

N° d'ordre : 27/ 2005-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE



Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En Chimie

Spécialité : *Chimie Physique et théorique*

Par

Mademoiselle Tassadit BENKACEM

Thème :

**SYNTHESE PAR VOIE SOL-GEL
DU DIOXYDE DE TITANE ET
CARACTERISATION**

Soutenu publiquement le 29 novembre 2005, devant le jury composé de :

Mr- Z.KESSAISSIA	Professeur, USTHB	Président
Mle- N.AGOUDJIL	Professeur, USTHB	Directeur de thèse
Mr- A. AÏDER	Professeur, USTHB	Examinateur
Mr- M. MOUZALI	Professeur, USTHB	Examinateur

DEDICACES

A mes parents

A mes sœurs et frères

A mes neveux et mes nièces

A mes beaux-frères et mes belles sœurs

A mon oncle Hamza

A tous ceux qui me sont chers.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de physico-chimie des matériaux et application à l'environnement, de la faculté de chimie, au sein de l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediène 'USTHB', sous la direction de Mademoiselle **Nouria AGOUDJIL**, professeur à L'USTHB. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance pour l'encadrement de ce travail, l'aide précieuse et les conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer.

Je remercie Monsieur **Z. KESSAISSIA**, professeur à l'USTHB, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse et de l'enrichir par sa contribution et son évaluation.

*J'*adresse mes remerciements à Monsieur le professeur **M. MOUZALI**, professeur à l'USTHB qui n'a pas hésité à accepter de me faire l'honneur d'apporter sa contribution fructueuse à la discussion des résultats de ce travail.

Que monsieur **A. AIDER**, professeur à l'USTHB trouve ici le témoignage de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en tant que membre de jury.

Je ne saurais remercier tous les membres de notre laboratoire et plus particulièrement M **B.Hamdi**, Mme **S.Hamdi**, M **A.Khelifi**, M **S.Kermadi**. Melle **N.Benmouhoub**, Melle **Z.Malek**, Melle **H.Hadjar**, Melle **O.Bentourki**, Melle **S.Ait Hamoudi**, Mme **Z.Daas**. Leur convivialité, leur bonne humeur, leur disponibilité ainsi que leurs compétences ont constitué un cadre de recherche idéal.

Je souhaite également remercier les chefs d'équipes et tous les stagiaires du laboratoire pour la considération, l'affection et le respect dont ils m'ont toujours témoigné.

Egalement, un grand merci à tous mes amis(es) ainsi qu'à toutes les personnes, qui m'ont soutenue de loin ou de près.

Finalement ma gratitude et mes remerciements vont surtout à mes très chers parents et mon oncle qui n'ont cessé de m'encourager dans mes études. Enfin, à mes chers frères et sœurs, j'adresse mes vifs remerciements pour leur compréhension, leur soutien, et leur grande patience.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
A/ Généralités Sur Les Membranes	3
A-1. Introduction	3
A-2. Définition	3
A-3. Différents procédés d'application membranaire.....	4
A-3.1. Microfiltration.....	5
A-3.2. Ultrafiltration.....	5
A-3.3. Osmose inverse.....	6
A-4. Différents types de membranes et leurs structures.....	8
A-4.1. Membranes microporeuses.....	8
A-4.2. Membranes asymétriques.....	9
A-4.3. Membranes composites.....	9
A-5. Phénomène diminuant l'efficacité d'une séparation par membrane.....	9
A-5.1. Polarisation de concentration.....	9
A-5.2. Le colmatage.....	10
A-6. Techniques utilisées pour réduire la polarisation de concentration.....	10
A-6.1. Choix des paramètres de fonctionnement.....	10
A-6.2. Choix du système de fonctionnement.....	10
A-6.3. Choix du mode de circulation de la solution à traiter.....	10
A-7. Moyens d'élimination des dépôts.....	11
A-7.1. Méthode physique : nettoyage par contre pression.....	11
A-7.2. Méthode chimique : nettoyage chimique.....	11
A-8. Les Modules Membranaires	12
A-8.1. Module tubulaire.....	12
A-8.2. Module plan.....	12
A-8.3. Module plan spiralé.....	13
A-8.4. Module fibre creuse.....	13
A-9. Domaines d'applications des membranes.....	13
A-9.1. Industrie agro-alimentaires.....	13
A-9.2. Industrie pharmaceutique.....	14
A-9.3. Industrie biotechnologie.....	14
A-9.4. Traitement des eaux et des effluents.....	14
A-9.5. L'industrie électronique.....	15
A-9.6. L'industrie pétrolière.....	15
A-10. Choix de membranes minérales.....	15

B/ Les Méthodes Sol-Gel	17
B-1. Introduction	17
B-2. Définition de l'état «SOL».....	17
B-3. Définition de l'état «GEL».....	18
B-3.1. Gel chimique	19
B-3.2. Gel physique.....	19
B-4. les Procédés Sol-Gel.....	19
B-4.1. Procédé D. S. C.....	19
B-4.2. Procédé P. E. M.....	21
B-5. Les réactions mises en jeu dans le procédé Sol-Gel.....	21
B-6. Les avantages de la technique D.S.C.	23
B-7. Les avantages de la technique P.E.M.	23
B-8. Comparaison entre les deux procédés.....	24
B-8.1. Procédé D. S. C	24
B-8.2. Procédé P. E. M	24
B-9. Les différents paramètres influençant la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation.....	24
B-9.1. Réactivité des précurseurs.....	25
B-9.2. Choix du catalyseur.....	26
B-9.3. Choix judicieux des groupements alcoxy.....	27
B-9.4. Effet du solvant.....	27
B-9.5. Effets du pH de la solution	27
B-10. Avantages de la méthode Sol-Gel.....	28
C/ Généralités Sur Le Dioxyde de Titane	30
C-1. Introduction.....	30
C-2. Importance stratégique de l'oxyde de titane dans la chimie des matériaux ..	30
C-3. Forme allotropique.....	31
Chapitre II : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU TiO₂	33
A/ Détermination Des Conditions D'hydrolyse et de Gélification	33
A-1. Introduction.....	33
A-2 Hydrolyse et gélification du Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	33
A-3. Formation d'un réseau d'oxyde par hydrolyse et condensation du Ti(OiPr) ₄	35

B/ Caractérisation Structurale et Texturale des Poudres	37
B-1. Techniques expérimentales	37
B-1.1. Analyse par Spectroscopie d'absorption infrarouge	37
B-1.2. Analyse thermique gravimétrique	37
B-1.3. Analyse thermique différentielle	38
B-1.4. Analyse par diffraction de rayons X	38
B-1.5. Adsorption/Désorption d'azote	39
B-1.6. Microscope électronique à balayage M.E.B.	41
B-2. Caractérisation structurale des poudres obtenues	43
B-2.1. Par Spectroscopie d'absorption infrarouge	43
B-2.2. Par Analyse thermique gravimétrique	46
B-2.3. Par Analyse thermique différentielle	47
B-2.4. Par diffraction de rayons X	47
B-3. Caractérisation texturale des poudres obtenues	51
B-3.1. Isotherme d'Adsorption /Désorption d'azote	51
B-3.2. Influence de la température sur la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores	53
B-3.3. Effet du surfactant sur la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores	55
a) Processus de synthèse	55
b) Résultats et discussion	59
	61
Chapitre III : DEPOT DE COUCHES MINCES	
III-1. Dépôt de couches minces	61
III-2. Les produits utilisés	62
III-3. Rôle du liant organique	62
III-4. Technique d'enduction	62
III-5. Protocole utilisé	63
III-6. Résultats et Discussions	64
III-6.1. effet de la température de traitement	64
CONCLUSION GENERALE	68
BIBLIOGRAPHIE	70



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux à base de titane connaissent un attrait important depuis ces dernières années en raison de leurs propriétés physico-chimiques performantes qui leur confèrent des applications dans de nombreux domaines. Nous avons choisi d'étudier le dioxyde de titane pour l'intérêt qu'il peut apporter dans le domaine des membranes minérales, grâce à sa grande inertie chimique, à sa stabilité mécanique, mais aussi à la non toxicité et à la bio compatibilité de l'oxyde TiO_2 .

Récemment, le développement de la science des matériaux a mis en évidence des méthodes de synthèse et d'élaboration connues sous le nom de « **procédé Sol-Gel** », elles mettent en jeu des réactions de chimie douce et ouvrent la voie à des applications originales et à des matériaux inédits [1,2].

Le caractère original des procédés sol-gel réside dans la possibilité d'élaborer un solide à partir d'une solution. L'étape intermédiaire est l'obtention d'un état « gel » dont la texture et la composition préfigurent l'état solide. La synthèse des gels est basée sur une réaction d'hydrolyse de précurseurs alcoxydes suivie d'une réaction de condensation.

L'ensemble de ces réactions chimiques et les conditions expérimentales (concentration, acidité, température, nature des précurseurs....) influencent fortement les caractéristiques structurales, morphologiques et dimensionnelles de la phase solide ; ainsi un contrôle de la texture du solide (porosité, surface spécifique) est beaucoup plus facile que dans les synthèses classiques de chimie du solide réalisées à haute température.

Actuellement ces procédés ont débordé largement le cadre de la préparation des verres et sont appliqués à la synthèse de matériaux sous forme de couches minces microporeuses destinées à la séparation, la concentration ou la purification d'espèces chimiques ; leurs qualités de base doivent être la résistance chimique et mécanique.

La mise au point de nouveaux procédés ou l'optimisation de ceux qui existent, voire la résolution de problèmes spécifiques ont conduit ces dernières années à rechercher de nouvelles technologies séparatives plus performantes.

C'est ainsi qu'un intérêt potentiel est accordé aux membranes inorganiques riches en perspectives, grâce à leurs propriétés chimiques et mécaniques [3, 4]. Ces céramiques microporeuses ont pris en complément ou en substitution des membranes organiques une place prépondérante dans les procédés mettant en jeu des séparations sélectives.

L'objectif de ce travail est l'élaboration du dioxyde de titane TiO_2 en utilisant la méthode Sol-Gel et la caractérisation par diverses techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique gravimétrique, l'analyse thermique différentielle, l'absorption infrarouge à transformée de fourrier, l'adsorption/désorption de gaz et la microscopie électronique à balayage.

Ce travail est divisé en trois parties :

Chapitre I : Etude Bibliographique

- A/ Généralités sur les membranes.
- B/ Les méthodes Sol-Gel.
- C/ Généralités sur le dioxyde de titane.

Chapitre II : Synthèse et Caractérisation

- A/ Détermination des conditions d'hydrolyse et de gélification du dioxyde de titane.
- B/ Caractérisation structurale et texturale des poudres

Chapitre III : Dépôt de Couches Minces.

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A/ GENERALITES SUR LES MEMBRANES

A-1. INTRODUCTION

Les techniques séparatives conventionnelles telles que la distillation, la cristallisation, la filtration et l'extraction par solvant se sont récemment enrichies d'un nouveau groupe de procédés, utilisant la séparation membranaire qui permet d'atteindre des taux de dépollution intéressants dans de nombreux domaines. Disposées sur le trajet des mélanges chimiques, celles-ci sont capables d'en séparer les constituants en fonction des propriétés de transport, et sont pour cette raison qualifiées de permselectives.

A-2. DEFINITION

Une Membrane : est une barrière ayant une structure mince et qui limite le transport de certaines espèces entre les deux milieux qu'elle sépare et permet le passage sélectif de matière [5], sous l'action d'une force motrice : celle-ci peut résulter d'une dissymétrie en concentration, en potentiel chimique ou électrique, en pression, ce qui engendre selon les cas un déplacement de matière par diffusion ou par convection.

Ainsi l'avantage des procédés membranaires par rapport aux autres séparatives apparaît sous trois aspects :

- la séparation peut s'effectuer à température ambiante et sans changement de phase, ce qui représente un gain important en énergie et en temps,
- elle se fait sans accumulation de l'une des espèces dans le matériau membranaire, ce qui évite les phases d'élution et de régénération,
- La conception modulaire des systèmes de filtration permet d'adapter la capacité séparative d'une installation, à tous les alias possible d'une production.

Le procédé de séparation peut être sensiblement différent en fonction de :

- La dimension, la forme et la nature chimique des particules en solution.
- La nature chimique et physique (épaisseur, diamètre des pores) de la membrane,
- L'origine de la force motrice du transfert (pression, concentration, etc...)

A-3. LES DIFFERENTS PROCEDES D'APPLICATION MEMBRANAIRE

Ces procédés se distinguent essentiellement par la nature des forces motrices du transfert et par la taille des espèces retenues. Le (Tableau I.I) regroupe la plupart de ces données.

Tableau I.1. procédés de séparation : principes et applications.

Procédé	Structure de la Membrane	Force motrice appliquée	Méthode de Séparation	Applications
Microfiltration	Symétrique Poreuse, rayon du pore $0.1 < r < 10 \mu\text{m}$	Pression hydrostatique 0.1 à 1 bar	Tamassage Mécanique	Clarification stérilisation de l'eau
Ultrafiltration	Asymétrique poreuse $1 < r < 100 \text{ nm}$	Pression hydrostatique 0.5 à 5 bar	Tamassage Mécanique	Séparation et fractionnement de mélanges moléculaires
Osmose inverse	Asymétrique dense $r < 1 \text{ nm}$	Pression hydrostatique 20 à 100 bar	Diffusion	Dessalement des eaux saumâtres
Dialyse	Symétrique microporeuse	Gradient de concentration	Diffusion	Reins artificiels
Electrodialyse	Echangeuse d'ions	Gradient de potentiel électrique	Taille et charge électrique des particules	Dessalement de l'eau
Séparation de gaz	Homogène	Pression hydrostatique et Gradient de potentiel électrique	Solubilité et diffusion	Séparation de l'azote et de l'oxygène

On ne s'intéressera qu'aux membranes agissant sous l'effet d'un gradient de pression. On distingue alors trois domaines d'application qui sont la Microfiltration, l'Ultrafiltration et l'Osmose inverse (Figure I.1).

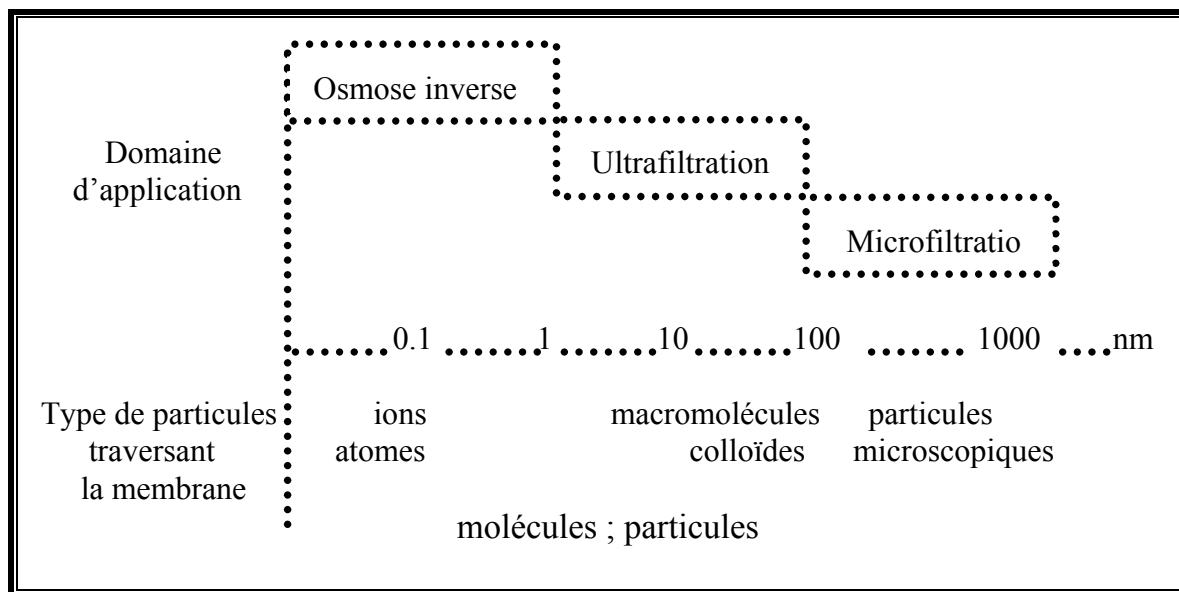


Figure I.1. Différents procédés de séparation à membrane par taille de particules.

A-3.1. Microfiltration

La microfiltration est une opération de séparation liquide - particules sur membrane, mise en œuvre à basse pression.

Les particules retenues ont des dimensions comprises entre 0.1 et 10 µm, ce qui semble bien adapté à la clarification et à la décontamination bactérienne de tous les liquides alimentaires ainsi qu'à la pré- et la post-filtration de l'eau destinée aux industries de pointe, notamment l'industrie électronique; ce qui fait de la microfiltration une méthode de stérilisation à froid [6-8].

A-3.2. Ultrafiltration

L'ultrafiltration est une opération de séparation par membrane qui permet d'extraire le solvant et les solutés ioniques ou moléculaires d'une solution contenant des macrosolutés, sous l'effet d'une pression hydrostatique [9,10].

Ainsi sont obtenus, un ultrafiltrat ou -perméat- contenant le solvant et les solutés microscopiques et un retentat ou –concentrât- où sont concentrés les espèces macromoléculaires (Figure I.2).

L’ultrafiltration met en œuvre des membranes ultra-microporeuses dont les pores ont un diamètre compris entre 1 nm et 100 nm; l’ultrafiltration peut être considérée comme un procédé de filtration à l’échelle moléculaire [11].

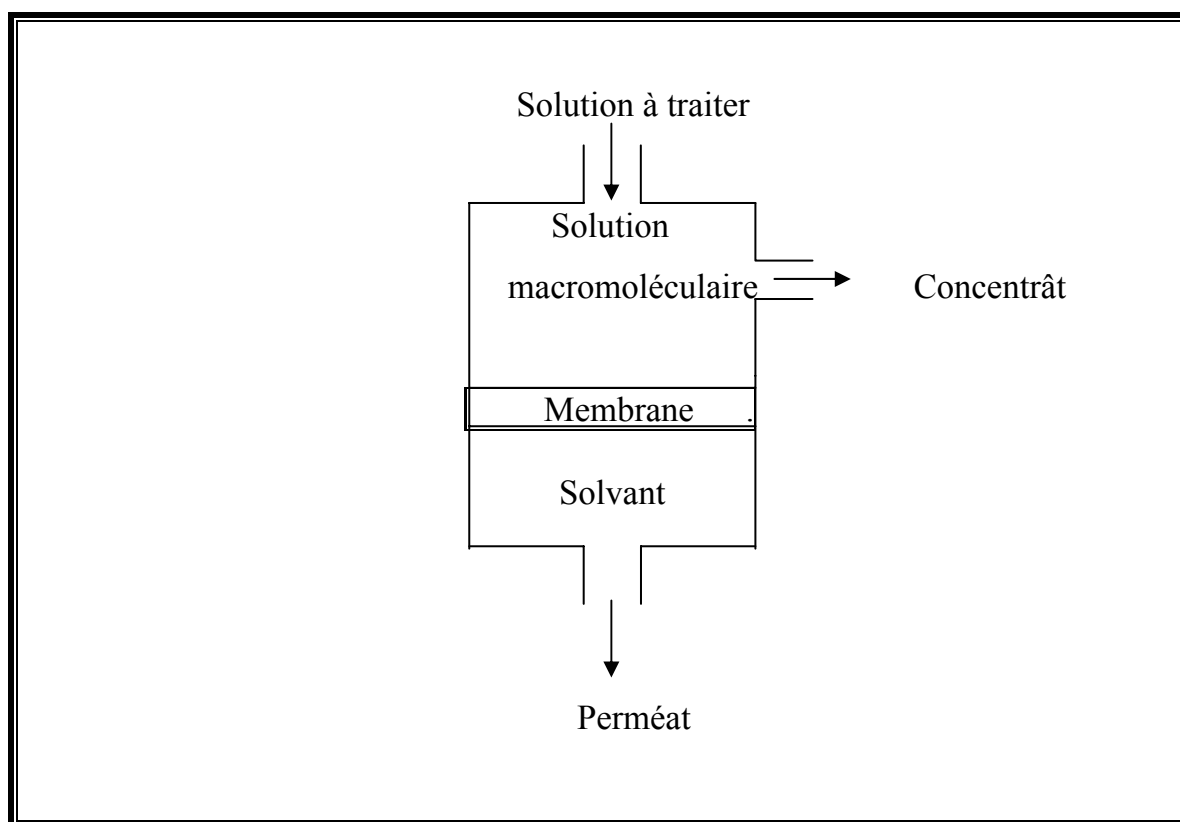


Figure I.2. Principe de l'ultrafiltration.

A-3.3. Osmose Inverse

L’osmose inverse est une technique de séparation par membranes des constituants ioniques ou moléculaires d’un liquide, réalisée en forçant le solvant à passer au travers d’une membrane, dans le sens d’un gradient de concentration croissant sous l’effet d’une pression supérieure à la pression osmotique

(notée π) [12]. Cette dernière est fonction de la concentration de la solution et de la température.

$$\pi = I [C/M] \cdot R T$$

Avec **T** : température (en degrés kelvin).

R : constante des gaz parfaits.

M : masse molaire du soluté.

C : concentration du soluté [en kg/m^3 ou en g/l].

I : coefficient de dissolution ionique =

1 : pour les non-électrolytes.

2 : pour les électrolytes complètement dissociés en deux ions.

Le transfert de la matière s'effectue par un mécanisme de solubilisation-diffusion [13], contrairement aux autres procédés où la migration est due à la taille des particules; le soluté ne pourra diffuser dans la membrane que s'il est soluble dans celle-ci.

Pour décrire l'osmose inverse, il faut d'abord expliciter le principe d'osmose. Pour cela, on a considéré deux solutions de concentrations différentes séparées par une paroi semi perméable.

Les deux systèmes ainsi constitués évoluent de telle sorte qu'on aboutisse à un état d'équilibre où les concentrations dans les deux compartiments soient identiques. Il y a donc transfert du solvant de la solution la moins concentrée vers la plus concentrée (dilution de la solution concentrée), sans aucune intervention extérieure.

Dans le cas de l'osmose inverse, la force exercée sur la solution provoque l'effet contraire : la solution initiale déjà concentrée le devient encore davantage. C'est à dire que le solvant va être poussé vers la solution la moins concentrée jusqu'à ce que la pression osmotique s'oppose à la force exercée.

Le dessalement des eaux saumâtres et de l'eau de mer est l'application la plus importante (95%) de l'osmose inverse. D'autres applications existent dans d'autres domaines tel que le traitement des eaux et l'agro-alimentaire (par exemple : Concentration de solutions sucrées et de mélasses, du lait écrémé et du lait entier; préconcentration de jus de fruits; désalcoolisation de la bière et du vin).

A-4. DIFFERENTS TYPES DE MEMBRANES ET LEURS STRUCTURES

D'après la chronologie du développement des techniques membranaires (osmose inverse, ultrafiltration, microfiltration), on distingue trois générations de membranes :

- ❖ Les membranes de première génération sont en dérivés de cellulose.
- ❖ Les membranes de deuxième génération sont en polymère de synthèse non cellulosique (polyamides, polyacrylonitriles, polysulfones, polymères fluorés).
- ❖ Les membranes de troisième génération sont constituées d'un milieu minéral (support carboné ou en alumine recouvert d'oxyde de zirconium, alumine, verre poreux, composite tissé à base de fibres de carbone).

Indépendamment de la distinction entre organiques et minérales, les membranes peuvent être classées suivant la nature de leur structure [14].

A-4.1. Membranes microporeuses

les membranes microporeuses ont une structure solide et comportent des pores dont le diamètre compris entre 0,1 μm et 10 μm .

Leur pouvoir sélectif est lié à la dimension de leurs pores.

A-4.2. Membranes asymétriques

Les membranes asymétriques sont caractérisées par:

Une couche fine (de $1\mu\text{m}$ à $1.5\mu\text{m}$) active appelée peau et un support poreux dont l'épaisseur est comprise entre $100\mu\text{m}$ et $300\mu\text{m}$. Les propriétés de séparation de ces membranes [perméabilité, sélectivité] dépendent de la structure de la peau. Ces membranes possèdent de bonnes propriétés mécaniques et résistent à des pressions allant jusqu'à 100 bars sans déformation de structure [15].

A-4.3. Membranes composites

Elles ont été développées en vue d'augmenter la perméabilité des membranes asymétriques classiques en réduisant l'épaisseur de la couche active. Elles sont obtenues en déposant une mince couche semi-perméable de 10 nm à 100 nm sur un support poreux.

Le support et la peau sont constitués de matériaux de nature différente, d'où le nom de membranes composites.

A-5. PHENOMENES DIMINUANT L'EFFICACITE D'UNE SEPARATION PAR MEMBRANE

A-5.1. Polarisation de concentration

La polarisation de concentration est un phénomène toujours présent dans la séparation par membrane; il est dû à l'accumulation du soluté à l'interface membrane-solution jusqu'à la formation d'une couche de fluide beaucoup plus concentrée que la solution initiale. On assiste à un phénomène de convection sous l'effet d'un gradient de concentration [phénomène d'osmose].

La surconcentration de la solution au voisinage de la membrane engendre la formation d'une couche de gel à la surface qui va empêcher la diffusion des constituants à travers la membrane.

Selon que la polarisation de concentration entraîne ou pas la formation d'une couche de gel, on parlera de polarisation de concentration secondaire ou primaire.

A-5.2. Le colmatage

C'est un phénomène d'encrassement de la membrane par accumulation de dépôt, Le colmatage est dû essentiellement à :

- Un dépôt de particules à la surface de la membrane.
- Pénétration des particules à l'intérieur des pores.
- l'adsorption de certains composés à la surface de la membrane.

Il est impossible d'éviter le phénomène de polarisation de concentration Et de colmatage, mais on peut les réduire en prenant certaines précautions dans le choix des conditions opératoires.

A-6. TECHNIQUES UTILISEES POUR REDUIRE LA POLARISATION DE CONCENTRATION**A-6.1. Choix des paramètres de fonctionnement**

- * Travailler à des pressions d'autant plus faibles que le diamètre des pores est élevé [0,5 à 0,6 Mpa].
- * Travailler à une température adéquate en prenant en considération:
La résistance de la membrane et la solubilité des sels qui sont fonction de la température.

A-6.2. Choix du système de fonctionnement

- * Fonctionnement à pression constante avec diminution du débit de perméat au cours du temps.
- * Fonctionnement à débit de perméat constant avec une augmentation de la pression jusqu'à une valeur limite [valeur au-delà de laquelle le flux de perméat n'augmente pas par suite du phénomène de polarisation de concentration].

A-6.3. Choix du mode de circulation de la solution à traiter

Lorsque la circulation de la solution à filtrer se fait perpendiculairement à la surface filtrante [filtration frontale] (Figure.I.3), on assiste à deux phénomènes :

Une accumulation (au-dessus du filtre) de toutes les particules qui ont des dimensions supérieures à celles des pores de la membrane et une formation d'une couche de gel.

Pour minimiser ces phénomènes, la circulation de la solution doit se faire tangentielle [parallèlement] à la surface de la membrane [16,17].

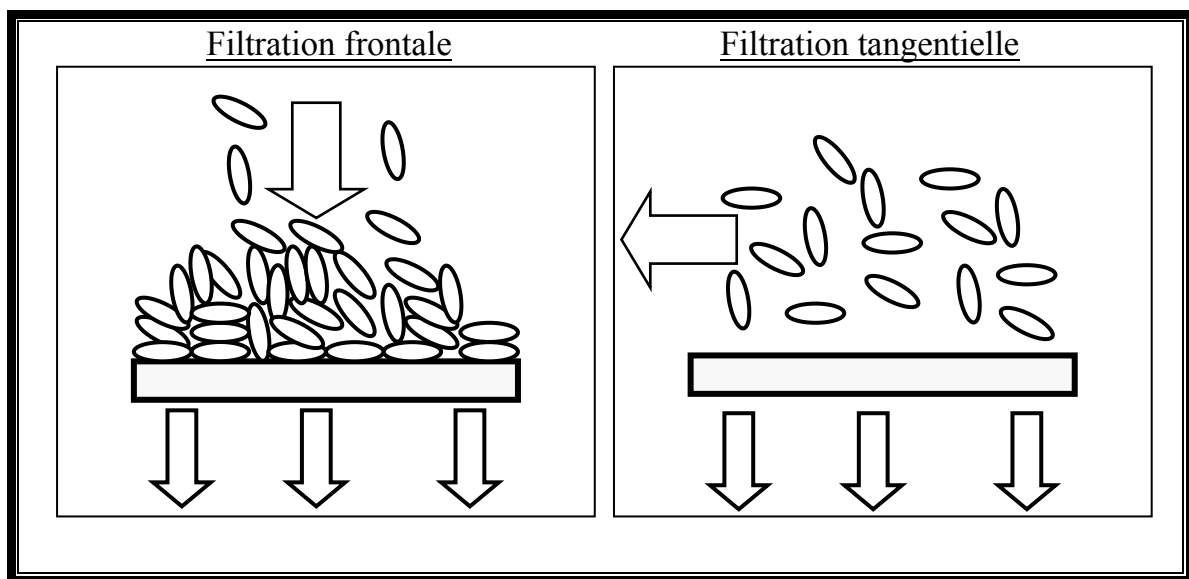


Figure I.3. Comparaison entre la filtration frontale et la filtration tangentielle.

A-7. MOYENS D'ELIMINATION DES DEPOTS

Deux méthodes d'éliminations des dépôts sont appliquées :

A-7.1. Méthode physique : nettoyage par contre pression

Cette méthode consiste à appliquer une pression dirigée du perméat vers le concentrât. Un volume contrôlé du perméat traverse la membrane en sens inverse et élimine le maximum de dépôt.

A-7.2. Méthode chimique : nettoyage chimique

Cette méthode consiste à attaquer le dépôt par des produits chimiques (acides, bases, solvants...) selon la nature des dépôts [12,14].

Les membranes peuvent être rigides ou déformables. En vue d'une utilisation spécifique, les membranes peuvent se trouver dans l'une des configurations spatiales suivantes : plane, tubulaire, en fibres creuses. Ce sont les modules dans lesquels les membranes sont montées qui leur confèrent ces différentes géométries.

Un Module : est un ensemble élémentaire d'une installation de séparation par membranes comprenant un ou plusieurs éléments filtrants montés en parallèle ou en série.

Le succès industriel du procédé dans l'application envisagée dépendra en grande partie du bon choix du module. Ce choix repose sur les critères suivants [18,12] :

- Un régime d'écoulement permettant de minimiser les phénomènes de polarisation de concentration.
- Une surface spécifique d'échange élevée.
- La facilité de démontage de l'appareil et de remplacement des membranes.
- La facilité de nettoyage des membranes.
- Un investissement minimal (coût de fabrication, simplicité de mise en œuvre, durée de vie des membranes).

A-8. LES MODULES MEMBRANAIRES

Les modules industriels sont classés selon quatre types [19] :

A-8.1. Module tubulaire

Il est constitué de tubes creux poreux de 10 à 25 mm de diamètre sur lequel est fixée la membrane.

A-8.2. Module plan

Module constitué d'une succession de plaques porte membranes, avec une membrane de chaque côté, et de plaques séparatrices serrées entre les plateaux d'une presse.

A-8.3. Module plan spiralé

Module constitué d'une membrane plane, d'un support poreux et d'un séparateur enroulé autour d'un tube perforé collecteur de perméat; assemblés à l'intérieur d'un carter de géométrie tubulaire.

A-8.4. Module fibre creuse

Module constitué d'un grand nombre de fibres creuses assemblées en U ou en longueurs parallèles ou croisées, à l'intérieur d'un carter de géométrie tubulaire.

Le sens de la filtration peut avoir lieu de l'intérieur vers l'extérieur des fibres ou inversement.

A-9. DOMAINES D'APPLICATIONS DES MEMBRANES

A-9.1. Industries agro-alimentaires :

☐ **Industrie laitière :**

Depuis une dizaine d'années, la séparation par membrane est devenue l'une des techniques de pointe de cette industrie. Elle est utilisée par exemple dans :

- * La concentration du lait.
- * L'extraction des protéines du lactosérum.
- * Clarification et décontamination bactérienne du lait écrémé.
- * Standardisation du lait.
- * La fabrication du fromage.

Industrie des liquides alimentaires

- * en œnologie pour le traitement des moûts;
- * en brasserie pour :
 - diminuer le degré d'alcool de la bière,
 - filtrer la bière et ses résidus,
- * en cidrerie pour la clarification de jus de pomme et plus généralement de tous les jus de fruits (orange, abricot...).

A-9.2. Industrie pharmaceutique

Le procédé de séparation par membrane est appliqué dans ce domaine pour :

- * la concentration et la purification des protéines et des enzymes;
- * l'isolement de virus de certains milieux;
- * la purification d'antibiotiques et de vaccins.

A-9.3. Industrie biotechnologie

Il s'agit là d'une catégorie très vaste de procédés permettant d'obtenir au moyen de réactions biochimiques un certain nombre de produits, qui vont des composants destinés à l'industrie alimentaire ou à l'agriculture à ceux utilisés par l'industrie pharmaceutique, en passant par des carburants de synthèse.

Ces réactions sont la plus part du temps des fermentations et impliquent un catalyseur biochimique : enzyme, micro-organisme, cellule végétale ou animale.

Les principales applications [20] sont :

- * la concentration d'acides aminés, d'acides organiques, de vitamines, d'antibiotiques et de vaccins;
- * la récolte d'enzymes et de micro-organismes;
- * l'extraction des produits de fermentation (moûts).

A-9.4. Traitement des eaux et des effluents

Pour les besoins des industries de pointe exigeant une eau d'excellente qualité, le procédé de séparation par membrane représente des possibilités très intéressantes pour la potabilisation de l'eau puisqu'il permet de faire une décontamination bactérienne et de clarifier l'eau en une seule opération; ce qui réduit notablement les chaînes de traitements classiques [21].

En ce qui concerne le traitement des effluents de l'industrie, les procédés membranaires sont appliqués par exemple dans :

✗ L'industrie textile

- * Pour lutter contre la pollution;

□ Pour recycler certains produits coûteux et non biodégradables tels que les alcools polyvinyliques et la carboxyméthylcellulose.

✗ L'industrie de la pâte à papier

Les effluents de cette industrie peuvent être débarrassés:

- * de la lignine;
- * des lignosulfonates;
- * des colorants résiduels.

✗ L'industrie de tannage :

La pollution par les effluents des tanneries peut également être fortement réduite et les substances de tannage récupérées jusqu'à 80 %

A-9.5. L'industrie électronique

- * Pour la production d'eau ultrapure pour la fabrication des composants;
- * Pour la dépyrogénéation d'eaux de rinçage d'instruments.

A-9.6. L'industrie pétrolière

- * Pour la régénération d'huiles usagées [22,23];
- * Pour le raffinage du pétrole par séparation de mélanges complexes.

A-10. CHOIX DE MEMBRANES MINÉRALES

Les membranes les plus couramment utilisées sont de type "organique". Elles sont constituées de polymères très élaborés mais très sensibles aux variations de température, de pH, à l'agressivité de certains solvants et même parfois aux attaques bactériennes [24]. Leur emploi délicat et leur durée de vie souvent faible sont un handicap important dans le monde de la séparation.

Avec le développement des technologies membranaires, un intérêt potentiel est accordé aux membranes inorganiques riches en perspectives grâce à leurs propriétés [3,4] :

Sont à la fois résistantes à la pression, à la température, aux agents chimiques, aux solvants et aux contraintes mécaniques. En conséquences, elles

sont stérilisables à la vapeur, certaines peuvent résister à toute la gamme de pH, ainsi qu'à tous les nettoyages et décolmatages usuels, en assurant une durée de vie illimitée.

La tâche primordiale dans le cas de ces membranes réside dans le choix limité de matériaux et sont difficiles à réaliser.

B/ LES METHODES SOL-GEL

B-1. INTRODUCTION

Alternative aux procédés classiques d'élaboration des matériaux minéraux par réaction en phase solide à haute température ($T > 1000^{\circ}\text{C}$), les procédés «**sol-gel**» consistent à synthétiser un réseau inorganique amorphe par une réaction chimique en solution et à température ambiante. Les précurseurs employés sont souvent des organométalliques du type alcoxydes, car ils sont très solubles dans les solvants habituels, leur taux d'hydrolyse est facilement contrôlable et ils sont sous forme de monomères inorganiques.

Actuellement ces procédés ont débordé largement le cadre de la préparation de verres et sont appliqués à la synthèse de matériaux sous forme de couches minces microporeuse destinées à la séparation, la concentration ou la purification d'espèces chimiques ; leurs qualités de base doivent être la résistance chimique et mécanique.

B-2. DEFINITION DE L'ETAT 'Sol'

L'état sol a été décrit par plusieurs auteurs, selon **J.Livage** et **Lemrie** [25] : les colloïdes sont des particules solides de petite dimension peuvent être obtenus soit par dispersion chimique (peptisation) ou par dispersion mécanique (broyage) de l'état solide. A cause de leur petite dimension, les colloïdes se meuvent d'une façon désordonnée avec la possibilité d'entrer en collision. Au cours de ces collisions, les forces attractives de Van Der Waals deviennent supérieures à l'énergie thermique kT et les particules tendent à se combiner entre elles pour diminuer leur énergie libre de surface. Ceci conduit à une séparation de phase appelée fluctuation. Tous les colloïdes ont tendance à flocculer spontanément. De ce fait, les particules colloïdales sous forme de suspension stable, sont des particules chargées, le rôle des forces répulsives étant de les empêcher d'entrer en collision et de former un précipité par agglomération mutuelle. La charge du colloïde peut provenir soit de l'ionisation de la surface dans un milieu polaire, soit de l'adsorption préférentielle des ions dissous. Par exemple : dans l'eau, la charge est due à l'adsorption des ions H_3O^+ ou OH^- . Cet état peut être modifié

en faisant varier le PH ; ceci est à la base de la méthode de déstabilisation d'une solution colloïdale pour la formation de gel.

Partiow et **Yoldas** ont donné une autre définition de l'état sol [26]. Cet état est assimilable à une agglomération de particules représentées par des sphères dans une boîte. Initialement, les sphères non chargées ou faiblement chargées vont s'accumuler au fond de la boîte comme un précipité dans un liquide. Lorsqu'elles sont chargées, des forces de répulsion vont s'établir, les sphères se dispersent et se déplacent librement dans la boîte (on marque ici l'état sol).

Jirgensons et **Straumas** [27], définissent cet état comme une dispersion stable des colloïdes dans une solution, les colloïdes sont des particules solides de diamètre compris entre 10 Å et 100 Å , et chaque particule contient de 10^3 à 10^9 atomes.

La définition très générale donnée par **Marc Henry** [28] quand une espèce **M** est dans un solvant **S**, c'est un sol. Si la taille de **M** est de l'ordre d'une molécule c'est un « sol vrai », si **M** est de l'ordre de la centaine d'Å c'est une « solution colloïdale ». Pour que **M** soit stable en solution, il faut que les interactions de solvation **M-S** soient plus fortes que les interactions d'agrégation **M-M** qui entraînent la précipitation ou la fluctuation. Donc la stabilité du sol se traduit par une meilleure solvation.

B-3.DEINITION DE L'ETAT 'GEL'

Si nous reprenons la définition de YOLDAS et PARTLOW [26], après l'état sol, on atteint un point où l'interaction des champs électriques empêche le mouvement des particules. Le système se fige marquant le point de gel.

LIVAGE et MARC HENRY [25,26] définissent le gel comme une structure rigide emprisonnant une grande quantité de solvant. D'après ces mêmes auteurs l'état gel a un domaine de stabilité restreint, c'est une forme particulière de l'état colloïdal.

Pour former un gel à partir du sol, il faut créer une structure tridimensionnelle qui emprisonnera le solvant de telle façon que le milieu semble monophasé.

La cohésion du gel est due à des liaisons entre particules de nature chimique ou physique (électrostatique).

Ces deux types de liaisons permettent de définir deux types de gel.

B-3.1. Gel chimique

Il est défini comme étant une macromolécule géante en équilibre avec un sol. Il est généralement obtenu par polymérisation d'unités multifonctionnelles et fait intervenir des liaisons chimiques assurant la cohésion du système.

B-3.2. Gel physique

Il dérive directement du sol. Lorsqu'un sol possède des particules susceptibles de se lier entre elles, il suffit qu'elles entrent en collision en position favorable pour que l'on obtienne des agrégats ramifiés. La poursuite du processus conduit à l'état gel où il n'est plus possible de distinguer entre le liquide et les particules initiales.

La cohésion du gel dans ce cas est assurée par des interactions électrostatiques ou des forces de type Van der Waals.

Suivant le mode de préparation, les gels prennent différents noms :

- Hydrogels : gels obtenus à partir d'une solution aqueuse.
- Alcoogels : gels obtenus en milieu alcoolique.
- Xérogels : gels dont le liquide a été enlevé par traitement thermique.
- Aérogels : gels dont le solvant a été évacué dans des conditions hypercritiques dans un autoclave.

B-4. LES PROCÉDES SOL-GEL

Ce sont des techniques qui utilisent un sol ou un gel comme étapes intermédiaires dans l'élaboration d'un matériau céramique ou vitreux. Cette étape intermédiaire est dite équilibre sol-gel. Deux voies peuvent être suivies pour atteindre cet équilibre. Nous allons succinctement les présenter.

B-4.1. La déstabilisation d'une solution colloïdale

- **Procédé D.S.C -[26,29]**

Cette méthode consiste à déstabiliser une solution colloïdale pour obtenir son figeage, en jouant sur les interactions électrostatiques ou chimiques qui régissent sa stabilité. On peut schématiser ce procédé simplement : Figure (I.4)

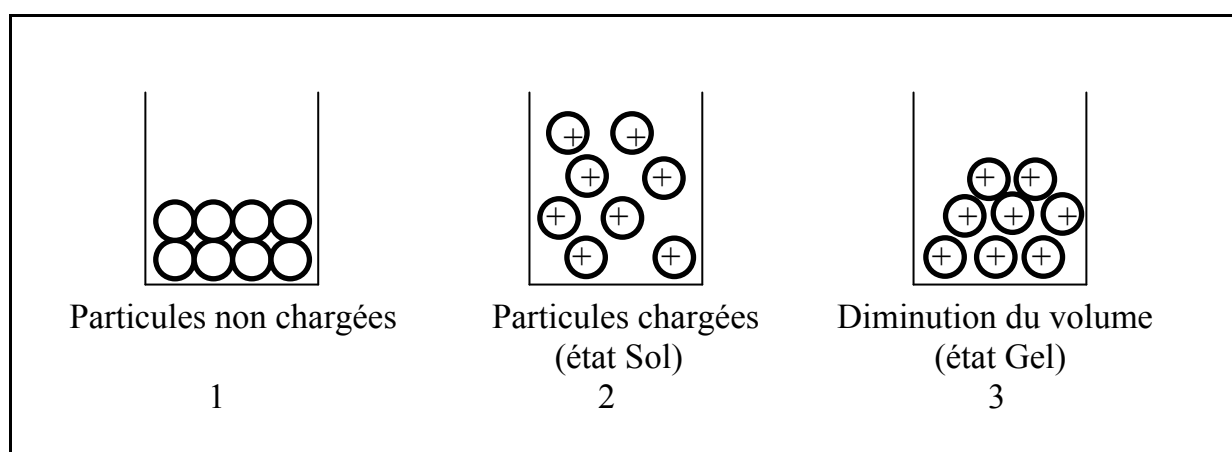


Figure I.4. Principe du procédé D. S. C.

1. Les particules peu ou non chargées se présentent comme un précipité dans un solvant.
2. Par un ajout d'électrolyte (HNO_3 , HCl , NH_4OH ,....), la sphère de solvation de chaque particule se charge en surface. Une nette interaction électrostatique les repousse les unes des autres jusqu'à leur faire occuper tout le volume de solvant disponible : c'est le phénomène de peptisation qui conduit à un sol stable (solution colloïdale).
3. On retire le solvant progressivement (évaporation, aspiration capillaire...) les sphères d'interactions se rapprochent, les répulsions grandissent, tout mouvement est bientôt empêché c'est le point de gélification.

Le procédé D.S.C. conduit toujours à des gels physiques.

Yoldas [26] donne l'exemple d'alumine où ce procédé a été mis en application. Il a été démontré que la nature de l'électrolyte et sa concentration ont un effet important sur la structure du gel car elles déterminent l'environnement de solvant des particules minérales.

Bien que certains gels de silice soient préparés par D.S.C. [30] cette méthode reste relativement peu employé.

B-4.2. La Polymérisation d'Espèces Moléculaires

- **Procédé P.E.M. -[26,31]**

Dans ce procédé, on part d'entités moléculaires libres (état sol). Elles se lient entre elles grâce à une réaction de polymérisation ce qui conduit à la formation d'une solution colloïdale qui donne naissance au gel.

A partir de ce stade on peut distinguer deux types de gélification

Type 1 : On chasse le solvant (évaporation, aspiration capillaire,...) et les particules colloïdales se trouvent ainsi en contact les unes avec les autres et polymérisent définitivement c'est le cas de certains sols de SiO_2 [32].

Type 2 : La polymérisation chimique se poursuit dans la solution jusqu'à la réticulation complète (gel tridimensionnel).

Dans tout les cas, on obtient un « gel-chimique » irréversible car la gélification se fait lorsque le réseau polymère est suffisamment ramifié et étendu.

Les entités moléculaires utilisées sont, le plus souvent, des alcoxydes métalliques de formule générale $\text{M}(\text{OR})_n$, $n = 1$ à 6 , où M est un élément métallique de la classification périodique (tous les éléments ne donnent pas forcément des alcoxydes), R est un groupement organique alkyl du type $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ [33-36]. Ce sont des espèces neutres en solution.

Ils sont décomposés par réaction d'hydrolyse au contact de l'eau, il faut donc les employer en milieu anhydre, en général dans des solvants organiques. Ils sont fortement caustiques avec une réaction d'hydrolyse exothermique et peuvent être distillés, ce qui permet d'avoir des produits très purs.

Nous avons travaillé sur ce type de composés; nous nous intéresserons donc uniquement aux propriétés physico-chimiques des alcoxydes.

B-5. LES REACTIONS MISES EN JEU DANS LE PROCEDE SOL-GEL

Le procédé sol-gel est un procédé d'élaboration des matériaux qui consiste par le biais de réactions d'hydrolyse-condensation, à former un véritable réseau d'oxyde à partir de précurseurs moléculaires [2]. Ces précurseurs moléculaires sont essentiellement des composés

métallo-organiques de type alcoxyde $M(OR)_n$, où M est un métal (Si, Ti, Zr, Sn, Ce...) et R un groupement alkyl (CH_3 , C_2H_5 ,...).

Le passage du précurseur moléculaire à la poudre ou au matériau, fait intervenir des réactions de polymérisation assez semblables à celles qui ont été développées dans le domaine des polymères organiques.

L'opération se fait en deux étapes [37] :

1- Initiation par hydroxylation de l'ion métallique



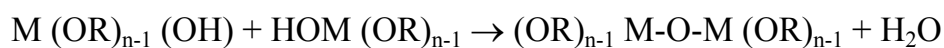
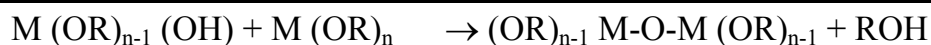
L'hydrolyse est l'attaque nucléophile de l'eau sur le cation, suivie du départ d'une molécule d'alcool. C'est donc tout simplement la substitution par un ligand OH d'un ligand OR.

Cette étape permet de créer la fonctionnalité du précurseur vis-à-vis de la polycondensation. Elle consomme une molécule d'eau et libère une molécule d'alcool. Par hydrolyse, les alcoxydes donnent tous l'oxyde hydraté du métal dont ils sont issus. Le nombre de groupements OH disponibles peut être contrôlé en faisant varier le rapport h (taux d'hydrolyse théorique).

$$h = \frac{\text{nombre de moles d'eau}}{\text{nombre de moles d'alcoxydes}}$$

h est un paramètre très important et varie selon les alcoxydes.

2- Propagation par condensation de groupements hydroxylés



La condensation des groupements M-OH peut se faire selon deux mécanismes. Dans les deux cas, un pont oxo est établi et une seule molécule d'eau est consommée. La première réaction correspond à une alcoxylation, car elle a lieu entre deux précurseurs dont l'un seulement est préalablement hydrolysé. La deuxième réaction est une oxolation qui correspond à la condensation de deux espèces hydrolysées.

Les alcoxydes et l'eau n'étant pas miscibles, ces réactions se font dans un solvant commun qui est en général l'alcool correspondant R(OH) [33].

B-6. Les avantages de la technique D.S.C.

On peut regrouper les avantages de la techniques D.S.C. en quatre points [38].

- Le sol est très stable au cours du temps,
- La transition sol-gel est souvent réversible par addition de solvant ou par agitation,
- La dispersion et le diamètre des particules dans le sol, permettent le contrôle de la granulométrie donc de la porosité de la couche céramique finale,
- Il est possible de préparer un mélange d'oxydes métalliques, dense et homogène, à basse température.

B-7. Les avantages de la technique P.E.M.

Notons que les avantages de la technique P.E.M. sont nombreux [38,39] :

- les alcoxydes liquides peuvent être purifiés par distillation pour obtenir des céramiques ultrapures [40],

- Des mélanges d'alcoxydes liquides peuvent être faits en toutes proportions avec homogénéité de solution. Ceci a déjà permis la réalisation de verres de compositions tout à fait nouvelles [39,41-45],
- Cette méthode conduit à la formation de verres ou de céramiques à basse température [46],
- l'hydrolyse totale d'un alcoxyde ou d'un mélange, précipite des hydroxydes dont la calcination donne des poudres très fines (30 à 50 Å), très pures et très réactives [41,46-48].

B-8. Comparaison entre les deux procédés

B-8.1. Procédé D. S. C :

- ❖ Le point de gélification est une indication sur la distance interparticulaire où les interactions sont suffisamment fortes pour immobiliser les colloïdes.
- ❖ La cohésion du gel est assurée par des interactions électrostatiques ou par des liaisons de Van der Waals (gel **physique**).
- ❖ Le volume du gel nous donne une information sur les interactions électrostatiques.

B-8.2. Procédé P. E. M :

- ❖ Le point de gélification est une indication sur le degré de polymérisation.
- ❖ La cohésion du gel est assurée par des liaisons chimiques de type métal-oxygène-métal (gel **chimique**).
- ❖ La gélification se produit lorsqu'un réseau tridimensionnel suffisamment étendu se forme.
- ❖ Faible effet d'un électrolyte sur le volume de gélification, sauf si l'électrolyte est un catalyseur de la réaction chimique.

B-9. LES DIFFERENTS PARAMETRES INFLUENCANT LA CINETIQUE DES REACTIONS D'HYDROLYSE ET DE CONDENSATION

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n'est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent,

détermine déjà ses propriétés avenir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit).

La synthèse de gels d'oxyde de titane met en évidence l'hydrolyse et la condensation des précurseurs alcoxydes tétrafonctionnels. Les vitesses relatives de ces deux réactions sont fonctions de plusieurs paramètres : du pH, la température, la nature et la concentration de l'ion métallique du précurseur ...etc. Ces paramètres affectent la structure du gel et par conséquent les propriétés du matériau obtenu.

B-9.1. Réactivité des précurseurs

Le choix de précurseur [49] se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde et du type de l'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions. La réactivité chimique des alcoxydes métalliques vis-à-vis des réactions d'hydrolyse et de condensation dépend principalement de l'électronégativité de l'atome métallique et son pouvoir d'augmenter le nombre de coordination N (Tableau I).

Tableau I.2 : Vitesse d'hydrolyse des alcoxydes métalliques en fonction de l'électronégativité χ et le nombre de coordination N du métal [50].

<i>Alcoxyde</i>	χ_M	N	Vitesse de la réaction d'hydrolyse
Si(O-i-pr) ₄	1,74	4	Faible
Ti(O-i-pr) ₄	1,32	6	Grande
Sr(O-i-pr) ₄	1,89	6	Grande
PO(O-i-pr) ₄	2,11	4	Pas d'hydrolyse
VO(O-i-pr) ₄	1,56	6	Grande

Les alcoxydes de silicium sont les moins réactifs ; leurs temps de gélification est de l'ordre de quelques jours tandis que les alcoxydes de titane sont très sensibles à l'humidité de l'air et à la présence d'eau ; les gels se forment en quelques secondes.

Le problème de réactivité se pose dans la préparation des gels d'oxydes mixtes exemple $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, pour lesquels les vitesses d'hydrolyse sont très différentes. Dans ce cas, les ligands alcoxydes peuvent être remplacés par des chélatés qui stabilisent le cation métallique et affaiblissent sa réactivité. Le chélatant ralentit la vitesse de condensation de l'ion le plus réactif et accélère la vitesse d'hydrolyse de l'autre. Les ions Ti étant plus réactifs s'hydrolysent les premiers et forment un précipité ou un sol colloïdal [51].

Les agents chélatants généralement utilisés sont l'acétylacétone et le 2-méthyl-2,4-pentandiol.

B-9.2. Choix du catalyseur

Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions; en effet, les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction : le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.

La catalyse agit directement sur la forme du matériau élaboré.

Dans un milieu acide on obtient souvent des gels avec un faible taux de ramification (Figure.I.5.(B)). L'oxyde résultant contient des chaînes polymériques linéaires par contre en milieu basique le gel formé est fortement ramifié (Figure.I.5.(A)). L'oxyde résultant contient des particules colloïdales denses [2].

De manière générale, les réactions d'hydrolyses sont amorcées par des catalyseurs acides tandis que les réactions de condensation sont activées par des catalyseurs basiques [52].

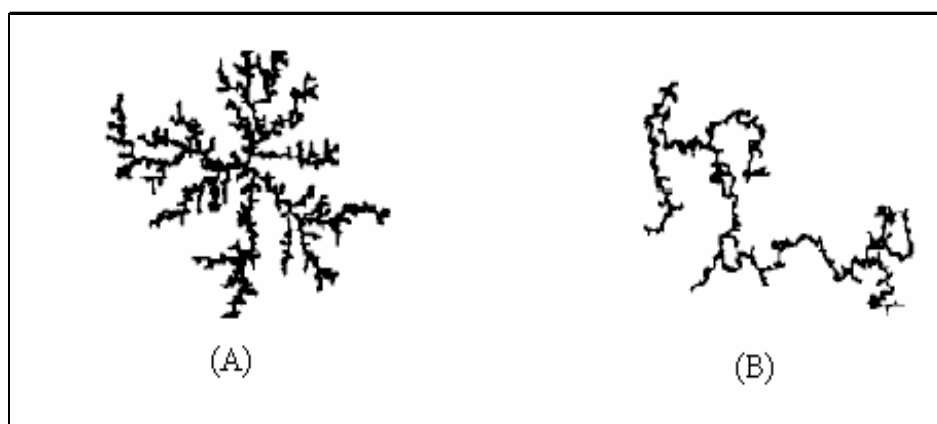


Figure I.5.Structure de gel.

(A) -gel fortement ramifié, taux de condensation inférieur au taux de polymérisation.

(B) - gel faiblement ramifié, taux de condensation supérieur au taux de polymérisation.

B-9.3. Choix judicieux des groupements alcoxy

Yamane et al [53] utilisent un autre moyen pour minimiser les différences de réactivité des précurseurs. Ils jouent sur l'influence des groupements alcoxy sur les réactions sol-gel.

En effet les cinétiques de réaction sont très sensibles à la taille des groupements alcoxy, dans le sens où des petits groupements, par des phénomènes stériques et inductifs, impliquent des réactions plus rapides [1,54].

B-9.4. Effet du solvant

Généralement, les solvants sont ajoutés pour homogénéiser les phases de la solution durant le premier stade de l'hydrolyse et contrôler la concentration des métaux d'alcoxyde et de l'eau qui influent sur les cinétiques de gélification. Leurs effets ont été évalués dans le but de contrôler le séchage des liants et des plastifiants ajoutés pour faciliter un séchage rapide des gels sans craquage.

B-9.5. Effets de pH de la solution

Le pH de la solution influe sur les vitesses relatives des réactions d'hydrolyse et de condensation et par conséquent sur la formation du gel [52]. Dans un milieu acide, la condensation est très lente comparée à l'hydrolyse. Cela est dû à la répulsion

Charge-charge entre les cations métalliques protonés et hydratés. Le gel formé sera faiblement ramifié et l'oxyde résultant aura une faible surface spécifique.

En revanche, l'augmentation de pH vers des valeurs basiques entraîne une augmentation de la porosité du gel ainsi que du volume poreux, de la surface spécifique et de la taille des pores de l'oxyde résultant.

Tableau I.3 Effet de la vitesse de réaction d'hydrolyse et de condensation sur la qualité du gel.

<i>Vitesse de la réaction d'hydrolyse</i>	<i>Vitesse de la réaction de condensation</i>	<i>Résultat</i>
Lente	Lente	Colloïdes/Sols.
Rapide	Lente	Gel polymères.
Rapide	Rapide	Gel colloïdal ou précipité gélatineux.
Lente	Rapide	Précipitation contrôlée.

B-10. AVANTAGES DE LA METHODE SOL-GEL

Une comparaison entre la méthode conventionnelle de mélange de poudres et la méthode sol-gel peut être établie.

Les procédés sol-gel offrent de nombreux avantages :

- Température d'élaboration plus basse.
- La faculté de contrôler la structure et la composition à l'échelle moléculaire.
- La possibilité d'introduire plusieurs composants en une seule étape.
- Meilleure homogénéité des produits.
- Contrôle de la morphologie des poudres.
- Mise en œuvre originale de films ou de fibres.

Cependant, le principal avantage nous semble lié à l'importance de la chimie tout au long de la filière d'élaboration. Le matériau est en effet construit brique par brique au cours des réactions de polymérisation. Il est donc possible, à chaque étape, d'orienter la réaction en fonction de l'application désirée.

La synthèse de membrane céramique multicomposante est certainement l'un des débouchés les plus intéressants pour le procédé sol-gel [14,55,56].

Il permet la répartition homogène des constituants par simple mélange des précurseurs en solution.

C/ GENERALITES SUR LE DIOXYDE DE TITANE

C-1.Introduction

Le dioxyde de titane est très stable du point de vue thermique et chimique : calciné, il est stabilisé sous la forme rutilé [57]. Il peut difficilement être réduit [58,59] et est pratiquement insoluble [60,61]. Sa haute température de fusion, 1855°C, sa dureté importante ; 6,0 à 6,5 Mohs pour le rutilé et sa grande inertie chimique, font de l'oxyde de titane un matériau intéressant.

C/ 1. IMPORTANCE STRATEGIQUE DE L'OXYDE DE TITANE DANS LA CHIMIE DES MATERIAUX

L'importance de cet oxyde est liée à sa grande inertie chimique, à sa stabilité mécanique, mais aussi à la non toxicité et à la biocompatibilité de l'oxyde TiO_2 ; l'importance de ce dernier point peut être appréciée par l'utilisation systématique dès 1920 de l'oxyde de titane TiO_2 comme pigment blanc (peinture, plastiques, papiers, textiles, polymères...) en lieu et place de composés à base de plomb ou de zinc.

Cet oxyde peut ainsi être utilisé dans l'oxydation photo-catalytique de matière organique dissoutes dans l'eau (traitement des eaux usées)[62], dans la photo-oxydation de NO [63] ou dans la photo-électrolyse de l'eau [64]. La détection de matières gazeuses telles que NO_2 [65], CO[66], O_2 , H_2 ou EtOH [67], est une autre application prometteuse de l'oxyde de titane.

Il a aussi été montré que la conversion de Ti^{4+} en Ti^{3+} sous l'action de la lumière ultraviolette confère à la surface de l'oxyde de titane un caractère amphiphile (hydrophobe en l'absence de radiation et hydrophile après irradiation) conduisant à des applications intéressantes comme les revêtements anti-buée et auto-nettoyants [68].

Enfin de nombreuses céramiques font appel à l'oxyde de titane, soit pour réduire la température de frittage de cet oxyde hautement réfractaire [69,70], soit pour l'associer à d'autres oxydes dans le but d'obtenir des matériaux à propriétés intéressantes comme :

1. Verres $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ à coefficient de dilatation très faible voire nul ($<10 \text{ wt\% TiO}_2$) [71],
Verres résistants au milieu alcalin ($>10 \text{ wt\% TiO}_2$) [72].
2. Catalyseurs $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ pour la catalyse acide de réactions telles que amination des phénols, hydratation de l'éthylène, isomérisation de l'isopropoxyde du butène, desalkylation du cumène, désydratation de l'isopropanol ou décomposition du 1,2-déchloroéthane [73].

Dans le domaine des matériaux hybrides organique-inorganique, l'utilisation de l'oxyde de titane permet d'obtenir de nouveaux matériaux présentant à la fois une haute transparence, une base température d'élaboration et une bonne stabilité thermique [74]. Là encore, l'indice de réfraction élevé de l'oxyde de titane permet de réaliser aisément des matrices hôtes pour diverses applications liés à l'optoélectronique [70].

De l'oxyde de titane mésoporeux permettant l'oxydation des oléfines et l'hydroxylation des dérivés benzéniques peut être ainsi obtenu [75]. En jouant sur la nature chimique du surfactant il est aussi possible d'obtenir des fibres creuses de TiO_2 [76], de l'oxyde de titane macroporeux pour les tamis à photons [77,78], des membranes à porosité optimisée pour la filtration [79] ou des sphères creuses pour matériaux de remplissage à faible poids mais aussi pour l'encapsulation de médicaments ou d'agents biologiquement actifs [80,81].

C/ 2. Forme allotropique

Le dioxyde de titane est présent dans la nature combiné à d'autres oxydes sous une forme rhomboédrique, la brookite difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraгонаles ; le rutile, la phase thermodynamiquement stable et l'anatase, forme métastable. Dans tous ces composés, le titane exerce une coordination oxygénée octaédrique et leurs charpentes, 3D, ne diffèrent que par le mode d'association des octaèdres TiO_6 qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets. Dans les réseaux d'oxygène, respectivement hexagonal compact et cubique faces centrées, les octaèdres TiO_6 sont liés par des arêtes et des sommets dans le rutile et uniquement par des arêtes dans l'anatase (Figure I-6).

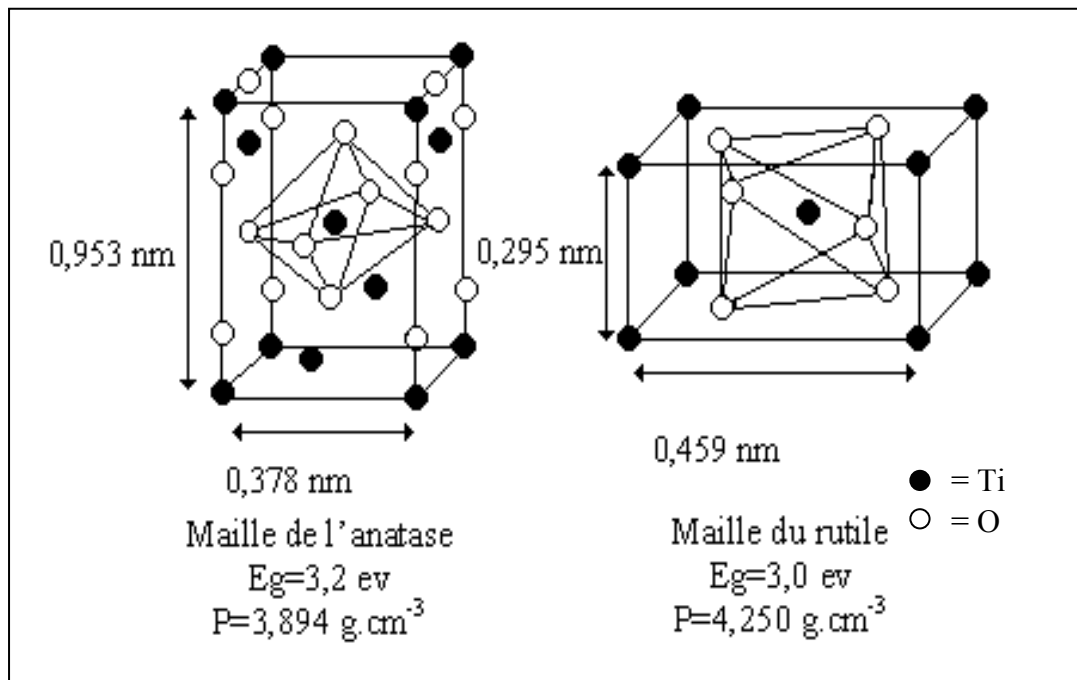


Figure I-6 : les structures cristallines anatase et rutile du dioxyde de titane.

La transformation anatase/rutile a lieu entre 600°C et 1000°C [82] selon les conditions de préparation. Parmi toutes les variétés de dioxyde de titane, la forme anatase est la plus utilisée, aussi bien en photoélectrochimie qu'en photocatalyse de dépollution de l'air et de l'eau. Ces applications nécessitent la réalisation de dépôts en couches minces dont l'épaisseur varie de 100 à 2000 nm.

CHAPITRE II :

***SYNTHESE ET CARACTERISATION
DU DIOXYDE DE TITANE***

A/ DETERMINATION DES CONDITIONS D'HYDROLYSE ET DE GELIFICATION

A-1. INTRODUCTION

Le précurseur organométallique utilisé est l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, commercialisé par Aldrich (pureté 97%). L'isopropoxyde de titane est un liquide transparent dont la densité est $d = 0,955$ à 20°C et l'indice de réfraction n égal à 1,22. Ce produit est incompatible avec les agents oxydants. Il se décompose au contact de l'eau ou d'air humide en libérant des vapeurs inflammables d'isopropanol. Il est utilisé pour la fabrication de peintures, catalyseur à polymérisation.

Afin de définir les conditions d'hydrolyse, nous nous sommes basés sur les travaux de Anderson et al [82].

A-2. Hydrolyse et gélification du $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$

L'hydrolyse s'effectue dans l'eau en présence d'acide nitrique comme catalyseur et l'éthanol comme solvant.

Afin d'éliminer les effets de séparation de phases et de précipitation, l'hydrolyse a été menée en deux étapes (Figure II-1).

Première étape

On maintient sous agitation pendant 30 mn, un mélange de $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ dilué dans un volume égal d'éthanol, on ajoute de l'eau déionisée avec un rapport molaire (eau/alcoxyde = 200).

Deuxième étape

On ajoute à la solution de la première étape, portée à 60°C , de l'acide nitrique dont le rapport molaire ($\text{H}^+ / \text{Ti} = 0,2$).

Un gel est formé après 15 minutes d'agitation. Ce dernier est séché à l'étuve pendant 24 heures. La poudre obtenue est traitée à différentes températures.

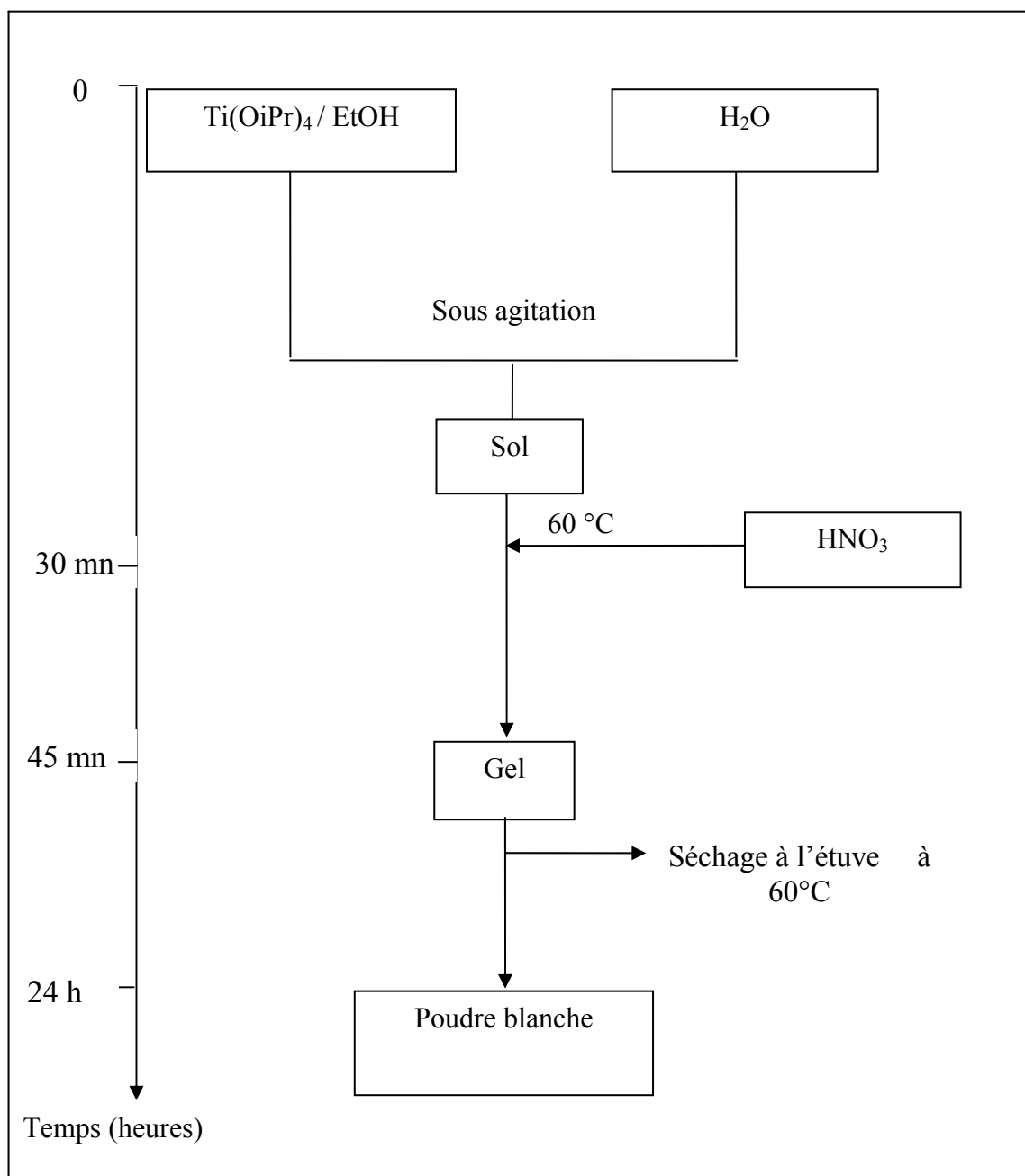


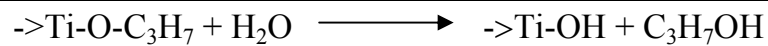
Figure II-1 : Etapes de préparation des poudres d'oxyde TiO_2 .

$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$: Isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$.

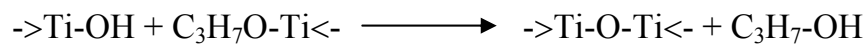
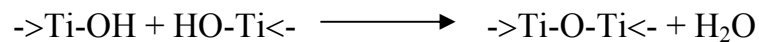
A-3. Formation d'un réseau d'oxyde par hydrolyse et condensation du $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$

Les deux types de réactions chimiques mises en jeu lors de la polymérisation inorganique de l'alcoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) sont décrites comme suit (Figure II-2) :

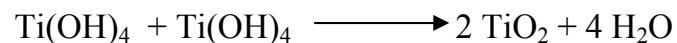
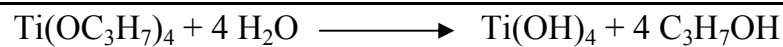
- Une réaction d'initiation, l'hydrolyse qui a pour but d'engendrer une fonction réactive Ti-OH.



- Une réaction de propagation, la condensation qui conduit à la formation d'oxygènes pontants avec élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool selon les réactions :



A la fin de l'opération, tous les atomes d'oxygène deviennent pontants et l'on a formé un réseau d'oxyde TiO_2 selon la réaction globale :



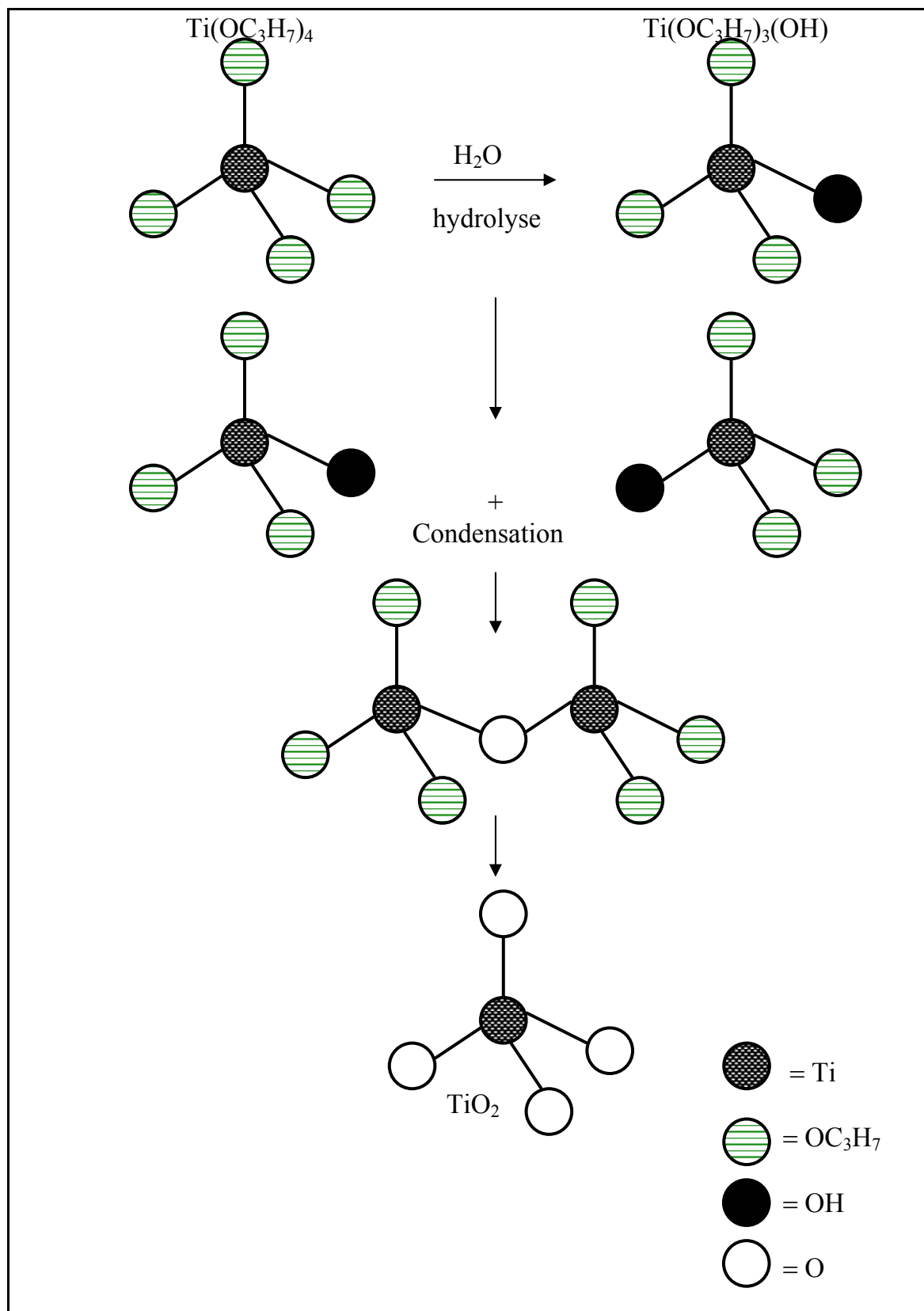


Figure II-2 : Formation d'un réseau d'oxyde par hydrolyse et condensation du $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$.

B/ CARACTERISATION STRUCTURALE ET TEXTURALE DES POUDRES

B-1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les poudres obtenues dans les conditions décrites précédemment ont été caractérisées par différentes méthodes : absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse thermique gravimétrique (ATG), analyse thermique différentielle (ATD), diffraction des rayons X (RX) et adsorption de gaz.

Le traitement thermique des poudres à différentes températures a été effectué dans des fours **MINIPRO** et **Eurotherm** (carbolite), sous l'air libre, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et un palier de trois (3) heures à la température désirée.

B-1-1. Analyse par Spectroscopie d'absorption Infra-Rouge

La spectroscopie infra rouge est une méthode spectrale couramment utilisée dans le domaine de l'analyse structurale. En effet, elle nous permet d'identifier et de caractériser la poudre synthétisée et de vérifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger.

L'étude par spectroscopie infra rouge a été effectuée sur un spectromètre FTIR de 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹, en utilisant la technique des pastilles de KBr. Les mesures sur poudres sont effectuées sur des pastilles compactées obtenues par dispersion d'environ 1% de poudre dans KBr.

B-1-2. Analyse Thermique Gravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique bien adaptée à l'étude des systèmes solide-gaz. Cette technique permet de contrôler, à la fois, les transferts de chaleur et de matière. La variation de masse des échantillons au cours de la montée en température est mesurée par la microbalance. Quant à la mesure

calorimétrique, elle est effectuée par fluxmètre. L'appareillage comprend deux parties principales :

- Une microbalance symétrique permettant la mesure de la variation (perte) de poids des échantillons (TG).
- Capteur fluxmétrique mesurant la variation du flux thermique (DSC).

Les courbes d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques (ATD/ATG) ont été obtenues à l'aide d'un thermogramme (analyseur thermique simultané) de type Netzch STA 409.

B-1-3. Analyse Thermique Différentielle A.T.D

Analyse thermique différentielle (Differential Scanning Calorimetry) permet de déceler les divers phénomènes thermiques (fusions, transitions de phases, réactions chimiques,...) et de préciser les températures correspondantes.

Tout phénomène provoqué par une variation de température implique pour l'échantillon absorption (réaction endothermique) ou un dégagement (réaction exothermique) de chaleur.

B-1-4. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X apporte des informations sur la structure interne du solide. La méthode des poudres a simplement été utilisée dans notre travail comme technique d'identification des différentes phases constituant nos échantillons. En effet chaque substance a un diagramme de poudre caractéristique. Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés sur des poudres à température ambiante avec un diffractomètre de poudre de type **Philips PW 1830** comprenant un générateur de haute tension de 40 KV et d'intensité 30mA qui alimente un tube de rayons X avec une anticathode en cuivre de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}=1,5406 \text{ \AA}$.

B-1-5. Adsorption/Désorption d'azote

Plusieurs techniques expérimentales permettent de déterminer la quantité d'azote adsorbée (exprimée en volume) en fonction de la pression de vapeur à l'équilibre ce qui nous permet de déterminer les surfaces spécifiques des solides. La plus connue est la méthode proposée par Brunauer, Emmett et Teller connue sous le nom de modèle BET [83]. L'adsorption-désorption d'azote a été effectuée à l'aide d'un appareil **Micromeritics ASAP 2010**. Avant chaque mesure, l'échantillon est préalablement pesé et séché pour éliminer une partie de l'eau physisorbée. L'échantillon a ensuite subi un dégazage poussé à l'aide de deux pompes.

B-1-6. Microscope électronique à balayage M.E.B

L'examen microscopique est fréquemment utilisé comme méthode d'analyse granulométrique ; en effet il permet de relever les détails sur la morphologie d'un milieu poreux. Parmi ces techniques, le microscope électronique à balayage est un utile de choix précieux.

Le principe de base du M.E.B, consiste à balayer la surface d'un échantillon massif par un faisceau d'électrons incidents, et d'analyser les électrons et rayonnement réfléchis au cours des interactions électrons-échantillon.

L'examen micrographique par M.E.B a été réalisé à l'aide d'un appareil PHILIPS LX 3 après métallisation au moyen d'une mince couche de carbone ou de l'or. Cette métallisation facilite l'évacuation, d'une part, de la chaleur due à l'échauffement de l'échantillon sous l'action du faisceau électronique et d'autre part, des électrons absorbés dans l'échantillon.

B-2.CARACTERISATION STRUCTURALE DES POUDRES OBTENUES

B-2.1. Par spectroscopie d'absorption infrarouge :

Les figures (II-3) et (II-4) montrent les spectres FT-IR dans l'intervalle 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} pour des poudres traitées à différentes températures.

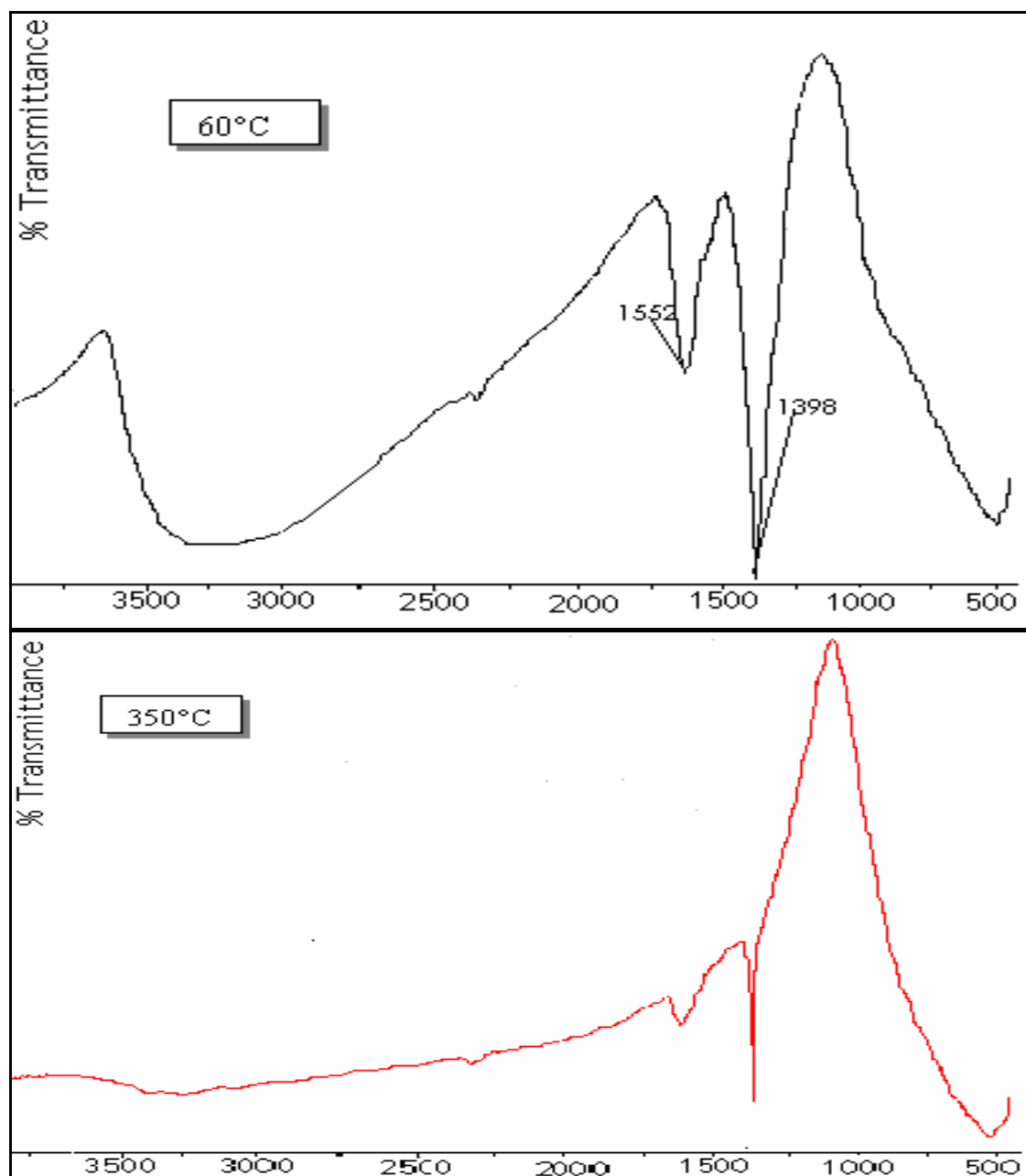


Figure II-3 : Spectres FTIR séparés des échantillons traités à différentes températures. (60°C, 350°C).

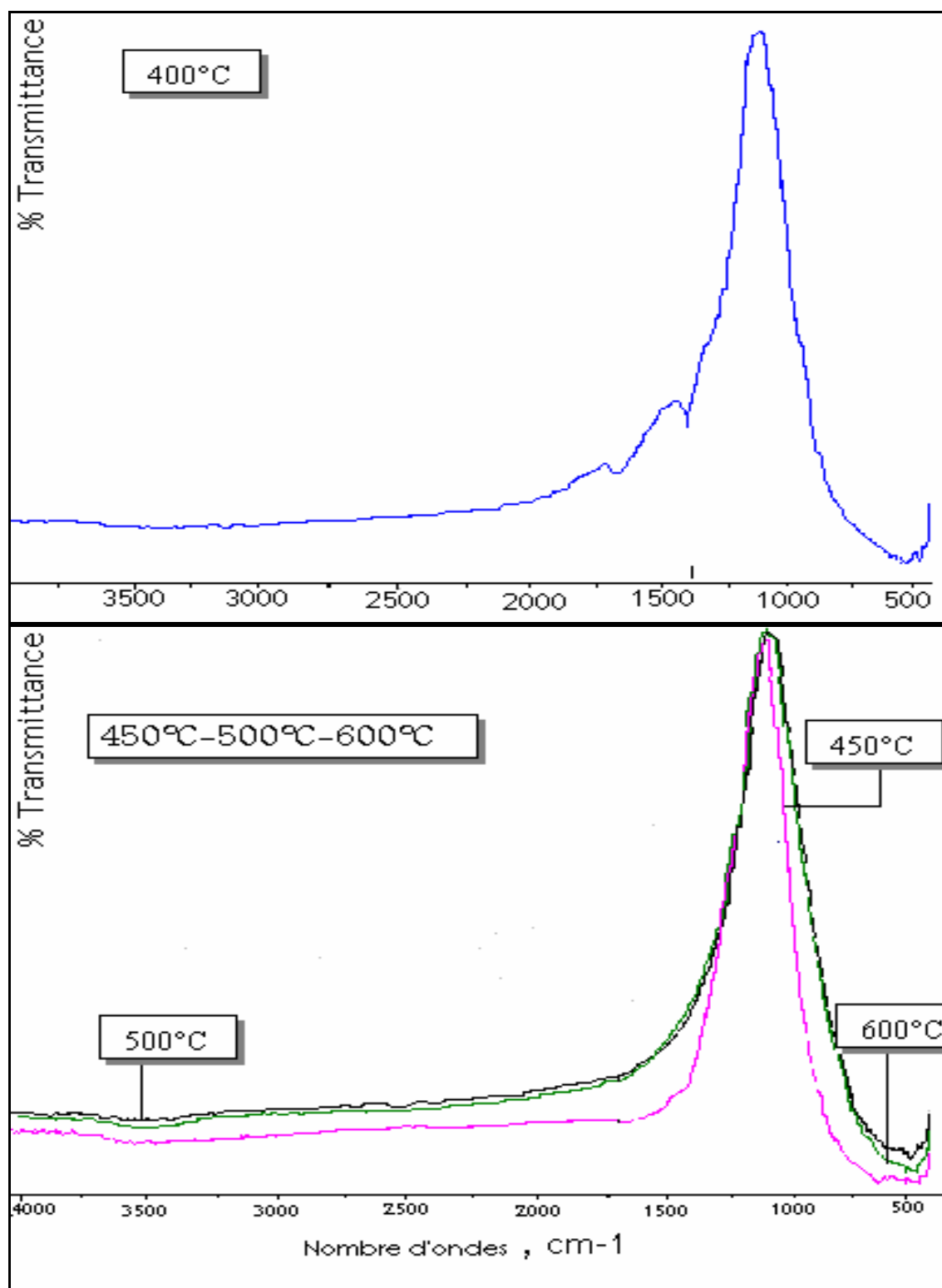


Figure II-4 : Spectres FTIR séparés des échantillons traités à différentes Température (400, 450, 500, 600°C).

Les bandes observées sont les suivantes :

- * Une bande large entre $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ correspond à des groupements hydroxyles OH liés. Cette bande disparaît à partir de 400°C (Figure II-3).
- * Deux bandes fines à 1552 cm^{-1} et à 1398 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations C-H (partie organique du gel) et aux groupements $\text{NO}_3^-/\text{NO}_3$. Celles-ci disparaissent à partir de 400°C .
- * On retrouve dans le domaine 400 cm^{-1} à 900 cm^{-1} les bandes de vibrations caractéristiques des liaisons M-O-M, O-M-O où M est un métal. Dans notre cas c'est le titane.

Les spectres des différentes poudres traitées à différentes températures ont été rassemblés sur une même figure (Figure II-5) dans le but d'avoir une meilleure comparaison.

En effet, la superposition des spectres de la figure (II-5) met en évidence des différences existant entre la poudre non traitée et les poudres traitées à différentes températures.

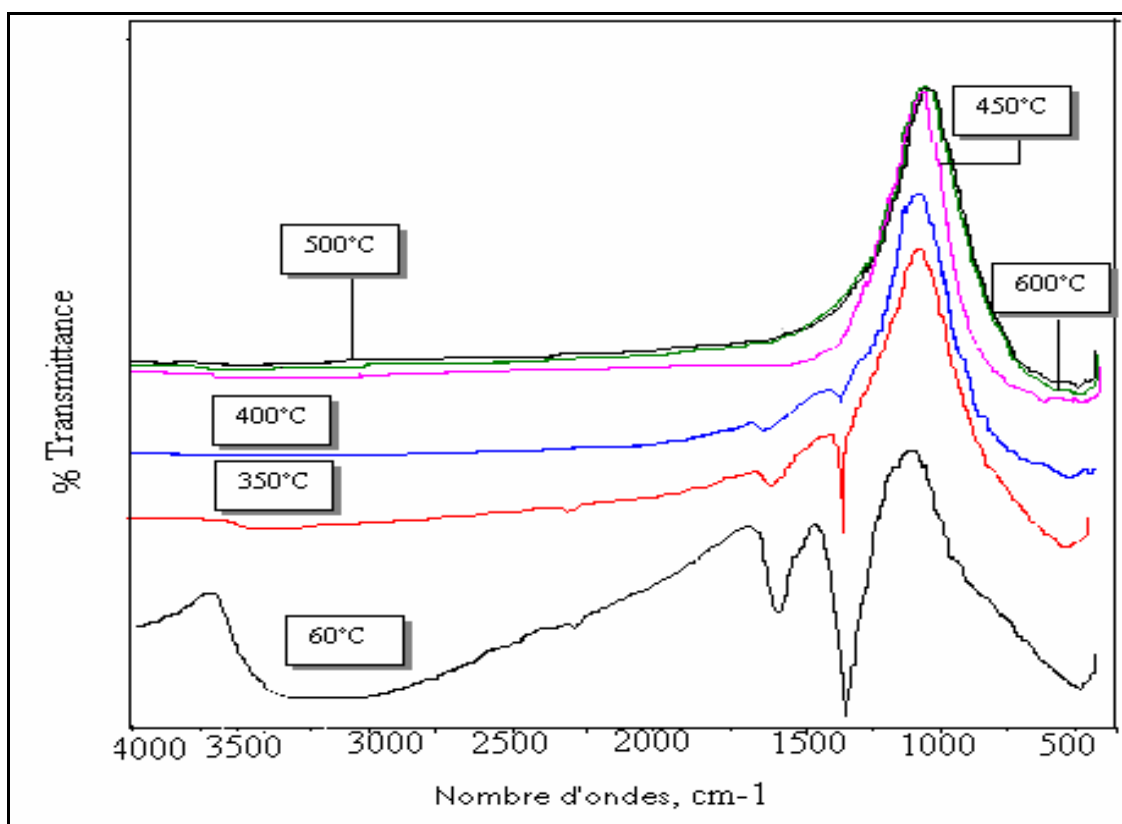


Figure II-5 : Ensemble des spectres FT-IR des différents échantillons.

Nous constatons que les liaisons Ti-O-Ti se trouvent initialement dans le gel, ce qui confirme la polymérisation de l'alcoxyde. De plus la disparition des bandes caractéristiques aux hydroxyles et aux groupements organiques à partir de 400°C confirme les résultats obtenus par A.T.G (Figure II-6).

B-2.2. Par Analyse thermique Gravimétrique (ATG)

Une étude par ATG a été faite sur un échantillon préalablement séché à 60°C. Elle a été effectuée jusqu'à 800°C avec une vitesse de chauffe de 5°C /mn.

Nous constatons un départ correspondant à une perte en eau et de produits organiques jusqu'à 400°C (Fig II-6). A partir de cette température, la courbe commence à se stabiliser. Ce résultat est une confirmation du spectre infra-rouge (Fig II-5). La perte de poids calculée à cette température est de : 30,52%.

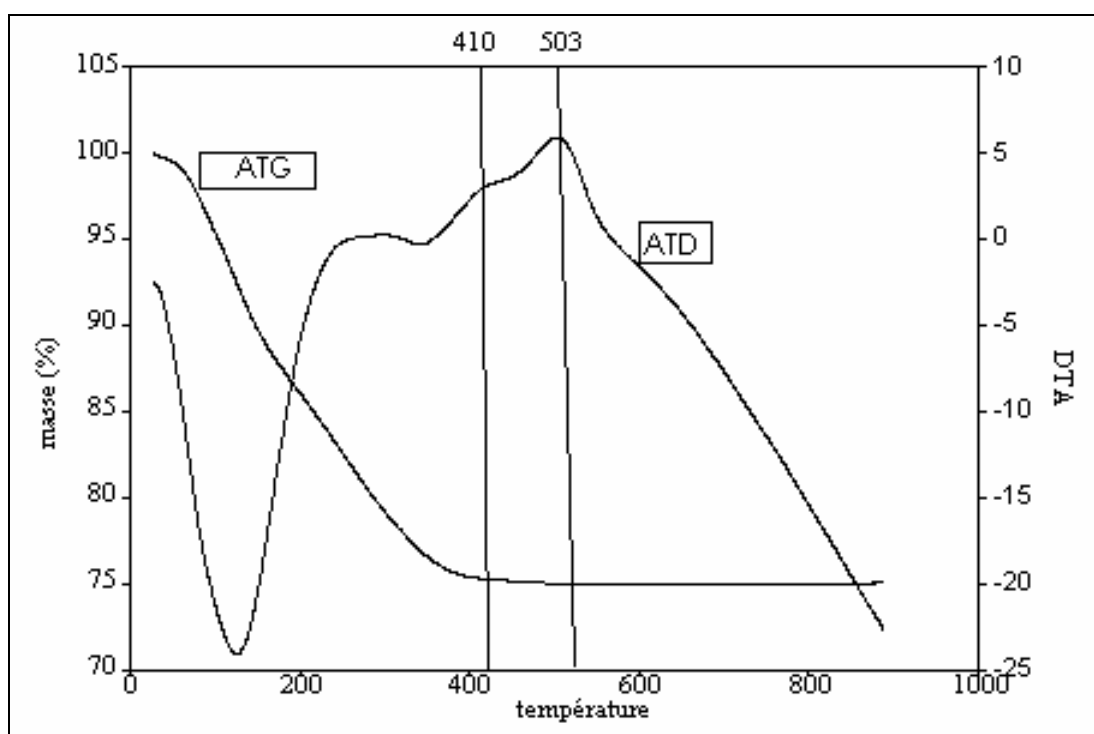


Figure II-6 : Courbe couplée ATD/ATG d'une poudre de gel séchée à 60°C.

B-2.3. Par Analyse thermique Différentielle (ATD)

L'A.T.D nous a permis de connaître la température de départ des produits organiques et les changements de structure de la poudre au cours du traitement thermique.

Nous avons enregistré la courbe ATD à partir d'une poudre sans aucun traitement préalable (Figure II-6) sous air avec une loi de chauffe de 5°C/mn. Nous observons deux pics endothermiques. Le premier pic endothermique à 120°C correspond au départ d'eau, le second pic endothermique apparaît à 375°C peut être attribué à la décomposition des résidus organiques. Les pics exothermiques qui apparaissent à 410°C et 503°C peuvent être attribués au changement doux et progressif de phase anatase/Rutile de TiO₂, impliquant la coexistence de deux phases jusqu'à la fin de la transformation à 600°C.

Nous avons confirmé l'ensemble de ces résultats obtenus par ATG et ATD par une étude aux rayons X.

B-2.4. Par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur des poudres traitées à différentes températures.

Rappelons que la brookite a un domaine de stabilité très étroit et que la transformation Anatase → Rutile est irréversible [84].

Généralement la transformation de la phase anatase de TiO₂ en phase rutile s'observe dans le domaine de température 600 -1000°C [81]. Très peu de travaux ont été rapportés sur la transition entre la phase anatase de TiO₂ et la phase rutile par voie sol-gel. D'après quelques auteurs la cristallisation de TiO₂ commence dès 60°C, l'anatase se forme aux environs de 600°C. Au dessus de cette température il y a coexistence des deux phases (Anatase / Rutile). Au dessus de 700 °C la poudre se transforme en rutile [85]. Certains auteurs comme J. Ovenstone et autres [84], ont montré que les premières cristallites de la phase rutile s'observent après calcination à 800 °C.

Dans notre cas l'étude dans le domaine de température 60-600°C a mis en évidence la transition progressive de la phase anatase de TiO₂ à la phase rutile.

Le spectre de rayons X effectué sur une poudre portée à 60°C montre une faible cristallisation de la structure Anatase (Figure II-7).

Entre 60°C et 400°C, il y a présence des deux phases (Rutile et Anatase) avec une forte proportion d'Anatase (Figures II-8 et II-9).

A partir de 400°C, la présence du Rutile est en forte proportion (Figures II-10, II-11).

On observe à 600°C, la présence uniquement de Rutile (Figure II-12).

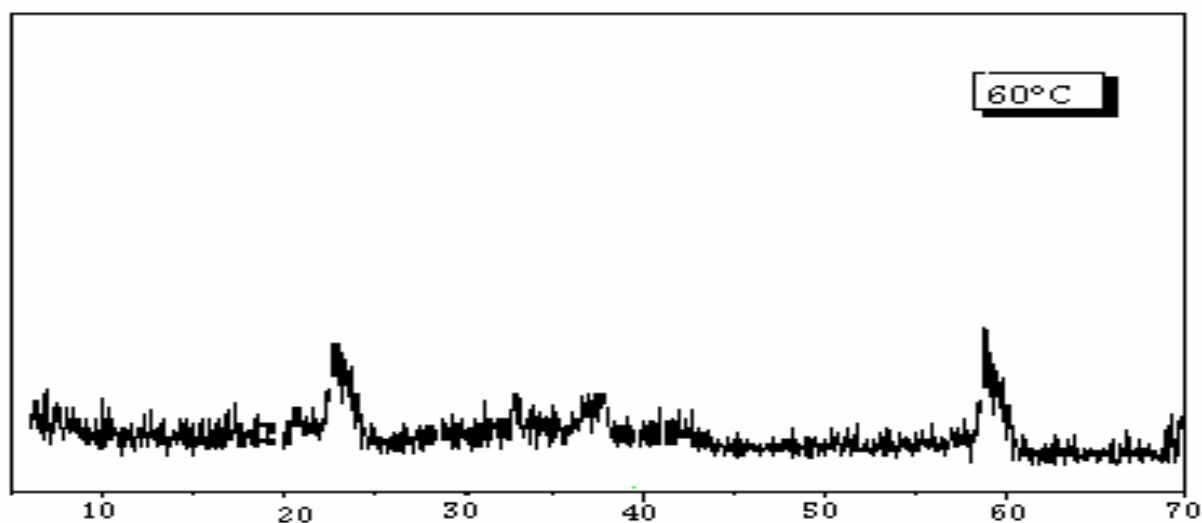


Figure II-7 : Spectre de rayons X de poudre traitée à 60°C.

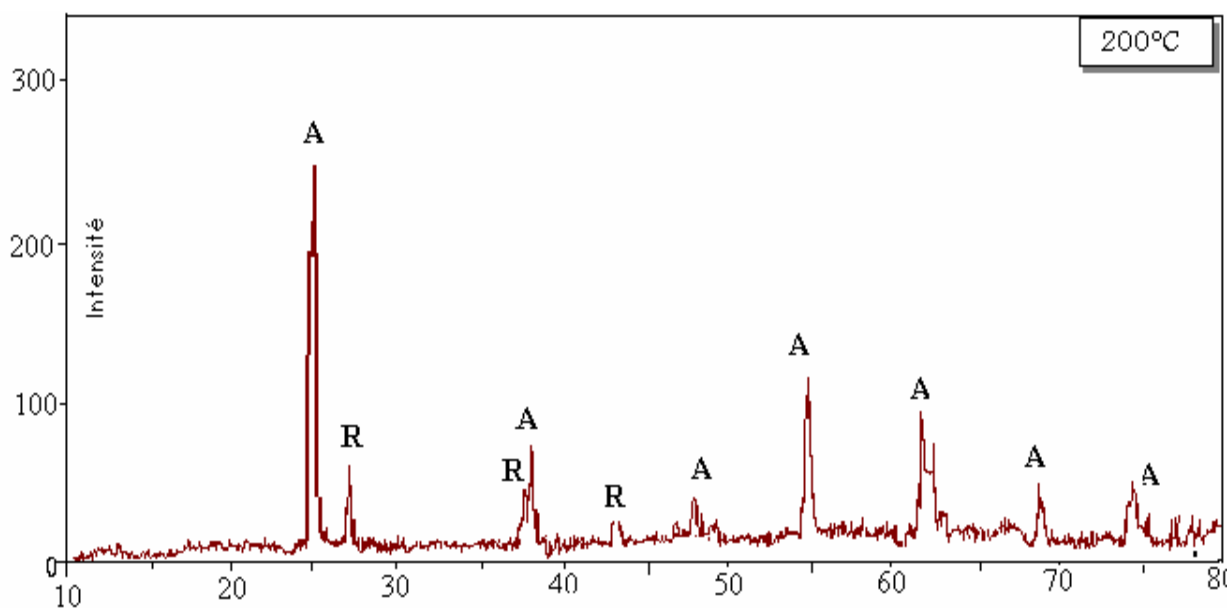


Figure II-8 : Spectre de rayons X de poudre traitée à 200°C.

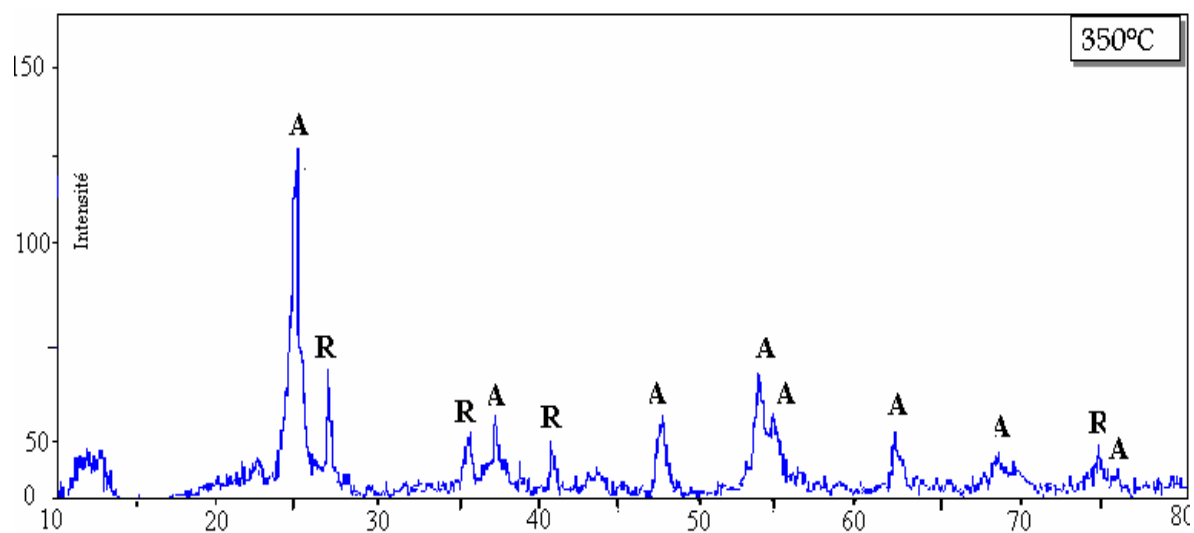


Figure II-9 : Spectre de rayon X de poudre traitée à 350°C.

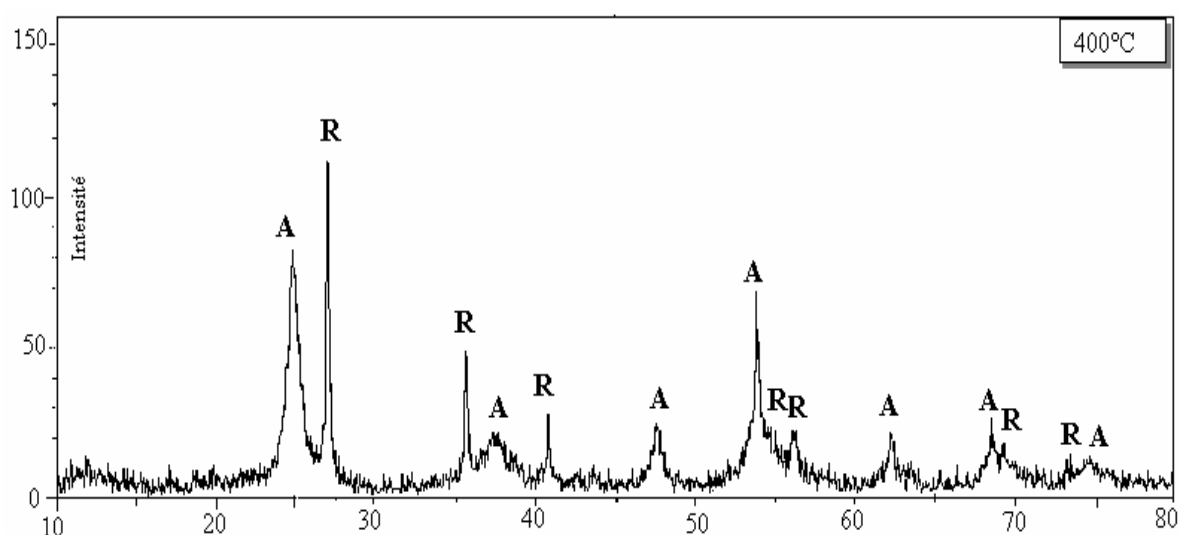


Figure II.10 : Spectre de rayons X de poudre traitée à 400°C.

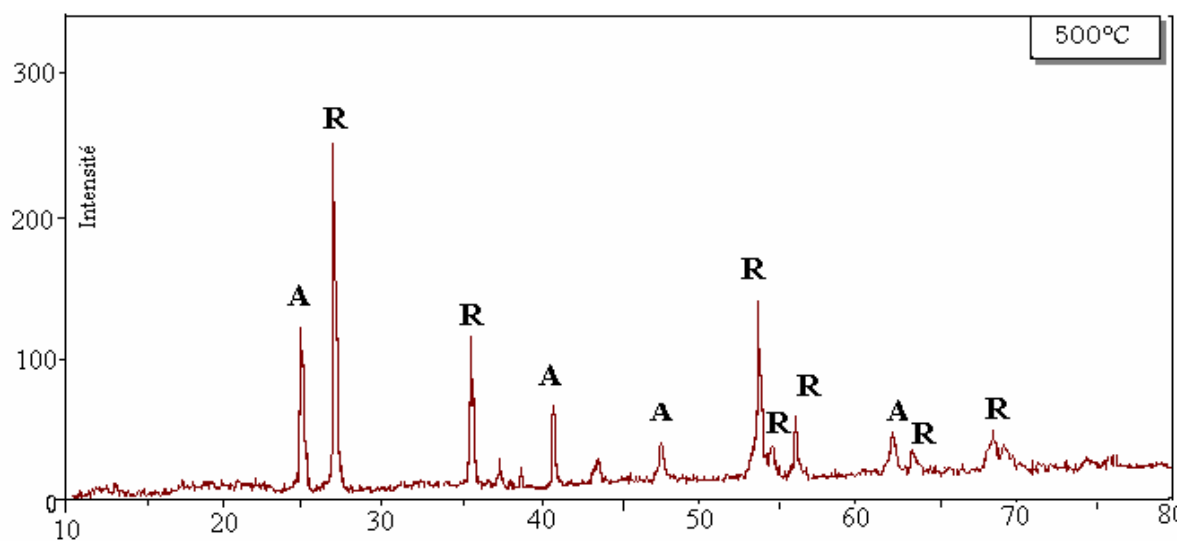


Figure II.11 : Spectre de rayons X de poudre traitée à 500°C.

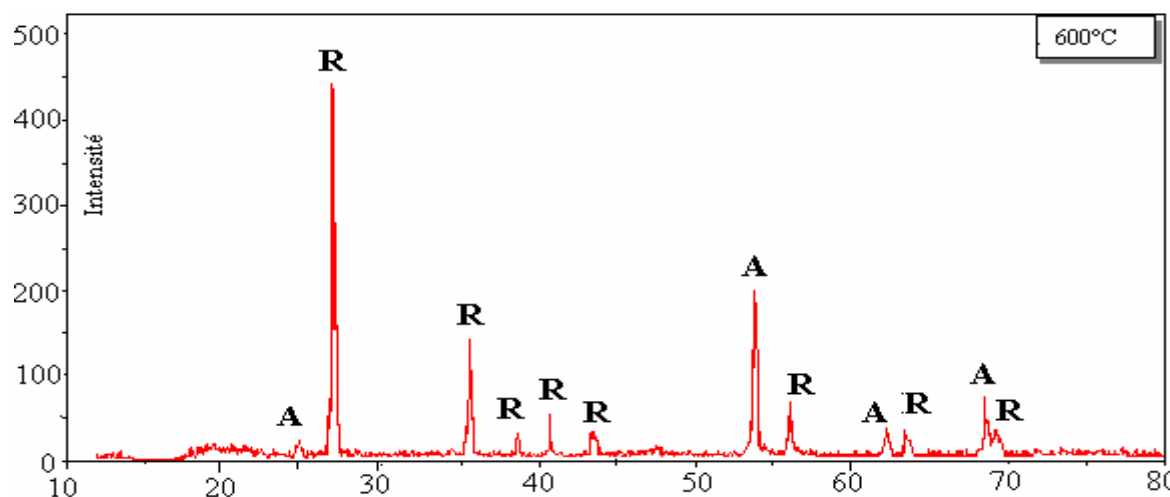


Figure II.12 : Spectre de rayons X de poudre traitée à 600°C.

Le tableau suivant résume l'évolution structurale au fur et à mesure que l'on élève la température du traitement thermique.

Tableau II.1 : Evolution structurale de TiO_2 en fonction de la température.

Température °C	60	400	600
Structure	Anatase > Rutile	Rutile > Anatase	Rutile

Le tableau II.2 résume la présence des phases Anatase/Rutile par rapport à la température du traitement thermique.

Les pourcentages relatifs de la présence de la forme anatase par rapport à la forme rutile (tableau I) ont été calculés selon le rapport d'intensités :

$$I_{\text{anat}} / (I_{\text{anat}} + I_{\text{rut}})$$

Tableau II.2 : Présence des phases Anatase/Rutile par rapport à la température du traitement thermique.

	Anatase	Rutile
60°C ↓	Cristallisation progressive	00
200°C	99,16%	0,83%
350°C	68,75%	31,25%
400°C	45,65%	54,34%
500°C	30,12%	69,87%
600°C	3,76%	96,24%

B-3. CARACTERISATION TEXTURALE DES POUDRES OBTENUES

B-3.1. Isotherme d'adsorption/désorption d'azote

Nous avons tracé les isothermes d'adsorption pour quatre échantillons traités à différentes températures : 350, 400, 500 et 600°C (Fig II-13)

Nous remarquons que l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption, il y a apparition du phénomène d'hystérésis caractéristique d'une condensation capillaire.

L'allure des isothermes d'adsorption-désorption des solides étudiés, est illustrée sur la figure (II-13) ci-dessous :

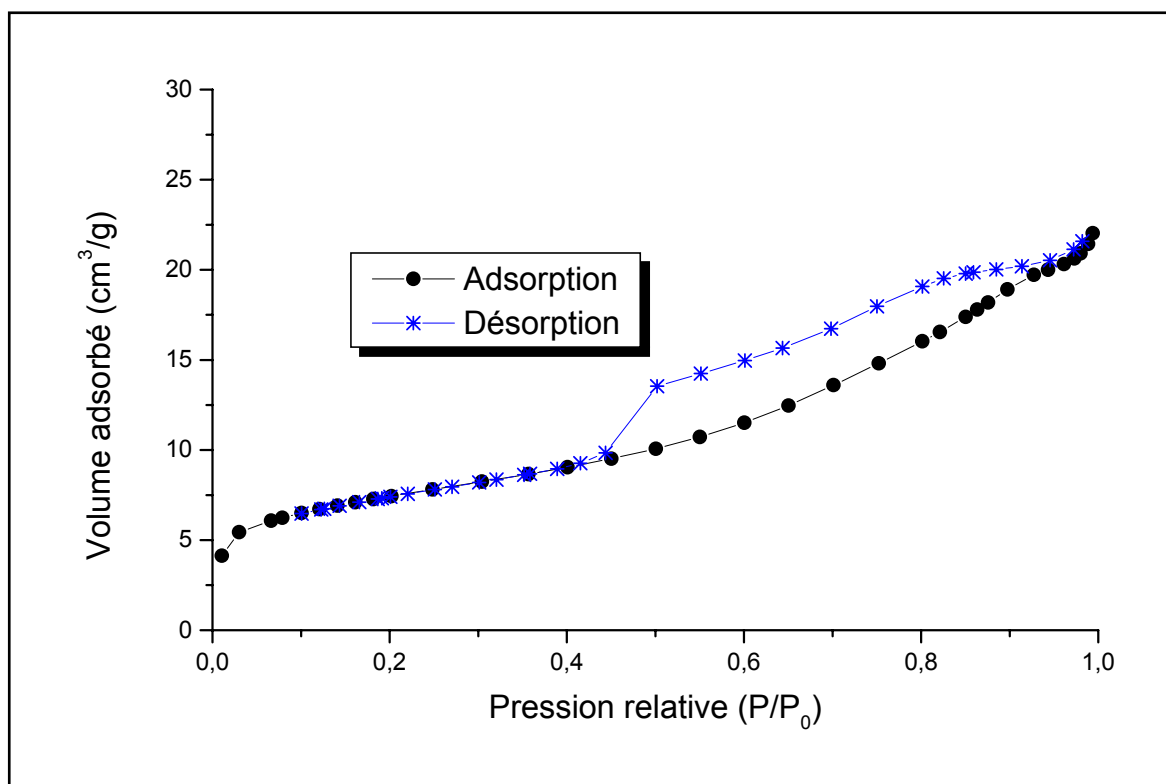


Figure II-13 : Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ sur TiO₂.

T=

A partir de la forme d'une isotherme, il est possible d'avoir une première idée sur la nature des pores du matériau (forme, largeur et la distribution des pores).

L'isotherme observée pour les quatre échantillons Figure (II-13) est de type **IV** de la classification BET. Elle est caractéristique des corps mésoporeux.

B-3.2. Influence de la température sur la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores

La caractérisation texturale par adsorption-désorption d'azote nous a permis de mettre en évidence les variations de la surface spécifique BET (S) (Figure II-14), du volume poreux (Figure II-15) et du diamètre des pores (Figure II-16) en fonction de la température de traitement

On observe une diminution de la surface BET (S) et du volume poreux (W_0) qui est peut être due à la consolidation et la densification du système (En effet, le processus de densification conduit à la réduction de l'énergie interne [86,87] et engendre de ce fait une diminution de la porosité.

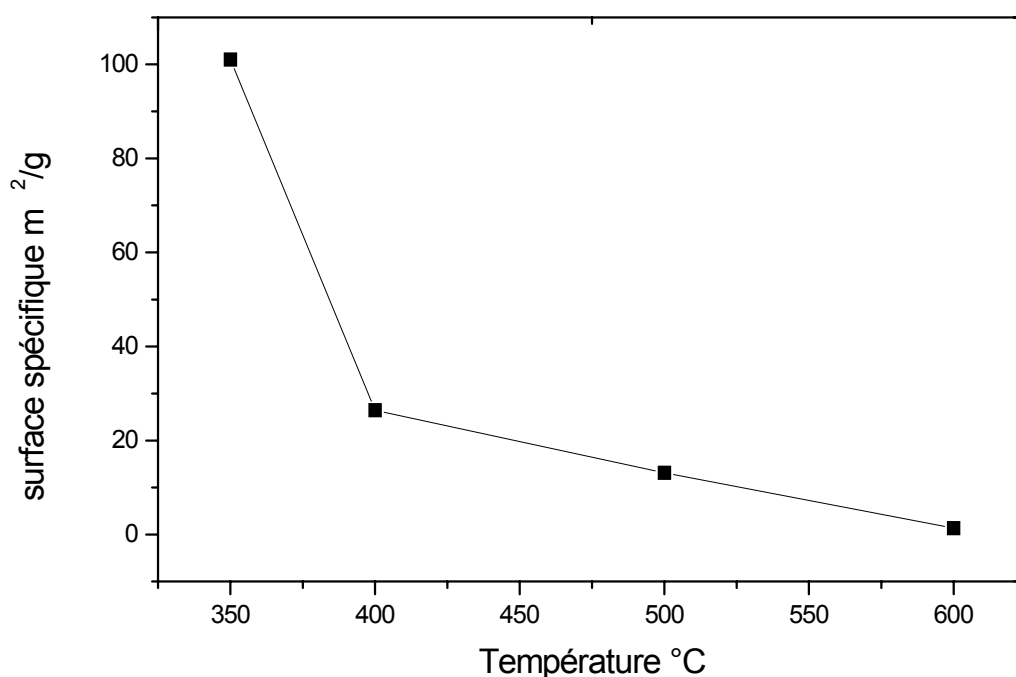


Figure II-14 : Evolution de la surface spécifique S en fonction de la Température

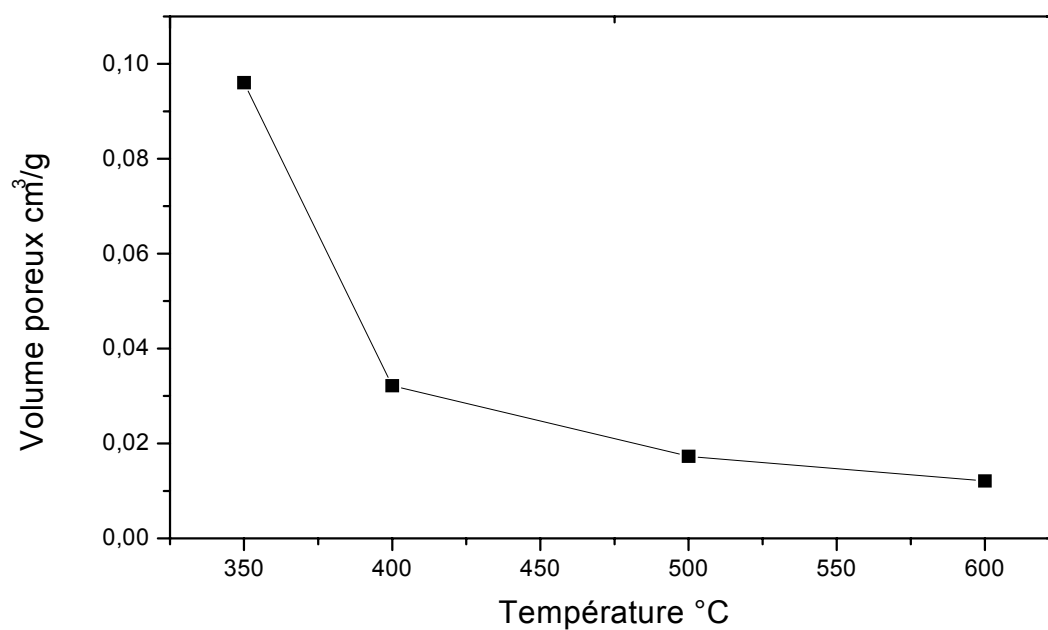


Figure II-15 : Evolution du volume poreux W_0 en fonction de la température.

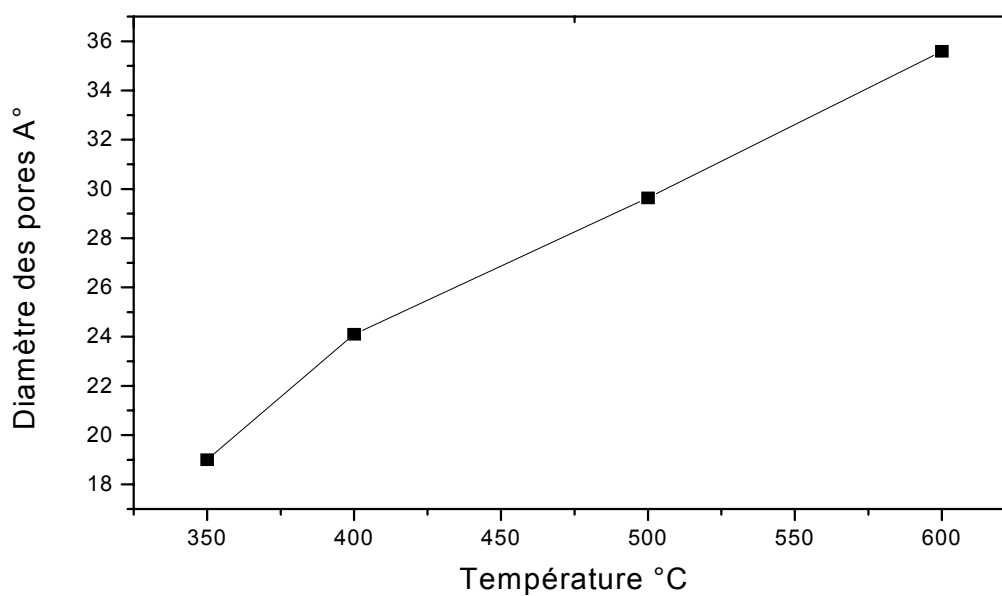


Figure II-16 : Evolution du diamètre des pores en fonction de la température.

On constate figure (II-16) une augmentation du diamètre des pores en fonction de la température. Cette augmentation de diamètres des pores peut être expliquée par la décomposition et le départ des produits résiduels et/ou probablement due au changement de structure.

B-3.3. Effet du surfactant sur la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores

a). Processus de synthèse

Nous avons utilisé le surfactant Cetyltrimethylammonium bromide de formule $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3 \text{ Br})$, afin d'augmenter le diamètre des pores, tout en faisant varier sa concentration. Pour cela trois échantillons ont été préparés avec des rapports molaires ($R = \text{CTAB}/\text{Ti} = 0, \frac{1}{2} \text{ et } 1$) pour les différentes températures : 350°C, 400°C, 500°C, 600°C.

Le procédé comporte deux étapes :

Dans une première étape, on procède de la même manière qu'au chapitre II (A-2) :

On maintient sous agitation pendant 30 mn, un mélange de $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ dilué dans un volume égal d'éthanol, on ajoute de l'eau déionisée avec un rapport molaire (eau/alcoxyde = 200).

On ajoute à la solution, portée à 60°C, de l'acide nitrique dont le rapport molaire ($\text{H}^+ / \text{Ti} = 0,2$). On Laisse agiter pendant 5 mn, le surfactant est ensuite ajouté (Fig.II-17).

Le gel formé est séché à l'étuve pendant 24 heures. La poudre obtenue est traitée à différentes températures.

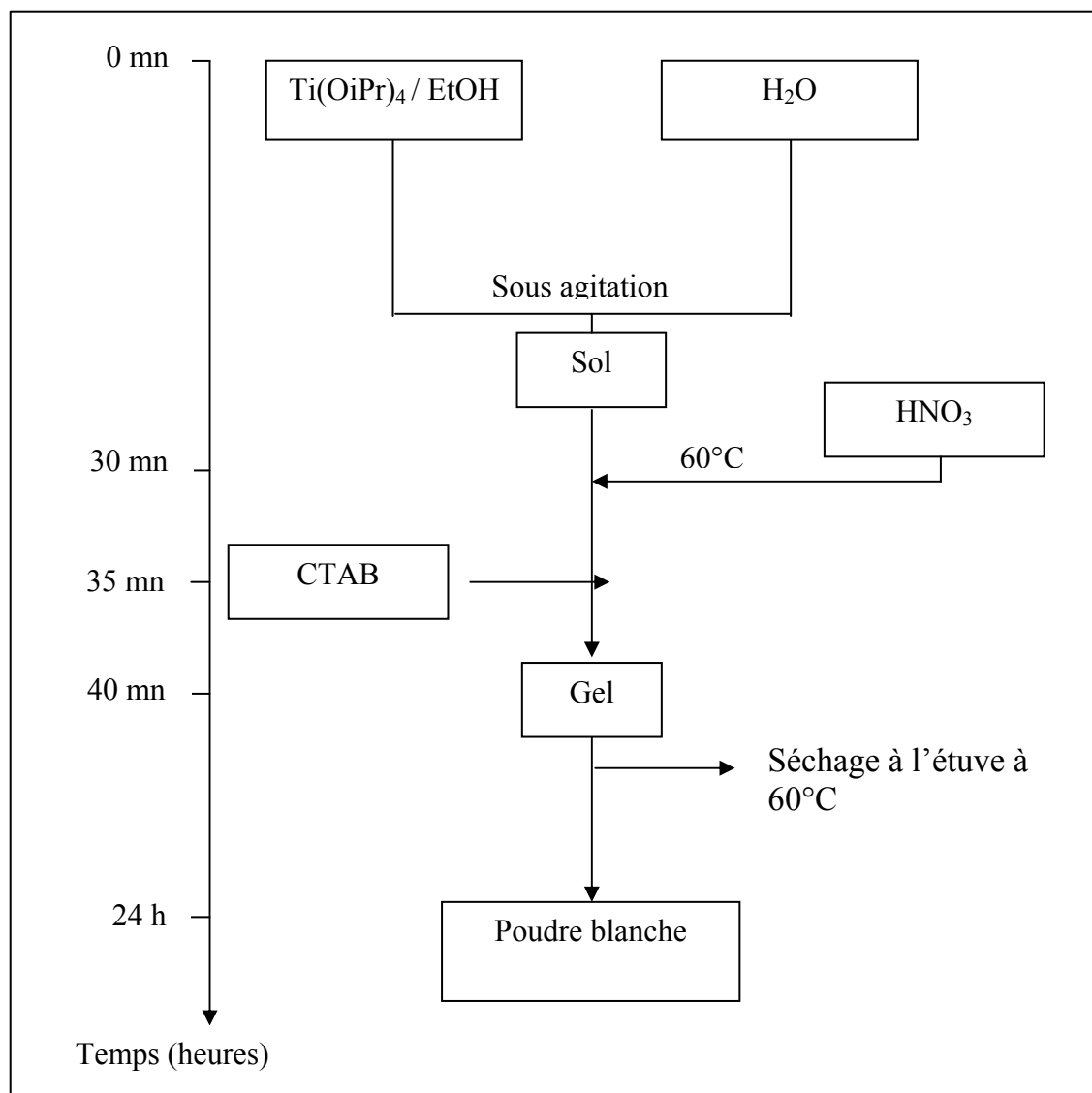


Figure II-17 : Etapes de préparation des poudres de TiO_2 en présence du CTAB.

CTAB : Cetyltriméthylammonium bromide

Nous avons tracé les isothermes d'adsorption pour tous les échantillons, en effet, la forme des isothermes obtenues est de type IV de la classification BET.

L'allure de l'isotherme d'adsorption-désorption des échantillons étudiés, est illustrée sur les figures ci après : (Fig. II-18, II-19, II-20). On observe la même allure pour les quatre échantillons.

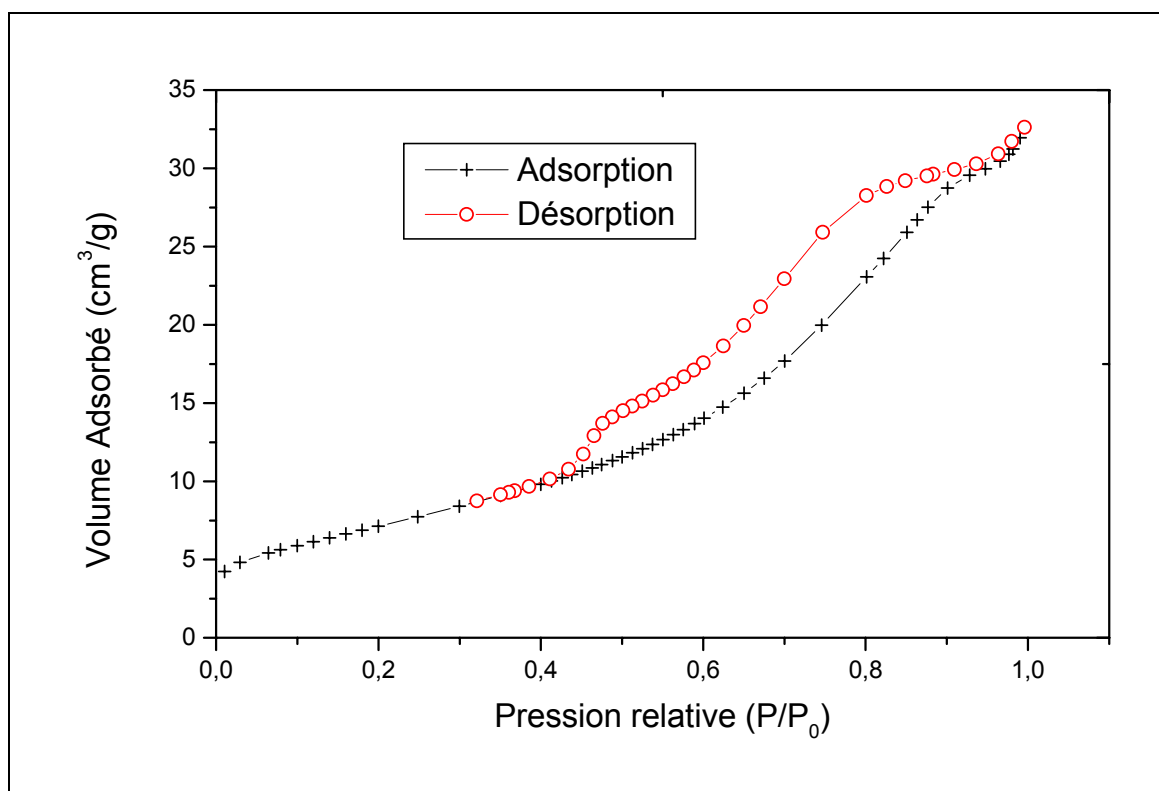


Figure II-18 : Isotherme d'adsorption- désorption de N₂ à 77K sur TiO₂.
A T=350°C et R=1.

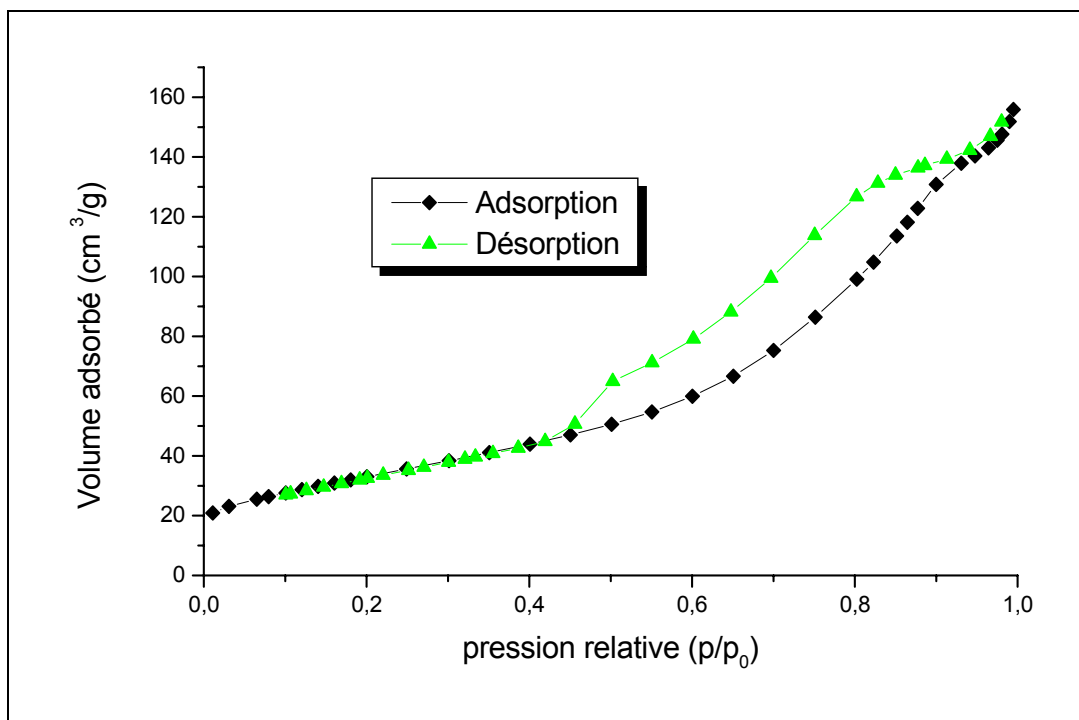


Figure II-19 : Isotherme d'adsorption- désorption de N₂ à 77K sur TiO₂.
A T=400°C et R=1/2.

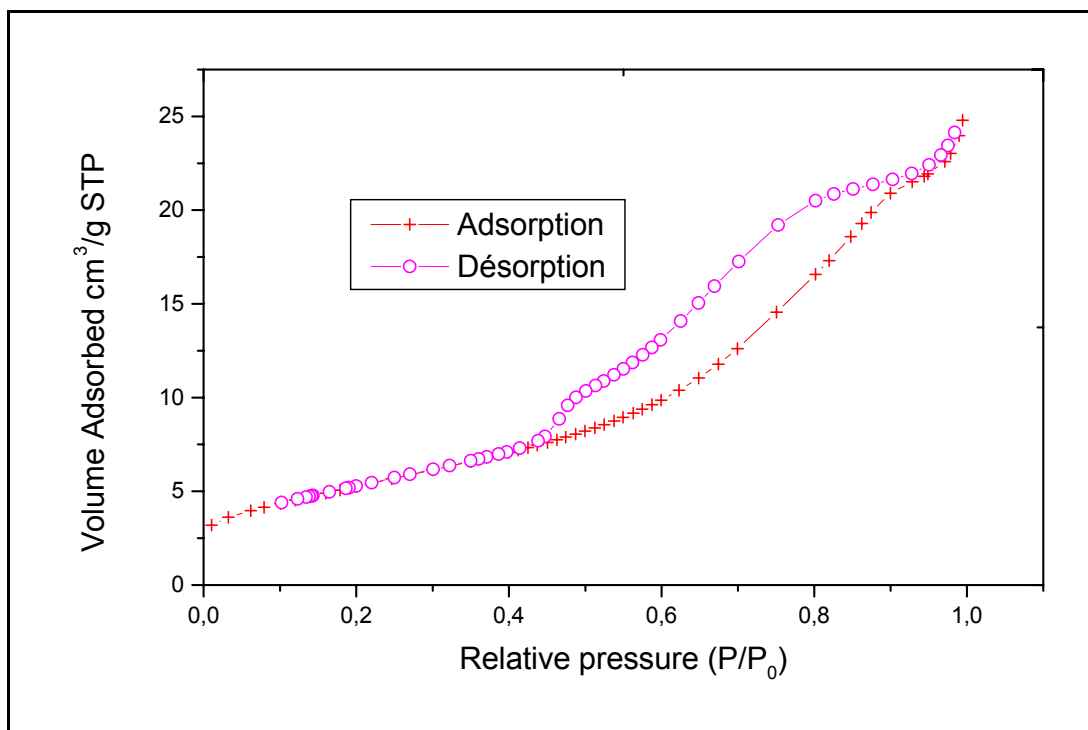


Figure II-20 : Isotherme d'adsorption- désorption de N₂ à 77K sur TiO₂.
A T=400°C et R=1.

b). Résultats et discussions

Nous observons une diminution de la surface spécifique et de volume poreux (Fig II-21, II-22) dans l'intervalle de température 350°C-400°, qui peut être expliquée par le départ des produits résiduels sous l'effet de traitement thermique.

La diminution de la surface BET S et du volume poreux dans le domaine de température 400°C-600°C est due probablement à la consolidation et la densification du système.

Pour le rapport $R=1$, on observe une légère augmentation du volume poreux dans l'intervalle 400°C-600°C, qui ne peut être expliquée que par le départ des résidus qui occupent une partie des pores laissant ainsi des vides

On constate figure (II-23) un élargissement du diamètre des pores en fonction de la concentration en surfactant.

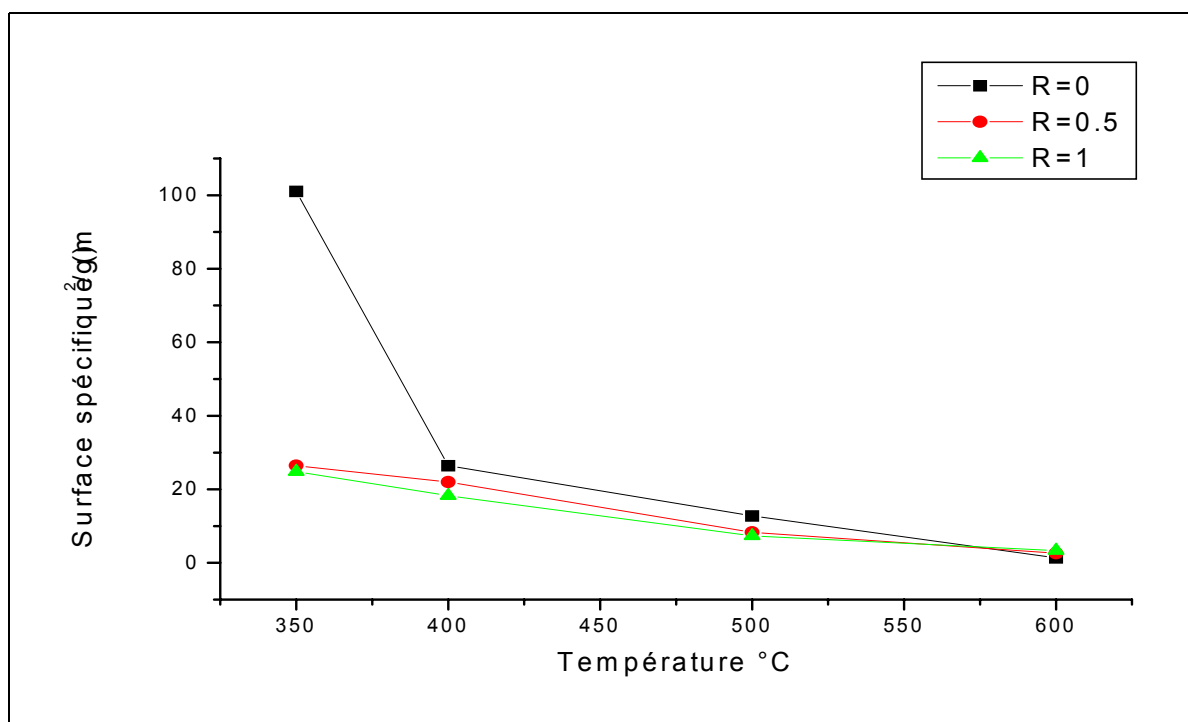


Figure II-21 : Evolution de la surface spécifique S en fonction de la température et du taux de CTAB.

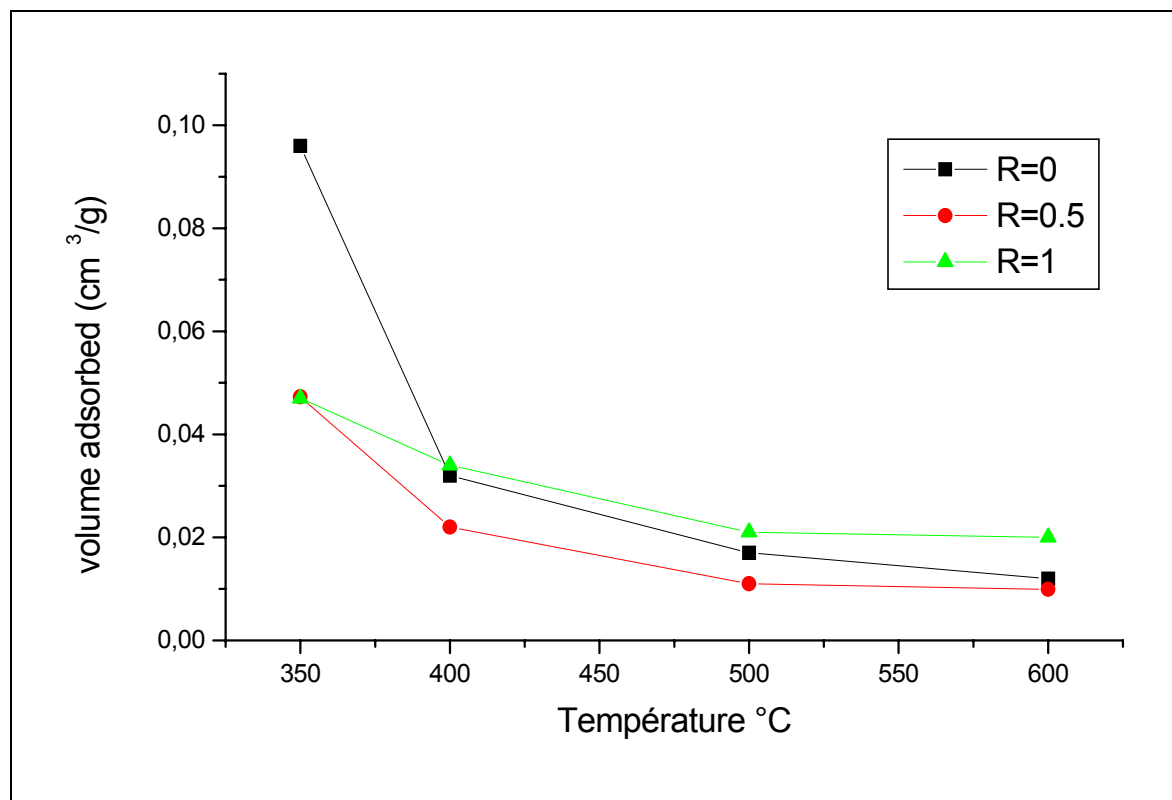


Figure II-22 : Evolution du volume poreux en fonction de la température et du taux de CTAB.

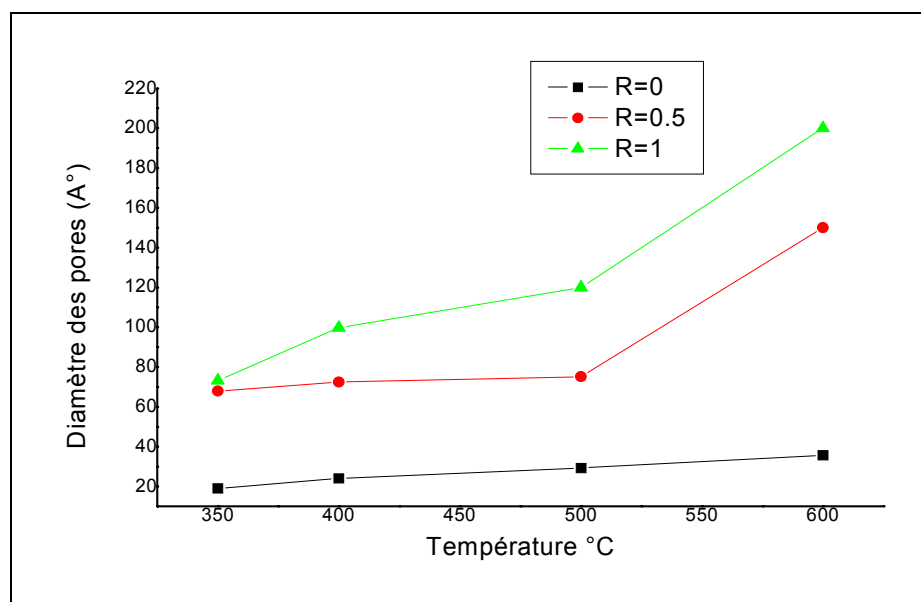


Figure II-23 : Evolution de diamètre des pores en fonction de la température. et du taux de CTAB.

A decorative scroll frame with a black outline and ornate, curved ends on the left and right sides. The frame contains a light gray, textured rectangular area.

CHAPITRE III :

DEPOT DE COUCHES MINCES

DEPOT DE COUCHES MINCES**III-1.DEPOT DE COUCHES MINCES**

Compte tenu des qualités de dioxyde TiO_2 que nous venons de caractériser et dont la principale est la résistance chimique, il nous a paru intéressant d'étudier les possibilités offertes par cet oxyde pour le dépôt de couches minces microporeuses utilisables en tant que membranes minérales, que l'on pourrait décolmater par pression inverse et utiliser sans précautions particulières.

Nous avons utilisé pour déposer ces couches, des supports poreux en alumine α de la société CERAVER. Ces supports présentent les caractéristiques suivantes :

Géométrie : Monotube cylindrique

Φ intérieur 15 mm

Φ extérieur 19 mm

Structure : Asymétrique

Trois couches successives de granulométrie différente

□ Couche externe : $e = 2 \text{ mm}$

Φ des pores = $20 \mu\text{m}$

porosité = 35 % en volume

□ Couche intermédiaire : $e = 40 \mu\text{m}$

Φ des pores = $0.7 \mu\text{m}$

porosité = 35 % en volume

□ Couche interne : $e = 15 \mu\text{m}$

Φ des pores = $0.2 \mu\text{m}$

porosité = 30 % en volume

III-2. LES PRODUITS UTILISES

- Acide nitrique, $d = 1,33$ électrolyte
- Polyéthylène glycol 300 PEG, commercialisé par FLUKA (plastifiant).

III-3. ROLE DU LIANT ORGANIQUE

Les liants organiques permettent d'augmenter la cohésion de la couche avant traitement thermique. Ils peuvent aussi agir comme défloculant et agent de suspension.

Le liant organique doit être :

- Compatible avec le solvant utilisé. Par exemple Alcool polyvinylique (l'APV) est insoluble dans les alcools, il s'utilise en milieu aqueux neutre ou acide.
- Doit prendre peu de retrait au séchage pour ne pas induire de fissuration.
- Ne doit pas être hydrolysé par l'électrolyte.
- Il doit être stable à une température assez élevée, puis doit se dégrader sans laisser de cendres ou de goudrons.

C'est en fait là le point le plus important car un liant qui se dégraderait de cette façon détruirait inévitablement le film minéral en cours de formation.

III-4. TECHNIQUE D'ENDUCTION

La technique de dépôt, dite d'enduction, a été réalisée en versant le sol peu visqueux dans le support poreux disposé verticalement, suivie de la vidange 15 minutes après. La viscosité du sol est telle qu'en s'écoulant il laisse à l'intérieur de la céramique la mince pellicule qui va donner la couche microporeuse.

La viscosité de la solution est un paramètre très important à maîtriser puisqu'il déterminera la valeur de l'épaisseur finale de la membrane ainsi que son homogénéité.

Afin de réussir un dépôt homogène, régulier et propre, dans ces conditions, le sol ne doit être en contact avec aucun objet extérieur durant toute l'opération.

III-5. PROTOCOLE UTILISE

Le gel constituera le stade final avant cuisson de la préparation. Seul un sol peu visqueux permettra de réaliser le dépôt en couche mince.

Le dépôt de la membrane a été réalisé avec un sol préparé par le procédé suivant :

1^{ère} étape : La solution a été préparée comme suit :

On maintient sous agitation un mélange $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$, eau, éthanol pendant 30 minutes. Le mélange est maintenu à 60°C , on ajoute l'acide nitrique HNO_3 , on poursuit l'agitation pendant 10 mn.

2^{ème} étape : Addition dans la solution de la première étape de 0,7g de PEG (polyéthylène glycol). On maintient l'agitation de ce mélange pendant 15 minutes.

3^{ème} étape : Engobage du support poreux préalablement lavé à l'eau distillé et à l'éthanol puis séché à l'étuve.

4^{ème} étape : Séchage pendant 48h à l'air libre, ensuite un traitement thermique.

Le traitement thermique a été fait par montée de température de $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 250°C avec un palier de une heure, ensuite une montée de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température de traitement 400°C avec un palier de 3h.

Une deuxième série de dépôt a été réalisée à 600°C . Un prétraitement jusqu'à 250°C avec une montée de $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$ et un palier de une heure, puis une montée de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 600°C et un palier de trois heures.

Les principaux facteurs pouvant influencer la qualité du dépôt sont les suivants :

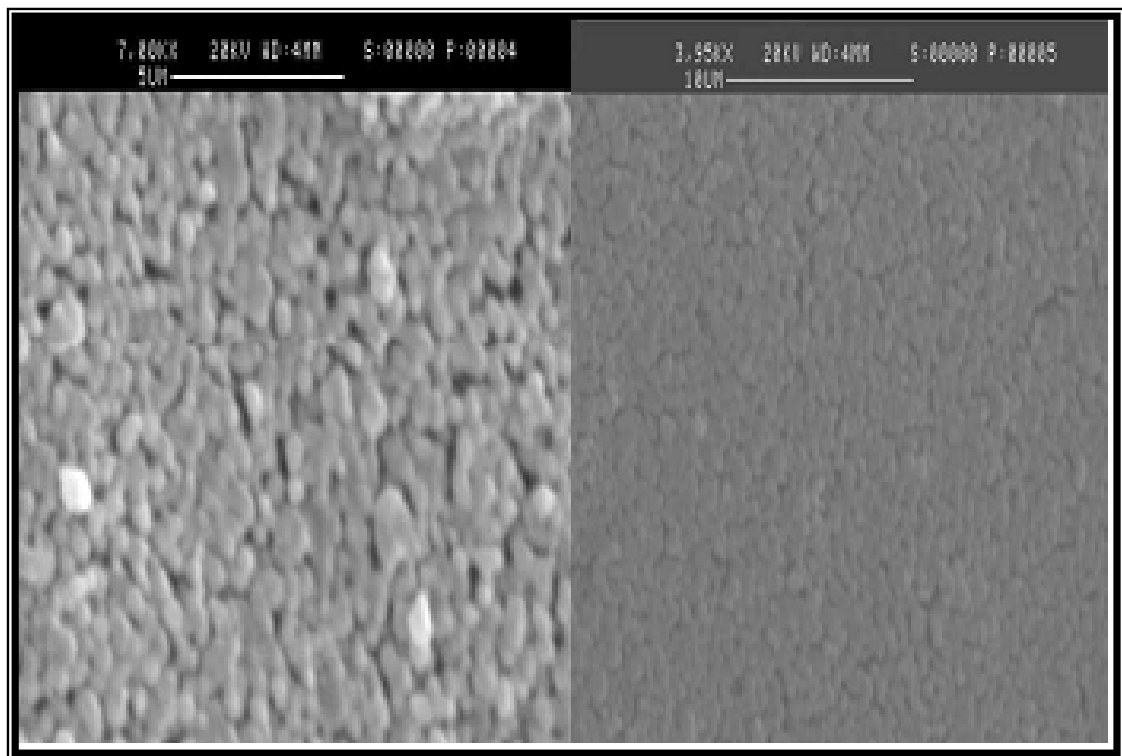
- Viscosité de la solution colloïdale.
- Concentration et nature du liant organique.
- Condition du séchage et de la calcination.

III-6. RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-6-1. Effet de la température de traitement

Nous avons observé au microscope électronique à balayage (MEB) l'état des couches obtenues après traitement thermique à 400°C et 600°C.

Les couches observées sont données dans les figures (de III-1 à III- 6).



FigureIII-1 :Micrographie d'une couche obtenue à 400°C.

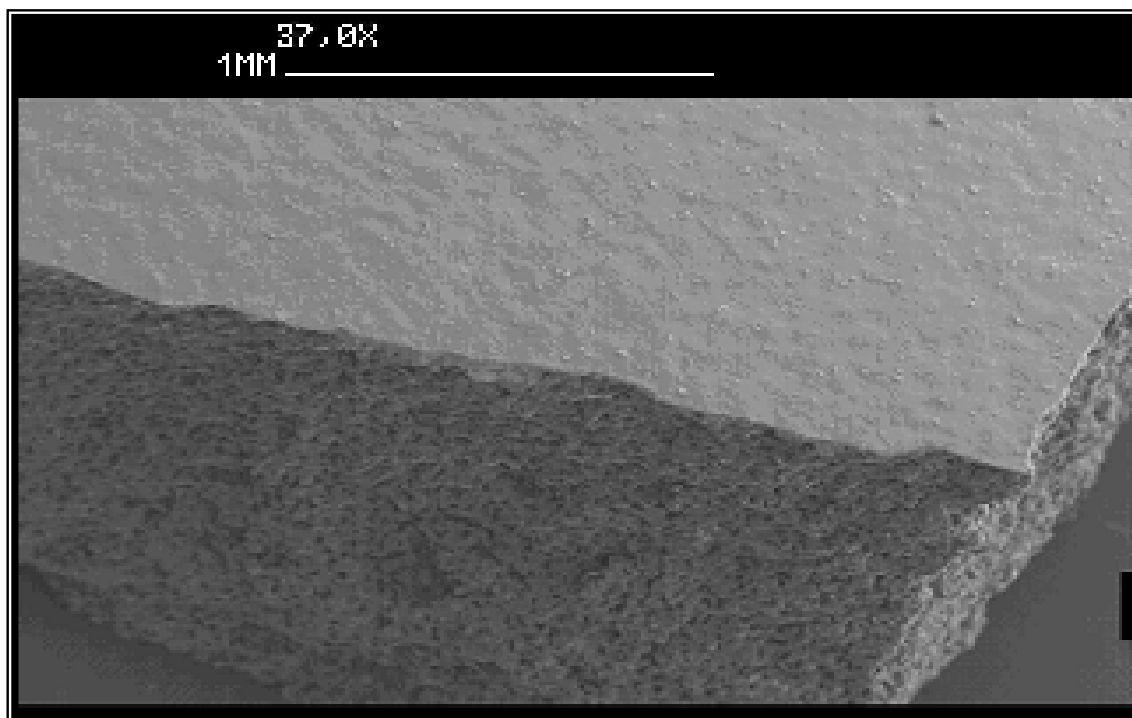


Figure.III-2 : Vue en coupe d'une couche obtenue à 400°C.

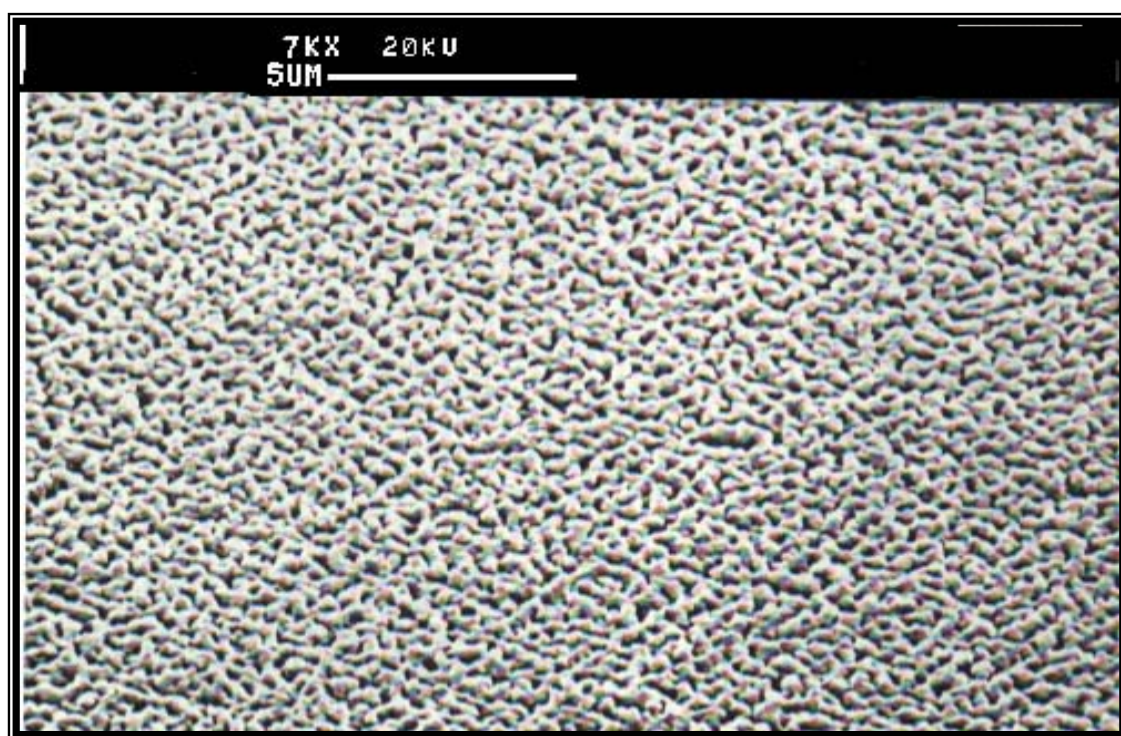


Figure.III-3 : Micrographie d'une couche obtenue à 400°C.

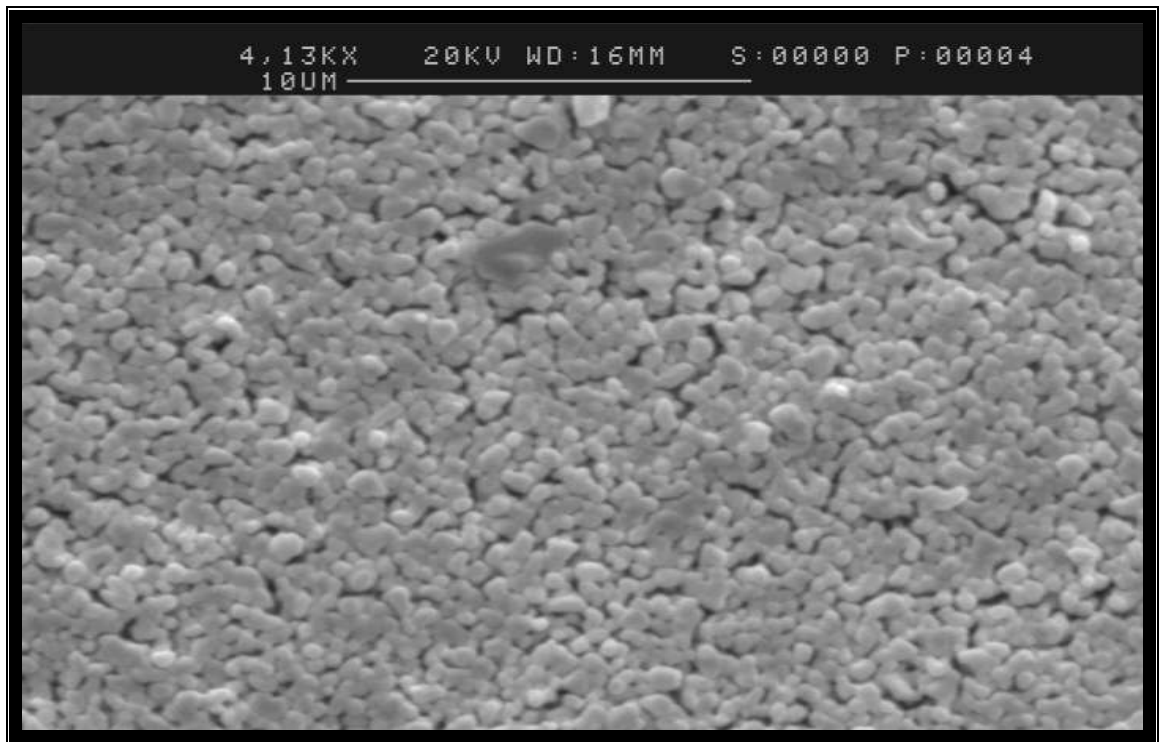


Figure III-4 : Micrographie d'une couche obtenue à 600°C.

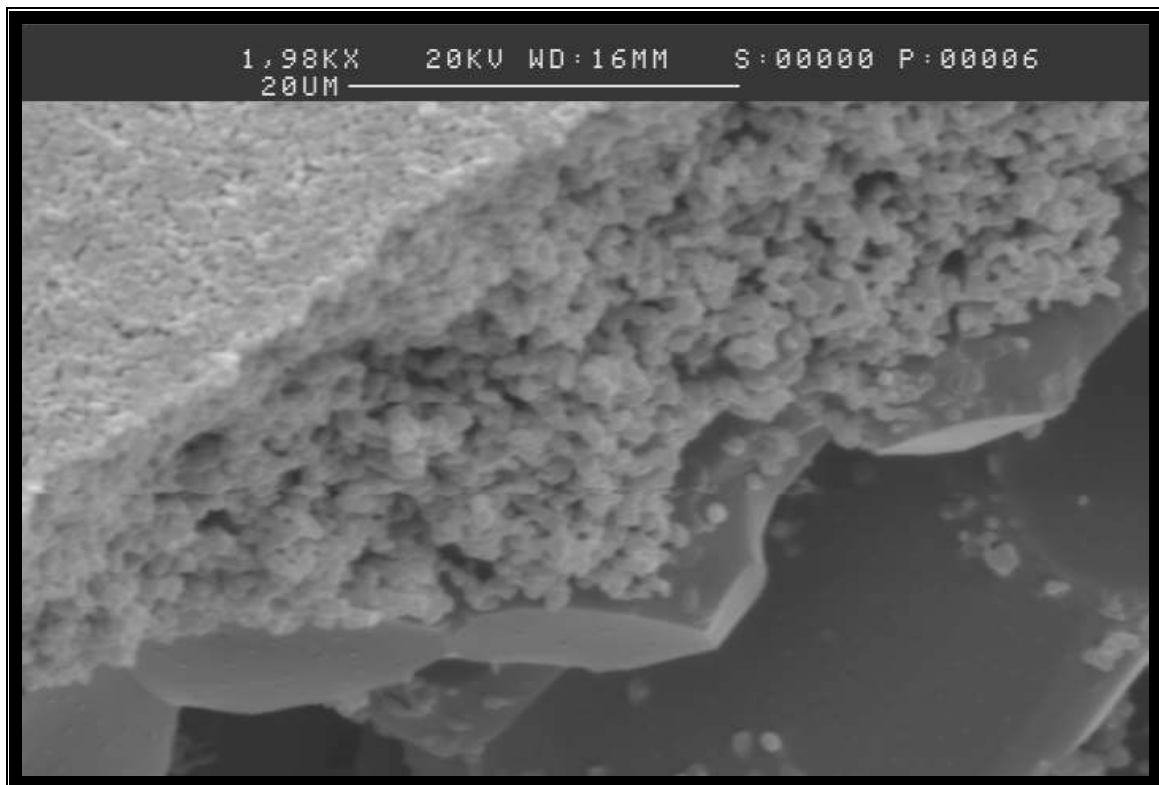


Figure III-5 : Vue en coupe d'une couche obtenue à 600°C.

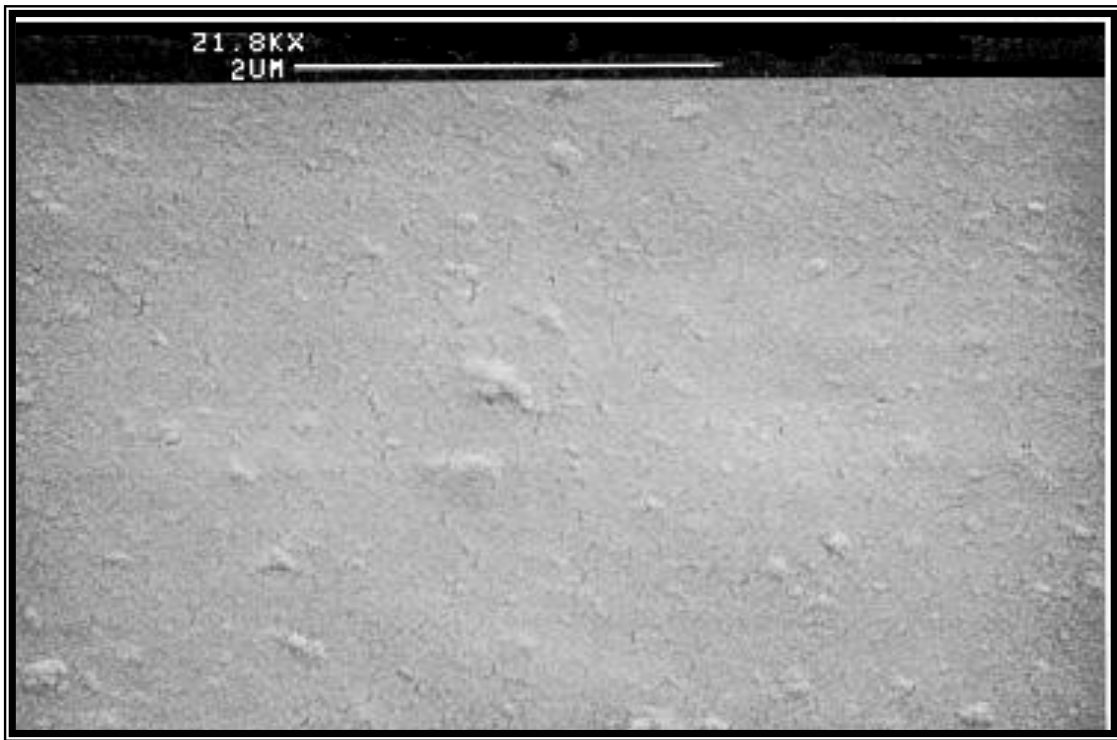


Figure III- 6 : Micrographie d'une couche obtenue à 600°C.

Les figures de (III-1 à III-6) montrent des couches homogènes, sans faïencage et dépourvues de défauts avec une épaisseur variant de 1,85 μm à 1,25 μm respectivement pour les couches obtenues à 400°C et 600°C (fig.III-2 et III-5).

Nous constatons une évolution du diamètre des pores en fonction de la température, on obtient à 400°C un diamètre égal à 24 Å et à 600°C un diamètre égal à 36 Å.

Il en ressort de ces essais de dépôts de couches réalisés, les points suivants :

- La diminution de l'épaisseur de la couche en fonction de la température (de 1.85 μm à 1.25 μm) est due au dégagement des produits organiques.
- Evolution du diamètre des pores en fonction de la température.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est d'une part de connaître les conditions d'obtention du dioxyde de titane par voie sol-gel à partir de précurseur alcoxyde Isopropoxyde de titane et d'autre part de contribuer à la réalisation de couches minces dans le but de préparer des membranes minérales.

Nous avons choisi d'étudier cet oxyde pour les propriétés intéressantes et l'intérêt qu'il peut apporter dans le domaine des membranes minérales, grâce à sa grande inertie chimique, à sa stabilité et sa résistance mécanique.

Le contrôle de la transition sol-gel a permis de déterminer les conditions d'hydrolyse et de gélification de l'alcoxyde de titane.

Différentes techniques d'analyse telles que la spectroscopie Infra-rouge, la DRX, l'ATD/ATG, l'adsorption/désorption d'azote, la microscopie électronique à balayage MEB ont été utilisées afin d'étudier les propriétés structurales, texturales, et morphologiques des poudres préparés.

L'étude par DRX montre une cristallisation de la poudre dès 60°C avec coexistence progressive des deux phases anatase et rutile en fonction de la température et une transformation de TiO_2 de la phase Anatase à la phase Rutile à 600°C.

La caractérisation texturale par adsorption/désorption d'azote a permis de mettre en évidence les variations de la surface S_{BET} , du volume poreux et du diamètre des pores en fonction de la température de traitement. L'examen de l'isotherme adsorption/désorption d'azote montre l'apparition d'une boucle d'hystérésis caractéristique d'une condensation capillaire.

Nous constatons une augmentation du diamètre des pores et une diminution du volume poreux et de la surface spécifique en fonction de la température. L'isotherme observée pour tous les échantillons est de type IV de la classification BET, caractéristique de corps mésoporeux.

Le surfactant Cetyltriméthylammonium Bromide ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) a été utilisé dans le but d'augmenter le diamètre des pores et ce, en fonction de la concentration. L'analyse par adsorption d'azote a montré que les poudres obtenues présentent un diamètre des pores beaucoup plus important comparé à celui des poudres sans surfactant. Celui-ci est donc passé de 24 à 99 Å à 400°C et de 36 à 190 Å à 600°C. L'isotherme observée dans ce cas est aussi de type **IV** de la classification BET.

Il ressort à travers les résultats obtenus que les caractéristiques texturales sont liées aux changements structuraux.

Les essais de dépôt de couches minces par la méthode d'enduction sur un support poreux en alumine α ont montré des couches homogènes sans faïençage avec une épaisseur variant de 1,85µm à 1,25µm respectivement pour les couches obtenues à 400°C et 600°C.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Brinker. C. J; Sherer. G. W; Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing ; Academic : New York (1990).
- [2] Livage. J; L'Act. Chem. (R) 10 (1997) 4.
- [4] Burggraaf. A. J; Cot. L; Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology; Elsevier. Amsterdam (1996).
- [5] N. Benmouhoub, 'Synthèse et caractérisation d'une membrane par voie sol-gel', thèse de magister, USTHB, Algérie (1998).
- [6] Glimeus. R; Desalination, 53 (1985) 363.
- [7] Briancourt. C; Biofutur, 48 (1989) 80.
- [8] Vangassel. T. J; Ripperger. S; Desalination, 53 (1985) 373.
- [9] Narita. E ; Yamagishi. T ; Aizu. K ; Han. K. N ; Int. J. Mineral Processing, 29 (1990) 267 .
- [10] Maubois. J. L; Pierre. A; Fauquant. J; Piot. M; IDF Bulletin, 154 (1987) 212.
- [11] Ding. P; Jallut. C; Lenoir. L; Lieto. J; The 1990 International congress on Membranes and Membranes Progress, 2 (1990) 254.
- [12] Maurel. A; Techniques de l'Ingénieur, J2790 à J2797.
- [13] Menjeaud. C; Rumeau. M; Poyet. C; in First International Conference on Inorganic Membranes, July 3-6 (1989) 105. Montpellier.
- [14] Burggraaf. A. J; Al; in Inorganic Membranes : Synthesis, Characteristics and Applications. Ed Bhawe. R. R. New York (1991), chapter 2, p 14.
- [15] G. Donnan-Z. Electrochem, 17,572,1911.
- [16] Manjeaud. C ; Grange. D ; In Membranes Processes (Euromembrane 92), 6 (1992) 289.
- [17] Lyalin. V. A ; Alpern. V. D ; Key Eng. Mater., 61/61 (1991) 123.
- [18] Brun. J. P; Procédés de séparation par membranes ; Eds Masson. Paris (1989).
- [19] Maurel. A; Procédés Généraux de Séparation par Membranes; Journées d'études, Paris (17 juin 1976).
- [20] Cueille. G, Ferreira. E. A ; in First International Conference on Inorganic Membranes, July 3-6 (1989) 303. Montpellier.
- [21] Moulin. C ; Rumeau. M ; in First International Conference on Inorganic Membranes, July 3-6 (1989) 515. Montpellier.

- [22] Deschamps. A ; Walther. C ; Bergez. P ; Charpin. J ; in First International Conference on Inorganic Membranes, July 3-6 (1989) 237. Montpellier.
- [23] Karakashev. C. G ; Lisitsin. F. N ; Gutin. Yu. V ; Artemjev. P. S ; Key Eng. Mater., 61/61 (1991) 577.
- [24] X Marze, J. Calzia. Membrane d'ultrafiltration F.44. 1 congrès Mondial de la filtration.
- [25] J. Livage, J. Lemerle. Ann. Rev. Mater. Sci. 12, (1982),103-122.
- [26] D.P. Partlow, B.E. Yoldas. J. Non Cryst. Solids. 46,(1981), 153-161.
- [27] B. Jirgensons, M. E. Straumanis.
- [28] Marc Henry. Les procédés Sol-Gel; Galerne 1983. Doc. Int. Ecole d'Eté de chimie du solide.
- [29] S. P. Mukherge. J. Non Cryst. Sol. 42, (1980), 477-488.
- [30] J. Phalippou, M. Prassas, J. Zarzycki. J. Non Cryst. Sol. 48, (1982), 17-30.
- [31] D. C. Bradley, R. C. Mehrota, D. P. Gaur. Metal alkoxydes. Academic Press, london, (1978).
- [32] J. Zarzycki. Glass Current Issue. 1985, 203-223.
- [33] Adkins. H ; Cox. J ; J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 1151.
- [34] Speer. R. J ; J. Organic Chem., 14 (1949) 655.
- [35] [59]- Bradley. D. C ; Coord. Chem. Rev., 2 (1967) 299.
- [36] Bradley. D. C ; Mehrotra. R. C ; Gaur. D. P ; Metal alkoxides, Academic Press (1978).
- [37] Livage. J ; Henry. M ; Sanchez. C ; Prog. Solid-State Chem., 18 (1988) 259.
- [38] A. Larbot, L. Cot. Le vide, les couches minces. Vol. 40, n°227, (1985), 277-280.
- [39] D. L. Segal. J. N. C.s. 6, (1984), 183 –191
- [40] J.D. MC Kenze. J. of Non Cryst. Sol. 48 (1982), 1-10.
- [41] B.E. Yoldas. J. Mater. Sci. 12, (1977), 1203-1208
- [42] M..Prassas. "synthèse des gels du système SiO₂ - Na₂O et des gels monolithiques de silice. Etude de leur conversion en verre". Thèse Montpellier, (1981).
- [43] K. Kamia, S. Sakka. J. Mater. Sci. 15, (1980), 2937-2939.
- [44] T. Woignier. "contribution à l'obtention de verres par la voie des gels". Thèse Montpellier, (1984).
- [45] J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou. European patent n°82400950, (1982).

- [46] S. Sakka, K. Kamia. J. of Non Cryst. Sol. 42 (1980), 405-422.
- [47] P. Colomban. Le vide, les couches minces. 40, (1985), . n°227, 269-276.
- [48] H Dislich, E. Hussmann. Thin Solid Films, 77, (181), 129-139.
- [49] In. M ; Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie. Paris (1994).
- [50] Ying.J.Y, Benziger. JB.,Nororky.A.,J.Amer.Ceram.Soc.76 (1993) 2571.
- [51] Dutoit. D.C.M, Scheider.M,Baiker. A;J.Catal; 135(1995)165
- [52] Ward.D .A,Ko.E.I; Amer.Chem.Soc,34(1995)421.
- [53] Yamane. M ; Inove. S ; Nakazawa. K ; J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 153.
- [54] Schaudel. B ; Guermeur. C ; Sanchez. C ; Nakatani. K ; Delaire. J. A ; J. Mater. Chem., 7 (1997) 61.
- [55] de Lange. R. S. A ; Hekkink. J. H. A ; Keizer. K ; Burggraaf. A. J ; J. Memb. Sci., 99 (1995) 57.
- [56] Nair. B. N ; Yamaguchi. T ; Okubo. T ; Keizer. K ; Nakao. S-I ; ; J. Memb. Sci., 135 (1997) 237.
- [57] James Ovenstone and Kazumichi Yanagisawa Chem-Mater. 1999,11,2770-2774 .
- [58] Alexander. U.S. Patent 2427 338-1947.
- [59] Freundlich, Bichara. C.R. 238, (1954), 1324.
- [60] Chene et Coll. Ann. Chim. Anal. 28,(1946), 197.
- [61] Bornemann, Schirmeister. Met. 7, (1910), 646.
- [62] N. Negishi & T. Takeuchi, J. Sol Gel Sci. Technol., 22, 23 (2001)
- [63] M. Zaharescu, M. Crisan, A. Szatvanyi & M. Gartner, J. Optoelectronics Adv. Mater., 2, 618 (2000)
- [64] L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz & H.J. Scheel, J. Am. Chem. Soc., 118,6716 (1996)
- [65] M. Ferroni, V. guidi, G. Martinelli, G. Faglia, P. Nelli & G. Sberveglieri, Nanostructured Mater., 7, 709 (1996).
E. Traversa, M.L. Di Vona, S. Licoccia, M. Sacerdoti, M.C. Carotta, L. Crema & G.
- [66] Martinelli, J. Sol-Gel Sci. Technol., 22, 167 (2001).
- [67] H. Tang, K. Prasad, S. Sanjinés & F. Lévy, Sensors & Actuators, B26, 71 (1995)
- [68] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojma, A. Kitamura, M. Simohigoshi & T. Watanabe, Nature, 388, 431 (1997)
- [69] E.A. Barringer & H.K. Bowen, J. Am. Ceram. Soc., 65, C199 (1982)

- [70] P. Innocenzi, G. Brusatin, M. Guglielmi, R. Signorini, R. Bozio & M. Maggini, J. Non-Cryst. Solids, 265, 68 (2000)
- [71] T. Hayashi, T. Yamada & H. Saito, J. Mater. Sci., 18, 3137 (1983)
- [72] K. Kamiya, S. Sakka & S. Ito, J. Ceram. Soc. Jpn, 85, 599 (1977)
- [73] R.J. Davis & Z. Liu, Chem. Mater., 9, 2311 (1997)
- [74] G. Schottner, Chem. Mater., 13, 3422 (2001)
- [75] J.Y. Ying, C.P. Mehnert & M.S. Wong, Angew. Chem. Int. Ed., 38, 57 (1999).
- [76] S. Kobayashi, H. Hanabusa, N. Hamasaki, M. Kimura & H. Shirai, Chem. Mater., 12, 1523 (2000)
- [77] D. Wang, R.A. Caruso & F. Caruso, Chem. Mater., 13, 364 (2001)
- [78] R.A. Caruso, M. Giersig, F. Willig & M. Antionetti, Langmuir, 14, 6333 (1998)
- [79] Z. Zhong, Y. Yin, B. Gates & Y. Xia, Adv. Mater., 12, 206 (2000)
- [80] T. Sasaki, Y. Ebina, T. Tanaka, M. Harada, M. Watanabe & G. Decher, Chem. Mater., 13, 4661 (2001).
- [81] Shannon, E.D.; Pask, J.A. Am. Ceram. Soc. 1965, 48, 391.
- [82] Anderson, M. A.; Gieselmann, M. J.; Xu, Q. J. Membr. Sci. 1988, 39 (3), 243-258.
- [83] Brunauer, S., Emmett P.H et Teller E., J. Am. Soc., 60, 309, (1938).
- [84] James Ovenstone and Kazumichi Yanagisawa Chem. Mater. (1999), 11, 2770-2774.
- [85] L. Gomathi, G. M. Krishanaiah, Chemistry 121(1999)141-145.
- [86] Kim, J.; Lin, Y. S.; J. Mem Sci 139 (1998).
- [87] Vacassy, R.; Guizard, C.; Thiraval, V.; Cot, L.; J. Mem Sci 132 (1997).