



République Algérienne Démocratique & Populaire.
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.
Université Hassiba BEN BOUALI –CHLEF.
Faculté de Technologie.
Département de Génie des procédés.
Laboratoire Eau – Environnement.
Option : Environnement et Energies Renouvelables

Mémoire de Magister

Thème:

*Synthèse, caractérisation et mise en œuvre
de membranes composites à base d'oxyde
de titane*

Présentée et soutenue publiquement le: 19 septembre 2011

Par: **ZANOUNE Kheira**

Devant le jury:

Mr. ACHOUR Djilali	Professeur, UHB. Chlef	Président
Mr. AYRAL André	Professeur, U. Montpellier 2	Examinateur
Mr. DJENNAD M'hamed	Maître de conférences, U. Mostaganem	Examinateur
Mr. DJAFER Lahcène	Maître assistant A, UHB. Chlef	Examinateur
Mr. OUAGUED Abdallah	Professeur, UHB. Chlef	Encadreur

Promotion: 2011

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire, entre dans le cadre du programme de coopération "TASSILI" entre le laboratoire Eau-Environnement de l'université Hassiba Ben Bouali de Chlef et le laboratoire «Membranes céramiques et hybrides par voie Sol-Gel et Plasma - SGP» de l'Institut Européen des Membranes (IEM), Montpellier 2.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Mr. A. OUAGUED, professeur à l'UHBC pour avoir dirigé ce mémoire. Je lui adresse ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée, ainsi que pour ses précieux conseils et sa disponibilité et son encouragement.

Je remercie vivement Mr. D. ACHOUR, professeur à l'UHBC, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de mon mémoire.

Je remercie sincèrement Mr. A. AYRAL, professeur à l'université de Montpellier II, de m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour ses conseils avisés qui m'ont beaucoup aidé durant mes travaux expérimentaux. Je lui adresse un grand merci pour avoir accepté d'être membre du jury.

Je tiens à remercier monsieur M. DJENNAD, maître de conférences à l'université de Mostaganem pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour sa participation à ce jury.

Mes plus sincères remerciements vont également à monsieur L. DJAFER, maître assistant A à UHBC, pour son aide, ses conseils et ses remarques judicieuses tout au long de mon stage à l'IEM.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Mme. A. JULBE (Directrice de recherche, CNRS), et à tout le personnel du laboratoire de l'IEM.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à tous mes collègues de la promotion et également à toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin, pour leurs encouragements et leurs soutiens sans faille, je serais éternellement reconnaissante à ma famille: ma mère, mes sœurs et mon frère.

Résumé

L'utilisation de membranes photocatalytiques est une voie très attractive, elle peut par exemple permettre de résoudre le problème du colmatage des membranes par des macromolécules organiques adsorbées sur la surface filtrante. Un second exemple concerne la possibilité de photodégrader des petites molécules organiques, dont la rétention est très difficile par filtration membranaire.

Une méthode simple et robuste a été mise au point pour la synthèse de membranes en dioxyde de titane à partir d'un sol commercial de TiO₂ anatase, déposé sur différents types de supports poreux céramiques ou métalliques, sous forme de disques ou de tubes. Des couches minces reproductibles, sans défaut, d'épaisseur de 3-5µm ont été préparées.

L'évaluation des propriétés photocatalytiques des membranes à base d'anatase et des poudres équivalentes synthétisées, a été réalisée par des mesures de photodégradation sous irradiation UV du bleu de méthylène (colorant organique de référence) et du phénol comme polluant organique typique dans l'eau. Après des tests préliminaires sur poudres équivalentes, des mesures ont été réalisées sur les membranes positionnées dans une cellule de diffusion. Ceci a permis d'estimer la quantité de polluant dégradable par unité de temps et par unité d'aire membranaire.

Mot clé : membrane photocatalytique, photocatalyse, sol gel, dioxyde de titane.

Abstract

The use of photocatalytic membranes is a very attractive way, it can for example solve problems like membrane fouling by adsorbed organic macromolecules. A second example concerns the possibility of photodegradation of small organic molecules which can not be efficiently stopped by a membrane.

A simple and robust synthesis route to a photocatalytically active titania membrane is here developed from a commercial titania hydrosol deposited on different types of porous ceramic or metallic supports, from a discs or tubes. Reproducible defect-free layers with a thickness to 3-5 μ m are prepared.

The photocatalytic efficiency is tested by photo-oxidation under UV irradiation of a reference organic dye (methylene blue) for comparison with reference titania photocatalysts, and also with phenol as typical organic pollutant in water. After preliminary tests on powder equivalent measurements were performed on membranes placed in a diffusion cell, the measured values of quantity of destroyed organic molecules per units of time and of membrane area.

Keywords: photocatalytic membrane, photocatalysis, titania oxide, sol-gel.

ملخص

إن استخدام غشاء فوتوكاتاليتيك هو وسيلة جذابة للغاية يمكنه على سبيل المثال حل مشكلة انسداد الأغشية بسبب تراكم الجزيئات العضوية على سطح الغشاء. و كمثل ثاني يمكنه القيام بالانحلال الضوئي للقضاء على الجزيئات الصغيرة التي لا يتمكن الغشاء من توقيفها.

توجد طريقة سهلة و مكيّنة تم تطويرها من أجل تركيب أغشية ثاني أكسيد التيتانيوم انطلاقاً من محلول تجاري لثاني أكسيد التيتانيوم. تمكننا هذه الطريقة من وضع هذه الأغشية على أنواع مختلفة من الحوامل المسامية من السيراميك أو المعادن على شكل أقراص أو أنابيب. الأغشية التي تحصلنا عليها خالية من العيوب و ذات سمك يتراوح بين 3- 5 ميكرومتر.

لقد جرى تقييم التحفيز الضوئي للأغشية و المساحيق المكافئة لها عن طريق قياس نسبة الانحلال الضوئي لأزرق الميثيلين (صبغ عضوي يستعمل كمرجع) وكذلك للفينول الذي يعتبر كمثل ملوث مائي. بعد الفحوص الأولية للمساحيق المعادلة أجرينا قياسات على أغشية ثاني أكسيد التيتانيوم موضوعة داخل خلية الانتشار. و هذه الأخيرة تسمح لنا بقياس كمية الملوثات المنحلة في وحدة الزمن ولكل وحدة مساحة سطح الغشاء.

مفتاح الكلمات: غشاء فوتوكاتاليتيك, التحفيز الضوئي , محلول – هلام , ثاني أكسيد التيتانيوم.

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Partie A : Etude bibliographique

Chapitre I : La photocatalyse hétérogène

Introduction	3
I.1. Le dioxyde de titane	3
I.1.1. Les matériaux semi-conducteurs.....	3
I.1.2. Caractéristiques du dioxyde de titane.....	4
I.1.3. Formes cristallines de TiO ₂	4
I.1.3.1. Le rutile.....	4
I.1.3.2. L'anatase.....	4
I.1.4. Les avantages de l'application de TiO ₂ comme catalyseur.....	7
I.2. La photocatalyse hétérogène	8
I.2.1. Principe de la photocatalyse hétérogène	8
I.2.2. Mode d'action photocatalytique du TiO ₂	9
I.3. L'activité photocatalytique	11
I.3.1. Influence de la taille des cristallites.....	11
I.3.2. Effet de la phase allotropique de TiO ₂ sur l'activité photocatalytique.....	11
I.3.3. L'effet de l'utilisation du TiO ₂ en suspension ou supporté sur l'activité photocatalytique.....	12
I.3.4. Choix de la voie de synthèse des couches minces de TiO ₂ et l'effet du traitement thermique sur l'activité photocatalytique.....	13
I.4. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse	14
I.5. Conclusion	14
Références bibliographiques	15

Chapitre II: Procédé Sol Gel

Introduction	18
II.1. La chimie du procédé Sol-Gel	18
II.2. Principes physico-chimiques	20
II.2.1. Les précurseurs.....	20
II.2.2. Le sol	20
II.2.3. Le gel	20
II.2.4. Mécanismes réactionnels	21
II.2.4.1. L'hydrolyse.....	21
II.2.4.2. La condensation.....	22
II.2.5. La transition sol-gel	22
II.3. Réalisation des films	23
II.3.1. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces	24
II.3.1.1. Dip-Coating ou trempage-tirage.....	24
II.3.1.2. Spin-Coating ou Centrifugation	25
II.3.1.3. Autres méthodes	27
II.4. Densification des couches minces	28
II.4.1. Le séchage des couches minces.....	28
II.4.2. Le recuit des couches minces	29
II.5. Conclusion	30
Références bibliographiques	31

Chapitre III : Membranes photocatalytiques

Introduction	33
III.1. Généralités sur les membranes	33
III.1.1. Classification des membranes	34
III.1.1.1. D'après la nature chimique	34
III.1.1.2. Selon la géométrie	35
III.1.1.3. Selon la porosité.....	36
III.1.2. Classification des techniques membranaires	37
III.1.3. Membranes céramiques poreuses	38
III.1.4. Les Réacteurs Catalytiques Membranaires	39
III.1.5. Différents modes d'utilisation des membranes céramiques	40

III.1.5.1. Mode extracteur.....	41
III.1.5.2. Mode distributeur	41
III.1.5.3. Mode contacteur.....	42
III.1.6. Positionnement du catalyseur par rapport à la membrane	42
III.2. Les réacteurs photocatalytiques	43
III.2.1. Filtration pour le recyclage de la suspension de catalyseur.....	43
III.2.2. Filtration pour le recyclage des produits de réactions et du catalyseur.....	44
III.2.3. Photocatalyseur immobilisé et recyclage des réactifs.....	44
III.2.4. Couplage direct de la photocatalyse et de la séparation.....	45
III.2.4.1. Optimisation de la configuration et de la géométrie des dispositifs de couplage direct	46
III.2.4.2. Application du couplage direct séparation/dégradation photocatalytique pour le traitement d'un effluent aqueux.....	47
III.3. Conclusion	47
Références bibliographiques	48

Partie B: Etude expérimentale

Chapitre IV: Synthèse et caractérisations de membranes à base d'anatase

Introduction	51
IV.1. Préparation de la solution de dépôt.....	51
IV.1.1. Composition du sol commercial	51
IV.1.2. Elaboration de la solution de dépôt.....	52
IV.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD).....	53
IV.2. Dépôt de membranes planes	56
IV.2.1. Dépôts sur disque d'alumine.....	56
IV.2.1.1. Protocole expérimentale.....	56
IV.2.1.2. Caractérisation des couches minces par MEB.....	58
IV.2.2. Dépôts sur disque en acier.....	60
IV.2.2.1. Caractérisations du support utilisé.....	60
IV.2.2.2. Élaboration de la solution de dépôt	61
IV.2.2.3. Dépôt de la couche intermédiaire	62

IV.2.2.4. Caractérisation des couches intermédiaires par MEB.....	64
IV.2.2.5. Dépôt de la couche active	67
IV.3. Dépôt de membranes sur support tubulaire.....	68
IV.3.1. Protocole expérimental	68
IV.3.2. Analyse morphologique	70
IV.4. Conclusion	71
Références bibliographiques.....	71

Chapitre V: Propriétés photocatalytiques

Introduction	72
V.1. Choix de molécules modèles	72
V.1.1. Le bleu de méthylène	72
V.1.2. Le phénol	73
V.2. Elaboration des poudres	73
V.2.1. Mode opératoire	73
V.2.2. Caractérisation des poudres par diffraction des rayons X (DRX)	75
V.3. L'effet du traitement thermique sur l'activité photocatalytique des poudres	78
V.3.1. Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène.....	79
V.3.1.1. Protocole expérimental.....	79
V.3.1.2. Résultats des expériences de dégradation photocatalytique de bleu de méthylène	80
V.3.2. Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène.....	82
V.3.3. Dégradation photocatalytique du phénol.....	84
V.3.3.1. Protocole expérimental.....	84
V.3.3.2. Résultats des expériences de dégradation photocatalytique de phénol.....	85
V.3.4. Cinétique de dégradation photocatalytique du phénol.....	86
V.3.5. Caractérisation par adsorption/désorption d'azote des poudres.....	86
V.4. Tests préliminaires sur l'activité photocatalytique des membranes.....	89
V.4.1. Protocole expérimental.....	89
V.4.2. Essais de diffusion du bleu de méthylène sur membrane traitée à 450°C.....	91
V.4.2.1. Détermination de la quantité moyenne du bleu de méthylène dégradée.....	91
V.4.3. Essais de diffusion du bleu de méthylène sur membrane traitée à 550°C.....	93
V.4.4. Tests de diffusion du phénol à travers la membrane traitée à 650°C.....	94

V.4.5. Tests de diffusion du bleu de méthylène sur la membrane utilisé pour la diffusion du phénol	94
V.5. Conclusion	96
Références bibliographiques	97
Conclusion générale	98

Liste des figures

Chapitre I: La photocatalyse hétérogène

Figure I.1: Maille quadratique du TiO ₂ rutile	5
Figure I.2: Maille quadratique du TiO ₂ anatase.....	6
Figure I.3: Description schématique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO ₂	9
Figure I.4: Formation de radicaux hydroxyles et superoxydes à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxydes.....	10
Figure I.5: Evolution de la porosité et de la taille des grains en fonction de la température de recuit.....	13

Chapitre II: Procédé Sol Gel

Figure II.1: Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol gel.....	19
Figure II.2: Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel.....	23
Figure II.3: Dépôt de couches minces par dip-coating.....	25
Figure II.4: Dépôt de couches minces par Spin-Coating	26
Figure II.5: Dépôt de couches minces par enduction laminaire.....	27
Figure II.6: Dépôt de couches minces par spray-coating.....	27
Figure II.7: Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage.....	28
Figure II.8: Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces.....	29

Chapitre III: Membranes photocatalytiques

Figure III.1: Représentation schématique de la séparation par membrane.....	34
Figure III.2: Rétention d'espèces par les différents procédés baromembranaire.....	38
Figure III.3: Représentation schématique de la structure asymétrique d'une membrane céramique conventionnelle.....	39
Figure III.4: Fonction « extracteur » de la membrane dans un RCM.....	41
Figure III.5: Fonction « distributeur » de la membrane dans un RCM.....	41
Figure III.6: Fonction « contacteur » de la membrane dans un RCM.....	42
Figure III.7: Les différentes combinaisons membrane/catalyseur.....	42
Figure III.8: Représentation schématique d'un photoréacteur couplé avec des membranes d'UF.....	43

Figure III.9: Procédé photocatalytique avec recyclage membranaire du photocatalyseur et de réactifs.....	44
Figure III.10: Représentation du réacteur photocatalytique avec le photocatalyseur immobilisé.....	45
Figure III.11: Schéma du montage utilisant le couplage séparation/dégradation sur une membrane plane polymérique contenant des particules de TiO ₂	45
Figure III.12: Schéma du concept de réaction photocatalytique dans un système de filtration.....	46
Figure III.13: Configurations envisageables pour le couplage direct séparation–photodégradation.....	46
Figure III.14: Principe de l’application du couplage directe séparation/dégradation photocatalytique pour le traitement d’un effluent aqueux avec une membrane d’ultrafiltration à support photoactif.....	47
 Chapitre IV: Synthèse et caractérisations de membranes à base d’anatase	
Figure IV.1: Schéma du mode opératoire d’élaboration de solution de dépôt (sol B).....	53
Figure IV.2: Courbes d'ATG/ATD de poudre issue du sol	54
Figure IV.3: Cycles thermiques correspondant aux traitements des poudres à 450°C.....	55
Figure IV.4: Schéma de principe du dépôt de membrane par dip coating.....	57
Figure IV.5: Photographie du dispositif expérimental de dépôt par dip-coating.....	57
Figure IV.6: Photographie de la membrane à base du sol B traitée thermiquement à 450°C.	58
Figure IV.7: Vues au microscope électronique à balayage des membranes traitées à 450°C.	59
Figure IV.8: Cycles thermiques correspondant aux traitements du support en acier.....	61
Figure IV.9: photographie du dispositif expérimental de dépôt par spin-coating.....	62
Figure IV.10: Cycles thermiques correspondant aux traitements du support en acier (Poral 3) plus la couche intermédiaire à 450°C.....	63
Figure IV.11: Vues au microscope électronique à balayage de surfaces de couches intermédiaires: une dilution de 25%.....	65
Figure IV.12: Vues au microscope électronique à balayage de surfaces de couches intermédiaires: une dilution de 50%.....	66
Figure IV.13: Schéma de principe du dépôt de la couche active par engobage d'un tube cylindrique.....	69
Figure IV.14: Photographie du dispositif expérimental de dépôt par engobage à l’intérieur d'un support tubulaire.....	69

Figure IV.15: Vues au microscope électronique à balayage de membrane tubulaire traitée à 450°C.....	70
---	----

Chapitre V: Propriétés photocatalytiques

Figure V.1: La structure chimique du bleu de méthylène.....	72
Figure V.2: La structure chimique du phénol.....	73
Figure V.3: Schéma du mode opératoire d'élaboration de poudre B.....	74
Figure V.4: Evolution du diffractogramme de rayons X en fonction de la température de traitement thermique des poudres.....	78
Figure V.5: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	79
Figure V.6: Dégradation du bleu de méthylène par la poudre B.....	80
Figure V.7: Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en fonction de la température de traitement thermique des poudres pendant 15minutes.....	81
Figure V.8: Décoloration de bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation pour B-450.....	82
Figure V.9: Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène.....	83
Figure V.10: Courbe d'étalonnage du phénol.....	85
Figure V.11: Dégradation photocatalytique du phénol en fonction de température du traitement thermique de poudres.....	85
Figure V.12: Cinétique de dégradation photocatalytique du phénol.....	86
Figure V.13: Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour des poudres B traitées à différentes températures.....	88
Figure V.14: Dispositif expérimental pour des expériences de couplage direct.....	90
Figure V.15: Photodégradation de bleu de méthylène avec insolation UV en alternance par la membrane traitée thermiquement à 450°C.....	91
Figure V.16: La méthode utilisée pour calculer la quantité de soluté organique dégradée par unité de temps et de surface de la membrane.....	92
Figure V.17: Photodégradation de bleu de méthylène avec insolation UV en alternance par la membrane traitée thermiquement à 550°C.....	93
Figure V.18: Photodégradation de phénol avec insolation UV en alternance par la membrane traitée thermiquement à 650°C.....	94
Figure V.19: Photodégradation du bleu de méthylène avec insolation UV en alternance par la membrane traitée thermiquement à 650°C.....	95

Liste des tableaux

Chapitre I: La photocatalyse hétérogène

Tableau I.1: Caractéristiques des différentes structures de TiO ₂	6
Tableau I.2: Caractéristiques des phases anatase – rutile.....	7

Chapitre III : Membranes photocatalytiques

Tableau III.1: Tableaux récapitulatifs de différents modules membranaires utilisés à l'échelle industrielle.....	35
Tableau III.2: Classification IUPAC des pores suivant leur taille.....	36
Tableau III.3: Classification des principales techniques à membranes.....	37

Chapitre IV: Synthèse et caractérisations de membranes à base d'anatase

Tableau IV.1: Les caractéristiques du sol commercial basique de TiO ₂ (S5-300B)	52
Tableau IV.2: Principales caractéristiques relatives à la porosité du Poral 3.....	60
Tableau IV.3: Les essais du traitement thermique sur le support en acier.....	67

Chapitre V: Propriétés photocatalytiques

Tableau V.1: Caractéristiques du bleu de méthylène.....	72
Tableau V.2: Programme de traitement thermique des poudres.....	74
Tableau V.3: Décoloration de bleu de méthylène par poudres B en fonction du temps d'irradiation.....	83
Tableau V.4: Les données issues des analyses d'adsorption/désorption d'azote de poudres synthétisées.....	89

Introduction générale

Aujourd'hui, plus que jamais, nous pouvons être sûr que l'activité humaine et le mode de vie moderne sont responsables de l'aggravation de la pollution environnementale.

La recherche dans le domaine de la photocatalyse a pris un essor considérable, avec le souci grandissant de la protection de notre environnement, plus particulièrement pour la gestion de l'eau et de l'air. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage, de permettre la minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement. La photocatalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution.

De nombreuses études fondamentales ou appliquées sont consacrées à l'utilisation d'oxydes semi-conducteurs photoactifs pour la dégradation photocatalytique par oxydation ou réduction de composés chimiques. C'est en particulier le cas avec la photooxydation de composés organiques présents dans l'air ou contenus dans des solutions aqueuses. L'oxyde de titane, TiO_2 , s'avère, à ce jour, l'oxyde le plus performant pour les applications photocatalytiques.

D'un autre côté les technologies membranaires prennent une place croissante dans les procédés de traitement de l'eau, tant pour la production d'eau potable que pour le retraitement d'eaux usées, et sont même depuis peu identifiées comme « Technologies Clés 2010 ».

Le couplage de deux opérations telles que la séparation membranaire et l'oxydation photocatalytique dans un procédé donné de purification ou de décontamination d'effluents aqueux est intrinsèquement intéressant d'un point de vue technico-économique. L'utilisation de membranes photocatalytiques est une voie très attractive; elle peut par exemple permettre de résoudre le problème du colmatage des membranes par des macromolécules organiques adsorbées sur la surface filtrante. Un second exemple concerne la possibilité de photodégrader de petites molécules organiques telle que le phénol, dont la rétention est très difficile par filtration membranaire.

Dans ce contexte, les matériaux céramiques ont un rôle clef à jouer dans ces nouvelles technologies en raison de leurs propriétés intrinsèques spécifiques (bonne tenue chimique, haute résistance mécanique...) et de tous les développements réalisés à ce jour en terme de contrôle de leur microstructure (taille des grains, texture poreuse...) et de leur élaboration. Leur utilisation intervient dans des opérations unitaires de filtration et de séparation membranaire, de catalyse hétérogène, d'adsorption ou dans des opérations couplées basées sur la multifonctionnalité des matériaux ou des systèmes mis en jeu.

Introduction générale.....

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse par procédé sol-gel de couches minces et de membranes mésoporeuses à base de TiO_2 anatase. Le procédé sol-gel sera utilisé pour la synthèse de matériaux à base de dioxyde de titane sous forme de poudres et de films minces (membranes). Il est bien connu que ce procédé d'élaboration offre de nombreux avantages comme la facilité de mise en œuvre et un faible coût. La synthèse de poudres par voie sol-gel présente un intérêt en tant qu'étude préliminaire avant de réaliser les films. Les poudres sont en effet plus aisées à synthétiser que les films (leur obtention nécessite moins de précautions de manipulation et demande moins de temps de réalisation).

L'objectif final dans lequel s'inscrit ce travail est le développement de membranes ayant une activité photocatalytique permettant le couplage séparation et réaction photocatalytique.

Ce manuscrit est composé de deux parties :

Une partie A comprend trois chapitres bibliographiques centrés sur les trois axes clés caractérisant notre étude: la photocatalyse, le procédé sol-gel et les membranes photocatalytiques.

Le premier chapitre donne des notions générales sur la photocatalyse, son principe et les différentes propriétés de dioxyde de titane. Ensuite, nous présentons dans le deuxième chapitre, le procédé sol gel et les étapes de formation des couches minces. Ce chapitre s'avère nécessaire, pour préciser les possibilités et les limites de cette technique expérimentale. Dans le dernier chapitre nous nous sommes intéressés aux membranes céramiques poreuses multifonctionnelles utilisées dans des procédés couplés (séparation / photocatalyse).

La partie B est relative à l'étude expérimentale. Elle porte sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux développés dans ce mémoire. Nous présentons tout d'abord, les protocoles d'élaboration de la solution, des couches minces et des membranes à base d'anatase issues d'un sol commercial de TiO_2 . Par la suite, l'effet de traitement thermique sur l'activité photocatalytique des poudres et les propriétés photocatalytiques des membranes sont étudiées.

Enfin, pour clore ce travail, une conclusion générale apporte un récapitulatif global sur l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail.



Partie A

Etude bibliographique



Chapitre I

La photocatalyse hétérogène

Introduction

La pollution de l'environnement est un problème qui se pose à l'échelle mondiale, en effet, celle-ci est la conséquence de l'augmentation des rejets industriels dans la nature. La photocatalyse hétérogène est une technique d'oxydation avancée (TOA) très efficace qui permet la production de radicaux hydroxyles OH. Ces radicaux ont un pouvoir oxydant très important. Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques.

La photocatalyse, découverte en 1972 par Fujishima et al. [1] et l'équipe de Teschner [2], repose sur la dégradation photocatalysée des molécules à la surface d'un semi-conducteur, souvent le TiO₂. Le procédé de dégradation photocatalytique a reçu beaucoup d'attention ces dernières années dans le cadre de la purification de l'eau et de l'air.

Les recherches sur les propriétés du dioxyde de titane et d'autres oxydes minéraux datent pour certaines de plus de 20 ans. Certaines applications commencent à voir le jour, car elles sont liées à la protection de l'environnement et à l'amélioration de la qualité de vie.

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes caractéristiques de dioxyde de titane et les principes de base de la photocatalyse hétérogène. Principaux paramètres physico-chimiques influençant l'efficacité photocatalytique du dioxyde de titane lors de la dégradation des polluants en milieux aqueux sont détaillés. Pour clore ce chapitre, nous décrivons les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.

I.1. Le dioxyde de titane

I.1.1. Les matériaux semi-conducteurs

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence égale à $h\nu_0$, l'excitation de ce dernier par un photon $h\nu$ comporte les points suivants [3-6]:

-1- $h\nu > h\nu_0$

Quand un photon ayant une énergie supérieure à $h\nu_0$ est absorbé par un photocatalyseur, certains de ses électrons de valence peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. Il y a formation d'une paire électron/trou, l'énergie restante ($h\nu - h\nu_0$) est perdue comme chaleur, la déperdition de cette énergie peut être réduite en choisissant la lampe UV de longueur d'onde principale appropriée.

-2- $h\nu < h\nu_0$

Un photon ayant une énergie inférieure à $h\nu_0$ ne peut pas exciter une paire d'électron trou, et il est perdu comme chaleur. Ce type de photons peut être diminué en améliorant la technologie de fabrication des lampes UV.

-3- Énergie réfléchi

Quand la lumière UV illumine la surface des catalyseurs, une certaine lumière est réfléchi par les catalyseurs. Une part de la lumière non réfléchi est absorbée par la surface des catalyseurs, et l'autre partie est absorbée par la surface d'autres objets. Nous pouvons diminuer ces déperditions d'énergie en diminuant la réflectivité des catalyseurs.

-4- Energie de lumière transmise

Une partie de la lumière qui illumine la surface des catalyseurs traverse les catalyseurs et est absorbée par des appuis. Ces déperditions d'énergie peuvent être évitées en augmentant l'épaisseur des films de catalyseur.

-5- Energie de recombinaison de l'électron trou

Dans le cas des métaux, la durée de vie des électrons et des trous excités est extrêmement courte. Lors de l'excitation des paires électron/trou par des photons recombinants, ces photons ne sont pas utilisés efficacement mais sont libérés comme chaleur.

Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés photocatalytiques.

I.1.2. Caractéristiques du dioxyde de titane

Parmi les divers photocatalyseurs, l'oxyde de titane TiO_2 est à l'heure actuelle le semi conducteur le plus efficace et le plus étudié, du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa non toxicité et de sa stabilité, il est utilisé dans la fabrication de peintures (55-60%), de plastiques (15-20%) et de papier (15%). Il est aussi employé dans la pigmentation d'encres d'imprimerie, de caoutchouc, de textiles, de fibres synthétiques, de céramiques, de ciments blancs et de cosmétiques [4,6].

Il peut être utilisé soit sous forme de poudre dans l'eau (destruction de polluants, pesticides, colorants) avec séparation et recyclage en fin de traitement, soit déposée sur support (fibres de verre, tissus, plaques).

Les propriétés et les applications exceptionnelles de TiO_2 dépendent de son état cristallin, de sa dimension et de sa morphologie [7].

I.1.3. Formes cristallines de TiO₂

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallines. Les plus connues sont le rutile, l'anatase et la brookite. Ces deux dernières sont des phases métastables conduisant lors d'un traitement thermique à des températures supérieures à 500°C (valeur seuil variable selon la taille des particules) au rutile [8,9], phase thermodynamiquement stable.

I.1.3.1. Le rutile

La structure TiO₂ rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure I.1), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti⁴⁺. Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont $a = 0,45937\text{nm}$ et $c = 0,29581\text{nm}$. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions.

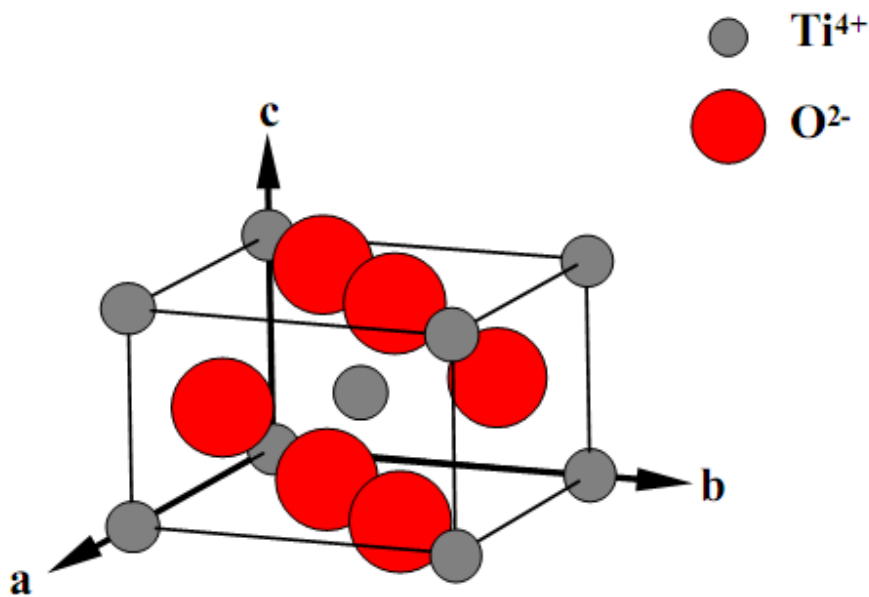


Figure I-1: Maille quadratique du TiO₂ rutile.

I.1.3.2. L'anatase

La maille de l'anatase est quadratique et contient quatre unités fondamentales TiO₂. Ses constantes de réseau sont $a = 0,378\text{nm}$ et $c = 0,951\text{nm}$ (figure I.2). En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C.

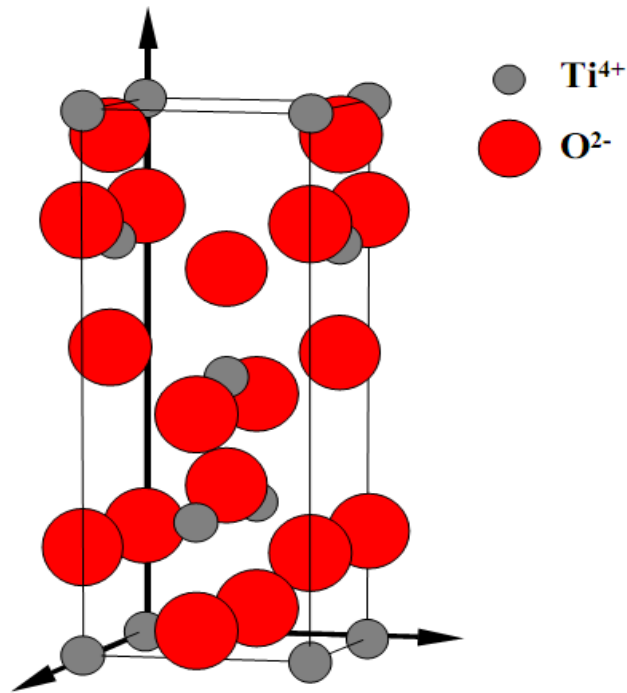


Figure I.2: Maille quadratique du TiO₂ anatase.

Tableau I.1: Caractéristiques des différentes structures de TiO₂ [10].

Nom	Dioxyde de Titane		
Formule chimique	TiO ₂		
La masse molaire (g.mol ⁻¹)	79,9		
Apparence	Solide blanc		
Phase cristalline	Anatase	Rutile	Brookit
Taille moyenne du cristal	0,14 à 0,17 µm	0,17 à 0,24 µm	/
La masse volumique (g.cm ⁻³)	3,84	4,26	4,17
La liaison Ti-O (Å)	1,917	1,959	1,9
La liaison Ti-Ti (Å)	/	2,96	/
Système cristalline	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Les paramètres de maille (Å)	a = b= 3,784 c = 9,514	a = b=4,549 c = 2,959	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145

Tableau I.2 : Caractéristiques des phases anatase – rutile

Anatase	Rutile
Elaboré à basse température	Elaboré à haute température
Nano-structuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Porteur de charges plus mobiles	Porteur de charges moins mobiles (davantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2\text{eV}$	$E_g = 3,0\text{ eV}$
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [11]. L'anatase a un gap de $3,23\text{eV}$ (384nm) et le rutile de $3,02\text{eV}$ (411nm), correspondant à la lumière ultraviolette [12]. Il a été montré que l'anatase était la forme la plus active [13, 14] sur le plan photocatalytique. La forme utilisée dans les différents usages industriels est presque toujours la forme rutile. Ohmori et al [15], ont montré que les performances photocatalytiques du rutile dépendaient fortement du procédé de préparation et de la nature du composé à traiter.

I.1.4. Les avantages de l'application de TiO_2 comme catalyseur [16]

- ◆ TiO_2 est biologiquement et chimiquement assez inerte
- ◆ TiO_2 est peu coûteux et réutilisable
- ◆ Il n'induit pas de résistance au transfert de masse
- ◆ Il peut être utilisé aux conditions ordinaires (atmosphériques, l'oxygène étant employé comme oxydant)
- ◆ TiO_2 peut mener à la minéralisation du carbone organique en CO_2
- ◆ TiO_2 a une stabilité chimique relativement élevée en grande partie disponible, non toxique
- ◆ Il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants d'intérieur à température ambiante.

I.2. La photocatalyse hétérogène

La définition du terme « photocatalyse » a souvent été sujette à débats [17]. Il a été démontré que le concept d'une réaction photocatalysée est erroné, puisque ceci implique que pendant la réaction, l'irradiation lumineuse agit en tant que photocatalyseur alors qu'elle est consommée pendant le processus chimique. Bien qu'il n'y ait aucun accord, le terme « photocatalyse » est la nomination universellement utilisée: la définition n'étant pas qu'une réaction est catalysée par la lumière, mais plutôt que « la photoréaction est accélérée par la présence d'un photocatalyseur ».

En général, la photocatalyse est définie comme étant une photoréaction sensibilisée reposant sur l'absorption d'une radiation lumineuse par le catalyseur, généralement un semi-conducteur.

I.2.1. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études. Le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur;
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur;
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée;
4. Désorption des produits;
5. Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape (3). Quand un catalyseur semi-conducteur (SC) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création, dans la masse du solide, de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence [18].

Le processus complet de séparation de porteurs de charge et d'oxydoréduction à la surface du photocatalyseur est résumé sur la figure I.3. Les radicaux OH^\bullet sont des espèces oxydantes très puissantes susceptibles de conduire à la minéralisation complète en CO_2 et H_2O de polluants organiques.

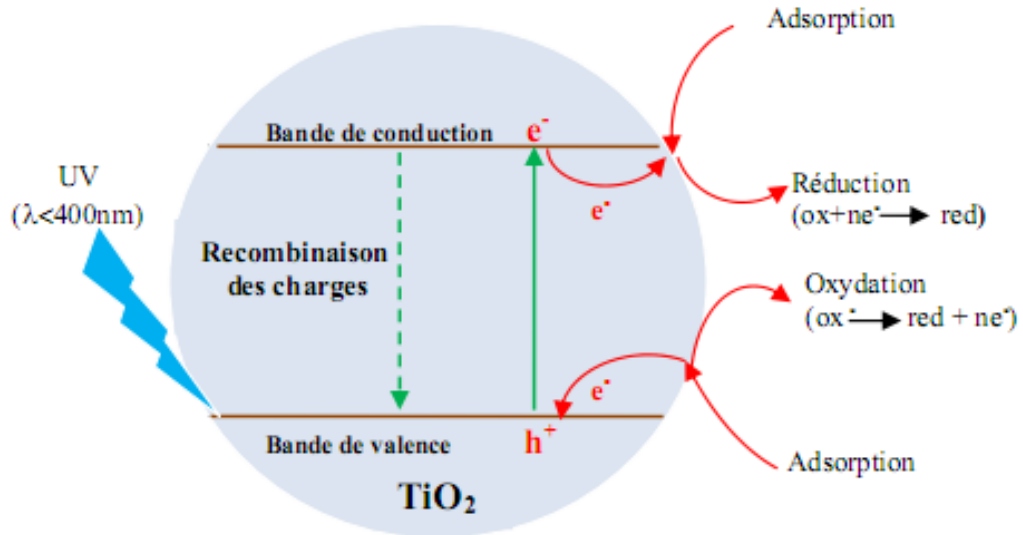


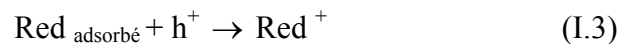
Figure I.3: Description schématique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2 [18].

I.3.2. Mode d'action photocatalytique du TiO_2

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 387 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) [19]:

Un électron passe alors de la bande de valence (B.V.) à la bande de conduction (B.C.), en créant ainsi un site d'oxydation: un trou h^+ et un site de réduction: un électron e^- .

Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées en surface du grain de TiO_2 . Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes:



Les molécules qui s'adsorbent à la surface de TiO_2 peuvent être des polluants organiques ou minéraux, mais aussi des molécules d'eau, des ions hydroxyles, ou de l'oxygène dissout par exemple. Les paires électron-trou peuvent initier des réactions d'oxydoréduction menant à la formation d'espèces radicalaires très réactives (OH^\bullet) capables d'oxyder les polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité [1,18], [20-25]. Les mécanismes d'élimination des polluants sont donc multiples:

- Oxydation directe par les trous
- Réduction par les e^- libres de la bande de conduction

Oxydation par les espèces radicalaires formées à la surface du catalyseur par les mécanismes illustrés de la figure (I.4).

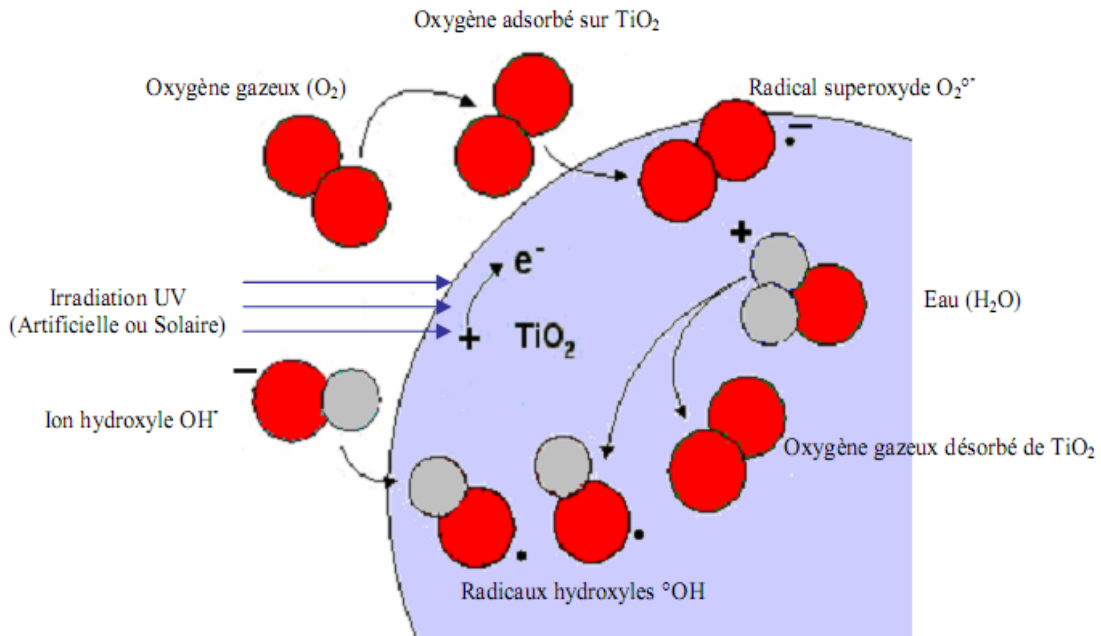
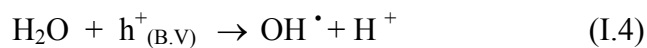
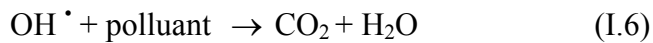


Figure I.4: Formation de radicaux hydroxyles et superoxydes à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxydes

Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO_2 , suivant les réactions (I.4) et (I.5):



Les radicaux hydroxyles formés participent à la dégradation des polluants:



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde [26]):



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [27]. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [28].

La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons (équation I.1) dépend de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. La vitesse de diffusion des charges vers la surface des cristallites est déterminante pour la formation des radicaux OH[•] et donc pour la vitesse de dégradation du polluant. La vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux: la composition allotropique [29], la cristallinité [30], la taille des cristallites [31]. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule.

I.3. L'activité photocatalytique

I.3.1. Influence de la taille des cristallites

La transition de phase peut être affectée par plusieurs facteurs comme la présence d'impuretés, la taille des grains, la présence de gaz réactifs ou la méthode de synthèse [32-34]. Le contrôle de la transition séquentielle entre les phases allotropiques est encore un sujet d'étude. Il est établi que la transition de phase commence aux joints de grains. La taille des grains de chaque côté de l'interface joue donc un rôle important. Kim *et al.* [35] ont étudié l'influence de la taille des cristallites sur la température de la transition anatase -rutil: plus la taille est faible, plus la température de transformation est basse.

Gribb *et al.* [36] ont aussi montré que la vitesse de transformation anatase-rutil est d'autant plus grande que la taille des cristaux est faible.

I.3.2. Effet de la phase allotropique de TiO₂ sur l'activité photocatalytique

La différence de largeur de bande interdite de l'anatase (3,2 eV) et du rutil (3,0 eV) permet de comprendre pourquoi H⁺ est réductible sur l'anatase. Du point de vue thermodynamique, l'anatase et le rutil sont aptes à initier des réactions d'oxydation photocatalytique car la position de la bande de valence est similaire [37-38]. Cependant, dans plusieurs travaux scientifiques [29, 39], l'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse.

Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO₂ sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, la teneur en OH de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV (affectée par la taille des particules et la texture) sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques.

Des travaux sur la photoconductivité comparée entre l'anatase et le rutile ont montré que la durée de vie des porteurs de charge, électrons et trous positifs, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile [29,40]. La vitesse de recombinaison des porteurs de charge est significativement plus grande pour le rutile. Cette recombinaison ralentit la photodégradation des polluants car elle limite la formation des espèces oxydantes nécessaires à la minéralisation des matières organiques adsorbées sur la surface des grains.

1.3.3. L'effet de l'utilisation du TiO₂ en suspension ou supporté sur l'activité photocatalytique

La photocatalyse peut s'appliquer en solution ou en phase gazeuse en utilisant le catalyseur sous forme des particules en suspension ou supporté.

La taille des particules influence deux caractéristiques importantes du photocatalyseur: sa surface spécifique et sa dispersion en solution. La diminution de la taille des particules augmente la surface de contact et améliore la dispersion de la poudre en solution favorisant ainsi les interactions photons/catalyseur/polluant [40-42]. Cependant, l'emploi de poudres dispersées en solution présente un inconvénient majeur: une fois la solution dépolluée, le catalyseur doit être éliminé par filtration. Cette opération augmente la durée globale du traitement et le coût de l'installation.

Pour éviter la filtration, la recherche s'est orientée vers des systèmes à catalyseur supporté sous forme de films minces. L'immobilisation du photocatalyseur sur un support inerte présente de nombreux avantages. Différents réacteurs à photocatalyseur supporté peuvent être envisagés.

Toutefois, l'immobilisation d'un catalyseur sur un support génère des problèmes spécifiques. Pendant l'étape du chauffage pour fixer la couche mince, une partie de la structure poreuse disparaît sous l'effet du frittage. De plus, seulement une partie du catalyseur est en contact avec le polluant. Dans le cas des suspensions de TiO₂, les particules ne sont pas illuminées de manière continue mais pendant de courts instants à cause de l'agitation, tandis que le catalyseur fixé sur un support est irradié en permanence sur toute sa surface jusqu'à une profondeur effective [43]

La poudre de TiO₂ commerciale P25 (degussa) est généralement utilisée comme standard de comparaison en suspension comme par exemple dans la dégradation photocatalytique d'herbicides dans l'eau [44], acétonitrile [45], ou d'acide humique en solution saline [46]. Mais, à notre connaissance, il n'existe pas de données sur de la poudre P25 supportée.

I.3.4. Choix de la voie de synthèse des couches minces de TiO₂ et l'effet du traitement thermique sur l'activité photocatalytique

Les propriétés de TiO₂, sous forme de couches minces, dépendent fortement de la phase et de sa microstructure. Celles-ci sont modulées par les techniques et les conditions de préparation, ainsi que par les traitements thermiques ultérieurs [47].

Seung Hun Ho et *al.* [48] ont étudié l'activité photocatalytique et les propriétés optiques des couches minces de TiO₂ préparées par deux méthodes différentes: la méthode sol-gel et par électron beam évaporation (EBE). Ils ont constaté que les films obtenus par électron beam évaporation possèdent de bonnes propriétés optiques, en revanche les couches minces obtenues par voie sol-gel possèdent d'excellentes propriétés photocatalytiques.

Nishide et *al.* [49] ont utilisé l'acide nitrique HNO₃ comme catalyseur pour préparer des films de TiO₂ par la voie sol-gel, ils ont constaté la transformation de la phase anatase en rutile avec l'élévation de la température de recuit. Cette étude indique que les propriétés des couches minces de TiO₂ dépendent des conditions de recuit.

La diminution de la porosité avec la température de recuit, a été confirmée par les travaux de Negishi et Takeuchi [50]. En utilisant le polyéthylène glycol comme catalyseur, ils ont préparé des couches minces de TiO₂ par voie sol-gel. Le suivi de la cristallinité ainsi que de la morphologie des phases ont été observées par microscopie électronique à balayage (figure I.5).

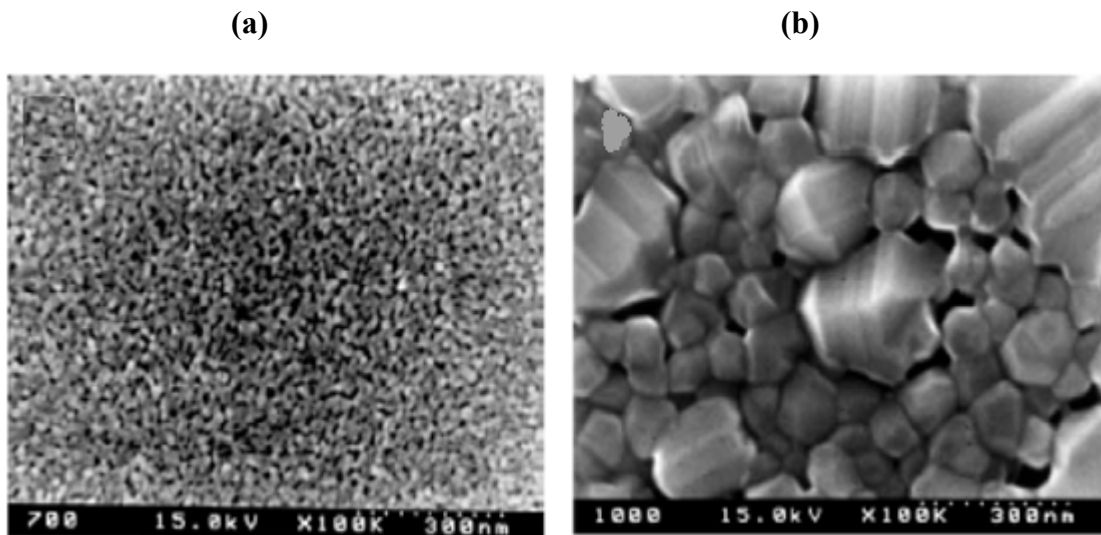


Figure I.5: Evolution de la porosité et de la taille des grains en fonction de la température de recuit : (a): 700°C et (b): 1000 °C [50].

La température du traitement thermique contrôle également la taille des pores ainsi que la taille des cristaux de TiO_2 . WU et *al.* [51] ont montré que la taille des pores de TiO_2 diminue avec l'augmentation de la température de recuit. Ils attribuent ce phénomène à la transition de phase de l'anatase vers le rutile.

1.4. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse

1.4.1. Les avantages de la photocatalyse

- ◆ Installation simple, dégradation efficace des organiques
- ◆ La minéralisation complète
- ◆ Processus pouvant être exécuté à la basse température
- ◆ Pas d'additif chimique
- ◆ Pas de résidus polluants
- ◆ TiO_2 synthétise à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique
- ◆ Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante
- ◆ Destruction possible d'une grande variété de composés organiques
- ◆ Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique

1.4.2. Les inconvénients de la photocatalyse

- ◆ Limitation par le transfert de masse
- ◆ Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction
- ◆ Colmatage des filtres
- ◆ Efficacité et durée de vie de la lampe limitée
- ◆ Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique

1.5. Conclusion

Après avoir présenté les principes généraux de la photocatalyse, nous avons montré l'intérêt de l'utilisation du TiO_2 comme photocatalyseur.

L'utilisation de la photocatalyse pour le traitement de l'eau et de l'air est une technique très prometteuse qui fait l'objet de nombreuses recherches. Toutefois, il apparaît qu'elle n'est industriellement rentable qu'à partir du moment où le catalyseur est supporté, en évitant ainsi des étapes supplémentaires pour la récupération du photocatalyseur dans le traitement d'effluents liquides.

Références bibliographiques

- [1]: Fujishima A., Honda K., *Nature*, (1972), 37-38, 238.
- [2]: Juillet F., Lecomte F., Mozzanega H., Teichner S. J., Thevenet A., Vergnon P., *Faraday Symp.*, (1973), 7, 57.
- [3]: F. Fdil., " *Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales* ", thèse de doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [4]: R. Huchon, " *Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote*", thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon, (2006).
- [5]: L.P.Yang, Z.Y. Liu, " *Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy*", *Energy Conversion and Management*, (2007), 48, 882–889.
- [6]: Chaplins Yannick, " *Oxydation photocatalytique des composés organique volatils*", thèse de doctorat ; Université de Montréal, (2000).
- [7]: Y. Li, Jinping Liu, Zhijie Jia, " *Morphological control and hotodegradation behavior of rutile TiO₂ prepared by a low-temperature process*", *Materials Letters* 60, (2006), 1753–1757.
- [8]: K.R. Zhu, M.S. Zhang, J.M. Hong, Z. Yin, *Mater. Sci. Eng., A*, (2005), 403, 87-93.
- [9]: C.S. Kim, I.M. Kwon, B.K. Moon, J.H. Jeong, B.C. Choi, J.H. Kim, H. Choi, S.S. Yi, D.H. Yoo, K.S. Hong, J.H. Park, H.S. Lee, *Mater. Sci. Eng., C*, (2007), 27, 1343-1346.
- [10]: R.C. Weast, *Handbook of chemistry and Physics*, CRC Press 63 (1982).
- [11]: Blake, D. M.; Maness, P. C.; Huang, Z.; Jacoby, W. A. *Separation and Purification Methods* (1999), 1, 28.
- [12]: Rajeshwar, K. *Journal of Applied Electrochemistry* (1995), 25, 1067.
- [13]: Schindler, K. M.; Kunst, M. *Journal of Physical Chemistry*, (1990), 94, 8222.
- [14]: Hsien, Y-H.; Chang, C.-F.; Chen Y.-H.; Cheng, S. *Applied catalysis*, (2001), 31, 241.
- [15]: A. Ohmori; H. Shoyama; S. Matsusaka; K. Ohashi; K. Moriya; Li, C. J. *Proceedings of the 1st international Thermal Spray* (2000), 317.
- [16]: I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, " *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review* ", *Applied Catalysis B: Environmental*, (2004), 1–14, 49.
- [17]: Mills A., Le Hunte S., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, (1997), 108,1.

- [18]: J. M. Herrmann, *Catalysis Today*, (1999), 53, 115-129.
- [19]: H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, *J. Appl. Phys.* (1994), 75, 2042.
- [20]: J. -M. Herrmann, C. Guillard and P. Pichat, *Journal of Catalysis Today*, Volume 17, Issues 1, 26 (1993), 7-20..
- [21]: J.M. Herrmann, H. Courbon, P. Pichat, *Journal of Catalysis*, Volume 108, Issue 2 (1987), 426-432.
- [22]: J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *Journal of Catalysis*, Volume 113, Issue 1 September (1988), 72-81.
- [23]: J.M. Herrmann, P. Pichat, Chapter 8, N. Serpone & E. Pelizzetti, (1989), 217-250.
- [24]: Mills, S. Le Hunte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem.* 108 (1997), 1-35.
- [25]: E. Pelizzetti, C. Minero, *Electrochimica acta*, Vol 38, 1 (1993), 47-55.
- [26]: Piscopo, A. *Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz, (2002).*
- [27]: Inel, Y.; Okte, A. N. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (1996), 96, 175.
- [28]: Rothenberg, G.; Moser, J.; Gratzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K. *Journal of American Chemical Society* (1985), 107, 8054.
- [29]: K.-M. Schindler, M. Kunst, *J. Phys. Chem.* (1990), 94, 8222.
- [30]: M. Maeda, T. Watanabe, *Surface and Coatings Technology* (2007), 201, 9309.
- [31]: C. B. Almquist, P. Biswas, *Journal of Catalysis* (2002), 212, 145.
- [32]: H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* (2000), 104, 3481.
- [33]: K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, *J. Am. Ceram. Soc.* (2001), 84, 1591.
- [34]: H. Z. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Res.* (2000), 15, 437.
- [35]: C.-S. Kim, I.-M. Kwon, B. K. Moon, J. H. Jeong, B.-C. Choi, J. H. Kim, H. Choi, S. S. Yi, D.-H. Yoo, K.-S. Hong, J.-H. Park, H. S. Lee, *Materials Science and Engineering: C* (2007), 27, 1343.
- [36]: A. Gribb, J. F. B. Amy, *Am. Mineral.* (1997), 82, 717.
- [37]: B. Kraeutler, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* (1978), 100, 2239, 5985.
- [38]: M. V. Rao, K. Rajeshwar, V. R. P. Verneker, J. DuBow, *J. Phys. Chem.* (1980), 84, 1987.
- [39]: Y. Ku, R.-M. Leu, K.-C. Lee, *Wat. Res.* 1996, 30, 2569.
- [40]: Z. Zhang, C.-C. Wang, R. Zakaria, J. Y. Ying, *J. Phys. Chem. B* (1998), 102, 10871.

- [41]: M. Fallet, S. Permpoon, J. L. Deschanvres, M. Langlet, *Journal of Materials Science* (2006), 41, 2915.
- [42]: A. J. Maira, K. L. Yeung, C. Y. Lee, P. L. Yue, C. K. Chan, *Journal of Catalysis* (2000), 192, 185.
- [43]: M. L. Hitchman, F. Tian, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2002), 538-539, 165.
- [44]: Haque, M. M.; Muneer, M. *Journal of Environmental Management* (2003), 69, 169.
- [45]: Augugliaro, V.; Bianco Prevot, A.; Caceres Vazquez, J.; Garcia-Lopez, E.; Irico, A.; Loddo, V.; Malato Rodriguez, S.; Marci, G.; Palmisano, L.; Pramauro, E. *Advances in Environmental Research* (2004), 8, 329.
- [46]: Al-Rasheed, R.; Cardin, D. J. *Applied Catalysis A: General* (2003), 246, 39.
- [47]: N.I. Al-Salim, S.A. Bagshaw, A. Bittar, T. Kemmit, A.J. Mc Quillan. A.M. Mills, M.J. Ryan, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2358.
- [48]: S.h. ho, D.J. Kim, S.H. Hahn, E.J. Kim, *Mater. Lett.* (2003), 57, 4115.
- [49]: T. Nishide, M. Sato, H. Hara, *J. Mater. Sci.* (2000), 35, 465.
- [50]: N. Negishi, K. Takeuchi, *Mater. Lett.* (1999), 38, 150.
- [51]: L. Q. Wu, P. Huang, N. Xu, J. Shi, *J. of Membranes Science* (2000), 173, 263.

Chapitre II

Procédé Sol-Gel

Introduction

Depuis la fin des années 1970, de nombreux groupes de recherche dans le monde utilisent les procédés sol-gel pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique. L'idée de base de ces méthodes [1] consiste à partir d'un mélange de précurseurs liquides, et donc homogène à l'échelle moléculaire, puis de transformer ce liquide en solide par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante ou au voisinage de cette température.

Cette technique présente de nombreux avantages; Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques.

Ce chapitre présente en détail les protocoles de synthèse par voie sol-gel des solutions ainsi que la réalisation des poudres et des films de TiO_2 . La première partie est consacrée à la chimie du procédé sol-gel. Alors que la présentation des réactions physico-chimiques est décrite dans une deuxième partie. Et dans la dernière partie nous présenterons la réalisation des couches minces.

II.1. La chimie du procédé Sol-Gel

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration d'oxydes métalliques utilisant les deux intermédiaires réactionnels «solution-gel» [2-4]. Lors d'une synthèse par voie sol gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ "le sol" polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes "le gel". Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique sous différentes formes: monolithes, poudres ou films selon l'application envisagée. Selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux voies de synthèse [5]: organique et inorganique.

➤ **Voie inorganique:** Le précurseur utilisé est un sel métallique dissous dans une solution aqueuse, cela conduit à des hydrolyses successives, suivies de précipitation par condensation grâce à la formation d'édifices polymériques.

➤ **Voie organique:** La précipitation se produit par le mélange en solution organique d'un précurseur organométallique avec de l'eau ce qui conduit à une succession de réactions d'hydrolyse-condensation. Cette voie est la plus utilisée vu la facilité de contrôle de la réaction [5].

La synthèse par les deux voies suit les mêmes étapes: le processus est initié par l'hydrolyse du précurseur qui permet l'obtention d'espèces très réactives. Cette réaction est suivie de condensations qui conduisent à la formation d'entités oxydées. La croissance de ces groupements, toujours par condensation, conduit à des oxo-polymères. Seule la voie organique sera considérée dans notre travail.

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin-coating,..). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres.

Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lesquels le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, mésoporeux, ultraporeux) très variées peuvent être préparés (figure II.1). La grande diversité des matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications (catalyse, céramique, films protecteurs).

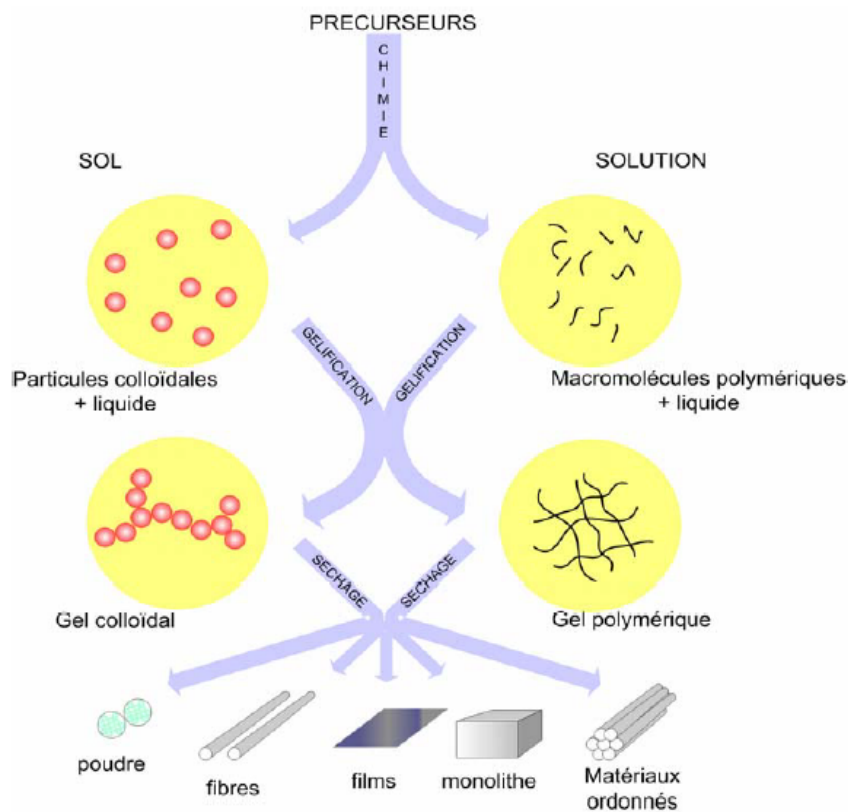


Figure II.1 : Les différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol gel.

Le contrôle de la taille, de la structure et de la morphologie des matériaux est indispensable pour obtenir les meilleures propriétés pour les applications souhaitées. Il est donc très important de bien comprendre les processus de synthèse de ces matériaux afin de bien contrôler leurs propriétés finales.

II.2. principes physico-chimiques

La solution de départ est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution.

II.2.1. Les précurseurs

Les précurseurs constituant le sol peuvent être de deux natures. Ce sont soit des particules colloïdales dispersées dans un liquide soit des précurseurs organométalliques en solution dans un solvant. C'est l'agrégation ou la polymérisation de ces précurseurs qui conduisent à un réseau solide stable.

II.2.2. Le sol

Un sol est défini comme une suspension de particules solides dans un solvant. En fonction de la taille des espèces, il s'agira d'un sol vrai (espèces moléculaires), ou d'une solution colloïdale (particules de l'ordre d'une centaine d'Angstrom) [6-7].

Un sol est dit stable s'il ne se forme pas d'agrégats dans le temps; les interactions entre les espèces solvatées et les molécules de solvant sont plus importantes que les interactions entre les espèces empêchant ainsi toute agrégation, précipitation ou floculation. Ces interactions sont de trois types:

- Electrostatique : forces coulombiennes entre espèces chargées;
- Chimiques : liaisons hydrogènes avec complexation du soluté et du solvant;
- Physiques : liaisons de Van Der Waals faibles entre espèces neutres.

II.2.3. Le gel

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans le réseau solide [7]. Lorsque le liquide est l'eau on parle d'un aquagel ou hydrogel. Si c'est de l'alcool on parle d'alco-gel. Selon les conditions de préparation, la nature de la cohésion entre les particules constituant le matériau varie; on définit alors deux types de gels:

► Les gels physiques (déstabilisation d'une solution colloïdale): le système est figé par des interactions électrostatiques. Sous l'effet d'une action mécanique (agitation), les liaisons interparticulaires peuvent être rompues pour retrouver l'état sol. Ceci favorise la formation de gels à propriétés thixotropes (passage réversible du gel au sol). Les précurseurs sont des oxydes ou des hydroxydes métalliques [8]. Elles sont soumises à des répulsions électrostatiques qui empêchent leur agrégation et sont à l'origine de la stabilité du sol. Lorsque l'état d'équilibre est rompu (déstabilisation), les particules voisines peuvent s'assembler, augmentant la viscosité du sol jusqu'à figer le système à l'état gel. Ce gel peut être obtenu en diminuant l'espace interparticulaire soit par évaporation du solvant soit par augmentation des sphères de coordinance qui rapproche les particules. Ce gel est de type physique. Cette voie est surtout utilisée dans les procédés industriels de fabrication des poudres.

► Les gels chimiques (voie polymérique) : les particules constituant le réseau solide sont liées par des liaisons chimiques: l'état sol est alors irréversible. Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Leur formule chimique est $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R un radical d'une chaîne alkyle de type (C_nH_{2n+1}) [9].

Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [10].

La synthèse, le comportement réactionnel et les propriétés physiques des alcoxydes ont été largement étudiés [8,11], c'est pourquoi, il ne sera rappeller que les principales caractéristiques nécessaires à la compréhension des réactions des alcoxydes en solution.

II.2.4. Mécanismes réactionnels

L'exposé des différentes étapes de formation de l'oxyde permettra par la suite de comprendre le rôle de chaque constituant des solutions élaborées. Le procédé sol gel repose sur deux étapes :

1. L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
2. La condensation qui est l'étape de croissance des chaînes.

II.2.4.1. L'hydrolyse

Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements –OR doit débiter le processus réactionnel. Cette étape est nécessaire pour donner naissance aux groupements hydroxydes –OH: il s'agit de l'étape d'initiation ou de l'hydrolyse partielle.



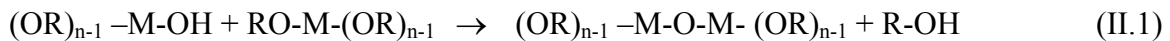
L'hydrolyse est une substitution nucléophile d'un ligand –OH à un ligand –OR. Elle s'accompagne d'une consommation d'eau et d'une libération d'alcool pour la formation de monomères réactifs. Au cours de cette étape on crée la fonctionnalité du précurseur vis à vis de la polycondensation [12].

II.2.4.2. La condensation

Les groupements –OH générés au cours de l'hydrolyse sont des nucléophiles et vont, au cours de l'étape de condensation, entraîner la création de ponts oxygènes entre deux noyaux métalliques (ponts oxo-métal M-O-M) [13]. Deux mécanismes entrent en concurrence: l'alcoxolation et l'oxolation.

1. L'alcoxolation

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé.



2. L'oxolation

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés.



Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

II.2.5. La transition sol-gel

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie (c'est à dire de façon pratique la taille du récipient), la viscosité devient également infinie: c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel» continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par le comportement mécanique de la solution.

Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel G (ou module de coulomb) [14]. L'évolution de la

viscosité d'un sol et celle de son module de Coulomb, sont ainsi présentées schématiquement sur la figure II.2, en fonction du temps: à la formation complète du gel, la viscosité devient infinie, alors que la constante élastique tend vers sa valeur maximale. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées [15]. Leurs éliminations se fait par évaporation.

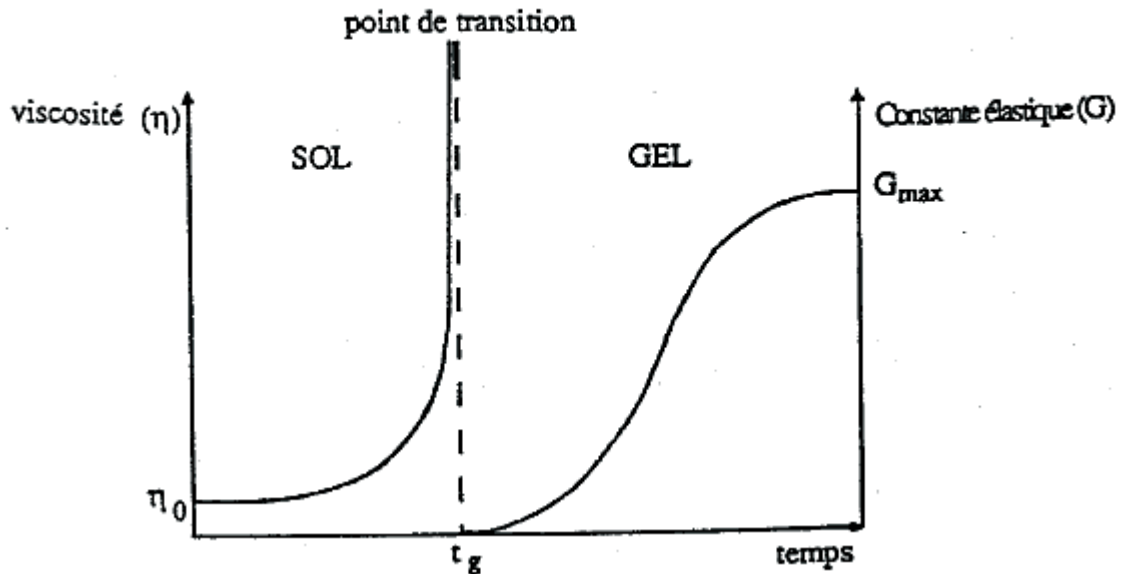


Figure II. 2: Evolution de la viscosité de la solution et du constant élastique du gel ;

t_g correspond au temps au bout duquel la transition sol-gel est atteinte [15]

Comme toutes réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeux.

II.3. Réalisation des films

Le domaine des couches minces par voie sol-gel [16] offre des perspectives intéressantes comparées aux procédés de traitement classiques (traitements sous vide) car il apporte une alternative pour un certain nombre d'applications. On peut citer le traitement de grands composants pour un faible cout d'équipement et de procédé ou encore l'introduction de nouvelles fonctionnalités issues de composés organiques (intérêt biologique [17]...), ou le mélange des phases organique-inorganique qui constituent la famille de matériaux hybrides [18].

L'utilisation de solutions aptes à subir une transition sol-gel décrite ci-dessus, permet l'élaboration de couches minces dont les épaisseurs peuvent être comprises entre 1nm et 1 μ m. Cette caractéristique géométrique est notamment possible grâce à la souplesse du procédé, qui sera détaillée ci-dessous.

II.3.1. Les différentes méthodes de dépôt de couches minces

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné. Ayant chacune leurs caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telle que sa géométrie ou sa taille.

Parmi les méthodes de dépôt de films sol-gel, seules trois méthodes permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée. Les techniques utilisées sont le "spin-coating", le "dip-coating" et le "meniscus-coating". Cette dernière est moins connue et permet le dépôt de couches sur des substrats plats de taille industrielle [19].

II.3.1.1. Dip-Coating ou trempage-tirage

La technique la plus utilisée dans ce travail est appelée méthode de trempage-tirage ou "dip-coating". Elle est bien maîtrisée au niveau du laboratoire de l'institut européen des membranes par l'équipe SGP (Sol-Gel et Plasma), pour le développement des membranes céramiques.

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs soulignons la haute qualité optique, le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau utilisé dans des applications diverses. Parmi celles-ci, citons les couches optiques et protectrices [20], les cellules solaires [21], les systèmes photo-catalytiques [22], les systèmes électrochromes [23], les capteurs [24] et les guides d'onde [25-26].

Le procédé sol-gel permet le dépôt de films de composition et d'épaisseurs différentes et permet aussi l'utilisation de substrats de nature diverse (alumine, métal...), de taille et de géométrie complexe (plan, tubulaire...).

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution contenant le «sol» et à le retirer à vitesse constante (figure II.3) pour obtenir un film d'épaisseur régulière.

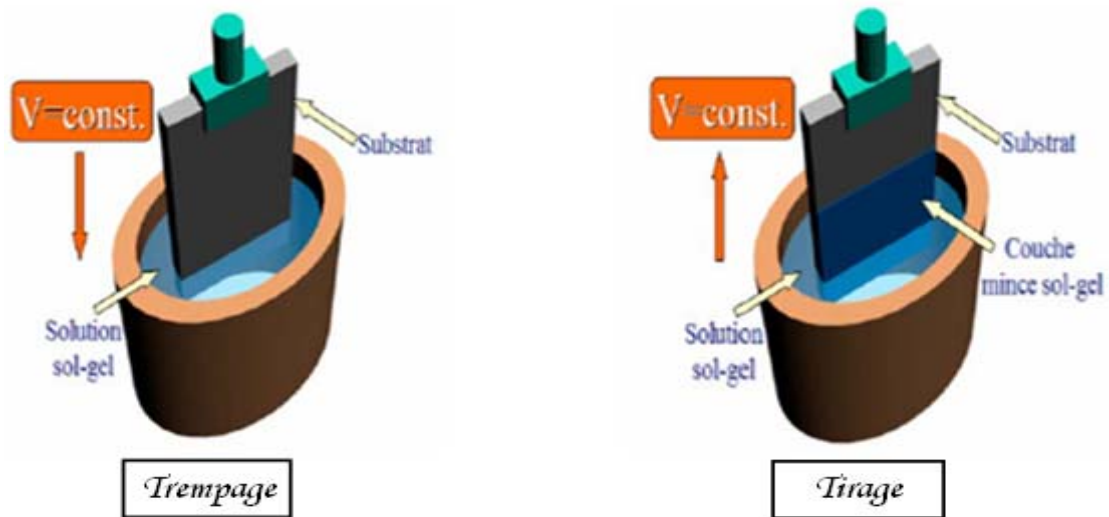


Figure II.3: Dépôt de couches minces par dip-coating

Les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé sont: la viscosité de la solution et la vitesse de tirage.

Outre les paramètres cités précédemment, des conditions techniques, telles que la régularité du déplacement ou l'inclinaison du substrat, peuvent influencer dans des proportions plus ou moins importantes l'épaisseur des dépôts [27].

II.3.1.2. Spin-Coating ou Centrifugation

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la figure II.4:

1. le dépôt de la solution
2. le début de la rotation: la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat
3. la rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme
4. l'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé

Les propriétés du film dépendent de la nature de la solution (viscosité, vitesse de séchage, tension de surface, etc....) et des paramètres de dépôt (vitesse, accélération).

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer [28] a publié un modèle tenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt: l'épaisseur (h) est alors donnée par la relation suivante:

$$h = c \left(\frac{3 \eta e}{2 \rho \omega^2} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Avec :

- c : une constante
- e : la vitesse d'évaporation
- η : la viscosité de la solution
- ω : la vitesse de rotation
- ρ : la densité de la solution.

Il est alors possible pour une solution dont la viscosité est connue, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

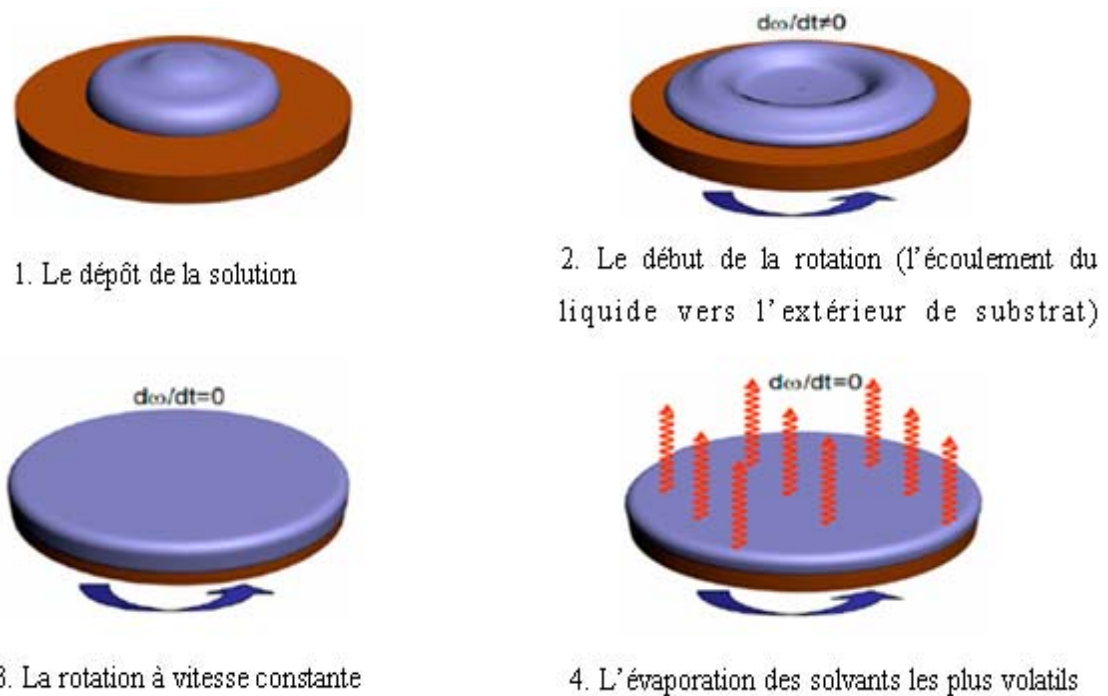


Figure II.4 : Dépôt de couches minces par Spin-Coating

ω : la vitesse de rotation

II.3.1.3. Autres méthodes

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches minces sur un substrat donné. Ayant chacune des caractéristiques propres, le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat tel que sa géométrie ou sa taille.

► L'enduction laminaire

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [29]. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

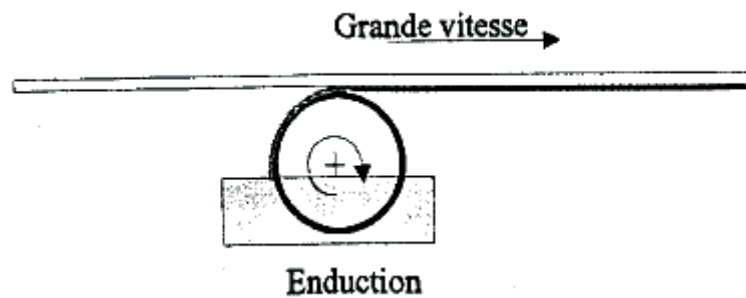


Figure II.5 : Dépôt de couches minces par enduction laminaire [29].

► L'aérosol-gel ou le spray-coating

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et de l'amener jusqu'au substrat où il se dépose [30]. Cette technique offre des possibilités particulières très intéressantes, principalement lorsque le substrat possède des surfaces complexes. Cependant son utilisation est difficile pour des grandes surfaces.

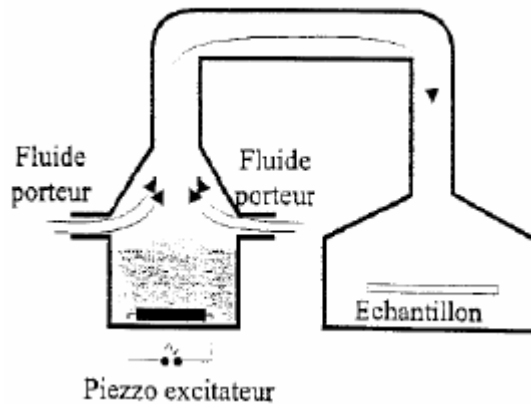


Figure II.6 : Dépôt de couches minces par spray-coating [30].

II.4. Densification des couches minces

Cette étape du dépôt et de la formation des gels est suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Le séchage s'effectue à 100°C, il a pour but d'éliminer le quasi totalité du solvant. Après le séchage, le gel subit un traitement thermique de recuit destiné à le transformer en un film céramique dense.

Ces deux opérations nécessaires à l'obtention de couches minces de bonne qualité, changent les propriétés structurales des matériaux utilisés; c'est pourquoi une étude approfondie de ces deux traitements thermiques a été réalisée afin d'obtenir les meilleurs structures possibles. Si le séchage se réalise à une température fixe pour un solvant donnée, les recuits peuvent être réalisés sur une large gamme de température et sur des durées variables.

II.4.1. Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation de matériaux de qualité ; elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un effondrement de la structure provenant des forces capillaires P induites à l'interface liquide-vapeur à l'intérieur des pores [31], comme l'illustre la figure II.7, où les forces capillaires sont données par la relation suivant :

$$P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

Avec :

θ : l'angle de mouillage;

γ : la tension superficielle du sol;

r : le rayon des pores.

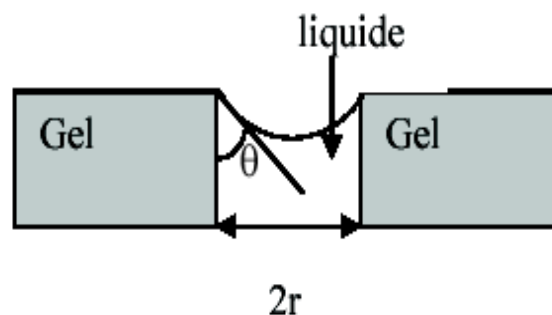


Figure II.7 : Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage

La taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront.

II.4.2. Le recuit des couches minces

Le traitement thermique ou recuit, est séparé de la phase de séchage; cette phase est primordiale dans la formation du matériau. Le recuit a deux fonctions principales: l'élimination des espèces organiques présentes dans la solution de départ et la densification du matériau [32]. C'est uniquement après ce recuit que l'on peut obtenir le matériau désiré. En effet, après le séchage, les groupements organiques de type alkyles (-OR-) sont toujours présents dans le film déposé. Seul le recuit peut les éliminer.

La seconde caractéristique du recuit est la contraction du matériau. Comme le séchage, ce phénomène est responsable de l'apparition de contraintes mécaniques dans le film mince déposé. La fermeture des pores va s'accélérer lors du recuit; cette contraction s'accompagne d'une réduction du volume. Celle-ci s'opère dans le plan de la couche mince mais également dans l'épaisseur.

Le substrat, beaucoup plus épais que la couche, va alors imposer sa déformation à la couche mince, celle-ci étant fixée au substrat, des failles ou des craquelures destructives peut apparaître afin de relaxer le film. De tels défauts peuvent rendre les échantillons inutilisables pour leurs études ou leurs applications.

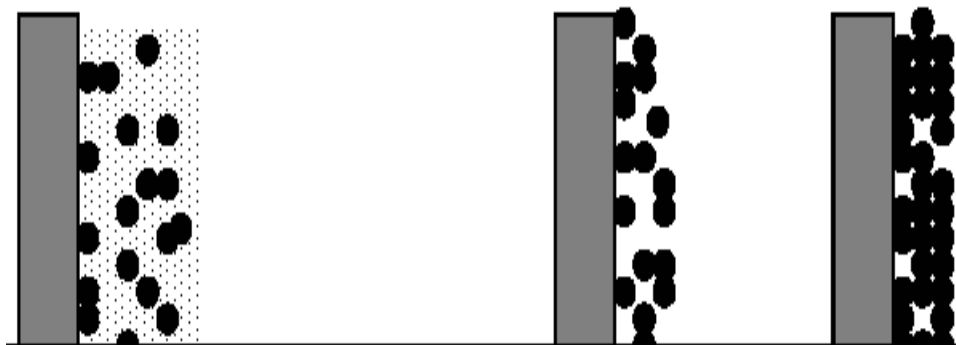


Figure II.8: Influence du traitement thermique sur la porosité des couches minces

II.5. Conclusion

La méthode sol gel a été choisie pour la facilité de sa mise en œuvre, son coût de revient modéré et pour la qualité des produits obtenus. Elle permet de synthétiser un grand nombre de composés à basse température.

Ces nombreux avantages expliquent l'expansion considérable des applications du procédé sol-gel dans tous les domaines des céramiques: fibre, dépôt en couches minces, matériaux pour l'électronique, l'optique et les membranes...

Références bibliographiques

- [1]: M. Yoshimura, J. Livage, *Soft processing for advanced inorganic materials. Material Research Society Bulletin*, 25 (2000), 12.
- [2]: C.J. Brinker, and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New-York (1990).
- [3]: C. Sanchez, F. Ribot, *Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry*, *New J. Chem.* 18(1994), 1007.
- [4]: J. Livage, *Inorganic materials, Sol-gel synthesis of*, *Encyclopedia of Materials: Science and Thechnology* (2006), 4105.
- [5]: Livage J., *Encyclopaedia of Inorganic Chemistry*, R. Bruce King,, (1994), 3836-3851.
- [6]: N. Cygankiewicz, *thèse de Doctorat, Université Montpellier 2*, (1985).
- [7]: H. Dislich, P. Hinz, *J. Non-Cryst.Solids*, (1982), 11, 4,.
- [8]: D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P.Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, (1978).
- [9]: Wilson G. and Patel A., *Materials Science and Technology*, 9 (1993) 937.
- [10]: D. Gallagher, T.A. Ring, *Sol-gel processing of ceramics films*, *Chimia* 43 (1989) 298.
- [11]: R.C. Mehrotra : *J. of Non-Cristalline Solids* (1988) 100, 1.
- [12]: D.C. Bradley: *Nature* (1958), 182, 1211.
- [13]: Roy P., *L'actualité chimique*, (2002), 3, 79-82.
- [14]: M. Bathat, *Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1* (1992).
- [15]: T. Gacoin, L. Malier, J.P. Boilot, *J. Mater. Chem.* 7 (1997), 859.
- [16]: H.G. Floch, P.F. Belleville, and J.J. Priotton, *Sol-Gel optical coatings for lasers I, II and III*, *American Ceramic Society Bulletin* vol. 74, (1995), 10-12.
- [17]: R.A. Doong, H.M. Shih, S.H. Lee, *Sol-gel-derived array DNA biosensor for the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and biological samples*, *Sens. Actuators, B* 111-112 (2005) 323.
- [18]: M. Oubaha, R. Copperwhite, B. Murphy, B. Kolodziejczyk, H. Barry, K. O'Dwyer, B.D. MacCraith, *Development of photo-patternable organo-mineral hybrid films from the sol-gel condensation of alkoxysilanes*, *Thin Solid Films*, (2006), 334, 510 .
- [19]: L.C. Klein, *Sol-gel Optics: Processing and applications*, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [20] : O. Sanctis, L. Gomez, *J. Non-Crystal. Solids.* 121 (1990), 338.
- [21]: K. Hara, T. Hariguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Sol. Energy. Mater.* 70 (2001), 151.

- [22]: J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, *Mater. Chem. Phys.* 69 (2001) 25.
- [23]: C. Natarajan, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1547.
- [24]: G. Yi, M. Sayer, *Ceram. Bull.* 7 (1991), 1173.
- [25] M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan, M. Montagna, *Phys. Magazine.* (1992), 65, 251.
- [26]: R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical Material.* (2007) Article in press.
- [27]: C.J. Brinker, A.J Hurd, G.C Frye, P.R. Shunkand and C.S. Ashley, *J. Ceram. Soc. Japan* (1991), 99, 862.
- [28]: D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* (1978), 49, 3993.
- [29]: P. Gastaldo, *thèse de doctorat, Grenoble* (1999).
- [30]: M.Langlet, D.Walz, P. Marage, J.C. Joubert, *Thin Solid Films* (1994), 238, 218.
- [31]: R.P. Spiers, C.V. Subaraman, W.L. Wilkinson, *Chem.Eng.Sci.* (1974), 29, 389.
- [32]: L.C. Klein; «Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes», , Noyes Publication, New Jersey (1998).

Chapitre III

Membranes photocatalytiques

Introduction

Les technologies membranaires prennent une place croissante dans les procédés de traitement de l'eau, tant pour la production d'eau potable que pour le retraitement d'eaux usées, et sont même depuis peu identifiées comme « Technologies Clés 2010 » par le Ministère français de l'Economie, des Finances et de l'Industrie.

D'un autre côté, la photocatalyse hétérogène représente un intérêt environnemental croissant dans la dépollution de l'eau et de l'air.

Aujourd'hui un travail considérable est mené au niveau international pour améliorer la rentabilité des procédés membranaires de traitement des eaux. Une grande partie de ces travaux est consacrée à la mise au point de membranes présentant à la fois des perméabilités et des sélectivités élevés avec une bonne stabilité et reproductibilité à des coûts non prohibitifs.

Outre leur fonction classique de séparation, les membranes peuvent présenter de nombreuses autres fonctionnalités conférant au procédé membranaire des propriétés de réacteur. Le couplage direct de la séparation et de la dégradation photocatalytique grâce à l'utilisation de membranes photocatalytiques est une voie très attractive [1,2].

On présentera dans ce chapitre différentes membranes et en particulier les membranes céramiques poreuses, puis leur insertion dans des réacteurs photocatalytiques à membranes et les développements envisagés.

III.1. Généralités sur les membranes

Depuis les années 1960, les membranes ont trouvé leur place dans de nombreux domaines d'application, comme la purification, les biotechnologies, l'industrie pharmaceutique et agroalimentaire, et traitement des eaux et des effluents [3].

Une membrane est une fine barrière sélective qui, sous l'action d'une force motrice, permet le passage ou l'arrêt de certains composants entre les deux milieux qu'elle sépare. La force motrice peut être un gradient de pression, de concentration, de potentiel électrique ou de température.

Selon les caractéristiques de la membrane, le transfert d'un composant résultera soit de sa facilité à diffuser à travers le matériau, soit de sa taille par rapport à celle des pores de la membrane, soit d'une interaction ionique.

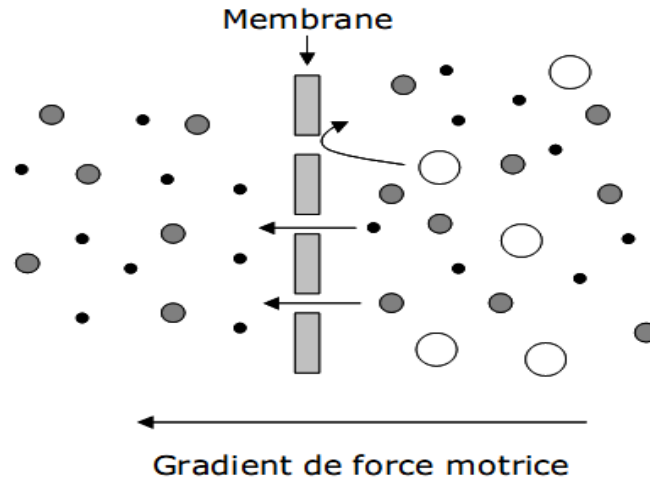


Figure III.1: Représentation schématique de la séparation par membrane

III.1.1. Classification des membranes

III.1.1.1. Après la nature chimique

Le terme de "membrane" inclut une grande variété de matériaux et de structures. On peut néanmoins les classer en deux grandes familles: membranes organiques et membranes inorganiques [3, 4].

1. Les membranes organiques

La plupart d'entre elles sont actuellement fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc.) dont les qualités (facilité de mise en forme, élasticité par exemple) leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. La majeure partie (aux alentours des 90%), des membranes d'ultrafiltration (UF) et de microfiltration (MF) sont actuellement constituée de membranes organiques. En revanche, elles présentent une faible résistance mécanique aux hautes pressions, une résistance thermique limitée, une durée de vie plus faible que les membranes céramiques.

2. Membranes minérales ou inorganiques

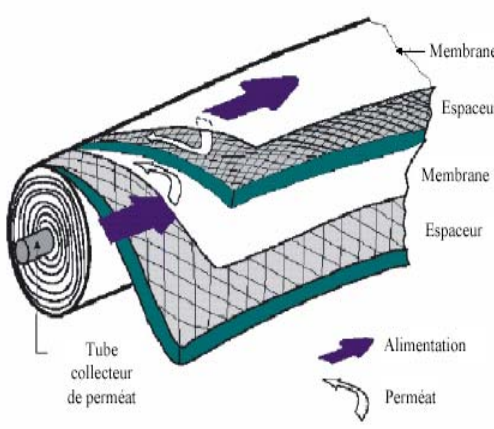
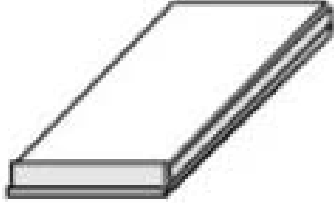

De commercialisation plus récente que les membranes organiques, ces membranes sont composées entièrement de minéraux, principalement d'oxydes céramiques (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane), mais aussi de métal fritté de carbure de silicium, de verre. Leur arrivée et leur production ont permis de travailler dans des conditions élargies de température, d'environnement chimique, de pression, ce qui a ouvert de nouvelles voies d'application pour la séparation membranaire.

III.1.1.2. Selon la géométrie

Selon la nature du matériau constitutif et les applications visées, les membranes peuvent être mises en œuvre sous des géométries diverses.

Les différentes géométries des membranes sont regroupées dans le tableau ci-dessous [3].

Tableau III.1: Tableaux récapitulatifs de différents modules membranaires utilisés à l'échelle industrielle.

Géométrie	Description	Caractéristiques et utilisation
Spirale		<ul style="list-style-type: none"> - Organique - Filtration et traitement des eaux - Faible cout - Faible volume mort - Sensibilité au colmatage - Difficulté de nettoyage - Compact
Plan		<ul style="list-style-type: none"> - Organique - Inorganique - Peu compact - Difficulté de nettoyage
Multicanaux		<ul style="list-style-type: none"> - Inorganique - Bonne compacité - Supporte de fortes pressions (80 bars) - Coût élevé
Fibres Creuses	<p>Tubes de faible diamètre (1 à 2 mm)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Organique - Compacité élevée - Sensibilité au colmatage - Faible volume mort

III.1.1.3. Selon la porosité

1. Membranes denses

Une membrane dense est une membrane exempte de porosité. Elle peut être constituée d'un polymère de haute densité, d'un matériau céramique ou métallique. Une propriété notable des membranes denses est d'être généralement sélective à un seul gaz. Par exemple, des membranes palladium sont exclusivement perméables à l'hydrogène, tandis que des membranes d'argent dopées [5, 6] ou de zircone dopées sont perméables à l'oxygène.

Le transfert des molécules à travers la membrane s'effectue par un mécanisme de dissolution-diffusion en 3 étapes:

- Absorption et dissociation de la molécule à la surface du matériau;
- Diffusion à travers la matrice membranaire par solubilisation ou insertion;
- Recombinaison et désorption à la surface.

La qualité de la séparation dépend essentiellement de l'absence de défauts dans la membrane.

2. Membranes poreuses

Les membranes poreuses peuvent être, en termes de constituants, homogènes ou composites. En fait, une membrane poreuse doit posséder une bonne résistance mécanique, donc une épaisseur suffisante pour supporter, par exemple, des différences de pression importantes. Mais une épaisseur faible permet un débit de perméation élevé. Ces deux exigences contradictoires ont conduit à la mise au point de membranes asymétriques, dont les membranes composites font partie. Il convient de rappeler la classification des pores suivant leur taille proposée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

Tableau III.2 : Classification IUPAC des pores suivant leur taille.

Micropores		Mésopores	Macropores
< 2 nm		2 à 50 nm	> 50 nm
Ultra-micropores	Super-micropores		
< 0,7 nm	> 0,7 nm		

Le transfert de matière dans ce type de matériaux est fonction de la forme des pores, de leur diamètre ainsi que de la répartition des pores dans la texture membranaire.

Les membranes poreuses sont surtout utilisées dans le domaine de la filtration, on parle de microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse.....

III.1.2. Classification des techniques membranaires

La barrière semi-perméable constituée par la membrane va jouer le rôle d'interface sélective entre deux phases de part et d'autre de la membrane. Le transfert de matière d'une phase à l'autre va dépendre de la force motrice appliquée, tant par sa nature que son par intensité. Les principales techniques sont présentées dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Classification des principales techniques à membranes [7]

Type de membrane Force motrice	Ioniques	Poreuses	Denses
Gradient de concentration	Dialyse ionique	Dialyse moléculaire	Osmose
Potentiel électrique	Electrodialyse	Electrofiltration	Electro-osmose
Gradient de pression	Piézodialyse	Microfiltration Ultrafiltration Nanofiltration	Osmose inverse

Nous nous attacherons ici à présenter les systèmes mettant en œuvre un gradient de pression, communément appelé pression transmembranaire (P_{tm}); ces opérations sont regroupées sous le terme générique de filtration membranaire.

Les filtrations membranaires, opérations de séparation utilisant un gradient de pression en tant que force motrice, peuvent être distinguées selon la taille moyenne des pores de membranes mises en œuvre mais aussi par les gammes de pression transmembranaire utilisées pour réaliser la séparation. La figure III.2 présente les opérations à mettre en œuvre en fonction des composés à retenir, et les pressions qui y sont associées.

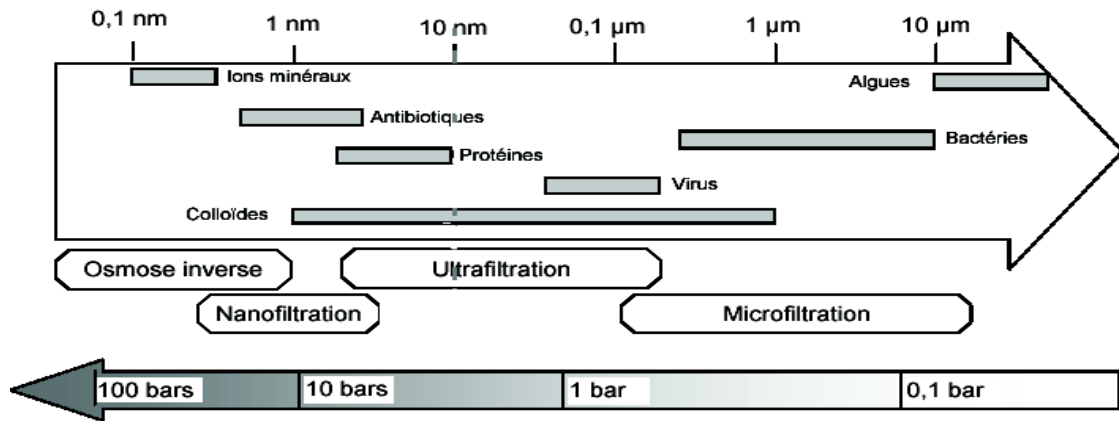


Figure III.2 : Rétention d'espèces par les différents procédés baromembranaires

Les membranes que nous souhaitons développer sont les membranes céramiques poreuses.

III.1.3. Membranes céramiques poreuses

Durant ces 25 dernières années, plusieurs types de membranes céramiques ont vu le jour, principalement à base d'oxydes simples (tels que l'alumine, l'oxyde de titane, la zircone, la silice) ou mixtes, (de carbure de silicium, de carbone et de verres d'oxydes). Par rapport aux membranes polymères organiques, ces membranes ont l'avantage d'être thermiquement et chimiquement stable, d'avoir une haute résistance mécanique et d'être généralement biocompatibles [8]. Les membranes céramiques sont actuellement très étudiées pour des applications liées à l'environnement et à l'énergie, dans les procédés de traitement/séparation de gaz et de vapeur et de traitement de l'eau [8,9]. Elles sont également envisagées comme extracteur, distributeur ou contacteurs catalytiques pour des transformations chimiques dans des réacteurs membranaires [10].

En général les membranes céramiques poreuses ont une structure multicouche (membranes asymétriques) intégrant la membrane de séparation elle-même et un support poreux en verre, en céramique ou en métal. La température d'opération de ces membranes peut dépasser 600°C [11] sous réserve que leur structure poreuse reste stable dans les conditions d'utilisation.

La structure asymétrique multicouche est celle que l'on rencontre le plus souvent pour ce type de membrane. Elle présente un support macroporeux sans sélectivité, de quelques millimètres d'épaisseur, qui assure essentiellement la stabilité mécanique du système. Selon le

type de matériau, les pores du support peuvent atteindre 10 à 20 μm et résister à des pressions dépassant 100 bars.

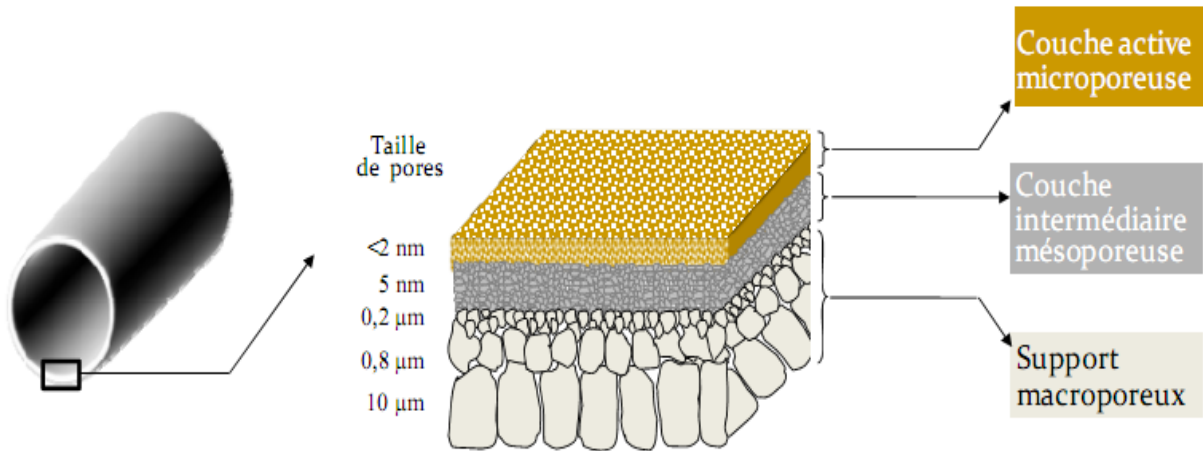


Figure III.3: Représentation schématique de la structure asymétrique d'une membrane céramique conventionnelle.

Plusieurs techniques ont été développées pour synthétiser ces membranes poreuses (procédé sol-gel ou dépôt chimique en phase vapeur) [9]. Néanmoins, la méthode sol-gel est la plus ancienne et permet depuis 1980, de contrôler précisément la taille et la structure des pores.

Les performances des membranes (perméabilité et sélectivité) dépendent grandement de trois critères majeurs:

- l'absence de fissures, trous ou autres défauts susceptibles de réduire la sélectivité ;
- le contrôle de la taille des pores, de manière à ce que la séparation se produise par filtration moléculaire ou «tamisage», avec une sélectivité élevée;
- l'augmentation de la fraction volumique de pores et la réduction de l'épaisseur de la membrane afin de maximiser les flux.

III.1.4. Les Réacteurs Catalytiques Membranaires

Les Réacteurs Catalytiques Membranaires (RCM) peuvent être définis comme des réacteurs tirant un avantage spécifique de la synergie entre un catalyseur et une membrane, lorsqu'ils sont exploités dans le même dispositif. Dans une telle configuration, la membrane participant à la réaction chimique, permet d'accroître à la fois le rendement de réaction et la sélectivité.

L'intérêt des RCM a été largement démontré à l'échelle du laboratoire depuis les premiers travaux datant des années 60, notamment pour les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation, ou d'oxydation [12-23]. Bien que certaines petites installations industrielles

existent déjà, le concept tente aujourd'hui de s'élargir à des unités de production de plus grande envergure. L'un des principaux facteurs qui entravent encore ce développement technologique est lié à l'appréciation faite sur les caractéristiques des membranes céramiques disponibles actuellement (coût, performance, stabilité...) qui ont encore besoin d'optimisation. Néanmoins il est aujourd'hui accepté que de tels dispositifs puissent présenter des avantages manifestes par rapport aux réacteurs conventionnels.

Ces avantages peuvent être résumés comme suit [20]:

- L'amélioration du rendement des réactions thermodynamiquement limitées et l'obtention d'une sélectivité accrue.
- Le réacteur et la membrane peuvent être divisés en deux compartiments distincts. Pour certaines réactions (oxydation ou déshydrogénation) cet aspect s'avère très important.
- L'utilisation d'une membrane, peut permettre de contrôler la mise en contact de deux réactifs.
- La combinaison des deux procédés (réacteur catalytique et, en aval, des unités de séparation) en une seule unité peut réduire considérablement les coûts.

De part leur haute résistance chimique, mécanique et thermique, les membranes céramiques sont bien adaptées aux réacteurs catalytiques dans lesquels les conditions de fonctionnement sont extrêmement sévères. De plus, une grande diversité de compositions chimiques, structure et morphologies sont possibles [15]. Elles peuvent être poreuses ou denses, inertes ou catalytiquement actives. Leur composition peut être homogène ou composite, avec une structure poreuse asymétrique ou non. Enfin ces membranes sont disponibles sur différents supports poreux: disques, capillaire, fibres, monolithes...etc.

III.1.5. Différents modes d'utilisation des membranes céramiques

Au même titre que les réacteurs catalytiques conventionnels classés en différents types, tels que lits fluidisés ou lits fixes, les RCM peuvent être regroupés suivant plusieurs catégories. Un premier classement a été proposé en 1996 par Sanchez et al. [24] et est basé sur la façon dont est associé le catalyseur avec la membrane au sein du réacteur: membrane inerte pour le transfert avec catalyseur classique ou membrane catalytiquement active assurant à la fois la séparation et la transformation chimique. Un second classement, plus couramment utilisé, se base sur le rôle physique de la membrane au sein du réacteur [25] suivant trois fonctions principales : extracteur, distributeur, ou contacteur.

Toutes les configurations seront représentées schématiquement par la suite, mais leur mise en œuvre dans des systèmes plus ou moins complexes ne sera pas détaillée.

III.1.5.1. Mode extracteur

En mode « extracteur », la membrane est utilisée afin d'extraire sélectivement un produit formé dans la zone réactionnelle (figure III.4). Ce dispositif décrit pour la première fois dans les années 60 par Gryaznov [26] et par d'autres chercheurs [27, 28], est certainement le plus étudié à ce jour. L'extraction d'un produit de la réaction permet de déplacer l'équilibre thermodynamique et d'obtenir ainsi des rendements et productivités supérieurs à ceux obtenus dans un lit fixe traditionnel. De manière générale, les membranes denses ou ultra microporeuses sont les plus utilisées pour ce type de fonctionnement.

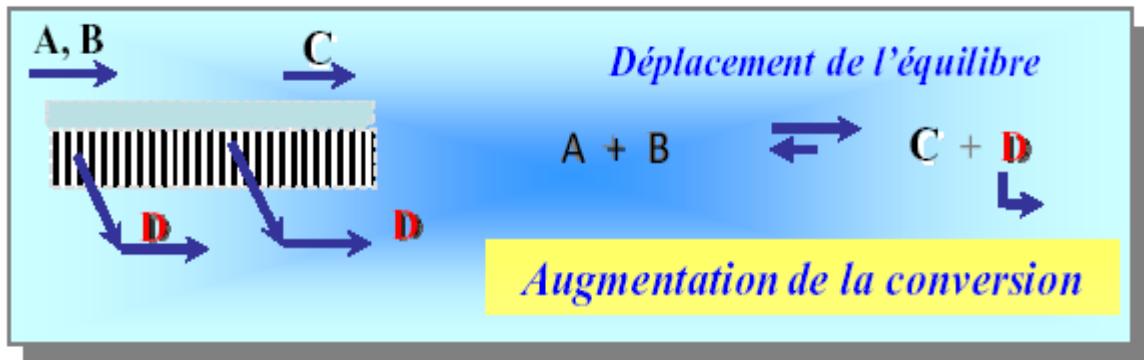


Figure III.4 : Fonction « extracteur » de la membrane dans un RCM [13].

III.1.5.2. Mode distributeur

En mode distributeur, la membrane sert à distribuer de manière homogène un réactif le long de la zone catalytique (figure III.5), avec une répartition spatiale et temporelle mieux contrôlée que dans un réacteur traditionnel. L'objectif est d'éviter les réactions secondaires liées à l'excès du réactif (B), en contrôlant sa concentration en tout point du lit catalytique, grâce au rôle distributeur de la membrane. Cette stratégie permet donc d'améliorer dans certains cas la sélectivité de la réaction, mais aussi de travailler dans des conditions interdites en réacteur conventionnel pour des raisons d'explosibilité.

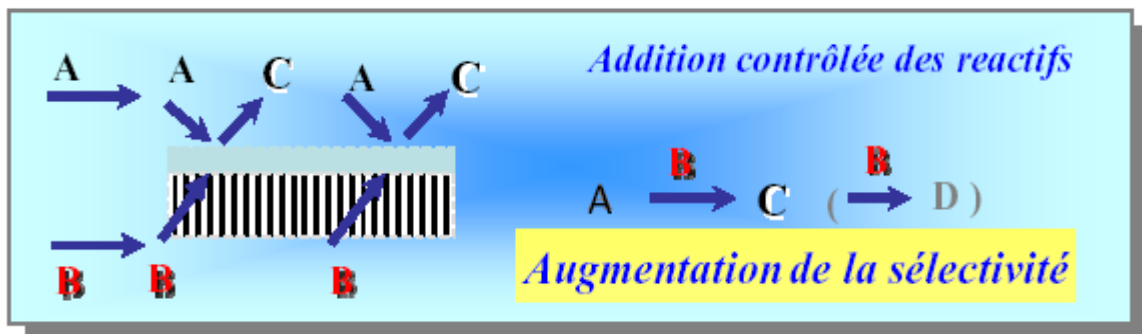


Figure III.5 : Fonction « distributeur » de la membrane dans un RCM [13].

III.1.5.3. Mode contacteur

En mode contacteur, la membrane est utilisée pour faciliter le contact entre les réactifs et le catalyseur (figure III.6). Elle agit ainsi en tant que barrière de diffusion et n'a nullement besoin d'être perméable mais seulement catalytiquement active. C'est la raison pour laquelle les matériaux micro et mésoporeux qui présentent une large gamme de texture poreuse et de composition, sont largement étudiés dans ce mode fonctionnement. La taille des pores et la porosité de ces membranes doivent être suffisamment faibles pour empêcher le mélange des deux phases. On peut alors obtenir un transfert de masse élevé dans un dispositif restreint en volume.

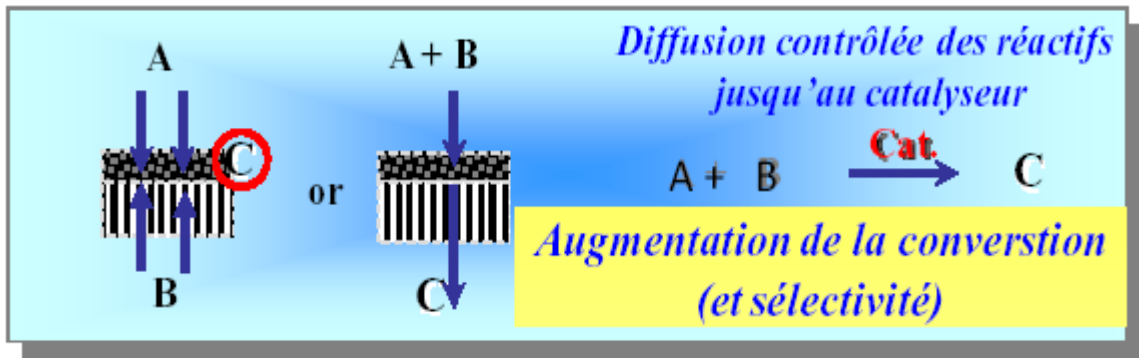


Figure III. 6: Fonction « contacteur » de la membrane dans un RCM [13].

III.1.6. Positionnement du catalyseur par rapport à la membrane

Le positionnement relatif de la membrane et du catalyseur au sein du réacteur est un facteur très important pouvant influencer fortement les rendements de la réaction considérée.

Trois configurations sont envisageables (figure III.7): (a) le catalyseur est physiquement séparé de la membrane, (b) le catalyseur est dispersé dans la membrane, (c) la membrane possède des propriétés catalytiques intrinsèques.

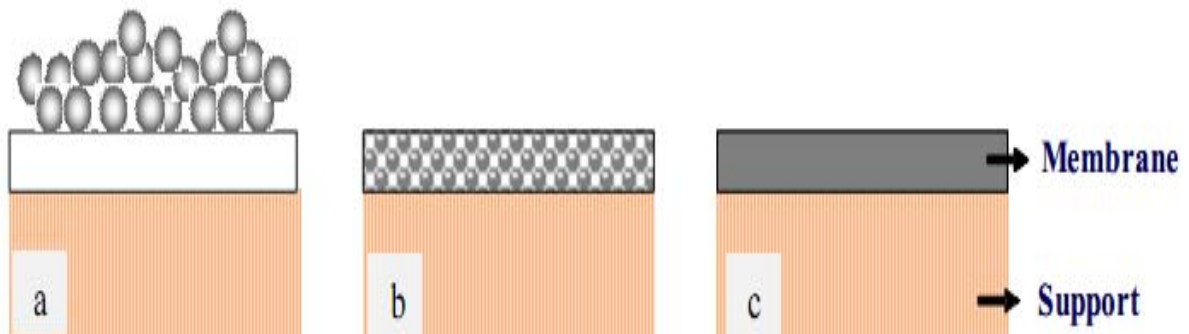


Figure III.7: Les différentes combinaisons membrane/catalyseur [13]

Le cas (a) est généralement utilisé dans les modes extracteurs et distributeurs des RCM où la membrane ne présente aucune propriété catalytique. En revanche le cas (b) et (c), où le catalyseur et la membrane sont combinés, sont généralement utilisés en mode contacteur.

D'autre part, la réalisation d'une membrane intrinsèquement catalytique (cas (c)) et permselective est une tâche difficile car le matériau membranaire doit avoir à la fois une texture poreuse contrôlée et une excellente activité catalytique, et ces deux propriétés doivent rester stables au cours du procédé.

III.2. Les réacteurs photocatalytiques

Le couplage photocatalyse et membrane serait un processus vraiment innovant pour la dépollution de l'eau. Actuellement il existe quatre types de photoréacteurs combinant photocatalyse et membrane, ils sont présentés dans les paragraphes suivants.

III.2.1. Filtration pour le recyclage de la suspension du catalyseur [29, 30]

Un microfiltre est utilisé pour recycler les particules photocatalytiques de la taille micronique. La réaction photocatalysée se déroule dans le photoréacteur qui est séparé du microfiltre. La membrane laisse passer tous les réactifs solubles et les produits sans aucune sélectivité, mais retient les particules de TiO_2 . La représentation d'un tel dispositif est donnée sur la figure III.8.

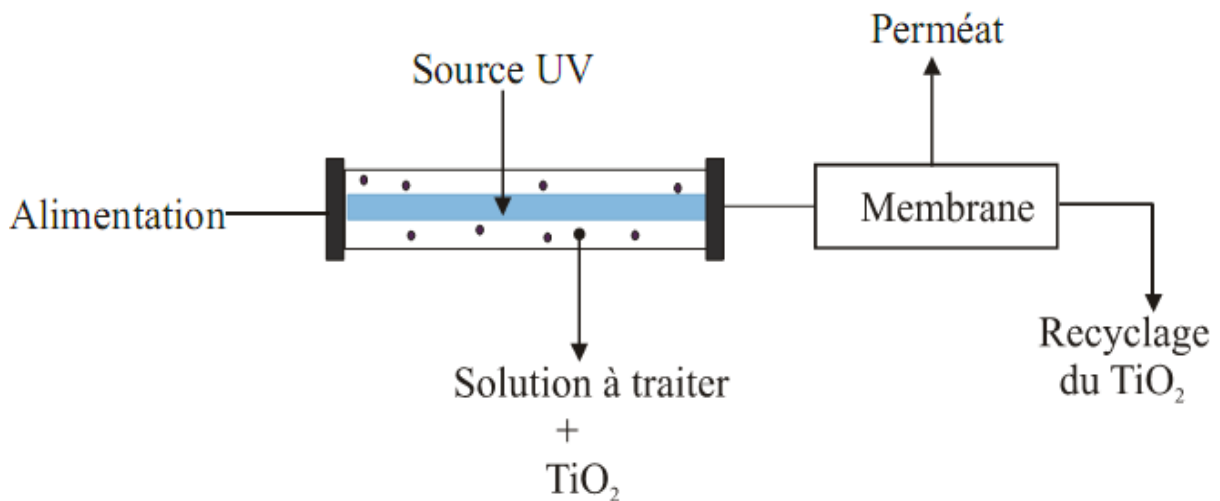


Figure III.8: Représentation schématique d'un photoréacteur couplé avec des membranes d'UF [30].

Ce type de montage a été étudié uniquement en laboratoire pour la dégradation du bleu de méthylène. Il utilise d'un côté les propriétés photocatalytiques de TiO_2 divisé et dans une autre étape la rétention des particules de TiO_2 par une membrane de microfiltration.

III.2.2. Filtration pour le recyclage des produits de réactions et du catalyseur [31]

Les particules de catalyseur et les réactifs organiques sont recyclés via un système d'ultrafiltration ou d'osmose inverse. La membrane contribue au procédé de recyclage. La destruction des réactifs par photocatalyse doit permettre de diminuer ou d'éliminer le colmatage de la membrane.

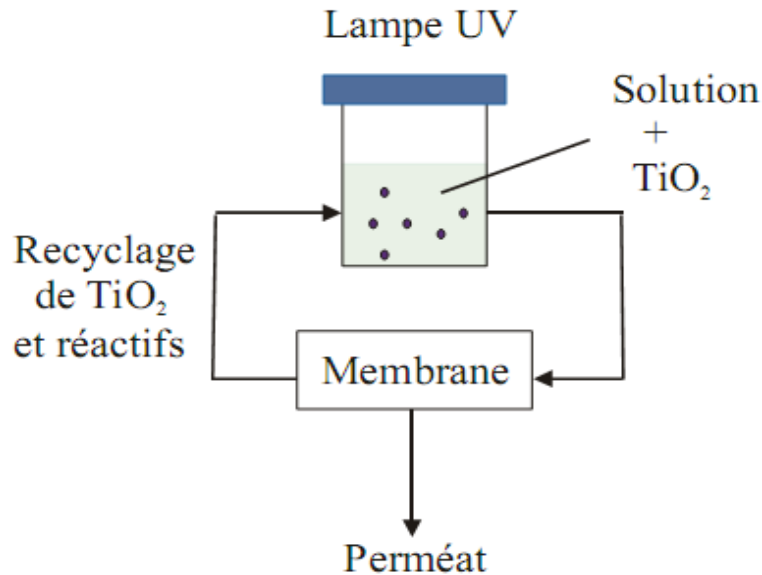


Figure III.9 : Procédé photocatalytique avec recyclage membranaire du photocatalyseur et de réactifs [31].

Ce type de montage est utilisable par exemple pour diminuer le colmatage des membranes dans le traitement d'effluents contenant de l'acide humique.

III.2.3. Photocatalyseur immobilisé et recyclage des réactifs [31]

Le photocatalyseur étant immobilisé sur un support, il n'est plus nécessaire de le recycler. La configuration correspondante est schématisée dans la figure III.10.

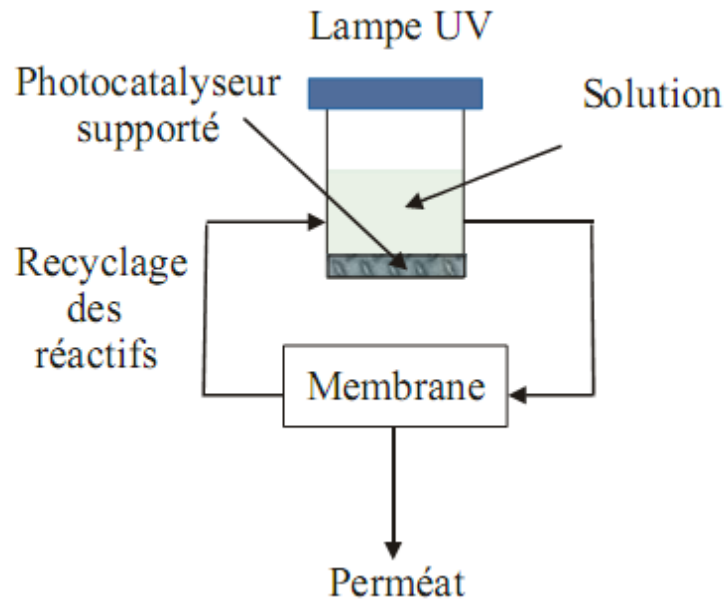


Figure III.10: Représentation du réacteur photocatalytique avec le photocatalyseur immobilisé.

III.2.4. Couplage direct de la photocatalyse et de la séparation membranaire [32]

On parlera par la suite de couplage direct lorsque la membrane séparative présentera des propriétés photocatalytiques. Dans une étude [3], Le photocatalyseur est immobilisé à la surface de la membrane dans le but de diminuer le colmatage par la destruction ou la diminution du film microbien. Le réacteur présenté utilise une membrane plane (figure III.11).

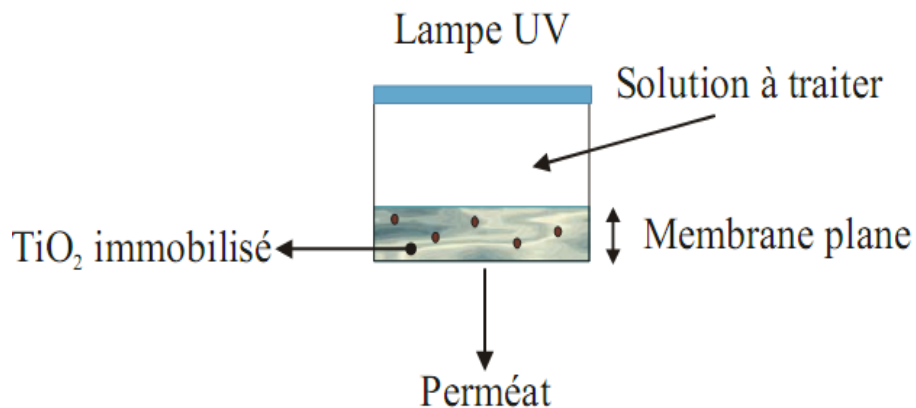


Figure III.11: Schéma du montage utilisant le couplage séparation/dégradation sur une membrane plane polymérique contenant des particules de TiO₂ [33].

Tsuru et al. [32] ont récemment publié une étude portant sur l'utilisation d'une membrane de microfiltration de TiO₂ pour la dégradation photocatalytique de méthanol à l'état gazeux. La figure III.12 représente le concept de réaction photocatalytique envisagé par les auteurs dans un tel système membranaire couplé.

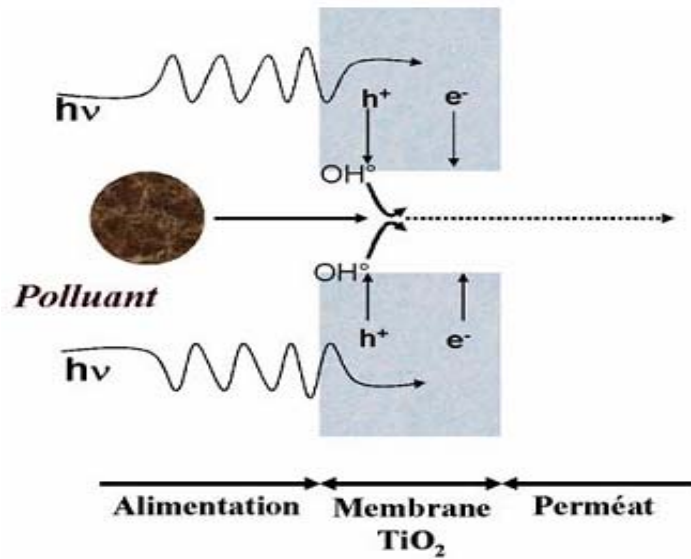


Figure III.12: Schéma du concept de réaction photocatalytique dans un système de filtration [32].

III.2.4.1. Optimisation de la configuration et de la géométrie des dispositifs de couplage direct

Deux types de configuration peuvent être envisagés pour permettre le couplage direct séparation – photodégradation (figure 13). Dans le cas de la figure (a), la membrane photoactive est déposée sur un support non photoactif. Ce type de montage peut être utilisé dans le cas de réacteurs photocatalytiques pour l’anticolmatage. Dans le deuxième cas (b), c’est le support poreux qui est photoactif. Cette configuration peut être retenue pour le traitement photocatalytique d’espèces non retenues par la membrane.

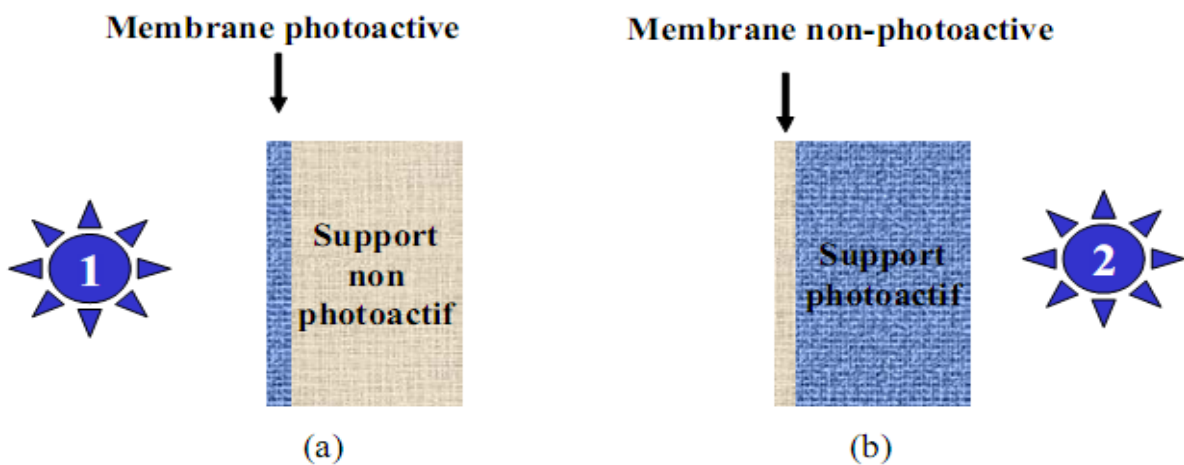


Figure III.13: Configurations envisageables pour le couplage direct séparation–photodégradation.

III.2.4.2. Application du couplage direct séparation/dégradation photocatalytique pour le traitement d'un effluent aqueux

Le développement de membranes poreuses à base de TiO_2 est ainsi particulièrement attractif pour des applications dans des réacteurs photocatalytiques à des fins d'anticolmatage ou de dégradation de composés organiques [34].

Une configuration possible de ces réacteurs, est basée sur l'utilisation d'un support membranaire photoactif dont l'une des faces est soumise à l'irradiation UV (figure III.14). Une telle stratégie peut être par exemple appliquée au traitement des eaux usées avec des membranes d'ultrafiltration assurant la rétention de macromolécules. Les composés organiques non retenus par la couche séparative sont ensuite photo-oxydés en sortie du support.

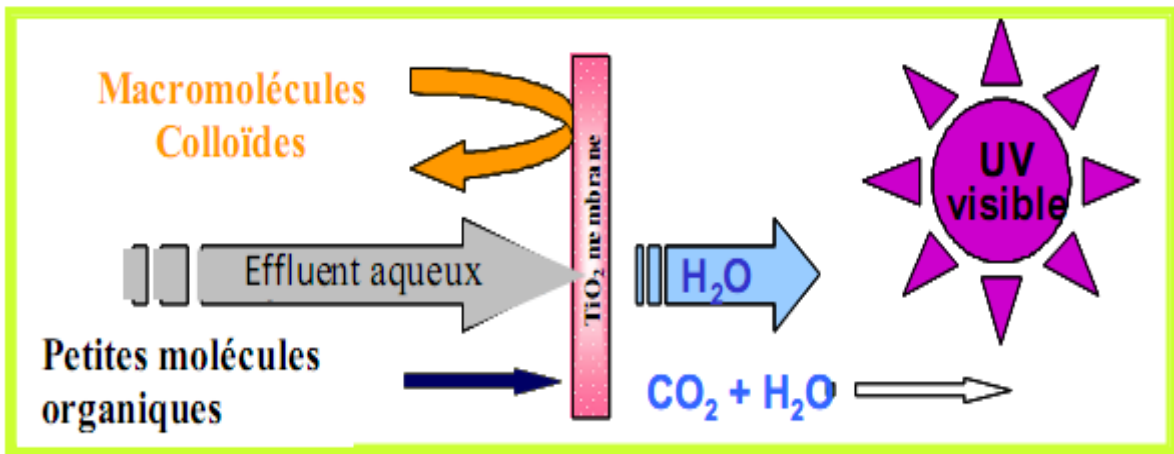


Figure III.14: Principe de l'application du couplage direct séparation/dégradation photocatalytique pour le traitement d'un effluent aqueux avec une membrane d'ultrafiltration à support photoactif [34].

III.3. Conclusion

De part leurs propriétés intrinsèques, les possibilités de contrôle de leur texture poreuse, et la grande variété de mises en forme et configurations possibles, les membranes céramiques peuvent être utilisées pour des fonctions additionnelles à la séparation, en particulier pour les applications couplant séparation et photocatalyse.

Références bibliographiques

- [1]: F. Bosc, A. Ayral, C. Guizard, *Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions*, *J. Memb. Sci.* 265 (2005) 13-19.
- [2]: L. Naszalyi, F. Bosc, A. El Mansouri, A. van der Lee, D. Cot, Z. Horvolgyi, A. Ayral, *Sol-gel-derived mesoporous SiO₂/ZnO active coating and development of multifunctional ceramic membranes*, *Separation and Purification Technology* (2008), 59, 304-309.
- [3]: J.-M. Berland and C. Juery, *les procédés membranaires pour le traitement de l'eau*. ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales, http://www.fndae.fr/documentation/numero_14.htm , (2002).
- [4]: C. Charcosset, *Procédés membranaires à application pharmaceutique et biotechnologique*. ITBM-RBM, (2006), 27, 1-7.
- [5]: V. M. Gryaznov, V. I. Vedernikov and S. G. Gul'yanova, *Participation of oxygen diffused through silver membraneous catalyst in heterogeneous oxidation*. *Kinetika i kataliz*, (1986), 27, 142-146
- [6]: K. Wu, S. Xie, G. S. Jiang, W. Liu and C. S. Chen, *Oxygen permeation through (Bi₂O₃)_{0.74}(SrO)_{0.26}-Ag (40% v/o) composite*. *Journal of Membrane Science*, (2001), 188, 189-193.
- [7]: Pontie, M. *Les techniques séparatives à membranes*, (2002).
- [8]: A.J Burggraaf, L.Cot; "Fundamentals of inorganic membrane science and technology" *Membrane Science and Technology Series, Elsevier, Amsterdam*, (1996), 4.
- [9]: L. Cot, A. Ayral, J. Durand, C. Guizard, N. Hovnanian, A. Julbe, A. Larbot, "Inorganic membranes and solid state sciences", *Solid state Science*, (2000), 2, 313.
- [10]: J. Coronas, J. Santamaria, "Catalytic Reactors Based on Porous Ceramic Membranes", *Catal. Today*, (1999), 51, 377.
- [11]: J.M. Barsema, J.Balster, V. Jordans, "Functionalized Carbon Molecular Sieve membranes containing Ag-nanoclusters", *J.Membr. Sci.* 219 (2003) 47-57.
- [12]: H. P. Hsieh, "Inorganic membranes for separation and reaction", *Membrane Science and Technology Series, Elsevier, Amsterdam*, (1996), 3.
- [13]: "Porous Ceramic Membranes for Catalytic Reactors. Overview and New Ideas" A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, *J. Membr. Sci.*, 181, (2001), 3.
- [14]: J.A. Dalmon, in: G. Ertl, H. Kn. zinger, J. Weitkamp (Eds.), VCH.Wiley, "Handbook of Heterogeneous Catalysis", (1997).

- [15]: J. Coronas, J. Santamaria, "Catalytic Reactors Based on Porous Ceramic Membranes", *Catal. Today*, 51, (1999), 377.
- [16]: R. Bredesen, K. Jordal, O. Bolland, "High-temperature membrane in power generation with CO₂ capture", *Chem. Eng. Process.*, 43, (2004), 1129.
- [17]: "Specialist periodical reports: Catalysis", A. G. Dixon in J.J. Spivey (Eds.), 14, (1999), RSC, London, 40.
- [18]: K.K. Sirkar, P.V. Shanbhag, A.S. Kovvali, "Membrane in a reactor: a functional perspective", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, (1999), 3715.
- [19]: A.G. Dixon, *Int. J. "Recent research in catalytic inorganic membranes reactors"*, *Chem. Reactor Eng.*, 1, (2003), 1.
- [20]: G.Q. Lu, J.C. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R.H. Williams, T. Kreutz, "Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective" *Journal of Colloid and Interface Science*, (2007), 314, 589.
- [21]: Y. S. Lin, "Microporous and dense inorganic membranes reactors", *Separation and purification Technology*, (2001), 25, 39.
- [22]: S.T. Hwang, "Inorganic membranes and membrane reactors", *Korean Journal of Chemical Engineering*, (2001), 18, 775.
- [23]: "Brief Review of Steam Reforming Using a Metal Membrane Reactor: Inorganic Membrane Reactors", S. Uemiya, *Topics in Catalysis*, 29, (2004), 79.
- [24]: J. Sanchez, T.T. Tsotsis, in: eds. A.J. Burggraaf, L. Cot, "Fundamentals in Inorganic Membrane Science and Technology", Elsevier, Amsterdam, (1996), 529.
- [25]: S. Miachon, "Catalysis in membranes reactor: what about the catalyst?", *J.A. Dalmon, Topics in Catalysis*, (2004), 29, 59.
- [26]: Carrying out simultaneously catalytic reactions involving hydrogen evolution and consumption", V.M. Gryaznov, *UK Patent GB 1234855*, (1971), 69.
- [27]: H.P. Hsieh, "Inorganic membrane reactor", *Catalysis Review of Science & Engineering*, (1991), 1, 33.
- [28]: J.N. Armor, "Catalysis with permselective inorganic membranes", *Applied Catalysis A: General*, (1989), 49.
- [29]: Ollis, D. F. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* (2003), 984, 65-84.
- [30]: Lee, S.-A.; Choo, K.-H.; Lee, C.-H.; Lee, H.-I.; Hyeon, T.; Choi, W.; Kwon, H.-H. *Ind.Eng.Chem. Res.* 2001, 40, 1712-1719.
- [31]: Molinari, R.; Mungari, M.; Drioli, E.; Di Paola, A.; Loddo, V.; Palmisano, L.; Schiavello, M. *Catalysis Today* (2000), 55, 71-78.

[32]: Tsuru, T.; Kan-no, T.; Yoshioka, T.; Asaeda, M. *Catalysis Today*, (2003), 82, 41-48.

[33]: Molinari, R.; Palmisano, L.; Drioli, E.; Schiavello, M. *Journal of Membrane Science* (2002), 206, 399-415.

[34]: F. Bosc, “Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photo catalytiques mésostructurées à base de TiO_2 anatase”, *Thèse de doctorat, Université Montpellier 2, IEM*, (2004).

Partie B

Etude expérimentale

Chapitre IV

*Synthèse et caractérisations de
membranes à base d'anatase*

Introduction

Cette étude expérimentale consiste à l'utilisation d'une méthode simple et robuste de préparation de membranes d'ultrafiltration en dioxyde de titane à partir d'un sol commercial de TiO₂ anatase déposé sur différents types de supports poreux, céramiques et métalliques, sous forme de disques ou de tubes.

Le procédé sol-gel a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre et d'aboutir à des couches mésoporeuses ou microporeuses à forte porosité; par rapport aux autres techniques de dépôts en couches minces couramment utilisées (évaporation, pulvérisation cathodique...).

Dans le présent travail, nous visons essentiellement l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de titane, obtenues par voie sol-gel, à partir d'un sol commercial basique de TiO₂ (S5-300B).

Dans un premier temps, on présente les caractéristiques du sol commercial (S5-300B) utilisé et on décrit ensuite les protocoles expérimentaux effectués pour la synthèse des membranes (plane et tubulaire) et leurs caractéristiques. Ces membranes sont constituées d'un film issu de sol déposé sur différents supports.

IV.1. Préparation de la solution de dépôt

IV.1.1. Composition du sol commercial

Le sol utilisé est un sol commercial basique de TiO₂ anatase (S5-300B) [1], fournis par Millenium Inorganic Chemicals, France. Les caractéristiques, données par le fournisseur sont présentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Les caractéristiques du sol commercial basique de TiO₂ (S5-300B)

Appellation commerciale	Sol (S5-300B)
TiO ₂ (% massique)	17,5 ± 2,5
pH	11,5 ± 1
SO ₃ (% massique)	0,6
Surface spécifique (m ² /g)	> 250
Phosphore P ₂ O ₅ (% massique)	0,06
Fe (mg/kg)	17
Forme cristalline	Anatase
Taille des particules (nm)	30 - 60
Taille des cristallites (nm)	5 - 10

A partir des données du tableau IV.1, on remarque que la surface spécifique a une valeur supérieur à 250m²/g, la taille des particules varie de 30–60nm et taille de cristallites varie de 5-10nm, on peut déduire que les particules sont constituées de petits agrégats ouverts de quelques cristallites d'anatase.

IV.1.2. Elaboration de la solution de dépôt

Le mode opératoire résulte de plusieurs essais effectués [2].

Les conditions de synthèse donnant lieu aux couches les plus homogènes sont:

- ◆ Préparation d'un sol commercial basique de TiO₂ (S5-300B) dilué, à 10% en volume dans une solution ammoniacale à pH= 11,5.
- ◆ Préparation d'une solution d'hydroxyéthyl de cellulose (HEC) à 5% en masse dissout dans l'eau. Hydroxyéthyl de cellulose a été utilisé comme liant organique (HEC, réf. n° 54290 de Fluka).
- ◆ On mélange 7,5 fois le volume du sol commercial (S5-300B) à 10% pour un volume d'Hydroxylethyl de Cellulose à 5% massique. Le mélange est dilué à 50% par une solution ammoniacale de pH=11,5. Le sol est ensuite vieilli pendant une heure sous vive agitation.

Il est possible par la suite de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, quelles soient en couches minces ou en poudres.

Le schéma suivant (figure IV.1) résume le mode opératoire suivi pour l'élaboration de la solution de dépôt (sol B).

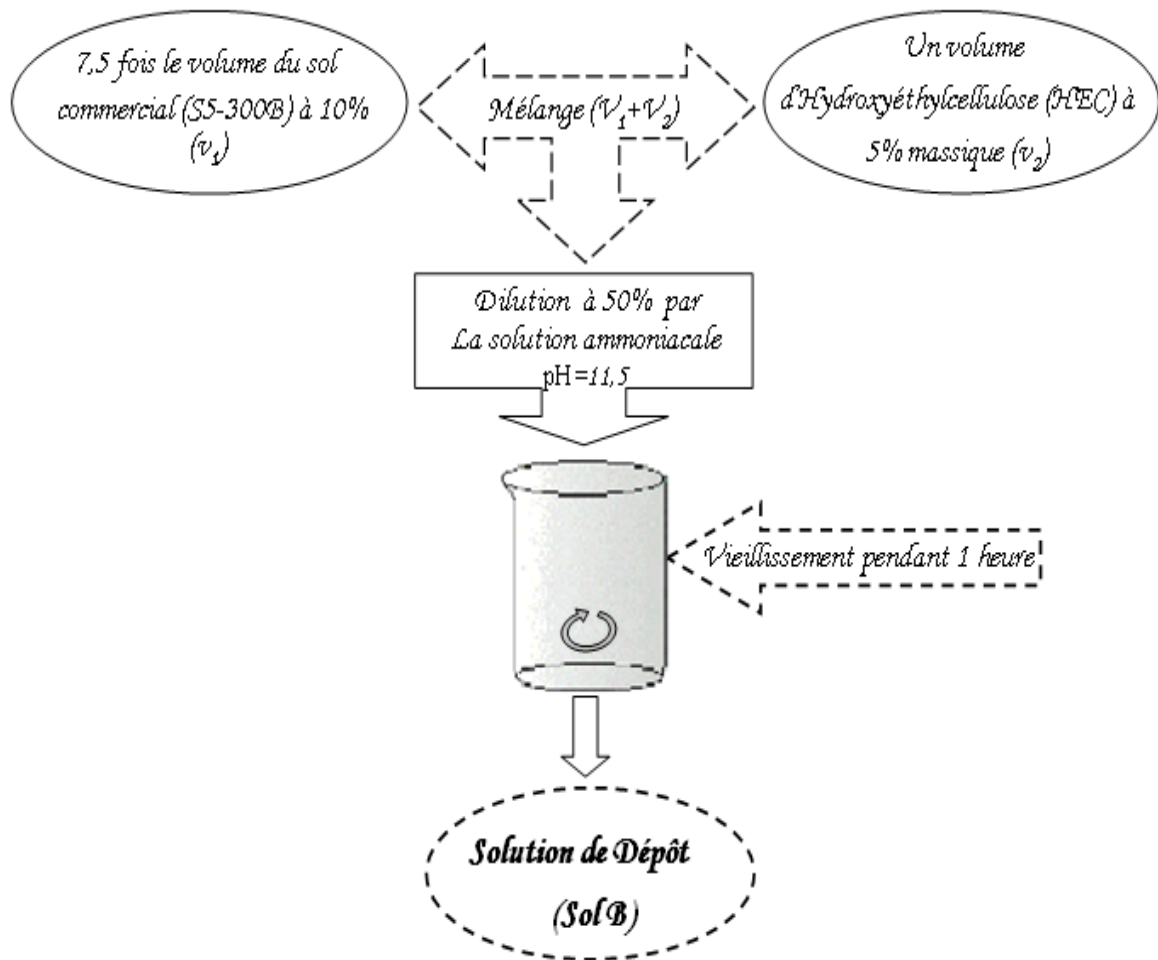


Figure IV.1 : Schéma du mode opératoire d'élaboration de solution de dépôt (sol B)

IV.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)

La poudre issue du sol B est obtenue par séchage de la solution de dépôt dans une grande plaque de téflon pendant 24 heures à température ambiante, puis séchée dans une étuve à 80°C pendant 1 heure (évaporation et élimination du solvant). La poudre obtenue est broyée manuellement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine du couleur jaune.

La synthèse de la poudre de dioxyde de titane implique de déterminer la température de recuit optimale nécessaire à l'obtention d'une poudre cristallisée dépourvue de composés organiques. Pour ce faire nous avons analysé la poudre issue du séchage de la solution (sol B), par ATG/ATD. L'analyse thermogravimétrique nous permet de déterminer les températures

auxquelles se produisent les départs de radicaux organiques. L'analyse thermodifférentielle, pour sa part, donne des informations sur les différentes températures de cristallisation. L'ensemble de ces phénomènes est enregistré au moyen d'un analyseur thermogravimétrique (ATG/ATD) de type TA Instruments-SDT 2960.

Ces analyses ont été réalisées dans une gamme de température de 25°C à 600°C sous balayage d'air, avec une vitesse de montée en température de 5°C/minute. La figure IV.2 expose les courbes d'ATG/ATD réalisées sur la poudre issue du sol B.

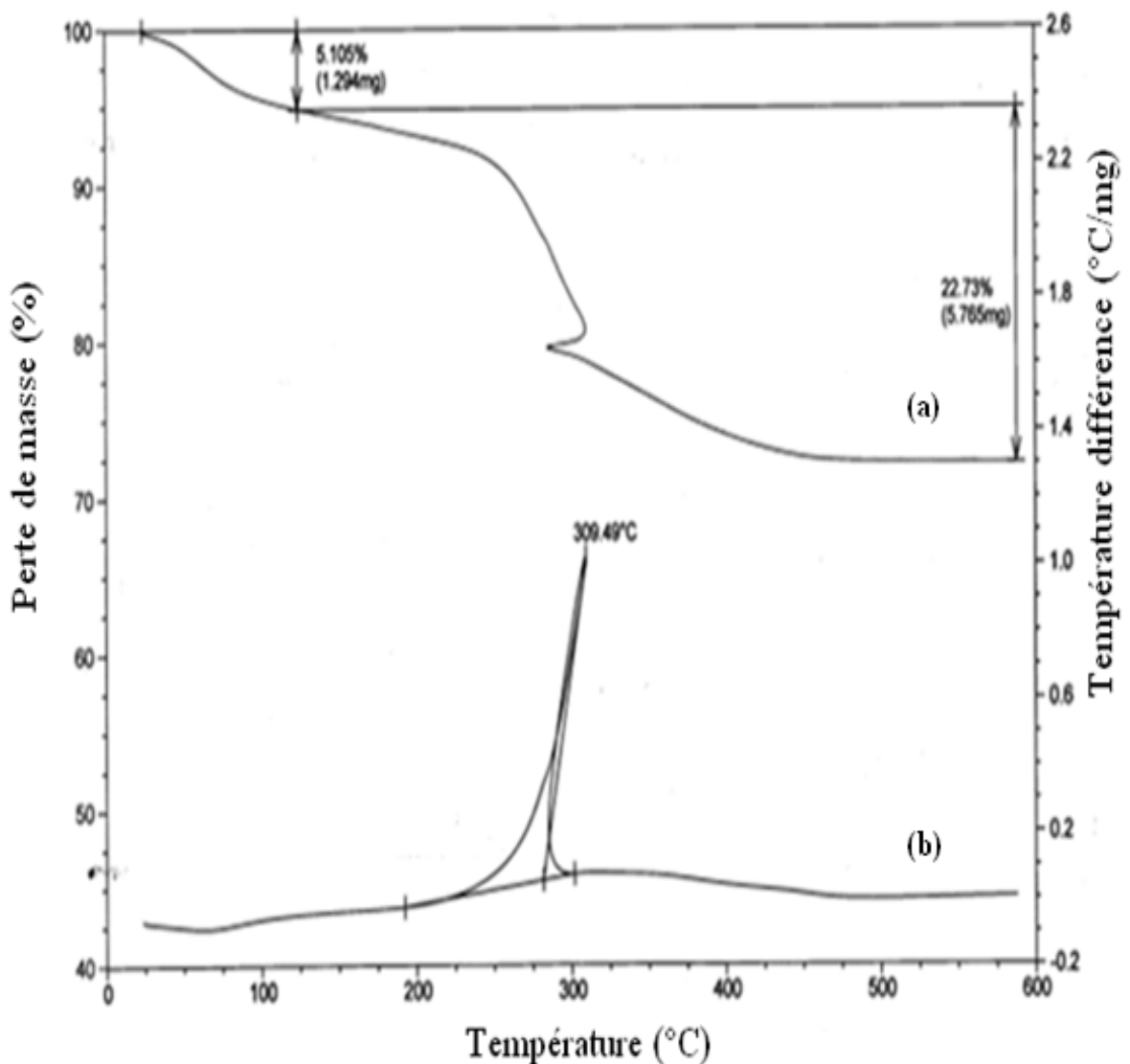


Figure IV.2: Courbes d'ATG/ATD de poudre issue du sol B

(a): Courbe ATG; **(b):** Courbe ATD.

Cette analyse thermique (ATG/ATD), nous a permis d'observer, sur la courbe ATG (figure IV.2.a), entre 20°C et 150°C, une perte de masse de 5% due à la perte d'eau. Et à partir de 150°C à 450°C, on observe une perte de masse importante atteinte 23% due à la dégradation de composés organiques résiduels. Au-delà de cette température la masse reste constante.

On observe également dans le signal ATD (figure IV.2.b), un pic intense d'environ à 300°C due à la cristallisation de la poudre issue du sol B. Il est important de noter que dès 450°C tous les phénomènes sont terminés, et en principe l'oxyde est formé.

A partir des résultats d'analyse thermique (ATG/ATD) (figure IV.2), un cycle thermique a été élaboré pour le traitement des poudres (figure IV.3).

Le cycle thermique est formé de deux paliers, le premier palier se fait à 250°C pendant 2 heures pour l'élimination d'eau résiduelle et les solvants les plus volatiles; et le deuxième palier est programmé à 450°C pendant 2 heures pour la cristallisation du matériau membranaire. La vitesse de montée en température a été fixée à 0,5°C/min, et la vitesse de refroidissement a été fixée à 20°C/min. toutes les calcinations ont été réalisées dans un four sous un flux d'air important. On utilise le même programme dans le cas de traitement thermique de membranes à base du sol B.

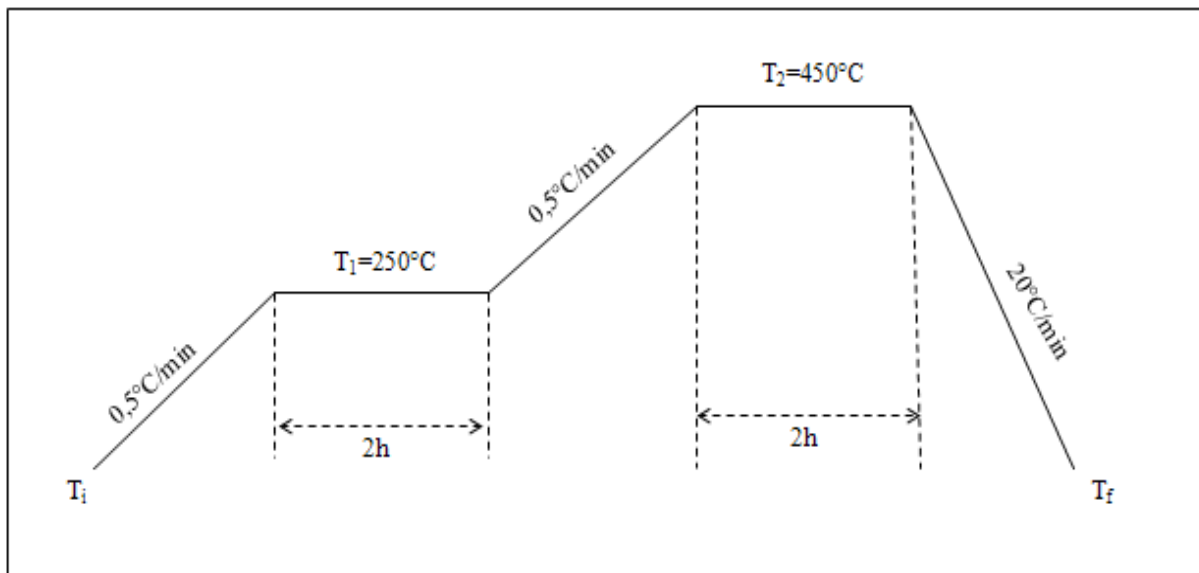


Figure IV.3: Cycles thermiques correspondant aux traitements des poudres à 450°C

T_i : Température initial (température ambiante: 21°C)

T_f : Température finale de refroidissement ($T_f = 50^\circ\text{C}$)

IV.2. Dépôt de membranes planes

Le dépôt de couche mince de sol B sur un substrat est une étape délicate et importante. Elle doit permettre d'obtenir la membrane avec une bonne qualité, sans défaut et sans fissures.

La membrane plane a été obtenue par dépôt du sol B sur différents types de supports poreux plans céramiques (alumine (Al_2O_3)) et en acier inox fritté (poral 3).

IV.2.1. Dépôts sur disque d'alumine

IV.2.1.1. Protocole expérimentale [2]

Pour obtenir des couches membranaires actives mésostructurées à base d'anatase, on a utilisé le sol B vieilli pendant une heure. Ce sol a été déposé sur un disque poreux en alumine (Al_2O_3) d'épaisseur de 1mm avec un diamètre de 47mm, et taille de pore de $0.2\mu\text{m}$ fournis par Inocermic. La méthode de dépôt utilisée est le dépôt par trempage-tirage ou "dip-coating". Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure IV.5.

Le substrat d'alumine est soigneusement disposé au-dessus du sol B. Il est fixé par une pince et descendu à une vitesse constante; une fois le substrat immergé dans le sol B, on laisse quelques secondes (temps de contact = 30 secondes) pour stabiliser et homogénéiser le dépôt sur le substrat, puis on procède à la montée du substrat contenant la couche déposée à une vitesse constante de 2 cm/min (vitesse de tirage). Notre échantillon est maintenu hors du sol B sous hotte pendant 24 heures à température ambiante (21°C), pour le séchage et l'évaporation des solvants les plus volatils. Le principe de la méthode de dip-coating (trempage tirage) est schématisé dans la figure IV.4.

Après séchage, une étape de traitement thermique importante a ensuite été réalisée pour l'élimination du liant organique et le renforcement mécanique de couche déposée. La membrane (support +couche active) est traitée thermiquement à 450°C selon le programme thermique présenté dans la figure IV.3.

La figure IV.6, montre une photographie de la membrane après traitement thermique à 450°C .

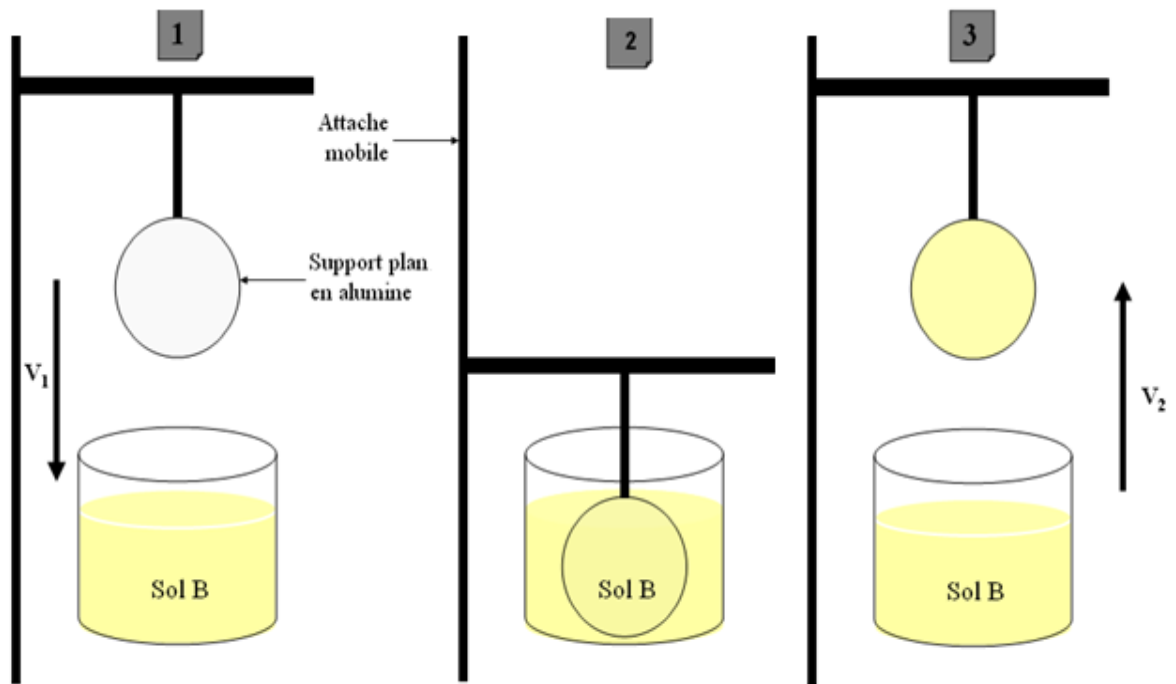


Figure IV.4 : Schéma de principe du dépôt de membrane par dip coating

1: Trempage; 2: contacte de support avec sol B; 3: tirage

V_1 : vitesse de trempage

V_2 : vitesse de tirage

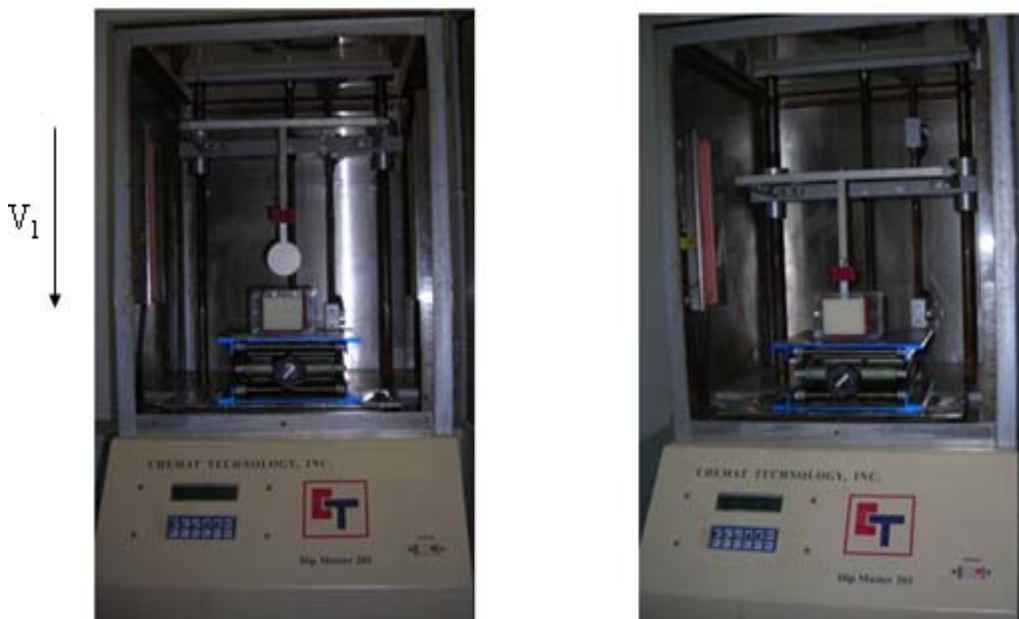


Figure IV.5 : Photographie du dispositif expérimental de dépôt par dip-coating

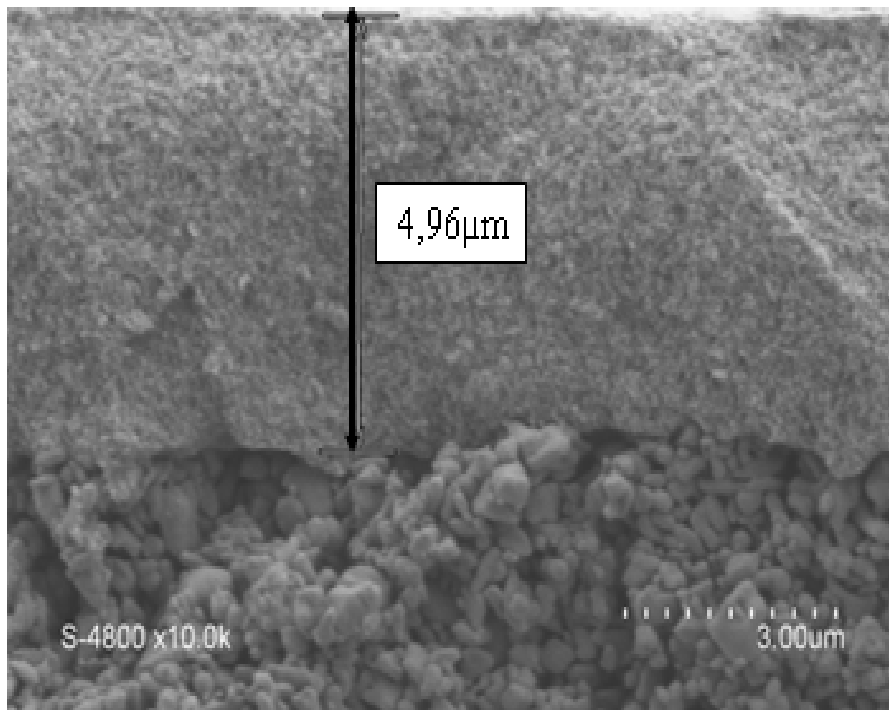
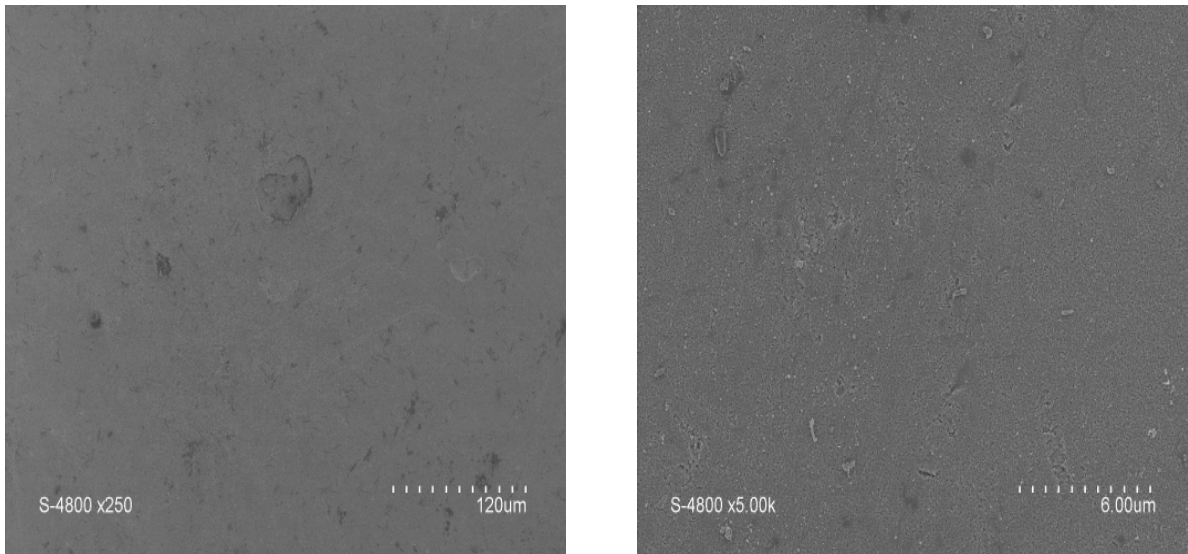


Figure IV.6: Photographie de la membrane à base du sol B traitée thermiquement à 450°C

IV.2.1.2. Caractérisation des couches minces par MEB

La caractérisation morphologique de membranes planes (couche active déposée sur le disque d'alumine) synthétisées à base du sol B a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) de type HITACHI S-4500. Cette technique a le grand avantage de pouvoir donner une image topographique réelle de la surface; l'étude de l'image permet d'accéder à une description morphologique et structurale de la surface. Elle permet également la détermination de l'épaisseur des dépôts par observation en coupe longitudinale.

La morphologie de couche mince obtenue sur le support poreux d'alumine est illustrée par les images de la figure IV.7. Les photos (a) et (b) présentent des images de surface à différents agrandissements, à 250X et 500X respectivement. La figure (c), montre une photo en coupe longitudinale de la membrane.



(c)

Figure IV.7 : Vues au microscope électronique à balayage des membranes traitées à 450°C.

(a): Photo de surface à agrandissement 250; **(b):** Photo de surface à agrandissement 500;

(c): Photo en coupe.

Les observations effectuées au MEB par les photos (a) et (b), ont montré que les dépôts sont homogènes, sans défaut et surtout exempts de fissuration sur toute la surface de l'échantillon.

La photo en coupe longitudinale (c), montre une tranche composée de 2 couches différentes. Une couche mince à base de TiO₂ anatase, a une structure fine et une épaisseur d'environ 5µm et l'autre couche représente le support en alumine poreux de texture asymétrique. On observe aussi une bonne adhérence de la couche active sur le substrat d'alumine. En outre, aucune infiltration significative du sol B n'a été observée sur le support d'alumine.

IV.2.2. Dépôts sur disque en acier

IV.2.2.1. Caractérisations du support utilisé

Selon une étude antérieure menée à l'institut européenne des membranes les caractéristiques de ce support sont les suivantes:

Le support métallique utilisé est un disque en acier inox (poral 3) de 42mm de diamètre et de 2mm d'épaisseur. La taille des grains est uniforme, de quelque dizaines de micromètre.

Après un traitement thermique à 1000°C, du poral 3, une variation des paramètres physiques du support (tableau IV.1).

Une légère augmentation de la porosité ouverte après le traitement thermique du porale 3, cette augmentation peut être expliquée par une redistribution de la porosité. On remarque une diminution du diamètre moyen en volume des pores du porale 3 pour atteindre la valeur 4,8µm.

Tableau IV.2: Principales caractéristiques relatives à la porosité du Poral 3

	Porale 3 brut	Poral 3 traité à 1000°C
Diamètre moyen en volume des pores (µm)	6,6	4,8
Porosité ouverte (%)	22	25
Densité apparente (g.cm ⁻³)	5,7	5,6
Densité apparente du squelette (g.cm ⁻³)	7,3	7,5

Le support en acier est traité thermiquement à 1000°C selon le programme suivant:

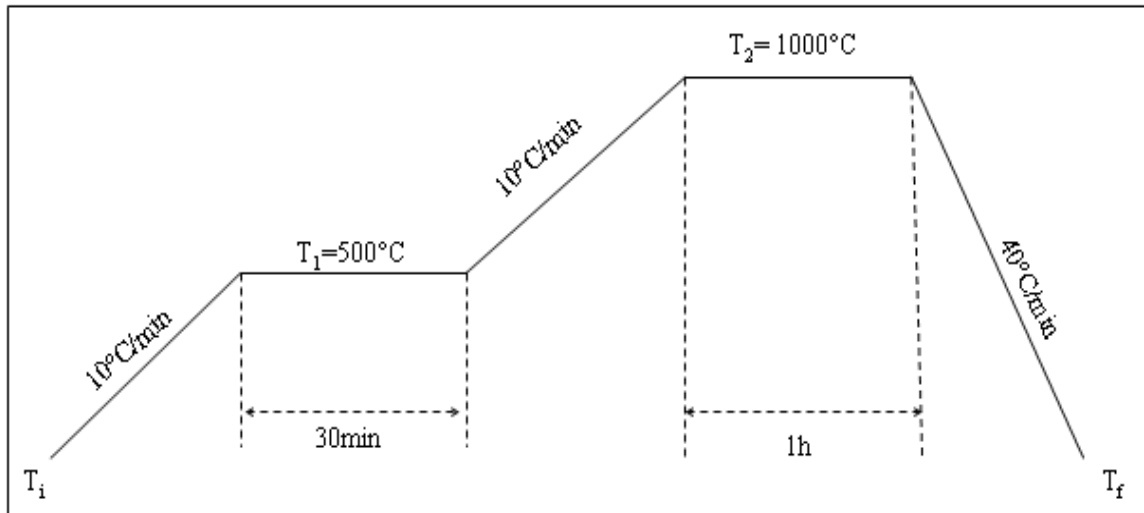


Figure IV. 8: Cycles thermiques correspondant aux traitements du support métallique

On ne peut pas déposer directement le sol B sur le support métallique qui a un diamètre de pores d'environ 5µm. parce que, le sol B peut passer entre les pores du support (infiltration du sol). Le dépôt de la couche active sur ce support nécessite un dépôt d'une couche intermédiaire.

IV.2.2.2. Élaboration de la solution de dépôt

Pour la préparation d'une solution de dépôt à base d'oxyde de zirconium (couche intermédiaire), on a appliqué un mode opératoire réalisé à l'institut européenne des membranes selon le protocole suivant :

1. Préparation de la solution d'alcool polyvinylique (APV)

L'alcool polyvinylique (APV) utilisé est le Rhodoviol 25/140. APV donne à 4% en masse dans l'eau et à 25°C une solution de viscosité 24-30 mpa.s. On prépare une solution aqueuse concentré d'alcool polyvinylique selon les étapes suivantes:

- ◆ Chauffage de 25ml d'eau dé-ionisée à 50°C au bain marie;
- ◆ Ajout progressif de 3,25g de Rhodoviol 25/140 sous agitation mécanique;
- ◆ Maintien du chauffage et de l'agitation jusqu'à l'obtention d'une solution limpide et visqueuse.

2. Préparation de la barbotine

- ◆ On verse dans un bécher 31,15ml d'eau ultra pur;
- ◆ On ajoute 0,2µl de solution ammoniacale (0,573N);

- ◆ On disperse ensuite 8,15g d'oxyde de zirconium (Toshoh TZ-3Y);
- ◆ On laisse la solution sous agitation pendant 45 minutes;
- ◆ On réalise un mélange par l'ajout de cette solution à 10,79g de la solution d'alcool polyvinylique, sous vive agitation pendant 30 minutes pour l'homogénéisation de la solution.

IV.2.2.3. Dépôt de la couche intermédiaire

On dépose la barbotine par la méthode de centrifugation ou "spin-coating" (le dispositif expérimental utilisé est présenté sur la figure IV.9) selon le protocole expérimental suivant:

- ◆ Dépôt en excès de la barbotine sur le disque d'inox traité thermiquement à 1000°C;
- ◆ Laisser en contact durant 12 minutes à température ambiante;
- ◆ Mettre ensuite en rotation au "SPIN 150" le tout (support + barbotine) à:
 - Une vitesse de rotation de 3000 tr/mn;
 - Une accélération de 900 tr/mn.sec;
 - Un temps de contact de 60 secondes.
- ◆ On laisse sécher à température ambiante sous hotte durant 24 heures. On applique un traitement thermique à 450°C selon le cycle thermique présenté dans la figure IV.10.

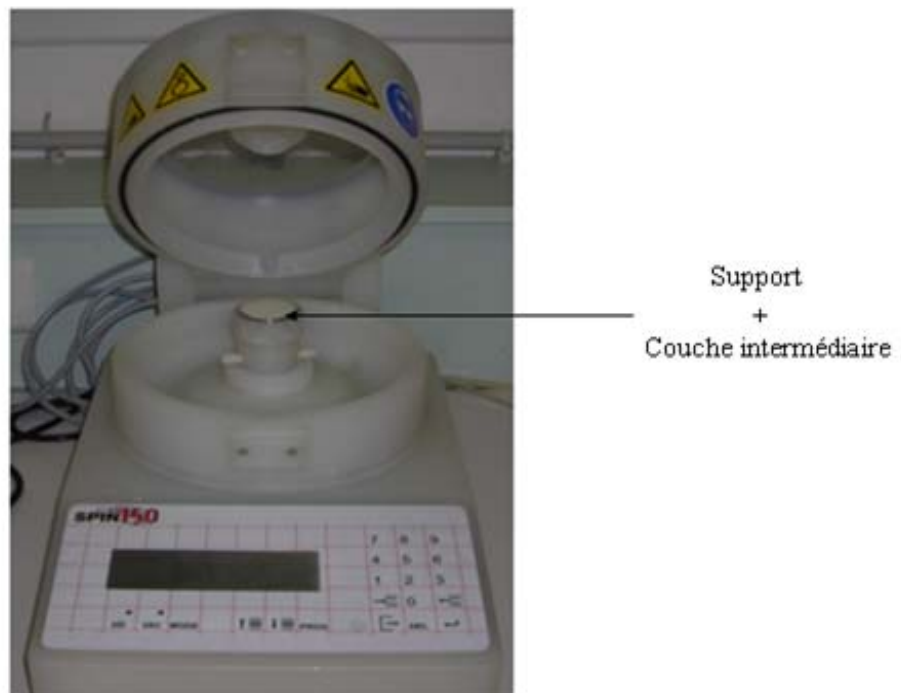


Figure IV.9: photographie du dispositif expérimental de dépôt par spin-coating

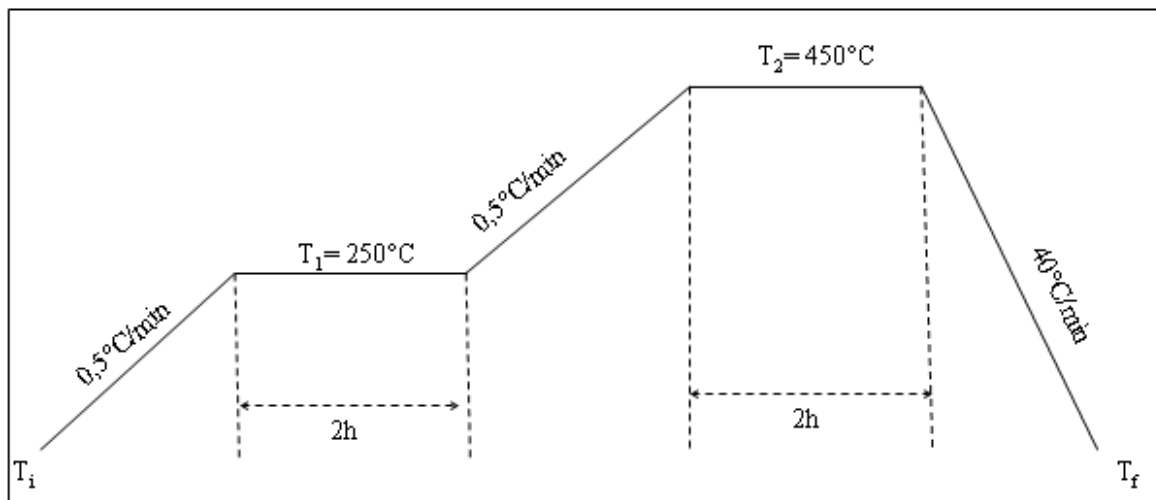


Figure IV. 10: Cycles thermiques correspondant aux traitements de la couche intermédiaire à 450°C.

Après le traitement thermique, une mauvaise adhérence de la couche intermédiaire sur le substrat a été constatée, de plus les couches obtenues sont fissurées. Ceci due peut être à la grande viscosité de la barbotine. Dans le but de réaliser une couche intermédiaire sans défaut, on élabore la barbotine selon le protocole suivant:

On prépare la solution de dépôt de cette barbotine selon le même protocole de synthèse précédent (paragraphe VI.2.2.2), puis, on réalise une dilution de la barbotine par une eau ultra pure à 50% et une autre dilution à 25%.

On dépose les solutions obtenues sur les supports métalliques traités thermiquement à 1000°C. Après un temps de contact de 12 minutes, on procède aux dépôts de la couche intermédiaire par spin-coating:

- vitesse de rotation de 1800 tr/mn;
- accélération de 200 tr/mn.sec;
- temps de contact de 60 secondes.

Les couches sont séchées à température ambiante (21°C) sous hotte durant 24 heures, puis, traitées thermiquement à 450°C suivant le même programme de traitement thermique que celui présenté dans la figure IV.10.

IV.2.2.4. Caractérisation des couches intermédiaires par MEB

La morphologie de la couche intermédiaire obtenue à partir d'une dilution à 25% de la barbotine est représenté par les photos (a), (b) et (c) de la figure IV.11.

L'agrandissement à 250X, (photo a), montre une surface plane sans fissure. Pour un agrandissement à 1000X, (photo b), des craquelures apparaissent sur la surface de la couche intermédiaire. Ces fissures sont bien observées à des agrandissements plus élevés (photo c: agrandissement à 2500X). Ceci peut expliquer que la dilution de la barbotine à 25% n'est pas suffisante (viscosité élevée) pour obtenir une couche intermédiaire sans fissures.

La figure IV.12 est correspondante à la vue de face de la couche intermédiaire obtenue à partir d'une dilution de la barbotine à 50%, les photos (a'), (b') et (c') illustrent les images par microscope électronique à balayage à différentes agrandissements. Dans les trois photos, on ne remarque aucune fissure sur la surface de la couche intermédiaire, et on observe que la photo (a'), montre une surface lisse comparable à la photo (a). Alors, les films issus d'une dilution de barbotine à 50% présentent un aspect homogène, sans craquelures par rapport à les films issus d'une dilution à 25% de la barbotine. Pour cela, on a décidé d'élaborer les couches intermédiaires par une dilution de la barbotine à 50%.

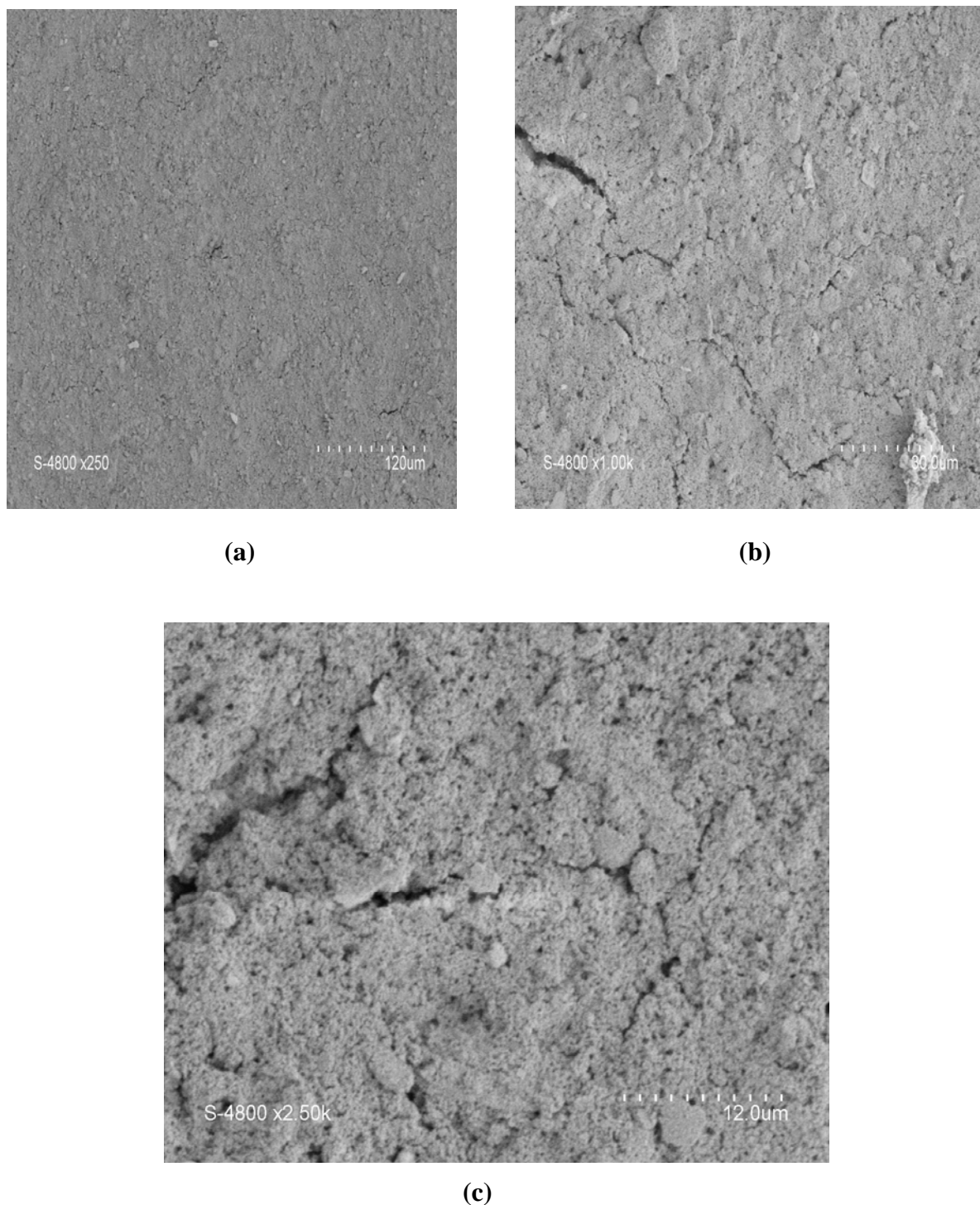
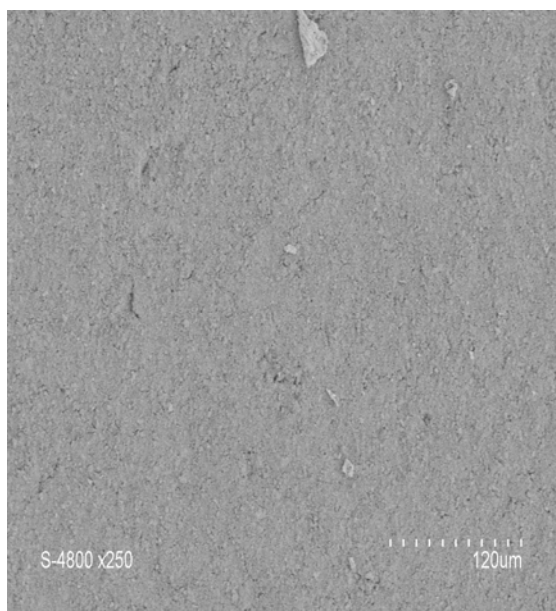
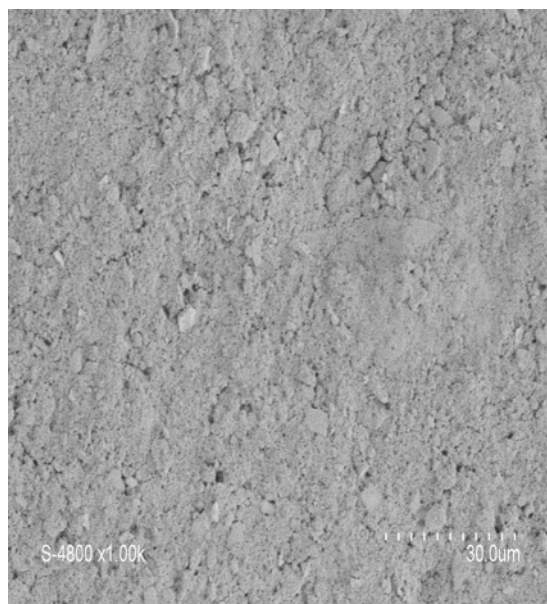


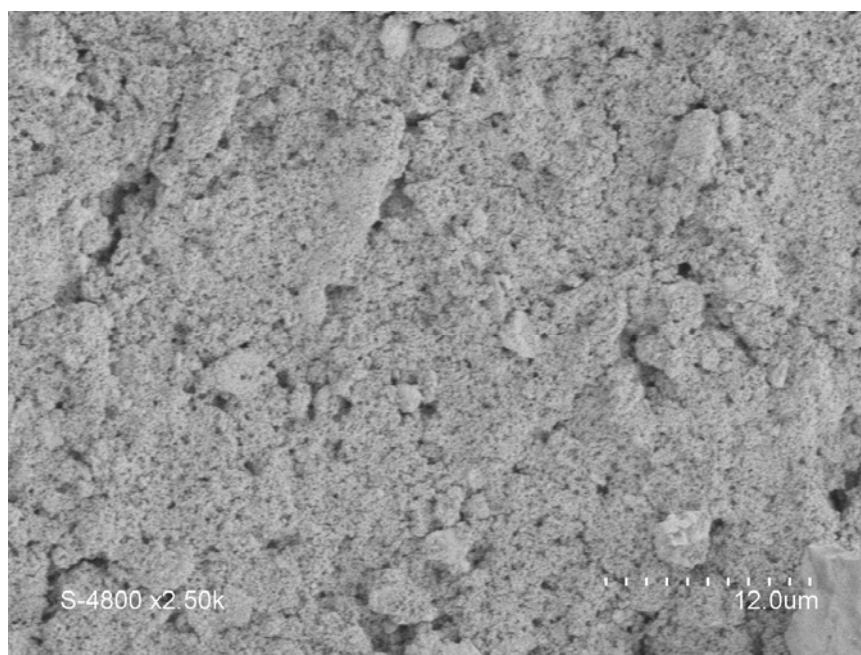
Figure IV.11: Vues au microscope électronique à balayage de surfaces de couches intermédiaires: une dilution de 25%: **(a)**: agrandissement à 250X; **(b)**: agrandissement à 1000X; **(c)**: agrandissement à 2500X.



(a')



(b')



(c')

Figure IV.12: Vues au microscope électronique à balayage de surfaces de couches intermédiaires: une dilution de 50%: **(a')**: agrandissement à 250X; **(b')**: agrandissement à 1000X; **(c')**: agrandissement à 2500X.

L'obtention d'une couche intermédiaire homogène et sans défaut nous a permis de procéder au dépôt de la couche active à base de sol B.

IV.2.2.5. Dépôt de la couche active

La couche active (sol B) est déposée sur la couche intermédiaire par la méthode dip-coating (trempage-tirage) avec un temps de contact de 30 secondes, et une vitesse de tirage de 2 cm/min.

Après une étape de séchage de 24 heures à une température ambiante sous hotte, la membrane est traitée thermiquement à 450°C selon le programme thermique illustré dans la figure IV.3.

Lorsque la membrane est placée en contact avec de l'eau sur un pilote de filtration, on a observé un début de corrosion sur les rebords du support métallique, qui s'est propagé avec le temps sur toute la surface du support ce qui a induit une coloration rouge brique sur la couche intermédiaire et la couche active.

Une étude complémentaire a été effectuée pour essayer d'éviter le phénomène de corrosion, en procédant à une série de traitement thermique sous différentes conditions sur des échantillons du support métallique. Ces derniers ont été mis en contact avec de l'eau ultra pure à température ambiante. Les résultats sont consignés sur le tableau ci-dessous.

Tableau IV.3: Les essais du traitement thermique sur le support en acier

Température de traitement thermique	Conditions de traitement	Résultats
1000°C	Sous Air	Après 12 heures Apparition de corrosion, et après 48heures la couleur d'eau devient marron
600°C	Sous Air	Apparition de corrosion après une semaine
1000°C	Sous Argon	Apparition de corrosion après 4 jours
1000°C	Sous Azote	Apparition de corrosion après 4 jours
Sans traitement thermique	/	Pas de corrosion (après un mois)

Ce phénomène néfaste pour la suite des travaux avec le protocole établie, nous a obligé à rechercher un autre type de support métallique non corrosive ayant une porosité de l'ordre de micromètre, lors du traitement thermique à la température optimale du dépôt.

IV.3. Dépôt de membranes sur support tubulaire

IV.3.1. Protocole expérimental [2]

On réalise le dépôt des couches actives à base de sol B, à l'intérieur d'un support tubulaire en alumine de diamètre intérieure de 7mm; diamètre extérieure 10mm, et un diamètre moyen de pore de 0,2 μ m, fournis par Pall Exekia, France. On a réalisé ces dépôts sur des longueurs de tube de 200mm, après un nettoyage préalable des tubes afin d'éliminer toute traces de particules ou poussières présentes à la surface interne du support.

La procédure adoptée est la suivante :

- ◆ 1er rinçage à l'eau distillée ultra pure;
- ◆ 2ème rinçage à l'éthanol pur;
- ◆ 3ème rinçage à l'acétone;
- ◆ Séchage à l'étuve à 60°C pendant 1 heure;
- ◆ Jet d'azote pendant 5 min de l'intérieur du support pour éliminer les gouttelettes pouvant subsister à l'intérieur des pores du support.

On utilise la technique d'engobage (slip-casting), pour réaliser une couche mince à base de sol B à l'intérieur du support poreux tubulaire en alumine. Le principe de cette méthode est schématisé dans la figure IV.13.

Un réservoir gradué remplie par le sol B est lié avec le support tubulaire qui est attaché par une attache mobile à un tuyau flexible. Le support descend à vitesse constante jusqu'à son remplissage par le sol B. On maintient le tube en contact avec le sol B pendant 30 secondes, puis on procède à la montée du support contenant la couche déposée à une vitesse constante de 2 cm/min (vitesse de vidange). Le tube est maintenu en position verticale dans une enceinte fermée à température ambiante pendant 24 heures. Après cette étape de séchage, la membrane (support avec la couche active) est traitée thermiquement à 450°C selon le programme thermique utilisé pour les membranes planes (figure IV.3).

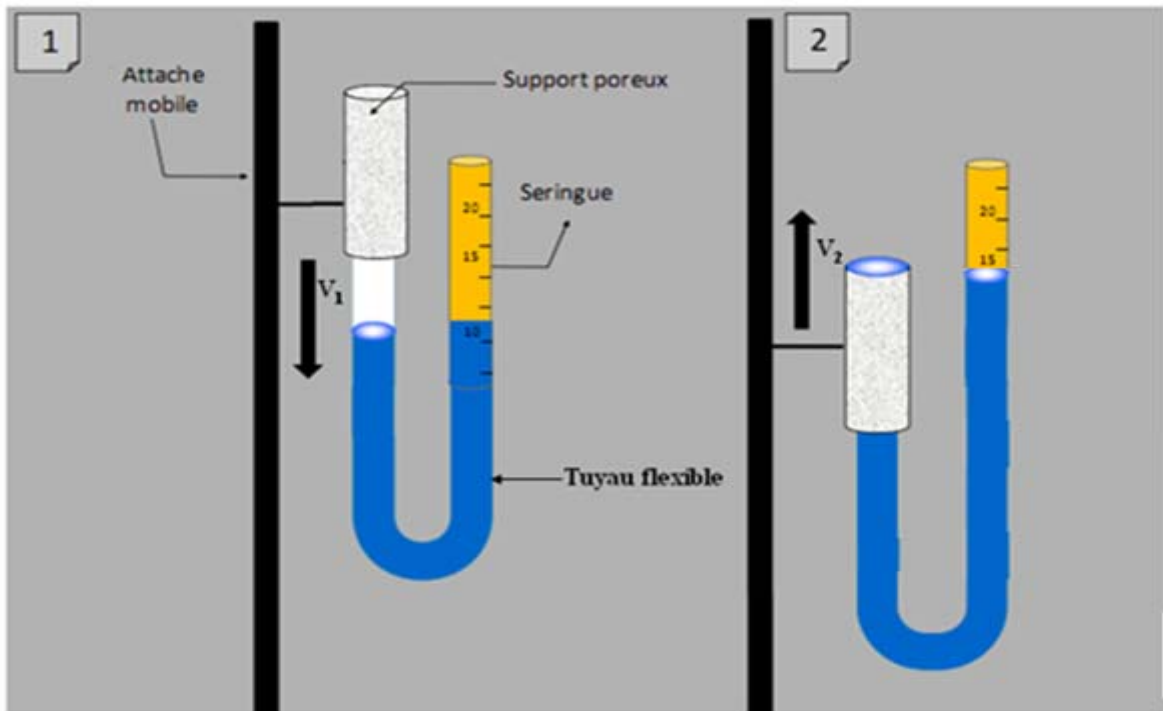


Figure IV.13: Schéma de principe du dépôt de la couche active par engobage d'un tube cylindrique [1]. 1- Remplissage à vitesse v_1 ,
2- Vidange à vitesse v_2 .

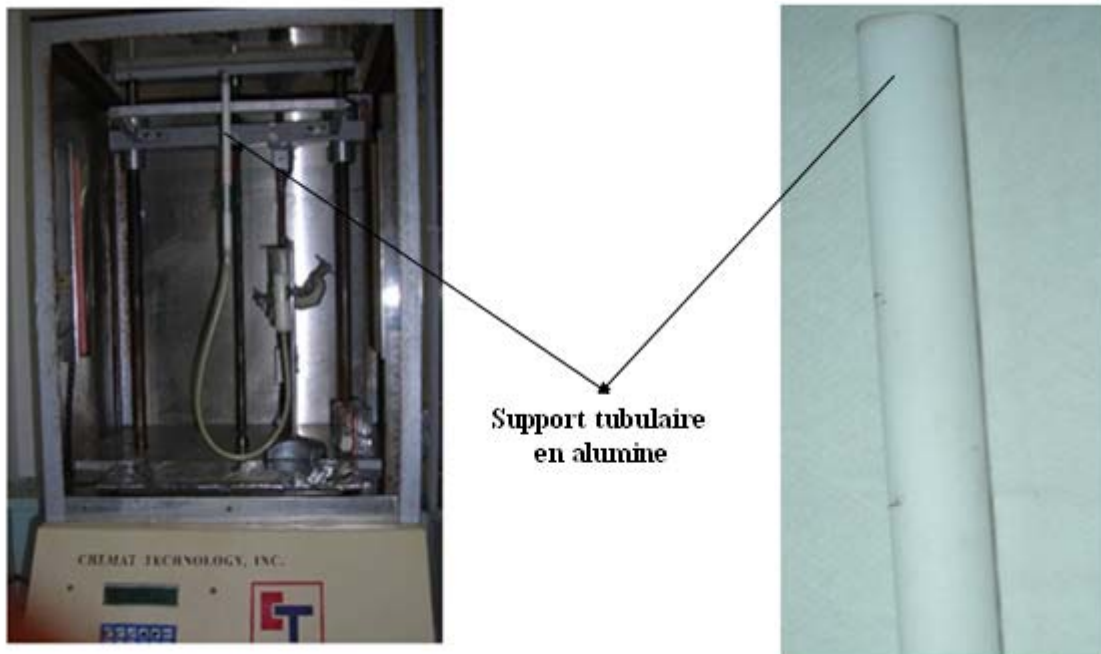
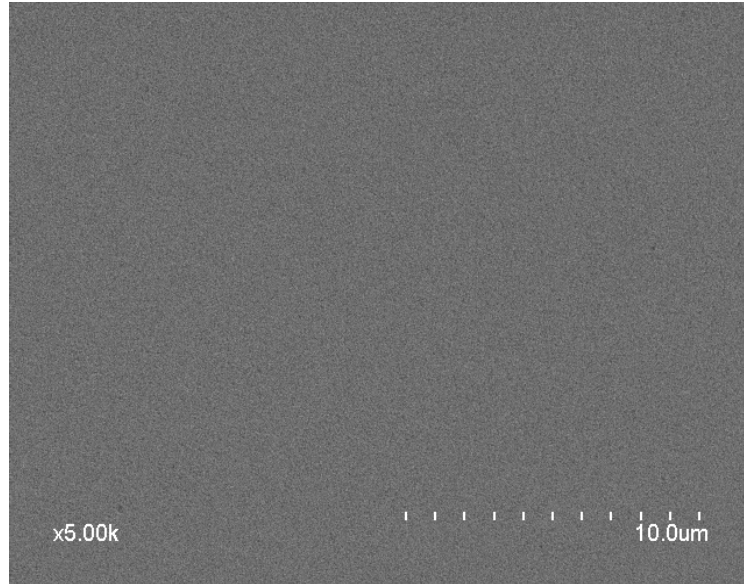


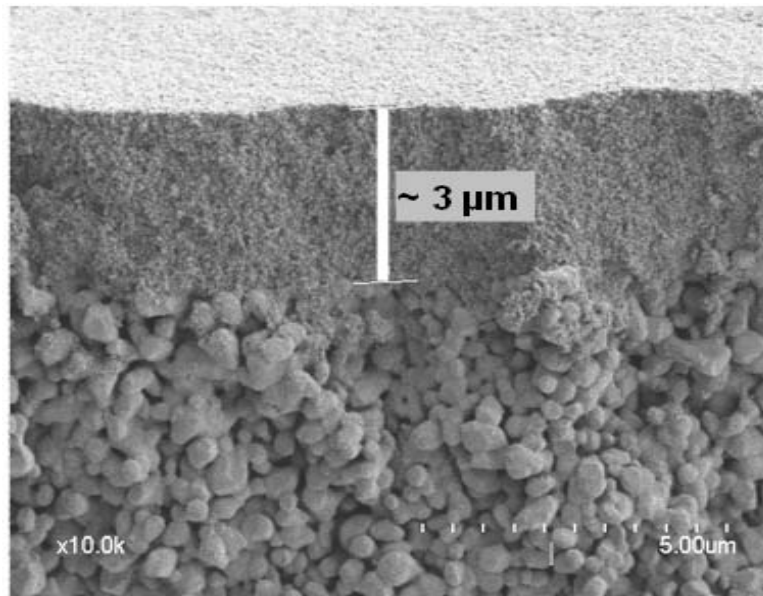
Figure IV.14: Photographie du dispositif expérimental de dépôt par engobage à l'intérieur d'un support tubulaire.

IV.3.2. Analyse morphologique

L'analyse morphologique du dépôt de la couche active par microscopie électronique à balayage est donnée par les photos (a) et (b) (figure IV.15).



(a)



(b)

Figure IV.15 : Vues au microscope électronique à balayage de membrane tubulaire traitée à 450°C [2]. **(a):** vue de surface de la couche active;

(b): vue en coupe de la couche active et du support.

La photo (a), montre une surface plane homogène, sans défaut et exempte de fissuration sur toute la surface de l'échantillon.

La photo en coupe (b), montre que la membrane est asymétrique, composée de deux couches différentes. Une couche mince à base de TiO_2 anatase, a une structure fine et une épaisseur d'environ $3\mu\text{m}$, et une couche de support en alumine dont la granulométrie supérieur à la structure de la couche active de TiO_2 . On observe aussi une bonne adhérence de la couche active sur le tube d'alumine. On remarque aucune infiltration significative du sol B n'a été observée sur le support tubulaire d'alumine.

IV.4. Conclusion

L'objectif principal de cette étude est la synthèse de membranes en dioxyde de titane à partir d'un sol d'anatase disponible dans le commerce, avec une teneur élevée en dioxyde de titane.

Nous avons procédé dans un premier temps à la préparation du sol pour l'élaboration de la couche active.

L'analyse thermique par ATG et ATD nous a permis de réaliser un programme de traitement thermique des différentes membranes.

Des essais de dépôt sur support, plan et tubulaire, nous ont permis de caractériser par microscopie électronique à balayage la morphologie de la couche active.

Différents paramètres d'optimisation de synthèse et de dépôt ont été étudiés, pour aboutir à des couches sans défaut de structure.

La détermination des propriétés photocatalytiques des matériaux membranaires élaborés (membranes et poudres), fait l'objet de chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] : F. Bosc, “Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de TiO_2 anatase”, Thèse de doctorat, Université Montpellier 2, IEM, (2004).
- [2]: L. Djafer, A. Ayral, A.Ouagued, *Robust synthesis and performance of a titania-based ultrafiltration membrane with photocatalytic properties*, *Separation and Purification Technology*. (2010), 75(2), 198-203.

Chapitre V

Propriétés photocatalytiques

Introduction

Après avoir préparé différentes couches minces et poudres d'anatase, nous avons analysé leurs propriétés photocatalytiques. Pour déterminer les performances des matériaux photocatalytiques développés, nous avons étudié la photo-oxydation de différents composés organiques modèles.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'effet du traitement thermique sur l'activité photocatalytique de poudres synthétisées (TiO₂). L'évaluation des propriétés photocatalytiques a été réalisée par des mesures de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (colorant organique de référence) et du phénol (molécule modèle de l'eau). Des caractérisations structurales et microstructurales par diffraction des rayons X et adsorption-désorption d'azote des poudres, ont permis d'optimiser les conditions de préparation des membranes et en particulier leur température de traitement thermique.

Dans la deuxième partie, des tests préliminaires ont été réalisées sur des membranes positionnées dans une cellule de diffusion. Ceci a permis d'estimer la quantité de polluant dégradé par unité de temps et par unité d'aire membranaire.

V.1. Choix de molécules modèles

V.1.1. Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure. Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau V.1. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool.

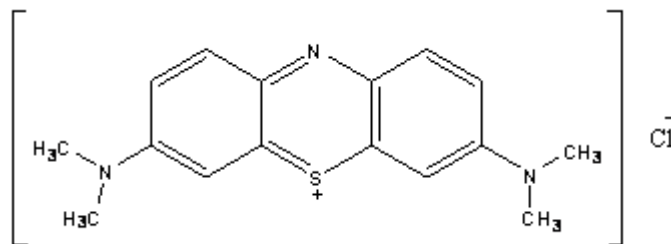


Figure V.1 : La structure chimique du bleu de méthylène (MB)

Tableau V.1 : Caractéristiques du bleu de méthylène

	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau à 20°C (g/l)	Température de fusion (°C)
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	319,85	50	190

Les inconvénients principaux du bleu de méthylène, sont sa très forte adsorption des molécules à la surface du TiO₂ et sa photosensibilité. En effet, au bout de quatre mois, une bouteille contenant la solution de bleu de méthylène laissée à la lumière naturelle, s'est quasiment toute décolorée [1].

V.1.2. Le phénol

Parmi l'ensemble des polluants organiques de l'eau, le choix du phénol nous a semblé judicieux. Le phénol est un composé très utilisé dans l'industrie chimique, il est très irritant pour les yeux, la peau ou les voies respiratoires. S'il se répand dans les eaux, une dose de 1mg/l suffit à tuer la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potables doit être inférieure à 0,1µg/l. Sa structure est simple, il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool -OH, souvent présents dans les effluents aquatiques.

Le phénol utilisé est fourni par Aldrich, sa pureté est de 99%. C'est un composé aromatique ayant une masse molaire de 94 g/mol. La figure V.2 donne la formule semi développée du phénol.

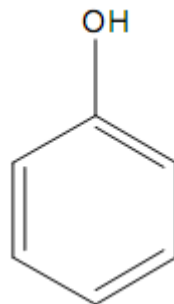


Figure V.2 : La structure chimique du phénol

V.2. Elaboration des poudres

V.2.1. Mode opératoire

L'un des objectifs principaux de ce travail est l'étude de l'effet du traitement thermique sur l'activité photocatalytique des matériaux membranaires. Pour cela, un traitement thermique à différentes températures a été effectué sur les poudres (TiO₂) synthétisées.

La poudre de dioxyde de titane est synthétisée, selon le protocole schématisé dans la figure V.3. La poudre issue du sol B est obtenue par séchage de la solution de dépôt dans une plaque de téflon pendant 24 heures à température ambiante, puis séché dans une étuve à 80°C pendant 1 heure. La poudre obtenue est broyée manuellement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine de couleur jaune vif, qui est notée par la suite poudre B.

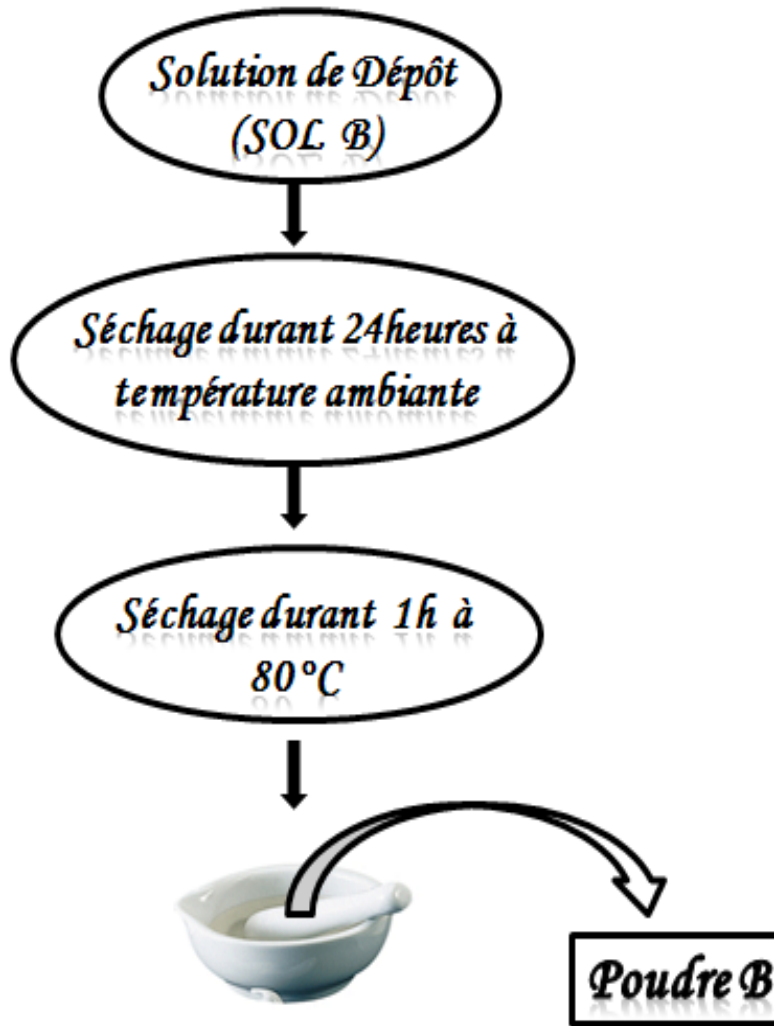


Figure V.3 : Schéma du mode opératoire d'élaboration de poudre B

La plage de variation de température du traitement thermique choisie pour cette étude a été de 120°C° à 1050°C. Les calcinations de tous les échantillons, ont été réalisées dans un four a moufle, avec une vitesse de montée de 0,5°C.min⁻¹, et une vitesse de refroidissement fixée à 20°C/min, le temps du chaque palier est programmé pour 2 heures.

Les poudres obtenues sont notées respectivement: B-120, B-450, B-550, B-650, B-750, B-850, B-950, B-1050 en fonction de leur température de traitement thermique.

Tableau V.2: Programme de traitement thermique des poudres.

Poudres	Température du 1^{er} palier (°C)	Température du 2^{em} palier (°C)
B-120	80	120
B-450	250	450
B-550	250	550
B-650	250	650
B-750	250	750
B-850	250	850
B-950	250	950
B-1050	250	1050

On observe, visuellement, après le traitement thermique des poudres synthétisées, un changement de couleur:

- ◆ La couleur de la poudre B-120 issu d'un traitement à 120°C, passe d'un jaune vif à un jaune clair. Ceci peut être expliqué par les groupements organiques résiduels.
- ◆ Pour les poudres B-450, B-550, B-650, B-750 et B-850, on obtient une poudre d'une couleur blanche, ceci peut s'expliquer par l'évaporation de tous les composés organiques résiduelles.
- ◆ Pour les poudres B-950 et B-1050, on observe une coloration grise commence à apparaître, ceci peut s'expliquer par la transition de la phase anatase à la phase rutile.

V.2.2. Caractérisation des poudres par diffraction des rayons X (DRX)

Pour tout matériau nouvellement élaboré, la première investigation qui s'impose est une caractérisation structurale. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La diffraction des rayons X (DRX) aux grands angles sur poudre va nous permettre de connaître les structures des phases cristallines de nos matériaux. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permettent l'identification des phases présentes.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de type PanAlytical X'Pert-Pro et Four Anton Paar HTK-1200. On prépare l'échantillon (poudre) aplanié dans une coupelle. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction.

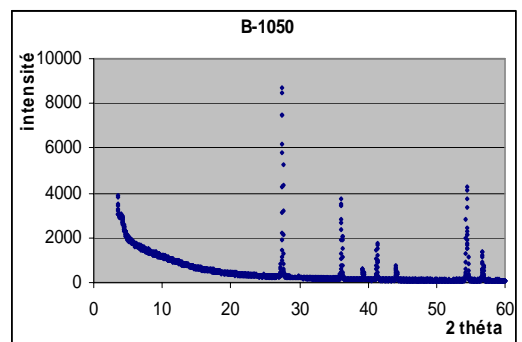
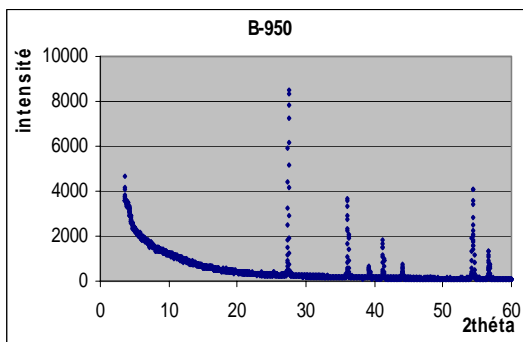
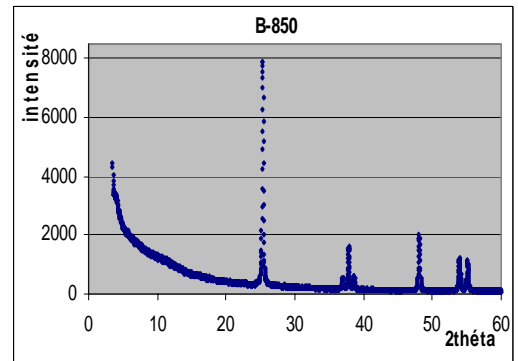
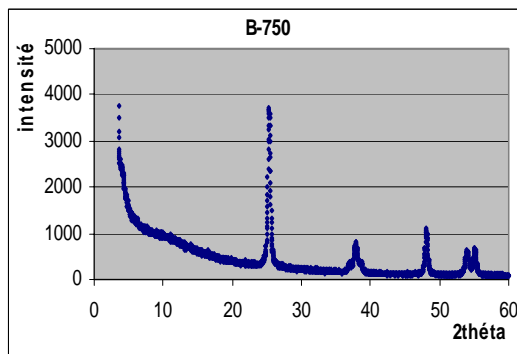
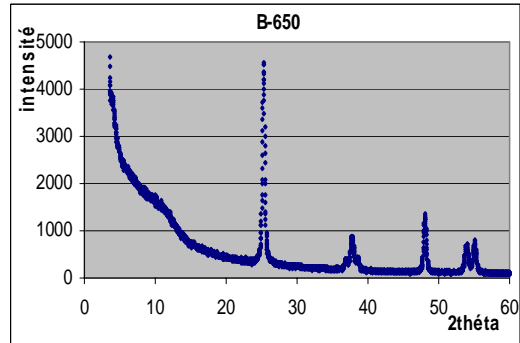
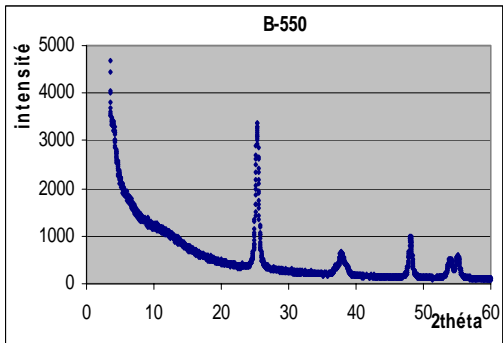
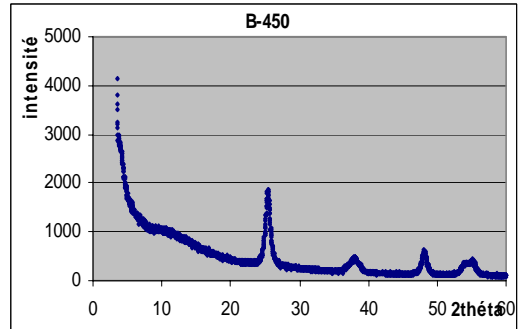
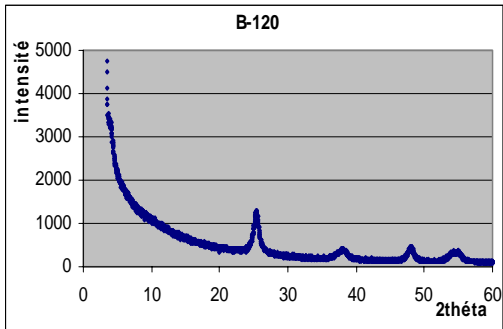
La figure V.4 présente les spectres DRX correspondant aux échantillons traités thermiquement à 120°C, 450°C, 550°C, 650°C, 750°C, 850°C, 950°C et 1050°C.

Le spectre DRX de poudre de l'échantillon B-120, montre l'apparition de quatre pics de faible intensité, caractéristique de l'état amorphe du matériau. A cette température les domaines cristallins sont faibles.

Pour le spectre DRX de B-450, on remarque une augmentation de l'intensité des pics. Le pic principal situé à un angle de diffraction (2θ) égale 25,4°C est caractéristique de la phase anatase cristallin.

On remarque sur les spectres DRX de B-550, B-650, B-750, B-850, B-950, B-1050, que l'augmentation du traitement thermique s'accompagne d'une augmentation de l'intensité des pics. Ceci peut être expliqué par la combustion sous air des additifs contenus dans le sol.

On observe pour les poudres B-950 et B-1050, un décalage du pic principal vers la position 2θ égale 30°C. Ceci peut s'expliquer par la transformation de la phase anatase en phase rutile. Ce qui explique l'apparition de la couleur grise.



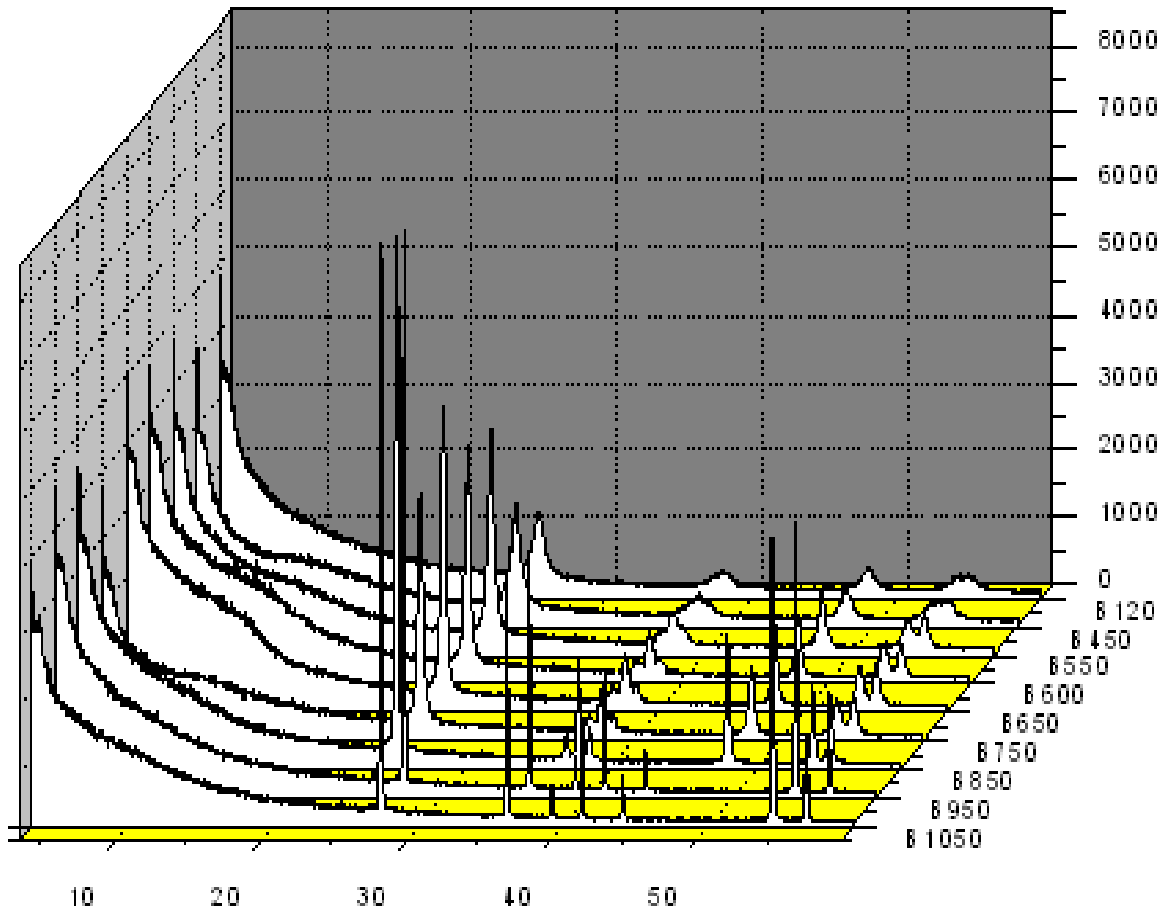


Figure V.4: Evolution du diffractogramme de rayons X en fonction de la température de traitement thermique des poudres

V.3. L'effet du traitement thermique sur l'activité photocatalytique des poudres

L'évaluation de l'activité photocatalytique de poudre traitée thermiquement à différentes températures est suivie par:

- La dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène en fonction du temps d'irradiation aux UV
- La dégradation photocatalytique du phénol en fonction du temps d'irradiation à l'UV

Cette étude consiste à mettre en contact les poudres élaborées avec une solution aqueuse du bleu de méthylène ou du phénol sous irradiation UV.

Tous les tests de dégradation photocatalytique ont été réalisés à température ambiante.

Les propriétés photocatalytiques des poudres synthétisées sont comparées à la poudre P25 (Degussa) qui est une référence largement utilisée pour les études en photocatalyse. P25 est un mélange composé de 80% d'anatase et 20% de rutile, il possède une surface spécifique de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et des tailles de particules de l'ordre de 20nm fournis par Evonik. Il faut noter

aussi que la poudre P25 est constituée d'agrégats de nanoparticules. Après sa dispersion dans l'eau, des agrégats de plus de quelques centaines de nanomètres restent en suspension [2].

V.3.1. Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène

V.3.1.1. Protocole expérimental

♦ On prépare des solutions de bleu de méthylène à différentes concentrations (solution filles), à partir d'une dilution de solution mère de bleu de méthylène de concentration $C_0 = 2.10^{-5}$ mol/l par l'eau. A l'aide du spectrophotomètre, on mesure l'absorbance des solutions préparées. On règle préalablement le colorimètre à la longueur d'onde égale 664nm, et on règle le « zéro » avec une cuve contenant de l'eau distillée. On établit une courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration de bleu de méthylène (figure V.5).

La courbe obtenue est une droite qui passe par l'origine de pente positive (θ). Cette courbe permet par la suite de mesurer la concentration en bleu de méthylène dans l'échantillon.

$$[\text{MB}] = \text{Absorbance}/\theta \quad (\text{V.1})$$

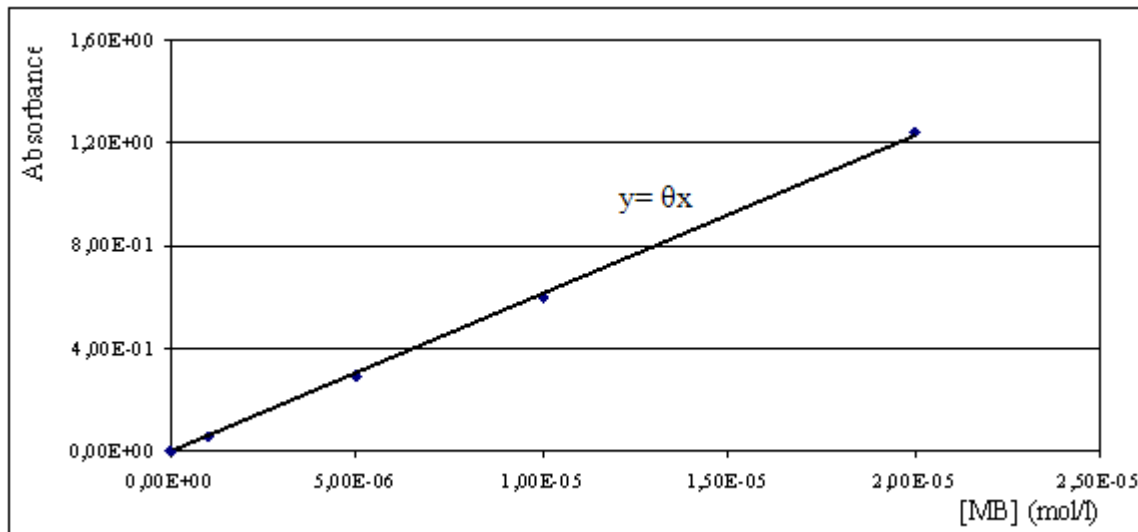


Figure V.5: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

♦ Une masse de 10 mg de poudre B de chaque échantillon, est placée au fond d'une boîte de pétri en verre contenant 10 ml de solution de bleu de méthylène d'une concentration de 5 mg/l soit $(1,6.10^{-5}$ mol/l). Le tout est soumis sous insolation à l'UV (lampe de 35W/m^2) pendant 15 minutes, la distance entre la solution et la lampe UV est de 20 cm, La solution avec

TiO₂ a été centrifugée sous une vitesse de rotation de 9000 tr/min durant 15 minutes, afin d'éliminer le TiO₂ en suspension.

♦ On calcul la dégradation (%) du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation pour chaque échantillon selon la formule suivante:

$$\text{Dégradation \%} = \left(1 - \frac{[MB]_t}{[MB]_0} \right) \times 100 \quad (\text{V.2})$$

[MB]₀ : La concentration initiale du bleu de méthylène ([MB]₀ = 1,6.10⁻⁵ mol/l).

[MB]_t : La concentration du bleu de méthylène à l'instant t.

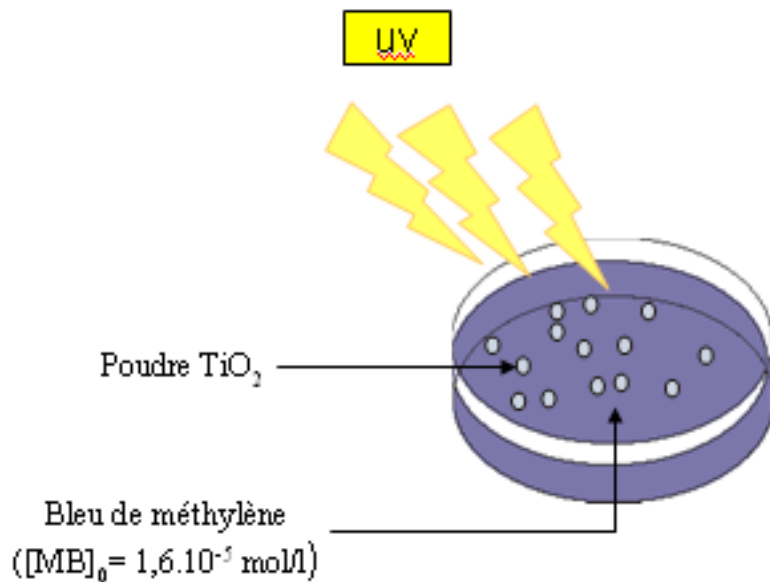


Figure V.6: Dégradation du bleu de méthylène par la poudre B

V.3.1.2. Résultats des expériences de dégradation photocatalytique de bleu de méthylène

La figure V.7, représente la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène par la poudre B traitée thermiquement à différentes températures sous insolation UV pendant 15 minutes.

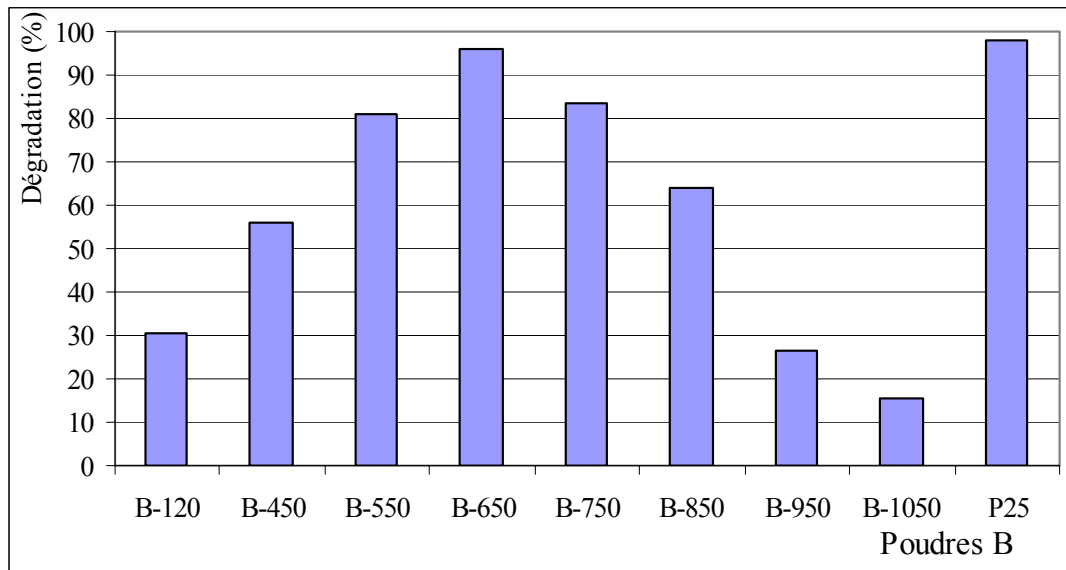


Figure V.7: Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en fonction de la température de traitement thermique des poudres pendant 15minutes

On observe que le traitement thermique, dans la plage de variation de 120°C à 1050°C, influe sur l'activité photocatalytique des poudres de TiO₂ synthétisées.

Les résultats montrent que l'augmentation de la température de traitement thermique des poudres accompagne une augmentation de taux de dégradation de bleu de méthylène jusqu'à atteindre une dégradation maximale de 97,95% par la poudre B-650 qui représente une activité photocatalytique similaire à la poudre de référence P25. Au-delà, on remarque une diminution de taux de dégradation.

On observe une faible dégradation de bleu de méthylène par la poudre B-120, car celle-ci se trouve à l'état amorphe, et ne permet pas le transport efficace des charges vers l'interface solide-polluant ce qui explique le faible taux de dégradation photocatalytique.

Les poudres B-950 et B-1050, correspondant à la transition de phase anatase vers la phase rutile qui présente une faible activité photocatalytique, montrent une faible dégradation du bleu de méthylène. Ceci peut s'expliquer par la vitesse de recombinaison des porteurs de charge est significativement plus grande pour le rutile. Cette recombinaison ralentit la photodégradation des polluants car elle limite la formation des espèces oxydantes nécessaires à la minéralisation des matières organiques adsorbées sur la surface des grains.

V.3.2. Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène

Une comparaison des propriétés photocatalytiques des poudres élaborées par rapport à la poudre référence P25 a été étudié selon le protocole expérimental suivant: on dépose 10mg de poudre B dans une boîte de pétri et on verse 10ml du bleu de méthylène de concentration initiale $1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Le tout est soumis à l'irradiation UV.

A l'instant $t=0$, la lampe UV est allumée et le chronomètre déclenché. La variation de la concentration en solution du composé organique à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers en fonction du temps d'irradiation. La décoloration du bleu de méthylène permet de visualiser la dégradation du polluant. L'étude traite uniquement la disparition du polluant en fonction du temps d'irradiation, sans tenir compte des produits intermédiaires formés. Les observations de décoloration des poudres B sont rapportées dans le tableau V.3.

Cette étude a été effectuée pour les poudres traitées thermiquement à 450°C, 550°C et 650°C.

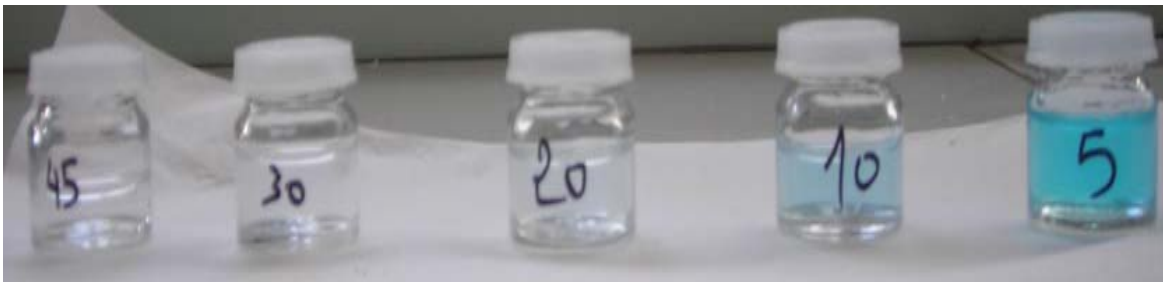


Figure V.8: Décoloration de bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation pour B-450

La figure V.8 montre que, la couleur du bleu de méthylène est totalement éliminée après un temps d'irradiation de 30 minutes. La photocatalyse avec TiO_2 est une méthode adaptée à la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse.

Les courbes de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation sous UV sont présentées sur la figure V.9.

Tableau V.3: Décoloration du bleu de méthylène par les poudres B en fonction du temps d'irradiation

Temps d'irradiation (min)	0	5	10	20	30	45
B-450	Bleu	Bleu	Bleu claire	Bleu très claire	Décoloration totale	Décoloration totale
B-550	Bleu	Bleu	Bleu claire	Bleu très claire	Décoloration totale	Décoloration totale
B-650	Bleu	Bleu très claire	Décoloration totale	Décoloration totale	Décoloration totale	Décoloration totale

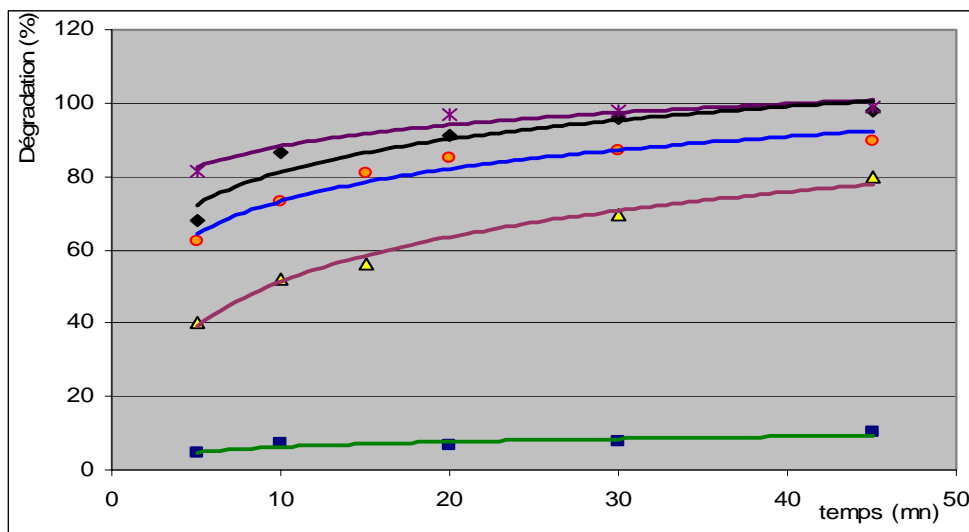


Figure V.9: Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène

■ : MB seul; ▲ : B-450; ● : B-550; * : B-650; ◆ : P25.

On voit que la photoactivité de TiO_2 augmente en fonction du temps d'irradiation puis se stabilise et reste constante après un temps de 40 minutes d'irradiation.

Il est connu qu'en photocatalyse, le taux de dégradation, d'un composé organique présente un phénomène de saturation [3,4].

On peut voir aussi que la poudre B-650 présente des performances comparables et très proches de celle de la poudre référence P25.

V.3.3. Dégradation photocatalytique du phénol

V.3.3.1. Protocole expérimental

Les tests de dégradation photocatalytique du phénol par les poudres (TiO₂) traitées à différentes températures ont été effectués selon le même mode opératoire que le bleu de méthylène.

- ◆ La dégradation photocatalytique du phénol, déterminée par analyse spectrophotométrie UV à une longueur d'onde variable ($\lambda=200$ à 400 nm).
- ◆ Préparation des solutions de phénol à différentes concentrations à partir d'une dilution par l'eau de solution mère de phénol de concentration massique égale 10mg/l , afin d'établir une courbe d'étalonnage représentant l'aire en fonction de la concentration du phénol (figure V.10). L'aire est déterminée à l'aide d'un logiciel origine 7.5.

La courbe obtenue est une droite qui passe par l'origine de pente positive $\hat{\theta}$. Cette courbe permet par la suite de mesurer la concentration en phénol dans l'échantillon.

$$[\text{Phénol}] = \text{Aire} / \hat{\theta} \quad (\text{V.3})$$

La dégradation (%) du phénol en fonction du temps d'irradiation sous UV pour chaque échantillon est déterminée par la formule suivante:

$$\text{Dégradation (\%)} = \left(1 - \frac{[\text{phénol}]_t}{[\text{phénol}]_0}\right) \times 100 \quad (\text{V.4})$$

$[\text{Phénol}]_0$: La concentration initiale du phénol ($[\text{phénol}]_0 = 10 \text{ mg/l}$)

$[\text{Phénol}]_t$: La concentration du phénol à l'instant t.

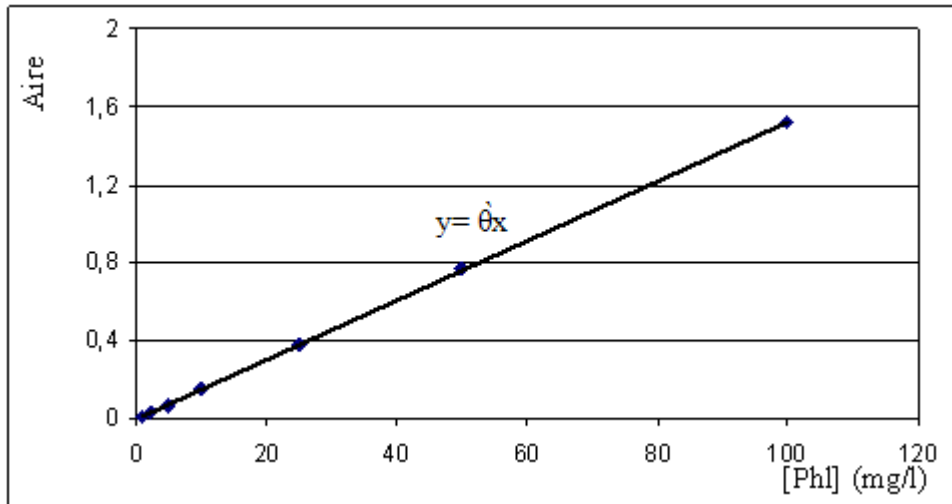


Figure V.10: Courbe d'étalonnage du phénol

V.3.3.2. Résultats des expériences de dégradation photocatalytique de phénol

Les démarches expérimentales réalisées avec le bleu de méthylène sont repris avec le phénol. Avec une concentration initiale du phénol de 10mg/l.

La figure V.11, représente les résultats obtenus lors de la dégradation photocatalytique du phénol en fonction de la température de traitement thermique des poudres pour un temps d'irradiation à l'UV de 15 minutes.

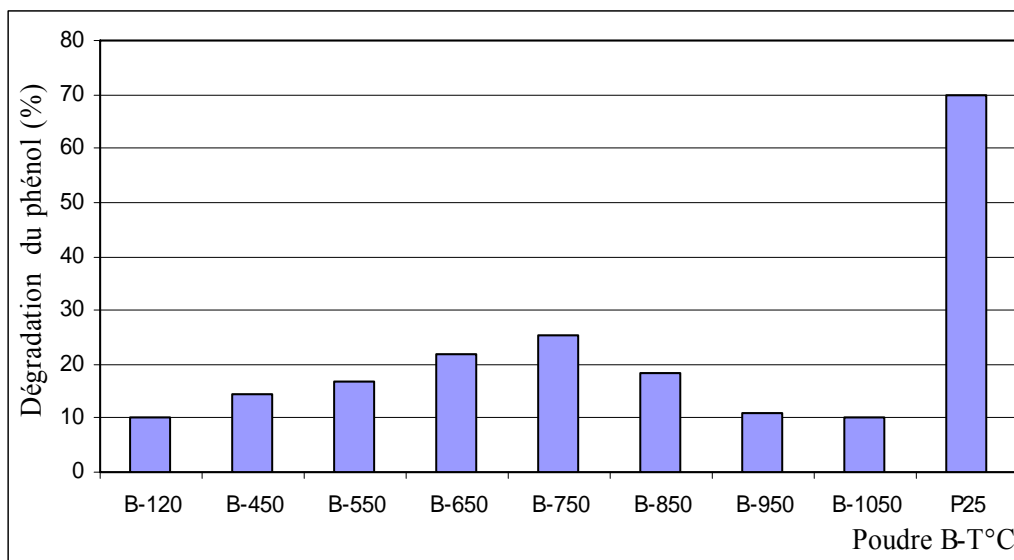


Figure V.11 : Dégradation photocatalytique du phénol en fonction de température du traitement thermique des poudres

La température de traitement thermique, dans la gamme étudiée, a une influence sur l'activité photocatalytique de dioxyde de titane sur le phénol. On remarque une faible activité photocatalytique de la poudre B sur le phénol par rapport de leur activité sur le bleu de

méthylène. La dégradation maximale (25%) du phénol est obtenue par la poudre B-750. Cette valeur est très faible par rapport à la dégradation sur la poudre de référence P25 (70%).

V.3.4. Cinétique de dégradation photocatalytique du phénol

La figure V.12 présente les courbes cinétiques de dégradation photocatalytique du phénol en fonction du temps d'irradiation aux UV.

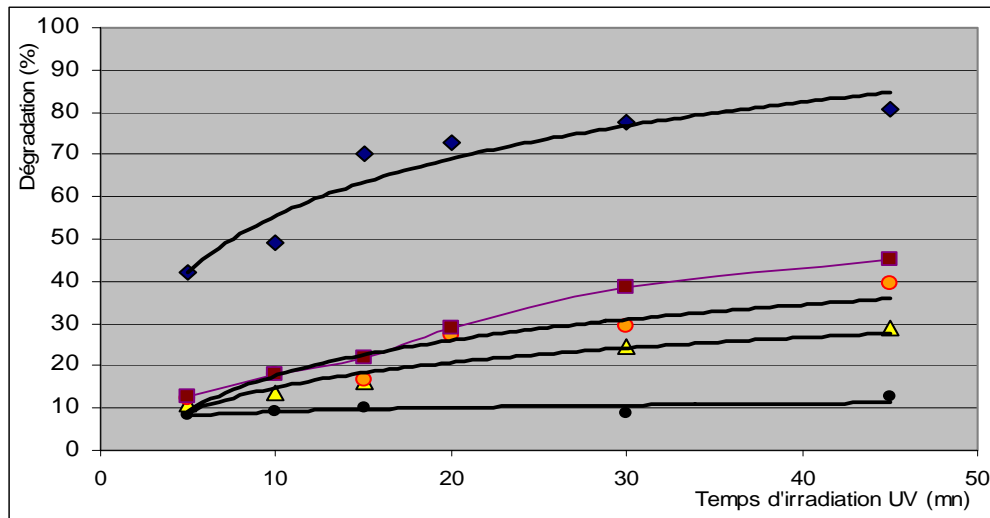


Figure V.12: Cinétique de dégradation photocatalytique du phénol

■: phénol seul; ▲: B-450; ●: B-550; □: B-650; ◆: P25.

Les performances photocatalytiques de poudre B sont très faibles par rapport à celle de la poudre P25. Il est bien connu que le procédé photocatalyse est complexe et très sensible à la nature de la molécule organique qui doit être photo-oxydé et aussi à l'état cristallin de la poudre de dioxyde de titane [5-8].

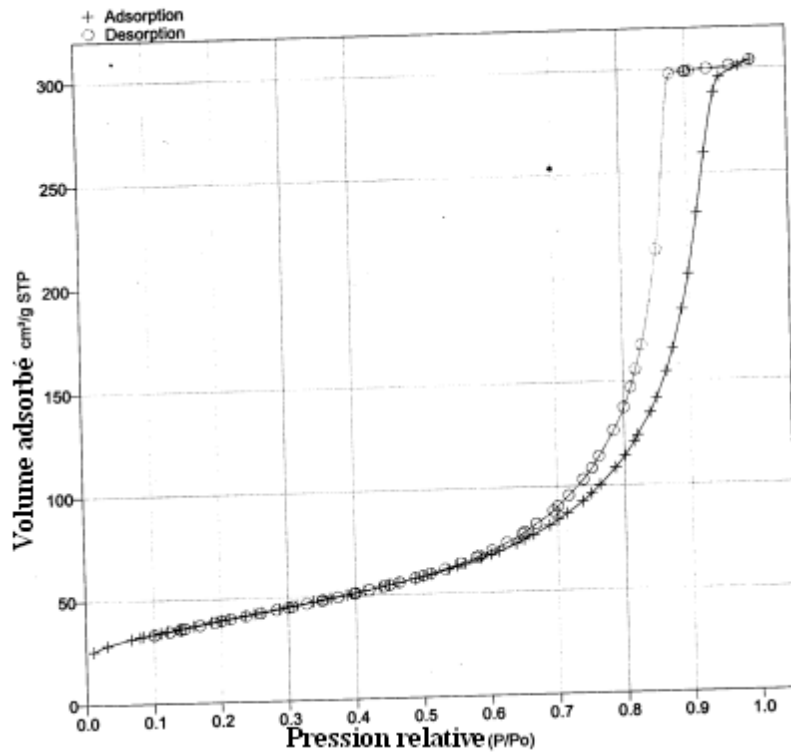
V.3.5. Caractérisation par adsorption/désorption d'azote des poudres

L'analyse de la texture poreuse a été réalisée sur les poudres B qui ont une bonne activité photocatalytique, B-450, B-550, B-650 et B-750 (figure V.7).

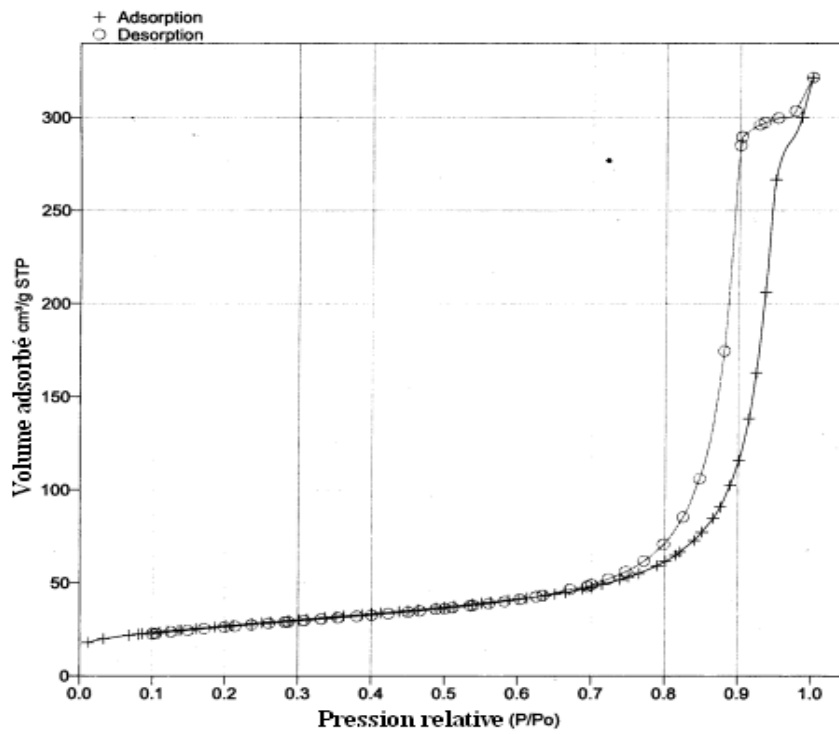
La texture poreuse des poudres obtenues a été caractérisée par des isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77K. Les mesures ont été faites sur un appareil volumétrique conventionnel (Micromeretics ASAP 2010).

La méthode BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [9] a été appliquée pour la détermination du diamètre moyen des pores des poudres; Le même appareil a été utilisé pour déterminer la surface spécifique, S_{BET} , par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) [10].

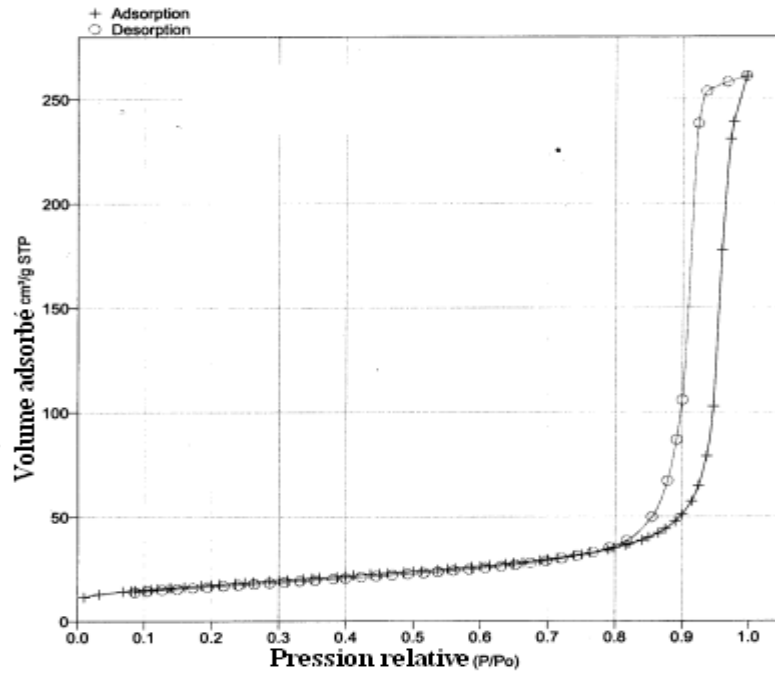
Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des poudres B sont représentées sur la figure V.13.



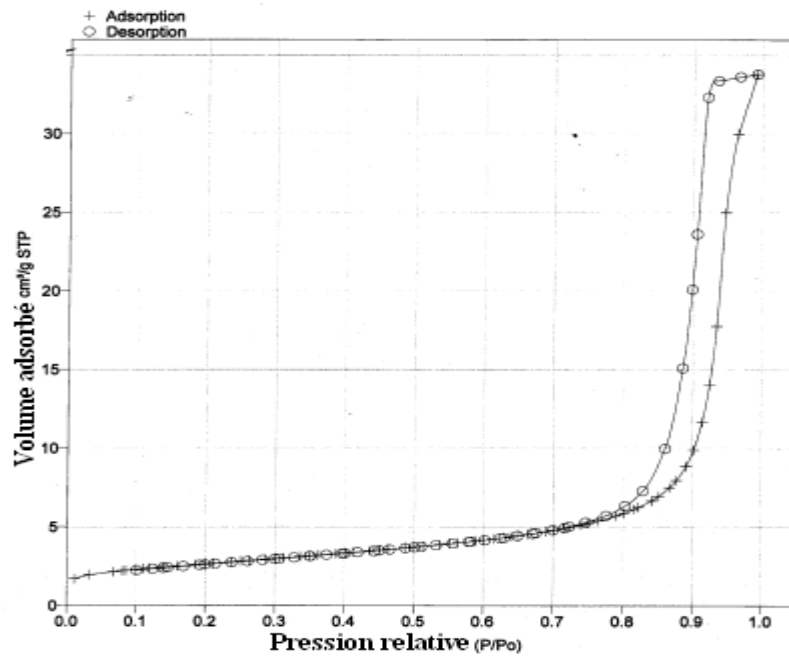
B-450



B-550



B-650



B-750

Figure V.13: Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour des poudres B traitées à différentes températures: B-450, B-550, B-650 et B-750.

L'allure des courbes est sensiblement la même quelle que soit la température du traitement thermique des poudres. Elles présentent toutes une boucle d'hystérésis.

On constate sur la figure V.13 que les isothermes sont de type IV, représentatifs des solides mésoporeux [11].

Les données issues des analyses d'adsorption/désorption d'azote sont regroupées dans le tableau V.4 ci-dessous.

Tableau V.4: Les données issues des analyses d'adsorption/désorption d'azote de poudres synthétisées

Poudres B	Surface spécifique (m²/g)	Volume spécifique des pores (cm³/g)	Diamètre des pores (nm)
B-450	142,6	0,472	10,43
B-550	96,0	0,498	16,0
B-650	62,2	0,404	20,6
B-750	65,9	0,31	18,2
P25	50	/	20

V.4. Tests préliminaires sur l'activité photocatalytique des membranes

Des investigations sont réalisées sur les membranes avec des essais de diffusion de composés organiques à travers une couche de dioxyde de titane déposé sur disque d'alumine poreux.

Les expériences sur les membranes photocatalytiques ont été effectuées selon une procédure déjà utilisée [12, 13, 14]. Les résultats obtenus précédents sur les activités photocatalytiques des poudres en fonction de la température de traitement thermique, nous permettent de choisir les températures de traitement thermique des membranes.

V.4.1. Protocole expérimental

Cette étude a été réalisée sur des membranes planes (couche active en dioxyde de titane déposé sur disque d'alumine poreux), élaborées selon le protocole décrit dans le chapitre IV, paragraphe IV.2.1.

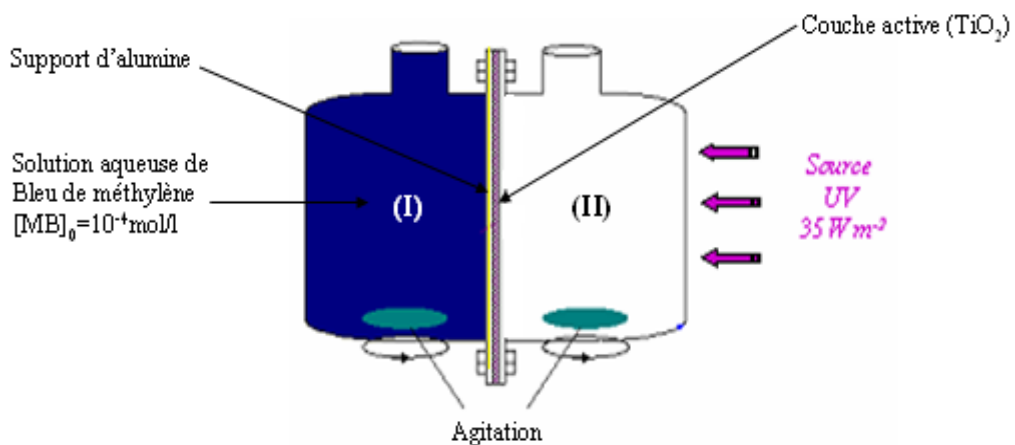
Les membranes obtenues sont traitées thermiquement à 450°C, 550°C et 650°C selon le même programme thermique décrit dans le paragraphe IV.3.

Des expériences préliminaires de couplage direct séparation membranaire et photodégradation ont été réalisées sur un dispositif simplifié représenté schématiquement sur la figure V.14 [1,14]. Le montage utilisé est constitué par une cellule de dialyse avec deux compartiments séparés par la membrane d'une section filtrante égale $11,3354 \cdot 10^{-4} \text{m}^2$. Dans

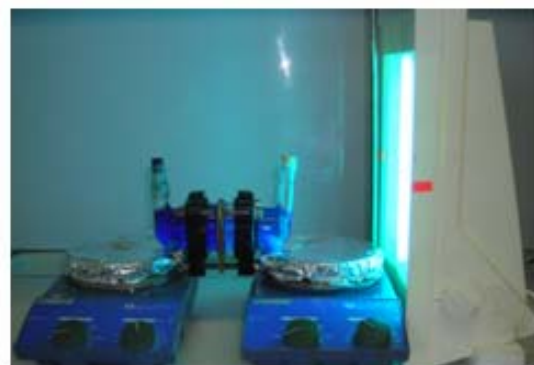
chaque compartiment de volume identique de 80ml, est placé un barreau aimanté pour permettre l'homogénéisation de la solution. Pour minimiser l'évaporation, chaque récipient est fermé hermétiquement.

Le compartiment d'alimentation (I), contient une solution de bleu de méthylène d'une concentration initiale égale à 10^{-4} mol/l; le compartiment (II), contient de l'eau ultra-pure. Sous l'effet d'un gradient de concentration, le bleu de méthylène diffuse à travers la membrane.

L'équilibre de diffusion entre le compartiment (I) et le compartiment (II) est atteint après un temps d'environ 20 heures. Après équilibre, on irradie ensuite périodiquement le compartiment (II) pendant une heure avec une période intermédiaire d'une heure sans irradiation. À ces intervalles de temps régulier, on effectue des prélèvements. L'échantillon est passé au spectrophotomètre UV/Visible et la valeur de l'absorbance est notée à une longueur d'onde de 664 nm. La distance entre la membrane et la lampe UV est de 20cm.



(a)



(b)

Figure V.14: Dispositif expérimental pour des expériences de diffusion statique
(a): Photographie de dispositif expérimental à $t=0$; (b): Photographie de dispositif expérimental après un temps d'environ 20h.

V.4.2. Essais de diffusion du bleu de méthylène sur membrane traitée à 450°C

Pour la membrane traitée thermiquement à 450°C, on a laissé diffuser le bleu de méthylène à travers la membrane pendant 17 heures. A $t = 0$, pris au moment où la première irradiation est effectuée, la concentration initiale dans le compartiment (II) est de $3,54 \cdot 10^{-6}$ mol/l. L'évolution de la concentration du bleu de méthylène dans le réservoir de réception (II) en fonction du temps d'insolation UV en alternance est illustrée sur la figure V.15, les parties hachurées correspondent aux périodes d'insolation UV.

En absence d'irradiation UV, on observe une augmentation de la concentration en bleu de méthylène dans le compartiment récepteur par effet de diffusion simple. Sous irradiation UV de la face de la membrane en contact avec la phase réceptrice, la concentration en bleu de méthylène de celle-ci est détruite du fait de la photodégradation du colorant. On peut dire que la couche membranaire fonctionne aussi comme un photoréacteur classique avec un photocatalyseur immobilisé (TiO_2) sur la paroi du réacteur.

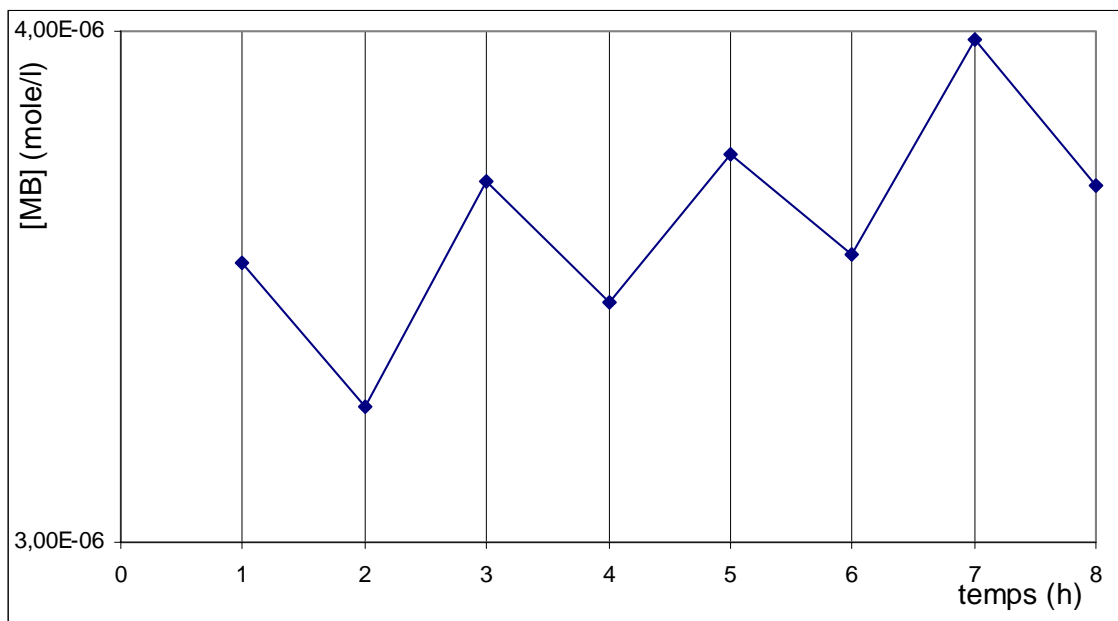


Figure V.15: Photodégradation de bleu de méthylène avec insolation UV en alternance par la membrane traitée thermiquement à 450°C

V.4.2.1. Détermination de la quantité moyenne du bleu de méthylène dégradée

Depuis le changement de pente correspondant aux périodes d'irradiation UV (figure V.15), il est possible de déterminer, n , la quantité de matière moyenne du bleu de méthylène dégradée par unité de temps. Si l'on ramène ce nombre à la surface macroscopique de TiO_2

irradié, on obtient δ , la quantité de molécule organique détruite par unité de temps et unité d'aire de la surface membranaire [11, 12,13] (figure V.16). Ce paramètre est très important pour permettre le dimensionnement de futurs photoréacteurs membranaires par rapport à un cahier des charges d'application.

$$\delta = \frac{(C_{wi} - C_{UV}) \times V}{(T_2 \times A)} \quad (V.5)$$

C_{wi} : Concentration de soluté organique qui peut être observée en l'absence d'irradiation UV;

C_{UV} : Concentration de soluté organique mesurée dans le réservoir de réception à la fin de la période d'irradiation UV;

V: Volume du compartiment perméat de la cellule de diffusion ($V_{cell} = 80\text{ml}$);

T_2 : La durée de la période d'irradiation UV ($T_1 = T_2 = 1$ heure);

A: Surface filtrante de la membrane ($A = \pi.d^2 / 4 = 0,001133\text{m}^2$, avec d, diamètre utilisé de la surface filtrante de la membrane égale 38mm).

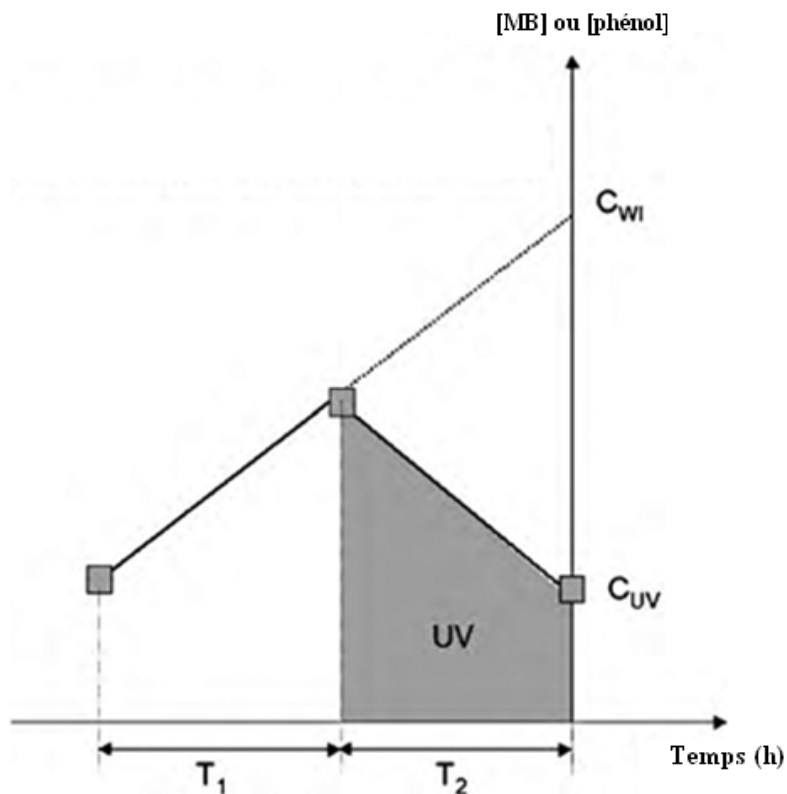


Figure V.16: La méthode utilisée pour calculer la quantité de soluté organique dégradée par unité de temps et de surface membranaire [14].

A l'aide des résultats obtenues dans la figure V.15 et la formule (V.5), on a déterminé la quantité de matière moyenne de bleu de méthylène qui est dégradée par unité de temps d'irradiation.

$$n = 1,38.10^{-11} \text{ mol/s}$$

Le nombre de mole de bleu de méthylène dégradée par unité de surface membranaire et par unité de temps est:

$$\delta = 1,22. 10^{-8} \text{ mol/s.m}^2$$

V.4.3. Essais de diffusion du bleu de méthylène sur membrane traitée à 550°C

Dans le cas d'expériences préliminaires de la dégradation du bleu de méthylène par la membrane traitée thermiquement à 550°C, on a commencé les prélèvements de la solution de perméat après un temps d'équilibre de 21 heures. La concentration initiale dans le compartiment (II) est de $1,81.10^{-5}$ mol/l.

La figure V.17 représente l'évaluation de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation en alternance sous UV.

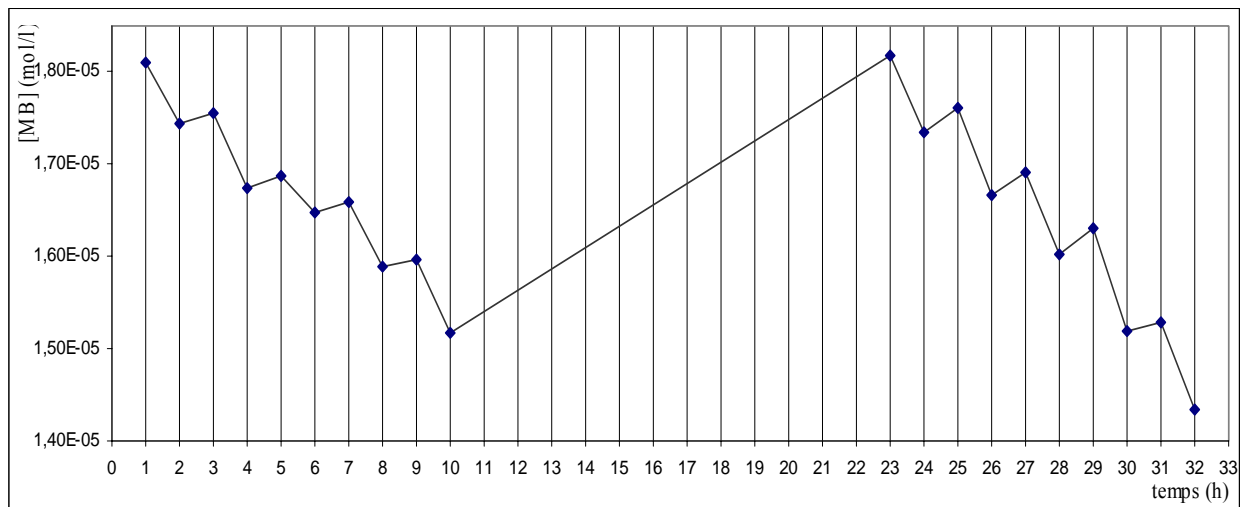


Figure V.17: Photodégradation de bleu de méthylène avec insolation UV en alternance par la membrane traitée thermiquement à 550°C

Comme précédemment, on a déterminé la quantité de matière moyenne du bleu de méthylène dégradée par unité de temps sous irradiation, et le nombre de mole de bleu de méthylène dégradée par unité de surface membranaire et par unité de temps (δ), à l'aide de la formule (V.5) et les résultats obtenues dans la figure V.17:

$$n = 2,22. 10^{-11} \text{ mol/s}$$

$$\delta = 1,9. 10^{-8} \text{ mol/s.m}^2$$

V.4.4. Tests de diffusion du phénol à travers la membrane traitée à 650°C

On utilise le dispositif expérimental schématisé dans la figure V.14 pour les tests de diffusion du phénol, avec une concentration initiale du phénol de $1,06 \cdot 10^{-3}$ mol/l, la membrane utilisé pour séparer les deux compartiments est traitée thermiquement à 650°C. Le phénol diffuse à travers la membrane pendant un temps de 20 heures, après ce temps (temps d'équilibre) on a irradié la solution du perméat en alternance. A $t = 0$, pris au moment où la première irradiation est effectuée, la concentration initiale dans le compartiment perméat était de $1,42 \cdot 10^{-4}$ mol/l. L'évaluation de la concentration du phénol en fonction du temps d'irradiation en alternance est présentée sur la figure V.18.

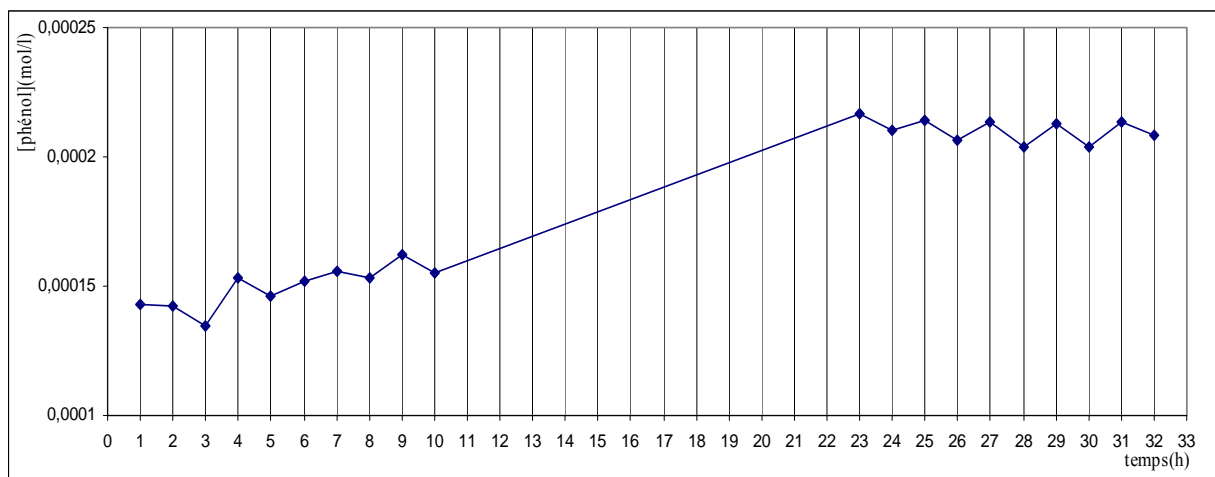


Figure V.18: Photodégradation du phénol avec insolation UV en alternance par la membrane traitée thermiquement à 650°C

On applique la même méthode utilisé précédent (figure V.16), pour la détermination de la quantité de matière moyenne de phénol dégradée par unité de temps d'irradiation (n), et le nombre de mole de phénol dégradée par unité de surface membranaire et par unité de temps (δ). À l'aide des résultats présentés sur la figure V.18 et la formule V.5 on a trouvé:

$$n = 1,44 \cdot 10^{-10} \text{ mol/s}$$

$$\delta = 1,27 \cdot 10^{-7} \text{ mol/s.m}^2$$

V.4.5. Tests de diffusion du bleu de méthylène sur la membrane utilisé pour la diffusion du phénol

On utilise la même membrane (traité thermiquement à 650°C) qui est utilisé dans les tests de dégradation photocatalytique du phénol pour la dégradation du bleu de méthylène, et pour cela il faut rincer la membrane selon le protocole suivant:

- ◆ On place la membrane dans un b cher qui contient l'eau distillé;
- ◆ Le b cher est placé au dessous de la lampe UV pour irradiation de la membrane pendant une heure;
- ◆ La membrane a été nettoyée dans un bac à ultrasons dans l'acétone pendant 15 minutes et rincés à l'éthanol;
- ◆ La membrane a été séchée dans une étuve à 60 C pendant 1 heure.
- ◆ Dégradation thermique à 450 C.

Après ce mode opératoire de rinçage, on réutilise la membrane pour les tests de dégradation du bleu de méthylène avec insolation UV en alternance.

Après un temps d'équilibre de 18 heures, la première irradiation est effectuée, la concentration initiale dans le compartiment (II)  tait de $6,38.10^{-6}$ mol/l. L'évaluation de la concentration du bleu de méthylène en fonction du temps d'irradiation UV en alternance est présentée sur la figure V.19.

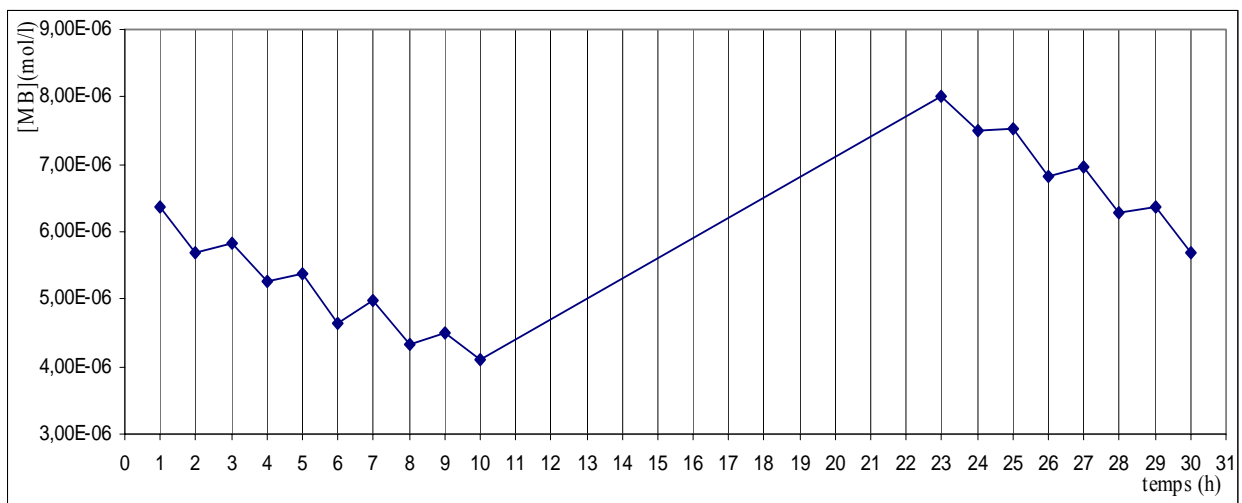


Figure V.19: Photodégradation de bleu de méthylène avec insolation UV en alternance par la membrane traitée thermiquement à 650 C

La quantité de matière moyenne de bleu de méthylène dégradée par unité de temps sous irradiation égale à:

$$n = 1,75.10^{-11} \text{ mol/s}$$

Le nombre de mole de bleu de méthylène dégradée par unité de surface membranaire et par unité de temps est:

$$\delta = 1,55.10^{-8} \text{ mol/s.m}^2$$

On observe sur la figure V.19, que la quantité de bleu de méthylène diffusée est plus petite que la quantité dégradée, cela peut s'expliquer par le colmatage de la membrane, après son utilisation avec le phénol.

V.5. Conclusion

En vue de l'amélioration de l'efficacité photocatalytique, des membranes et des poudres équivalentes, une étude de l'effet du traitement thermique sur l'activité photocatalytique a été effectuée.

Nous avons déterminé les performances photocatalytiques des matériaux développées, par la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène (colorant organique de référence) et du phénol (molécule modèle de l'eau).

L'efficacité photocatalytique est mieux pour le colorant organique de référence (bleu de méthylène) que pour le phénol choisie comme polluant organique dans l'eau.

Références bibliographiques

- [1]: F. Bosc, "Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de TiO₂ anatase", Thèse de doctorat, Université Montpellier 2, IEM, (2004).
- [2]: N. Veronovski, P. Andreozzi, C. la Mesa, Sfiligoj-Smole, Stable TiO₂ dispersions for nanoating preparation, *Surf. Coat. Technol*, in press, doi: 10.1016/j.surfcoat.(2009), 09.041.
- [3]: Assabane, A.; Ichou, Y. A.; Tahiri, H.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M. *Applied Catalysis B: Environmental*, (2000), 24, 71.
- [4]: Herrmann, J.-M. *Helvetica Chimica Acta*, (2001), 84, 2731.
- [5]: S. Cheng, S.-J. Tsai, Y.-F. Lee, Photocatalytic decomposition of phenol over titanium oxide of various structures, *Catal. Today* 26 (1995), 87–96.
- [6]: T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P25) consisting of anatase and rutile crystalline phases, *J.Catal.* 203 (2001), 82–86.
- [7]: B. Sun, P.G. Smirniotis, Interaction of anatase and rutile TiO₂ particles in aqueous photooxidation, *Catal. Today* 88 (2003), 49–59
- [8]: J. Medina-Valtierra, J. Garcia-Servin, C. Frausto-Reyes, S. Calixto, The photocatalytic application and regeneration of anatase thin films with embedded commercial TiO₂ particles deposited on glass microrods, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006), 3600–3608.
- [9]: E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951), 373–380.
- [10]: S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases inmultimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938), 309–319.
- [11]: Lowell, S.; Shields, J. E. *Powder Surface Area and Porosity*: London, (1984).
- [12]: F. Bosc, A. Ayrál, C. Guizard, Mesoporous anatase coatings for coupling membrane separation and photocatalyzed reactions, *J. Membr. Sci.* 265 (2005), 13–19.
- [13]: L. Naszalyi, F. Bosc, A. El Mansouri, A van der Lee, D. Cot, Z. Horvolgyi, A. Ayrál, Sol-gel-derived mesoporous sio₂/Zno active coating and development of multifunctional ceramic membranes, *Separation and Purification Technology* 59 (2008) 304-309.
- [14]: L. Djafer, A. Ayrál, A.Ouagued, Robust synthesis and performance of a titania-based ultrafiltration membrane with photocatalytic properties, *Separation and Purification Technology.* (2010), 75(2), 198-203.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est la synthèse de membranes à base de dioxyde de titane présentant des propriétés photocatalytiques intéressantes.

La littérature indique que c'est la forme cristalline anatase à l'état nanocristallin qui présente les propriétés photocatalytiques les plus attractives.

Pour cela, une méthode simple et robuste a été mise au point pour synthétiser des membranes d'ultrafiltration à partir d'un sol commercial de TiO₂ anatase déposé sur différents type de support poreux céramique ou métallique, sous forme de disque ou de tube.

L'analyse thermique (ATG/ATD) établit qu'un recuit des poudres à une température égale à 450°C serait largement suffisant pour former l'oxyde de titane à l'état cristallin. Cette analyse nous a permis d'élaborer un cycle thermique pour le traitement des poudres et des membranes.

Les observations au MEB montrent que les dépôts des couches minces de 3 à 5µm d'épaisseur effectués sur les supports d'alumine (disque et tube) sont homogènes et sans défaut sur toute la surface.

Dans le but de l'étude de l'effet du traitement thermique sur l'activité photocatalytique des matériaux membranaires, un recuit a été effectué à différentes températures de 120°C à 1050°C sur les poudres équivalentes synthétisées.

L'évaluation des propriétés photocatalytiques des membranes à base d'anatase et des poudres équivalentes synthétisées, a été réalisée par des mesures de photodégradation sous irradiation UV du bleu de méthylène (colorant organique de référence) et du phénol comme polluant organique typique dans l'eau.

Les résultats obtenues montrent que l'augmentation de la température de traitement thermique des poudres accompagne une augmentation du taux de dégradation du bleu de méthylène jusqu'à atteindre une dégradation maximale de 97% pour la poudre traitée à 650°C qui représente une activité photocatalytique similaire à la poudre de référence P25.

Des mesures ont été réalisées sur des membranes positionnées dans une cellule de diffusion. La quantité moyenne du bleu de méthylène dégradé par seconde et par mètre carré de membrane, δ , est: $1,22 \cdot 10^{-8}$ mol/s.m² pour la membrane traitée thermiquement à 450°C, $1,9 \cdot 10^{-8}$ mol/s.m² pour la membrane traitée à 550°C et $1,55 \cdot 10^{-8}$ mol/s.m² pour la membrane traitée thermiquement à 650°C. Ce paramètre est très important pour permettre le

dimensionnement de futurs photoréacteurs membranaires par rapport à un cahier des charges d'application.

Les résultats obtenus pour la dégradation photocatalytique du phénol par les poudres traitées à différentes températures ne dépassent pas 30%. Une étude sur l'amélioration de la dégradation du phénol sur les poudres reste à réaliser.

De nombreux travaux restent à mener tant sur le plan du développement des membranes mésostructurées que sur celui de leur application dans des procédés à couplage direct séparation membranaire/réactions photocatalysées.

Il semble important de pouvoir tester l'applicabilité de ces membranes photocatalytiques sur des milieux réels comme par exemple, dans le traitement d'eaux usées contenant des composés organiques volatils non retenus par la membrane mais dégradables par photo-oxydation.