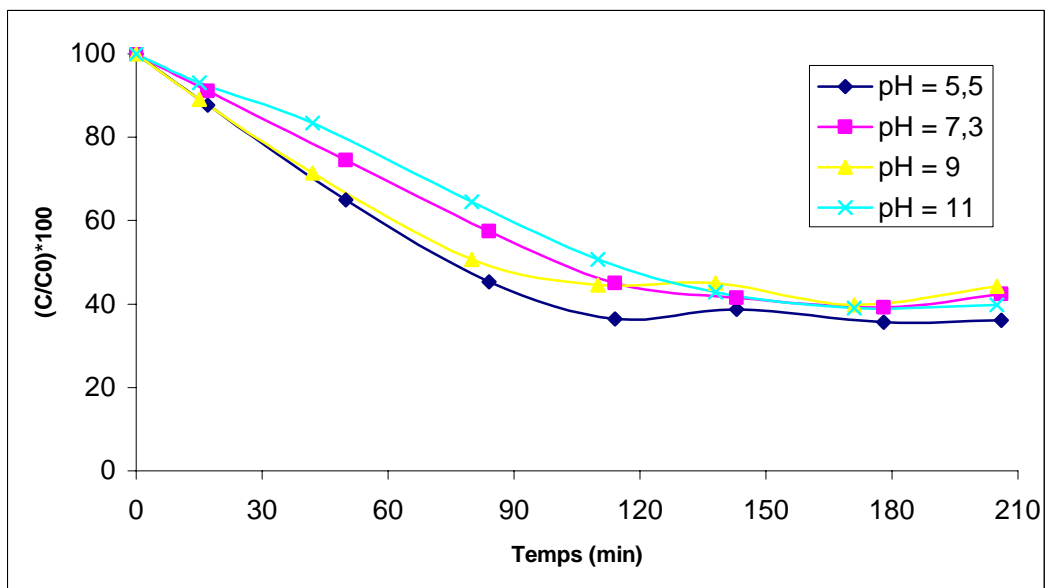


Figure 17 : Influence du pH sur la minéralisation totale d'une solution de benzamide.

Le pH a très peu d'effet sur la cinétique de minéralisation de la solution de benzamide. On peut remarquer, comme pour la minéralisation de la solution de l'acide 4-HBz, qu'il y a un ralentissement de la cinétique après 120 minutes d'irradiation.

II.1.5- Influence des ions chlorures sur les cinétiques de dégradation

Certaines espèces présentes dans l'eau naturelle (telles que les ions chlorures, sulfates, nitrates, carbonates, phosphates, sodium, calcium, magnésium, etc ...), mais également présentes dans les eaux industrielles, ont une action sur la cinétique de photocatalyse. C'est pourquoi, il est important de parfaitement connaître leurs effets pour pouvoir modéliser des réactions de dégradation photochimique²⁵.

Ainsi, des études à pH inférieur au pH_{PZC} ont été réalisées avec les espèces Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- (pH = 4,5 à 4,8 sans ajout d'acide) et $H_2PO_4^-$, ClO_4^- avec Na^+ sur divers polluants organiques : 3 chlorophénol, acide salicylique, aniline et éthanol²⁶⁻²⁸.

L'effet des anions à pH acide, indique une compétition d'adsorption entre le sel inorganique et le composé organique à la surface oxydante (trous, radicaux OH° , etc...). De plus, des mesures d'adsorption à partir de traceurs radioactifs ont permis de montrer une adsorption préférentielle sur TiO_2 à pH inférieur à pH_{PZC} des ions :
 $H_2PO_4^- > HSO_4^- > Cl^- > ClO_4^-$

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à l'influence des ions chlorures sur la cinétique de disparition de l'acide 4-hydroxybenzoïque et de la benzamide. Des travaux précédents^{25,29} ont montré que l'influence des ions dépend du pH de la solution. Wang³⁰ et coll. indiquent qu'à pH 3, les ions chlorures sont fortement adsorbés à la surface du TiO_2 et réduisent les cinétiques de photodégradation. Pour des milieux neutres ou alcalins, l'ajout d'ions Cl^- a peu d'influence. L'auteur explique ce phénomène par les charges de surface du TiO_2 P25 (adsorption des ions Cl^- en milieu acide avec $TiOH_2^+$ et répulsion en milieu basique avec TiO^-).

Mode opératoire :

Les expériences sont réalisées dans un bécher de 1000 mL, le volume de solution irradiée est de 300 mL. La solution est préparée de la manière suivante : mise en solution de 25 mg/L d'acide hydroxybenzoïque dans 300 mL d'eau, ajout de 300 mg de TiO_2 P25. La solution est ensuite placée sous ultrasons et agitation pendant 2 minutes. Les ions chlorures sont ensuite ajoutés à la solution. La solution est placée sous agitation dans une boîte noire pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption des différentes espèces.

a- Cas de l'acide 4-hydroxybenzoïque seul

Deux domaines de concentration ont été étudiés : faible concentration ($[Cl^-] < 0,050$ mol/L) et forte concentration ($[Cl^-] > 0,400$ mol/L). Dans ces tests, la majeure partie de l'acide 4-hydroxybenzoïque est sous la forme ionique car le pH est inférieur au pK_{a1} .

La figure 18 ci-dessous représente l'influence des ions chlorures sur la cinétique de photodégradation de l'acide 4-hydroxybenzoïque par TiO_2 P25 en suspension.

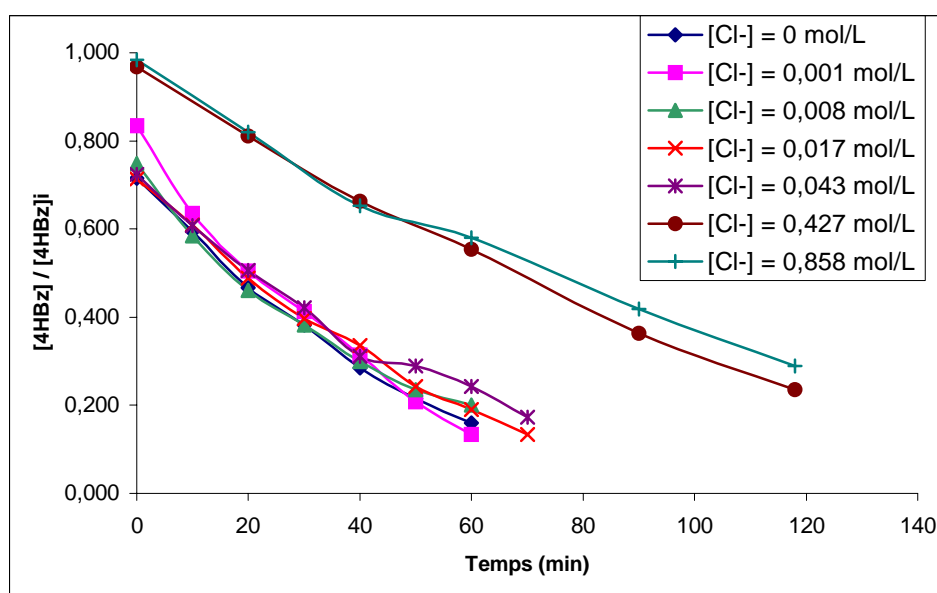


Figure 18 : Influence des ions chlorures sur la cinétique photodégradation de l'acide 4-HBz par TiO_2 P25 en suspension.

A partir de cette figure, on peut remarquer qu'aux faibles concentrations en ions Cl^- la cinétique de disparition de l'acide 4-HBz est peu affectée. A l'inverse, aux fortes concentrations en Cl^- , la cinétique de disparition de l'acide 4-HBz est fortement réduite.

Comme nous l'avons vu précédemment, les cinétiques de disparition de l'acide 4-HBz peuvent être modélisées suivant une équation de premier ordre :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (33)$$

On détermine ainsi les différentes constantes de cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz en fonction de la concentration en ions chlorures en solution (figure 19).

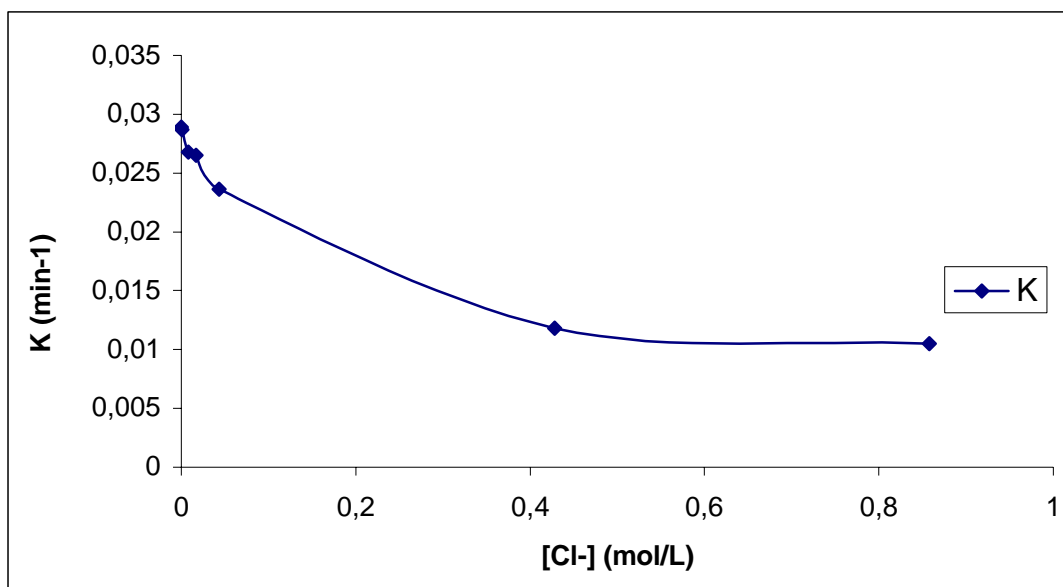


Figure 19 : Evolution des constantes de cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz en fonction de la concentration en ions Cl⁻.

Pour une faible concentration en ions Cl⁻, on remarque une diminution de la constante de cinétique de dégradation. Cette constante est beaucoup plus influencée par la présence d'ions Cl⁻ en forte concentration.

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, l'acide 4-HBz s'adsorbe à la surface du TiO₂ en formant des liaisons covalentes. Cette adsorption est relativement rapide car en quelques minutes, l'équilibre d'adsorption est atteint. Les ions chlorures, en faible concentration, vont se physisorber à la surface du catalyseur, diminuant légèrement l'adsorption de l'acide 4-HBz.

En conclusion, la présence d'espèces ioniques, telles que les ions chlorures, limite faiblement la cinétique de photodégradation d'espèces organiques adsorbables à la surface du catalyseur. Toutefois, une grande concentration en ions inorganiques diminue de façon importante l'adsorption du polluant organique à la surface du TiO₂, diminuant ainsi la cinétique de photodégradation.

b- Cas de la benzamide seule

Comme pour l'acide 4-HBz, deux domaines de concentration ont été étudiés : faible concentration ($[Cl^-] < 0,050 \text{ mol/L}$) et forte concentration ($[Cl^-] > 0,400 \text{ mol/L}$). Dans ces tests, la majeure partie de la benzamide est sous la forme moléculaire.

La figure 20 ci-dessous représente l'influence des ions chlorures sur la cinétique de photodégradation de la benzamide par TiO_2 P25 en suspension.

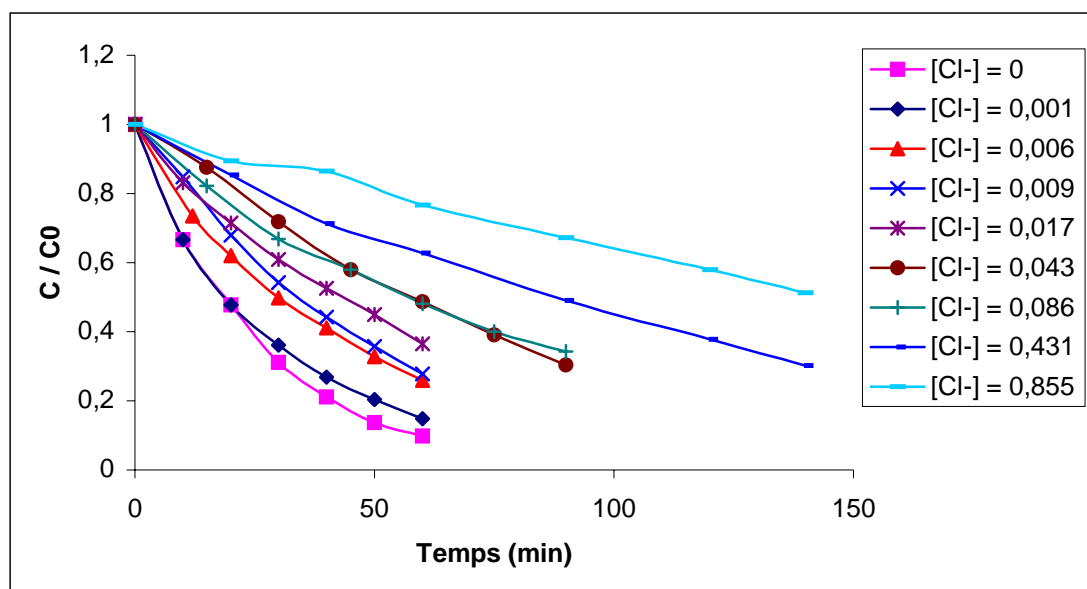


Figure 20 : Influence des ions Cl^- sur la cinétique de dégradation de la Bz par TiO_2 P25 en suspension.

On peut remarquer que la cinétique de photodégradation de la benzamide va d'autant ralentir que la concentration en ions chlorures va augmenter. La benzamide qui ne s'adsorbe pas à la surface du catalyseur va subir un effet d'écran dû aux ions chlorures physisorbés sur le TiO_2 .

La modélisation des cinétiques de photodégradation à l'aide d'une équation de premier ordre conduit à la figure suivante :

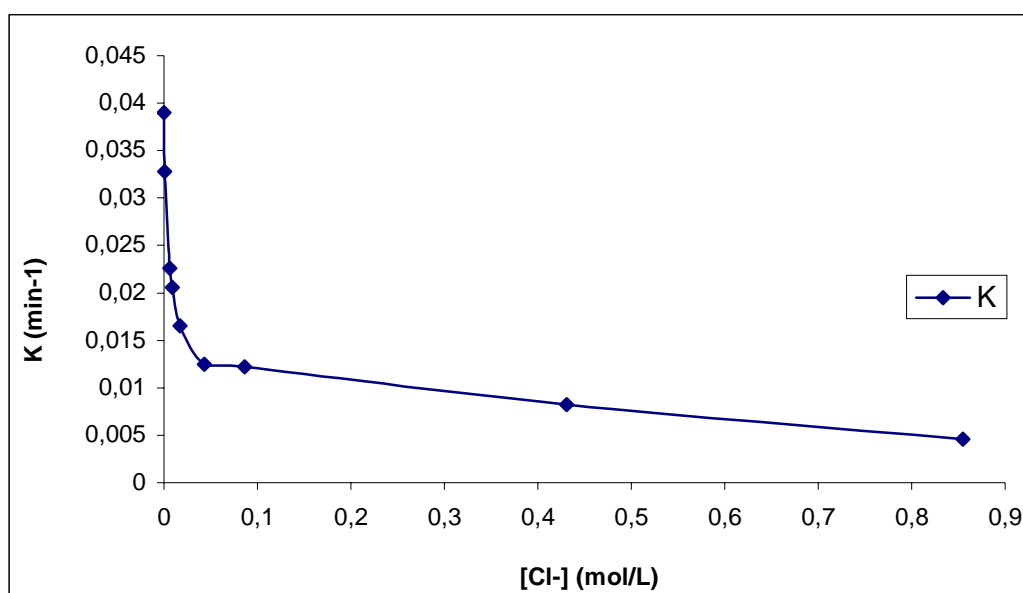


Figure 21 : Influence des ions Cl⁻ sur la constante de cinétique de photodégradation de la benzamide par TiO₂ P25 en suspension.

On peut remarquer que la présence d'ions chlorures va fortement influencer la cinétique de dégradation de la benzamide (figure 21).

En conclusion, la présence d'espèces ioniques, telles que les ions chlorures, limite la cinétique de photodégradation d'espèces organiques non adsorbables à la surface du catalyseur. Les espèces ioniques forment un écran limitant les interactions entre le polluant à dégrader et le photocatalyseur²⁴.

II.2- Préparation, caractérisation et évaluation de l'activité photocatalytique de TiO₂

II.2.1- Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, il existe différentes variétés de TiO₂ commerciales. L'activité photocatalytique du dioxyde de titane varie énormément en fonction de la nature du polluant et de la solution, mais également des propriétés physico-chimiques du catalyseur (telles que la surface spécifique, le Point de Zéro Charge, la concentration en groupements hydroxydes à la surface du TiO₂, ...) ³¹.

Il existe différentes méthodes de synthèse de dioxyde de titane permettant d'obtenir des catalyseurs avec des propriétés physico-chimiques bien déterminées.

Deux techniques de préparation sont décrites dans la littérature : l'oxydation du tétrachlorure de titane^{32,33} et l'hydrolyse de sulfate de titane³². Toutefois, d'autres méthodes de synthèse existent comme l'hydrolyse de $TiCl_4$ ³⁴, la synthèse à partir d'alkoxyde³⁵, la précipitation d'hydroxyde de titane³⁶, la pyrolyse de citrate de titane³⁷, etc....

Les alkoxydes de titane, $Ti(OR)_4$ (R est un groupement alkyle), sont des composés organo-métalliques qui ont été largement étudiés³⁸⁻⁴⁰. Les alkoxydes réagissent avec l'eau suivant des réactions d'hydrolyse. Les produits de la réaction sont de l'alcool et de l'ester monohydroxy. L'ester ne peut être isolé car il réagit immédiatement avec l'alkoxyde de départ. L'ajout d'eau permet d'hydrolyser et de condenser le « sol » ainsi formé pour obtenir un composé polymérisé tridimensionnel. Les réactions de polycondensation dépendent de nombreux paramètres et résultent de processus compliqués.

II.2.2- Préparation de TiO_2 par voie sol-gel

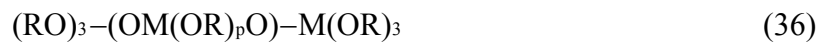
La formation de TiO_2 par voie sol-gel résulte de transformations physiques et chimiques du précurseur (généralement un alcoolate de titane) dans un solvant adéquat et/ou en milieu acido-basique. Des efforts sur le développement de cette technique ont été réalisés pour obtenir des produits de grande pureté et de grande homogénéité⁴¹.

Bradley et coll⁴² ont étudié les réactions d'hydrolyse en fonction du degré d'hydrolyse $h=[H_2O]/[M(OR)_n]$, en utilisant des mesures de viscosité et par analyses infra-rouges. Le mécanisme d'évolution des oligomères $[M(OR)_n]_m$ en oxydes macromoléculaires $[M_2O_n]_x$ reposait, par manque d'expérience, sur des bases physiques.

La première étape est l'addition puis l'élimination d'un groupement alcool conduisant à un hydroxyalkoxyde. Le groupement hydroxyle OH est très actif, il est responsable des réactions de polycondensation suivant les réactions suivantes :



Ces réactions de polymérisation conduisent à des chaînes linéaires et tridimensionnelles :



La forme et la taille des particules dépendent fortement des conditions expérimentales. Ces particules peuvent être sphériques ou sous forme de fibres linéaires. Les polymères linéaires (fibres), sont obtenus si le degré d'hydrolyse « h » est plus faible que le nombre de groupements alcoolates « n » pour le titane et le silicium. L'ajout d'eau produit des liaisons tridimensionnelles.

Les réactions d'hydrolyse sont gouvernées par de nombreux facteurs résumés ci-dessous :

- degré d'hydrolyse : $h = [H_2O] / [M(OR)_n]$
 - $h < n$: chaîne, fibre, couche
 - $h > n$: gel, polymère tridimensionnel ;
- nature du métal et polarité des liaisons M-O-C ;
- nombre de groupements alcoolates (la vitesse diminue avec n) ;
- nature de R dans le groupement alcoolate
 - * modifie les complexes moléculaires
 - * la vitesse augmente avec la longueur de la chaîne
 - * sensibilité à l'hydrolyse : $R_{\text{tertiaire}} > R_{\text{secondaire}} > R_{\text{primaire}}$;
- pH : catalyseur acide ou basique ;
- solvant et dilution ;
- température.

Ainsi, il apparaît que l'hydrolyse est favorisée par des métaux électropositifs⁴¹. Ce facteur est important car il détermine la stabilité des oxydes formés. La concentration des espèces inter-agissantes joue un rôle fondamental d'une part dans la détermination de la morphologie moléculaire, mais aussi dans la distribution de taille et les interactions chimiques du polymère.

L'influence du groupement OR est multiple, par exemple, les groupements tertiaires alkoxo responsables de la réduction de l'oligomérisation augmentent la solubilité et favorisent l'hydrolyse.

La polymérisation (linéaire, bi- ou tridimensionnelle) peut être contrôlée par l'encombrement stérique, les propriétés hydrophobes et hydrophiles du ligand dans la sphère de coordination, ainsi que par la polarité de la liaison métal-oxygène. Par exemple, on observe une plus grande réactivité du n-Bu par rapport à OAc dans la sphère de coordination du titane, conduisant à la formation de polymère sous forme de fibre.

La présence de catalyseur acide ou basique, peut avoir un effet sur la vitesse de polymérisation. Des études ont été menées pour corréler les variables contrôlant la formation chimique de TiO₂ sol-gel⁴³. La forme cristalline de TiO₂ dépend de la température et du traitement thermique⁴⁴. En travaillant sous air, entre 400 et 600°C, la forme anatase est produite (forme la plus efficace en photocatalyse). Le rutile est formé à des températures supérieures à 680°C.

II.2.3- Préparation et caractérisation des TiO₂ préparés au laboratoire

a- Mode opératoire et influence du traitement thermique

Le mode opératoire du TiO₂ sol-gel est schématisé sur la figure 22. On mélange, sous agitation magnétique, le précurseur Ti(O(CH(CH₃)₂))₄ dans de l'éthanol absolu pour obtenir une solution incolore et homogène. L'hydrolyse se fait sous vive agitation et au goutte à goutte. Il se forme une suspension colloïdale qui est centrifugée afin de récupérer Ti(OH)₄. Le

solide est chauffé à 100°C pendant 1 heure pour éliminer le solvant puis on effectue un traitement thermique. La durée du traitement thermique varie de 1 à 40 heures.

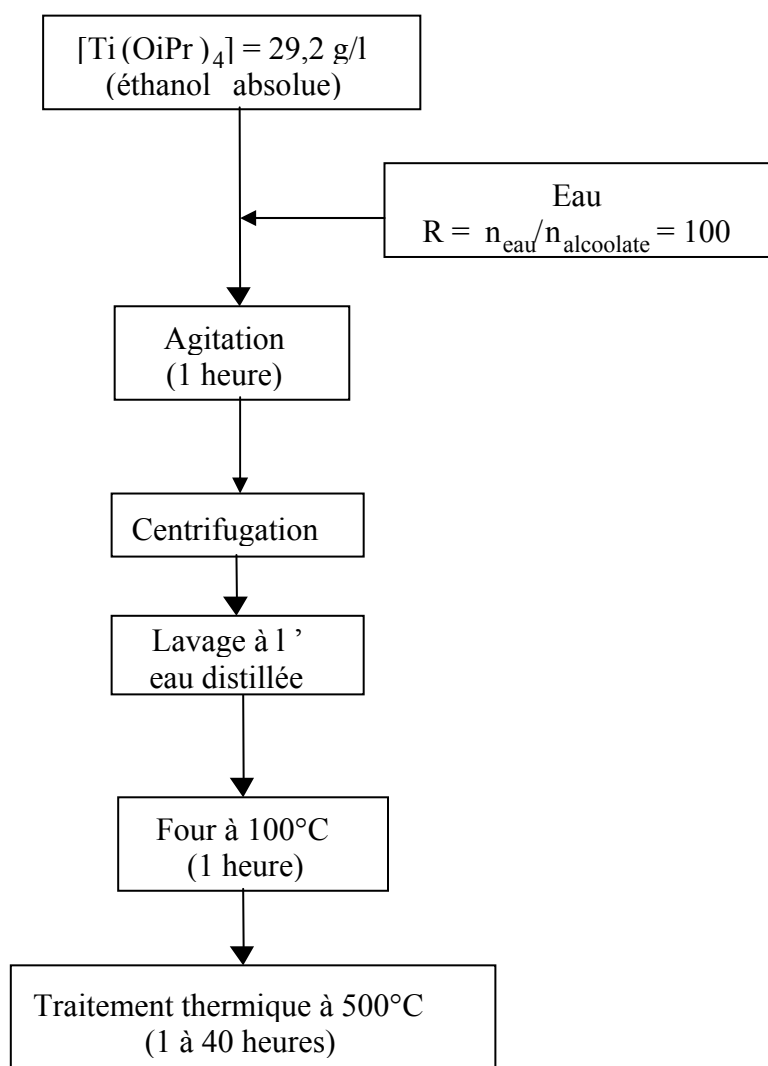


Figure 22 : Synthèse du TiO₂ par la méthode sol-gel.

Pour la synthèse de TiO₂ par la voie sol-gel, le catalyseur obtenu après le passage à l'étuve (100°C) est principalement sous la forme amorphe. Un traitement thermique est nécessaire pour cristalliser le catalyseur sous la forme anatase ou rutile suivant la température utilisée.

La température du traitement thermique contrôle également la taille des pores ainsi que la taille des cristaux de TiO₂. WU⁴¹ et coll. ont montré que la taille des pores de TiO₂ augmente avec la température de calcination. Ils attribuent ce phénomène à la transition de

phase de l'anatase vers le rutile. Cependant, le domaine de température reporté dans les différents articles varie suivant les conditions expérimentales.

Kumar⁴³ et coll. ont étudié la transition de phase du TiO₂. Ils observent la transition anatase-rutile pour un traitement thermique de 8 heures à une température comprise entre 550 et 600°C. Lin⁴⁵ et coll. ont observé cette transition pour une gamme de températures comprises entre 450 et 700°C pendant 30 heures.

Nous avons caractérisé l'influence de la durée du traitement thermique sur la cristallinité du TiO₂ et sur la surface spécifique, puis sur son activité photocatalytique. Nous avons fait varier le temps du traitement thermique de 1 à 40 heures à 500°C.

Durée du traitement thermique (en heures)	Température (en °C)	Surface spécifique (en m ² /g)	Cristallinité de l'anatase
1	100	300	amorphe
5	500	-	signal faible
10	500	67	signal faible
20	500	26	signal moyen
40	500	-	anatase

Tableau 3 : Surfaces spécifiques et cristallinité des échantillons préparés par voie sol-gel.

La cristallinité est mesurée par comparaison de l'intensité du pic de diffraction X de l'anatase pur au produit.

D'après le tableau 3, on constate qu'une augmentation de la durée du traitement thermique provoque une baisse de la surface spécifique. Ces résultats sont conformes aux observations de Zaharescu⁴⁶ et coll.. La cristallinité du TiO₂ préparé dépend beaucoup de la température et du temps de traitement thermique. Ceci peut s'expliquer facilement par élimination des groupements hydroxyles et frittage. En effet, il y a de plus en plus de contractions à la surface du solide du fait de l'élimination des groupements hydroxyles du catalyseur. On peut voir sur les spectres de diffraction de rayons X (figure 23) que la forme anatase devient prépondérante à partir de 20 heures de traitement thermique.

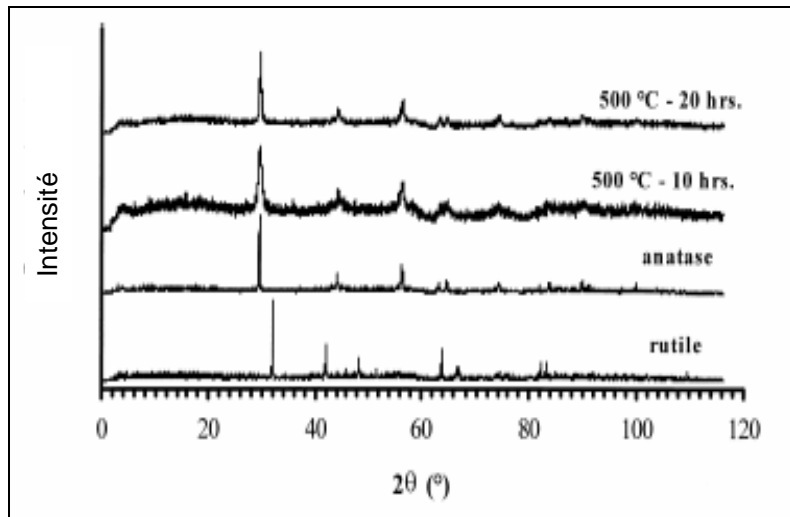


Figure 23 : Spectres de diffractions des rayons X.

b- Evaluation de l'activité photocatalytique

L'influence de la durée du traitement thermique sur l'activité photocatalytique a été évaluée en dégradant une solution aqueuse de benzamide. Les cinétiques de dégradation ont été réalisées avec une concentration en TiO_2 de 1 g/L et pour une concentration en benzamide de 20 mg/L (figure 24).

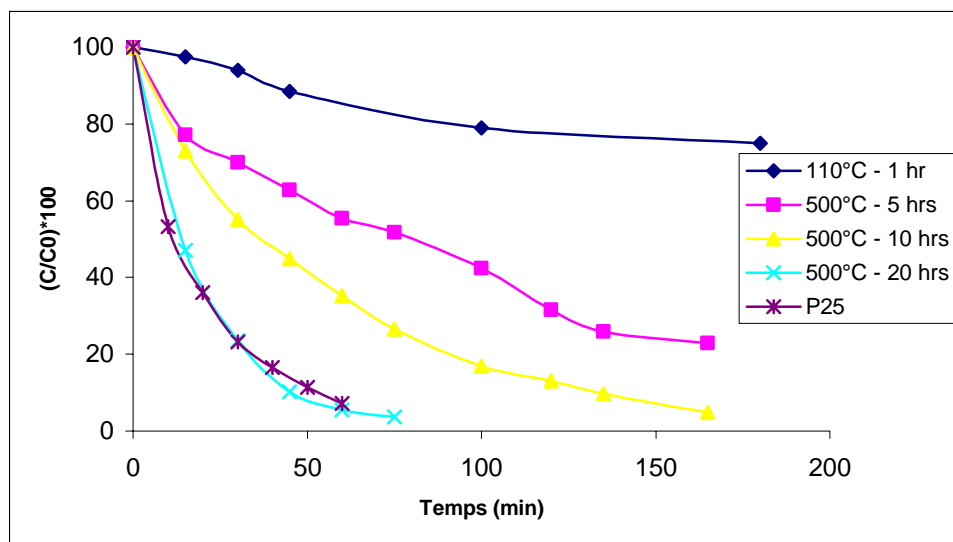


Figure 24 : Influence du traitement thermique sur l'activité photocatalytique du TiO_2 sol-gel.

On peut voir que l'activité photocatalytique des échantillons augmente avec la durée du traitement thermique. Les cinétiques sont de pseudo ordre 1. Une modélisation des courbes permet de déterminer les constantes (K) de vitesse de dégradation de la benzamide (tableau 4 et figure 25).

Durée du traitement thermique (h)	K (min ⁻¹)
1	0,2.10 ⁻²
5	0,9.10 ⁻²
10	1,8.10 ⁻²
20	4,5.10 ⁻²

Tableau 4 : Influence du traitement thermique sur la constante de vitesse de dégradation.

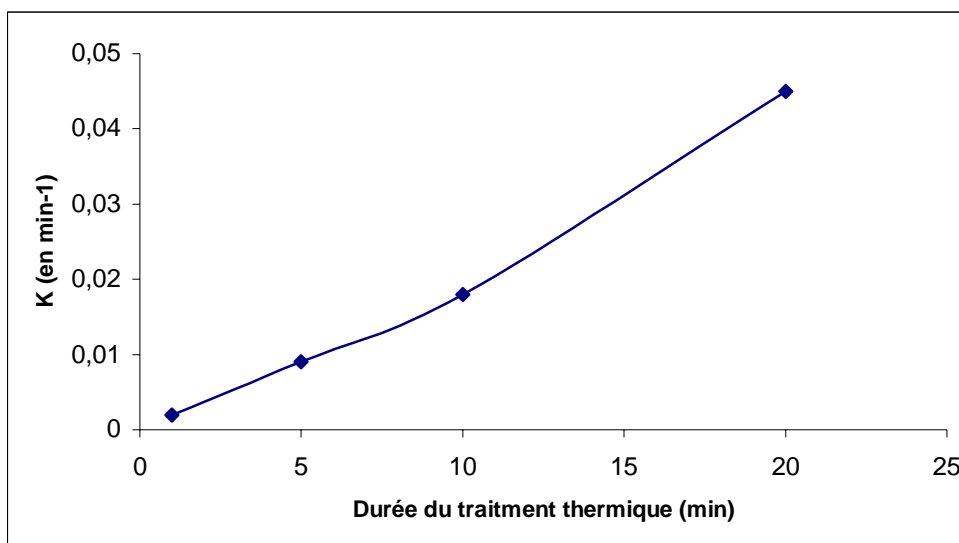


Figure 25 : Influence du traitement thermique sur la constante de vitesse de dégradation.

En conclusion, le meilleur échantillon a une activité photocatalytique identique au TiO₂ P25 qui est le catalyseur de référence. Dans notre cas précis, la surface spécifique a une faible influence. Le facteur le plus important est la cristallinité du semi-conducteur. Le catalyseur le plus efficace est celui qui est le mieux cristallisé (figure 24).

c- Influence de la concentration en alcoolate et du rapport eau/alcoolate

Le rapport molaire eau/alcoolate (R) utilisé dans le procédé sol-gel affecte fortement les caractéristiques des oxydes préparés. Le mécanisme réactionnel de la préparation dépend du rapport R utilisé⁴⁷. Ainsi, trois mécanismes différents sont envisageables. Ces trois mécanismes proposés (figure 26) sont réalisés simultanément pour tous les rapports R employés. Cependant, seulement un est prédominant suivant les conditions opératoires.

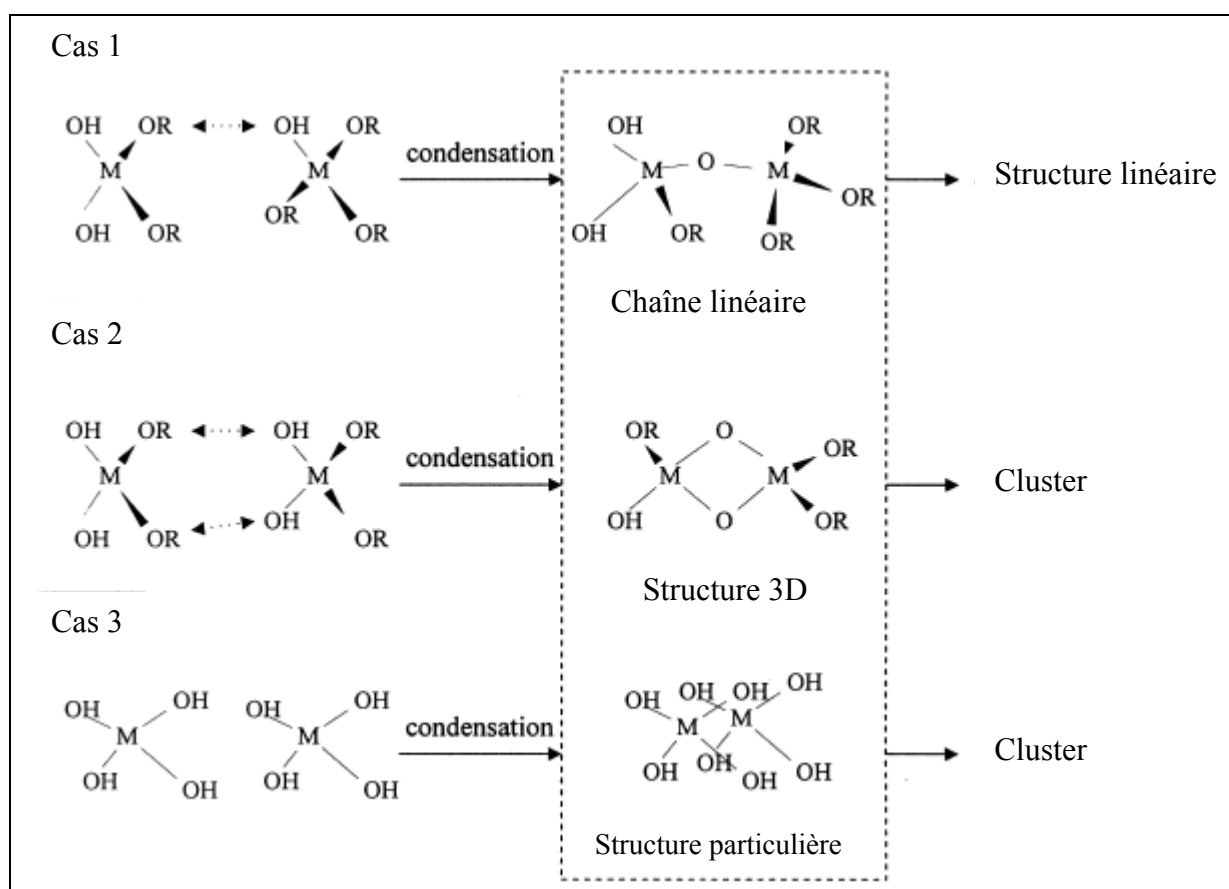


Figure 26 : Influence du rapport eau/alcoolate sur le mécanisme de synthèse sol-gel⁴⁷.

Si le rapport eau/alcoolate R est inférieur aux conditions stoechiométriques, l'hydrolyse est incomplète. Les réactions de condensation conduisent à des structures linéaires (cas 1). Une augmentation du rapport R conduit à plus de réactions nucléophiles entre les groupements hydroxyles et l'eau. Le solide formé dans ces conditions aura une structure 3D (cas 2). Dans le cas 3, les monomères $M(OH)_z$ interagissent entre eux pour former des structures particulières.

Un autre facteur important à contrôler est le pH initial de la solution. A faible pH, les particules formées ont une taille et une surface spécifique plus importantes. Cependant, l'effet du pH sur la morphologie, la surface spécifique et la taille des particules sont beaucoup moins marquée que l'effet du rapport eau/alcoolate.

Pour mettre en évidence l'influence de la concentration initiale en alcoolate et du rapport eau/alcoolate sur l'efficacité photocatalytique du TiO₂, nous avons effectué la série de tests suivants :

Numéro échantillon	[alcoolate] initiale	Rapport eau/alcoolate
1	14,6 g/L	20
2	14,6 g/L	100
3	29,2 g/L	20
4	29,2 g/L	100

Tableau 5 : Variation de la concentration en alcoolate et du rapport eau/alcoolate pour une synthèse de TiO₂ sol-gel.

Ces valeurs correspondent aux meilleurs résultats de synthèse sol-gel obtenus dans la littérature. Sur la figure 27 sont représentées les cinétiques de photodégradation de la benzamide par les échantillons de TiO₂ sol-gel synthétisés en fonction du temps d'irradiation.

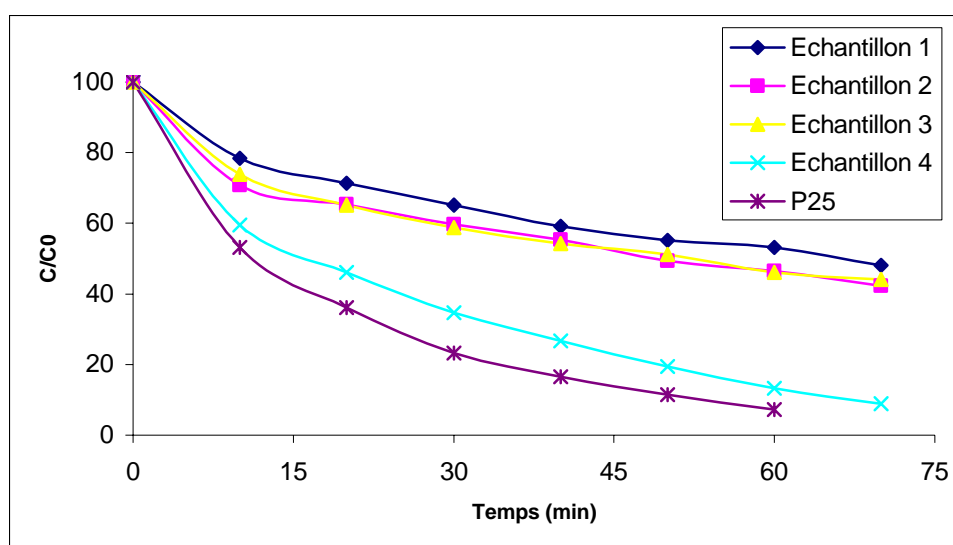


Figure 27 : Dégradation de la benzamide par les différents échantillons.

On peut remarquer que les cinétiques de photodégradation de la benzamide par les différents TiO_2 suivent une cinétique d'ordre 1. Les échantillons 1 à 3 ont des activités photocatalytiques similaires. L'activité de l'échantillon 4 est assez proche de l'activité du TiO_2 DEGUSSA P25.

Pour résumer, il est nécessaire de travailler dans les conditions de l'échantillon 4 pour obtenir un catalyseur d'activité photocatalytique comparable à celle du TiO_2 P25. Il faut donc utiliser une concentration en alcoolate de 29,2 g/L et un rapport eau/alcoolate de 100. Ces résultats sont identiques aux travaux effectués par ZAHARESCU⁴⁶ et coll..

L'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau est une technique très prometteuse. Toutefois, la photocatalyse n'est industriellement rentable qu'à partir du moment où le catalyseur est supporté. En effet, l'étape de filtration lors de l'utilisation d'une suspension est le processus le plus coûteux. Pour cette raison, nous avons étudié la synthèse de catalyseur supporté.

Références bibliographiques

- [1] <http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm>
- [2] BLAKE D., MANESS P., HUANG Z., WOLFRUM E., HUANG J., Application of the photocatalytic chemistry of TiO₂ to disinfection and the killing of cancer cells, *Separation and Purification Methods*, 28 (1), 1-50, (1999).
- [3] MAILLARD C., GUILLARD C., PICHAT P., Photodegradation of benzamide in TiO₂ aqueous suspensions, *New Journal of Chemistry*, 16, 821-825, (1992).
- [4] PISCOPO A., ROBERT D., WEBER J. V., Comparison between the reactivity of commercial and synthetic TiO₂ photocatalysts, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 139, 253-256, (2001).
- [5] ZOUARI N., ELLOUZ R., Toxic effect of coloured olive compounds on the anaerobic digestion of olive oil mill effluent in UASB-like reactors, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66(4), 414-420, (1996).
- [6] BORJA R., MARTIN A., MAESTRO R., LUQUE M., DURAN M.M., Enhancement of the anaerobic digestion of wine distillery wastewater by the removal of phenolic inhibitor, *Bioresource Technology*, 45(2), 99-104, (1993).
- [7] HEREDIA J. B., TORREGROSA J., DOMINGUEZ J., PERES J., Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by UV radiation and by TiO₂/UV radiation : comparison and modelling of reaction kinetic, *Journal of Hazardous Materials*, B83, 255-264, (2001).
- [8] ROBERT D., PARRA S., PULGARIN C., KRZTON A., WEBER J. V., Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface, *Applied Surface Science*, 167, 51-58, (2000).
- [9] CUNNINGHAM J., SEDLAK P., Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂ sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 77, 255-263, (1994).
- [10] MINERO C., MAURINO V., PELIZZETI E., Heterogeneous photocatalytic transformation of s-triazine derivatives, *Res. Chem. Intermed.*, 23 (4), 291-310, (1997).
- [11] LIU G., WU T., ZHAO J., HIDAKA H., SERPONE N., Photoassisted degradation of dye pollutants, irreversible degradation of alizarin red under visible light radiation in air-equilibrated aqueous TiO₂ dispersion, *Environmental Science Technology*, 33, 2081-2087, (1999).
- [12] TEURICH J., LINDNER M., BAHNEMANN D. W., Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aerated aqueous TiO₂ suspensions, *Langmuir*, 12, 6368-6376, (1996).

- [13] HOUAS A., LACHHEB H., KSIBI M., ELALOU E., GUILLARD C., HERRMANN J. M., Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B : Environmental*, 31, 145-157, (2001).
- [14] ROBERT L., Opérations unitaires : adsorption, *Traité de Génie et Procédés Chimiques, Techniques de l'ingénieur*, J 2730
- [15] HIDALGO M. C., COLON G. NAVIO J., Modification of the physicochemical properties of commercial TiO₂ samples by soft mechanical activation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 6013, 1-8, (2002).
- [16] PARRA S., SARRIA V., MALATO S., PERINGER P., PULGARIN C., Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides : metobromuron and isoproturon, *Applied Catalysis B : Environmental*, 27, 153-168, (2000).
- [17] WEITH J. On the use of Langmuir equation in the interpretation of « adsorption » phenomena, *Soil. Sci. Soc. Amer. J.*, 41, 697-702, (1977).
- [18] POSNER A., BOWDEN J., Adsorption isotherms : should they be split, *J. Soil. Sci.*, 31, 1-10, (1980).
- [19] JUNGERS J., Préface par De NAVARE R., Cinétique chimique appliquée, Paris, *edt Technip*, (1958).
- [20] SVERJENSKY D. A., SAHAI N., Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60 (20), 3773-3797, (1996).
- [21] GUN'KO V. M., ZARKO V. I., LEBODA R., CHIBOWSKI E., Aqueous suspension of fumed oxides : particle size distribution and zeta potential, *Advanced in Colloid Interface Science*, 91, 1-112, (2001).
- [22] SAHAI N., SVERJENSKI D., Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data, *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 61 (14), 2801-2826, (1997).
- [23] DAVIS A. P., VOHRA M. S., Adsorption of Pb(II), NTA, and Pb(II)NTA onto TiO₂, *J. Colloid and Interface Science*, 194, 59-67, (1997).
- [24] PISCOPO A., ROBERT D., WEBER J. V., Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds. Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution, *Applied Catalysis B : Environmental*, 35, 117-124, (2001).
- [25] CHEN H. Y., ZAHRAA O., BOUCHY M., Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions, *Journal Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 108, 37-44, (1997).

- [26] OLIVEIRA J. C., MAILLARD C., GUILLARD C., Decontamination of aromatics-containing water by heterogeneous photocatalysis, *Proceeding of the Intern Conf. On Inn., Ind. Progress ans Environment*, 421, (1991).
- [27] OLIVEIRA J. C., MAILLARD C., GUILLARD C., Photocatalytic destruction of hazardous chlorine- or nitrogen containing aromatics in water, *J. Environm. Sci. Health A : Toxic Hazardous Substrance Control*, A28, 941, (1993).
- [28] LOW G., Mc EVOY S., MATTHEWS R., Effect of commun inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated TiO₂, *Environmental Science Technology*, 25, 460, (1991).
- [29] ZHANG F., ZHAO J., SHEN T., HIDAKA H., PELIZZETTI E., SERPONE N., *Applied Catalysis B : Environmental*, 15, 14-, (1998).
- [30] WANG K. H., HSIEH Y. H., WU C. H., CHANG C. Y., *Chemosphere*, 40, 389-, (2000).
- [31] BAHNEMANN D., CUNNINGHAM J., FOX M. A., PELIZZETTI E., PICHAT P., SERPONEN., Photocatalytic treatment of waters, *Aquatic and Surface Photochemistry*, chapitre 4, 261-316, (1994).
- [32] KING R. B., *Encyclopedia of inorganic chemistry*, Wyley, Chichester, 4198, (1994).
- [33] SUYAMA Y., KATO A., *Journal of Am. Ceram. Soc.*, 59, 146, (1976).
- [34] VISCA M., MATIJEVIC E., *J. Coll. Interf. Sci.*, 68, 308, (1979).
- [35] BRINKER C. J., SCHERER G. W., Sol-gel Science : the physics and chemistry of sol-gel processing, *Academic Press*, San Diego, (1990).
- [36] BEKKERMAN L. I., DOBROVOL'SKII I. P., *J. Inorg. Chem.*, 21, 223, (1976).
- [37] VALLET-REGI M., PENA J., *J. Mater. Res.*, 8, 2336, (1993).
- [38] BERNARDS T. N., HULS B. G., VAN BOMEL M. J., Characterisation of sol-gel TiO₂ films by etching, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 10, 193-202, (1997).
- [39] CAMPOSTRINI R., CARTURAN G., PALMISANO L., SCHIAVELLO M. SCLAFANI A., Sol-gel derived anatase TiO₂ : morphology and photoactivity, *Materials Chemistry and Physics*, 38, 277-283, (1994).
- [40] VAN BOMMEL M. J., BERNARDS T. N. M., Spin coating of titanium ethoxide solutions; *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 8, 459-463, (1997).

- [41] L. Q. WU, P. HUANG, N. XU, J. SHI, Effects of sol properties and calcination on the performance of titania tubular membranes, *Journal of Membranes Science*, 173, 263-273, (2000).
- [42] Bradley D. C., *Coord. Chem. Rev.*, 299, 2, (1967).
- [43] KUMAR K. P., ZASPALIS V. T., Drying process in the formation of sol-gel derived TiO₂ ceramic membranes, *Journal Non-Cryst. Solids*, 147-148, 375-381, (1992).
- [44] PETERSON R. A., WEBSTER F.T., Ceramic membranes for novel separations, *Sep. Sci. Technol.*, 30 (7), 1689-1709, (1995).
- [45] LIN H., KOZUA H., YOKO T., Preparation of TiO₂ films on self assembled monolayers by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 315, 111-117, (1998).
- [46] ZAHARESCU M., CRISAN M., PARLOG C. CRISAN D., DRAGAN N., SIMONESCU L., *Revue Roumaine de Chimie*, 41, 63, (1993).
- [47] YU H., WANG S., Effect of water content and pH on gel-derived TiO₂-SiO₂, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 261, 260-267, (2000).

Liste des figures

Figure 1 : Cinétiques de photodégradation de l'acide 4-HBz par les différents TiO ₂	p 60
Figure 2 : Evolution du TOC pour la dégradation de l'acide 4-HBz par les différents TiO ₂	p 61
Figure 3 : Cinétiques de photodégradation de la benzamide par les différents TiO ₂	p 62
Figure 4 : Evolution du TOC pour la dégradation de la Bz par différents TiO ₂	p 63
Figure 5 : Cinétique d'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO ₂ P25	p 72
Figure 6 : Isotherme d'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO ₂ P25	p 73
Figure 7 : Spectre en mode DRIFT de l'acide 4-hydroxybenzoïque adsorbé sur TiO ₂	p 74
Figure 8 : Modification de la charge de surface du TiO ₂ en fonction du pH	p 75
Figure 9 : Influence du pH sur l'adsorption de l'acide 4-HBz sur TiO ₂ P25 en suspension	p 76
Figure 10 : Spectres DRIFT de l'acide 4-HBz adsorbé sur TiO ₂	p 77
Figure 11 : Influence du pH sur la cinétique de photodégradation de l'acide 4-HBz par TiO ₂	p 78
Figure 12 : Répulsion entre la charge de l'acide et la charge de surface du TiO ₂	p 78
Figure 13 : Influence du pH sur l'adsorption et la cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz	p 79
Figure 14 : Influence du pH sur la minéralisation totale de l'acide 4-HBz par TiO ₂	p 79
Figure 15 : Influence du pH sur la cinétique de dégradation de la Bz par TiO ₂ P25	p 80
Figure 16 : Structures de résonance de la benzamide	p 81
Figure 17 : Influence du pH sur la minéralisation totale d'une solution de Bz	p 81
Figure 18 : Influence des ions chlorures sur la cinétique photodégradation de l'acide 4-HBz par TiO ₂ P25 en suspension	p 83
Figure 19 : Evolution des constantes de cinétique de dégradation de l'acide 4-HBz en fonction de la concentration en ions Cl ⁻	p 84
Figure 20 : Influence des ions Cl ⁻ sur la cinétique de dégradation de la Bz par TiO ₂ P25 en suspension	p 85
Figure 21 : Influence des ions Cl ⁻ sur la constante de cinétique de photodégradation de la benzamide par TiO ₂ P25 en suspension	p 86
Figure 22 : Synthèse du TiO ₂ par la méthode sol-gel	p 90
Figure 23 : Spectres de diffractions des rayons X	p 92

Figure 24 : Influence du traitement thermique sur l'activité photocatalytique du TiO ₂ sol-gel	p 92
Figure 25 : Influence du traitement thermique sur la constante de vitesse de dégradation	p 93
Figure 26 : Influence du rapport eau/alcoolate sur le mécanisme de synthèse sol-gel	p 94
Figure 27 : Dégradation de la benzamide par les différents échantillons	p 95

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Production annuelle de TiO ₂ en 1995	p 58
Tableau 2 : Propriétés physiques des différents TiO ₂ commerciaux et synthétisés	p 58
Tableau 3 : Surfaces spécifiques et cristallinité des échantillons préparés par voie sol-gel	p 91
Tableau 4 : Influence du traitement thermique sur la constante de vitesse de dégradation	p 93
Tableau 5 : Variation de la concentration en alcoolate et du rapport eau/alcoolate pour une synthèse de TiO ₂ sol-gel	p 95