



Mémoire de Master

Présenté par :

-AIBOUT Mahmoud

-OUTMEZAB Elhadi

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

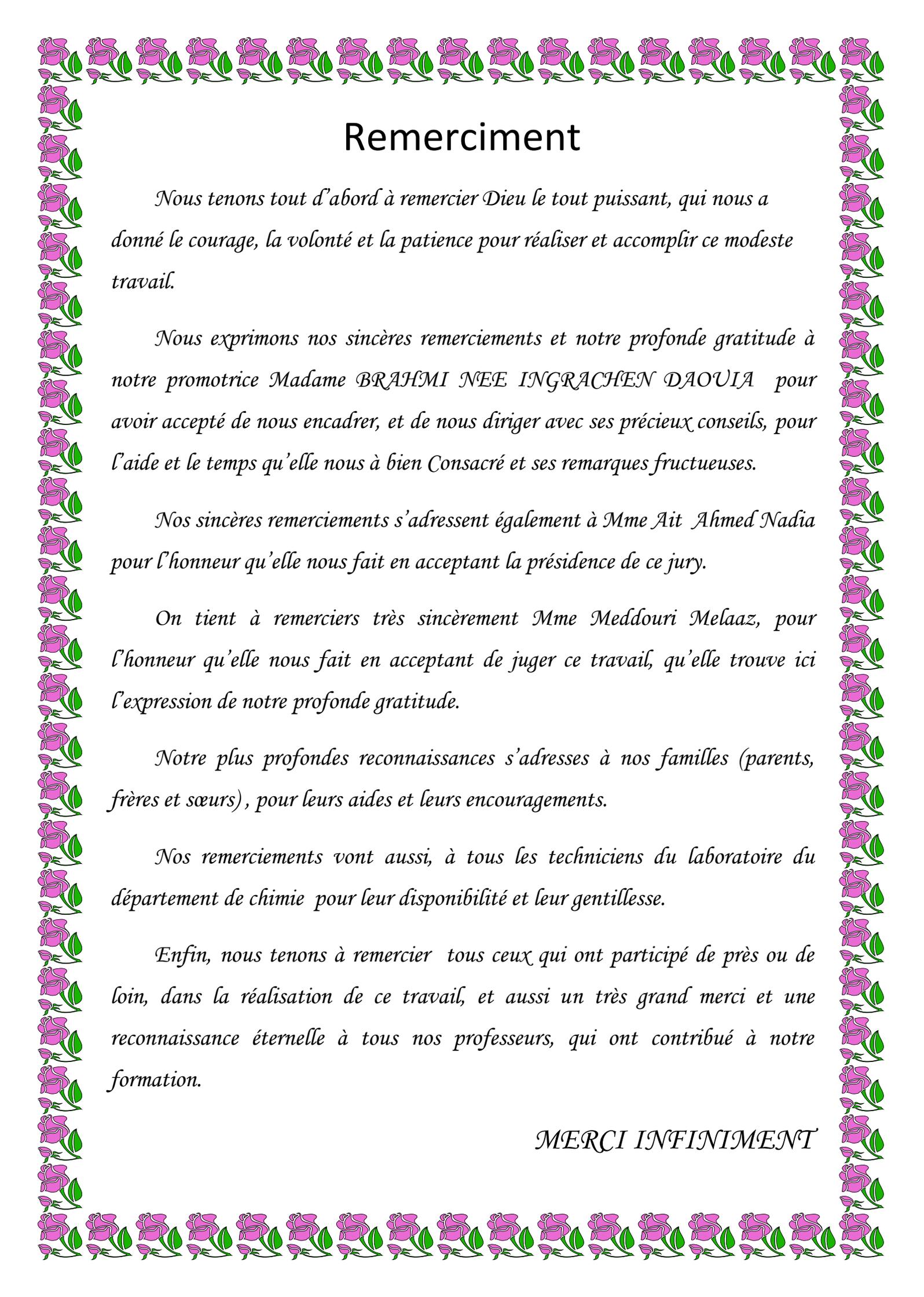
**Synthèse et caractérisation d'un catalyseur à
base des sous-produits siliceux du kaolin.**

Soutenu le : 8/07/2019

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme Ait Ahmed Nadia	Chimie	Présidente
Mme MeddouriMelaaz	Chimie	Examinatrice
Mme Brahmi- Ingrachen. Daouia	Chimie	Encadreur

2018-2019



Remerciment

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant, qui nous a donné le courage, la volonté et la patience pour réaliser et accomplir ce modeste travail.

Nous exprimons nos sincères remerciements et notre profonde gratitude à notre promotrice Madame BRAHMI NEE INGRACHEN DAOUIA pour avoir accepté de nous encadrer, et de nous diriger avec ses précieux conseils, pour l'aide et le temps qu'elle nous a bien Consacré et ses remarques fructueuses.

Nos sincères remerciements s'adressent également à Mme Ait Ahmed Nadia pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant la présidence de ce jury.

On tient à remerciers très sincèrement Mme Meddouri Melaaz, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de juger ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Notre plus profondes reconnaissances s'adresses à nos familles (parents, frères et sœurs), pour leurs aides et leurs encouragements.

Nos remerciements vont aussi, à tous les techniciens du laboratoire du département de chimie pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin, dans la réalisation de ce travail, et aussi un très grand merci et une reconnaissance éternelle à tous nos professeurs, qui ont contribué à notre formation.

MERCI INFINIMENT



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail:

*A Vous, **mes parents**, qui m'avez soutenue tout au long de mon cursus, qui m'avez toujours laissé libre de mes choix, fait confiance et encouragés. C'est grâce à vous que j'ai le plaisir de rédiger cette page aujourd'hui, et c'est vers vous que je me tourne pour vous dire simplement "merci de m'avoir permis de devenir la personne que je suis aujourd'hui" je vous souhaite bonne santé et longue vie.*

A mes très chers frères et chères sœurs

A tous mes amis(es)

A mon ami, mon binôme AIBOUT MAHMOUD

A toute la promotion de chimie des matériaux 2019

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail

A tous ceux qui me sont chers et tous ceux que j'ai oubliés involontairement

Elhadi



Dédicaces

Je dédie ce travail de mémoire de master

*A Dieu qui m'a toujours illuminé et m'a mis sur les
bonnes voies.*

*A mes chers parents pour leur amour et leur support
Continu et ils ont toujours été ma source d'inspiration.*

A mes chères sœurs: Siham et Sarah.

A mon frère : Lakhdar.

A tous ceux qui me sont c'est chères.

*A ceux qui m'ont encouragé et soutenu dans les moments
les plus durs.*

Mahmoud

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Image de corps central du gisement de kaolin de tamazert en cours d'exploittion.....	3
Figure I.2: Représentation plane du réseau de la silice cristalline et amorphe.....	5
Figure I.3: Motif de base de la silice.....	6
Figure I.4: Les étapes suivies durant le procédé sol-gel.....	8
Figure I.5: Les trois différents types de silanols à la surface de la silice.....	9
Figure I.6: Physisorption et chimisorption.....	10
Figure I.7: La structure de rutile.....	12
Figure I.8: Structure de l'anatase.....	13
Figure I.9: Structure du brookite.....	13
Figure I.10: Principe du processus photocatalytique.....	15

Chapitre II

Figure II.1: Spectre d'adsorption du colorant bleu de méthylène.....	20
Figure II.2: Représentation de la courbe d'étalonnage de BM.....	23
Figure II.3: Principe du diffractomètre de poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano.....	26

Chapitre III

Figure III.1: Diffractogramme X du sable GOO.....	29
Figure III.2: Diffractogramme X de gel de silice.....	29
Figure III.3: Spectre DRX de la poudre de TiO ₂	30
Figure III.4: Spectre infrarouge du sable GOO.....	33

Figure III.5: Spectres IR du SiO ₂ commercial et SiO ₂ synthétisé.....	35
Figure III.6: Spectre IR du TiO ₂	35
Figure III.7: Spectres DRX des catalyseurs synthétisés.....	36
Figure III.8: Spectres IR des catalyseurs TiO ₂ /SiO ₂ élaborés et TiO ₂ pur.....	37
Figure III.9: Spectrophotométrie UV-Vis des catalyseurs (TiO ₂ /SiO ₂) élaborés et TiO ₂ pur.....	39
Figure III.10 : Thermogrammes ATG de TiO ₂ et 90% TiO ₂ /10% SiO ₂	39
Figure III.11 : Evolution de la concentration de bleu de méthylène en fonction du temps d'exposition aux UV et en présence des nanoparticules de TiO ₂ -SiO ₂	41
Figure III.12 : Concentration en solution de bleu de méthylène en fonction du temps avec et sans irradiation UV.....	42

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Les propriétés de la rutile.....12

Chapitre II

Tableau II.1: Les réactifs utilisés.....18

Tableau II.2: Caractéristiques et structure chimique du bleu de méthylène.....19

Chapitre III

Tableau III.1: Position des pics et plans réticulaires correspondant de TiO₂ sans traitement.....31

Tableau III.2: Bandes d'adsorption IRTF du sable GOO.....33

Tableau III.3: Position des pics et plans réticulaires correspondant de TiO₂ / SiO₂ recuit à 500°C.....36

Tableau III.4: Valeurs de la taille moyenne des particules à partir des données DRX.....37

Liste des symboles

KHD : Kahl Humboldt wldag (Entreprise allemande d'exploitation et de mise en valeur des minerais).

GW₁ et GW₂ : Sous-produits siliceux du kaolin d'El Milia riches en alumine.

GOO et GO : Sous-produits quartzeux riches en silice caractérisant respectivement les grains moyen et les gros grains.

BM : Bleu de Méthylène.

UV : Ultra-Violet.

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

DRX : Diffraction des Rayons X.

ATD : Analyse Thermique Différentielle.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

SiO₂ : Oxyde de silice.

TiO₂ : Oxyde de titane.

A : Absorbance ou densité optique.

λ : Longueur d'onde de la radiation (nm).

I₀, I : Intensité d'irradiation avant absorption et l'intensité d'irradiation après absorption.

l : Trajet optique (cm).

C : La concentration de la solution (mol/l).

ϵ : Coefficient d'extinction molaire (mol⁻¹ .l.cm⁻¹).

T : Transmittance (%).

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire (Å).

Θ : Angle de diffraction.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

Liste des abréviations et symboles.

Sommaire

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

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Origine et situation géographique du kaolin de tamazert.....	3
I.2. Les sous-produits du kaolin.....	3
I.3. Procédés d'élaboration des gels de silice.....	4
I.3.1. Généralités sur la silice.....	4
I.3.1.1. Structure du SiO ₂	5
I.3.2. Procédé sol-gel.....	6
I.3.2.1. Qu'est-ce que la méthode sol-gel.....	6
I.3.2.2. Le principe de procédé sol-gel.....	7
I.3.2.3. Les étapes de procédé sol-gel.....	7
I.3.3. Préparation des gels de silice.....	8
I.3.4. La surface du gel de silice.....	9
I.3.5. Propriétés des gels de silice.....	10
I.4. Les oxydes de titanes (TiO₂).....	10
I.4.1. Généralités.....	10
I.4.2. Propriétés de TiO ₂	11
I.4.3. Les différentes formes d'oxyde de titane.....	11
I.4.3.1. Le rutile.....	11
I.4.3.2. L'anatase.....	12
I.4.3.3. La brookite.....	13
I.4.4. Les applications de TiO ₂	13

I.4.5. Modification de TiO ₂	14
I.5. Notions fondamentales sur la photocatalyse.....	14
I.5.1. La photocatalyse.....	14
I.5.2. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	15
I.5.3. Les domaines d`applications de la photocatalyse.....	15

Chapitre II

Matériaux et techniques de caractérisation

II.1. Introduction	17
II.2. Matériel utilisé.....	17
II.2.1. La verrerie.....	17
II.2.2. Equipements.....	17
II.3. Matières premières.....	18
II.3.1. Réactif utilisé.....	18
II.3.2. Les sous-produits du kaolin.....	19
II.3.3. Absorbat (colorant).....	19
II.4. Protocole expérimental.....	20
II.4.1. Préparation de gel de silice.....	20
II.4.2. Préparation de catalyseur (TiO ₂ /SiO ₂).....	21
II.4.2.1. Mélange et broyage.....	22
II.4.2.2. Calcination.....	22
II.4.2.3. Rebroyage.....	22
II.4.3. Préparation des solutions étalons.....	22
II.4.4. Test de photocatalyse - protocole expérimental.....	23
II.5. Techniques de caractérisation physico-chimiques.....	24
II.5.1. Spectrophotométrie ultra-violet /visible.....	24
II.5.1.1. Principe.....	24
II.2. Spectroscopie infrarouge (IR).....	25
II.5.3. Analyse minéralogique (DRX).....	25
II.5.3.1. Schéma de Principe par la méthode de Bragg-Brentano.....	26
II.5.4. Analyse Thermique Différentielle (ATD).....	27
II.5.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	27

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Caractérisations physico-chimiques des matériaux.....	29
III.1.1. Analyse minéralogique du sable GOO, du gel de silice et l'oxyde de titane (TiO ₂)...	29
III.1.2. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	32
III.1.2.1. Spectres Infrarouge du sable GOO.....	32
III.1.2.2. Spectres Infrarouge du SiO ₂ commercial et synthétisé.....	33
III.1.2.3. Spectres Infrarouge du TiO ₂	34
III.2. Caractérisations physico- chimiques des catalyseurs.....	35
III.2.1. Analyse minéralogique.....	35
III.2.2. Spectrophotométrie infrarouge des catalyseurs (IRTF).....	37
III.2.3. Absorption UV-Visible.....	38
III.3. Analyse thermique gravimétrique.....	39
III.4. Activité photocatalytique des matériaux élaborés.....	40
Conclusion générale.....	43
Références bibliographiques	

Introduction générale

Les photocatalyseurs semi-conducteurs à base de TiO_2 ont attiré l'attention ces dernières années, pour la dégradation des contaminants en solution et en phase gazeuse, en raison de leurs propriétés électroniques et chimiques particulières. Le dioxyde de titane (TiO_2) est principalement utilisé en raison de sa grande stabilité physique et chimique, son faible coût et sa faible toxicité.

En raison de la largeur de la bande interdite (le gap) du dioxyde de silicium (SiO_2), son addition à d'autres oxydes permet de renforcer l'activité photocatalytique. Kim et al [1], ont également proposé que l'introduction du dioxyde de silicium dans d'autres oxydes métalliques entraînerait une augmentation de l'énergie de la bande interdite de ces derniers. L'addition de SiO_2 améliore la stabilité thermique et l'activité photocatalytique du dioxyde de titane.

Le mélange d'oxyde de silice et d'oxyde de titane ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) a une application potentielle accrue dans le domaine de la photocatalyse [2], car il présente simultanément des propriétés photocatalytiques et thermiques améliorées par rapport au TiO_2 pur. Bien que ces effets sont sensibles aux méthodes de préparation.

Le mécanisme des réactions de photodégradation facilité par TiO_2 et ses composites ont le même principe. Le processus est initié par l'excitation du catalyseur par la lumière, ce qui conduit à la formation de la paire e^-_{BC} / h^+_{BV} . L'excitation est suivie de la formation de radicaux hydroxyles et de radicaux superoxydes à la surface du catalyseur [3].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse des catalyseurs à base des sous produits siliceux du kaolin de Tamazert, puis l'étude de la photodégradation de ces catalyseurs en utilisant le bleu de méthylène.

Nous avons préparés le gel de silice à partir des sous- produits du kaolin (GOO) et carbonate de sodium (Na_2CO_3), puis des catalyseurs à base de l'oxyde de titane (TiO_2) et le gel de silice (SiO_2) à différents pourcentages massiques.

Ce manuscrit est composé d'une introduction générale, 3 chapitres, et une conclusion générale

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur l'oxyde de titane TiO_2 (propriétés et applications), l'oxyde de silicium (SiO_2), des généralités sur le procédé sol-gel et la photocatalyse.

Le deuxième chapitre présente le matériel utilisé et les réactifs, le mode opératoire suivi pour l'élaboration des différents catalyseurs et leurs applications à la photodégradation ainsi que quelques techniques de caractérisation employées.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats obtenus, leurs discussions et les interprétations scientifiques de ces résultats.

En fin, nous terminerons notre travail avec une conclusion qui va récapituler tous les résultats de ce travail et quelques perspectives.

Chapitre I

I.1. Origine et situation géographique du kaolin de tamazert

Le gisement de kaolin de tamazert, situé dans la région d'El-Milia (Nord Est algérien) et découvert en 1925, est l'un des plus importants d'Algérie, il est exploité à ciel ouvert [4].

La taille du gisement est considérable d'environ 2,5 millions de tonnes exploitables annuellement (figure I.1), mais la roche brute est très pauvre en kaolinite si bien que certains n'hésitent pas à l'appeler sable de tamazert, précisément à cause de la concentration très élevée en quartz.

La roche primaire essentiellement de feldspath et plus précisément riche en orthose, s'est décomposée en donnant différents minéraux, de la silice libre, du mica, de la kaolinite et des impuretés d'oxydes métalliques, avec une proportion appréciable d'oxydes de fer. Ce qui entraîne des contraintes significatives quant à son utilisation par l'industrie céramique, en raison de la qualité médiocre de ce kaolin à l'état brut [5].



Figure I.1 : Image de corps central du gisement de kaolin de tamazert en cours d'exploitation

I.2. Les sous-produits de kaolin

La qualité de la matière influe énormément sur la qualité des produits finis. Ainsi nous aurons également plusieurs catégories [6] de produits finis, qui sont actuellement commercialisés au complexe de kaolin d'El Milia. Lors du traitement de la matière première, il en résulte une proportion importante (environ 80%) de dérivés ou de sous produits siliceux qui peuvent être recyclés.

La concentration de la matière première du gisement de kaolin de tamazert donne des rejets composés de sables quartzueux [7]. D'après les essais de traitement du complexe de

kaolin d'El Milia réalisé par KHD , on obtient quatre qualités de sous produits caractérisés par des granulométries et des teneurs en silice distinctes :

- Deux qualités de sables grossiers riches en silice (GOO) et (GO).
- Deux qualités de sables fins moins riches en silice mais présentant des teneurs élevées en alumine (GW_1) et (GW_2).

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au sous-produit (GOO 1-2 mm), qui proviennent de la première phase d'hydrocyclonage et de débouillage.

Parmi les sous-produits issus du traitement du kaolin, la fraction GOO semble être à priori la plus riche en silice et qui constitue par conséquent un meilleur sous-produit. Celui-ci pouvant subir un recyclage sans subir un traitement plus approfondi, en vu de la fabrication du silicate de sodium, qui est utilisé comme précurseur dans la synthèse des gels. Cependant, il est nécessaire de prévoir des essais de traitement, d'une part pour enrichir en silice et d'autre part pour réduire au maximum la teneur en oxyde de fer (SiO_2 : 96% ; FeO_3 : 0,12%), le traitement proposé par le groupe KHD [8] , est constitué d'une série d'étapes qui sont :

- ❖ Broyage.
- ❖ Attrition pour extraire l'oxyde de fer et l'argile résiduels agglomérés au sable.
- ❖ Cyclonage pour éliminer la fraction $<100 \mu m$, et obtenir la fraction verrière.
- ❖ Déferisation par séparation magnétique à haute intensité.
- ❖ Filtration à l'aide d'un filtre presse.
- ❖ Séchage à l'air libre ou au four sécheur.

I.3. Procédés d'élaboration des gels de silice

I.3.1. Généralités sur la silice

Le dioxyde de silicium est un composé chimique composé d'un atome de silicium et deux atomes d'oxygène et dont la formule peut s'écrire SiO_2 . Avec une masse molaire de 60,08 g/mol.

La silice ou dioxyde de silicium, de formule brute générale SiO_2 , est parmi les minéraux les plus abondants de l'écorce terrestre existant à l'état naturel sous différentes formes cristallines (quartz, trydimite, cristoballite..), et à l'état amorphe [9]. Elle rentre aussi dans la composition de nombreux matériaux qui sont connus et utilisés depuis de longue date. Comment ne pas rappeler ici l'étymologie latine du terme, silex (caillou, roche, silicis au cas génitif), qui nous rappelle inévitablement les premiers outils de l'homme préhistorique. En

réalité, le silex est une roche très dure à base de calcédoines et d'opales qui sont deux types de silice bien distincts [10].

La silice est un solide minéral de formule brute SiO_2 , constitué de tétraèdres (SiO_4) liés par les sommets. Elle peut être naturelle ou synthétique, cristalline (quartz, trydimite, cristobalite) ou amorphe (figure. I.2). C'est un matériau très largement répandu à l'état naturel dans les minéraux (ex : quartz-sable) et dans les plantes (ex : bambou). Mais pour son usage industriel, la silice à une origine synthétique est amorphe .

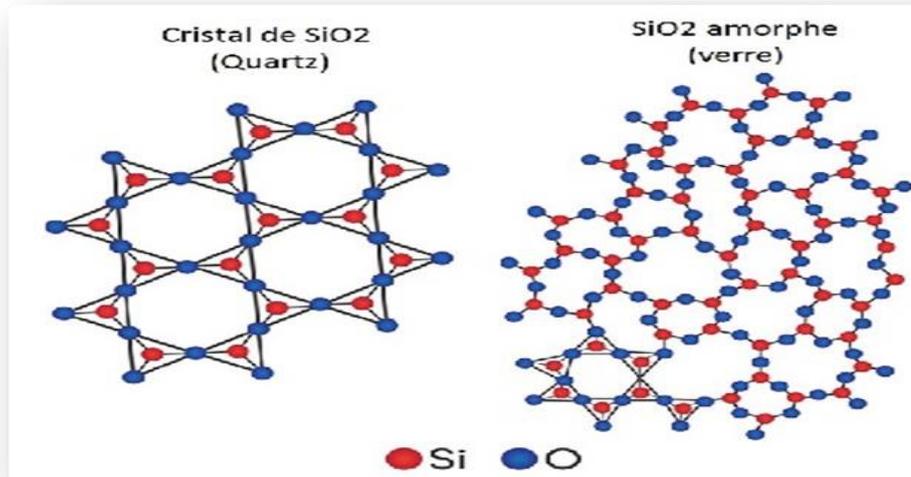


Figure.I.2 : Représentation plane du réseau de la silice cristalline et amorphe [11]

I.3.1.1. Structure du SiO_2

La silice peut se trouver sous trois formes allotropiques (même composition chimique, mais arrangements atomiques différents) : cristalline (ordre cristallographique à longue distance), vitreuse (ordre à courte distance) et amorphe (absence d'ordre). La structure obtenue par oxydation thermique est la silice vitreuse. Elle est amorphe dans le cas d'un mauvais contrôle de la croissance de l'oxyde. L'unité structurale de base de la silice est un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène constituant les sommets d'un tétraèdre (figure. I.3).

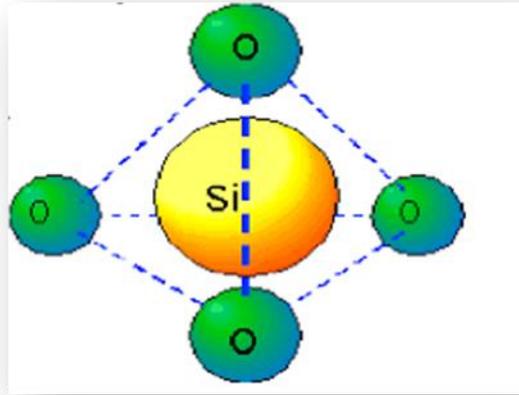


Figure.I.3 : Motif de base de la silice [11]

La silice est constituée d'un arrangement de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par l'intermédiaire des sommets oxygènes. Ces tétraèdres sont caractérisés par la distance atomique Si-O (de 1,6 à 1,63 Å), et par la valeur de l'angle θ entre les liaisons O-Si-O (θ varie de 110° à 180° , avec une valeur moyenne de 144° pour la silice amorphe) [11].

La silice cristallisée possède de nombreuses variétés allotropiques. La plus fréquente et la plus stable est le quartz α ou quartz de basse température (quartz low) qui se transforme en fonction de la température en plusieurs variétés allotropiques, d'abord en quartz β ou quartz de haute température (quartz high), puis en d'autres variétés cristallographiques telles la trydimite α et β et surtout la cristobalite α et β [12].

La silice en tant que matériau présente de nombreuses applications en raison de la large gamme de ses structures et propriétés physico-chimiques, qui dépendent fortement de son aspect macroscopique et de ses procédés de synthèse. Au niveau industriel, elle est dénommée spécifiquement selon son mode d'élaboration, on distinguera ainsi la silice précipitée de la silice colloïdale ou sublimée, de même que gel de silice du verre de silice [13].

I.3.2. Procédé sol-gel

De nombreux progrès réalisés pour développer la technologie sol gel, ont permis de dynamiser divers domaines comme les hybrides organo-métalliques, les biomatériaux et même la conservation et restauration d'œuvres d'art.

I.3.2.1. Qu'est ce que la méthode sol-gel

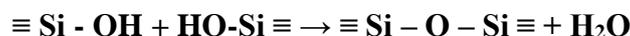
Le terme Sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Un sol est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres. Par la suite

on peut faire évoluer ce (sol), par le biais des réactions chimiques, en un réseau à viscosité infini, appelé (gel) [14].

I.3.2.2. Le principe de procédé sol-gel

Le principe de base du procédé sol-gel est : une solution à base de précurseurs en phase liquide se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques « hydrolyse et condensation », le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie douce . un de ses avantages est qu'il conduit à un produit pur et homogène à faibles températures.

Le procédé est basé sur la condensation des molécules $\text{Si}(\text{OH})_4$ pour former un réseau siloxane. Un silicate tel que le silicate de sodium est couramment utilisé comme précurseur chimique, même si plus récemment l'utilisation d'alcoxysilane de formule générale $\text{Si}(\text{OR})_4$ ou R pouvant être CH_3 , C_2H_5 , ou C_3H_7 a pris de l'importance [15]. C'est par l'hydrolyse de ces molécules que l'on obtient des silanols, qui peuvent ensuite donner naissance par condensation à des liaisons siloxane « équation I.1 ». l'hydrolyse et la condensation ont lieu simultanément dans la solution aqueuse et forment ainsi des particules stables de la taille d'un colloïde, variant du nanomètre au micromètre.



La méthode Sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations : films minces, poudres, fibres.....etc [16]. Cette grande diversité, tant de matériaux que de mises en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques comme l'optique, l'électronique ou les biomatériaux. Elle présente, en outre l'avantage d'utiliser une chimie douce et conduit à l'obtention de matériaux très purs ou dopés selon l'application visée [17].

I.3.2.3. Les étapes de procédé sol-gel

Le principe de base des procédés sol-gel repose sur le processus solution- gélification , cela consiste à réaliser une solution stable contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions au sein de la quelle réside le solvant initial [18]. Les étapes principales dans une synthèse sol- gel sont :

- L'étape physico-chimique où prédominent les paramètres chimiques, c'est en fait l'étape de préparation de la solution de dépôt.

- L'étape de dépôt où les paramètres physico-chimiques jouent un rôle important. C'est à cette étape que se forme le gel.
- L'étape de séchage où la température joue un rôle fondamental. A ce stade se forme les monolithes d'aérogel.
- L'étape de densification par traitements thermiques où les paramètres physiques et mécaniques influent grandement sur les performances de monolithe finale. Dans cette étape, se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales [19].

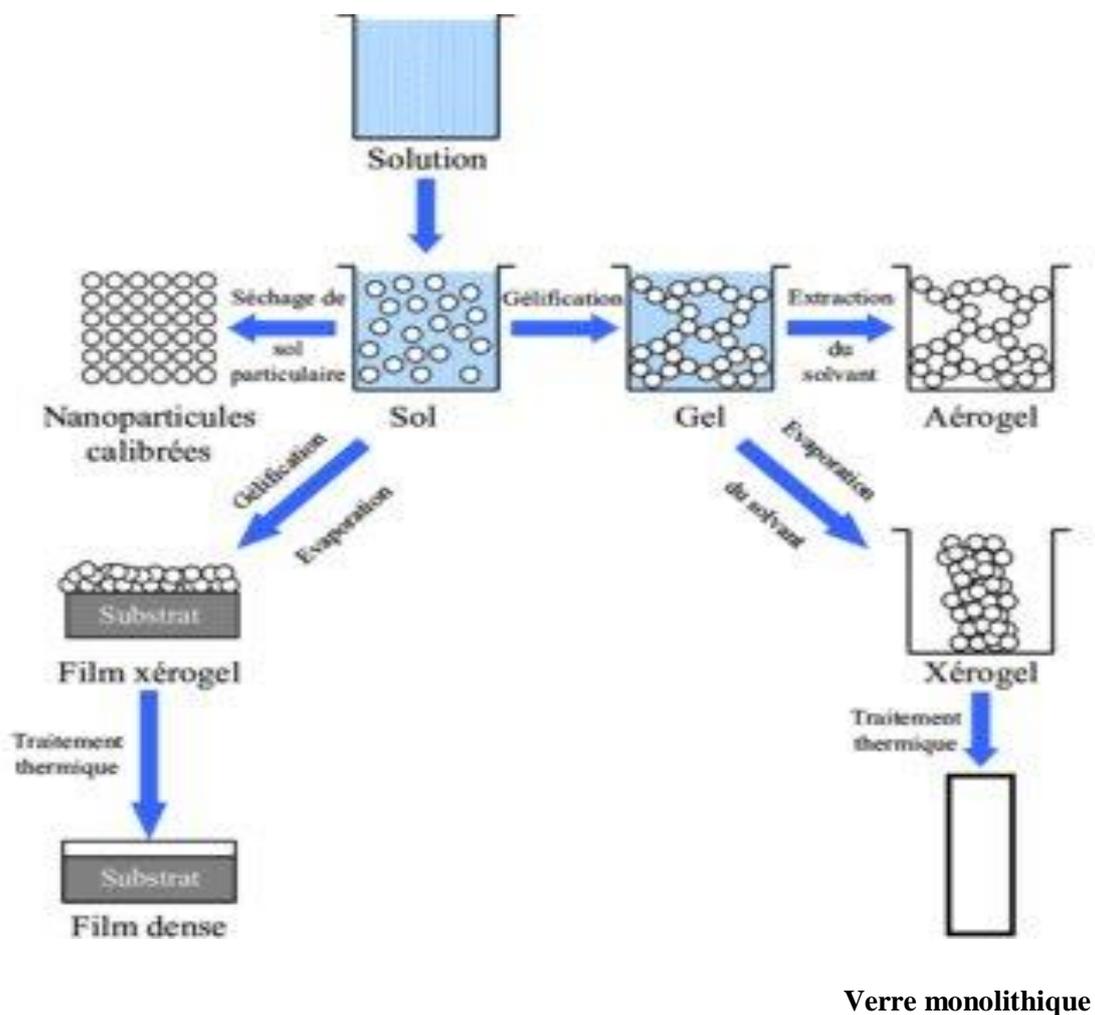


Figure I.4 : Les étapes suivies durant le procédé sol-gel [20].

I.3.3. Préparation des gels de silice

Le silicate de sodium était le premier précurseur employé au début des années 1940 pour produire des gels de silice, les gels produits en utilisant ces précurseurs ont exigé des

étapes laborieuses pour la fabrication des aérogels. Bientôt, les précurseurs de sodium ont été remplacés par des précurseurs d'oxyde de silicium [21].

De nombreux travaux [22 ,23] ont porté sur la formation des gels de silice à partir de sols, obtenus par acidification des solutions de silicate alcalin. Dans la plupart des cas, ces gels de silice sont préparés en versant la solution de silicate alcalin dans une solution d'acide chlorhydrique ou simultanément la solution de silicate alcalin et l'acide chlorhydrique dans de l'eau distillée sous forte agitation.

La synthèse des gels conditionne d'une manière générale les propriétés structurales du réseau solide. Le processus de formation des gels peut se décomposer en trois phases consécutives :

- Obtention de sol
- Transition sol-gel
- Vieillissement

I.3.4. La surface du gel de silice

La surface du gel de silice joue un rôle important dans le comportement physique ou chimique de celui-ci. Aussi, les propriétés de la surface dépendent fortement de la méthode et des conditions de synthèse comme la nature du catalyseur, la température, le temps de vieillissement du gel ainsi que le processus de séchage.

A la surface de la silice, la structure se termine par des groupes siloxanes ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) avec l'atome d'oxygène en surface, ou par l'une des différentes formes des groupes silanols ($\equiv\text{Si-OH}$) représentée sur la (figure I.5). La surface du gel de silice est chargée négative.

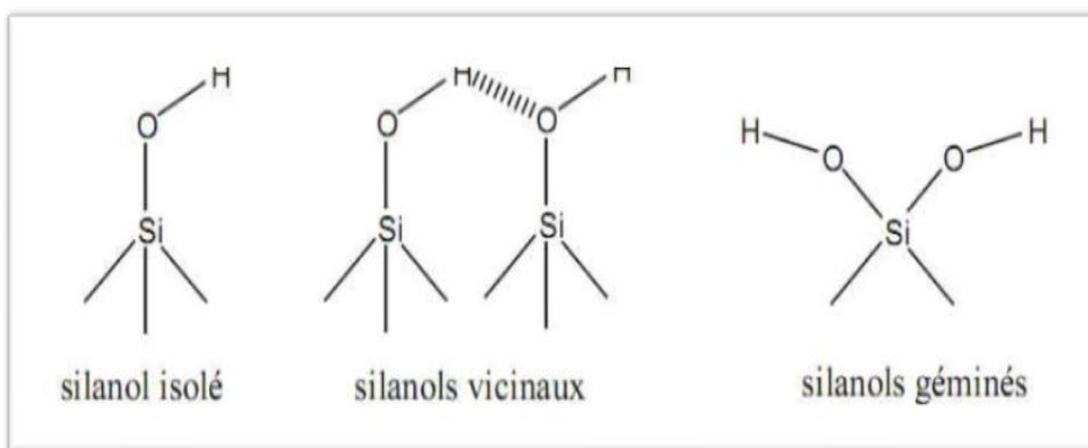


Figure I.5 : les trois différents types de silanols à la surface de la silice [24].

Les groupes silanols sont des acides faibles. En étudiant la polarisation des molécules

d'eau à l'interface eau/silice, [25] ont montré la présence de deux types de silanols : 19% de silanols ayant un pKa de 4,5 et 81% de silanols liés par des liaisons hydrogènes, directement ou par l'intermédiaire des molécules d'eau ont une valeur de pKa estimée à 8,5.

I.3.5. Propriétés des gels de silice

Grâce à ses propriétés physiques (surface spécifique, porosité) et chimiques (absence de réaction d'oxydoréduction, présence de silanols), nous pouvons modifier la surface de la silice par physisorption. Dans le premier cas, l'espèce se lie à la silice par des interactions faibles (liaisons électrostatiques, liaisons hydrogènes), alors que dans le second, la modification chimique de la silice se fait par formation d'une liaison covalente entre le support et la molécule. Nous nous considérerons ici que la silice est modifiée chimiquement puisque dans le cas des espèces physisorbées, les molécules sont relarguées facilement lors des lavages. Cependant, la fonctionnalisation chimique peut aussi être obtenue à partir de silice physisorbée ayant subi un traitement supplémentaire (par exemple un chauffage) comme illustré dans le schéma de la réaction ci-dessous. Ce type de transformation est notamment décrit pour l'élaboration de catalyseur hétérogène. Les interactions directes entre le métal et le support restent généralement faibles.

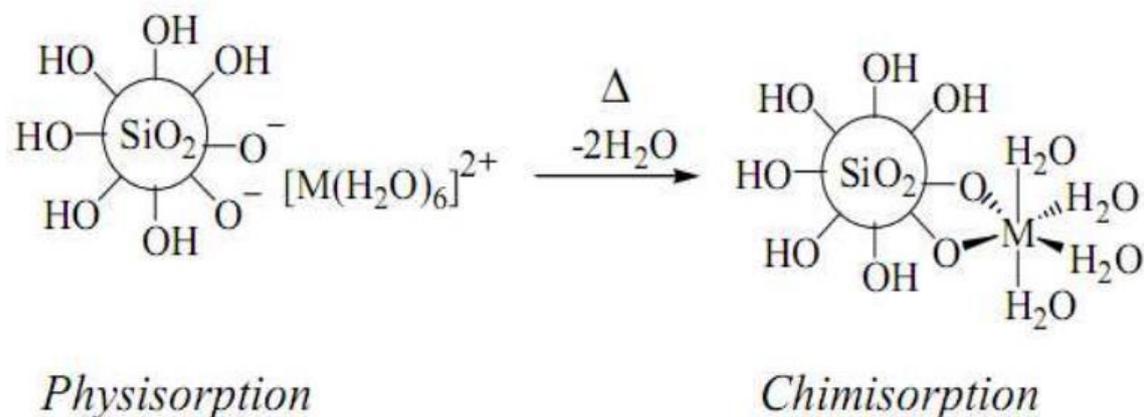


Figure I.6 : Physisorption et chimisorption[26].

I.4. Les oxydes de titanes (TiO₂)

I.4.1. Généralités

L'oxyde de titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique William Gregor. C'est le pigment blanc le plus utilisé. Il n'est pas toxique. Il est obtenu à partir du minerai du titane. Environ 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal [27].

Le titane est un métal, donc par définition est un corps simple réduit, son oxyde habituel est chimiquement parlant de TiO_2 qui est l'un des matériaux les plus utilisés dans notre vie de tous les jours. Le dioxyde de titane représente 70 % du volume total de la production mondiale de pigment, il est largement utilisé comme agent blanchissant et opacifiant dans les produits tels que la peinture, le plastique, le papier, l'encre...etc [28].

I.4.2. Propriétés de TiO_2

L'oxyde de titane appartient à la famille des oxydes métalliques de transition [27]. Actuellement, l'oxyde de titane a suscité beaucoup d'intérêt et d'attention vu sa stabilité chimique, sa non toxicité, son faible coût et d'autres propriétés avantageuses comme son indice de réfraction élevé [29].

Le dioxyde de titane est un produit réfractaire, possède une température de fusion de 1892°C sous l'oxygène et de 1843°C sous l'air, il est stable dans les conditions normales, inodore, et incombustible et n'est pas un comburant, son numéro d'inscription CAS est 13463-67-7, classé parmi les bons absorbeurs d'irradiation UV [30].

Il est connu sous les noms suivants : Anatase, brookite, rutile, oxyde titanique, anhydride titanique, bioxyde de titane, peroxyde de titane et le blanc de titane[31].

I.4.3. Les différentes formes d'oxyde de titane

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

I.4.3.1. Le rutile

La forme la plus abondante, tire son nom de sa couleur rouge, sa densité élevée de 4,3, formant parfois de grands dépôts alluvionnaires industriellement. C'est de ce minéral qu'est issu le titane employé habituellement, ce type est thermodynamiquement stable, bien que ce minéral puisse être représenté par des corps jaunes ou noirs. Ce produit sert à la fabrication de nombreuses couleurs, peut contenir jusqu'à 10 % de fer [32].

Il réfracte fortement la lumière, avec un indice de réfraction élevé de valeur comprise entre (2,7 et 3,1), n'est pas dur, il est connu aussi sous les noms suivants : cauelite, rutilite, crispite, edisonite [33].

Tableau I.1 : Les propriétés de la rutile

Caractérisations	Spécification
Catégorie	Minéral
Formule brute	TiO ₂
Système cristallin	Tétragonal
Structure cristalline	Octaédrique
Indice de réfraction	2,61-2,9
Transparence	Transparent à opaque
Densité	4,2-4,3

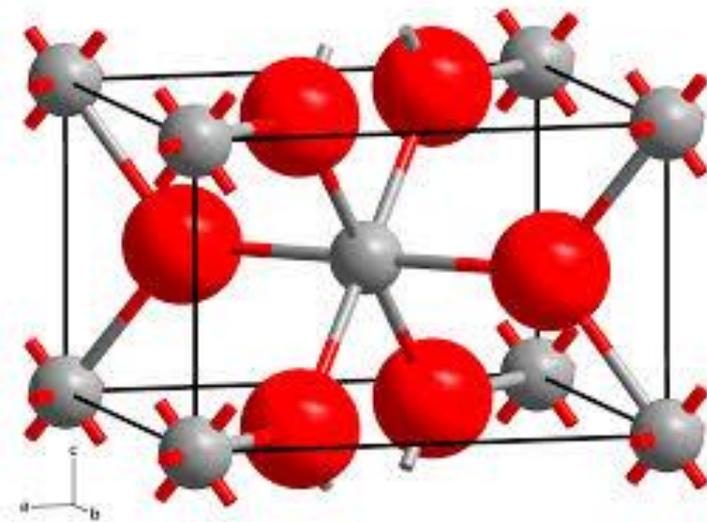


Figure I.7 : La structure de rutile

I.4.3.2. L'anatase

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

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

Peinture : le blanc de titane, mais aussi comme agent opacifiant pour toutes les teintures, papier, plastiques, céramiques, dentifrices [34].

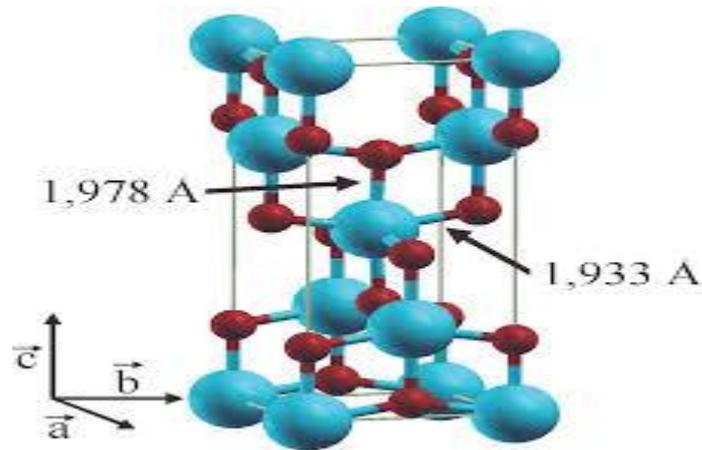


Figure I.8 : structure de l'anatase

I.4.3.3. La brookite

De structure cristalline orthorhombique, c'est l'oxyde hydraté que l'on trouve dans les gisements miniers, habituellement bleu foncé, noir, brun très foncé, cristaux prismatiques complexes trapus et bien formés ; bipyramides pseudo-hexagonales isométriques et rarement sous forme tabulaire, de densité 4,1. Généralement cette substance n'est pas utilisée comme photocatalyseur dans le processus de photodégradation [32].

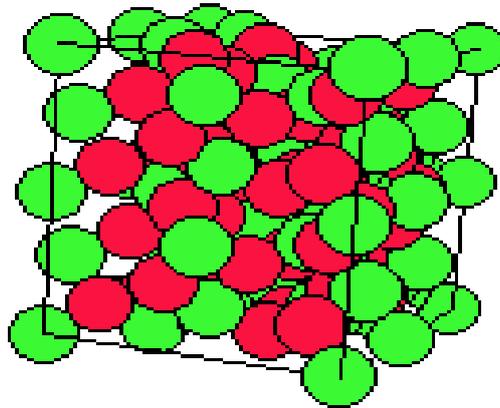


Figure I.9 : Structure du brookite.

I.4.4. Les applications de TiO₂

Sous forme de poudre et de matériau massif, l'oxyde de titane est classiquement largement utilisé, notamment dans les secteurs industriels suivants : cosmétique, abrasifs, plastique, peinture, traitements de surfaces [35].

Dans l'industrie pharmaceutique l'oxyde de titane est utilisé pour la fabrication des pâtes dentaires, les revêtements de comprimés et dans la fabrication des crèmes écrans soleil grâce à la forte absorption que présente ce matériau dans l'ultraviolet.

Sous forme de films minces ou de poudres, l'oxyde de titane présente potentiellement beaucoup d'utilisations et notamment dans [36] :

- Les systèmes photocatalytiques (traitements des eaux usées).
- L'optoélectronique.
- Les cellules solaires (conversion de l'énergie solaire en énergie électrique).

I.4.5. Modification de TiO₂

Afin d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂ des recherches ont été effectuées sur la modification de TiO₂ dans le but de séparer les charges photo induites mais aussi d'élargir la gamme spectrale d'irradiation lors de l'utilisation du soleil comme source d'irradiation. Plusieurs pistes sont explorées comprenant notamment des modifications morphologiques, électroniques, chimiquescitons par exemple :

✚ Les composites de type TiO₂/WO₃, TiO₂/MoO₃ et TiO₂/ZrO₂, dont certains impliquent le couplage avec d'autres semi-conducteurs tel que TiO₂/SiO₂ [37].

✚ Des métaux nobles (Au, Ag, Pt....) déposés sur TiO₂ [38], qui s'explique par l'intermédiaire d'un mécanisme photo-electrochimique dans lequel les électrons générés par l'irradiation UV du semi-conducteur TiO₂ sont transférés aux particules métalliques en surfaces du TiO₂. Dans les cas favorables, il est possible d'améliorer la séparation des charges photogénérées, ce qui permet d'améliorer les performances photocatalytiques.

✚ Les adsorbants tels que la silice[39], le charbon actif ainsi que des matériaux mésoporeux ou microporeux tels que les zéolites[40] en règle générale pour leur capacité d'adsorption des polluants et leur faculté à se disperser TiO₂.

I.5. Notions fondamentales sur la photocatalyse

I.5.1. La photocatalyse

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel une substance appelée photocatalyseur accélère la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière, lors de cette réaction, le catalyseur ni consommé, ni altéré, en utilisant l'énergie lumineuse, l'eau et l'oxygène. Les photocatalyseurs engendrent la formation des molécules actives favorisant une décomposition plus rapide des polluants [31].

Le processus de la photocatalyse peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène :

1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur

- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3 - Réactions en phase adsorbée
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou final
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

I.5.2. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse repose sur l'adsorption par un semi conducteur d'une radiation lumineuse d'énergie de la bande interdite de ce dernier, cette absorption d'énergie engendre l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et crée un trou ainsi un déficit électrique dans la bande de valence, conférant au solide des propriétés d'oxydoréduction vis-à-vis des polluants absorbés [41].

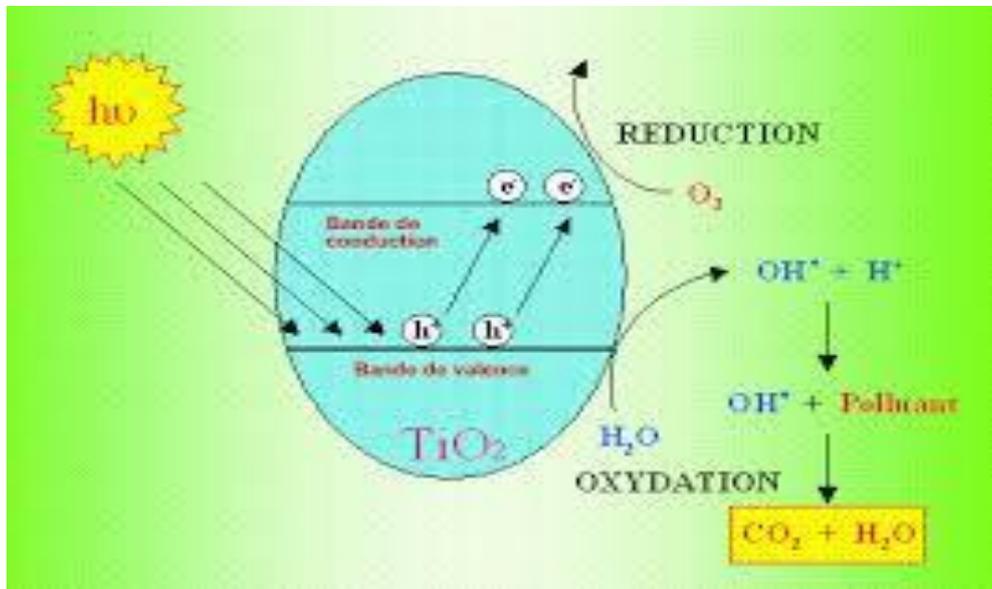


Figure I.10 . Principe du processus photocatalytique.

I.5.3. Les domaines d'applications de la photocatalyse

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

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

La photocatalyse utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air. Ce procédé est applicable dans de nombreux secteurs[31 ,42] :

- ❖ revêtement autonettoyant de purification.
- ❖ potabilisation de l'eau.
- ❖ permet également d'éliminer les odeurs.

- ❖ désintoxique les eaux de rinçage du matériel agricole.
- ❖ décoloration d`effluents aqueux colorés (industrie textile).
- ❖ limitation de la prolifération bactérienne en milieu hospitalier et médical.

Chapitre II

II.1. Introduction

Ce chapitre est consacré d'une part, à la description des produits, du matériel utilisé, et des procédures expérimentales qui ont permis l'élaboration des matériaux (gel de silice et mélange de $(\text{TiO}_2/\text{SiO}_2)$ avec des pourcentages massiques différents) d'autre part, le test d'absorption et enfin la présentation de l'ensemble des techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées dans ce travail.

II.2. Matériel utilisé

Au cours de notre travail nous avons utilisé un ensemble d'ustensiles et d'équipements, à savoir de la verrerie et des appareils.

II.2.1. La verrerie

- Bêchers de 100 et 250 ml.
- Pipettes de 10 et de 2 ml.
- Spatule.
- L'erlenmeyer de 1L
- Papier aluminium
- Pissette de 1 L
- Un Baro magnétique.
- Entonnoir
- Verre de montre
- Eprouvette de 100 et 25 ml
- Mortier en porcelaine.
- Des creusets en porcelaine.

II.2.2. Equipements :

- **Balance** : les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC de précision $\pm 0,0001\text{g}$.
- **Centrifugeuse** : la séparation du mélange (colorant, catalyseur) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH. La vitesse de la centrifugation a été fixée à 6000tr/min pendant 3 min.

➤ **Plaque chauffante** : le chauffage et l'agitation des solutions ont été faits par des plaques chauffantes à agitation Heidolph.

➤ **Four** : les traitements thermiques des poudres , est réalisé dans un four de marque NABERTHERME, muni d'un système de contrôle de température. Les échantillons ont été introduits dans le four, mis dans des creusets en porcelaine et chauffés directement sous air ambiant.

➤ **Broyeur a billes** : le broyage des poudres , est réalisé dans un broyeur de marque FRITSCH , les échantillons ont été introduits dans le broyeur mis dans des cylindres avec éventuellement des billes.

➤ **Etuve** : pour le séchage des produits et le matériel utilisé.

➤ **La filtration sous vide** : utilisé pour éliminer l'eau et les ions chlorure et récupérer le gel de silice.

II.3. Matières premières

II.3.1. Réactif utilisé

Les différents réactifs utilisés sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Les réactifs utilisés

Réactifs	Formule Chimique	Pureté (%)	Masse molaire(g/l)	Marque
Carbonate de Sodium	Na ₂ CO ₃	99.8	105,99	LABOSI
Oxyde de titane	TiO ₂	99	79.89	BIOCHEM CHEMOPHARME
Oxyde de silicium	SiO ₂		60.08	BIOCHEM CHEMOPHARME
Acide Chlorhydrique	HCl	36	36,46	SIGMA- ALDRICH
acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98	98.078	BIOCHEM CHEMOPHARME

II.3.2. Les sous produits du kaolin

Les sous produits du kaolin utilisés dans cette étude ont été fournis par l'unité de kaolin d'EL Milia, relevant de la société Algérienne du kaolin (Soalka) implantée à proximité de site du gisement (Nord-est d'Algérie). Il s'agit des sous produits siliceux (sables GOO, grain Over-Over) très riche en quartz (jusqu'à 95%), le sable brute (1-2mm) utilisé dans ce travail a été traité avec l'acide sulfurique (H_2SO_4) puis lavé avec l'eau distillée et séché à $100^\circ C$ pendant 24h. Le sable obtenu a été broyé et tamisé pour obtenir des fractions $< 100 \mu m$ puis séché à $105^\circ C$ pendant 24h.

II.3.3. Absorbat (colorant)

Le colorant étudié est un colorant textile appelé Bleu de Méthylène (BM) ou Chlorure de Méthylthioninium. Le bleu de méthylène est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

Les caractéristiques et la structure chimique de ce colorant sont données dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Caractéristiques et structure chimique du bleu de méthylène .

Nom commercial	Méthylène blue
Nom	Bleu de méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Poid moléculaire g/mol	$319,852 \pm 0,022$
T de fusion	Décomposition à $\approx 180^\circ C$
Solubilité	50 g l ⁻¹ eau à $20^\circ C$ 10 g l ⁻¹ éthanol à $20^\circ C$
Structure moléculaire	

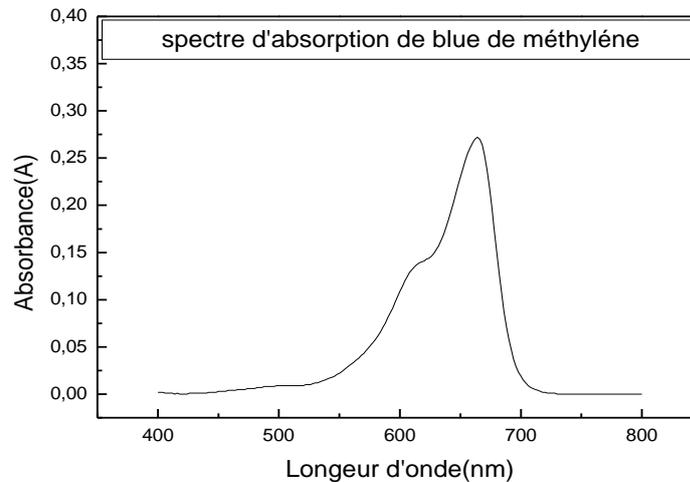


Figure II.1 : Spectre d'adsorption du colorant bleu de méthylène

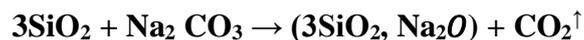
II.4. Protocole expérimental

II.4.1. Préparation de gel de silice

Le gel de silice a été préparé par une réaction entre l'acide chlorhydrique et une solution de silicate de sodium préparée à partir des sous-produits. C'est une polymérisation minérale suivie d'une condensation d'acide silicique, nous obtenons ainsi un hydrogel

La préparation du silicate de sodium a été faite par voie thermique qui repose sur l'action basique du carbonate de sodium sur le sable (GOO) dit aussi « procédé au four », qui conduit d'abord à un silicate amorphe.

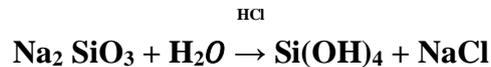
La méthode consiste à réaliser une fusion alcaline à haute température 950°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min pendant 1 heure, d'un mélange d'une fraction pulvérisée du sous-produit et du carbonate de sodium, en proportions définies selon la réaction suivante:



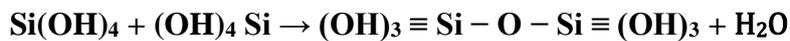
Le produit est un mélange d'oxydes de silicium et de sodium combinés à l'état amorphe, qui peut être dissous dans l'eau en conduisant à une solution de silicate de sodium.

Le silicate de sodium a été, et restera probablement toujours la meilleure source, la

moins chère de l'acide silicique relativement pur pour préparer la silice pour obtenir le gel de silice. Le silicate de sodium réagit avec l'eau et l'acide chlorhydrique pour donner l'acide silicique suivant l'équation chimique suivante:



L'acide silicique se condense pour former de petites particules de silice, chaînes, et par conséquent un réseau de silice (gel de silice) comme montré ci-dessous :



Une masse de 10g de silicate amorphe est mise dans un volume de 500ml d'eau distillée sous agitation magnétique avec chauffage. Le rapport de la masse de silicate sur le volume de l'eau distillée (m/V) est égal à 0,02. La solution est alors acidifiée avec l'acide chlorhydrique sous agitation continue jusqu'à pH désiré à 50°C. Le gel obtenu est laissé au repos pendant 24 heures, puis celui-ci subit un lavage à l'eau distillée, suivit d'une filtration sous vide pour éliminer l'eau et l'excès en ions chlorure. Enfin le gel est séché à 100°C pendant 24h, puis il subit un broyage dans un mortier pendant 30 min pour avoir une poudre homogène .

II.4.2. Préparation de catalyseur (TiO₂/SiO₂)

Le catalyseur (TiO₂/SiO₂) a été préparé par une réaction entre TiO₂ et SiO₂. C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide [43,44].

On a préparé trois mélanges (TiO₂/SiO₂) de masse 10 g pour chacun à différents pourcentages massiques

- Le mélange 1 : 90% de TiO₂ et 10% de SiO₂
- Le mélange 2 : 80% de TiO₂ et 20% de SiO₂
- Le mélange 3 : 50% de TiO₂ et 50% de SiO₂

II.4.2.1. Mélange et broyage :

Le but de cette étape est d'obtenir une répartition uniforme des précurseurs, les poudres d'oxydes précurseurs sont pesées et mélangées en quantités stœchiométriques, chaque mélange a été broyé manuellement dans un mortier en porcelaine pendant 30 minute afin d'avoir une homogénéité maximale des constituants et une réduction de la taille des grains. Ce mélange préparé manuellement a été transféré dans des jarres de broyage à billes de nitrure de silicium d'un broyeur à billes à haute énergie. La vitesse a été réglée à 100 tr / min et la durée de 30 min.

II.4.2.2. Calcination :

Les échantillons ont été introduits dans un four, mis dans des creusets en porcelaine et chauffés directement à 500°C pendant 30min avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

II.4.2.3. Rebroyage :

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité.

II.4.3. Préparation des solutions étalons

La solution mère du bleu de méthylène est préparée en dissolvant 1g de ce colorant dans un 1 litre d'eau distillée (1g/l) , à partir de cette solution nous avons préparé une série de solutions de concentrations variant de 0,5 à 5 mg/l par dilutions successives, afin d'établir la courbe d'étalonnage absorbance = f (concentrations en bleu de méthylène).

La concentration résiduelle du bleu de méthylène est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible à $\lambda=664$ nm. L'étalonnage est répété avant chaque série d'essai, nous présentons sur la (figure II.2) la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène représentant la densité optique (A) en fonction de la concentration (C) des solutions obéissant à la loi de Beer Lambert.

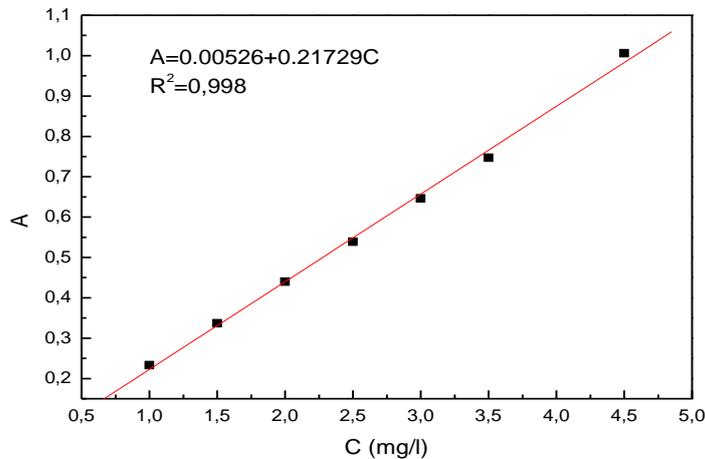


Figure II.2 : Représentation de la courbe d'étalonnage de BM

II.4.4. Test de photocatalyse - protocole expérimental

Un volume de 250 mL d'une solution aqueuse du polluant (bleue de méthylène) utilisé à une concentration de 5mg/L et à température ambiante. Les solutions ont été préparées dans de l'eau distillée préparée au laboratoire. Une quantité de 25 mg de photocatalyseur est ajoutée à cette solution, ce qui correspond à une concentration en ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) de 0,1g/L.

Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité durant 30 min à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation.

La solution continuellement maintenue sous agitation est ensuite irradiée et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers. Ces échantillons sont centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse à 6000 tr/min pendant 3 min pour séparer les deux phases liquide et solide (catalyseur et colorant).

Les échantillons de la solution traitée sont analysés par spectrophotométrie UV/Visible afin de déterminer la concentration du colorant après adsorption, à une longueur d'onde maximale de 664 nm à partir de la courbe d'étalonnage .

II.5. Techniques de caractérisation physico-chimiques

Nous présenterons ici succinctement les différentes techniques d'analyse que nous avons utilisées au cours de notre travail pour la caractérisation de nos échantillons.

II.5.1. Spectrophotométrie ultra-violet /visible

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre, nettement plus aisée. Plus rapide et plus performante. Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation, elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative [45].

II.5.1.1. Principe

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais à beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible [46].

L'expression théorique de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation suivante :

$$A(\lambda \text{ max}) = \text{Log}(I_0 / I) = - \text{Log} T(\lambda \text{ max}) = \epsilon.l.C$$

Avec :

A : absorbance ou densité optique, nombre sans dimension.

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$).

I_0 : l'intensité de faisceau incident.

I : l'intensité du faisceau transmise traversant l'échantillon.

C : La concentration de la solution (mol/l).

l : Trajet optique (cm).

Nos analyses ont été effectuées avec un spectrophotomètre de marque SCHIMADZU de type UVmini-1240 piloté par un micro-ordinateur. Des cuves en verre de trajet optique de 1 cm, ont été utilisées pour mesurer l'absorbance des composés étudiés..

II.5.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre atomes dans une molécule, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [47].

La région infrarouge se subdivise en trois parties: le proche IR(12500 cm^{-1} -4000 cm^{-1}), le moyen IR (4000 cm^{-1} -400 cm^{-1}), et l'infrarouge lointain (400 cm^{-1} -10 cm^{-1}). Chacun de ses trois parties nécessite l'usage des sources, systèmes de détection et diviseurs de faisceaux spécifiques. Les vibrations fondamentales des molécules étudiées sont situées entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

L'ensemble des bandes observées dans un spectre infrarouge permet l'identification des composés à partir des tables de référence [48-49].

Les spectres des échantillons analysés ont été obtenus grâce à un spectromètre infrarouge à transformée de fourier (IRTF) type SHIMADZUE 8400S, (Université A Mira de bejaia), les composés sous forme de poudre sont déposés à la surface d'un cristal en diamant.

II.5.3. Analyse minéralogique (DRX)

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été établie en 1913 avec la réalisation des premières expériences de Von Laüe. Le domaine de longueur d'onde va de 0,1 Å (limite des rayons γ) à 100 Å (limite de l'U.V. lointain).

Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, argiles...), qui possèdent un arrangement ordonné, périodique et tridimensionnels des motifs (atomes, molécules, ions) [50].

Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distance inter-réticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

D’où :

n : nombre entier correspond a l’ordre de diffracion

λ : longueur d’onde de rayonnement X

d_{hkl} : distance inter-réticulaire Å

θ : angle de diffracion

Lorsque l’angle d’incidence θ correspond à un angle de Bragg pour une longueur d’onde donnée, on enregistre un pic de diffracion dont on mesure l’intensité. La méthode des poudres nous donne les angles de diffracion θ en fonction des intensités I.

II.5.3.1. Schéma de Principe par la méthode de Bragg-Brentano

La Figure II.3 représente le schéma du principe le plus courant, qu’est un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano. Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d’incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L’échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l’axe du diffractomètre C et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre F du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double, 2ω . Pour un angle d’incidences nulles, S, F et C sont alignés. On réalise ainsi un balayage ($\theta, 2\theta$).

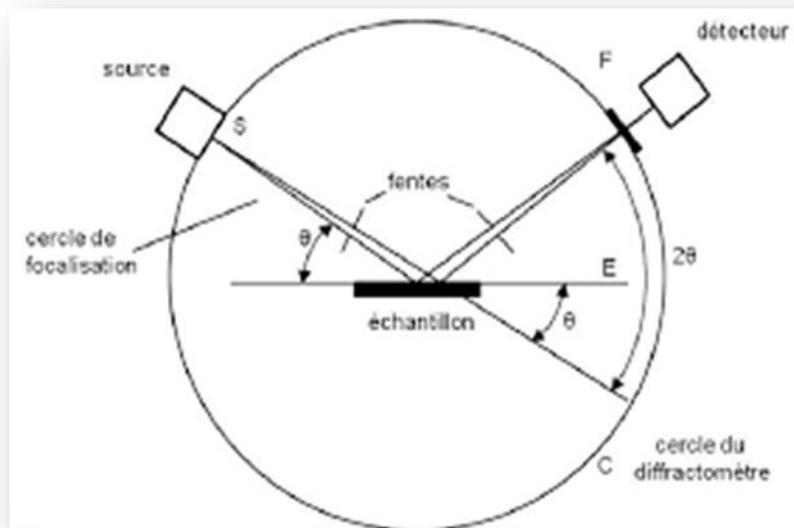


Figure II.3 : Principe du diffractomètre de poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano.

A tout moment, le plan de référence de l'échantillon (E) est tangent au cercle S C F. On obtient ainsi une focalisation approchée de Bragg-Brentano, dans la mesure où des rayons, de même longueur d'onde, mais légèrement divergents, issus de S, qui sont diffractés avec le même angle de Bragg par des cristallites légèrement désorientées (pour tenir compte de la variation d'incidence), atteignent simultanément le compteur F [51].

Les données collectées sont traitées par le logiciel panalytical X Pert Higscore.ces analyses sont réalisées à l'université de Bejaia.

II.5.4. Analyse Thermique Différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle a été la première technique utilisée dans le domaine de l'analyse thermique par Henri LE CHATELIER en 1887 [52].

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques. On enregistre la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température exploré.

Tous changements de phase, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon font naître une différence de température entre celui-ci et son environnement.

Cette différence atteint son maximum quand la vitesse de production ou de consommation de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Elle diminue ensuite plus au moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint [53].

L'ATD est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques caractéristiques des minéraux argileux.

II.5.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique qui mesure la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est chauffé de la température ambiante à une température T, sous atmosphère contrôlée.

Cette variation peut être une perte de masse ou bien un gain de masse. Elle est utilisée pour étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent

sous l'effet de la température. Elle permet de mesurer la stabilité thermique de l'échantillon et de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction [54].

L'ATG consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités des constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière.

Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par l'ATD.

Les analyses ATD et ATG ont été faites au laboratoire de chimie industrielle université A Mira de Bejaia.

Chapitre III

III.1. Caractérisations physico-chimiques des matériaux

Plusieurs méthodes d'investigations ont été utilisées pour la caractérisation des matériaux à savoir : l'analyse minéralogique par la diffraction des rayons X, analyse par IRTF, l'analyse thermique gravimétrique....etc.

III.1.1. Analyse minéralogique du sable GOO, du gel de silice et l'oxyde de titane (TiO₂)

Une analyse minéralogique des trois échantillons a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MiniFlex, Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur les figures ci-dessous :

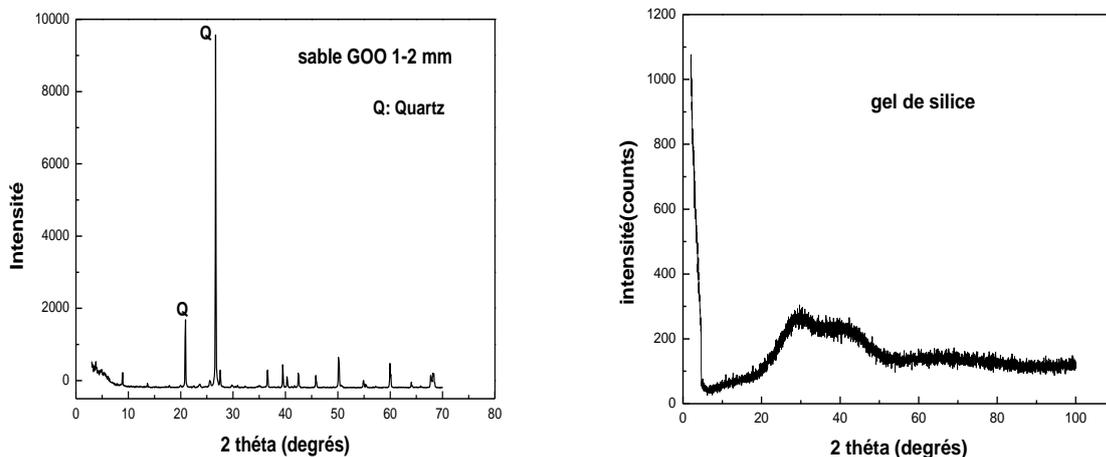


Figure III. 1: Diffractogramme X du sable GOO

Figure III.2: Diffractogramme X du gel de silice

Le diffractogramme de rayon X de sable GOO (**figure III.1**) met en évidence la présence des pics de diffraction d'intensités très importantes attribués au quartz (SiO₂) et situées à des angles 2θ successivement : 21°, 26°, 36,5°, 39°, 50° et 68°, relatifs à une teneur très élevée et majoritaire du quartz.

La figure III.2 montre l'évolution du diffractogramme de rayon X du gel obtenu à partir du sous-produit GOO (fraction 1-2mm) après séchage à 100°C. Le spectre observé n'a aucune structure cristalline bien définie. Ce qui indique que le gel est amorphe. Son pic est caractérisés par une forme large et de faible intensité à $2\theta = 30^\circ$. Ce résultat est proche de celui trouvé par S. Musié et al. (2010) [55] et Martinez et al. (2006) [56].

Zhang et al. (2008) [57], ont également enregistré un pic de DRX large pour la silice amorphe centrée à une valeur de 2θ , proche de la valeur expérimentale retrouvée lors de notre étude.

Le diffractogramme de l'échantillon (TiO_2) n'ayant subi aucun recuit et aucun dopage est représenté sur la figure III.3. Le diagramme montre des pics de diffraction relativement prononcés lorsque 2θ est 30° , 43° , 53° et 59° . En correspondance avec les pics de diffraction caractéristiques de TiO_2 rutile [58]. Tous les pics observés sont ceux de TiO_2 de structure tétragonale de la phase rutile. Les positions des pics ainsi que les plans (hkl) correspondants sont donnés dans le tableau III.1.

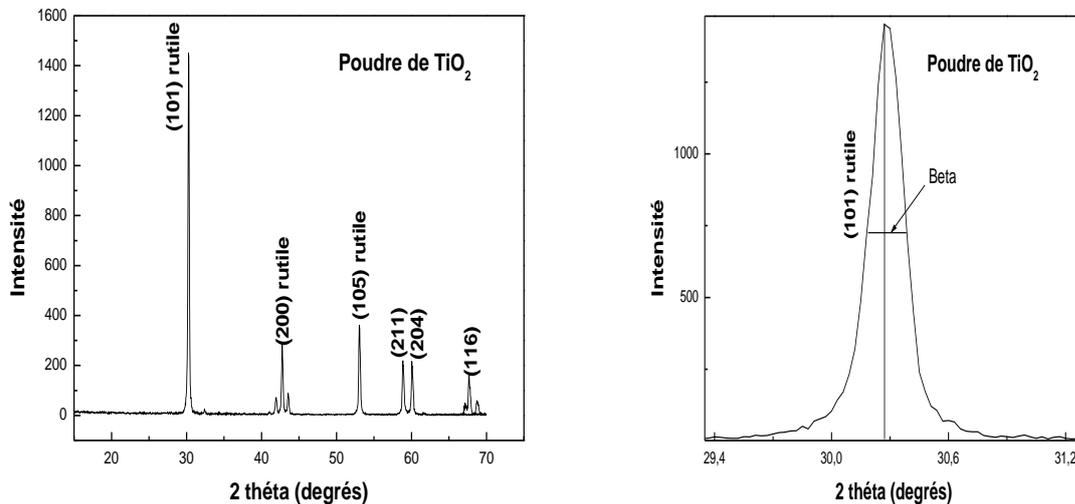


Figure III.3 : Diffractogramme X de la poudre de TiO_2

Tableau III.1: Position des pics et plans réticulaires correspondant de TiO₂ sans traitement

TiO ₂ sans traitement	
2θ	Plan (hkl)
30	101
43	200
53	105
59	211
60	204
68	116

Calcul de la taille des cristallites

A partir des spectres de diffraction, il est possible, de calculer la taille des cristallites des phases utilisant la formule de Scherrer [45] donnée par la relation :

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{\beta \times \cos\theta}$$

Où :

D : est la taille moyenne des cristallites ([D] = nm).

β: est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d’angle 2Θ

Θ: est l'angle de diffraction en degrés.

λ: est la longueur d'onde du faisceau de rayon X (Å) (raie du cuivre k_{α1} = 1,54 Å).

La taille moyenne des cristallites est de : 37.875 nm.

Calcul des paramètres de la maille

Le rutile est une structure tétragonale quadratique ayant une distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par l’expression :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

D'après la loi de Bragg. $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2+c^2}}} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

Après développement en est arrivé au :

$$a = b = \sqrt{\frac{h^2 a^2}{4\sin^2 \theta}}$$

$$c = \sqrt{\frac{l^2}{\frac{4\sin^2 \theta}{\lambda^2} - \frac{h^2}{a^2}}}$$

A partir du plan (200) on trouve : a= b=4.202Å

A partir du plan (101) on trouve : c=10.188Å

III.1.2. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les différents échantillons ont été caractérisés par IRTF et leurs spectres IR respectifs sont représentés dans les figures ci-dessous. Les attributions des bandes d'absorption IR ont été faites à partir des données de la littérature. En effet, en se basant sur les données bibliographiques, on ne pourra que confirmer les résultats DRX.

III.1.2.1. Spectres Infrarouge du sable GOO

La figure (III.4) montre le spectre infrarouge dans la région spectrale 400- 4000 cm⁻¹ de sous-produits sable GOO.

Le spectre IR présente des bandes de vibration situées à 2101, 1036, 775, 693, 588 et 447cm⁻¹, qui sont relatives respectivement, à OH de déformation de H₂O, aux vibrations d'élongation symétrique Si-O-Si, aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al et

Si-O-Mg [59]. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.2

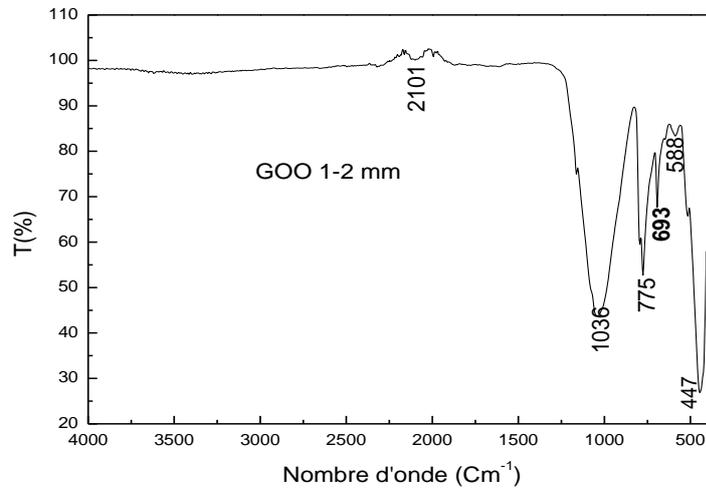


Figure III.4 : Spectre infrarouge du sable GOO

Tableau III.2 : Bandes d’adsorption IRTF du sable GOO

Nombre d’onde /cm ⁻¹	Type de liaison	Mode de vibration
1000-1250	Si-O-Si	Elongation asymétrique
1500-2000	O-H	Déformation de H ₂ O
775	O-Si-O	Elongation symétrique
693	Al-OH	Vibration
468	Si-O-M (M=Mg, Al)	vibrations de déformation

III.1.2.2. Spectres Infrarouge du SiO₂ commercial et synthétisé

Les spectres IR du SiO₂ commercial et SiO₂ synthétisé à partir des sous-produits sont représentés sur la figure III.5.

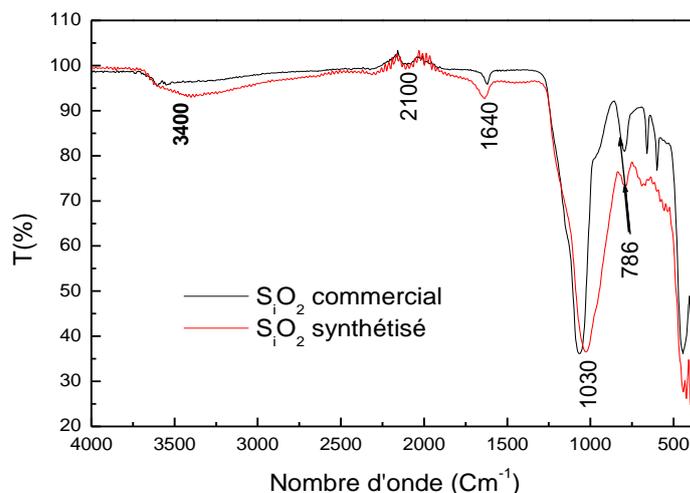
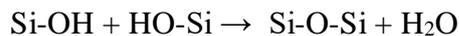


Figure III.5 : Spectres IR du SiO₂ commercial et SiO₂ synthétisé

Les deux spectres sont similaires, ils présentent une bande IR large de 3400cm⁻¹ à 3550cm⁻¹ qui correspond au groupement OH de silanol (Si-OH) et de l'eau physisorbée [58].

La bande à 1640cm⁻¹ correspond aux vibrations de déformation des OH des molécules d'eau formées, in situ durant la réaction de polycondensation entre les groupements OH de silanol comme suit :



Une bande intense à 1060 cm⁻¹ est généralement attribuée aux vibrations d'élongation asymétriques de Si-O-Si [55]. Une bande d'intensité moyenne correspond aux vibrations d'élongations symétriques d'O-Si-O.

III.1.2.3. Spectres Infrarouge du TiO₂

Le spectre IR de l'oxyde du titane (TiO₂) est représenté dans la figure III.6 ci-dessous

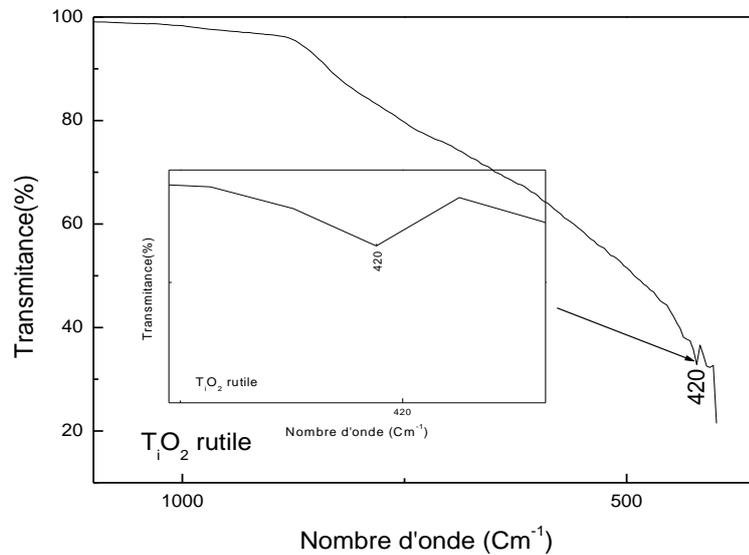


Figure III.6 : Spectre IR du TiO₂

Le spectre FTIR montre la présence d'une bande d'absorption à 420cm⁻¹ due aux vibrations de la liaison Ti-O-Ti [60].

III.2. Caractérisations physico- chimiques des catalyseurs

III.2.1. Analyse minéralogique

La figure III.7 montre les spectres DRX de catalyseur TiO₂/SiO₂ calciné à 500°C pendant 30 min et à différents pourcentages de SiO₂

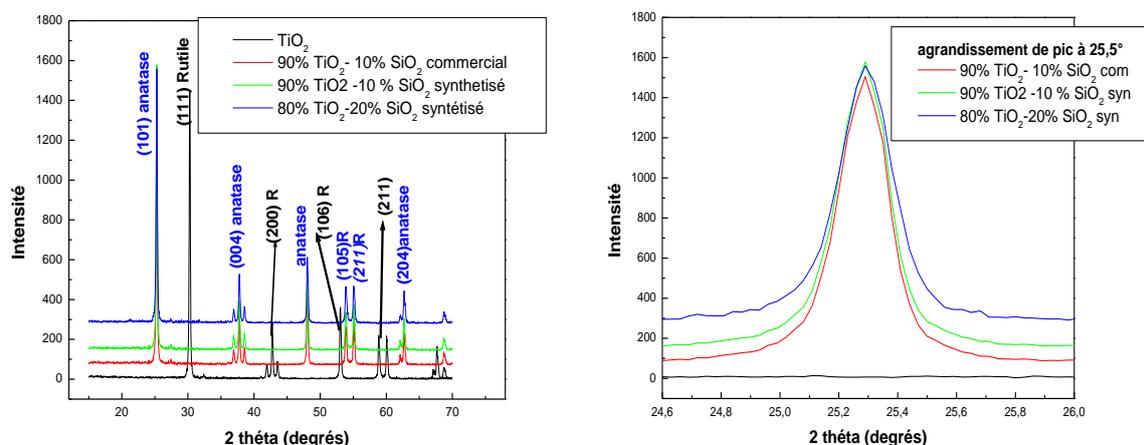


Figure III.7: Spectres DRX des catalyseurs synthétisés

Nous observons que les spectres DRX des catalyseurs ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) sont similaires, les pics apparaissent à $2\theta = 25,5^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 53^\circ, 55^\circ$ et 62° correspondants à TiO_2 anatase et rutile. Une partie de TiO_2 rutile est transformé en TiO_2 anatase sous l'effet des incorporations et calcination [61].

Aucun pic caractéristique de l'oxyde de silice (SiO_2) n'a été détecté ce qui prouve que ce dernier est bien dispersé dans la matrice du TiO_2 ou sous forme d'une phase amorphe. Les positions des pics ainsi que les plans (hkl) correspondants sont donnés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Position des pics et plans réticulaires correspondant de $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ recuit à 500°C

TiO ₂ /SiO ₂ recuit à 500°C	
2θ	Plan (hkl)
25,5°	101
38°	004
48°	200
62°	204

Estimation de la taille des particules

Les valeurs de la taille moyenne des particules des catalyseurs (phase anatase) déterminée par la méthode Debye- Scherrer sont représentées dans le tableau III.4 suivants :

Tableau. III.4 valeurs de la taille moyenne des particules à partir des données DRX

Echantillon	La taille des particules en nm
90% TiO ₂ -10% SiO ₂ com	35.437nm
90% TiO ₂ -10% SiO ₂ syn	37.681nm
80% TiO ₂ -20% SiO ₂ syn	34.111nm

Calcul des paramètres de la maille

A partir du plan (200) on trouve : a= b=3.786Å

A partir du plan (004) on trouve : c=9.46Å

2.2. Spectrophotométrie infrarouge des catalyseurs (IRTF)

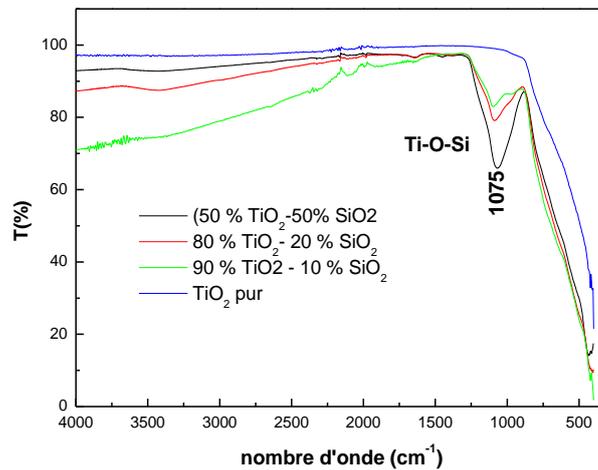


Figure III.8 : Spectres IR des catalyseurs TiO₂/SiO₂ élaborés et TiO₂ pur

Les spectres IR de TiO_2 pur et $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sont montrés à titre de comparaison dans la figure III.8. Les spectres des catalyseurs à différents pourcentages sont similaires, ils présentent une bande à 1075cm^{-1} qui n'est pas présente dans le spectre de TiO_2 pur.

Cette bande a été attribuée aux vibrations de Si- O- Ti, l'intensité de la bande augmente avec l'augmentation de la quantité de la silice dans le catalyseur et l'intensité de cette bande indique un haut degré de mélange des deux phases dans le matériau [62].

III.2.3. Absorption UV-Visible

Les mesures de spectrophotométrie UV-Vis ont été enregistrées à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 800nm (figure III.9). Elles permettent dans notre cas de mettre en évidence la possibilité pour les matériaux d'être activés par des longueurs d'onde appartenant à l'ultra- violet et savoir ainsi l'état du titane en coordination tétraédrique ou octaédrique dans nos matériaux, afin d'établir des corrélations entre l'état de titane et l'activité photocatalytique.

La Figure III.9 présente la caractérisation par UV-Vis de l'oxyde de titane et de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Nous apercevons que tous les spectres UV-V ont la même allure, absorbent tous dans le domaine UV (200 à 400 nm) à une longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}}=344$ nm et $A=3.94$ [63]. Ces résultats sont presque les mêmes que ceux obtenus par **Jingfei et al** [64].

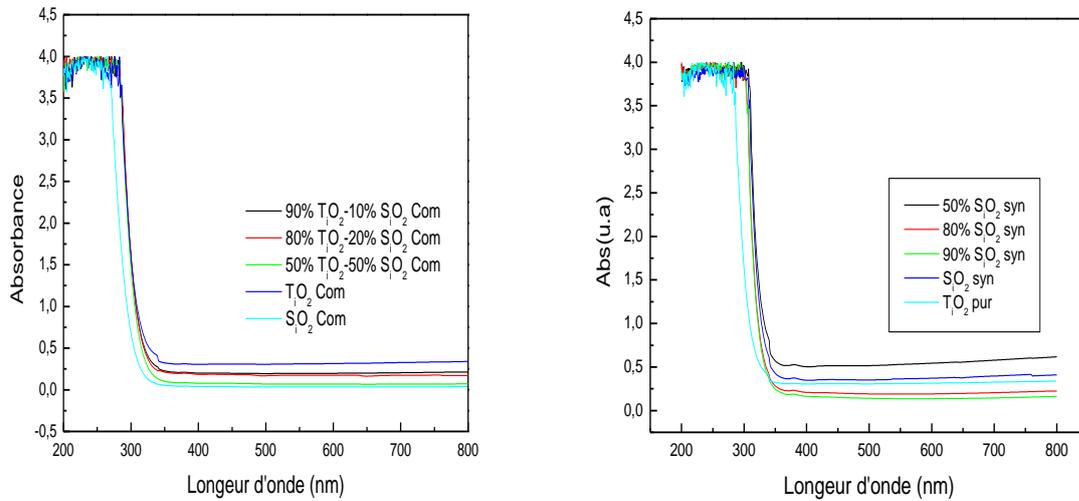


Figure III.9 : Spectrophotométrie UV-Vis des catalyseurs TiO_2/SiO_2 élaborés et TiO_2 pur

III.3. Analyse thermique gravimétrique

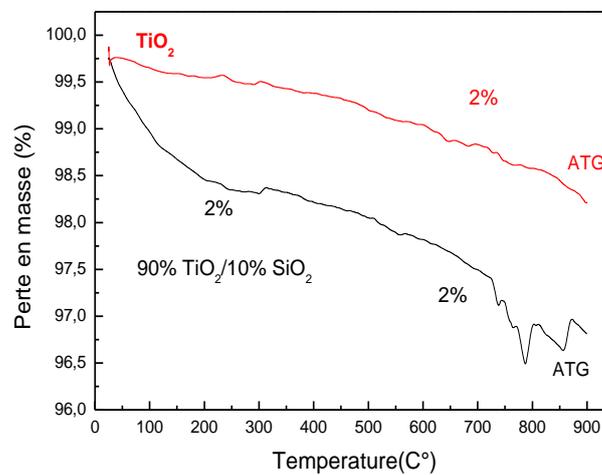


Figure.III.10 : Thermogrammes ATG de TiO_2 et $90\%TiO_2/10\%SiO_2$.

La figure III.10 report les thermogrammes ATG enregistrés dans la plage de température a $900C^\circ$ sur l'échantillon de TiO_2 et sur l'échantillon $90\%TiO_2/10\%SiO_2$.

Pour le $90\%TiO_2/10\%SiO_2$, la courbe ATG montre une perte de masse en deux étapes de $25C^\circ$ à $250C^\circ$ et $250C^\circ$ à $800C^\circ$.

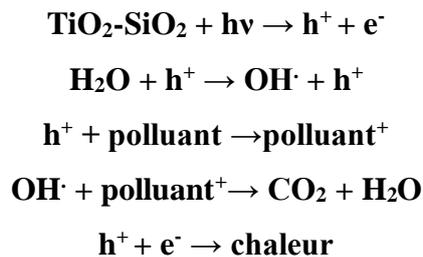
La première étape (de 25C° à 250C°) correspond à une perte de masse de 2% qui est due à l'évaporation de l'eau physisorbé [65].

La deuxième étape (de 250C° à 800C°) montre aussi une perte de masse de 2% due au changement de phases (de la phase rutile en anatase).

Pour le TiO₂ une faible perte de masse de 25C° à 900C° de 2% qui est peut être due au changement de phase.

III.4. Activité photocatalytique des matériaux élaborés

La couleur de l'eau usée textile reste l'un des paramètres limitant le recyclage de l'eau. En effet, les procédés de traitement classique permet une réduction de la pollution organique mais rarement une décoloration de l'eau [66]. Le traitement photocatalytique fractionne les molécules des colorants en molécules intermédiaire non colorantes selon le mécanisme suivant [63] :



Les échantillons de TiO₂-SiO₂ ont été testés dans la décoloration d'une solution de 5mg/L de bleu de méthylène sous exposition UV ((250-265 nm). La concentration de bleu de méthylène a été suivie par spectrométrie UV-Vis.

Le pourcentage ou le degré de photodégradation (X) est donné par:

$$X(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

C₀: la concentration initiale de BM

C : la concentration au temps (t)

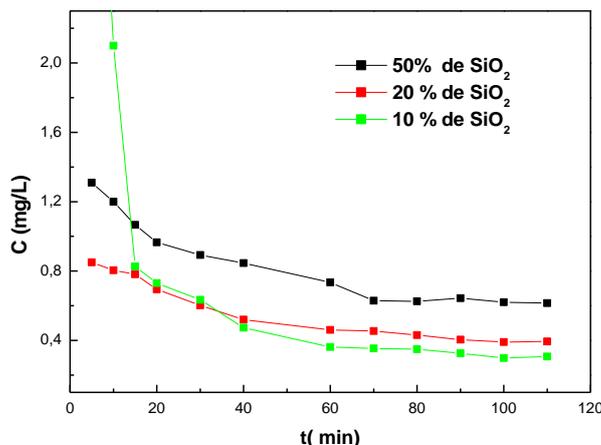


Figure III.11 : Evolution de la concentration de bleu de méthylène en fonction du temps d'exposition aux UV et en présence des nanoparticules de TiO₂-SiO₂.

La Figure III.11 montre la cinétique de photodégradation de BM en présence de TiO₂/SiO₂ à différentes teneurs en SiO₂ sous irradiation. Les résultats expérimentaux montrent que l'activité catalytique est optimale pour une composition de 90 % TiO₂- 10 % SiO₂ avec une destruction du colorant de 96% après 100 mn d'irradiation.

La destruction du colorant est de 92% pour la composition 80% TiO₂-20% SiO₂, tandis qu'elle est de 88% pour la composition 50% SiO₂-50% TiO₂. La forte diminution de la dégradation du BM de ce dernier catalyseur est probablement due à la présence du gel de silice limitant l'accessibilité des particules de la molécule polluante à la surface du catalyseur [62]. Ou à l'accumulation de SiO₂ sur TiO₂ qui réduit la pénétration de la lumière dans le photocatalyseur et génère la plus grande quantité de photon adsorbé à la surface du catalyseur [67]. Donc l'incorporation d'une faible masse de SiO₂ dans une masse importante de TiO₂ résout le problème et favorise une bonne décomposition du bleu de méthylène [62].

La figure III.12 représente les valeurs de la concentration du bleu de méthylène dans la solution en fonction du temps pour 90 % TiO₂- 10 % SiO₂ en présence et en absence du rayonnement UV. On voit clairement une perte plus importante de MB en présence des rayons ultraviolets ce qui indique que le matériau retient l'activité photocatalytique [62].

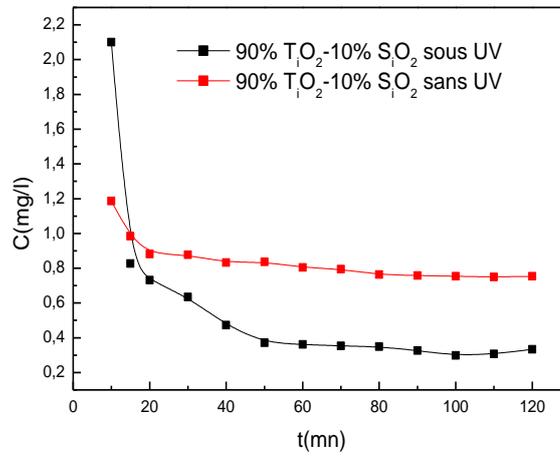


Figure III. 12 : concentration en solution de bleu de méthylène en fonction du temps avec et sans irradiation UV

Conclusion

Conclusion générale et Perspectives

Ce travail de mémoire est consacré à l'élaboration et l'étude de matériaux associant TiO_2 et SiO_2 pour utilisation comme photocatalyseur dans le domaine du traitement des eaux sous irradiation UV. Le SiO_2 utilisé dans ce travail a été synthétisé à partir des sous-produits du kaolin par la méthode sol gel.

Une caractérisation physico-chimique de la matière première a été faite.

Les résultats des analyses qualitatives par diffraction X sur la fraction 1-2 mm, nous ont permis d'accéder à la détermination des différentes phases minéralogiques et de déceler l'existence du quartz avec des teneurs importantes en s'assurant ainsi qu'il constitue la phase principale et majoritaire de notre échantillons.

Nous avons montré en particulier qu'il était possible de synthétiser, à partir du sable GOO (granulométrie 1-2mm) riche en silice, une matrice de gel. L'analyse par diffraction à rayon X (DRX) de gel de la silice élaborée, montre par l'absence de signaux de diffraction que les gels obtenus ne présentent pas une structure cristalline bien définie. Ce qui indique que le gel est amorphe.

Le gel de la silice synthétisée à un spectre IR similaire à celui du gel commercial, En effet, les échantillons incluent des bandes de vibrations d'élongation asymétriques de Si-O-Si, silanol (Si-OH), Si-O⁻.

L'analyse par DRX de l'oxyde de titane (TiO_2) utilisé montre que ce dernier à une structure tétragonale de la phase rutile. L'analyse IRTF montre un spectre avec une bande d'absorption aux environ de 420 cm^{-1} attribuée aux vibrations de la liaison Ti-O-Ti.

Au cours de ce travail, nous avons élaboré des photocatalyseurs par mélange mécanique de deux oxydes, tels TiO_2 et SiO_2 à différentes teneurs en SiO_2 . L'insertion de particules de SiO_2 dans TiO_2 influe sur la structure cristalline du ce dernier et la transformation de la phase rutile en anatase.

Les spectres IRTF des photocatalyseurs montrent l'apparition d'une nouvelle bande on les comparants au spectre du TiO_2 qui sont dues aux vibrations Si- O- Ti.

L'application des photocatalytique à la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation UV, montre que la composition optimale est 90 % TiO_2 - 10 % SiO_2 avec un pourcentage de décomposition de 96 % après 100 min d'irradiation UV.

La dégradation du bleu de méthylène dans la solution en présence du rayonnement UV est plus importante par rapport à celle obtenue en absence du rayonnement UV, ce qui indique que le matériau retient l'activité photocatalytique

Conclusion générale et Perspectives

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

- L'utilisation des autres voies de synthèse des catalyseurs comme le traitement Hydrothermal, le procédé Sol-gel afin de les comparer à la méthode mécanique.
- L'utilisation de TiO_2 – SiO_2 comme un agent épurant dans une autre sorte d'application hors que la photocatalyse.
- Une étude d'identification des sous produits issus de la dégradation des polluants organiques.

Référence bibliographique

- [1] : C. Kim, M. Choi, J. Jang, Nitrogen-doped SiO₂/TiO₂ core/shell nanoparticles as highly efficient visible light photocatalyst, *Catal. Commun.* 11 (2010) 378–382.
- [2] : F. Farzaneh and L. J. fourouzane, Synthesis and characterization of TiO₂–SiO₂ nanoparticles as catalyst for dehydrogenation of 1,4-dihydropyridines, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 37, No. 1, February 2014, pp. 1–8
- [3] : P. S. Carvalho, M.Lopes, Textile Effluent Degradation by Photoelectrolytical Process, *Aquatic Science and Technology* , ISSN 2168-9148, 2013, Vol. 1, No. 2
- [4] : N. Ouis, N. Benharrats, M. Belbachir « Tamazert kaolin as catalyst in synthesis of polytetrahydrofuran », *Comptes Rendus Chimie* 7 (2004) 955-962.
- [5] : F. Zibouche, « phénomènes physico-chimiques liés aux transformations des kaolins » thèse doctorat, université de boumerdes (2009).
- [6] : T. Dickson, G. Clarke, Refractoryclays, a wide range of products, *Industrial Minerals* 39 (1989), 47-53.
- [7] : N. Bouzidi, Caractérisation et valorisation des sous produits issus du traitement de kaolin de tamazert dans le domaine des verres de renforcement, mémoire de Magister, université de bejaia, 2006.
- [8] : D. Guillon, Fibres de verre de renforcement, *Techniques de l'ingénieur, traité plastique et composites*, 1995, 1-15.
- [9] : S. Cousinie, Nanoluminophores inorganiques. Greffage de complexes de ruthénium (II) et d'euporium (III) sur des nanoparticules de silice, thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2007.
- [10] : S. Reculosa, Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale, thèse de l'université de Bordeaux I, 2004.
- [11] : B. Blland et G. Barbottin, Defects in silica films, their nature.their properties tire d'instabilities in silicondevices, G.Barbottin et A.Vapaille, Elsevier editions, volume(1), pages 104-149 (1986).

[12] : K. Lalmi, etude par diffraction des RX de materiaux a base de kaolin de KT2 et DD, Memoire de Magister, Université Mentouri – Constantine.

[13] : R. L. Mozzi, B. E. Wren, the structure of vitreous silica, Applied Crystallography, 2(1969),164-172.

[14] : F. Collignon -cahier-techno-sol-gel, centre de ressources technologiques en chimie (2008).

[15] : E. F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken, Characterisation and chemical modification of the silica surface, American Chemical Society, 118 (1996),3071-3071.

[16] : C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-gel sciences, the Physics and Chemistry of sol-gel Processing, Academic press, San Diego, (1990).

[17] : M. Ayadi, Elaborations et caractérisations de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) Obtenues par la méthode sol-gel, Thèse de Magister, Université Mentouri de Constantine, (2005).

[18] : N. Tchenar -Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes M_xO_y-Al₂O₃ (M = Cr, Cu, V) et de 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃. Application à l'oxydation du cyclohexane, thèse doctorat, université de Tlemcen, Algérie (2013).

[19] : S. Menakh -Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO, thèse magister, université de Constantine, Algérie (2010).

[20] : D. Riassetto, Fonctionnalisation de surface par chimie douce en solution liquide de nanoparticules métalliques (platine, or, argent) et revêtements TiO₂, thèse de doctorat de l'universite de grenoble, 2009.

[21] : S.J. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini, Inorganic Oxide aerogels, Advances in Colloid and Interface Science, 5, (1976), pp. 245-273.

[22] : J.G. Vail, "Soluble silicates: Their properties and uses". Reinhold, New York, 1952.

[23] : W.H. Dokter, H.F. Van Garderen, T.P.M. Beelen, J.W. de Haan, L.J.M. Van de Ven, R.A. Van de Santen, Gel transformations in silica: a combined NMR and SAXS study. Colloids and Surface A: physicochemical and Engineering Aspects, vol. 72, (1993), pp. 165-171.

- [24] : D. Brahmi, « Utilisation des sous-produits siliceux du kaolin en vue de l'élaboration d'un matériau électrochrome », thèse de doctorat, Université A.Mira Bejaia, 2015.
- [25] : K. Lazaar, W. Hajjaji, R.C. Pullar, J.A. Labrincha, F. Rocha, F. Jamoussi, Production of silica gel from Tunisian sands and its adsorptive properties, Journal of African Earth Sciences (Accepted Manuscript).
- [26] :O. Anki, mémoire de master, de l'université de bejaia « Etudes des propriétés adsorptives du gel de silice produit à partir des sous-produits du kaolin » 2008.
- [27] : R. Azouani, Thèse de doctorat, de l'université paris 13 « élaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible »2009
- [28] : M. Brignon. Les données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Version n°=1, Mai 2005, page1-14.
- [29] : F. Rahal, Mémoire de Magister, université de M'SILA « Etude comparative des couches minces de TiO₂ prédestinées à la conception de cellules photovoltaïques obtenues par différentes méthodes » 2009.
- [30] : N.I ounes, M. Guerret, J –M. Jouany, J.Hamel. Toxicité aiguë de composé du phénol et d'une série de chlorophénols sur des organismes aquatiques et terrestre, 20- 04-2000.
- [31] : S. HAYA « Élaboration d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO₂), et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV). ». Mémoire De Magister, Université de Annaba, 2009
- [32] : T. Chardin, V.Coissard, Pierre-Édouard GILLE, Adrien MEKKI-BERRADA, étude de surfaces autonettoyantes par photocatalyse, Projet scientifique.
- [33] : R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima , M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura ? Shimohigoshi.M, Watanabe.T Adv.Mater, 1998,10, 135.
- [34] : Base de donnée .PDF (poudre diffraction file) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) fiche 00-021-1272.
- [35] : H. Azizi, Effets de l'irradiation laser sur les propriétés de films minces d'oxyde de titane obtenus par la méthode sol gel, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi d'OEB, (2013).

- [36] : Y. Bouachiba, Synthèse de films TiO₂ et étude structurale et optique, Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [37] : L William IV, IV Kostedt, AA Ismail, DW Mazyck, Impact of Heat Treatment and Composition of ZnO–TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Oxidation of an Azo Dye, Industrial & Engineering Chemistry Research 47 (5), 1483-1487.
- [38] : A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, Mesostructured Pt/TiO₂ Nanocomposites as Highly Active Photocatalysts for th Photooxidation of Dichloroacetic Acid , The Journal of Physical Chemistry C 115 (13), 5784-5791.
- [39] : R. K. Dey, U. Jha, A. C. Singh, S. Samal, and A. R. Ray, Extraction of metal ions using chemically modified silica gel covalently bonded with 4,4'-Diaminodiphenylether and 4,4'-Diaminodiphenylsulfone-salicylaldehyde Schiff Bases, analytical sciences, 2006, vol. 22.
- [40] : Lafjah Mama, Matériaux photocatalytiques à base de TiO₂ et de zeolithe beta, thèse de doctorat, universite d'Oran, 2011.
- [41] : Valérie Keller-Spitzer. Dégradation photocatalytique de polluants atmosphériques .Aspect curatif de la catalyse hétérogène vis-à-vis de l'environnement.
- [42] : Environnement Magazine, dossier n° 1644, Choisir le bon équipement, janvier – février 2006.
- [43] : R. Hasseni, Effet de la température de calcination et de l'agent de complexation sur les propriétés structurales d'un oxyde mixte , Mémoire de fin d'étude en Master, Université Med Khider Biskra, 2014.
- [44] : L .Smart et E.Moore, Introduction à la Chimie du Solide, Masson Paris (1997)
- [45] : F. Z. Choumane, Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, thèse de doctorat, Universite Abou Bekr Belkaid – Tlemcen.
- [46] : F. Roussac, A. Roussac, Analyses chimique, méthode et technique instrumentales modernes, Edition Masson. (1994).
- [47] : V. Khenifi, Z.Bouberka, F.Kameche, Z.Derriche, « adsorption study of an industriel dye by an organic clay », adsorption 13(2007).
- [48] : L. J. Bellamy, Advances in Infrared Group Frequencies, Methuen, London,(1968) p.213

- [49] : G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies, Table and Charts*. John Wiley, New York, 1980.
- [50] : M. J. Wyart, M. J. A. « Thomas, principes de radiocristallographie », ed. Masson et Cie, (1960).
- [51] : J.L. Martin, « caractérisation expérimental des matériaux, analyse par RX, électron et neutrons »
- [52] : J.L.Martin, A.George, « caractérisation expérimentale des matériaux II, Analyse par les RX, électrons et neutrons », ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1998).
- [53] : R. Bouaziz, A. P. Rollet, « l'analyse thermique: l'examen des processus chimiques », 2, Ed., G. Villars, 443-469 (1972).
- [54] : P. Parlouër, B. Legendr, matériaux de référence pour les technique d'analyse thermique et de calorimétrie et méthode de mesure calorimétrique, (2005).
- [55] : S. Musié, N. Filipovic-Vincekovic, L. Sekovanic, Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties, *Braz. J. Chem. Eng.* 28(2011) 89–94.
- [56] : J.R. Martinez, S. Palomares, G. Ortega-Zarzosa, F. Ruiz, Y. Chumakov, Rietveld refinement of amorphous SiO₂ prepared via sol–gel method, *Mater. Lett.* 60 (2006) 3526.
- [57] : G. Zhang, D. Wang, pressure-induced crystallization of amorphous SiO₂ with silicon-hydroxyl group and the quick synthesis of coesite under lower temperature, *High Pressur Res.* 28 (2008) p 641.
- [58] : Z. Liu, H. Yang, R. Liu and F. Jiang, Study on the Preparation of ZnO/TiO₂ Composite Nanostructures and Its Properties, *Asian Journal of Chemistry*; Vol. 25, No. 13 (2013), 7149-7152.
- [59] : I. Pajares, S. Martinez-Ramirez, M.T. Blanco-Varela, Cement and Concrete composites, Evolution of ettringite in presence of carbonate, and silicate ions 25 861-865. (2003).
- [60] : B. Denidiri . S. Alilat « effet de recuit sur les propriétés structurales et morphologiques des aérogeles de TiO₂ élaborés dans l'éthanol supercritique » mémoire de master, université A.MIRA-Béjaia, 2016.

[61] : N. Kamil, M. K. El Amrani, and N. Benjelloun, New Silica Supported titanium Dioxide Catalysts: Characteristics and Photocatalytic Efficiency in Waste Water Depollution, *Z. Naturforsch.* 61b, 1311 – 1318 (2006).

[62] : Kalyani Gude, Vladimir M. Gun'Ko, Jonathan P.Blitz, Adsorption and photocatalytique decomposition of methylene blue on surface modified silica and silica –titania, colloids and surface A : physicochemical and Engineering Aspects, 325(2008)17-20.

[63] : S. Rabhi, H. Belkacemi, M. Bououdina, A. Kerrami, L. Ait Brahem, E. Sakher, Effect of Ag doping of TiO₂ nanoparticles on Anatase-Rutile phase transformation and excellent photodegradation of amlodipine besylate, *Materials Letters* (2018).

[64] : J. Luan, M. Chen et W. Hu, Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of New Photocatalyst ZnBiSbO₄ Under Visible Light Irradiation, *Molecular sciences*, 2014,15, 9454-94800.

[65] : R. Djellabi, contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels, thèse de doctorat, Université B.Mokhtar Annaba (2014/2015).

[66] : M. Ismail, Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible, thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2011.

[67] : Sridharan Balu , Kasimayan Uma, Guan-Ting Pan , Thomas C.-K. Yang and Sayee Kannan Ramaraj, Degradation of Methylene Blue Dye in the Presence of Visible Light Using SiO₂- α -Fe₂O₃ Nanocomposites Deposited on SnS₂ Flowers, *Materials*, 2018, 11, 1030.

Résumé : des photocatalyseurs $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ contenant de 10 à 50 % de SiO_2 en masse ont été synthétisés par la méthode mécanique, et calcinés à 500°C . SiO_2 synthétisé à partir des sous-produits siliceux du kaolin. L'efficacité photocatalytique des catalyseurs a été testée en effectuant la photo-oxydation du colorant textile bleu de méthylène en solution aqueuse. L'analyse DRX montre que SiO_2 est amorphe et le TiO_2 a une structure cristalline bien défini qui est majoritairement le rutile. Après l'incorporation des particules de Si et calcination à 500°C , l'intensité des pics de phase rutile devient plus intense, ce qui indique que le Si favorise la transformation de la phase rutile en anatase.

L'incorporation de Si dans la structure de titane est illustrée par l'apparition de transitions IR caractéristiques de vibrations Ti – O – Si. Une étude de cinétique de décoloration de colorants bleu de méthylène à été faite, et nous avons déduit que la composition 90% TiO_2 – 10 % SiO_2 donne une meilleur dégradation photocatalytique du bleu de méthylène sous lampe UV qui atteint 96% de dégradation. La dégradation de bleu de méthylène dans la solution en présence du rayonnement UV est plus importante par rapport à celle obtenu en absence du rayonnement UV, ce qui indique que le matériau retient l'activité photocatalytique

Mots clés : photocatalyseurs, dioxyde de titane TiO_2 , photodégradation, colorants organiques

Abstract : TiO_2 - SiO_2 photocatalysts containing from 10 to 50% SiO_2 by mass were synthesized by the mechanical method, and calcined at 500° . SiO_2 synthesized from the siliceous by-products of kaolin. . The photocatalytic efficiency of the catalysts was tested by carrying out the photo-oxidation of the methylene blue textile dye in aqueous solution. XRD analysis shows that SiO_2 is amorphous and TiO_2 has a well-defined crystalline structure which is mostly rutile. After incorporation of the Si particles and calcination at 500°C , the intensity of the rutile phase peaks becomes more intense, which indicates that the Si favors the transformation of the rutile phase into anatase.

The incorporation of Ti into the silica structure is shown by the appearance of characteristic IR transitions of Si–O–Ti vibrations. A kinetics study of methylene blue dye bleaching has been done, and we deduced that the composition 90% TiO_2 - 10% SiO_2 gives a better photocatalytic degradation of the methylene blue under UV lamp which reaches 96% of degradation. The degradation of methylene blue in the solution in the presence of UV radiation is greater compared to that obtained in the absence of UV radiation, indicating that the material retains the photocatalytic activity

Key words: photocatalysts, titanium dioxide TiO_2 , photodegradation, organic dyes