

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté de Technologie  
Département du Génie des Procédés  
Laboratoire de Technologie des Matériaux et Génie des Procédés

**THÈSE**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE**  
**DOCTORAT**

**Domaine :** Science et Technologie    **Filière :** Génie des Procédés  
**Spécialité :** Génie des Procédés

Présentée par

**DJABELKHIR Fatine**

*Thème*

**Synthèse par voie hydrothermale d'un adsorbant à base de  $TiO_2$  modifié par  $SiO_2$ .  
Application à l'adsorption des métaux lourds dans les eaux des rejets industriels**

Soutenue le : 18 Juin 2023

Devant le Jury composé de :

**Nom et Prénom**

**Grade**

Mme BOUROUNA Saliha	Prof	Univ. de Bejaia	Présidente
Mme AIT BRAHAM Laila	Prof	Univ. de Bejaia	Examinatrice
Mme BOUREMMAD Farida	Prof	Univ. de Jijel	Examinatrice
Mr SCHNEIDER Raphaël	Prof	Univ. de Lorraine	Invité
Mme BELKACEMI Hayet	Prof	Univ. de Bejaia	Rapportrice
Mr HAMACHI Mourad	Prof	Univ. de Bejaia	Co-Rapporteur

**Année Universitaire : 2022/2023**

## **Dédicace**

A mon cher père Youcef

A ma chère mère DJABELKHEIR Djamila

A mes chères sœurs Assia, Fahima, Sabah et Karima

A mon cher frère Mohammed et sa femme NASRAOUI Rabia

A ma chère amie HADDAD Abla

A mes chers neveux Moncif, Rafah, Sanad, Rayan et Wael

A mes chères nièces Belkis, Rahaf et Aya

## **Remerciement**

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Technologie des Matériaux et Génie des Procédés (LTMGP), à l'Université de Bejaia. En collaboration avec le Laboratoire des Réaction et Génie des Procédés (LRGP), à l'Université de Lorraine.

J'aimerais exprimer ma plus profonde gratitude à mes directeurs de thèse pour leurs qualités professionnelles et humaines complémentaires. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse Mme BELKACEMI Hayet, Prof. à l'Université de Bejaia, et à mon co-directeur de thèse HAMACHI Mourad, Prof. à l'Université de Bejaia.

Je remercie profondément Mr SCHNEIDER Raphaël, Prof. à l'Université de Lorraine, pour son énorme contribution dans ce travail, et de m'avoir honoré de sa présence le jour de la soutenance.

Je souhaite exprimer ma grande reconnaissance envers les membres de mon jury de thèse d'avoir accepté de me faire l'honneur d'assister à ma soutenance.

Mes plus sincères remerciements vont à Mme BOUREMMAD Farida, Prof. à l'Université de Jijel, et à Mme AIT BRAHAM Leila, Prof. à l'Université de Bejaia, d'avoir répondu favorablement pour examiner mon travail de thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Mme BOUROUINA Saliha, Prof. à l'Université de Bejaia, pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail et de présider mon jury de thèse.

## Résumé

L'objectif de cette étude est de synthétiser un nouvel adsorbant à base de  $\text{TiO}_2$  modifié par  $\text{SiO}_2$ , par voie hydrothermale qui permet d'améliorer et d'optimiser le traitement des eaux de rejets contenant les métaux lourds ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) par un procédé d'adsorption. Les nanotubes de titanates ont été synthétisés dans un autoclave en Téflon en milieu alcalin, et modifiés par le tetraethyl orthosilicate (TEOS). L'effet de la modification avec la silice et l'influence du précurseur de dioxyde de type titane utilisé sur la microstructure et la cristallinité ont été examinés. L'influence des paramètres de synthèse tels que la quantité de  $\text{TiO}_2$ , de TEOS, la température et le temps de chauffage, sur la surface spécifique BET d'échantillons de  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  synthétisés par la méthode hydrothermale ont été évalués, en utilisant une méthodologie de plan d'expérience. Le matériau présentant une surface spécifique la plus élevée ( $312,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a été utilisé comme adsorbant pour l'élimination du  $\text{Pb(II)}$  et du  $\text{Cd(II)}$  en milieu aqueux. Le plan de Box-Behnken a été utilisé pour étudier les effets de la concentration initiale en métal, de la masse de l'adsorbant et du pH sur l'efficacité du rendement d'adsorption des métaux. Les travaux ont été complétés par une étude de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de ces métaux.

**Mots clés :** adsorbants – nanotubes de titanates –  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  – synthèse hydrothermale – métaux lourds – rejets industriels – plan d'expérience.

## Abstract

The objective of this study is to synthesize a new adsorbent based on TiO<sub>2</sub> modified by SiO<sub>2</sub>, by hydrothermal route, which makes it possible to improve and optimize the treatment of wastewater containing heavy metals (Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) by a process of adsorption. The titanate nanotubes were synthesized in a Teflon autoclave in an alkaline medium and modified with tetraethyl orthosilicate (TEOS). The effect of the modification with silica and the influence of the titanium dioxide precursor used on the microstructure and the crystallinity were examined. The influence of synthesis parameters such as the amount of TiO<sub>2</sub>, TEOS, temperature and heating time, on the BET specific surface of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> samples synthesized by the hydrothermal method were evaluated, using a methodology of experience plan. The material with the highest specific surface (312.7 m<sup>2</sup>/g) was used as an adsorbent for the elimination of Pb(II) and Cd(II) in an aqueous medium. The Box-Behnken design was used to investigate the effects of initial metal concentration, adsorbent mass, and pH on the efficiency of metal adsorption yield. The work was completed by a study of the modelling of the kinetics of the adsorption of these metals.

**Keywords:** adsorbents – titanate nanotubes – TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> – hydrothermal synthesis – heavy metals – industrial wastes – experimental design.

## المخلص

الهدف من هاته الدراسة هو تصنيع مادة جديدة ماصة و التي تعتمد على  $TiO_2$  المعدلة بواسطة  $SiO_2$  عن طريق العملية الحرارية المائية, و التي بإمكانها تطوير و تحسين معالجة المياه ملوثة المحتوية على المعادن ثقيلة ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) عن طريق عملية الإدمصاص.

تم تصنيع الأنابيب النانوية التيتانية في أوتوكلاف التفلون في درجة الحموضة الأساسية وقد تم تعديلها باستخدام رباعي إيثيل أورثوسيليكات, كما تم فحص أثر التعديل بالسيليكا وتأثير سلانف ثاني أكسيد التيتانيوم المستخدمة على البنية المجهرية والتبلور.

تم تقييم تأثير عوامل التصنيع مثل كمية  $TEOS, TiO_2$ , درجة الحرارة و زمن التسخين على السطح المحدد BET لعينات  $TiO_2-SiO_2$  المصنعة باستخدام الطريقة الحرارية المائية بالاعتماد على خطة منهجية التجربة. و قد استعملت المادة ذات أعلى سطح معين ( $312.7 m^2/g$ ) في وسط مائي كمادة ماصة للتخلص من  $Pb(II)$  و  $Cd(II)$ .

و قد تم استخدام تصميم Box-Behnken للتحقق من تأثيرات تركيز المعدن الأولي، كتلة المادة الماصة، نسبة الحموضة على كفاءة وقدرة ادمصاص المعادن. ولإكمال التجربة تمت دراسة نمذجة حركية ادمصاص هذه المعدن.

### الكلمات المفتاحية:

المواد الماصة- أنابيب التيتانيوم النانوية-  $TiO_2-SiO_2$ -تصنيع حراري مائي- المعادن الثقيلة- النفايات الصناعية-التصميم التجريبي.

## Table des matières

Résumé.....	iii
Abstract.....	iv
الملخص.....	v
Liste des Figures .....	ix
Liste des Tableaux .....	xiii
Introduction.....	2
Références.....	6
Chapitre I : Revue Bibliographique .....	11
I.1 Synthèse hydrothermale des composites TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	12
I.1.1 Dioxyde de titane et ses propriétés .....	12
I.1.2 Les nanomatériaux .....	14
I.1.3 Voie hydrothermale .....	21
I.1.4 Gels de silice .....	29
I.1.5 Domaines d'application des titanates et les titanates modifiés.....	33
I.2 Adsorption en mode batch.....	36
I.2.1 Généralités sur l'adsorption .....	36
I.2.2 Mécanisme d'adsorption.....	37
I.2.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	37
I.2.4 Isothermes d'adsorption.....	40
I.2.5 Les adsorbants.....	42
I.2.6 Facteurs influençant l'adsorption.....	44
I.3 Métaux lourds, toxicité et pollution de l'environnement .....	48
I.3.1 Métaux lourds .....	48
I.3.2 Pollution de l'environnement aquatique .....	53
I.4 Problématique de l'étude.....	54
Références.....	55

Chapitre II : Matériels et Méthodes .....	67
II.1 Méthodes de caractérisation .....	68
II.1.1 Méthodes de caractérisation microscopique .....	68
II.1.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	72
II.1.3 Diffraction des Rayons X (DRX) .....	74
II.1.4 Potentiel Zêta .....	76
II.1.5 Méthodes d'analyse quantitative des métaux lourds .....	78
II.2 Stratégie d'optimisation en utilisant les plans d'expériences .....	80
II.2.1 Définition des plans d'expériences .....	80
II.2.2 Plans factoriels .....	81
II.2.3 Plans d'optimisation – Méthodologie de surface de réponse.....	83
II.2.4 Procédure des plans d'expériences .....	85
II.2.5 Notions statistiques appliquées aux plans d'expériences.....	88
II.3 Méthode de synthèse hydrothermale .....	94
II.3.1 Etude des conditions de la synthèse hydrothermale sur les propriétés et la microstructure	94
II.3.2 Etude de l'effet des paramètres expérimentaux sur la surface spécifique .....	95
II.4 Essais d'adsorption.....	98
II.4.1 Optimisation du rendement d'adsorption du Pb(II) et Cd(II) par le plan de Box-Behnken	98
II.4.2 Cinétique d'adsorption.....	98
II.4.3 Modèles de cinétique d'adsorption .....	100
II.4.4 Isothermes d'adsorption .....	100
Références.....	101
Chapitre III : Résultats et Discussions .....	105
III.1 Etude des conditions de la synthèse hydrothermale sur les propriétés et la microstructure	106
des (TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> ).....	106
III.1.1 Etude des groupements fonctionnels par FTIR.....	106

III.1.2	Etude de la cristallinité par la diffraction des rayons X (DRX).....	108
III.1.3	Analyse microstructurale MEB-EDX.....	110
III.2	Optimisation des paramètres expérimentaux de la synthèse hydrothermale des TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> et caractérisation des matériaux .....	115
III.2.1	Etude de l'effet des paramètres expérimentaux sur la surface spécifique de TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	115
III.2.2	Caractérisation des matériaux .....	119
III.3	Etude de l'adsorption des métaux lourds sur les nanotubes de titanate modifiés à la silice	131
III.3.1	Etude de l'optimisation d'adsorption du Pb(II) et Cd(II) par le plan de Box-Behnken	131
III.3.2	Etude des isothermes et cinétique d'adsorption du Pb(II) et Cd(II) .....	139
III.3.3	Influence des ions métalliques Pb <sup>2+</sup> et Cd <sup>2+</sup> sur la structure de TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 07 .....	145
III.4	Conclusion .....	146
	Références.....	148
	Conclusions.....	152
	Perspectives.....	155
	Annexe 1 : Abréviations & Symboles .....	157
	Annexe 2 : Présentation des matrices de planification des expériences .....	160
	Annexe 3 : Traitement du PFF par la méthode de transformation de Box-Cox .....	162
	Référence .....	164

## Liste des Figures

<b>Figure I. 1.</b> Cellules unitaires de (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite. Les sphères grises et violettes représentent respectivement l'oxygène et le titane [6] .....	13
<b>Figure I. 2.</b> Représentation des mailles du TiO <sub>2</sub> phase anatase, phase rutile et phase brookite [7]....	14
<b>Figure I. 3.</b> Les approches Top-down et Bottom-up.....	16
<b>Figure I. 4.</b> Les principales étapes du Procédés sol-gel .....	20
<b>Figure I. 5.</b> Les nanotubes de titanate obtenu par (A) Kasuga et al., lavés avec HCl [37] (B) Li et al., lavés avec HNO <sub>3</sub> [41] .....	23
<b>Figure I. 6.</b> Influence de la température de calcination sur le rendement de production des nanotubes de titanate à partir du TiO <sub>2</sub> -P25 [48].....	25
<b>Figure I. 7.</b> Images MET des produits traités hydrothermiquement à 110 °C pendant (a) 6 h et (b) 14 h [51].....	26
<b>Figure I. 8.</b> Modèle XRD (a) des TNT préparés et (b) du TiO <sub>2</sub> commercial (anatase et rutile) [59].	27
<b>Figure I. 9.</b> Spectre FTIR des nanotubes de titanate protonés [16]. .....	28
<b>Figure I. 10.</b> Modèles bâton et boule de tetraethylorthosilane (TEOS) [64]. .....	30
<b>Figure I. 11.</b> Schéma des réactions d'hydrolyse-polycondensation du TEOS [66]......	31
<b>Figure I. 12.</b> Spectre FTIR (a) et image MEB (b) du TEOS aérogel [67,68]. .....	31
<b>Figure I. 13.</b> Représentation du mécanisme d'adsorption [87].....	37
<b>Figure I. 14.</b> Classification des isothermes d'adsorption [92].....	40
<b>Figure I. 15.</b> Effet de la concentration initiale de Co(II) sur son adsorption par Na <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -NTs [119]. .....	45
<b>Figure I. 16.</b> Effet du pH sur l'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) par les nanotubes de titanate [56].	46
<b>Figure I. 17.</b> Effet de la dose de l'adsorbant [120]......	46
<b>Figure I. 18.</b> Apparence et structure chimique du nitrate de nickel hydraté [131]. .....	50
<b>Figure II. 1.</b> Microscope Electronique à balayage et résumé des différents types de signaux générés par les interactions des électrons avec l'échantillon.....	69
<b>Figure II. 2.</b> Microscope Electronique à balayage et résumé des différents types de signaux générés par les interactions des électrons avec l'échantillon.....	70
<b>Figure II. 3.</b> Equipements MEB et MET utilisés dans cette étude (LRGP, CRAPC Bejaia, CICECO). .....	72
<b>Figure II. 4.</b> Schéma de base de l'interféromètre de Michelson. ....	73
<b>Figure II. 5.</b> Spectromètre Bruker ALPHA [11].....	74

<b>Figure II. 6.</b> Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés de la distance d.	75
<b>Figure II. 7.</b> Schéma représentatif du potentiel zêta [15].	77
<b>Figure II. 8.</b> Analyseur de potentiel zêta MALVERN (CICECO) [16].	77
<b>Figure II. 9.</b> Schéma représentant le principe du spectrophotomètre d'absorption atomique.	79
<b>Figure II. 10.</b> Représentation générale du principe d'un plan d'expérience.	81
<b>Figure II. 11.</b> Points expérimentaux du plan de Box-Behnken [33].	85
<b>Figure II. 12.</b> Procédure des plans d'expériences.	85
<b>Figure II. 13.</b> Diagramme de Pareto des effets principaux [37].	91
<b>Figure II. 14.</b> Diagramme des effets des facteurs [21].	92
<b>Figure II. 15.</b> Diagrammes des effets des interactions [37].	92
<b>Figure II. 16.</b> Diagramme d'optimisation [38].	93
<b>Figure II. 17.</b> Les étapes de la synthèse de (TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> ).	96

<b>Figure III. 1.</b> Spectres FT-IR de nanotubes de titanate synthétisés à partir de : (T_a) anatase, (T-SiO <sub>2</sub> _a) anatase ensuite modifié avec de la silice et calciné, (T_b) anatase puis calciné, (T-SiO <sub>2</sub> _b) anatase ensuite calciné et modifié avec de la silice, après autoclavage.	106
<b>Figure III. 2.</b> Spectres FT-IR de nanotubes de titanate synthétisés à partir de : (T_c) P25, (T-SiO <sub>2</sub> _c) P25 puis modifiés à la silice et calcinés, (T_d) P25 puis calcinés, (T-SiO <sub>2</sub> _d) P25 puis calcinés et modifiés à la silice, après autoclavage.	107
<b>Figure III. 3.</b> Diffraction aux rayons X de l'anatase-TiO <sub>2</sub> et les nanotubes de titanate par synthèse hydrothermale à partir de : (T_a) anatase, (T-SiO <sub>2</sub> _a) anatase ensuite modifiés avec de la silice et calcinés, (T_b) anatase puis calcinés, (T-SiO <sub>2</sub> _b) anatase ensuite calcinés et modifiés à la silice après autoclavage.	108
<b>Figure III. 4.</b> Diffraction aux rayons X du P25-TiO <sub>2</sub> , en insert de la figure, et les nanotubes de titanate synthétisés à partir de : (T_c) P25, (T-SiO <sub>2</sub> _c) P25 puis modifiés à la silice et calcinés, (T_d) P25 puis calcinés, (T-SiO <sub>2</sub> _d) P25 puis calcinés et modifiés à la silice, après autoclavage.	109
<b>Figure III. 5.</b> Images MEB de nanotubes de titanate synthétisés à partir de : (T_a) anatase, (T-SiO <sub>2</sub> _a) anatase puis modifiés par de la silice et calcinés, (T_b) anatase puis calcinés, (T-SiO <sub>2</sub> _b) anatase puis calcinés et modifiés par de la silice, après autoclavage.	111
<b>Figure III. 6.</b> Images MEB de nanotubes de titanate synthétisés à partir de : (T_c) P25, (T-SiO <sub>2</sub> _c) P25 puis modifiés avec de la silice et calcinés, (T_d) P25 puis calcinés, (T-SiO <sub>2</sub> _d) P25 puis calcinés et modifiés avec de la silice, après autoclavage.	112

<b>Figure III. 7.</b> Spectres EDX de nanotubes de titanate synthétisés à partir de : (T_a) anatase, (T-SiO <sub>2</sub> _a) anatase puis modifiés par de la silice puis calcinés après autoclavage, (T_b) anatase puis calcinés après autoclavage, (T-SiO <sub>2</sub> _b) anatase puis calcinés puis modifiés à la silice après autoclavage.....	113
<b>Figure III. 8.</b> Spectres EDX de nanotubes de titanate synthétisés à partir de : (T_c) P25, (T-SiO <sub>2</sub> _c) P25 puis modifiés avec de la silice et calcinés après autoclavage, (T_d) P25 puis calcinés après autoclavage, (T-SiO <sub>2</sub> _d) P25 puis calcinés puis modifiés avec de la silice après autoclavage. ....	114
<b>Figure III. 9.</b> Diagramme de Pareto des effets normalisés de la réponse (Y). ....	117
<b>Figure III. 10.</b> Effet des variables sur la surface spécifique (Y) .....	118
<b>Figure III. 11.</b> Diagramme d'optimisation de la réponse (Y). ....	119
<b>Figure III. 12.</b> Spectres FT-IR des TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> . ....	120
<b>Figure III. 13.</b> Diffraction des rayons X de TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 01, TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 02, TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 03, TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 04, TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 05, TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 06 comparé à TiO <sub>2</sub> -anatase.....	121
<b>Figure III. 14.</b> Diffraction des rayons X de TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 07 and TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 08.....	122
<b>Figure III. 15.</b> Images MEB des échantillons TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 01 et TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 04. ....	122
<b>Figure III. 16.</b> Images SEM des échantillons TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 02, 03 et 06.....	123
<b>Figure III. 17.</b> Images SEM des échantillons (a, b) TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 05 et (c, d) TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 08. ....	124
<b>Figure III. 18.</b> Image MET de l'échantillon TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 07.....	125
<b>Figure III. 19.</b> L'analyse EDX des TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	126
<b>Figure III. 20.</b> Isothermes d'adsorption-désorption d'azote Échantillons TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> . En insert, les distributions de tailles de pores des échantillons TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> . ....	127
<b>Figure III. 21.</b> (a) Volume et (b) taille des pores des adsorbants (TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> ). ....	128
<b>Figure III. 22.</b> Le potentiel zêta de TiO <sub>2</sub> et de TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 07. ....	130
<b>Figure III. 23.</b> Valeurs observées par rapport aux valeurs prédites du rendement d'adsorption (a) Pb(II) et (b) Cd(II). ....	133
<b>Figure III. 24.</b> Graphiques 3D de l'effet (a) [Pb(II)] et m(ads), (b) [Pb(II)] et pH, (c) m(ads) et pH sur le rendement d'adsorption de Pb(II), R <sub>Pb</sub> (%). ....	136
<b>Figure III. 25.</b> Graphiques 3D de l'effet (a) [Cd(II)] et m(ads), (b) [Cd(II)] et pH, (c) m(ads) et pH sur le rendement d'adsorption de Cd(II), R <sub>Cd</sub> (%). ....	138
<b>Figure III. 26.</b> Graphique d'optimisation du rendement d'adsorption de Pb(II). ....	139
<b>Figure III. 27.</b> Graphique d'optimisation du rendement d'adsorption de Cd(II). ....	139
<b>Figure III. 28.</b> La quantité de (a) Pb(II) et (b) de Cd(II) adsorbée en fonction du temps de contact pour toutes les expériences prévues par le plan expérimental de Box-Behnken. ....	140

<b>Figure III. 29.</b> (a) Modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren et (b) modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de Pb(II). (c) Modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren et (d) modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de Cd(II) sur TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 07 .....	142
<b>Figure III. 30.</b> (a) Langmuir, (b) Freundlich et (c) Isothermes de Temkin d'adsorption de Pb(II) et Cd(II) sur l'échantillon TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 07. ....	143
<b>Figure III. 31.</b> Diffraction des rayons X de TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 07 avant et après adsorption de Pb(II) et de Cd(II).....	145
<b>Figure A 1:</b> Diagramme de Pareto de la réponse ln(Y) .....	163

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I. 1.</b> Propriétés physique, cristallographique et optique du dioxyde de titane sous ses diverses formes cristallochimiques [3,6,7] .....	13
<b>Tableau II. 1.</b> Réactifs chimiques utilisés pour l'étude des conditions de la synthèse hydrothermale sur les propriétés et la microstructure de (TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> ).....	94
<b>Tableau II. 2.</b> Facteurs codés et réels utilisés pour la synthèse hydrothermale en utilisant le plan fractionnaire étudié 2 <sup>4-1</sup> .....	96
<b>Tableau II. 3.</b> Conditions expérimentales utilisées pour la préparation des échantillons de TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> . .....	97
<b>Tableau II. 4.</b> Paramètres et niveaux de facteurs contrôlés pour l'optimisation de l'adsorption à l'aide de BBD.....	98
<b>Tableau II. 5.</b> Réactifs chimiques utilisés pour l'étude de l'adsorption du Pb(II) et Cd(II) sur (TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> ).....	99
<b>Tableau III. 1.</b> Taille des échantillons de cristallite par la méthode Debye - Scherrer .....	110
<b>Tableau III. 2.</b> Composition chimique des produits de titanate par EDX. ....	114
<b>Tableau III. 3.</b> Matrice expérimentale et réponses (Y) du plan factoriel fractionnaire 2 <sup>4-1</sup> . ....	115
<b>Tableau III. 4.</b> Conditions de synthèse et propriétés texturales des TNT synthétisés par voie hydrothermale. ....	129
<b>Tableau III. 5.</b> Matrice de la conception expérimentale de Box-Behnken et réponses observées et prédites pour l'optimisation de l'adsorption. ....	131
<b>Tableau III. 6.</b> Équations de régression du rendement d'adsorption du plomb et du cadmium. ....	132
<b>Tableau III. 7.</b> ANOVA du rendement d'adsorption du Pb(II). ....	134
<b>Tableau III. 8.</b> ANOVA du rendement d'adsorption du Cd(II). ....	135
<b>Tableau III. 9.</b> Constantes du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre et de pseudo-second-ordre pour l'adsorption de Pb(II) et Cd(II) sur TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 07.....	141
<b>Tableau III. 10.</b> Paramètres d'isotherme pour l'adsorption de Pb(II) et Cd(II) sur l'échantillon TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 07.....	144
<b>Tableau III. 11.</b> Comparaison des capacités d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) de différents adsorbants. ....	144

<b>Tableau A 1:</b> La matrice expérimentale de la synthèse.....	160
<b>Tableau A 2:</b> Matrice des expériences de l'adsorption.....	161
<b>Tableau A 3:</b> ANOVA de la réponse $\ln(Y)$ .....	164

# **Introduction**

### Introduction

La croissance démographique et l'industrialisation ont largement contribué à la croissance et à la diversité des polluants rejetés dans les rivières et les lacs. Ceci a fait surgir de sérieux problèmes comme les virus, les micropolluants et les métaux lourds. Au-delà d'une certaine concentration, ces derniers se montrent hautement toxiques. Il est donc indispensable de les éliminer totalement ou bien de réduire leurs concentrations en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

La dégradation de la qualité de l'eau aperçue ces dernières années est fortement liée à la pollution des milieux aquatiques. Celle-ci peut être physique si l'origine de la pollution est liée à des paramètres comme la chaleur et les radiations [1]. Elle peut être biologique si elle est due à des virus, des bactériophages ou à des bactéries modifiant la flore microbienne dans les milieux aqueux [2], ou appelé chimique lorsque des substances toxiques sont rejetées dans les eaux usées sans contrôle, à savoir, les colorants et les métaux lourds [3]. Les métaux lourds sont générés par les activités industrielles et ils sont devenus une préoccupation majeure en raison de leurs toxicités même à de faibles concentrations, ce qui menace la santé publique. Le plomb et le cadmium font partie des métaux lourds les plus dangereux, car ils peuvent perturber et endommager les systèmes nerveux, rénal et pulmonaire, si leurs concentrations dans le sang dépassent  $10 \mu\text{g/dL}$  ( $0,483 \mu\text{mol/L}$ ) selon les centres pour le contrôle et la prévention des maladies (Centers for Disease Control (CDC)) et l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [4]. Ces métaux lourds sont largement utilisés dans les industries du raffinage du pétrole, du verre, des batteries et de la peinture, nécessitant ainsi un traitement efficace. Il existe une multitude de méthodes qui sont efficaces dans le traitement des effluents et des rejets industriels, notamment l'échange d'ions [5], la flottation ionique [6], la coagulation chimique [7] et l'adsorption [8]. Cette dernière est la méthode la moins chère et la plus facile à gérer et a donc suscité plus récemment un grand intérêt des chercheurs

Le processus d'adsorption des métaux lourds est influencé par des paramètres liés au procès, tels que la quantité d'adsorbant, la concentration initiale en ions métalliques, le pH, la température ou la vitesse d'agitation. Les zéolites, les charbons actifs, les matériaux carbonés et les matériaux à base de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) ont montré leur capacité à piéger les métaux lourds et de nombreuses recherches ont été continuellement consacrées à ce sujet [9–12].

Le  $\text{TiO}_2$  est un semi-conducteur qui peut présenter trois structures cristallines, anatase (tétraogonale), rutile (tétraogonale) et brookite métastable (orthorhombique). Il est utilisé depuis des décennies comme pigment blanc dans les peintures, les papiers et les polymères [13]. À la fin des années 1970, la purification photocatalytique de l'eau à l'aide de  $\text{TiO}_2$  sous irradiation aux rayons UV a été découverte [13]. Depuis, ce matériau a fait l'objet de nombreuses études. Par ailleurs, le développement des nanotechnologies a élargi les voies de synthèse des nanomatériaux à base de  $\text{TiO}_2$ , comme la méthode sol-gel de préparation de matériaux hybrides à partir de précurseurs alcoxy Ti en deux étapes (hydrolyse et condensation) [14,15], le procédé électrochimique utilisé pour l'électrodéposition et la production d'objets asymétriquement modifiés à l'échelle micro ou nanométrique [16], et la méthode hydrothermale en milieu alcalin [17]. Des études antérieures ont montré que ces méthodes de synthèse pouvaient conduire à la production de titanates nanostructurés, dotés de diverses propriétés physicochimiques, structures et formes, comme les nanomurs [18], les nanorods [19], les nanofils [20] et les nanotubes [21].

Les domaines d'application des nanotitanates se multiplient et ces matériaux peuvent être utilisés dans des applications biomédicales comme biocapteurs [22], dans le domaine cosmétique comme filtre UV dans les crèmes solaires [23] et comme photo-catalyseurs et/ou adsorbants pour l'élimination des polluants organiques et lourds métaux [24,25]. De nombreuses études s'appuient sur les travaux de Kasuga décrivant la synthèse de TNTs de diamètres intérieur et extérieur respectivement de 8 et 10 nm et d'une hauteur de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres [26–30]. Dans une étude réalisé par Kubo *et al.*, ont procédé à la la modification de TNT par du TEOS via une réaction hydrothermale afin d'étudier l'effet de cet additif sur la microstructure et le comportement thermique de nanotubes dérivés de  $\text{TiO}_2$  [31]. Récemment, Monteiro *et al.*, ont démontré que la méthode hydrothermale est efficace pour la synthèse de TNT à grande surface spécifique et que le TEOS n'affecte pas la morphologie tubulaire des TNT [32]. Un contrôle adéquat des paramètres de synthèse hydrothermale des TNT est crucial pour atteindre la structure, la morphologie et la surface spécifique souhaitées. Plusieurs études ont montré que la structure cristalline et la masse du précurseur de  $\text{TiO}_2$ , la nature et la concentration de la solution alcaline, ainsi que la durée et la température du traitement peuvent affecter les propriétés précédemment mentionnées [28–31].

Plusieurs études ont déjà été menées pour mieux comprendre l'influence de la quantité de silice sur la surface spécifique du dioxyde de titane et des titanates. L'étude réalisée par Kumar SR *et al.*, montre que le composite de dioxyde de titane contenant 10 % de silice, synthétisé par co-hydrolyse d'isopropoxyde de titane en présence de TEOS dans un solvant éthanol, présentait une surface spécifique de 232 m<sup>2</sup>/g [33]. De plus, la poudre d'oxyde de titane modifié par la silice (S-TiO<sub>2</sub>) a été synthétisée par Kominami H *et al.*, via la décomposition thermique de mélanges d'isopropoxyde de titane (IV) (TIP) et d'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) dans le toluène. Il a été ensuite soumis à une étude de l'influence de la température de calcination et du rapport TIP:TMOS sur la surface. La surface la plus élevée (321 m<sup>2</sup>/g) a été constatée pour l'échantillon le plus riche en silice et calciné à 150 °C [34]. La dernière étude faisant l'objet de cette comparaison est celle réalisée par Anpo *et al.*, dans laquelle l'oxyde de titane-silicium a été préparé par coprécipitation de (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si et TiCl<sub>4</sub>, et qui a conduit à l'obtention d'une surface BET plus élevée de 300 m<sup>2</sup>/g [35].

La méthode classique pour étudier l'influence des paramètres expérimentaux, dite "un facteur à la fois", consiste à faire varier un seul paramètre tout en maintenant les autres constants. Cependant, cette méthode est coûteuse et chronophage en raison des nombreuses expériences qui doivent être réalisées [36]. Une grande attention a récemment été accordée au plan d'expériences (DOE) [37,38] qui vise (i) à étudier plusieurs facteurs sur une ou plusieurs réponses choisies avec un minimum d'expériences, (ii) à étudier l'interaction entre les facteurs et (iii) à rechercher les meilleures conditions expérimentales globales pour une réponse optimale en utilisant l'analyse de variance (ANOVA) [39]. Il existe de nombreux types de plans d'expérience adaptés au domaine de recherche, l'un d'eux étant le plan factoriel complet [40] qui est souvent appliqué lorsque le nombre de facteurs est faible, et qui fournit des résultats précis et fiables. Le plan factoriel fractionnaire est plutôt utilisé si le nombre de facteurs dépasse trois [41]. La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) par l'application d'un plan de Box-Behnken (BBD) permet d'identifier les conditions optimales en fonction de l'objectif recherché.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'état d'art qui justifie la problématique étudiée dans cette thèse. Nous présentons la méthode hydrothermale, les nanotubes de titanate, et les mécanismes proposés sur la formation des nanotubes de titanates. Dans ce même chapitre, l'adsorption, les isothermes et les modèles d'adsorption sont également présentés au sens général et au sens relatif à l'application des nanotubes de titanate.

## INTRODUCTION

Le second chapitre a pour objectif de décrire tous les produits chimiques, les techniques de caractérisation, et les méthodes utilisées pour la mise en œuvre expérimentale. Nous présentons, en outre, la méthodologie des plans d'expériences, telle que les plans factoriels et la méthodologie de surface de réponse, leur principe et leurs applications pour l'optimisation des réponses cibles.

Dans le troisième et dernier chapitre, Nous présentons et discutons les résultats obtenus par la caractérisation des matériaux  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , l'étude de l'effet des paramètres de synthèse sur les caractéristiques des matériaux, l'étude de la cinétique, modèles et isothermes d'adsorption du plomb et cadmium sur les nanotubes de titanate et optimisation du procédé par le plan de Box-Behnken.

Ce manuscrit met en évidence l'amélioration significative des propriétés structurales et physico-chimiques des matériaux  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , notamment en terme de surface spécifique, et de leur efficacité d'adsorption des ions  $\text{Pb(II)}$  et  $\text{Cd(II)}$  en milieu aqueux.

## Références

- [1] Wantzen KM. Physical pollution: Effects of gully erosion on benthic invertebrates in a tropical clear-water stream. *Aquat Conserv Mar Freshw Ecosyst* 2006;16:733–49. <https://doi.org/10.1002/aqc.813>.
- [2] Elliott M. Biological pollutants and biological pollution — an increasing cause for concern. *Mar Pollut Bull* 2003;46:275–80. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00423-X](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00423-X).
- [3] Wojtkowska M. Heavy metal pollution of water and bottom sediments othe wilanowskie lake. *Desalin Water Treat* 2020;191:110–7. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25178>.
- [4] Canfield RL, Henderson CR, Cory-Slechta DA, Cox C, Jusko TA, Lanphear BP. Intellectual Impairment in Children with Blood Lead Concentrations below 10 µg per Deciliter. *N Engl J Med* 2003;348:1517–26. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa022848>.
- [5] Goyal P, Tiwary CS, Misra SK. Ion exchange based approach for rapid and selective Pb(II) removal using iron oxide decorated metal organic framework hybrid. *J Environ Manage* 2021;277:111469. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111469>.
- [6] Mohklesur AFM. Removal of heavy metal ions from water using ion flotation. *Environ Technol Innov* 2017;8:182–90. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.07.002>.
- [7] Tang X, Zheng H, Teng H, Sun Y, Guo J, Xie W, et al. Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water : a review. *Desalin Water Treat* 2014;57:1733–48. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.977959>.
- [8] Nie X, Teh Y. Titanate nanotubes as superior adsorbents for removal of lead(II) ions from water. *Mater Chem Phys* 2010;123:494–7. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.05.002>.
- [9] Oliveira A, Cunha FA, Ruotolo LAM. Synthesis of zeolite from sugarcane bagasse fly ash and its application as a low-cost adsorbent to remove heavy metals. *J Clean Prod* 2019;229:956–63. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.069>.
- [10] Wang H, Xu J, Liu X, Sheng L. Preparation of straw activated carbon and its application in wastewater treatment : A review. *J Clean Prod* 2021;283:124671. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124671>.
- [11] Yang X, Wan Y, Zheng Y, He F, Yu Z, Huang J, et al. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions : A critical review. *Chem Eng J* 2019;366:608–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.119>.
- [12] Maleki A, Hayati B, Naja F, Gharibi F, Woo S. Heavy metal adsorption from industrial wastewater by PAMAM/TiO<sub>2</sub> nanohybrid: Preparation , characterization and adsorption studies. *J OfMolecular Liq* 2016;224:95–104. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.060>.
- [13] Bavykin D V., Walsh FC. Titanate and Titania Nanotubes : Synthesis, Properties and Applications. The Royal Society of Chemistry; 2010.
- [14] Kaler V, Duchaniya RK, Pandel U. Synthesis of Nano-Titanium Dioxide by Sol-Gel Route 2016;020127:1–5.

<https://doi.org/10.1063/1.4945247>.

- [15] Brinker CJ, Scherer GW. Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic Press, INC; 1990.
- [16] Sopha H, Hromadko L, Motola M, Macak JM. Fabrication of TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti spheres using bipolar electrochemistry. *Electrochem Commun* 2020;111:106669. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106669>.
- [17] Dong Y, Fei X, Liu Z, Zhou Y, Cao L. Synthesis and photocatalytic redox properties of anatase TiO<sub>2</sub> single crystals. *Appl Surf Sci* 2017;394:386–93. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.059>.
- [18] Al-Hajji LA, Ismail AA, Al-Hazza A, Ahmed SA, Alsaidi M, Almutawa F, et al. Impact of calcination of hydrothermally synthesized TiO<sub>2</sub> nanowires on their photocatalytic efficiency. *J Mol Struct* 2020;1200. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127153>.
- [19] Hosono E, Matsuda H, Honma I, Ichihara M, Zhou H. Synthesis of a perpendicular TiO<sub>2</sub> nanosheet film with the superhydrophilic property without UV irradiation. *Langmuir* 2007;23:7447–50. <https://doi.org/10.1021/la701117a>.
- [20] Navab AA, Nemati A, Navab AA, Abad HMM. Hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorod for using as an electron transport material in perovskite solar cells. *AIP Conf Proc* 2018;1920. <https://doi.org/10.1063/1.5018947>.
- [21] Sallem F, Chassagnon R, Megriche A, Maaoui M El, Millot N. Effect of mechanical stirring and temperature on dynamic hydrothermal synthesis of titanate nanotubes. *J Alloys Compd* 2017;722:785–96. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.172>.
- [22] Chen H, Chen D, Bai L, Shu K. Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of TiO<sub>2</sub> nanotubes as an anode material for lithium ion batteries. *Int J Electrochem Sci* 2018;13:2118–25. <https://doi.org/10.20964/2018.02.75>.
- [23] Oliveira WF, Arruda IRS, Silva GMM, Machado G, Coelho LCBB, Correia MTS. Functionalization of titanium dioxide nanotubes with biomolecules for biomedical applications. *Mater Sci Eng C* 2017;81:597–606. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.08.017>.
- [24] Huang J, Cao Y, Liu Z, Deng Z, Wang W. Application of titanate nanoflowers for dye removal : A comparative study with titanate nanotubes and nanowires. *Chem Eng J* 2012;191:38–44. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.057>.
- [25] Şişmanoğlu T, Pozan GS. Adsorption of congo red from aqueous solution using various TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalin Water Treat* 2016;57:13318–33. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1056834>.
- [26] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* 1998;14:3160–3. <https://doi.org/10.1021/la9713816>.
- [27] Yuan Z, Su B. Titanium oxide nanotubes , nanofibers and nanowires. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2004;241:173–83. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.030>.
- [28] Kim G, Ansari SG, Seo H, Kim Y, Shin H. Effect of annealing temperature on structural and bonded states of titanate nanotube films. *J Appl Phys* 2007;101:024314. <https://doi.org/10.1063/1.2427094>.

- [29] Li W, Fu T, Xie F, Yu S, He S. The multi-staged formation process of titanium oxide nanotubes and its thermal stability. *Mater Lett* 2007;61:730–5. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.05.053>.
- [30] Esteves M, Fernández-Werner L, Pignanelli F, Romero M, Chialanza MR, Faccio R, et al. A step forward towards the structural characterization of Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O nanotubes and their correlation with optical and electric transport properties. *Ceram Int* 2020;46:2877–86. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.281>.
- [31] Kubo T, Sugimoto K, Onoki T, Yamasaki Y, Nakahira A. Effects of Additives on Microstructures of Titanate Based Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Process. *Mater Trans* 2009;50:1054–9. <https://doi.org/10.2320/matertrans.mc200807>.
- [32] Monteiro WF, Santos CAB, Einloft S, Oberson M, Carone CLP, Ligabue RA. Preparation of Modified Titanate Nanotubes and Its Application in Polyurethane Nanocomposites. *Macromol Symp* 2016;368:93–7. <https://doi.org/10.1002/masy.201500146>.
- [33] Kumar SR, Suresh C, Vasudevan AK, Suja NR, Mukundan P, Warriar K GK. Phase transformation in sol – gel titania containing silica. *Mater Lett* 1999;28:161–6. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(98\)00152-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0167-577X(98)00152-9).
- [34] Kominami H, Kohno M, Matsunaga Y, Kera Y. Thermal Decomposition of Titanium Alkoxide and Silicate Ester in Organic Solvent : A New Method for Synthesizing Large-Surface-Area, Silica-Modified Titanium(IV) Oxide of High Thermal Stability. *J Am Ceram Soc* 2001;84:1178–80. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00811.x>.
- [35] Anpo M, Nakaya H, Kodama S, Kubokawa Y, Domen K, Onishi T. Photocatalysis over Binary Metal Oxides. Enhancement of the Photocatalytic Activity. *J Phys Chem* 1986;90:1633–6. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/j100399a036>.
- [36] Panic S, Rakic D, Guzsvány V, Kiss E, Boskovic G, Kónya Z, et al. Optimization of thiamethoxam adsorption parameters using multi-walled carbon nanotubes by means of fractional factorial design. *Chemosphere* 2015;141:87–93. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.042>.
- [37] Vacca A, Mais L, Mascia M, Usai EM, Palmas S. Design of Experiment for the Optimization of Pesticide Removal from Wastewater by Photo-Electrochemical Oxidation with TiO<sub>2</sub> Nanotubes. *Catalysts* 2020;10:512. <https://doi.org/10.3390/catal10050512>.
- [38] Melo CCA, Melo BLS, Angélica RS, Paz SPA. Gibbsite-kaolinite waste from bauxite beneficiation to obtain FAU zeolite : Synthesis optimization using a factorial design of experiments and response surface methodology. *Appl Clay Sci* 2019;170:125–34. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.01.010>.
- [39] Orooji Y, Ghasali E, Emami N, Noorisafa F, Razmjou A. ANOVA Design for the Optimization of TiO<sub>2</sub> Coating on Polyether Sulfone Membranes. *Molecules* 2019;24:2924. <https://doi.org/10.3390/molecules24162924>.
- [40] Hosseini S, Taghizadeh M, Eliassi A. Optimization of hydrothermal synthesis of H-ZSM-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether using full factorial design. *J Nat Gas Chem* 2012;21:344–51. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60375-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60375-7).

- [41] Zhang D, Wang R, Yang X. Application of fractional factorial design to ZSM-5 synthesis using ethanol as template. *Microporous Mesoporous Mater* 2009;126:8–13. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.015>.

# **Chapitre I**

## **Recherche Bibliographique**

## Chapitre I : Revue Bibliographique

Ce premier chapitre est consacré à l'état d'art qui justifie la problématique étudiée dans cette thèse. Dans la première partie de ce chapitre, nous commençons par donner un aperçu sur les différentes approches de synthèse des nanomatériaux et leurs classifications. Nous décrivons, ensuite, la méthode hydrothermale pour la synthèse des nanotubes de titanate, les paramètres expérimentaux influençant cette synthèse et les mécanismes proposés sur la formation des nanotubes de titanates. Par la suite,

Nous initions la seconde partie de ce chapitre par des généralités sur l'adsorption et faire appel aux mécanismes d'adsorption déjà présentés dans la littérature. Nous rappelons ensuite les modèles de cinétique et isothermes d'adsorption. Nous finissons cette partie par présenter les différents adsorbants existants et les facteurs qui ont une influence sur l'adsorption.

La troisième partie est consacrée à définir les métaux lourds et leurs menaces sur les êtres vivants et sur l'environnement, notamment l'environnement aquatique.

Ce chapitre se termine par la présentation de la thématique à traiter dans cette thèse afin de se positionner par rapport à la littérature et mieux cerner les objectifs à atteindre.

### I.1 Synthèse hydrothermale des composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

#### I.1.1 Dioxyde de titane et ses propriétés

##### I.1.1.1 Propriétés physiques de TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane est un matériau semi-conducteur très populaire dans l'industrie et l'ingénierie, il est largement utilisé dans la vie quotidienne comme pigment dans la peinture, les produits cosmétiques, les aliments et les médicaments [1]. Ces pigments sont caractérisés par la blancheur, la brillance et l'opacité grâce au coefficient de réfraction élevé du TiO<sub>2</sub> [2]. Ils ont aussi une durabilité chimique élevée dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre d'absorption des radiations lumineuses. Plus de 70 % de la production mondiale de pigments est à la base du dioxyde de titane, ce taux de production augmente chaque année de 2 à 5 % [3]. Les pigments de TiO<sub>2</sub> sont produits à partir de concentrés de minéraux de titane par un procédé au chlorure ou au sulfate. Le dioxyde de titane est plutôt connu pour sa forte activité photocatalytique.

La première expérience d'application de la photocatalyse a été réalisée par Fujishima et Honda en 1972 [4] sur la décomposition de la molécule d'eau pour générer de l'oxygène. Ensuite il a été recommandé pour la dépollution de l'eau et de l'air grâce à sa surface spécifique relativement élevée, qui peut aller de 33.3 m<sup>2</sup>/g and 174.5 m<sup>2</sup>/g [5]. Il est depuis récemment au cœur (un pan important) de la recherche scientifique dans plusieurs domaines en raison de ses propriétés physiques, chimiques et électro-optiques uniques, mais également pour son faible coût et sa disponibilité. Les premières productions du dioxyde de titane ont été réalisées en 1918 en Norvège, États-Unis et Allemagne [6].

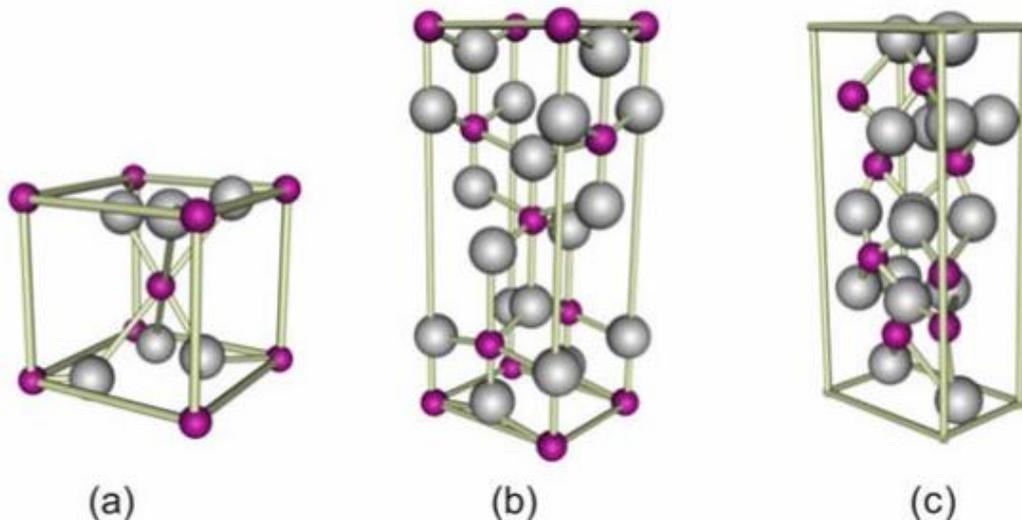
##### I.1.1.2 Cristallographie de TiO<sub>2</sub>

Le TiO<sub>2</sub> est un matériau polymorphe existant dans trois structures cristallines : anatase (tétraгонаle), rutile (tétraгонаle) et brookite (orthorhombique) comme le montre le tableau I.1. L'oxygène est représenté par des sphères grises tandis que les sphères de titane sont violettes. Seulement l'anatase et le rutile ont de bonnes propriétés pigmentaires, ils présentent un intérêt technologique et ils ont fait l'objet de plusieurs recherches contrairement à la brookite, qui s'avère difficile à synthétiser et peu abondante. Le rutile est la forme la plus stable, tandis que l'anatase et la brookite sont métastables et se transforment facilement et d'une manière irréversible en rutile lorsque la température de traitement le favorise (915 °C pour l'anatase et 750 °C pour la brookite) [3].

**Tableau I. 1.** Propriétés physique, cristallographique et optique du dioxyde de titane sous ses diverses formes cristallographiques [3,6,7]

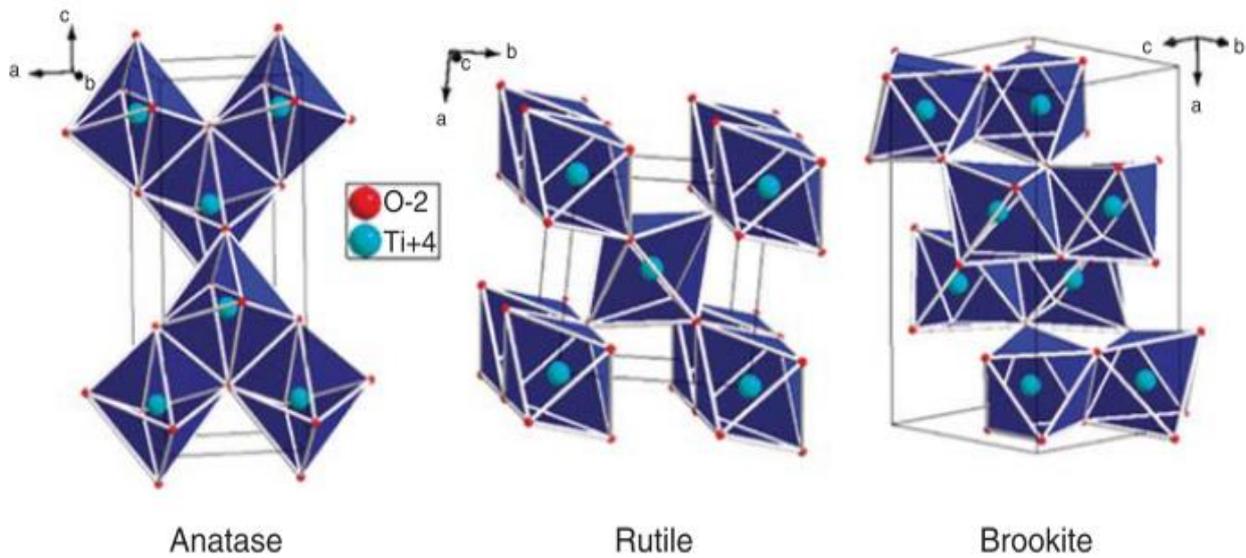
Propriétés	Anatase	Rutile	Brookite
Structure cristalline	Tétraгонаle	Tétraгонаle	Orthorhombique
Nombre d'atomes par cellule unitaire (Z)	4	2	8
Paramètres de réseau (nm)	a = b = 0.3785 c = 0.9514	a = b = 0.4594 c = 0.2959	a = 0.9184 b = 0.5447 c = 0.5245
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3,8 – 3,9	4,2 – 4,3	3,9 - 4,1
Energie interdite indirecte expérimentale (eV)	~ 3.2	~ 3.0	~ 3.13
Indice de réfraction	2.49 - 2.54	2.79 - 2.903	2.58-2.70
Solubilité dans H <sub>2</sub> O	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Dureté (Mohs)	5.5 - 6	6,5 - 7	5.5 – 6
Volume molaire (cm <sup>3</sup> /mol)	20.156	18.693	19.377

Il existe quelques différences dans la structure cristalline des trois types de TiO<sub>2</sub>. Celle-ci peut être décrite par l'unité octaédrique (TiO<sub>6</sub>). Cette construction consiste en un atome de titane entouré par six atomes d'oxygène. Les paramètres du réseau de chaque type sont résumés dans le tableau I.1.



**Figure I. 1.** Cellules unitaires de (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite. Les sphères grises et violettes représentent respectivement l'oxygène et le titane [6]

La phase rutile, comme mentionné précédemment, est caractérisée par des mailles quadratiques, dont la face (110) est la plus stable, les chaînes linéaires sont formées à partir de deux coins opposés d'un octaèdre partagés par des connexions d'angle. La phase anatase, quant à elle, est tétragonale et métastable, elle constitue des chaînes en zigzag des octaèdres liées entre elles par les arêtes. Pour former la structure orthorhombique complexe de la brookite, les octaèdres sont reliés entre eux par des arêtes, sur le plan (010), et des sommets, sur le plan (100), selon un arrangement tridimensionnel. On peut donc conclure que la différence entre les trois types de  $\text{TiO}_2$  c'est le modèle d'arrangement des octaèdres et le type de lien entre eux (arêtes et/ou sommets). La figure I.2 montre la structure cristalline des trois mailles du dioxyde de titane.



**Figure I. 2.** Représentation des mailles du  $\text{TiO}_2$  phase anatase, phase rutile et phase brookite [7]

### I.1.1.3 Propriétés électroniques et optiques du $\text{TiO}_2$

En termes de propriétés optiques, le rutile a un indice de réfraction plus important par rapport à l'anatase et le brookite (tableau I.1), raison pour laquelle le rutile est plus compact et couvrant. En termes de propriétés électroniques, l'anatase possède l'énergie de bande interdite la plus élevée (3.2 eV).

### I.1.2 Les nanomatériaux

Les méthodes d'élaboration des nanomatériaux sont dites « nano-fabrication » à l'échelle nanométrique, ayant des dimensions comprises entre 1 et 1000 nm. Ces nanostructures constituent un lien solide entre les systèmes moléculaires et les systèmes en vrac, et une combinaison de leurs

## CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

caractéristiques avantageuses qui facilitent la conception et l'intégration de ces matériaux dans des dispositifs fonctionnels [8]. Plusieurs intérêts ont comblé la nanoscience et la nanotechnologie, en raison de ces propriétés singulières totalement différentes des structures macroscopiques d'une part, et en raison du développement et de la disponibilité des méthodes de synthèse des nanomatériaux et des techniques puissantes de caractérisation [9].

La préparation des nanomatériaux nécessite des méthodes spécifiques et différentes de celles employées pour la synthèse des matériaux conventionnels. Ces méthodes agissent sur leurs propriétés chimiques et physiques pour changer leurs dimensions et les utiliser dans plusieurs domaines des sciences et technologies. Les nanomatériaux possèdent des propriétés électriques, optiques et magnétiques très performantes. Ils sont largement utilisés dans des applications électroniques, la conservation des produits alimentaires grâce à leur activité antibactérienne, dans le domaine pharmaceutique et cosmétique pour l'admission des médicaments et la production des crèmes, et dans le domaine environnemental, en exploitant leur activité photocatalytique et leur capacité d'adsorption des polluants [10].

Il est possible de regrouper toutes les techniques et voies de préparation des nanomatériaux en deux grandes catégories (Figure I.3) : l'approche physique, dite méthode « top-down », et l'approche chimique, dite méthode « bottom-up ».

- ✓ **L'approche « top-down »** : L'expression « top-down » signifie la décomposition des matériaux en vrac en matériaux de dimension nanométrique, en utilisant des techniques avancées de lithographie. Dans cette méthode, il est important de bien contrôler les paramètres expérimentaux de fabrication pour obtenir la taille et la morphologie souhaitée [11]. Cette approche est très utilisée dans le cas des technologies conventionnelles, mais le nombre de matériaux structuraux est limité, et des dommages cristallographiques peuvent être plus importants.
- ✓ **L'approche « bottom-up »** : Le principe de la méthode dite « bottom-up » est de synthétiser, chimiquement, des nanoparticules, nano-tiges ou nanotubes par technique d'auto-assemblage des molécules. Cette méthode chimique assure le contrôle de la distribution de taille, l'obtention des structures ordonnées et une meilleure homogénéité, cristallinité et propriétés physiques [12]. Contrairement à l'approche top-down, celle-ci est préférable dans le domaine de la nanotechnologie pour sa facilité, sa rapidité et son faible coût. Les propriétés des matériaux obtenus sont variables et dépendent de la voie de fabrication choisie [13].

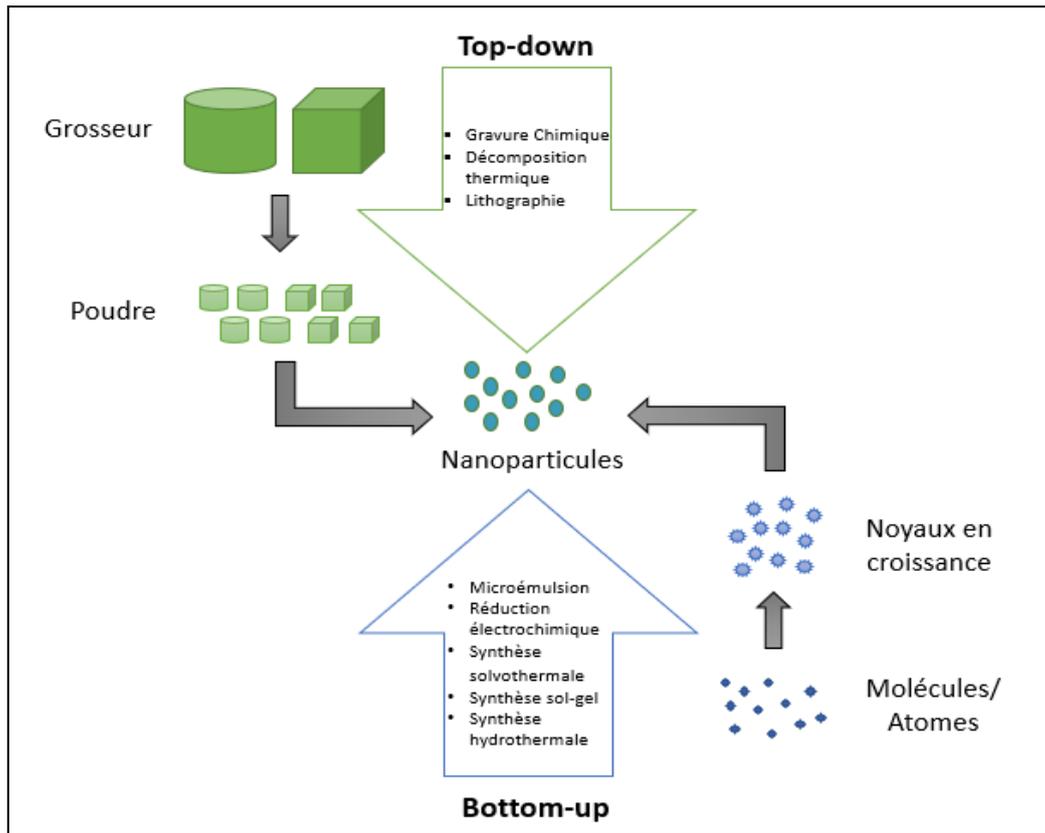


Figure I. 3. Les approches Top-down et Bottom-up

### I.1.2.1 Classification des matériaux nanostructurés

Aujourd'hui, les nanostructures issues de la nanoscience reconnaissent une variété de structures, cette dernière fait référence à la composition chimique, à la disposition des atomes et à la taille des solides. La classification des nanomatériaux la plus généralisée est celle basée sur leurs dimensions, zéro, uni, bi ou tridimensionnelle [14]. Parmi les matériaux en deux dimensions (2D) on peut rencontrer les nano-feuilles et les nanodisques. Les nano-tiges, les nanofibres, les nanofils et les nanotubes font partie des matériaux unidimensionnels (1D).

#### I.1.2.1.1 Nanomatériaux en dimension zéro

Les nanomatériaux de dimension zéro (0D) sont connus sous le nom des nanoparticules (NP) en raison de leur petite taille, toutes les dimensions de cette catégorie de matériaux sont inférieures à 100 nm, ils ont généralement une forme de sphère. Divers méthodes chimiques et physiques sont adaptées à la préparation des matériaux (0D), et ils sont très largement utilisés dans le domaine de la médecine et de l'énergie [10].

### ***1.1.2.1.2 Nanomatériaux unidimensionnels***

Depuis la découverte des nanotubes de carbone en 1991 par Endo *et al.*, [15], un grand intérêt a été apporté aux nanomatériaux unidimensionnels (1D), pas uniquement pour le carbone et les nanotubes, mais aussi d'autres matériaux inorganiques en nanofibres, nano-tiges et nano-fils. Les nanomatériaux unidimensionnels disposent deux dimensions à l'échelle nanométrique, et une dimension en micromètre. La méthode hydrothermale est la plus recommandée pour la préparation de ces types de matériaux, notamment le dioxyde de titane nanostructuré et les titanates. Le nombre des domaines d'application des unidimensionnels est très important, on peut citer : Domaine cosmétique et pharmaceutique, domaine électronique, l'environnement et traitement des eaux ... etc.

### ***1.1.2.1.3 Nanomatériaux bidimensionnels***

Les nanomatériaux bidimensionnels (2D) ont une forme de disque, ils ont au moins deux dimensions à l'échelle nanométrique. Parmi ces matériaux on peut noter les structures ramifiées, les nano-prismes, les nano-plaques, les nano-feuilles, les nano-murs et les nanodisques. Les propriétés morphologiques, la taille des particules et la composition métallique des matériaux (2D) peuvent être contrôlées en fonction des précurseurs, des matériaux de substrat et des conditions de dépôt [14].

### ***1.1.2.1.4 Nanomatériaux tridimensionnels***

Les nanomatériaux tridimensionnels (3D) ont des dimensions qui dépassent la région nanométrique (>100 nm), la raison pour laquelle ils sont considérés comme des matériaux en vrac, mais qui détiennent les caractéristiques des nanomatériaux [10].

## **1.1.2.2 Méthodes de synthèse des titanates**

Après les années 70, une grande diversité des matériaux à la base de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  nanostructuré est apparue. Les méthodes de synthèse sont très variées donnant naissance à des matériaux avec des formes et des dimensions différentes.

### ***1.1.2.2.1 Méthode « template »***

Le principe de la méthode « template » est de prendre comme modèle un matériau dont la morphologie et les propriétés sont déjà connues, afin de reproduire d'autres matériaux, généralement des nanofibres, nanotubes et nanofils, avec les mêmes critères par la technique de dépôt de réactif. Ce qui implique l'obtention des morphologies régulières, des tailles uniformes à l'échelle nanométrique [16]. Les avantages les plus remarquables dans cette approche sont la facilité et la rapidité, elle est aussi reconnue pour être la plus respectueuse de l'environnement.

### ***1.1.2.2 Oxydation électrochimique (anodique)***

L'une des techniques couramment utilisées dans la production des revêtements métalliques et les matériaux nanostructurés est l'anodisation électrochimique. A l'aide des paramètres d'anodisation tels que la densité du courant, la tension appliquée et les réactifs chimiques utilisés, il est possible de maintenir le contrôle sur le processus d'auto-organisation, la morphologie, les propriétés et la composition chimique du nanomatériau [17]. Parmi les avantages de la voie électrochimique on trouve la facilité de la séparation du précipité et la formation des particules à tailles sélectives [18]. Cette méthode a montré son efficacité pour la formation des nanotubes de dioxyde de titane. Nurul Tasnim Sahrin *et al.*, [19] ont fabriqué les nanotubes de TiO<sub>2</sub> avec une faible bande interdite et une composition cristalline variable, en utilisant un électrolyte mixte contenant du glycérol et du chlorure de choline. Cette méthode a été choisie par Zhang Y *et al.*, pour synthétiser les nanotubes de TiO<sub>2</sub> dopés avec Si, dont l'objectif était d'améliorer le rendement quantique des matériaux à base de TiO<sub>2</sub> [20].

### ***1.1.2.3 Technique de microémulsion***

La méthode de microémulsion a été découverte en 1959 par le groupe Jack H. Schulman *et al.*, [21]. Récemment, cette technique est très recommandée pour la préparation des nanoparticules par le mélange de trois émulsions, deux sels métalliques et un agent réducteur accompagné d'une collision des gouttelettes d'eau dans la microémulsion. On peut obtenir des caractéristiques avantageuses dans ces nanomatériaux, à savoir, une faible tension interfaciale et une surface interfaciale importante et thermodynamiquement stable [22]. A cet effet, plusieurs chercheurs adoptent cette méthode pour synthétiser des nanofibres de TiO<sub>2</sub>, des nanoparticules de silice ou pour le dopage du dioxyde de titane [23–26]. Dans une étude menée par Hong S *et al.*, [27], les nano-TiO<sub>2</sub> pur et les nano-TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ont été préparés dans une microémulsion afin d'examiner leurs activités photocatalytiques sur la décomposition du p-nitrophénol.

### ***1.1.2.4 Méthode sol-gel***

La méthode sol-gel, contraction des termes « solution-gélification », est une méthode de synthèse des gels d'une manière progressive sous des conditions douces (T°, P, pH) et en continu. Cette voie chimique produit une large gamme de matériaux composites inorganiques et organiques / inorganiques à partir de précurseurs de monomères d'alcoxydes métalliques, largement utilisée dans le domaine des verres et des céramiques. Le procédé sol-gel a été découvert en 1800, et son application a été élargie à partir de 1970 lors de la conversion des gels inorganiques monolithiques en verre à basse température et sans passer par l'étape de fusion [28]. Cette voie de synthèse est très économique en

termes d'énergie car elle peut être réalisée à des températures basses ou ambiantes, d'où la qualification « chimie douce ».

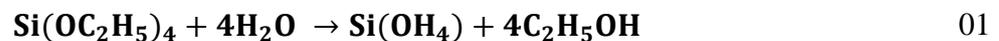
Entre les précurseurs et le produit final, plusieurs étapes intermédiaires conduisent à la formation des sols et des gels, qu'on peut définir comme suit :

- Un sol est une suspension colloïdale de particules solides (1-1000 nm) dans un liquide (solvant) [29]. Si le liquide est de l'eau, la dispersion est connue sous le nom d'aqua-sol ou d'hydrolat. Si le liquide est un solvant organique, la dispersion est appelée un organosol [30].
- Un gel est un réseau solide poreux en trois dimensions, de viscosité infinie. Le terme gel est appliqué à des systèmes constitués d'un squelette solide continu constitué de particules colloïdales ou de polymères [30].

La voie sol-gel est une succession de réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs métalliques ou métalloïdes, généralement les alcoxydes métalliques  $M(OR)_n$  ou  $M$  est un métal (Si, Ti, Zr, V...), et  $R$  est un groupe organique alkyle ( $C_nH_{n-1}$ ) ou un sel métallique, aboutissant à un réseau d'oxyde. Ce procédé a été largement utilisé dans la synthèse du  $TiO_2$  nanostructuré et des titanates dopés avec la silice, à partir d'un précurseur du  $TiO_2$  comme : titanate de tétrabutyle ( $Ti(OC_4H_9)_4$ , TBOT), isopropoxyde de titane ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ , TTIP) ou tétrachlorure de titane ( $TiCl_4$ ) et un précurseur de  $SiO_2$ . Les nano-composites  $TiO_2$ - $SiO_2$  sol-gel sont caractérisés par une grande surface spécifique [31], une porosité ouverte et une rugosité de surface plus importantes [32], raisons pour lesquelles ces nano-composites ont une meilleure activité photocatalytique et une grande capacité d'adsorption.

Les réactions et les étapes impliquées dans le processus sol-gel sont présentées comme suit :

- a. L'hydrolyse est l'étape initiale de polymérisation des sols-gels. Il s'agit de l'interaction entre la molécule d'eau et un précurseur alcoxyde métallique.



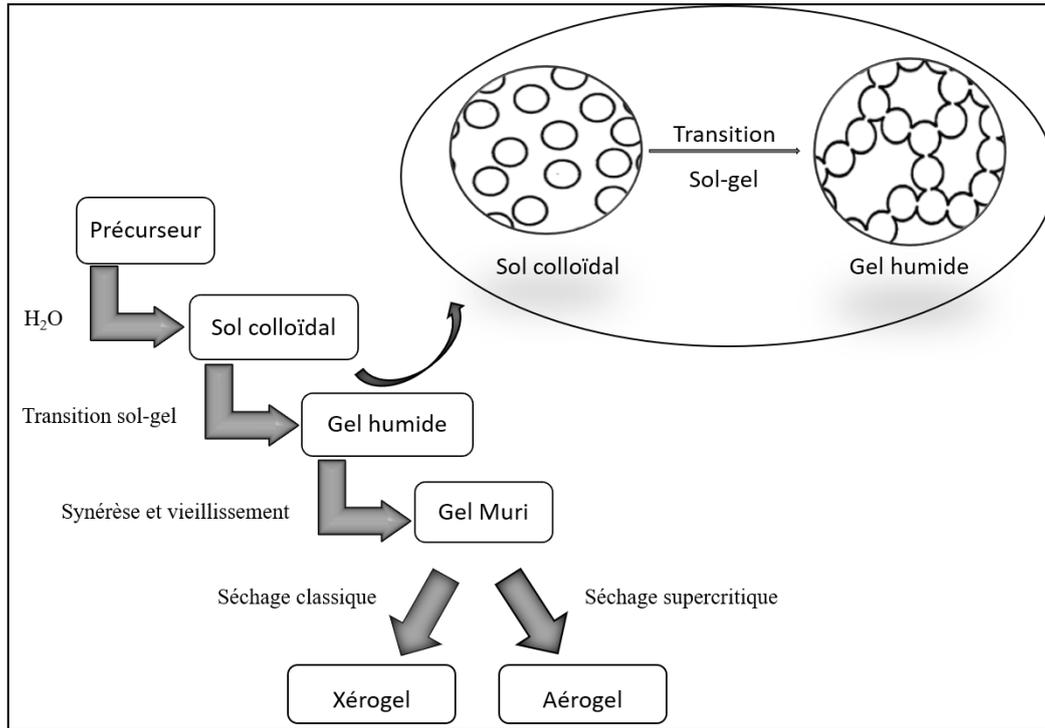
- b. La condensation ou polycondensation

L'hydroxysilicate obtenu de la précédente étape subit une réaction de condensation pour aboutir à une polymérisation de la silice.



- c. Le point de gélification correspond à la formation d'un réseau, qui cerne le liquide restant de viscosité élevée [33].

- d. Le vieillissement : un processus de changement qui se déroule après gélification, il s'agit d'une étape de grossissement et transformation de phase (Figure I.4).



**Figure I. 4.** Les principales étapes du Procédés sol-gel

Le séchage est l'une des étapes cruciales pour produire un matériau sec et de faible conductivité thermique. Il consiste à évacuer le solvant (alcool ou eau) en dehors du réseau polymérique, sans apporter des modifications de la porosité nanostructuré du gel, pendant que ce dernier se solidifie.

Il est possible d'obtenir deux types de matériaux selon le mode de séchage utilisé :

- Xérogel : obtenu par séchage classique à température ambiante et à pression atmosphérique. Il se forme après évaporation du solvant [34]. Cette méthode de séchage peut entraîner une réduction de volume allant jusqu'à 5 à 10 %. La porosité des xérogels peut atteindre 50 % du volume du gel et leur surface spécifique est importante.
- Aérogel : obtenu par séchage supercritique, dans des conditions de température et de pression situées au-delà du point critique du solvant. C'est l'extraction du solvant qui donne naissance à un aérogel [34]. Cette méthode de séchage mène à un solide de très faible densité, sa porosité peut atteindre 99 %.

- e. Densification : Traitement thermique conduisant à l'effondrement de la structure ouverte.

### I.1.3 Voie hydrothermale

#### I.1.3.1 Historique de la voie hydrothermale

Le géologue Sir Roderick Murchison (1792-1871) a été le premier à utiliser le terme « hydrothermal ». Ce dernier a été attribué à l'action de l'eau à température et pression élevée, provoquant des changements dans la croûte terrestre par la formation des roches et minéraux [35]. La compréhension de ce phénomène a encouragé d'autres chercheurs à adopter cette méthode. L'application commerciale de cette technologie a commencé entre 1871 et 1908 par Karl Josef Bayer, qui a élaboré de l'hydroxyde d'aluminium pur convertible en  $Al_2O_3$  par lixiviation de la bauxite [36]. Au fil des années, plusieurs métaux ont été extraits grâce à cette méthode. Les composés inorganiques tels que les monocristaux de quartz et de zéolite préparés par Nacken et Barrer, respectivement, ont été aussi commercialisés à partir de 1930. La synthèse hydrothermale a refait surface en 1998-1999 par les rapports de Kasuga qui ont présenté la première synthèse des nanotubes de titanate en milieu alcalin en utilisant le dioxyde de titane amorphe [37,38]. Toutes les synthèses qui ont été faites jusqu'à aujourd'hui se sont basées sur les découvertes de Kasuga, pour apporter des améliorations des caractéristiques et de structure, et optimiser les paramètres expérimentaux, notamment le temps de réaction.

#### I.1.3.2 Définition de la méthode hydrothermale

La voie hydrothermale est une méthode de synthèse de composés monocristaux et nanostructures par réactions chimiques de substances en milieu aqueux, sous des conditions de température et de pression au-dessus de l'ambiante. Les réactions se déroulent dans un réacteur fermé en acier, revêtu en Téflon, connu sous le nom de « l'autoclave ».

La méthode hydrothermale est connue aussi sous le nom « solvothermale », cette appellation a été attribuée par les chimistes pour désigner les réactions chimiques qui se déroulent en présence d'un solvant, dont l'objectif est de faire baisser et mieux contrôler la température et la pression à l'intérieur du réacteur dans des conditions supercritiques. De plus, cette appellation change aussi en fonction du solvant utilisé, comme, glycothermique, alcothermique et ammonothermique [39].

En plus des nanoparticules homogènes et des monocristaux, cette méthode est l'une des techniques attrayantes pour la préparation des nano-composites et nano-hybrides. Une large gamme des nanomatériaux peuvent être produite, dont nous citons le carbone, le graphène, le dioxyde de titane et les titanates ... etc.

Dans un processus typique, les titanates sont généralement synthétisés à partir d'un précurseur de  $\text{TiO}_2$  (anatase, rutile ou P25) dissous dans une solution basique ( $\text{NaOH}$  ou  $\text{KOH}$ ) très concentrée (entre 8 et 10 M) à une température bien contrôlée (de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  à  $180\text{ }^\circ\text{C}$ ) pendant 12 à 72 h, dans un autoclave bien fermé et généralement muni d'un agitateur et d'un thermomètre. La suspension récupérée est ensuite filtrée et le solide obtenu doit être lavé plusieurs fois avec une solution acide ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) de faible concentration de 0.1 M jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage atteigne 7, puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée. Le solide doit être séché au minimum pendant 7 h à une température moyenne (environ  $50\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$ ) puis calciné à ( $200 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ ). Les titanates se trouvent en diverses structures et formes, nano-tiges, nano-feuilles ou nanotubes ... etc., selon les conditions opératoires choisies.

### I.1.3.3 Mécanisme de formation des nanotubes de titanate

La synthèse des nanotubes de titanate par voie hydrothermale comprend plusieurs étapes, qu'on peut résumer dans les points suivants [16]:

- 1- Lente dissolution du  $\text{TiO}_2$  dans la solution basique de  $\text{NaOH}$ , grâce aux conditions de température et pression de l'autoclave.
- 2- Croissance épitaxiale des nanofeuilles de trititanate de sodium, disposées en couches superposées.
- 3- Exfoliation des nanofeuilles de titanate.
- 4- Courbure et enroulement des nanofeuilles pour former les nanotubes.
- 5- Croissance des nanotubes dans le sens de la longueur.
- 6- Echange ionique entre le sodium et l'hydrogène lors du lavage et séparation des nanotubes.

### I.1.3.4 Influence des paramètres expérimentaux sur la structure des titanates

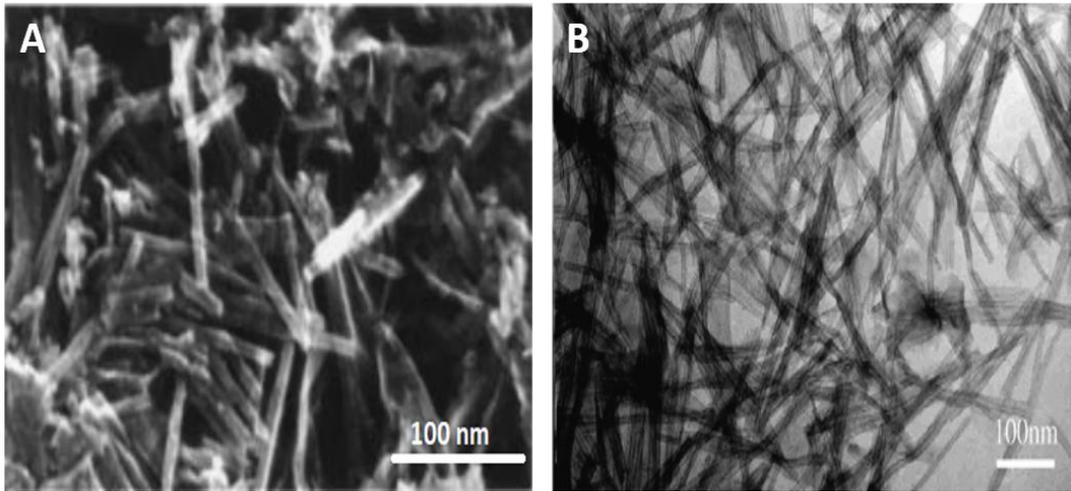
Les caractéristiques des matériaux issus de la synthèse hydrothermale, c'est-à-dire la taille, la distribution de forme, la morphologie et la cristallinité, peuvent être contrôlées et changées en fonction des paramètres expérimentaux, comme le type de la solution de lavage, la nature et la concentration du solvant, le type de précurseur, la durée et la température de réaction et la vitesse ou le mode d'agitation.

#### I.1.3.4.1 Type de solution de lavage

La première synthèse de Kasuga *et al.*, a été réalisée en milieu alcalin à des températures entre  $110\text{ }^\circ\text{C}$  et  $150\text{ }^\circ\text{C}$  à partir d'un  $\text{TiO}_2$  amorphe (micrographies de la figure I.5). Le produit a été lavé par

une solution HCl (0.1 M), et d'après Kasuga, ces conditions de synthèse permettent la conversion de tous les types de TiO<sub>2</sub> (anatase, rutile ou brookite) en titanate nanotubes ou nanofibres [36].

Selon ce même rapport, le lavage avec HCl est une étape cruciale pour assurer la formation des nanotubes, pas uniquement pour neutraliser le pH du produit ou éliminer les traces du sodium, mais l'échange d'ion H<sup>+</sup> de HCl avec Na<sup>+</sup> de la solution alcaline (NaOH) de synthèse, dans la bande Ti-O-Na, est l'étape clé responsable de la formation des feuilles, qui s'enroulent par la suite pour former les nanotubes [37]. Du *et al.*, ont contredit cette hypothèse en faisant une comparaison entre les tri-titanate nanotubes avec et sans HCl, et il a été conclu que l'acide n'a pas amélioré la formation des TNT, mais a introduit plutôt des défauts dans leurs structures [40]. D'autres types d'acides ont été testés comme l'acide nitrique. Li *et al.*, [41] ont obtenu une quantité importante en nanotubes après un lavage minutieux avec l'acide nitrique et l'eau distillée..



**Figure I. 5.** Les nanotubes de titanate obtenu par (A) Kasuga et al., lavés avec HCl [37] (B) Li et al., lavés avec HNO<sub>3</sub> [41]

#### 1.1.3.4.2 Nature et concentration de la solution alcaline

La concentration de la solution alcaline peut affecter la morphologie des titanates. A une concentration de 5 M en NaOH, le traitement chimique peut conduire à la formation des fleurs. Par contre, d'après une étude comparative réalisée par Chen Y.F *et al.*, [42], des concentrations élevées en NaOH de l'ordre de 10 M produisent des nanotubes de longueur supérieure à 600 nm et de diamètre d'environ 8 nm. Dans une étude plus détaillée, la réaction entre TiO<sub>2</sub> et la soude, à des concentrations comprises entre 5 M et 12 M, produit du Ti(IV) dissous, dont la concentration augmente en faisant croître la concentration du NaOH. Le Ti(IV) se transforme au fur et à mesure en nano-feuilles qui grandissent et s'enroulent pour former des nanotubes orthorhombiques. Plus la concentration en NaOH

augmente, plus est rapide le processus de formation des nanotubes [43]. En ce qui concerne l'influence de la nature de la solution basique, ce paramètre n'est pas négligeable, raison pour laquelle il a fait l'objet de plusieurs études. A titre d'exemple, lorsque le KOH est utilisé à la place de NaOH, les nano-feuilles produites par le traitement hydrothermal peuvent se convertir en nanofibres au lieu de s'enrouler pour former des nanotubes. Dmitry V *et al.*, [16] ont expliqué ce phénomène par le fait que l'utilisation de KOH peut entraîner une augmentation de la concentration en Ti(IV) et donc accélérer la croissance cristalline, conduisant par conséquent à la l'augmentation de l'épaisseur des nano-feuilles, ce qui les empêche de se plier.

### ***1.1.3.4.3 Type de précurseur***

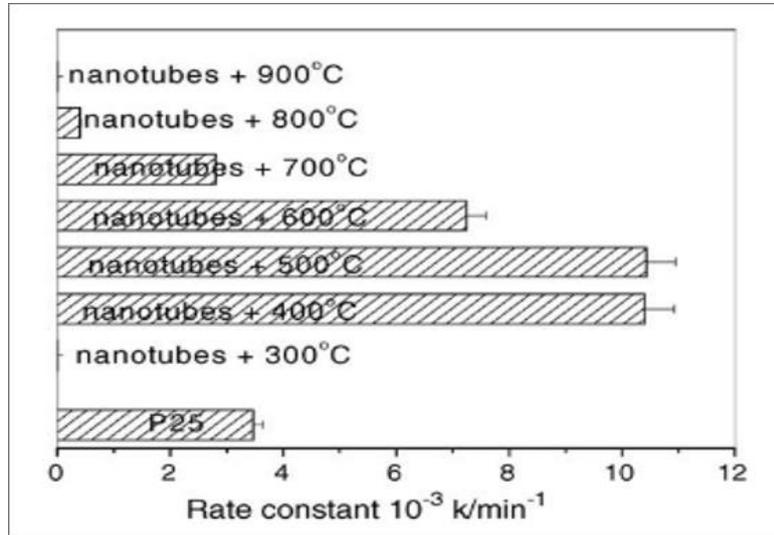
Il s'avère que le choix du précurseur de TiO<sub>2</sub> doit être attentif selon les objectifs attendus. Papa *et al.*, [44] affirment que la stabilité de la phase rutile, son état amorphe et sa granulométrie supérieure par rapport à celles de l'anatase ont pour conséquence que l'obtention des NT soit possible uniquement si le précurseur de TiO<sub>2</sub> utilisé est le rutile. En 2010 et 2011, Morgan D.L *et al.*, [45,46], ont observé que les nanotubes de titanate sont facilement formés à partir de l'anatase sous différentes conditions hydrothermales. Ce résultat a été expliqué, d'une part, par la stabilité de sa structure cristalline composée des octaèdres partageant les bords dans le cas du rutile, par rapport à celle de l'anatase [46], et d'autre part, par le processus de dissolution rapide de l'anatase. Ce dernier engendre une transformation rapide et efficace des cristallites de départ en nano-titanate de forme tubulaire grâce à libération des Ti<sup>+4</sup> dans la solution [45]. Le P25 TiO<sub>2</sub> étant un mélange de nano-anatase et de nano-rutile, était aussi utilisé comme précurseurs lors de la synthèse hydrothermale des TNT. Ce type de précurseur peut présenter une variation de diamètres, ainsi qu'une qualité et cristallinité médiocre pour les nanotubes [46].

### ***1.1.3.4.4 Température de réaction et de calcination***

De manière générale, la température de la réaction hydrothermale est limitée entre 110 et 180 °C. Ce paramètre est très important : son influence sur les propriétés des nanotubes de titanate a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs. Selon Lee C.K *et al.*, [47], la surface spécifique des nanotubes est fortement dépendante de la température (Figure I.6). L'espacement entre les couches des titanates diminue et les nanotubes peuvent devenir épais si la température de la réaction dépasse 160 °C, ce qui implique une diminution de la surface spécifique des titanates.

La température de calcination peut aussi influencer sensiblement la cristallinité, la taille des cristallites, la morphologie, la surface spécifique, les structures des pores, et l'activité photocatalytique et d'adsorption des nanotubes de titanate. Vis-à-vis de l'amélioration de l'activité photocatalytique, la

température de calcination doit-être supérieur à 400 °C. Il est important de noter qu’une augmentation au-delà de 700 °C peut engendrer le phénomène de frittage et une diminution de la surface spécifique, entraînant une diminution de l’activité photocatalytique [48].



**Figure I. 6.** Influence de la température de calcination sur le rendement de production des nanotubes de titanate à partir du TiO<sub>2</sub>-P25 [48]

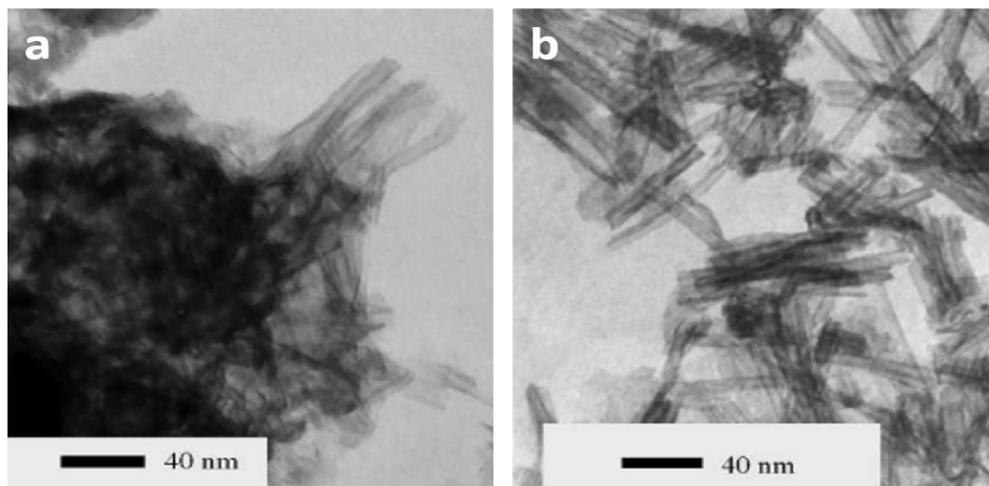
#### I.1.3.4.5 Temps de réaction et d’agitation

Les synthèses hydrothermales classiques des nanotubes de titanate sont longues et coûteuses en termes d’énergie. La durée de la réaction peut s’étaler jusqu’à 72 h à cause de la croissance cristalline. La première tentative d’optimisation du temps de réaction à 6 h a été réalisée avec succès en 2015 par Xuezhao Li *et al.*, [49]. Cette découverte a économisé environ 90 % du temps de procédés tout en conservant la forme nano-tubulaire des titanates. Ensuite, d’après les résultats obtenus par Sallem F *et al.*, [50], l’agitation vigoureuse pendant une longue période durant la synthèse peut conduire à la formation des nanorubans au lieu de nanotubes, et que seulement 2 heures d’agitation à haute température, environ 180 °C, sont suffisantes pour obtenir la structure nano-tubulaire, sans avoir besoin de passer par des pré-traitements. Ce résultat a été expliqué par le fait que l’agitation sert à renouveler les groupements hydroxyles autour des particules du TiO<sub>2</sub>, ce qui favorise la dissolution des précurseurs. Elle participe également au processus d’assemblage pour la formation des TNTs.

#### I.1.3.5 Caractérisation des nanotubes de titanate issus de la méthode hydrothermale

Pour mieux examiner la taille et la morphologie des nanotubes de titanate, il est indispensable d’utiliser une microscopie électronique à transmission (MET) ou une microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR) [51].

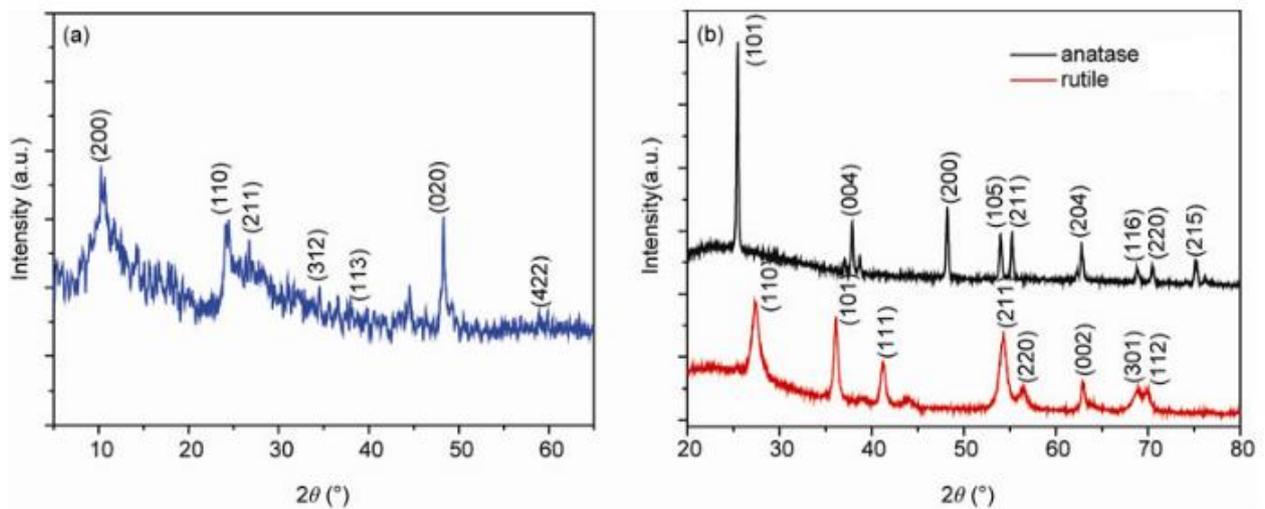
Les travaux antérieurs montrent que le diamètre intérieur peut varier entre 5 et 6 nm et le diamètre externe varie généralement de 8 à 10 nm. La longueur des nanotubes peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Après avoir mis en contact le dioxyde de titane et la soude, des nano-feuilles peuvent être observés, et au fur et à mesure de la réaction, la formation des nanotubes commence. Ce qui nous conduit à conclure que la quantité des nanotubes formée varie en fonction du temps de réaction, comme le montrent les images MET présentées ci-dessus par L.Q. Weng *et al.*, [51]. Quand le MET est couplé à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX), il devient possible de déterminer la composition chimique des nanotubes de titanate. Le sodium et sa teneur sont aussi détectés.



**Figure I. 7.** Images MET des produits traités hydrothermiquement à 110 °C pendant (a) 6 h et (b) 14 h [51]

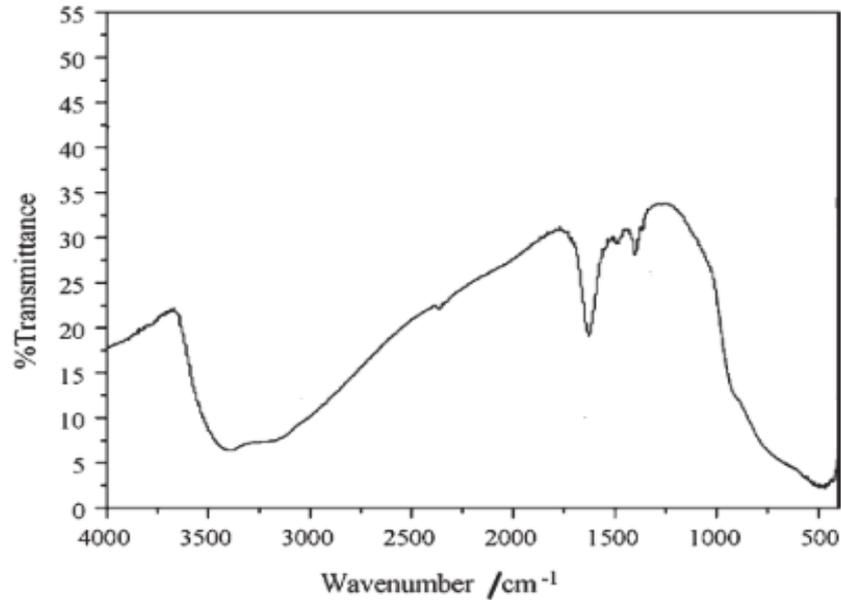
En termes de cristallographie des titanates, généralement les phases cristallines de l'anatase, le rutile et le brookite disparaissent, et une nouvelle phase amorphe apparaît. Mais ceci n'est pas toujours le cas, il est possible d'obtenir une coexistence de l'anatase et des titanates, si la durée de la réaction est inférieure ou égale à 6 h [52]. Les nanotubes de titanate souvent obtenus par voie hydrothermale sont souvent des trititanates dont la formule est  $N_{ax}H_{2-x}Ti_3O_7$ , dont le  $x$  dépend de la teneur en sodium [53]. Les nanotubes de titanate sont caractérisés par un pic intense qui se situe aux alentours de  $2\theta = 10^\circ$ , celui-ci est dû à la structure en couche des parois des TNT, et correspond aussi à l'espacement inter-couche. A des températures de réaction plus élevée que 160 °C, un décalage de ce pic à des angles plus élevés peut se produire à cause de la diminution de l'espacement inter-couche [54]. Les autres pics sont plus larges mais avec des intensités plus faibles (Figure I.8), se situent à  $2\theta = 24^\circ, 28^\circ$  et  $48^\circ$ , et ils sont spécifiques aux TNT contenant du sodium [55].

La surface spécifique des titanates est importante par rapport aux précurseurs. Les titanates fournissent des sites actifs abondants et favorisent l'adsorption des molécules contaminantes sur les surfaces. Ils possèdent un volume de pore élevé et une structure mésoporeuse, qui permet la diffusion rapide des contaminants. Lorsque le pH de la solution est supérieur au point de charge zéro, les charges de surface des nanotubes de titanate deviennent négatives. Ces conditions rendent l'adsorption des cations de Pb(II) et Cd(II) favorable [56]. Des études réalisées par Tao Peng *et al.*, [57] ont montré que l'augmentation de la surface spécifique est largement corrélée à la baisse de la température de réaction et à la diminution de la concentration de NaOH. Une surface de 186.8 m<sup>2</sup>/g, obtenue après 24 h de traitement hydrothermal à une température de 130 °C, peut être largement suffisante pour obtenir une grande capacité d'adsorption [58].



**Figure I. 8.** Modèle XRD (a) des TNT préparés et (b) du TiO<sub>2</sub> commercial (anatase et rutile) [59].

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) des nanotubes de titanate (Figure I.9) montrent généralement trois bandes larges. La première entre 300 et 900 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration Ti-O-Ti du réseau cristallin des octaèdres interconnectés (TiO<sub>6</sub>). La deuxième aux alentours de 700 à 1200 cm<sup>-1</sup> attribuée à la liaison Ti-O, due à l'unité structurale spécifique et à la disposition moléculaire au sein des groupes de matériaux amorphes [60]. La troisième est observée entre 3200 et 3400 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration d'étirement des groupes hydroxyle (O-H) de l'eau résiduelle dans les précurseurs. On observe aussi un pic à 1630 cm<sup>-1</sup>, associé à la vibration de flexion des groupes hydroxyle (H-O-H) [58].



**Figure I. 9.** Spectre FTIR des nanotubes de titanate protonés [16].

Les analyses de spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS) permettent d'éclaircir l'état de coordination du titane dans les échantillons de nanotubes de titanate et leur composition de surface. Des études ont montré l'apparition d'un pic autour de 532, 531 et 530 eV, qui l'ont attribué à l'oxygène dans les liaisons Si-O-Si, Si-O-Ti et Ti-O-Ti, respectivement [61].

### I.1.3.6 Avantages et inconvénients de la synthèse hydrothermale

La méthode hydrothermale présente de nombreux avantages, tels que :

- Améliorer la solubilité des substances insolubles dans les conditions de température et pression ordinaires.
- Faciliter le contrôle de la taille, la distribution de forme, la cristallinité et la morphologie grâce à l'ajustement facile des paramètres expérimentaux.
- Favoriser la diminution de l'agglomération entre les particules et l'homogénéisation de la phase.
- Permettre des installations industrielles relativement non polluantes [62].
- Grande réactivité et faible besoin énergétique [62].

En revanche, elle présente aussi quelques inconvénients, à savoir :

- Coût élevé de l'autoclave et manque de sécurité lors de la manipulation.
- Manque de visibilité des autoclaves.

### I.1.4 Gels de silice

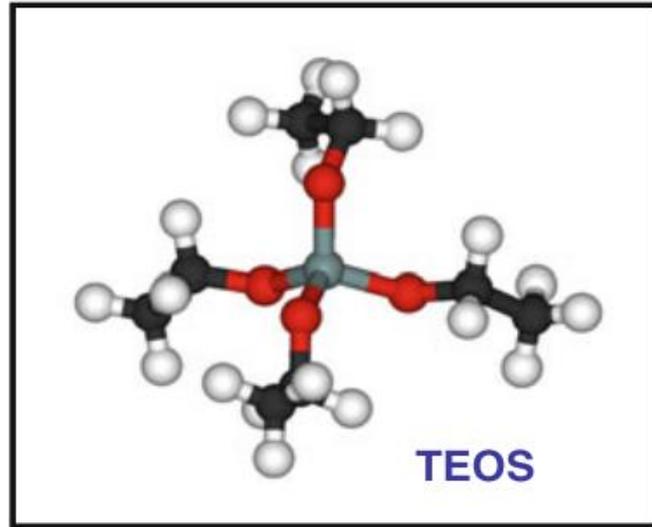
Le dioxyde de silicium est le principal composant de la croûte terrestre. Il est connu aussi sous le nom de « la silice » et comprend les produits dont la formule générale est  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [63]. Il a tendance à former des minéraux silicatés dans nos roches et notre sol, lorsqu'il est combiné avec les oxydes de magnésium, d'aluminium, de calcium et de fer [30]. Le dioxyde de silicium, la silice, peut être naturel ou synthétique, il se trouve aussi sous sa forme cristalline, amorphe, soluble ou chimiquement combinées. On le trouve naturellement dans les minéraux comme le quartz et le silex, et dans les plantes comme le bambou, le riz et l'orge [63].

#### I.1.4.1 Sols et gels de silice

Dans les applications physiques et chimiques, la silice amorphe est de loin la plus intéressante en termes de porosité par rapport à la silice cristalline. Elle se présente sous diverses formes dont les fibres, les feuilles, les poudres, les sols et les gels. Chacune de ces formes peut être fabriquée selon le domaine d'application. La méthode la plus adéquate pour la fabrication des sols et des gels de silice est bien la méthode sol-gel, comme mentionné précédemment. Cette méthode implique l'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques et de sels inorganiques à basse température pour aboutir à des gels de silice purs et homogènes [30].

Vers les années 1970, l'utilisation du silicate de sodium comme précurseur était la clef de la synthèse de gel de silice. A partir de 1968, la synthèse contrôlée de poudre de silice sphérique à partir des alcoxysilanes qui ont la formule de  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , en utilisant l'ammoniaque comme catalyseur, a été découverte [63]. Actuellement, le tetraethoxysilane (TEOS) de formule chimique  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  est le précurseur le plus largement utilisé (Figure I.10) et qui conduit à l'obtention d'un gel de silice, grâce à sa grande flexibilité d'utilisation, sa stabilité et son faible coût.

Les alcoxydes de silicium (alcoxysilanes) sont caractérisés par une forte liaison Si-O covalente, sont hydrophobes et non miscibles à l'eau. Le plus populaire de la famille des alcoxysilanes est le TEOS, mais il existe aussi le tetramethoxysilane (TMOS) de formule chimique  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , qui est moins sûr à manipuler et s'hydrolyse plus rapidement que TEOS [64]. Le methyltriethoxysilane (MTES) possède une formule de  $\text{SiO}_3(\text{CH}_3)_4$  et peut être utilisé en tant que précurseur et comme réactif hydrophobe pour la préparation de xérogel [65].



**Figure I. 10.** Modèles bâton et boule de tetraethylorthosilane (TEOS) [64].

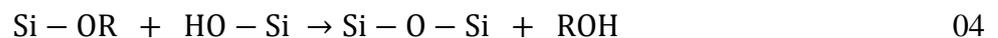
De plus, l'hydrolyse précède l'étape de la condensation (Figure I.11), après l'écoulement d'un certain temps on enregistre le déroulement des deux étapes en parallèle, ce qui explique que la condensation commence avant la fin de l'hydrolyse. Dans le cas général, l'hydrolyse a lieu en mettant en contact l'eau avec le précurseur, et les réactions se dérouleront comme suit :

➤ **Hydrolyse**



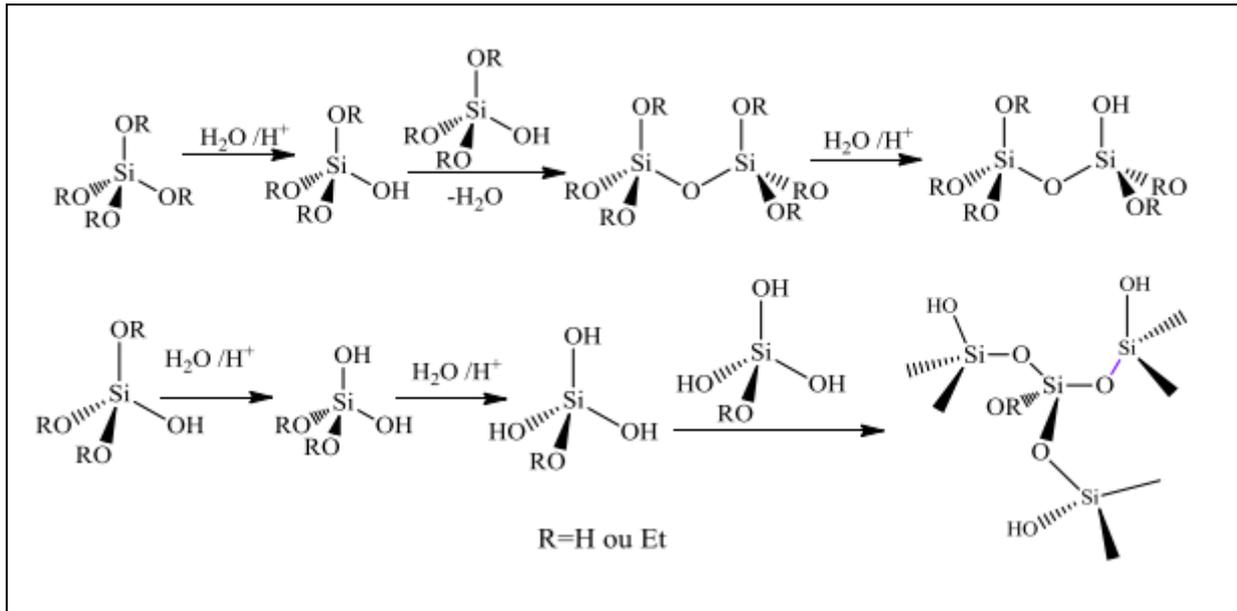
Au fur et à mesure de la condensation ou de la polycondensation, on observe la formation des ponts siloxanes (Si-O-Si), conduisant à la construction du réseau tridimensionnel du gel.

➤ **Condensation d'alcool**



➤ **Condensation d'eau**

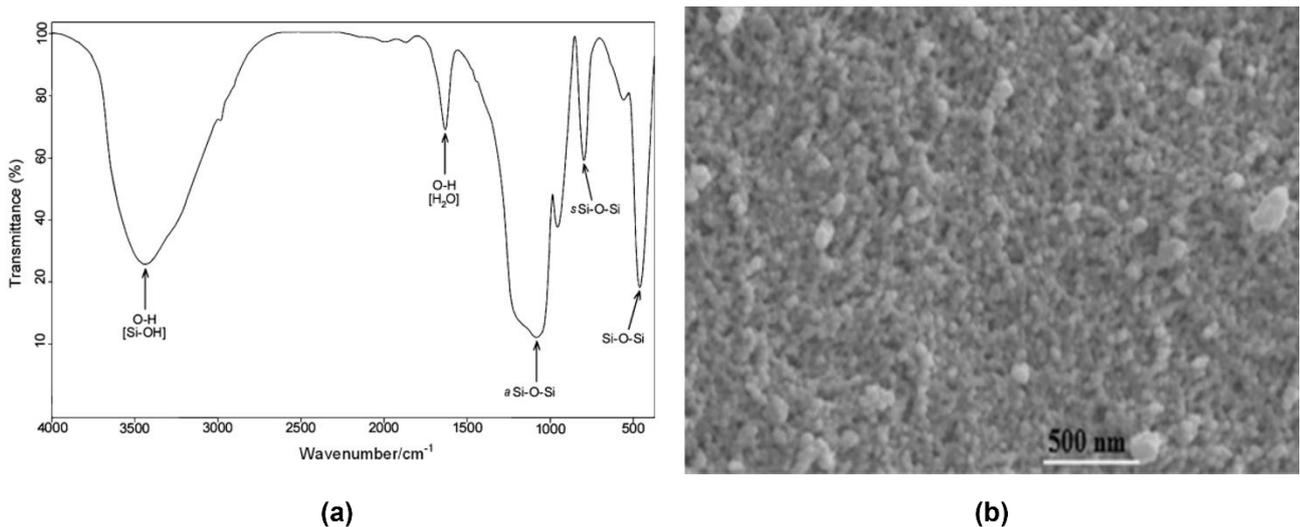




**Figure I. 11.** Schéma des réactions d'hydrolyse-polycondensation du TEOS [66].

#### I.1.4.2 Caractérisation et propriétés comparatives des silices

La région la plus étudiée (Figure I.12-a) par spectroscopie infrarouge [33] est celle entre 700 à 1800  $\text{cm}^{-1}$ , qui montre les étapes de l'hydrolyse et de la condensation des silicates (TEOS). On peut observer l'apparition simultanée d'une vibration d' $\text{H}_2\text{O}$  à 1650  $\text{cm}^{-1}$  et du squelette moléculaire de l'éthanol à 880  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le cas de la silice amorphe, la bande enregistrée à 3750  $\text{cm}^{-1}$  est affectée à la vibration d'étirement des groupes hydroxyles libres qui se produisent à la surface [30]. L'aspect morphologique du TEOS aérogel est observé par microscopie à balayage électronique (Figure I.12-b).



**Figure I. 12.** Spectre FTIR (a) et image MEB (b) du TEOS aérogel [67,68].

Les bandes les plus intenses dans le spectre du TEOS se situent à 1165, 1098, 1074, 960, 814 et 778  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes à 1165 et 960  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à un basculement  $-\text{CH}_3$ , ceux observés à 1098 et 1074  $\text{cm}^{-1}$  sont associés respectivement aux bandes d'étirement asymétrique et symétrique de Si-O-C. L'étirement Si-O- $\text{CH}_3$  a été observé à 814 et à 778  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que les liaisons Si-O-Si, typiques de la polymérisation inorganique ont été enregistré entre 1086 et 1128  $\text{cm}^{-1}$  [69].

### I.1.4.3 Applications de la silice

Les poudres et les gels de silice détiennent plusieurs caractéristiques avantageuses qui ont élargi leurs domaines d'application, dont nous citons la porosité uniforme, une surface active importante, une dureté qui leur donne une grande résistance à l'usage et la traction et enfin, une petite taille des particules qui aide à réduire les forces de Van Der Waals et l'adhérence électrostatique ... etc [63]. Plusieurs méthodes permettent la préparation des poudres et gels de silice autre que la voie sol-gel. Cette variété de méthodes et des paramètres opératoires, par conséquent, conduisent à l'obtention des produits adaptés aux domaines d'application voulu.

Parmi les domaines d'applications, on peut trouver la silice en tant que :

- ✓ Système d'administration de médicaments

Les nanoparticules de silice mésoporeuses sont considérées comme de nouveaux systèmes d'administration de médicaments multifonctionnels. A l'aide de sa surface poreuse interne, la silice mésoporeuse améliore la libération des médicaments, de divers types de molécules, par la rupture des interactions intermoléculaires présentes dans les cristaux de médicament, notamment les médicaments qui sont peu solubles. L'incorporation du médicament dans la matrice de la silice mésoporeuse peut se faire par plusieurs techniques, entre autres ; l'encapsulation, dissolution ou adsorption ... etc. La libération du médicament peut efficacement être contrôlée par l'augmentation de l'interaction médicament-surface [70]. Afin d'effectuer l'administration de grandes molécules de médicaments et de biomolécules il a été recommandé d'utiliser des nanoparticules de silice mésoporeuses (MSN) avec de grands diamètres de pores. Ceci peut être réalisé par diverses approches, principalement par l'ajout d'agents qui peuvent provoquer le gonflement du noyau ou par l'application de tensioactifs avec des chaînes hydrophobes plus longues. Ces méthodes conduisent à l'obtention des nanomatériaux de silice de morphologie hexagonal, cubique, radial, lamellaire ou désordonné des méso-pores [71].

- ✓ Catalyseur :

La silice contient, sur sa surface, un nombre important en groupes hydroxyles qui agissent comme catalyseurs acides [33]. Les nanoparticules de silice, préparées par la technologie de micro-onde, ont

montré une grande efficacité en tant que catalyseur, dans l'élimination du bleu de méthylène par adsorption. La capacité maximale peut atteindre  $547,5 \text{ mg.g}^{-1}$  d'après le seuil atteint par Enrique C. Peres et al [72]. Le gel de silice peut également être utilisé pour éliminer les concentrations élevées de vapeur de toluène par adsorption modulée en pression. Il a montré une capacité d'adsorption élevée sur le toluène et désorption beaucoup plus complète par rapport aux charbons actifs [73].

### ✓ Biocapteur :

La porosité et la transparence, deux caractéristiques des nanoparticules de la silice mésoporeuse (NSM) qui traduisent leur capacité à immobiliser des molécules de détection et à la détection optique, respectivement [74]. Les NSM ont pour but de maintenir l'activité biologique et d'améliorer la sensibilité des biocapteurs ultra-sensibles pertinents pour le diagnostic, la thérapie et l'administration contrôlée de médicaments [75].

#### **I.1.4.4 Généralités sur les composites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$**

Lors de l'étude des matériaux  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  nanostructures, la problématique qui s'impose concerne l'influence de la présence et de la quantité de la silice sur les propriétés du dioxyde de titane nanostructuré ou les titanates, et leur capacité photocatalytique et adsorptive. Dans une étude menée par Hirano *et al.*, sur la décomposition du bleu de méthylène par les nanoparticules composites (Anatase ( $\text{TiO}_2$ ) / silice ( $\text{SiO}_2$ )), il a été démontré que le taux de décomposition a été sensiblement amélioré avec l'augmentation de la teneur en  $\text{SiO}_2$ . Mais l'ajout d'un excès de silice peut entraîner une réduction de l'activité photocatalytique, à cause de la diminution de la teneur en oxyde de titane photoactif dans l'échantillon [76]. La synthèse du composite  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  par procédé sol-gel conduit généralement à l'obtention d'un produit de nature amorphe. Les caractérisations par DRX montrent la présence de larges pics aux alentours de  $10^\circ$  et  $30^\circ$  ( $2\theta$ ). Les interactions à l'échelle moléculaire entre le  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  peuvent être révélées par les spectres FTIR, montrant la présence de la liaison Ti-O-Si. Cette dernière contribue largement à l'amélioration des propriétés de surface du composite, conduisant à l'amélioration de son activité de piégeage et de photo-dégradation [77].

#### **I.1.5 Domaines d'application des titanates et les titanates modifiés**

La croissance de l'intérêt par rapport aux nanotubes de titanate provient de la croissance de leurs domaines d'applications, qui ne se limitent pas à la photocatalyse et l'adsorption, mais qui touchent aussi la préparation des batteries et le stockage d'hydrogène.

### I.1.5.1 Stockage de l'hydrogène

En raison des problèmes rencontrés à partir de la fin du 20<sup>e</sup> siècle, comme la réduction de l'offre mondiale de pétrole brut et de charbon, le réchauffement climatique, la libération de quantités croissantes de gaz à effet de serre CO<sub>2</sub>, et la mauvaise qualité de l'air urbain, une nouvelle technologie d'énergie propre (ou énergie verte) s'impose pour satisfaire le besoin mondial en énergie et sauver l'économie mondiale [78]. Le stockage des énergies renouvelables et notamment une énergie prometteuse telle que l'hydrogène est en cours de développement. Plusieurs recherches se sont focalisées sur la création de nouveaux matériaux dotés d'une grande capacité de sorption de l'hydrogène. D'après une recherche menée par San Hua Lim *et al.*, les TNT ont la capacité de stocker de manière reproductible jusqu'à environ 2 % en poids de H<sub>2</sub> à température ambiante et une pression de 6 MPa [79]. En 2006, des expériences ont été réalisées dans cet axe par D. V. Bavykin *et al.*, sur une large gamme de températures de -196 à 125 °C. Les chercheurs ont pu conclure que l'accumulation de manière réversible de l'hydrogène moléculaire peut atteindre les 3.8 % en poids, toujours à une pression de 6 MPa [80].

### I.1.5.2 Fabrication des batteries

Les nanotubes de titanate sont largement utilisés sous forme d'anodes dans des batteries au lithium pour plusieurs raisons, dont on cite la surface spécifique élevée, la conductivité électrique et ionique ainsi que l'espace disponible entre les feuilles enroulées de titanates stratifiés. M. Yarali *et al.*, ont utilisé les titanates tubulaires synthétisés par voie hydrothermale pour la préparation des batteries de lithium à haute performance. Les nanotubes avec un rapport hauteur/largeur élevé facilitent la mobilité ionique à l'intérieur des tubes et améliorent la capacité et augmentent l'intensité du courant [81]. Les avantages sont nombreux lorsqu'on se sert des électrodes à base de titanates en remplacement de celles à base de carbone, en termes de fiabilité et de durée de vie, le changement volumétrique des titanates lors des cycles de charge et décharge est minimal, donc les possibilités des pannes des appareils sont faibles [82]. La surface anodique du dioxyde de titane est très élevée (100 m<sup>2</sup>/g) par rapport à celle du carbone (3 m<sup>2</sup>/g) [83].

### I.1.5.3 Activité photocatalytique

Le dioxyde de titane est connu pour sa sensibilité envers les sources lumineuses grâce à sa large bande interdite qui atteint ~3.2 eV, mais il peut montrer une faible activité photocatalytique dans la lumière visible et infrarouge en raison du manque d'absorption optique au-dessus de ~ 390 nm [82]. Les nanotubes de titanate ont des valeurs de bande interdites beaucoup plus importantes que celles du TiO<sub>2</sub> qui peuvent atteindre ~3.8 eV. Les titanates détiennent des propriétés semi-conductrices et une

grande capacité d'échange de cations, et donc une charge élevée de catalyseurs actifs. Dans le but d'atteindre une photo-activité des titanates de bonne qualité, ces derniers sont généralement couplés, par modification ou par dopage, à d'autres réactifs, tels que les ions métalliques, pour former des composites dotés des performances photocatalytique adéquates à une élimination efficace et rapide des polluants. B. Barrocas *et al.*, ont synthétisé des nanotubes de titanate homogènes dopés au cobalt (Co-TNT) par la méthode hydrothermale. L'efficacité du catalyseur dépend du rapport Co/Ti et de la position structurelle du Co. L'échantillon dopé à 1 % en Co a montré la meilleure activité photocatalytique pour tous les processus de dégradation étudiés [84]. Des tests de photo-activité des composites TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sur la dégradation du colorant bleu de méthylène (MB) ont été mis en place par B. Mazinani *et al.*, La combinaison entre la silice et le TiO<sub>2</sub> augmente l'activité photo-catalytique par rapport à l'oxyde de titane P25 commercial [61].

### **I.1.5.4 Adsorption**

L'adsorption est la méthode la plus simple et économiquement réalisable pour l'élimination des déchets qui sont potentiellement nocifs pour la santé humaine et l'environnement, tels que les colorants et les métaux lourds. D'énormes efforts sont déployés chaque année pour découvrir de nouveaux adsorbants dotés d'un bon rapport efficacité/prix, et aussi pour améliorer les adsorbants qui sont déjà connus pour leur capacité plus ou moins faible. Dans notre étude, on s'intéresse de plus près à l'étude de la capacité des nanotubes de titanate à l'élimination des métaux lourds dans les milieux aqueux. Les recherches ont montré que la capacité d'adsorption des titanates nano-tubulaires est meilleure que celle du TiO<sub>2</sub>. Leurs grandes surfaces spécifiques et leur teneur élevée en sodium font d'eux les meilleurs candidats pour l'élimination des métaux lourds, notamment les nanotubes de titanate produits par procédé hydrothermal. A un pH acide (pH=4), la capacité maximale d'adsorption de Pb(II) peut atteindre 2000 mg (Pb)/g (TNT) [85]. La capacité d'adsorption est fortement liée à la teneur en sodium. L'étude de A. Sandoval *et al.*, a établie que les titanates qui ont montré une grande capacité d'adsorption du bleu de méthylène sont ceux qui possèdent une forte teneur en sodium [86], ce qui revient à la microstructure spécifique des nanotubes de titanate à haute teneur en sodium d'après Chung-Kung Lee et al [47]. Ce procédé sera bien détaillé dans le paragraphe suivant.

### I.2 Adsorption en mode batch

#### I.2.1 Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules ou des particules adhèrent à la surface d'un solide. Elle est considérée comme l'enrichissement en matière ou l'augmentation de la densité du fluide au voisinage d'une interface. L'adsorption peut aussi être définie comme étant un procédé de transfert de matière entre une phase liquide ou gazeuse et une phase solide.

Dans notre étude, nous nous intéressons à l'adsorption liquide-solide, dont l'adsorbat constitue les ions de métaux lourds en milieu aqueux qui vont être adsorbés sur un nanomatériau à base de  $\text{TiO}_2$ , modifié par la silice.

Au cours de l'adsorption, la concentration de l'adsorbat à la surface du solide devient beaucoup plus importante qu'en phase liquide, jusqu'à la saturation des pores du matériau adsorbant. On peut désigner les types d'adsorption selon le type de la force d'adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées. Il existe cependant deux types d'adsorption, il s'agit de l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

L'adsorption physique est causée essentiellement par des forces intermoléculaires, telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les interactions électrostatiques, sans modification de la structure moléculaire de l'adsorbat. Elle présente aussi un intérêt particulier, car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores. Le phénomène de physisorption est réversible, les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées (détachées de la surface du solide).

L'adsorption chimique se produit à partir des forces de liaisons chimiques, qui sont beaucoup plus grandes que celles d'attraction de Van Der Waals. Les réactions chimiques et le transfert des électrons à la surface de l'adsorbant donnent lieu à des ruptures et créent de nouvelles liaisons entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant, grâce à la diffusion moléculaire aux pores. La chimisorption est un procédé irréversible ou difficilement réversible, car cela nécessite des conditions très dures.

L'adsorption est un procédé très important pour la purification des effluents. Il a montré sa forte capacité à éliminer les impuretés, les colorants et les métaux lourds des eaux des rejets, d'où l'élargissement des domaines d'utilisation au niveau industriel, comme l'industrie pétrolière, pharmaceutique et chimique. On peut décrire ce procédé par trois paramètres, à savoir, la quantité adsorbée à l'équilibre, la vitesse d'adsorption et les propriétés des molécules adsorbées.

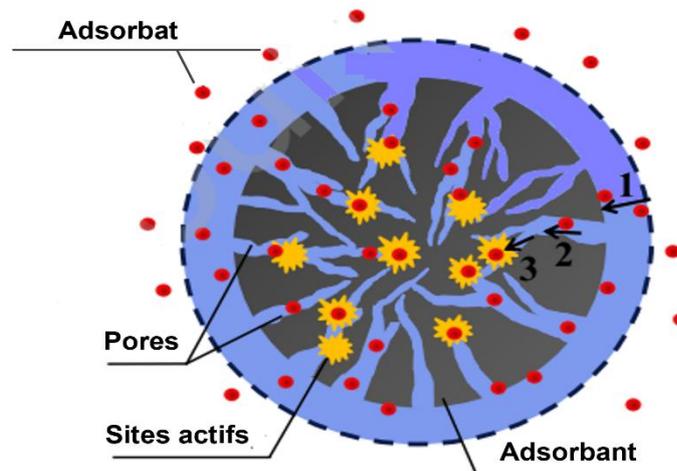
### I.2.2 Mécanisme d'adsorption

De manière générale, le mécanisme de l'adsorption liquide-solide dans le cas des adsorbants ayant une double porosité peut être résumé en trois étapes [87], représentés dans la Figure I.13 :

*Etape 1* : Transfert de masse externe : le transfert des particules d'adsorbat du milieu aqueux vers la surface de l'adsorbant, en traversant les couches limites autour de ce dernier.

*Etape 2* : Transfert de masse interne : la diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant.

*Etape 3* : Adsorption des réactifs dans les sites actifs de l'adsorbant.



**Figure I. 13.** Représentation du mécanisme d'adsorption [87].

### I.2.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'analyse cinétique de l'adsorption est une étude de la vitesse, du mécanisme et de la description du processus d'adsorption, elle indique aussi le mode de transfert de l'adsorbat entre les deux phases liquide-solide. Graphiquement, elle se représente en traçant la concentration de l'adsorbat en phase solide en fonction du temps. Il existe, et depuis des décennies, plusieurs modèles mathématiques dans la littérature capable de simuler la cinétique d'adsorption et dévoiler l'évaluation du mécanisme d'adsorption, le transfert de masse par diffusion et les réactions chimiques en jeu.

#### I.2.3.1 Modèle Pseudo-Premier-Ordre

Le modèle pseudo-premier-ordre a été établi par Lagergren en 1898, utilisé pour décrire l'adsorption en système liquide-solide. Ce modèle exprime la proportionnalité du taux d'adsorption et la force motrice ( $Q_e - Q_t$ ) et se représente comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad 06$$

Avec

$Q_t$  et  $Q_e$  : Quantités (en mg/g) adsorbées au temps  $t$  (min) et à l'équilibre, respectivement.

$k_1$  : Constante de vitesse d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ )

La constante de la vitesse d'adsorption dépend de nombreux paramètres tels que la température, le pH, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale du soluté, indiquant la vitesse à laquelle l'état d'équilibre se rapproche.

Après intégration de l'équation, et pour les conditions aux limites (au temps  $t = 0$ ,  $Q_t = 0$ , et au temps  $t = t$ ,  $Q_t = Q_t$ ) [88], l'équation de Lagergren aura une forme linéaire et devient :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad 07$$

### I.2.3.2 Modèle pseudo-second-ordre

Le modèle du pseudo-second-ordre a été établi par Blanchard en 1984 [89]. Les équations en forme non linéaire et linéaire selon les conditions aux limites (au temps  $t = 0$ ,  $Q_t = 0$ , et au temps  $t = t$ ,  $Q_t = Q_t$ ) ont été développées par Ho en 1998 [90]. Dans ce cas, la proportionnalité se présente entre le taux de l'adsorption et le carré de la force motrice  $(Q_e - Q_t)^2$  :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad 08$$

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + k_2 t \quad 09$$

$Q_t$  et  $Q_e$  : Quantités (en mg/g) adsorbées au temps  $t$  (min) et à l'équilibre, respectivement.

$k_2$  : Constante de vitesse d'adsorption ( $\text{g/mg.min}$ )

### I.2.3.3 Modèle Elovich

Le modèle Elovich a été établi par Zeldowitsch (1934) pour décrire la cinétique de la chimisorption, notamment lorsque la cinétique est loin de l'équilibre où la désorption ne se produit pas [91] et qui exprime le taux d'adsorption comme loi exponentielle :

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \exp(\beta Q_t) \quad 10$$

Cette équation peut être réarrangé pour obtenir la forme linéarisée suivante :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad 11$$

Avec

$Q_t$  : Quantité (en mg/g) adsorbé au temps  $t$  (min)

$\alpha$  : Taux initial d'adsorption (mg/g.min)

$\beta$  : La constante de désorption (g/mg)

#### I.2.3.4 Modèle de diffusion intraparticulaire

La diffusion intraparticulaire fait référence au mouvement de l'adsorbat à l'intérieur de l'adsorbant. Ce mécanisme peut se produire à travers une diffusion dans le volume des pores, une diffusion de surface ou bien une combinaison entre ces deux mécanismes [92]. Parmi une multitude d'équations existantes pour comprendre et décrire ce modèle de diffusion, nous citons les suivantes :

Modèle de diffusion solide homogène [93] :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial Q}{\partial r} \right) \quad 15$$

Modèle de Weber et Morris [94] :

$$Q_t = k_{int} \sqrt{t} + c \quad 16$$

Modèle de Boyd :

$$\frac{Q_t}{Q_{max}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp \left( -\frac{D_s \pi^2 t}{r^2} \right) \quad 17$$

Avec

$Q_t$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g).

$Q_{max}$  : Quantité maximale d'adsorbat adsorbée (mg/g)

$D_s$ : Coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$k_{int}$  : Coefficient de diffusion intraparticulaire ( $\text{mg/g.min}^{0.5}$ ).

$r$  : Rayon des particules d'adsorbant (cm)

$c$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

## I.2.4 Isothermes d'adsorption

### I.2.4.1 Classification des isothermes d'adsorption

Le dimensionnement du procédé d'adsorption, étant un phénomène de surface, nécessite une parfaite compréhension des interactions moléculaires à l'interface liquide-solide ou gaz-solide, et la connaissance des propriétés d'équilibre de ce système.

La quantité  $q$  adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement en fonction de la pression  $P$  (ou en fonction des concentrations  $C$ ) à une température  $T$ , peut être représentée sous forme d'un isotherme d'adsorption. D'après la classification IUPAC, il existe six types d'isothermes en fonction de la nature du phénomène de surface en jeu, montés sur la figure I.14.

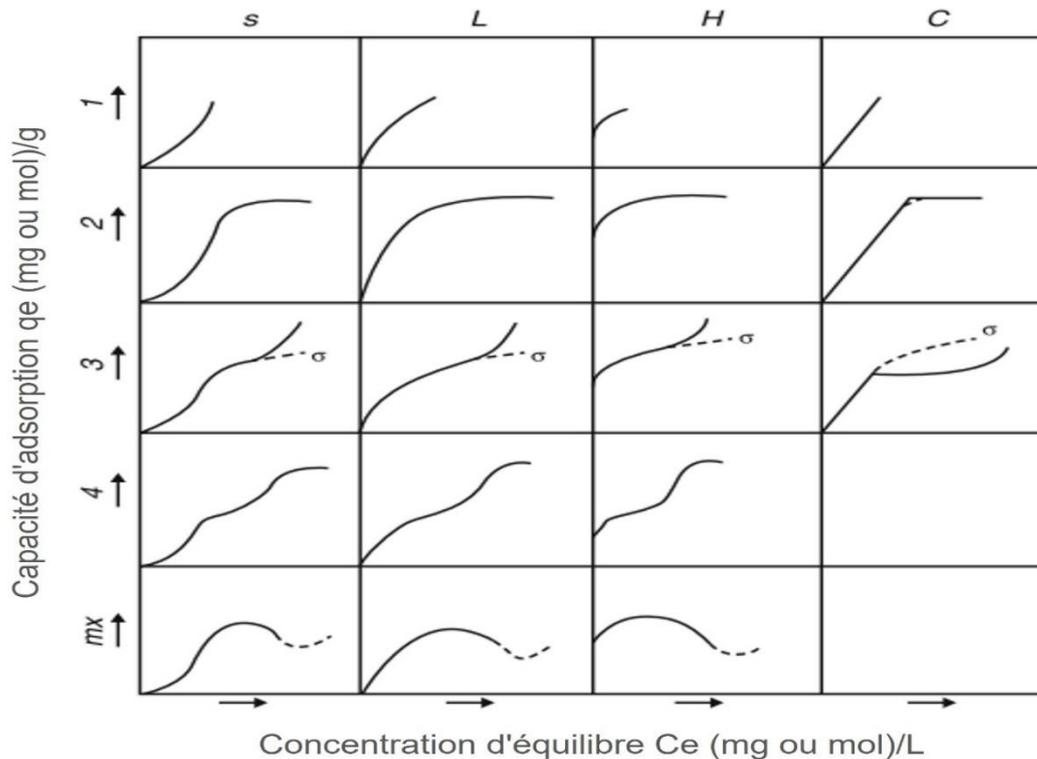


Figure I. 14. Classification des isothermes d'adsorption [92].

### I.2.4.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles des isothermes d'équilibre d'adsorption expliquent l'agencement du matériau adsorbé par rapport à la phase solide (adsorbant) et la phase liquide (adsorbat) en équilibre, à température constante. Les modèles des isothermes d'équilibre les plus largement utilisés pour l'adsorption des polluants (Langmuir, Freundlich et Temkin) sont décrits ci-dessous.

**1.2.4.2.1 Isotherme de Langmuir**

L'isotherme d'adsorption de Langmuir [95] peut être appliqué pour évaluer la capacité et l'efficacité des adsorbants. Ce modèle a été utilisé, en premier lieu, pour expliquer l'adsorption à l'interface gaz-solide, pour s'étaler par la suite à l'étude des interfaces liquide-solide.

Les adsorbants qui ont un comportement correspondant à l'isotherme de Langmuir sont supposés munis d'une surface énergétiquement homogène, contenant plusieurs sites actifs, et sur chacun des sites, une seule molécule peut être adsorbée, en formant une monocouche, et l'interaction entre les molécules est considérée nulle [92].

L'équation de l'isotherme de Langmuir est généralement exprimée comme suit :

$$Q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad 18$$

Avec

$Q_e$  : Quantité adsorbée sur la monocouche (mg/g).

$Q_{max}$  : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$C_e$  : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre en phase liquide (mg/L).

$K_L$  : Constante de l'isotherme d'adsorption de Langmuir (L/mg).

**1.2.4.2.2 Isotherme de Freundlich**

L'isotherme de Freundlich [96] est largement utilisé pour décrire une adsorption en multicouche et réversible sur une surface hétérogène. Cet isotherme est aussi recommandé dans les systèmes où l'adsorbant présente des sites de surface actifs dissemblables avec une distribution non uniforme des énergies [97].

L'équation de l'isotherme de Freundlich s'exprime comme suit :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad 19$$

Avec

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : Concentrations de l'adsorbant à l'équilibre en phase liquide (mg/L).

$K_F$  et  $n$  : Constantes de l'isotherme d'adsorption de Freundlich ( $\text{mg/g(L/mg)}^{1/n}$ ).

### 1.2.4.2.3 Isotherme de Temkin

L'isotherme d'adsorption de Temkin [98], suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement avec la couverture en raison des interactions adsorbant-adsorbant. Ce modèle suppose aussi que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale [92].

L'équation du modèle d'adsorption de Temkin s'exprime comme suit :

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln (K_T C_e) \quad 20$$

Avec

$b$  : La constante de Temkin liée à la chaleur de sorption (J/mol).

$R$  : La constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K).

$T$  : La température (K).

$K_T$  : La constante de l'isotherme de Temkin (L/g).

## 1.2.5 Les adsorbants

Grâce aux efforts de la recherche pour faire face à la pollution de l'eau, une multitude d'adsorbants ont été préparés et appliqués pour répondre aux exigences environnementales d'une manière rapide et efficace.

### 1.2.5.1 Charbon actif

Le terme « charbon actif » inclut une large gamme de matériaux à base de carbone amorphe. Il présente un degré élevé de porosité et une surface spécifique étendue [99].

On peut trouver le charbon actif dans une large gamme de domaines : il est présent dans la transformation des aliments, la décoloration des huiles et des graisses, la purification des produits dans le raffinage du sucre, la récupération d'or, l'élimination des composants toxiques contenant du soufre des gaz d'échappement et la récupération du soufre. Il est également utilisé dans les applications médicales et vétérinaires, l'amélioration des sols, l'élimination des résidus de pesticides et les technologies nucléaires et sous vide [100].

Le charbon actif s'est montré aussi efficace dans le domaine environnemental, pour ce qui concerne la purification de l'eau potable, ou bien le traitement des rejets industriels, l'élimination des

métaux lourds, notamment Cd (II) et du Pb (II). Dans l'étude menée par K. Mogolodi Dimpe *et al.*, Il s'est avéré que le pourcentage de l'élimination du Pb(II) et Cd(II) a atteint 90 % et 89 %, respectivement, en utilisant un charbon chimiquement activé avec le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [101].

### I.2.5.2 Zéolite

Les matériaux zéolithiques sont dotés des propriétés fascinantes, dont la propriété d'échange d'ions qui dépend du nombre et de la nature des sites cationiques et leur accessibilité, la propriété catalytique favorisée par l'ouverture de pores et les sites cationiques, et la capacité de sorption grâce à la taille des ouvertures de pores et du volume des vides [102].

En raison de leur structure microporeuse et leur réseau tridimensionnel avec des pores interconnectés, les zéolites sont considérées parmi les meilleurs candidats pour l'adsorption des polluants métalliques et pour le traitement des déchets radioactifs en raison de leur abondance mondiale et de leur stabilité thermique et radiologique élevée [103]. De plus, ils ont une surface chargée négativement et une capacité d'échange d'ions [104].

Le mécanisme d'adsorption du Ni(II), Pb(II) et Cu(II) a été bien expliqué par Mei Hong *et al.* Il s'est avéré que l'adsorption de Ni<sup>2+</sup> par les zéolites est fortement influencée par la géométrie hiérarchique des pores, tandis que l'adsorption de Pb<sup>2+</sup> ou Cu<sup>2+</sup> dépend de l'échange de cations déterminé par la composition de la charpente [105]. D'autre part, les zéolites nanostructurés ont montré aussi une grande efficacité à l'élimination des colorants tel que le bleu de méthylène (MB), notamment en milieu alcalin (pH=10) [106].

### I.2.5.3 Chitine

La chitine est un polysaccharide et un composé organique abondant. Il se trouve couramment chez les invertébrés, sous forme de coquilles de crustacés ou de cuticules d'insectes, mais il est également présent dans la grande majorité des champignons, certaines enveloppes de champignons, les algues vertes, les parois cellulaires et les levures [107].

La chitine est un matériau polyvalent qui fait partie des matériaux aptes à piéger et éliminer les métaux, les colorants et tous types de polluants. Elle est généralement choisie pour son faible coût et sa disponibilité. On peut la retrouver naturellement dans les coquilles de crabe [108], ou le synthétiser, comme le thiocarbamoyl chitosane (TC-chitosane) obtenu par traitement du chitosane avec de la thiourée et du glutaraldéhyde [109]. L'application de la chitine comme adsorbant sur le violet de méthyle a donné des résultats satisfaisants, une capacité d'adsorption de 95,74 mg/g et un pourcentage

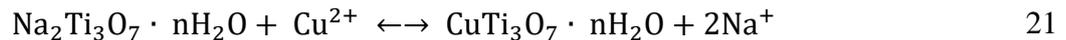
d'élimination de 96,90 % [110]. L'inclusion des nanoparticules magnétiques dans la matrice de chitine, d'après K. Rathinam *et al.*, a fait augmenter la surface spécifique de 2,06 à 19,658 m<sup>2</sup>/g et a donc entraîné une adsorption améliorée des ions Pb(II) et Cd(II) avec une capacité d'adsorption maximale de 54,43 et 53,13 mg/g, respectivement [111].

### I.2.5.4 Alumine activée

L'alumine activée est un adsorbant ayant une grande affinité pour divers polluants et qui peut être facilement régénérée et réutilisée. Il est beaucoup moins employé pour le traitement de l'eau que le charbon actif; cependant, il est recommandé pour éliminer les contaminants inorganiques comme les fluorures, l'arsenic, le sélénium, les silicates [112] et notamment pour assurer une meilleure protection des ressources en eau contre contamination par le fluorure (F<sup>-</sup>) [113].

### I.2.5.5 Nanotubes de titanate

Les nanotubes de titanate (TNT) sont généralement synthétisés par voie hydrothermale, dans des conditions opératoires bien étudiées, pour aboutir à un matériau poreux, de structure uniforme et de grande surface spécifique [114]. Les TNT sont très utilisés comme adsorbants, leur capacité adsorptive est non seulement liée à la surface spécifique, mais aussi au point de charge zéro bas et à l'abondance de leurs groupes hydroxyles [115]. Li *et al.*, [116] ont expliqué le mécanisme d'adsorption des cations Cu(II) sur les TNT, de formule chimique Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, par un procédé d'échange d'ions entre les Na<sup>+</sup> qui se trouvent dans la couche intermédiaire de TNT et les ions Cu<sup>2+</sup>. Cette réaction a été présentée comme suit :



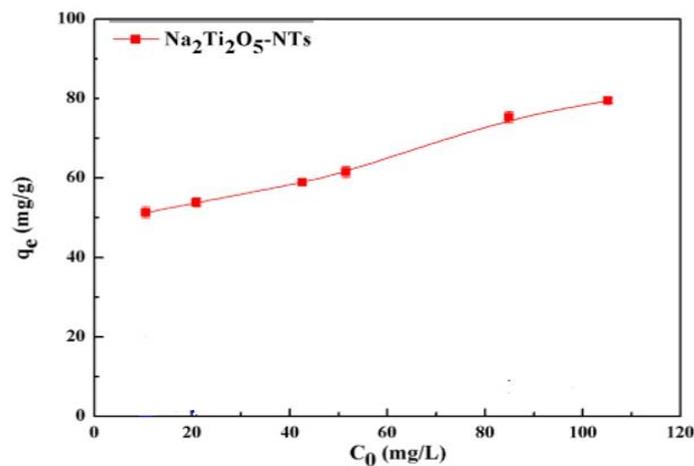
D'autre part, López-Muñoz. M *et al.*, ont suggéré que l'adsorption du mercure Hg(II) sur les TNT se fait plutôt par complexation de surface sur les sites actifs Ti-OH que par échange d'ions [117].

### I.2.6 Facteurs influençant l'adsorption

Comme tout procédé de séparation en Génie Chimique, l'adsorption en batch se réalise dans certaines conditions et sous certains paramètres, contrôlables ou non-contrôlables, qui peuvent influencer son efficacité dont nous citons la concentration initiale en adsorbat, la quantité de l'adsorbant utilisé, le pH du milieu, la température ... etc. Dans ce paragraphe, nous passons en revue l'effet de chaque paramètre sur l'efficacité et le taux d'adsorption des différents polluants.

### I.2.6.1 Effet de la concentration initiale en adsorbat

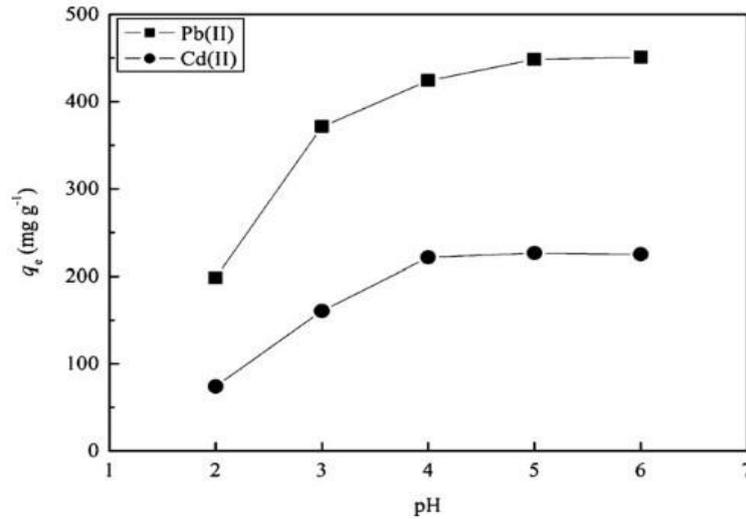
Dans la majorité des cas, un gradient élevé de concentration dans le système se traduit par une efficacité accrue de l'adsorption. Y. Aydın *et al.*, ont rapporté l'influence de la concentration initiale en chrome hexavalent Cr(VI) sur le flocon de chitosane [118]. La capacité d'adsorption du chitosane a augmenté de 2.9 à 102 mg/g lorsque la concentration initiale en Cr(VI) est passée de 5 à 100 mg/L. En outre, grâce à l'étude de l'efficacité de l'élimination du cobalt Co(II) réalisé par Dong-Mei Li *et al.*, il a été constaté que la quantité adsorbée de Co(II) sur les nanotubes de titanate de sodium augmentaient avec l'augmentation de la concentration initiale de Co(II) [119], comme le montre la figure I.15.



**Figure I. 15.** Effet de la concentration initiale de Co(II) sur son adsorption par  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{-NTs}$  [119].

### I.2.6.2 Effet du pH du milieu

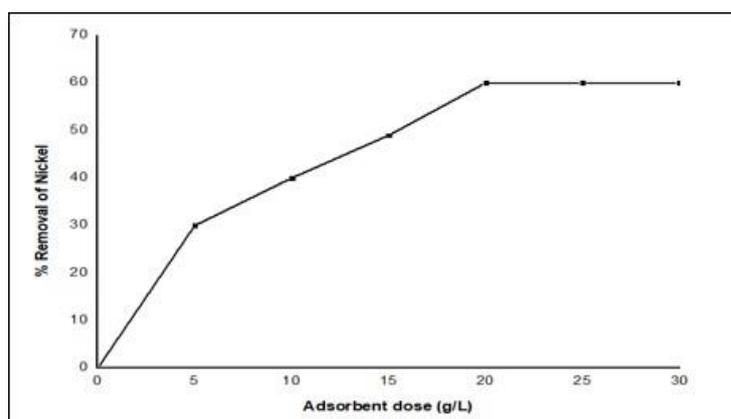
Le pH est un paramètre de haut intérêt dans l'étude des systèmes d'adsorption, il est reconnu comme le plus influençant significativement le taux d'adsorption des métaux lourds. L'étude de l'effet du pH est parfois limitée à cause de la précipitation de métaux sous la forme d'hydroxydes dans des conditions de pH plus élevé. Comme pour le cas de l'élimination du plomb Pb(II) et cadmium Cd(II), la plage du pH à étudier est entre 2 et 6. La figure I.16 montre l'effet du pH sur la capacité des nanotubes de titanates à adsorber Pb(II) et Cd(II). Cette étude a été accomplie par L. Xiong *et al.*, dans laquelle la capacité optimale d'adsorption a été observée à des pH entre 5 et 6, et que celle-ci augmente significativement lorsque le pH passe de la valeur 2 à 4 [56].



**Figure I. 16.** Effet du pH sur l'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) par les nanotubes de titanate [56].

### I.2.6.3 Effet de la quantité de l'adsorbant

La quantité de l'adsorbant mise en contact avec la phase de l'adsorbant a, le plus souvent, un effet proportionnel sur l'efficacité du processus de l'élimination. A mesure que la masse de l'adsorbant augmente, la surface spécifique et le nombre des sites actifs disponibles pour l'adsorption augmentent. A une température fixe de 30 °C et une concentration initiale en nickel de 10 mg/L, l'évaluation de l'effet de la dose de la poudre de feuilles de bael tree (BT), variée entre 5 et 30 g/L, sur l'efficacité de l'adsorption du nickel a été effectuée par P. Senthil Kumar *et al.*[120]. Comme montré dans la figure I.17, l'augmentation de la capacité d'adsorption est significative lorsque le dosage de l'adsorbant passe de 5 à 20 g/L. Au-delà de cette dose, une stabilité de la capacité d'adsorption a été constatée.



**Figure I. 17.** Effet de la dose de l'adsorbant [120].

### I.2.6.4 Effet de la température

Les études préalablement réalisées sur l'influence de la température sur le processus d'adsorption ont démontré qu'elle possède deux effets majeurs. Selon M. Doğan *et al.*, [121], le premier est l'augmentation de la vitesse de diffusion moléculaire avec l'augmentation de la température, et la seconde étant le changement en température peut entraîner une modification de la capacité d'adsorption. Bien que l'augmentation de la température entraîne généralement une capacité plus élevée, cette tendance peut ne pas toujours être vraie et dépend du système spécifique considéré.

### I.3 Métaux lourds, toxicité et pollution de l'environnement

A cause de leur biodisponibilité, les métaux lourds persistent dans la nature et s'accumulent jusqu'à atteindre un certain niveau de toxicité inquiétant. A faible quantité, certains éléments métalliques comme le Cu, Cr, Fe, Mn et Zn sont très nutritifs pour l'organisme, ils aident les fonctions métaboliques, les activités enzymatiques et hormonales et le transport de protéines à des concentrations spécifiques [122].

A des quantités élevées, l'excès de métaux lourds ne sera pas métabolisé par l'organisme, et par conséquent ils s'accumulent dans le corps humain et endommagent certaines fonctionnalités importantes, notamment, le système nerveux et pulmonaire [123].

Mais, quelle est la source de ces métaux, et comment peuvent-ils atteindre le corps humain ? Les métaux lourds peuvent se déplacer facilement pour atteindre le corps humain via plusieurs moyens, notamment la chaîne alimentaire. Si cette dernière est contaminée, ce qui est le cas, on considère que l'humanité est en vrai danger. La forte demande alimentaire, dûe à l'augmentation de la population d'une part, et l'industrialisation d'autre part, ont créé un environnement favorable à l'accumulation des métaux lourds [122].

#### I.3.1 Métaux lourds

##### I.3.1.1 Chrome hexavalent

Le chrome est présent dans tous les compartiments de l'environnement, dans les milieux aqueux comme dans les sols et l'air, ce qui engendre sa pénétration dans les organismes vivants. Le chrome ne peut pas se retrouver libre dans la nature, le principal minéral contenant une quantité importante de chrome est le chromite ferreux ( $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ ), utilisé surtout en sidérurgie et en métallurgie.

Le brocoli, la levure de bière, le foie, le fromage, les pains à grains entiers et les céréales font partie des aliments qui contiennent un certain pourcentage en chrome. Ce dernier contribue à réduire le niveau de glycémie, c'est-à-dire à réguler le taux cholestérol. Le besoin humain journalier en Cr est de 50 à 200  $\mu\text{g/L}$  selon l'agence du registre des substances toxiques et des maladies (ASTDR) [124].

Le chrome peut se présenter sous plusieurs états d'oxydations, dont deux sont biologiquement et écologiquement stables [125] et existent dans les systèmes aqueux : le chrome trivalent Cr(III), et le chrome hexavalent Cr(VI). Ce dernier est le plus toxique et suscite une préoccupation majeure auprès des chercheurs dans le domaine de l'environnement. En solution, le chrome hexavalent se trouve dans différentes formes anioniques, à savoir, hydrogénochromate ( $\text{HCrO}_4^-$ ), chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )

et dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) [126]. Le dichromate présente un risque sur la santé qui soit plus important que celui dû au chromate.

Le chrome hexavalent est l'un des métaux lourds les plus dangereux à forte mobilité dans les sols et les eaux souterraines qui peut avoir des effets nocifs sur les organismes. L'exposition répétée et/ou prolongée à cet élément chimique peut causer des diarrhées, des ulcères et des irritations de la peau et des yeux [127], à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogènes.

Le domaine d'application du chrome hexavalent est assez large. Il est très utilisé dans le traitement du bois, par la combinaison entre l'acide chromique, l'oxyde de cuivre et l'acide arsénique. Après traitement sous pression, le chrome hexavalent est réduit à la forme trivalente par les composés organiques du bois et devient insoluble [128]. Il est aussi utilisé dans la peinture : à partir du chromate de baryum ( $\text{BaCrO}_4$ ), chromate de plomb ( $\text{PbCrO}_4$ ) et chromate de zinc ( $\text{ZnCrO}_4$ ) on obtient les pigments de jaune chrome, rouge chrome, orange chrome, jaune zinc et vert zinc pour pigmenter les verres, les tissus, les automobiles et les immeubles [124]. Il existe plusieurs d'autres domaines d'application du chrome, comme les céramiques et la verrerie, le secteur de la métallurgie, le traitement de surface et des matériaux réfractaires ...etc.

### I.3.1.2 Nickel

Le nickel (Ni) est un métal blanc argenté, dur et malléable qui fond à 1453 °C et a une densité de 8,9 g/cm. Il a 5 isotopes stables et 18 radio-isotopes. C'est l'un des métaux les plus utilisés en industrie, car polyvalent et résistant à la chaleur et la corrosion [129]. Le nickel possède une résistivité électrique faible à des températures basses, qui augmente proportionnellement à l'augmentation de la température. En revanche il est fortement ferromagnétique à température ambiante, raison pour laquelle le nickel est très utilisé dans l'industrie des alliages ferreux comme élément d'alliage, et dans tout ce qui concerne les aciers inoxydables, les aciers faiblement alliés, les fontes et certains aciers spéciaux [129].

Lors des observations faites dans les terrains contaminés par les métaux lourds, les chercheurs ont constaté une augmentation significative en termes de concentration en Ni dans les sols comme dans les sédiments des eaux, ce qui éveille leur préoccupation en ce qui concerne sa toxicité et les dangers liés à cette pollution [130].



**Figure I. 18.** Apparence et structure chimique du nitrate de nickel hydraté [131].

L'adsorption du nickel sur différents types d'adsorbants a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche afin de limiter les dangers qui peuvent être causés par ce métal. A titre d'exemple, l'étude de l'adsorption sur l'argile naturelle, réalisée au Maroc par H. Es-sahbany *et al.*, a montré une élimination rapide de l'élément en question, grâce à la caractérisation minéralogique et physico-chimique de l'argile [131].

### I.3.1.3 Arsenic

L'arsenic est un élément naturel métallique incolore, inodore et facile à identifier. Il se trouve généralement dans plusieurs états d'oxydation. Les oxydes de l'arsenic sont amphotères et solubles dans les acides forts.

L'intrusion de l'air atmosphérique dans les eaux souterraines lors des prélèvements excessifs peut conduire à l'oxydation de l'arsénopyrite et le rejet d'arsenic dans les eaux souterraines. D'autre part, l'arsenic entre dans les chaînes alimentaires, soit par l'eau potable, soit par la consommation des plantes et des céréales [132]. Donc la concentration en arsenic dans l'eau et les aliments consommables n'est généralement pas bien contrôlée. De plus, quand elle dépasse le seuil de 10 µg/l comme dose journalière, autorisée par l'OMS en 2011, elle devient toxique et entraîne des problèmes de peau ainsi que des systèmes circulatoires et nerveux [133].

Parmi les solutions proposées dans la littérature pour le traitement des eaux contaminées, on trouve le fer zérovalent (FZV) qui implique à la fois des mécanismes d'adsorption et d'oxydoréduction, et qui a été considéré comme une alternative prometteuse pour l'élimination de l'arsenic selon Tanboonchuy *et al.*, [134]. Pareillement, les résultats présentés par H.Y. Niu *et al.*, ont suggéré le

potentiel des TNT, préparés par méthode hydrothermale, en tant que matériau efficace pour le traitement de l'arsenic par adsorption en termes de rapidité et capacité élevée [135].

### I.3.1.4 Cuivre

Le cuivre Cu peut exister dans les milieux aquatiques sous trois formes : particule, colloïdal ou soluble. A l'état soluble, il peut contenir à la fois des ions libres et des complexes avec des ligands organiques et inorganiques comme le carbonate, le nitrate, le sulfate, le chlorure, l'ammoniac, l'hydroxyde et les matériaux humiques [133]. Il est largement utilisé dans l'industrie pour la finition des métaux, la galvanoplastie, les plastiques et la gravure [136].

L'ion cuivre joue un rôle important dans le développement de la synthèse enzymatique, des tissus et des os chez l'être humain. Cependant, comme dans le cas de tous les autres métaux lourds, il est nécessaire de limiter sa concentration selon les normes indiquées par l'OMS. Pour le Cu il faut maintenir sa concentration inférieure à 1,5 mg/L dans l'eau potable [137]. Les dégâts qui peuvent être engendrés par le cuivre sont nombreux, il peut attaquer les yeux et le foie et peut causer un déséquilibre des processus cellulaires à l'origine des maladies de Menkes, Wilson, Alzheimer et parkinson et à prions [137].

A côté des procédés d'élimination du cuivre dans les eaux usées comme la cémentation, filtration membranaire, électrodialyse et photocatalyse, on trouve aussi l'adsorption qui a pu montrer son efficacité face à ce genre de mission. Les nanofibres carbonées (CNF) et l'oxyde de graphène (GO) font parties des adsorbants qui ont été largement choisis par les chercheurs, pour leur excellente stabilité mécanique, leur bonne hydrophilie et leur grande surface spécifique [136]. Les ions de Cu peuvent être aussi éliminés en utilisant les nanotubes de titanate. La capacité d'adsorption d'après l'essai réalisé par Shin-Shou Liu *et al.*, a atteint une valeur de 120 mg/g à pH5, ce qui peut provoquer un désordre de la structure en couches du TNT et une diminution à la fois du volume des pores et de la taille des pores du TNT [138].

### I.3.1.5 Plomb

Le plomb est dans le quatrième groupe du tableau périodique, son numéro atomique est 82, et son poids atomique est 207,21. Le plomb ordinaire est un mélange d'isotopes, il a une structure cristalline cubique [139]. De nombreux composés inorganiques peuvent être formés à partir du plomb, à citer le chlorure de plomb  $PbCl_2$ , que l'on peut préparer en faisant réagir de l'oxyde, de l'acétate ou du carbonate de plomb avec de l'acide chlorhydrique. Aussi le nitrate de plomb  $Pb(NO_3)_2$  peut être

préparé en dissolvant du Pb dans de l'acide nitrique dilué à chaud. Ce composé est très soluble dans l'eau et est largement utilisé pour préparer d'autres composés de Pb(II) [140].

On retrouve les ions de Pb(II) en grande concentration dans les effluents des industries de la galvanoplastie, de la fabrication de batteries, de l'impression, des pigments, des carburants, des matériaux de photographie et de la fabrication des explosifs [141]. Ces effluents doivent être traités avant d'abandonner les eaux usées dans l'atmosphère. L'exposition redondante au plomb est capable de ruiner la santé humaine, notamment celle des enfants. Son danger est associé à sa capacité à se lier aux molécules biologiquement importantes, interférant ainsi avec leur fonction par un certain nombre de mécanismes. A titre d'exemple, les enzymes peuvent se lier au plomb, entraînant une fonction indésirable. Ils se lient aux groupes sulfhydryle et amide, composants fréquents des enzymes, modifiant leur configuration et diminuant leurs activités. Le Pb peut également entrer en compétition avec les cations métalliques essentiels pour les sites de liaison, pour inhiber l'activité enzymatique ou pour modifier le transport des cations essentiels tels que le calcium [140].

Le plomb a fait l'objet de plusieurs recherches visant à l'éliminer des milieux aquatiques, comme l'eau potable et les eaux des rejets industriels. Des efforts compétitifs ont été déployés pour retrouver le moyen le plus efficace, le plus disponible et le moins cher pour atteindre l'objectif visé. La morphologie du matériau composite mésoporeux (MoCA), fabriqué par un ligand organique immobilisé sur la silice mésoporeuse, a été testée adéquate pour l'élimination des ions Pb(II) et leur détection, même à faible concentration 0,21 µg/L [142]. La bactérie entophyte *Bacillus licheniformis* intégrée dans le PVA magnétique et l'alginate de sodium est un nouveau biosorbant capable de capter les ions de Pb(II), réutilisable et possède une capacité d'adsorption maximale qui atteint 113,84 mg/g [143]. Enfin, les nanotubes de titanate sont aussi facilement régénérés après le cycle d'adsorption en utilisant une solution aqueuse saturée de sel disodique EDTA [144].

### **I.3.1.6 Cadmium**

Comme pour le cas des métaux lourds mentionnés précédemment, le cadmium (Cd) fait aussi partie de cette catégorie des éléments toxiques. Il appartient au groupe 12 du système périodique, se situant entre le zinc et le mercure. La concentration en cadmium mesuré dans la croûte terrestre est de 0,1 à 0,5 ppm [145].

Le cadmium, comme le Chrome, est utilisé dans la peinture comme pigment de couleur jaune/orange lorsqu'il est combiné avec des chalcogénures comme agent anticorrosion dans l'acier. Il est également adopté en tant que stabilisant plastique, matériau d'électrode dans les batteries et comme

semi-conducteur dans les cellules solaires [145]. Son exploitation minière, sa fusion et son utilisation industrielle ont augmenté sa concentration dans l'environnement et les sources anthropiques constituent une menace sur la santé humaine. Une exposition prolongée à ce métal lourd peut entraîner le cancer et plusieurs d'autres maladies chroniques [146].

### **I.3.2 Pollution de l'environnement aquatique**

L'accessibilité à l'eau est une exigence fondamentale pour la vie terrestre. Lorsqu'il se trouve dans un état pollué en métaux lourds et produits chimiques classés dangereux à cause de l'industrialisation, son usage devient une menace sérieuse à l'avenir pour la terre et pour le bien-être de ses êtres vivants. Les métaux lourds, comme mentionné précédemment, libérés dans les eaux peuvent aisément s'accumuler dans la chaîne alimentaire. Une fois consommés, ils produisent de graves problèmes de santé comme des cancers, des maladies du système nerveux, des lésions organiques et la mort [147].

Les poissons sont l'espèce la plus exposée à la contamination avec les métaux lourds. En considérant la gigantesque valeur nutritive des poissons, à savoir les protéines, les minéraux, les acides gras non saturés et Oméga-3 [148], la protection de cette espèce revêt la plus haute importance pour conserver cette richesse nutritionnelle. Les métaux lourds peuvent agir dangereusement sur plusieurs organes des poissons et sur sa peau, et causer l'hyperactivation des cellules caliciformes, mélanose cutanée ou bien un granulome dermique. Sur les reins, elle peut causer une néphrite interstitielle [148]... etc.

Les métaux lourds menacent aussi les plantes et l'agriculture en altérant leurs activités physiologiques et biochimiques. Ils interfèrent avec des enzymes importantes de la plante entraînent l'inhibition de la germination des graines ou l'inhibition de l'allongement des racines et des tiges ainsi que l'expansion des feuilles [149]. De plus, les plantes cultivées dans un sol contenant des niveaux élevés en métaux lourds présentent, d'après JiangboGuo *et al.*, des symptômes visibles de blessure qui se traduit par une chlorose [150].

### I.4 Problématique de l'étude

La pollution par les métaux lourds issus des activités industrielles est devenue une préoccupation majeure en raison de leurs toxicités même à de faibles concentrations qui menacent la santé publique. Le plomb et le cadmium font partie des cations de métaux lourds les plus dangereux car ils peuvent perturber et endommager les systèmes nerveux, rénal et pulmonaire. Parmi de nombreuses méthodes efficaces pour le traitement des effluents et rejets industriels, l'adsorption est la méthode la moins chère et la plus facile à gérer qui a donc suscité notre attention. Les nanomatériaux, notamment ceux à base de  $\text{TiO}_2$ , font aujourd'hui partie de notre vie avec une utilisation de plus en plus courante dans les objets qui nous entourent. Les TNT synthétisés par la voie hydrothermale ont été largement utilisés dans la photodégradation des polluants, mais peu comme adsorbants. En outre, l'application des TNT modifiés à la silice dans l'adsorption des métaux lourds a également été réduite.

La capacité des TNT modifiés à la silice à adsorber les métaux lourds dépend des caractéristiques de l'adsorbant d'une part, et des conditions opératoires du procédé d'adsorption d'autre part. De ce fait, dans ce manuscrit, nous répondons à deux principales questions :

- 1- Quelles sont les caractéristiques à améliorer dans les TNT modifiés à la silice pour augmenter leur capacité à piéger les métaux lourds ?

Afin de satisfaire cette problématique, on commence par une étude préliminaire des conditions de synthèse des TNT et des TNT modifiés à la silice. On se concentre, par la suite, sur l'amélioration de la surface spécifique en faisant varier la masse de  $\text{TiO}_2$ , le volume du précurseur de la silice, la température et le temps de synthèse.

- 2- Quelles sont les conditions optimales (concentration initiale de l'adsorbat, la masse de l'adsorbant et le pH) pour lesquelles le rendement d'adsorption est optimal ?

Répondre à cette question nécessite l'application de la méthodologie de surface de réponse, à savoir, le plan de Box-Behnken, qui permet d'étudier l'influence de ces facteurs sur le rendement de l'adsorption.

### Références

- [1] Ohama Y, Van Gemert D. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials. Springer Science & Business Media; 2011.
- [2] Nowotny J. Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion. Titanium Dioxide. Taylor & Francis Group; 2012.
- [3] Winkler J. Titanium Dioxide: Production, Properties and Effective Usage. Vincentz Network Hanover, Germany; 2013.
- [4] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 1972;238:37–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [5] Xiong S, Tang Y, Ng HS, Zhao X, Jiang Z, Chen Z, et al. Specific surface area of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) particles influences cyto- and photo-toxicity. *Toxicology* 2013;304:132–40. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2012.12.015>.
- [6] Khataee A, Mansoori GA. Nanostructured Titanium Dioxide Materials : Properties, Preparation and Applications. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.; 2012.
- [7] Wu A, Ren W. TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Applications in Nanobiotechnology and Nanomedicine. vol. 53. 2008. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [8] Cabrini S, Kawata S, editors. Nanofabrication Handbook. CRC Press; 2012.
- [9] Gogotsi Y, editor. Nanomaterials Handbook. CRC Press; 2006.
- [10] Awan TI, Bashir A, Tehseen A. Chemistry of Nanomaterials : Fundamentals and Applications. Elsevier; 2020.
- [11] Biswas A, Bayer IS, Biris AS, Wang T, Dervishi E, Faupel F. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Adv Colloid Interface Sci* 2012;170:2–27. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.11.001>.
- [12] Vollath D. Nanomaterials. Second Edi. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2013.
- [13] Tulinski M, Jurczyk M. Nanomaterials Synthesis Methods. In: Mansfield E, Kaiser DL, Fujita D, Voorde M Van de, editors. *Metrol. Stand. Nanotechnol. First Edit*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2017, p. 75–98. <https://doi.org/10.1002/9783527800308.ch4>.
- [14] P.M V, Morlanes MJM, editors. Nanomaterials and Nanocomposites : Zero- to Three-Dimensional Materials and Their Composites. Wiley-VCH; 2016.
- [15] Endo M, Iijima S, Dresselhaus MS, editors. Carbon Nanotubes. Elsevier Journals of Related Interest Applied; 1996.
- [16] Bavykin D V., Walsh FC. Titanate and Titania Nanotubes : Synthesis, Properties and Applications. The Royal Society of Chemistry; 2010.
- [17] Arenas-Hernandez A, Zúñiga-Islas C, Torres-Jacome A, Mendoza-Cervantes JC. Self-organized and self-assembled TiO<sub>2</sub> nanosheets and nanobowls on TiO<sub>2</sub> nanocavities by electrochemical anodization and their properties. *Nano Express* 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1088/2632-959X/ab970c>.

## CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

- [18] Bönemann H, Richards RM. Nanoscopic Metal Particles - Synthetic Methods and Potential Applications. *Eur J Inorg Chem* 2001;2455–80. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200109\)2001:10<2455::AID-EJIC2455>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200109)2001:10<2455::AID-EJIC2455>3.0.CO;2-Z).
- [19] Sahrin NT, Nawaz R, Kait CF, Lee SL, Wirzal MDH. Visible Light Photodegradation of Formaldehyde over TiO<sub>2</sub> Nanotubes Synthesized via Electrochemical Anodization of Titanium Foil. *Nanomaterials* 2020;10:128. <https://doi.org/10.3390/nano10010128>.
- [20] Zhang Y, Li X, Chen D, Ma N, Hua X, Wang H. Si doping effects on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotubes film prepared by an anodization process. *Scr Mater* 2009;60:543–6. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.12.004>.
- [21] Schulman JH, Stoeckenius W, Prince LM. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy. *J Phys Chem* 1959;63:1677–80. <https://doi.org/10.1021/j150580a027>.
- [22] Chin SF, Azman A, Pang SC. Size Controlled Synthesis of Starch Nanoparticles by a Microemulsion Method. *J Nanomater* 2014;2014. <https://doi.org/10.1155/2014/763736>.
- [23] Zhang J, Hou X, Pang Z, Cai Y, Zhou H, Lv P, et al. Fabrication of hierarchical TiO<sub>2</sub> nano fibers by microemulsion electrospinning for photocatalysis applications. *Ceram Int* 2017;43:15911–7. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.166>.
- [24] Finnie KS, Bartlett JR, Barbe CJA, Kong L. Formation of Silica Nanoparticles in Microemulsions. *Langmuir* 2007;23:3017–24. <https://doi.org/10.1021/la0624283>.
- [25] Karbasi M, Zarrintaj P, Ghafarinazari A, Saeb MR, Mohammadi MR, Yazdanpanah A, et al. Microemulsion-based synthesis of a visible-light-responsive Si-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its photodegradation efficiency potential. *Mater Chem Phys* 2018;220:374–82. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.078>.
- [26] Sanchez-Dominguez M, Morales-Mendoza G, Rodriguez-Vargas MJ, Ibarra-Malo CC, Rodriguez-Rodriguez AA, Vela-Gonzalez A V., et al. Synthesis of Zn-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by the novel oil-in-water (O/W) microemulsion method and their use for the photocatalytic degradation of phenol. *Elsevier BV* 2015;3:3037–47. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.010>.
- [27] Hong S, Lee MS, Park SS, Lee G. Synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> particles in the microemulsion and their photocatalytic activity on the decomposition of p-nitrophenol. *Catal Today* 2003;87:99–105. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.10.012>.
- [28] Brinker CJ, Scherer GW. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990. <https://doi.org/10.1016/c2009-0-22386-5>.
- [29] Hiemenz PC, Rajagopalan R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Third. 1997.
- [30] Bergna HE, Roberts WO, editors. *COLLOIDAL SILICA: Fundamentals and Applications*. CRC Press; 2005.
- [31] Nilchi A, Janitabar-Darzi S, Rasouli-Garmarodi S. Sol-Gel Preparation of Nanoscale TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Composite for Eliminating of Con Red Azo Dye. *Mater Sci Appl* 2011;2:476–80. <https://doi.org/10.4236/msa.2011.25064>.

## CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

- [32] Houmard M, Riassetto D, Roussel F, Bourgeois A, Berthomé G, Joud J., et al. Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite thin films. *Appl Surf Sci* 2007;254:1405-14. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.06.072>.
- [33] Wright JD, Sommerdijk NAJM. *Sol-gel materials: chemistry and applications*. CRC press; 2001.
- [34] Buckley AM, Greenblatt M. NON-CRYSTALLINE SOLIDS A comparison of the microstructural properties of silica aerogels and xerogels. *J Non Cryst Solids* 1992;143:1-13. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80546-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80546-0).
- [35] Gilbert EW., Goudie A. Sir Roderick Impey Murchison , Bart , KCB 1792-1871. *Geogr J* 1971:505-11. <https://doi.org/10.2307/1797146>.
- [36] Byrappa K, Yoshimura M. *Handbook of Hydrothermal Technology : A Technology for Crystal Growth and Materials processing*. First Edit. 2001.
- [37] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* 1998;14:3160-3. <https://doi.org/10.1021/la9713816>.
- [38] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Adv Mater* 1999;11:1307-11. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199910\)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199910)11:15<1307::AID-ADMA1307>3.0.CO;2-H).
- [39] Alves AK, Bergmann CP, Berutti FA. *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*. Springer; 2013.
- [40] Du GH, Chen Q, Che RC, Yuan ZY, Peng L, Du GH, et al. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes. *Appl Phys Lett* 2001;3702. <https://doi.org/10.1063/1.1423403>.
- [41] Li W, Fu T, Xie F, Yu S, He S. The multi-staged formation process of titanium oxide nanotubes and its thermal stability. *Mater Lett* 2007;61:730-5. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.05.053>.
- [42] Chen Y, Lee C, Yeng M, Chiu H. Preparing titanium oxide with various morphologies. *Mater Chem Phys* 2003;81:39-44. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(03\)00100-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00100-7).
- [43] Huang J, Cao Y, Deng Z, Tong H. Formation of titanate nanostructures under different NaOH concentration and their application in wastewater treatment. *J Solid State Chem* 2011;184:712-9. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.01.023>.
- [44] Papa A, Millot N, Saviot L, Chassagnon R, Heintz O. Effect of Reaction Parameters on Composition and Morphology of Titanate Nanomaterials. *J Phys Chem C* 2009;113:12682-9. [https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp903195h](https://doi.org/10.1021/jp903195h).
- [45] Morgan DL, Triani G, Blackford MG, Raftery NA, Frost RL, Waclawik ER. Alkaline hydrothermal kinetics in titanate nanostructure formation. *J Mater Sci* 2011;46:548-57. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5016-0>.
- [46] Morgan DL, Liu HW, Frost RL, Waclawik ER. Implications of precursor chemistry on the alkaline hydrothermal synthesis of Titania/ Titanate nanostructures. *J Phys Chem C* 2010;114:101-10. <https://doi.org/10.1021/jp908508z>.

## CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

- [47] Lee CK, Wang CC, Juang LC, Lyu M Du, Hung SH, Liu SS. Effects of sodium content on the microstructures and basic dye cation exchange of titanate nanotubes. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2008;317:164–73. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.10.008>.
- [48] Yu J, Yu H, Cheng B, Trapalis C. Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes. *J Mol Catal A Chem* 2006;249:135–42. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.01.003>.
- [49] Li X, Liu W, Ni J. Short-cut synthesis of tri-titanate nanotubes using nano-anatase : Mechanism and application as an excellent adsorbent. *Microporous Mesoporous Mater* 2015;213:40–7. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.018>.
- [50] Sallem F, Chassagnon R, Megriche A, Maaoui M El, Millot N. Effect of mechanical stirring and temperature on dynamic hydrothermal synthesis of titanate nanotubes. *J Alloys Compd* 2017;722:785–96. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.172>.
- [51] Weng LQ, Song SH, Hodgson S, Baker A, Yu J. Synthesis and characterisation of nanotubular titanates and titania. *J Eur Ceram Soc* 2006;26:1405–9. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.058>.
- [52] Huang J, Cao Y, Liu Z, Deng Z, Wang W. Application of titanate nanoflowers for dye removal : A comparative study with titanate nanotubes and nanowires. *Chem Eng J* 2012;191:38–44. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.057>.
- [53] Zhao X, Cai Z, Wang T, O'Reilly SE, Liu W, Zhao D. A new type of cobalt-deposited titanate nanotubes for enhanced photocatalytic degradation of phenanthrene. *Appl Catal B Environ* 2016;187:134–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.010>.
- [54] Lee CK, Lin KS, Wu CF, Lyu M Du, Lo CC. Effects of synthesis temperature on the microstructures and basic dyes adsorption of titanate nanotubes. *J Hazard Mater* 2008;150:494–503. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.129>.
- [55] Kim G, Ansari SG, Seo H, Kim Y, Shin H. Effect of annealing temperature on structural and bonded states of titanate nanotube films. *J Appl Phys* 2007;101:024314. <https://doi.org/10.1063/1.2427094>.
- [56] Xiong L, Chen C, Chen Q, Ni J. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method. *J Hazard Mater* 2011;189:741–8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.006>.
- [57] Peng T, Ray S, Veeravalli SS, Lalman JA, Arefi-Khonsari F. The role of hydrothermal conditions in determining 1D TiO<sub>2</sub> nanomaterials bandgap energies and crystal phases. *Mater Res Bull* 2018;105:104–13. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.04.021>.
- [58] Liu R, Yang W, Chueng H, Ren B. Preparation and Application of Titanate Nanotubes on Dye Degradation from Aqueous Media by UV Irradiation. *J Spectrosc* 2015;2015:9. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1155/2015/680183>.
- [59] Sheng G, Yang S, Zhao D, Sheng J, Wang X. Adsorption of Eu(III) on titanate nanotubes studied by a combination

## CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

- of batch and EXAFS technique. *Sci China Chem* 2012;55:182–94. <https://doi.org/10.1007/s11426-011-4370-3>.
- [60] Huang J, Cao Y, Wang M, Huang C, Deng Z, Tong H, et al. Tailoring of Low-Dimensional Titanate Nanostructures. *J Phys Chem C* 2010;140:14748–54. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp104044j>.
- [61] Mazinani B, Beitollahi A, Radiman S, Kadir A, Mohd S, Javadpour J, et al. The effects of hydrothermal temperature on structural and photocatalytic properties of ordered large pore size TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mesostructured composite. *J Alloys Compd* 2012;519:72–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.12.051>.
- [62] Lee C, Wang C, Lyu M, Juang L, Liu S, Hung S. Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates. *J Colloid Interface Sci* 2007;316:562–9. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.08.008>.
- [63] Vansant EF, Van Der Voort P, Vrancken KC. *Characterization And Chemical Modification of the Silica Surface*. Elsevier; 1995.
- [64] Innocenzi P. *From the Precursor to a Sol. Sol to Gel Transit.*, Springer, Cham; 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-39718-4>.
- [65] Putz AM, Wang K, Len A, Plocek J, Bezdiccka P, Kopitsa GP, et al. Mesoporous silica obtained with methyltriethoxysilane as co-precursor in alkaline medium. *Appl Surf Sci* 2017;424:275–81. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.121>.
- [66] Hafidh A, Touati F, Hosni F, Hamzaoui AH, Somrani S. New Silica Hybrids Elaborated by Sol-Gel process from Bifunctional Thiadiazole and 1,2,4-Triazole Precursors. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat Elem* 2018;193:155–63. <https://doi.org/10.1080/10426507.2017.1393422>.
- [67] Vinogradova E, Estrada M, Moreno A. Colloidal aggregation phenomena : Spatial structuring of TEOS-derived silica aerogels. *J Colloid Interface Sci* 2006;298:209–12. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.064>.
- [68] Pisal AA, Rao AV. Comparative studies on the physical properties of TEOS , TMOS and Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> based silica aerogels by ambient pressure drying method. *J Porous Mater* 2016;23:1547–56. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0215-y>.
- [69] Tiringir U, Milošev I, Durán A, Castro Y. Hybrid sol–gel coatings based on GPTMS/TEOS containing colloidal SiO<sub>2</sub> and cerium nitrate for increasing corrosion protection of aluminium alloy 7075-T6. *J Sol-Gel Sci Technol* 2018;85:546–57. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4577-7>.
- [70] Vivero-Escoto J, editor. *Silica Nanoparticles : Preparation, Properties and Uses*. Nova Science Publishers, Incorporated; 2011.
- [71] Knežević NŽ, Durand J-O. Large Pore Mesoporous Silica Nanomaterials for Application in Delivery of Biomolecules. *Nanoscale* 2015;7:2199–209. <https://doi.org/10.1039/C4NR06114D>.
- [72] Peres EC, Slaviero JC, Cunha AM, Hosseini-Bandegharai A, Dotto GL. Microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption. *J Environ Chem Eng* 2018;6:649–59. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.062>.

## CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

- [73] Sui H, Liu H, An P, He L, Li X, Cong S. Application of silica gel in removing high concentrations toluene vapor by adsorption and desorption process. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2017;74:218–24. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.02.019>.
- [74] Trewyn BG, Giri S, Slowing II, Lin VSY. Mesoporous silica nanoparticle based controlled release, drug delivery, and biosensor systems. *Chem Commun* 2007:3236–45. <https://doi.org/10.1039/b701744h>.
- [75] Hasanzadeh M, Shadjou N, de la Guardia M, Eskandani M, Sheikhzadeh P. Mesoporous silica-based materials for use in biosensors. *TrAC - Trends Anal Chem* 2012;33:117–29. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.10.011>.
- [76] Hirano M, Ota K, Inagaki M, Iwata H. Hydrothermal Synthesis of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Composite Nanoparticles and Their Photocatalytic Performances. *J Ceram Soc Japan* 2004;148:143–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.2109/jcersj.112.143>.
- [77] Yaseen M, Shah Z, C.Veses R, Dias SLP, Lima ÉC, Reis GS dos, et al. Photocatalytic Studies of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Xerogels. *J Anal Bioanal Tech* 2017;8:8–11. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000348>.
- [78] Varin RA, Czujko T, Wronski ZS, editors. *Nanomaterials for solid state hydrogen storage*. 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-77712-2>.
- [79] Lim SH, Luo J, Zhong Z, Ji W, Lin J. Room-Temperature Hydrogen Uptake by TiO<sub>2</sub> Nanotubes. *Inorg Chem* 2005;44:4124–6. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ic0501723>.
- [80] Bavykin D V., Friedrich JM, Walsh FC. Protonated titanates and TiO<sub>2</sub> nanostructured materials: Synthesis, properties, and applications. *Adv Mater* 2006;18:2807–24. <https://doi.org/10.1002/adma.200502696>.
- [81] Yarali M, Biçer E, Gürsel SA, Yürüm A. Expansion of titanate nanotubes by the use of a surfactant and its improved performance as an anode in Li-ion batteries. *Electrochim Acta* 2016;220:453–64. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.133>.
- [82] Kordás K, Mohl M, Kónya Z, Kukovecz Á. Layered titanate nanostructures: perspectives for industrial exploitation. *Transl Mater Res* 2015;2:015003. <https://doi.org/10.1088/2053-1613/2/1/015003>.
- [83] Tayade RJ, Gandhi V, editors. *Photocatalytic Nanomaterials for Environmental Applications*. 2018.
- [84] Barrocas B, Silvestre AJ, Rolo AG, Monteiro OC. The effect of ionic Co presence on the structural, optical and photocatalytic properties of modified cobalt-titanate nanotubes. *Phys Chem Chem Phys* 2016;18:18081–93. <https://doi.org/10.1039/c6cp01889k>.
- [85] Chen Y, Lo S, Kuo J. Pb (II) adsorption capacity and behavior of titanate nanotubes made by microwave hydrothermal method. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2010;361:126–31. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.03.017>.
- [86] Sandoval A, Hernández-ventura C, Klimova TE. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. *Fuel* 2017;198:22–30. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.007>.
- [87] Wang J, Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J Hazard Mater* 2020;390:122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.

## CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

- [88] Ho YS, McKay G, Hong T, Bay W, Kong H, Hong T. Kinetics of Pollutant Sorption by Biosorbents : Review. *Sep Purif METHODS* 2000;29:189–232. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1081/SPM-100100009>.
- [89] Blanchard G, Maunaye M, Martin G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res* 1984;18:1501–7. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6).
- [90] Ho KS, McKay G. The Kinetics of Sorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Sphagnum Moss Peat. *Can J Chem Eng* 1998;76:822–7. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cjce.5450760419>.
- [91] Gomez-Solís C, Ballesteros JC, Torres-Martínez LM, Juárez-Ramírez I, Díaz Torres LA, Elvira Zarazua-Morin M, et al. Rapid synthesis of ZnO nano-corncoabs from Nital solution and its application in the photodegradation of methyl orange. *J Photochem Photobiol A Chem* 2015;298:49–54. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.10.012>.
- [92] Bonilla-Petriciolet A, Mendoza-Castillo DI, Reynel-Ávila HE, editors. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer International Publishing; 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>.
- [93] Qiu H, Lv L, Pan B, Zhang Q, Zhang W, Zhang G. Critical review in adsorption kinetic models. *J Zhejiang Univ Sci A* 2009;10:716–24. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>.
- [94] Alkan M, Demirbas Ö, Doğan M. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. *Microporous Mesoporous Mater* 2007;101:388–96. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.12.007>.
- [95] Langmuir I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J Am Chem Soc* 1918;40:1361–403. <https://doi.org/10.1021/ja01269a066>.
- [96] Freundlich H. Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift Für Phys Chemie* 1907;57:385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.
- [97] Ray SS, Gusain R, Kumar N. Adsorption equilibrium isotherms , kinetics and thermodynamics. *Carbon Nanomater. Adsorbents Water Purif.*, 2020, p. 101–18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821959-1.00005-2>.
- [98] Johnson RD, Arnold FH. The Temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption. *Biochim Biophys Acta* 1995;1247:293–7. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-4838\(95\)00006-G](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0167-4838(95)00006-G).
- [99] Bansal RC, Goyal M. *Activated Carbon Adsorption*. Taylor & Francis Group; 2005.
- [100] Çeçen F, Aktaş Ö. *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment Integration of Adsorption and Biological Treatment*. Wiley-VCH; 2012.
- [101] Dimpe KM, Ngila JC, Nomngongo PN. Application of waste tyre-based activated carbon for the removal of heavy metals in wastewater. *Cogent Eng* 2017;4:1–11. <https://doi.org/10.1080/23311916.2017.1330912>.
- [102] Cejka J, Bekkum H van, Corma A, Schüth F, editors. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. 3rd Revise. Elsevier; 2007.
- [103] Baldermann A, Fleischhacker Y, Schmidthaler S, Wester K, Nachtnebel M, Eichinger S. Removal of barium from solution by natural and iron(III) oxide-modified allophane, beidellite and zeolite adsorbents. *Materials (Basel)*

- 2020;13. <https://doi.org/10.3390/ma13112582>.
- [104] Mahmoodi NM, Saffar-Dastgerdi MH. Zeolite nanoparticle as a superior adsorbent with high capacity: Synthesis, surface modification and pollutant adsorption ability from wastewater. *Microchem J* 2019;145:74–83. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.018>.
- [105] Hong M, Yu L, Wang Y, Zhang J, Chen Z, Dong L, et al. Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. vol. 359. Elsevier B.V.; 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.087>.
- [106] Ji Y, Xu F, Wei W, Gao H, Zhang K, Zhang G, et al. Efficient and fast adsorption of methylene blue dye onto a nanosheet MFI zeolite. *J Solid State Chem* 2021;295:121917. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121917>.
- [107] Knidri H El, Belaabed R, Addaou A, Laajeb A, Lahsini A. Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan: A review. *Int J Biol Macromol* 2018;120:1181–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.08.139>.
- [108] Boulaiche W, Hamdi B, Trari M. Removal of heavy metals by chitin: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Appl Water Sci* 2019;9:1–10. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0926-8>.
- [109] Alves AK. *Nanomaterials for Eco-friendly Applications*. 2019. [https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-030-26810-7\\_8](https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-030-26810-7_8).
- [110] Zazycki MA, Borba PA, Silva RNF, Peres EC, Perondi D, Collazzo GC, et al. Chitin derived biochar as an alternative adsorbent to treat colored effluents containing methyl violet dye. *Adv Powder Technol* 2019;30:1494–503. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.04.026>.
- [111] Rathinam K, Jayaram P, Sankaran M. Synthesis and characterization of magnetic chitin composite and its application towards the uptake of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution. *Environ Prog Sustain Energy* 2019;38:S288–97. <https://doi.org/10.1002/ep.13013>.
- [112] Szatyłowicz E, Skoczko I. The Use of Activated Alumina and Magnetic Field for the Removal Heavy Metals from Water. *J Ecol Eng* 2018;19:61–7. <https://doi.org/https://doi.org/10.12911/22998993/85373>.
- [113] Lebrahimi H, Fekhaoui M, Bellaouchou A. Removal of Fluoride Ions from Drinking Water by Activated Alumina and Activated Charcoal. *J Environ Treat Tech* 2020;8:1054–9.
- [114] Xiong L, Yang Y, Mai J, Sun W, Zhang C. Adsorption behavior of methylene blue onto titanate nanotubes 2010;156:313–20. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.023>.
- [115] Liu W, Wang T, Borthwick AGL, Wang Y, Yin X, Li X, et al. Adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cr<sup>3+</sup> onto titanate nanotubes: Competition and effect of inorganic ions. *Sci Total Environ* 2013;456–457:171–80. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.082>.
- [116] Li N, Zhang L, Chen Y, Tian Y, Wang H. Adsorption behavior of Cu(II) onto titanate nanofibers prepared by alkali treatment. *J Hazard Mater* 2011;189:265–72. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.031>.
- [117] López-Muñoz MJ, Arencibia A, Cerro L, Pascual R, Melgar Á. Adsorption of Hg(II) from aqueous solutions using TiO<sub>2</sub> and titanate nanotube adsorbents. *Appl Surf Sci* 2016;367:91–100.

## CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.109>.

- [118] Aydin YA, Aksoy ND. Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics. *Chem Eng J* 2009;151:188–94. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.010>.
- [119] Li DM, Li FZ, Liao JL, Yang JJ, Li B, Chen YM, et al. Efficient removal of Co(II) from aqueous solution by titanate sodium nanotubes. *Nucl Sci Tech* 2016;27. <https://doi.org/10.1007/s41365-016-0135-1>.
- [120] Senthil Kumar P, Kirthika K. Equilibrium and kinetic study of adsorption of nickel from aqueous solution onto bael tree leaf powder. *J Eng Sci Technol* 2009;4:351–63.
- [121] Doğan M, Alkan M, Demirbaş Ö, Özdemir Y, Özmetin C. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chem Eng J* 2006;124:89–101. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.08.016>.
- [122] Khan A, Khan S, Khan MA, Qamar Z, Waqas M. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review. *Environ Sci Pollut Res* 2015;22:13772–99. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11356-015-4881-0>.
- [123] Mahurpawar M. Effects of Heavy Metals on Human Health effects of Heavy Metals on Human Health. *Int J Res - GRANTHAALAYAH* 2015;3:1–7. <https://doi.org/10.29121/granthaalayah.v3.i9se.2015.3282>.
- [124] Guertin J, A. Jacobs J, P. Avakian C, editors. *Chromium(VI) Handbook*. CRC Press; 2005.
- [125] Ducros V. Chromium Metabolism - A Literature Review. *Biol Trace Elem Res* 1992;32:65–77. <https://doi.org/10.1007/BF02784589>.
- [126] Lazo P. Determination of Cr(VI) in Environmental Samples Evaluating Cr(VI) Impact in a Contaminated Area. *J Int Environ Appl Sci* 2009;4:207–13.
- [127] MAHJOUB B, FKIHI I, NCIBI MC. Élimination du chrome hexavalent des solutions aqueuses par adsorption sur feuilles brutes de *Posidonia oceanica* ( L . ) : cinétiques, équilibres et modélisation. *Déchets, Sci Tech* 2015;19–26. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.1196>.
- [128] Taylor P, Barnhart J, Barnhart J. Chromium chemistry and implications for environmental fate and toxicity. *J Soil Contam* 1997;6:561–8. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1080/15320389709383589> PLEASE.
- [129] Davis JR, editor. *Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. ASM Specialty Handbook; 2000.
- [130] BÖCK A. *Metal Ions in Life Sciences*. Vol. 2. Nickel and its Surprising Impact in Nature. John Wiley and Sons, Ltd; 2009.
- [131] Es-sahbany H, Berradi M, Nkhili S, Hsissou R, Allaoui M, Loutfi M, et al. Removal of heavy metals (nickel) contained in wastewater-models by the adsorption technique on natural clay. *Mater Today Proc* 2019;13:866–75. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.050>.
- [132] Majumder C. Arsenic (V) Removal Using Activated Alumina : Kinetics and Modeling by Response Surface. *J Environ Eng* 2018;144:1–9. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001337](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001337).
- [133] Uwamariya V. Adsorptive Removal of Heavy Metals from Groundwater by Iron Oxide based adsorbents.

## CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

University of Technology and of the Academic Board of the UNESCO-IHE, 2013.

- [134] Tanboonchuy V, Grisdanurak N, Liao C. Background species effect on aqueous arsenic removal by nano zero-valent iron using fractional factorial design. *J Hazard Mater* 2012;205–206:40–6. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.090>.
- [135] Niu HY, Wang JM, Shi YL, Cai YQ, Wei FS. Adsorption behavior of arsenic onto protonated titanate nanotubes prepared via hydrothermal method. *Microporous Mesoporous Mater* 2009;122:28–35. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.02.005>.
- [136] Al-saydeh SA, El-naas MH, Zaidi SJ. Copper Removal from Industrial Wastewater : A Comprehensive Review. *J Ind Eng Chem* 2017;56:35–44. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.026>.
- [137] Hu H, Li X, Huang P, Zhang Q, Yuan W. Efficient removal of copper from wastewater by using mechanically activated calcium carbonate. *J Environ Manage* 2017;203:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.066>.
- [138] Liu SS, Lee CK, Chen HC, Wang CC, Juang LC. Application of titanate nanotubes for Cu(II) ions adsorptive removal from aqueous solution. *Chem Eng J* 2009;147:188–93. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.06.034>.
- [139] Hofmann W. Lead and Lead Alloys - Properties and Technology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH; 1970. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-28508-4>.
- [140] CASAS JS, SORDO J, editors. Lead: Chemistry, analytical aspects, environmental impact and health effects. Elsevier; 2011.
- [141] Sujatha S, Venkatesan G, Sivarethinamohan R. Optimization of Lead Removal in Exhausting Manilkara Zapota Based Activated Carbon – Application of Response Surface Methodology. *Environ Technol* 2019;0. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1570347>.
- [142] Awual MR. An efficient composite material for selective lead(II) monitoring and removal from wastewater. *J Environ Chem Eng* 2019;7:103087. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103087>.
- [143] Wen X, Du C, Zeng G, Huang D, Zhang J, Yin L, et al. A novel biosorbent prepared by immobilized *Bacillus licheniformis* for lead removal from wastewater. *Chemosphere* 2018;200:173–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.078>.
- [144] Nie X, Teh Y. Titanate nanotubes as superior adsorbents for removal of lead(II) ions from water. *Mater Chem Phys* 2010;123:494–7. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.05.002>.
- [145] Sigel A, Sigel H, Sigel RKO, editors. Cadmium : From Toxicity to Essentiality. Springer; 2013.
- [146] Du AJ, Sun DD, Leckie JO. Sequestration of cadmium ions using titanate nanotube. *J Hazard Mater* 2011;187:401–6. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.053>.
- [147] Inamuddin, Ahamed MI, Lichtfouse E, editors. Water Pollution and Remediation : Heavy Metals. Springer International Publishing; 2020.
- [148] ZEITOUN MM, MEHANA EE. Impact of Water Pollution with Heavy Metals on Fish Health : Overview and

## CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Updates. *Glob Vet* 2014;12:219–31. <https://doi.org/10.5829/idosi.gv.2014.12.02.82219>.

- [149] Asati A, Pichhode M, Nikhil K. Effect of Heavy Metals on Plants : An Overview. *Int J Appl or Innov Eng Manag* 2016;5:56–66. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.27583.87204>.
- [150] Guo J, Dai X, Xu W, Ma M. Overexpressing GSH1 and AsPCS1 simultaneously increases the tolerance and accumulation of cadmium and arsenic in *Arabidopsis thaliana*. *Chemosphere* 2008;72:1020–6. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.04.018>.

# **Chapitre II**

## **Matériels et Méthodes**

### Chapitre II : Matériels et Méthodes

L'objectif de ce chapitre est de présenter les produits chimiques, les techniques de caractérisation, et les méthodes utilisées pour la mise en œuvre expérimentale. Pour commencer, nous décrivons les méthodes de caractérisation des matériaux solides et les méthodes d'analyse quantitative des métaux lourds. Par la suite, nous présentons la méthodologie des plans d'expériences, telle que les plans factoriels et la méthodologie de surface de réponse, leur principe et leurs applications pour l'optimisation des réponses. La procédure de synthèse hydrothermale suivie au laboratoire pour l'obtention des nanotubes de titanate modifiés et non modifiés à la silice est donnée dans la troisième partie de ce chapitre. Pour finir, le protocole expérimental des essais d'adsorption du plomb et du cadmium est présenté en détail dans la quatrième section.

### II.1 Méthodes de caractérisation

De nombreuses techniques de caractérisation ont été adoptées afin de mieux cerner les propriétés physico-chimiques et optiques de nos matériaux adsorbants. Nous nous intéressons dans cette section aux techniques suivantes : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET) couplés aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), le potentiel zêta et la mesure de la surface spécifique par la méthode BET ainsi que la taille et le volume des pores par la méthode BJH.

#### II.1.1 Méthodes de caractérisation microscopique

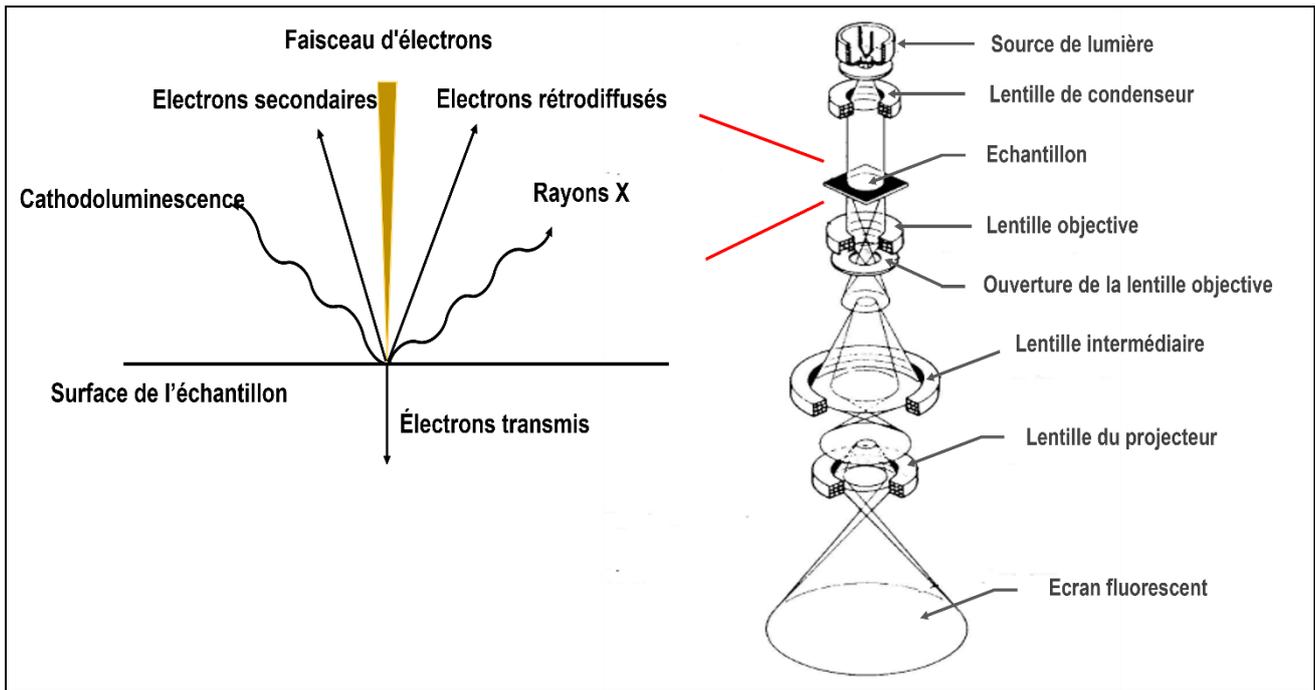
Les techniques d'analyse microscopiques sont incontournables dans l'étude structurale des nanomatériaux car elles fournissent des images et des informations détaillées sur la structure des matériaux à différentes échelles. Cette partie est consacré à définir la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET) et l'analyse élémentaire aux rayons X associée (EDX).

##### II.1.1.1 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La naissance de la MET a eu lieu en 1932 par Knoll et Ruska à travers la publication de leurs résultats obtenus avec des lentilles magnétiques et en appliquant l'imagerie en deux étapes dans *Zeitschrift für Physik* sous une forme assez détaillée [1].

La microscopie électronique à transmission est une méthode de caractérisation vigoureuse et hautement recommandée pour l'étude structurale locale des matériaux et les nanomatériaux, capable de fournir des informations sur les interfaces internes dans les solides. La MET utilise les électrons comme source de lumière et leur longueur d'onde faible permet d'obtenir une résolution hautement meilleure qu'avec un microscope optique, permettant de voir des objets de l'ordre de quelques angströms ( $10^{-10}$  m) [2].

La source lumineuse située au sommet du microscope émet les électrons qui voyagent à travers le vide dans la colonne du microscope. Les électrons sont focalisés en un faisceau très fin à l'aide des lentilles électromagnétiques et qui traverse par la suite l'échantillon à analyser [3]. La MET sont munis de trois types de lentilles. La première est une lentille de condenseur qui sert à former un faisceau parallèle qui "éclaire" l'échantillon. Une deuxième lentille objective pour former une image agrandie de l'échantillon. Une troisième lentille, dite lentille du projecteur, qui a pour rôle d'agrandir une partie de cette image et la projeter sur l'écran. La figure II.1 montre les différentes composantes d'un MET.



**Figure II. 1.** Microscope Electronique à balayage et résumé des différents types de signaux générés par les interactions des électrons avec l'échantillon.

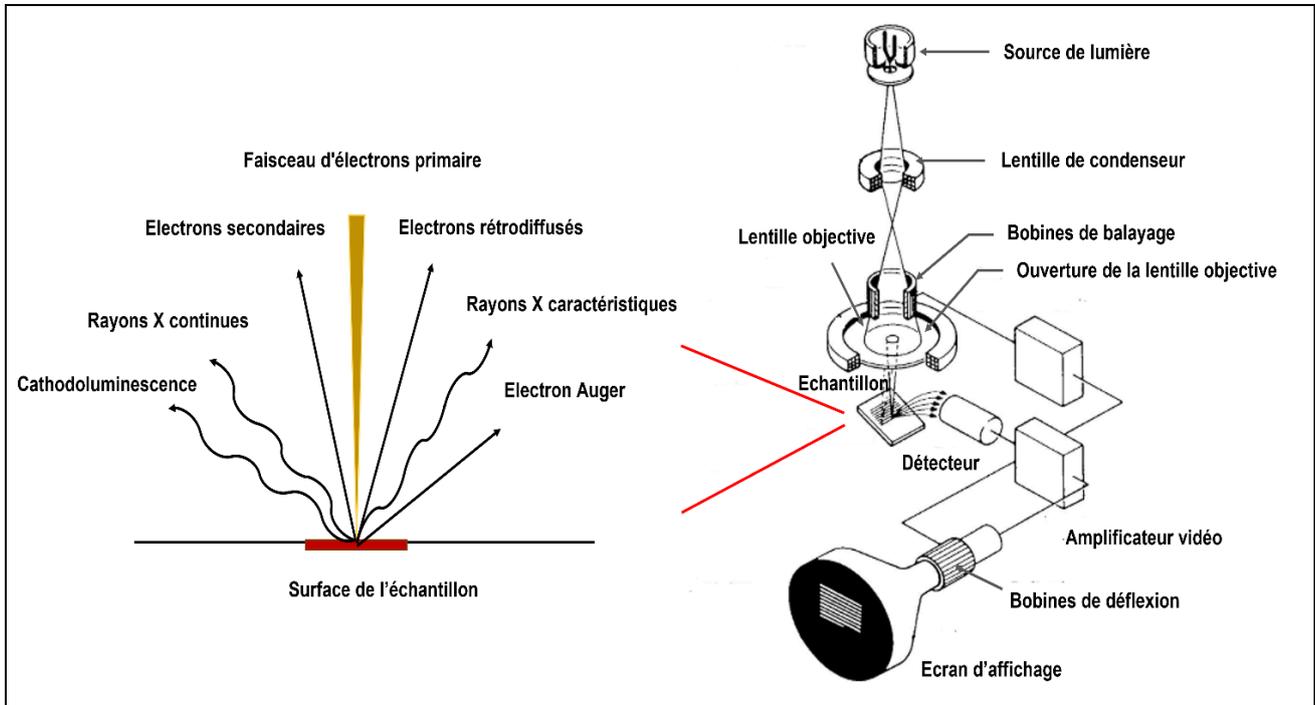
Dans ce présent travail, le JEOL, 2200FS a été utilisé afin d'obtenir, d'une part, des images plus claires de la morphologie des nanotubes de titanate, et pour mesurer, d'autre part, leur longueur et diamètre, intérieur et extérieur.

### II.1.1.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le développement du MEB a eu lieu en 1938, quelques années après le développement du MET, tandis que sa commercialisation n'a commencé qu'en 1965. Par la suite, des efforts énormes ont été consentis afin d'améliorer le pouvoir de résolution du MEB, augmenter son pouvoir de la collecte et amplifier le signal du spécimen [4]. 1938 est aussi l'année de la construction du premier microscope électronique à transmission à balayage (METB) par von Ardenne [5]. L'acronyme METB peut être interprété comme signifiant : (a) Microscopie à transmission sur un MEB dédié ; (b) Microscopie à balayage sur un MET dédié ou un MET analytique ; (c) Microscopie à transmission ultra-haute résolution sur le microscope électronique à transmission à balayage à émission de champ (canon) [4].

La microscopie électronique à balayage (MEB) est l'une des méthodes de caractérisation des matériaux, à travers laquelle on peut obtenir des images de haute résolution en trois dimensions de l'échantillon sur un écran de visualisation lorsque le faisceau électronique se déplace sur la surface de l'échantillon solide, par application du principe des interactions électrons-matières.

Actuellement, la MEB est appliqué dans plusieurs domaines de la recherche, la biologie, la science des matériaux, la nanotechnologie ... etc., et elle est de plus en plus équipée des détecteurs d'électrons performants, qui distinguent jusqu'à 0,1 à 0,2  $\mu\text{m}$ .



**Figure II. 2.** Microscope Electronique à balayage et résumé des différents types de signaux générés par les interactions des électrons avec l'échantillon.

Le principe de fonctionnement du MEB se diffère de celui du MET, notamment dans le mode de la collecte de l'image. Comme son nom l'indique, c'est à l'aide d'un balayage de la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons à haute énergie, donnant naissance à des électrons réfléchis et à d'autres signaux, qu'une image est obtenue par microscope électronique à balayage. Les types de signaux produits par un MEB comprennent les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les rayons X caractéristiques, la cathodoluminescence, les rayons X continus et les électrons Auger, comme montré dans la figure II.2. La taille du champ observé est déterminée par le rapport entre la surface balayée sur l'échantillon et la dimension du document final sur l'écran d'observation.

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, le faisceau d'électron pénétrant dans l'échantillon est dispersé par une succession d'interactions élastiques et inélastiques avec les atomes. De plus, l'électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié à la bande de conduction de l'atome, provoquant une ionisation par éjection de ce dernier. Cet électron éjecté s'appelle électron secondaire. Chaque électron primaire peut céder un ou plusieurs électrons secondaires. Ces derniers sont de faible énergie et très sensibles aux

vibrations de la surface de l'échantillon, la moindre vibration peut modifier la quantité d'électron collectés. L'image de base du MEB est formée à partir d'un mélange en proportions variables des signaux d'électrons secondaires et rétrodiffusés.

Le microscope électronique à balayage se compose principalement d'un canon d'électron et d'une colonne électrique, afin de produire un faisceau d'électrons qui frappe la surface de l'échantillon, et de détecteurs qui captent et analysent les rayonnements émis par l'échantillon. La figure II.3 montre les différentes composantes d'un MEB.

### II.1.1.3 Analyse des rayons X à dispersion d'énergie au microscope électronique (EDX)

Les détecteurs de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont été développés au cours des années 1960, initialement pour des applications nucléaires. Dix ans plus tard, ces détecteurs ont été associés, avec succès immédiat, à l'analyse dans le MEB, puis rapidement à l'analyse dans le MET. Cette nouvelle technologie a connu un répanchage exceptionnel, et a conduit les fabricants, en 1980, à adapter leurs gammes de MEB et MET pour pouvoir insérer les détecteur EDX [6].

L'EDX est une technique analytique dont l'objectif est d'examiner la composition d'un matériau solide à l'aide d'un MEB ou un METB. Elle est capable de détecter des éléments qui possèdent un numéro atomique supérieur à celui du bore et ces éléments peuvent être détectés à une concentration d'au moins 0,1 % [7]. Le principe de fonctionnement de cette analyse repose sur les électrons excitants qui se situent près du noyau, conduisant à une chute en niveaux d'énergie des électrons plus éloignés afin de remplir les vides résultants. Les rayons X sont émis à différentes fréquences par les électrons lorsqu'ils passent à des états d'énergie plus faibles, de sorte que la mesure de ces émissions peut fournir des informations qualitatives et quantitatives sur la composition proche de la surface de l'échantillon [8].

Les détecteurs les plus communément utilisés sont le détecteur au silicium dérivé du lithium (ou Si (Li)) et le détecteur au germanium de haute pureté (HPGe). Leur application touche l'identification des matériaux, l'identification des éléments contaminants, l'analyse de détection ponctuelle de régions jusqu'à 10 cm de diamètre, le contrôle de la qualité., etc

#### II.1.1.4 Appareillages utilisés pour la caractérisation des matériaux par MET, MEB et EDX dans ce présent travail

La microscopie électronique et l'analyse élémentaire aux rayons X sont des techniques de caractérisation incontournables pour étudier la microstructure et la composition des nanomatériaux. Trois différents types de MEB-EDX et un type de MET ont été utilisés dans notre cas d'étude, à savoir :

- ✓ **JEOL JSM-6490LA** : un microscope électronique à balayage de haute résolution de 3,0 nm, développé par JEOL, muni d'un analyseur de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) intégré permettant une observation et une analyse EDX transparentes.
- ✓ **JEOL JSM-7200F** : un microscope électronique à balayage équipé d'un système optique électronique qui applique la technologie "In-lens Shotkey Plus" adoptée par notre machine phare, le JSM-7800FPRIME, et TTLS (système à travers l'objectif) en équipement standard. Il possède une résolution de 1,2 nm (30 kV) à 1,6 nm (1 kV), une tension d'accélération de 0,5 à 30 kV et un grossissement de 5 à 300 000X.
- ✓ **HD-2700** : un microscope électronique à transmission à balayage (METB) à canon à émission de champ 80-200 kV. Parmi ses nombreuses caractéristiques, il permet d'obtenir des images à très haute résolution (0,136 nm) et une analyse EDX à haute vitesse et haute sensibilité.

Les images de ces trois équipements sont montrées dans la figure II.3.

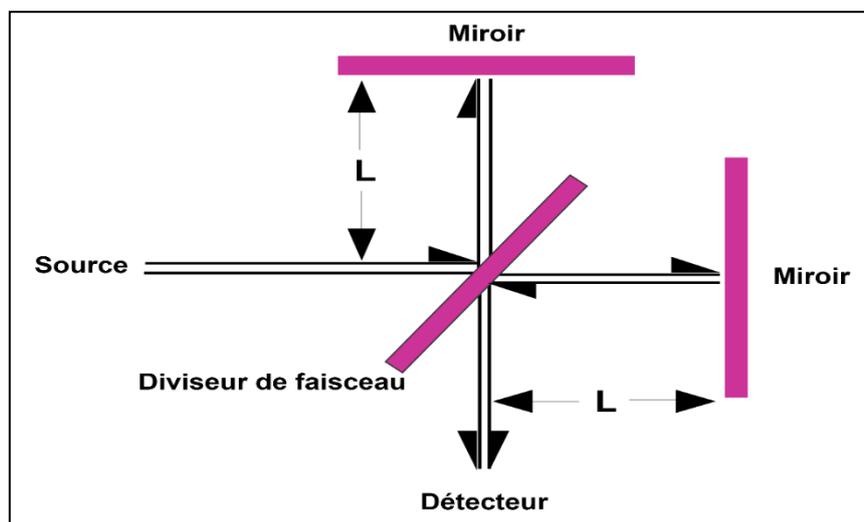


**Figure II. 3.** Equipements MEB et MET utilisés dans cette étude (LRGP, CRAPC Bejaia, CICECO).

#### II.1.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les rayons infrarouges ont été découverts en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel, mais ont été dénommés plusieurs années plus tard par Becquerel dans les environs de 1870 [9]. Il a été démontré, ensuite, que le domaine infrarouge fait partie du spectre électromagnétique qui se situe entre les radiations visibles et micro-ondes.

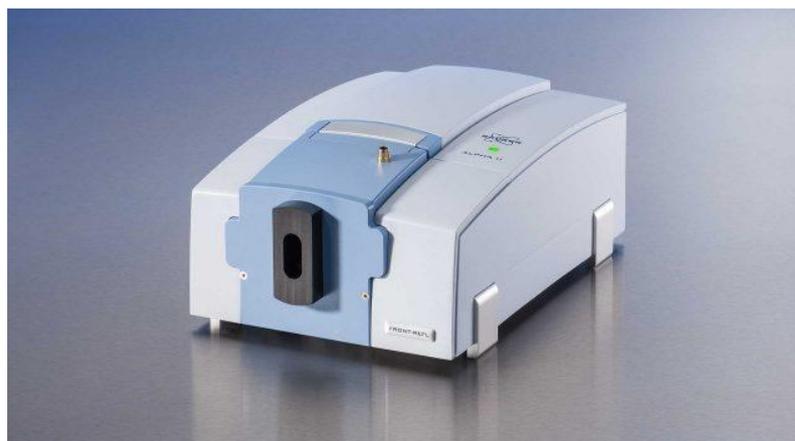
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique permettant l'analyse chimique et structurale des matériaux organique et inorganique. Elle est munie d'une source de rayonnement infrarouge ; un interféromètre qui sépare le faisceau en deux parties, dont l'une est considéré comme référence, et l'autre sert à analyser l'échantillon ; deux miroirs, un fixe et l'autre mobile. La figure II.4 montre le schéma représentatif du FTIR.



**Figure II. 4.** Schéma de base de l'interféromètre de Michelson.

Le principe de fonctionnement d'un FTIR repose sur le fait que la lumière de la source est divisée par le miroir central en deux faisceaux d'intensités égales. Chaque faisceau se dirige vers un autre miroir et l'ensemble se recombine par la suite pour traverser l'échantillon jusqu'au détecteur. Les rétroviseurs, fixe et mobile, utilisés servent à recombinaison des deux chemins parcourus par les deux faisceaux [10]. L'équipement FTIR utilisé dans ce présent travail est un spectromètre Bruker ALPHA, montré sur la figure II.5.

Le rayonnement infrarouge émis par la source est absorbé par la substance sur des longueurs d'ondes bien spécifiques aux groupements chimiques fonctionnels existant dans le matériau analysé. Les positions des bandes d'adsorption d'un spectre IR sont repérées soit en longueur d'onde (nm) soit en nombre d'onde  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figure II. 5.** Spectromètre Bruker ALPHA [11].

L'infrarouge permet deux types d'analyse, l'une d'elles est dite « analyse qualitative », car chaque mode de vibration observé correspond à un mouvement de certains groupes d'atome, puisque il n'est pas possible de séparer totalement un groupe d'atomes de la molécule dans son ensemble [9]. Il existe différents types de vibrations, à savoir, les élongations, les déformations dans le plan et les déformations à l'extérieur du plan.

Le deuxième type d'analyse, dit « analyse quantitative », repose sur l'étude des variations des nombres d'onde d'absorption ou bien les variations des intensités des lignes [9]. La loi la plus utilisée dans ce type d'analyse est la loi de Beer-Lambert :

$$\log\left(\frac{I_0}{I_{\bar{\nu}}}\right) = A_{\bar{\nu}} = a_{\bar{\nu}}bc \quad 22$$

Avec

$I_0$  : L'intensité de la radiation incidente

$I_{\bar{\nu}}$  : L'intensité de la radiation transmise à un nombre d'onde  $\bar{\nu}$

### II.1.3 Diffraction des Rayons X (DRX)

Depuis la découverte de la diffraction des rayons X (DRX) par Max von Laue (1912) et W.L. Bragg et W.H. Bragg (1913), la diffraction des rayons X est devenue une technique de caractérisation incontournable pour fournir des informations sur la structure à l'échelle atomique de diverses substances dans une variété d'états [12], d'origine organique ou inorganique, sous forme cristalline et homogénéisée.

Toutes les informations concernant l'identité des phases cristallines, leurs abondances relatives, la taille des cristallites, la souche et la chimie du site, peuvent être directement fournies par la DRX.

Lorsque le contact est établi entre les rayons X et la matière, plusieurs phénomènes peuvent avoir lieu, dont nous citons :

- ✓ L'absorption de l'énergie et sa transformation en chaleur.
- ✓ La transmission des fractions de rayons X non absorbé.
- ✓ L'émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident, phénomène dit fluorescence.
- ✓ La diffusion élastique ou inélastique à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique.

Les travaux de Bragg ont eu un grand impact sur le développement de la diffraction des rayons X et de l'optique diffractive moderne, et aboutissent à concevoir une loi permettant la détermination des pics de diffraction, appelé loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad 23$$

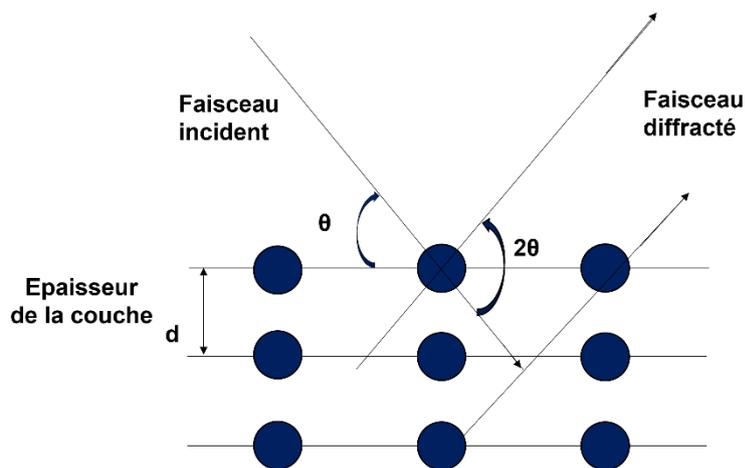
Avec

$d$  : La distance interréticulaire

$\theta$  : L'angle d'incidence des rayons X

$n$  : un entier

$\lambda$  : La longueur d'onde des rayons X



**Figure II. 6.** Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés de la distance  $d$ .

La méthode de diffraction des rayons X a été mise en place par P. Debye et P. Scherrer. Le principe consiste à diriger un faisceau monochromatique de rayons X sur la poudre qui, généralement, composé de grand nombre de petits monocristaux orientés aléatoirement parmi lesquels il existe ceux qui sont d'une famille de plans réticulaires ( $hkl$ ) et respecte la relation de Bragg. L'intensité d'une raie

(hkl) est proportionnelle au facteur de structure  $F_{hkl}$ , et peut être calculé en multipliant le nombre de cristaux en position de Bragg par l'intensité diffractée par un cristal élémentaire. L'angle de Bragg,  $\theta$ , détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur les plans réticulaires. L'ouverture  $2\theta$  correspond à l'ouverture du cône et l'indexation de ces anneaux de diffraction est effectuée par un programme informatique permettant d'analyser ce spectre rapidement. La figure II.6 représente une coupe de plans réticulaires passant par les centres des éléments espacés d'une distance  $d$ .

La relation de Bragg, permettant le calcul de la taille des cristaux, s'exprime comme suit :

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

Avec

D est la taille des cristaux (nm)

K est la constante de Scherrer (0.9)

$\lambda$  est la longueur d'onde (1.54 Å)

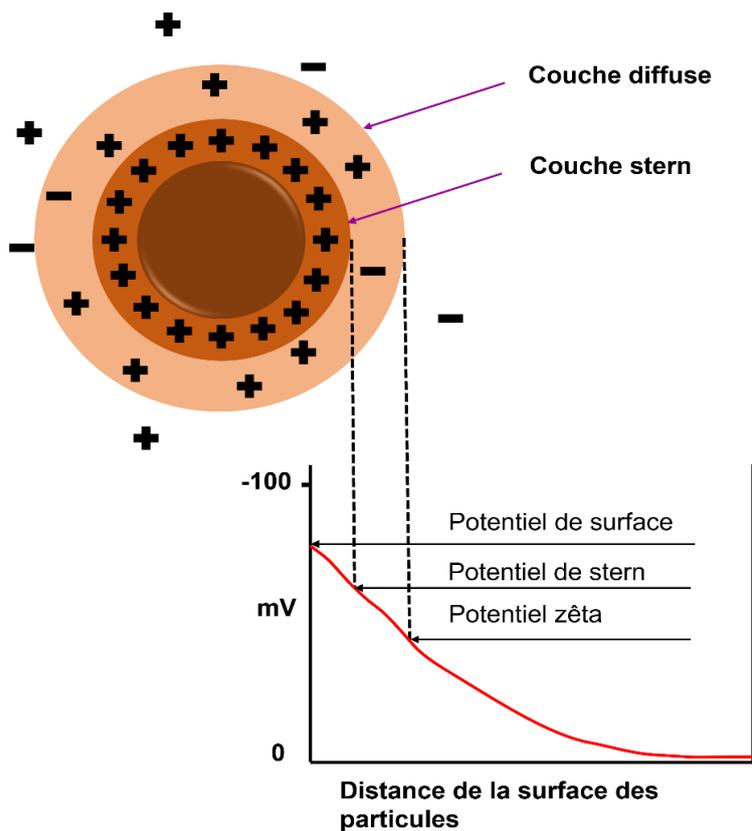
$\beta$  est la pleine largeur à mi-hauteur du pic de diffraction

$\theta$  est l'angle de Bragg

### II.1.4 Potentiel Zêta

Les particules colloïdales, chargés négativement, sont entourées des charges positives stationnaires et d'une couche mobile de charges négatives. Le potentiel zêta est la différence entre la charge de cette couche mobile et celle de la masse du liquide de la suspension. Il est donc défini par le potentiel électrique sur la surface de cisaillement, déterminé par la mesure de la vitesse de l'espèce chargée vers l'électrode en présence d'un champ électrique externe à travers la solution d'échantillon [13]. Le potentiel zêta est un paramètre d'une énorme importance en médecine, en pharmacie, en production chimique, en traitement des minéraux et en purification de l'eau et des sols.

Le premier modèle de calcul du potentiel zêta a été développé en 1903 par Smoluchowski. Cette technique de caractérisation est une aide précieuse pour déduire la stabilité des particules. Une valeur de potentiel zêta supérieure ou égale à 30 mV indique l'état stable, tant dis qu'une valeur inférieure à 30 mV indique que les particules tendent vers l'instabilité, l'agrégation, la coagulation ou bien la floculation [14]. Le potentiel zêta dépend de plusieurs paramètres comme le pH, la conductivité et la concentration des composants en formulation. Un schéma représentatif du principe du potentiel zêta est montré dans la figure II.7.



**Figure II. 7.** Schéma représentatif du potentiel zêta [15].

Les mesures du potentiel zêta dans ce présent travail ont été réalisées par un Zetasizer Nano ZS de chez MALVERN, comme montré dans la figure II.8. L'analyseur de potentiel zêta est muni d'une source lumineuse, de type laser, divisée en deux pour fournir deux faisceaux, un faisceau incident et un autre de référence.



**Figure II. 8.** Analyseur de potentiel zêta MALVERN (CICECO) [16].

Le faisceau laser incident traverse le centre de la cellule de l'échantillon et la lumière diffusée à un angle spécifique est détectée. Lorsque le champ électrique est appliqué à la cellule de l'échantillon, l'intensité de la lumière détectée sera oscillée avec une fréquence proportionnelle à la vitesse des particules par l'effet du déplacement des particules à travers le volume de mesure. Toute information obtenue sera par la suite transmise à un processeur de signal numérique, puis à l'ordinateur.

### II.1.5 Méthodes d'analyse quantitative des métaux lourds

Nous présentons dans cette partie la Spectroscopie d'Absorption Atomique à Flamme, la méthode d'analyse quantitative des métaux lourds adoptée. Nous évoquons son principe, son fonctionnement et l'équipement utilisé dans ce travail.

#### II.1.5.1 Spectroscopie d'Absorption Atomique à Flamme (SAAF)

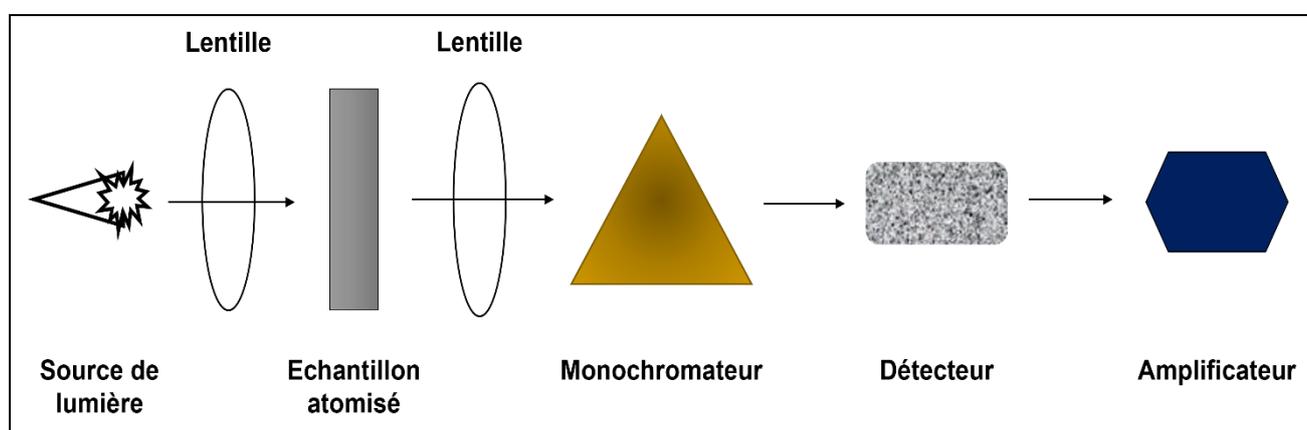
Le point de départ de la spectroscopie d'absorption atomique a été en 1802 avec la découverte des raies de Fraunhofer dans le spectre solaire, pour découvrir par la suite la possibilité de l'utilisation de l'absorption atomique à des fins d'analyse quantitative en 1953 par Sir Alan W [17].

La spectroscopie d'Absorption Atomique, en raison de son utilisation simple, sa fiabilité et sa rentabilité, est considéré comme l'une des méthodes les plus fréquemment utilisés en chimie analytique. Elle présente une sensibilité suffisamment élevée pour détecter les traces des métaux lourds en milieux aqueux. Il existe deux cellules atomiques de base utilisées en spectroscopie d'absorption atomique :

- *La flamme* : fournie par un brûleur à fente laminaire. Sa température dépend de la nature du mélange combustible/comburant.
- *Le chauffage électrothermique de la cellule de l'échantillon* : qui s'agit d'un tube cylindrique de 2 à 3 cm de long et de 0.5 cm de diamètre, en graphite de conductibilité thermique uniforme chauffé par effet Joule.

La spectroscopie d'absorption atomique à flamme (SAAF) est considérée comme avantageuse pour être rapide et précise. La plupart des éléments à analyser peuvent être détectés dans la plage de mg/L ou de parties par million (ppm). Par ailleurs, l'utilisation de la SAAF peut aussi avoir quelques limitations. Etant donné que les interférences peuvent être divisées en deux groupes ; spectrales et non spectrales, les interférences spectrales font généralement l'objet d'une mesure imprécise de l'absorption de la lumière qui est due à l'absorption d'espèces autres que l'élément analyte, et les interférences non spectrales, quant à eux, font référence à certains aspects qui affectent la formation de l'analyte [18].

Le principe de l'instrumentation de la SAAF est que l'échantillon est introduit dans la cellule atomique. La quantité de la lumière absorbée par les atomes d'analyte ainsi formés est proportionnelle à la concentration des atomes de l'analyte dans la cellule. Lorsque la lumière traverse le nuage d'atomes, ces derniers absorbent la lumière ultraviolette ou visible et donnent lieu à des transitions vers des niveaux d'énergie électronique plus élevés. La SAAF est aussi munie d'un monochromateur, utilisé pour sélectionner la longueur d'onde caractéristique de l'élément à déterminer, et d'un détecteur pour mesurer la quantité absorbée, qui indique à son tour la quantité d'analyte initialement présente. La figure II.10 montre un schéma représentant le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique [19].



**Figure II. 9.** Schéma représentant le principe du spectrophotomètre d'absorption atomique.

La quantité de rayonnement absorbée par l'élément analyte est donnée par la loi de Beer, qui s'écrit comme suit :

$$A = \log(I_0/I) = abc \quad 25$$

Avec

A : Absorbance

$I_0$  : Intensité du rayonnement incident sur la flamme

I : Intensité du rayonnement sortant de la flamme

a : Absorptivité molaire

b : Longueur du trajet à travers la flamme

c : Concentration d'atomes dans la flamme

### II.2 Stratégie d'optimisation en utilisant les plans d'expériences

La méthode classique dite « un facteur à la fois » est très longue et coûteuse, car elle consiste à varier un seul paramètre, tout en fixant les autres. Dans ce cas, plus le nombre de facteurs à étudier est grand, plus la mission est délicate. Ceci conduit certains scientifiques à limiter le cercle de l'étude, soit à travers la suppression d'un ou plusieurs facteurs, soit par diminution du nombre de variation de chaque facteur. Dans les deux cas, les résultats sont de fiabilité faible.

La méthodologie de conception des expériences, quant à elle, vise à minimiser d'une part le temps, l'énergie, le coût et l'erreur et de maximiser d'autre part l'efficacité, la productivité et la qualité [20]. Le principe est de faire varier tous les facteurs à la fois, à deux ou plusieurs niveaux, pour acquérir les résultats escomptés.

La découverte de cette méthodologie de planification des expériences a eu lieu au début des années 1920 par Sir Ronald Fisher en Angleterre. La première application de la conception expérimentale s'était focalisée sur la détermination de l'effet de divers engrais sur différentes parcelles de terre. L'optimisation par plans d'expériences, ou la conception expérimentale, a connu une large application ces dernières années. Un certain nombre d'applications réussies de la conception expérimentale ont été signalées par de nombreux fabricants américains et européens entre les années 1980 et 2000 [21].

Cette section est consacrée à définir et présenter le principe de la conception des expériences, afin de clarifier leur utilisation dans les chapitres suivants et de mettre en évidence leur importance. L'accent est mis sur les plans d'expériences que nous avons utilisé dans ce travail.

#### II.2.1 Définition des plans d'expériences

Un plan d'expériences est à la fois une technique économique et un outil puissant pour obtenir des conditions de processus optimisées, pour (i) développer des formulations de produits dans les spécifications souhaitées, (ii) améliorer une méthode d'analyse, (iii) augmenter le rendement d'une machine, (iv) diminuer le coût d'un procédé de fabrication, ou simplement pour (v) évaluer les effets ou impacts que certains facteurs ont sur les réponses attendues [20].

Les plans d'expériences ont été appliqués avec succès dans de nombreux domaines de la recherche scientifique comme l'agriculture, la médecine, la recherche comportementale et dans l'industrie chimique, manufacturière et de haute technologie [22]. Il existe plusieurs raisons pour lesquelles l'utilisation des plans d'expériences est avantageuse, dont nous citons :

- Le développement d'un nouveau produit et/ou procédé : ce qui dépend généralement d'un grand nombre de variables, et dont le traitement avec la méthode classique d'un facteur à la fois peut être chronophage.
- L'économisation d'un procédé donné à l'aide de la quantification des variables influençant son rendement et son coût.
- L'économisation d'une méthode d'analyse donnée, comme la chromatographie liquide, qui nécessite des réactifs très coûteux, sans altérer la qualité des résultats.
- L'optimisation ou l'étude de plusieurs réponses à la fois. [20]

Comme montré dans la figure II.11, tout processus expérimental a des facteurs qui peuvent être facilement contrôlables, et qui jouent un rôle clé dans la caractérisation du processus, et d'autres facteurs très difficiles à maîtriser, dits facteurs incontrôlables. Les sorties du système (ou réponses) sont les mesures qui permettent d'évaluer les performances du processus.

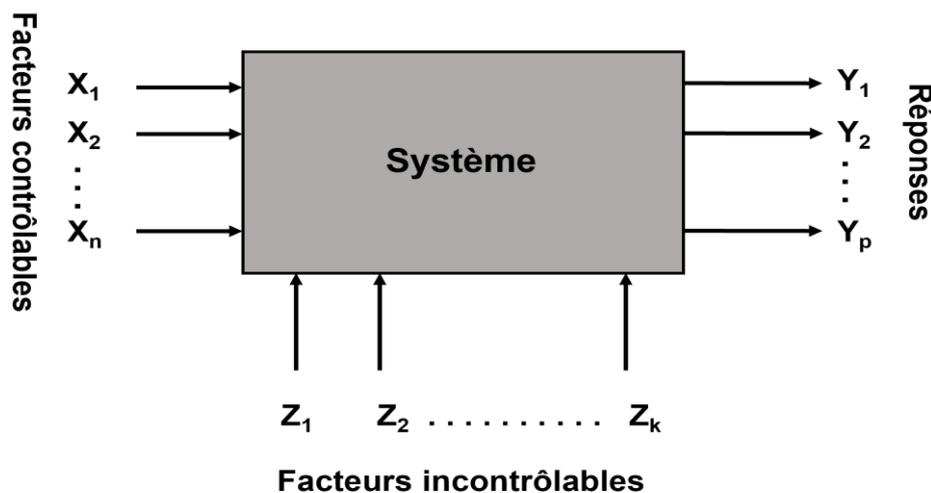


Figure II. 10. Représentation générale du principe d'un plan d'expérience.

### II.2.2 Plans factoriels

Les plans factoriels sont très efficaces pour étudier deux ou plusieurs facteurs en raison de leur richesse en structure, théorie et applications. Ils concernent la sélection et l'agencement des combinaisons de traitement dans une expérience factorielle. En plus de leur efficacité et grande exhaustivité dans la mesure, ces plans possèdent l'avantage d'étudier la présence des interactions, d'ordre deux et plus, entre les facteurs. Il existe deux types de plans factoriels, les plans factoriels complets et les plans factoriels fractionnaires.

### II.2.2.1 Plan factoriel complet

Un plan factoriel complet est fréquemment appliqué dans les enquêtes de  $2^k$ , où  $k$  est le nombre de facteurs qui peuvent n'avoir que deux niveaux, haut (+1) et bas (-1), comme pour le cas de  $3^k$ , où les facteurs peuvent varier sur trois niveaux : bas, central et haut. Les plans factoriels complets sont particulièrement utiles dans les premiers stades des travaux expérimentaux, notamment lorsque le nombre de paramètres, ou bien de facteurs, est inférieur ou égal à 4. Il possède une bonne compatibilité avec plusieurs situations, que ce soit comme un début d'étude de surface de réponse qui mène par la suite à la création d'autres plans de surface [23], ou comme un plan de criblage ou simplement un plan d'étude des facteurs influençant une réponse donnée.

Grâce à ce type de plan, il est possible de sélectionner les facteurs qui ont un effet significatif et si la variation d'un facteur influence l'effet des autres facteurs, c.-à-d. la signification des effets des interactions. Le plan factoriel conduit à un modèle linéaire reliant la réponse aux variables, il s'agit donc d'une conception de surface plane de la réponse [24]. Dans le cas du plan factoriel complet à deux niveaux, l'équation du modèle s'écrit de la manière suivante :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{1 \leq i < j}^k b_{ij} x_i x_j \quad 26$$

Géométriquement parlant, le domaine expérimental est représenté dans l'espace des facteurs à  $k$  dimensions. Les points expérimentaux sont situés aux sommets du polyèdre.

### II.2.2.2 Plan factoriel fractionnaire

Dans la conception des plans factoriels complet, le nombre des combinaisons augmente rapidement. A mesure que le nombre d'expériences augmente, l'application du plan factoriel complet devient non avantageuse en raison du nombre important d'expériences à réaliser. Lorsque le nombre de facteurs passe de 6 à 9, dans le cas du plan factoriel à deux niveaux, le nombre de combinaisons passe de 64 à 512. Pour des raisons économiques, il est recommandé de procéder à un fractionnement du plan factoriel complet sur  $n$ , ceci réduit considérablement le temps et le coût de l'étude, et donne naissance à un nouveau type de plan, nommé, le plan factoriel fractionnaire à deux niveaux  $2^{k-n}$ . Ce dernier est largement utilisé à des fins de criblage [25–27], et aussi comme un plan d'étude de plusieurs variables lorsqu'elles dépassent 4.

Le principe des plans factoriels fractionnaires consiste à utiliser pour l'étude de k facteurs les matrices des effets des plans complets  $2^{k-n}$ , sachant que n est le nombre de facteurs aliasés «confondus» délibérément, possédant des niveaux de même alternance dans la matrice des expériences.

### II.2.3 Plans d'optimisation – Méthodologie de surface de réponse

La méthodologie de surface de réponse (MSR) est un ensemble de techniques mathématiques et statistiques qui ont pour objectif de développer un nouveau produit ou une méthode, optimiser un procédé (rendement et coût), ou améliorer la conception d'un produit [28]. Cette méthodologie de surface a été développée par Box and Wilson en 1951 [29] à des fins d'amélioration du rendement des industries de transformation et de chimie.

Une surface de réponse ne peut pas être convenablement présentée par un modèle de premier degré, même avec l'inclusion des termes d'interaction. Un modèle de second degré sera donc plus adéquat pour fournir une courbure assez forte. Le modèle du second ordre pour le cas général est :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i \neq j} \sum \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad 27$$

Avec :

Y : la réponse

$\beta_0$  : la moyenne des réponses

$\beta_i$  : les coefficients des termes linéaires

k : le nombre de variables

$x_i$  &  $x_j$  : les variables codées indépendantes

$\beta_{ij}$  : les coefficients des termes d'interaction

$\beta_{ii}$  : les coefficients des termes quadratiques

$\varepsilon$  : le résidu associé aux expériences

Les plans de surface les plus communément utilisés sont : les plans composites centraux, les plans de Box-Behnken et les plans de Doehlert. En plus de l'étude de l'effet des variables indépendantes, et leur interaction, ces plans de surface servent à optimiser tous types de procédés, quels que soient leur complexité.

### II.2.3.1 Plan de Doehlert

La conception du plan de Doehlert a été accomplie par David H. Doehlert en 1970 [30], appelée aussi la conception uniforme de la coque. Ce plan décrit un domaine circulaire pour deux variables, sphérique pour trois variables et hypersphérique pour plus de trois variables [31]. Il est très économique vu qu'il nécessite un nombre d'expériences relativement faible, celui-ci peut être calculé en utilisant la formule suivante :

$$N = k^2 + k + P_0 \quad 28$$

Avec

N : Nombre d'expériences

k : Nombre de variables

$P_0$  : Nombre des points au centre

L'adoption du plan de Doehlert peut nous offrir un traitement de données de bonne qualité, car (i) il est facilement adaptable avec un nombre quelconque de facteurs, (ii) il est économique en termes de nombre d'essais, et (iii) est un moyen commode pour cibler une valeur optimale de la réponse étudiée. Néanmoins toutes les expériences sont regroupées en un seul bloc, ce qui peut être un inconvénient dans certains cas d'étude.

### II.2.3.2 Plan de Box-Behnken

Le plan de Box-Behnken (BBD) est un plan orthogonal du deuxième ordre, conçu par Box et Behnken en 1960 dans le but de construire des surfaces de réponse ajustées [32]. C'est le premier plan qui applique le principe de varier les variables sur trois niveaux (-1, 0, +1) au lieu de deux. Le plan de Box-Behnken comprend un sous-ensemble spécifique de la matrice du plan factoriel  $3^k$  en plus des points centraux supplémentaires pour préserver l'équilibre de la conception. Les points expérimentaux sont situés sur une hypersphère à distance égale du point central, comme montré sur la figure II.12.

On peut calculer le nombre d'expériences à réaliser avec le plan de Box-Behnken en utilisant la formule suivante :

$$N = 2 * k * (k - 1) + 1 \quad 29$$

Avec :

N : Nombre d'expériences.

k : Nombre de facteurs.

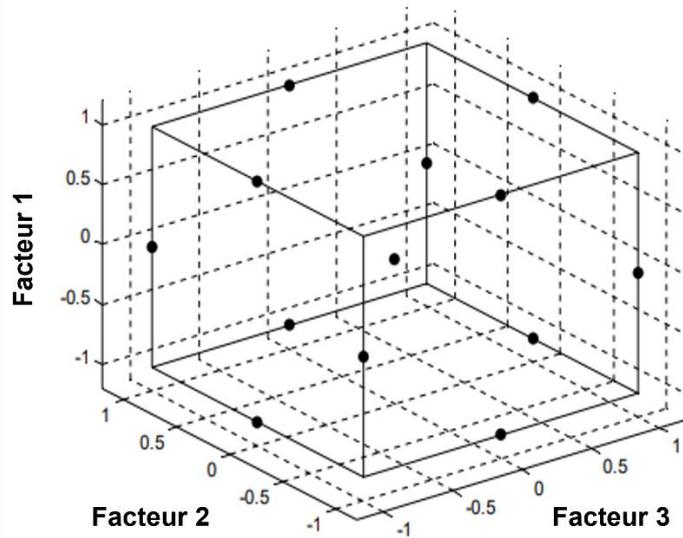


Figure II. 11. Points expérimentaux du plan de Box-Behnken [33].

#### II.2.4 Procédure des plans d'expériences

La mise en place d'un plan d'expérience et sa réussite nécessitent plusieurs étapes à suivre. Ces étapes sont l'analyse de cause à effet, l'encadrement de la problématique, les essais préliminaires, la planification des expériences, la réalisation des expériences, l'analyse des données, l'interprétation des résultats et enfin l'optimisation de l'expérience. Ces étapes sont représentées dans la figure II.13 et seront bien détaillées dans les paragraphes qui suivent.

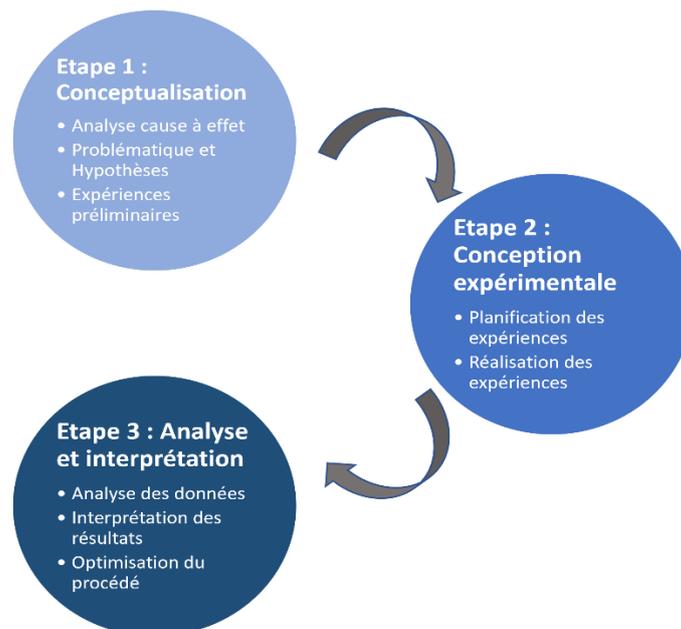


Figure II. 12. Procédure des plans d'expériences.

### II.2.4.1 Conceptualisation

#### II.2.4.1.1 Analyse cause-à-effet

L'analyse cause-à-effet signifie l'assemblage de toutes les variables qui peuvent affecter le procédé ou l'expérimentation [34], comme les équipements d'analyse, le matériel, le ou les opérateurs, l'environnement du travail, la température au laboratoire, la méthode à utiliser ... etc.,. Il est aussi important lors de cette première étape de cerner toutes les réponses possibles et les contraintes de chaque réponse si nécessaire, ainsi que toutes les variables qui ont ou qui peuvent avoir un effet sur les réponses.

La fiche d'analyse cause-à-effet est considérée comme un guide pour les opérateurs le long des expériences, et peut être modifiée au fur et à mesure, notamment au moment, ou bien après, les expériences préliminaires [34]. Pour ces raisons, cette analyse peut être chronophage avant d'obtenir un diagramme complet de l'étude cause-à-effet.

#### II.2.4.1.2 Détailler la problématique

Rassembler tous les détails de la problématique vise à décrire les réponses et les objectifs à atteindre. A cet effet, ce document doit contenir les éléments suivants :

- ✚ Les réponses et les contraintes de chaque réponse,
- ✚ Les théories ou les modèles qui peuvent fournir des détails supplémentaires sur le comportement physique ou chimique des réponses,
- ✚ La liste complète des facteurs expérimentaux et les interactions possibles entre eux,
- ✚ Une estimation du matériels, du temps et des équipements nécessaires au long de l'expérimentation [35].

#### II.2.4.1.3 Expériences préliminaires

Les essais préliminaires aident les opérateurs à prendre leurs décisions à propos des facteurs à étudier, la quantification de chaque facteur (niveau bas et haut) et la possibilité d'ajouter un niveau intermédiaire. Ils servent également à confirmer que toutes les variables sont identifiables, aident à choisir le type de plan à mettre en place, et fournissent des informations concernant le bon fonctionnement des équipements.

Lors des essais préliminaires, donner à chaque détail son importance est la clé de la réussite des étapes qui suivent, et du plan d'expérience en général. Le nombre d'expériences préliminaires et

le temps ne doivent pas être excessifs, car l'objectif de la planification des expériences est d'atteindre le résultat souhaité avec un minimum d'expériences exécutées.

### **II.2.4.2 Plans d'expérimentation**

#### ***II.2.4.2.1 Programmation des essais***

Dans cette étape, il faut construire deux types de matrices. La première est la matrice des variables, qui identifie les variables expérimentales et leurs niveaux. La seconde est la matrice de planification dans laquelle toutes les combinaisons des niveaux des variables qui seront utilisés lors de l'exécution des expériences sont mentionnées. Il est impératif d'utiliser toutes les informations collectées dans les étapes précédentes afin de construire de façon définitive le plan de travail.

#### ***II.2.4.2.2 Réalisation des expériences***

Une fois les expériences sont bien planifiées, il est temps de passer à la mise en œuvre. A ce niveau, il faut accorder une grande attention au suivi des procédures correctes pour le processus et pour s'assurer que toutes les données sont fidèlement et précisément enregistrées. Tout phénomène étrange ou inhabituel se produisant au cours de l'expérimentation doit être soigneusement mentionné.

### **II.2.4.3 Analyse et interprétation**

#### ***II.2.4.3.1 Analyse des données***

Il existe plusieurs progiciels statistiques adéquats pour l'analyse des données, à savoir, Statistica, SPSS, SAS, R, Design-Expert et Minitab. Ce dernier fournit aux utilisateurs des outils pour effectuer des analyses statistiques, notamment des tests d'hypothèses, des analyses de régression et des analyses de variance (ANOVA). Les valeurs aberrantes ou les observations très influentes doivent faire l'objet d'une attention particulière.

#### ***II.2.4.3.2 Interprétation des résultats***

L'interprétation des résultats comprend la présentation du modèle mathématique, l'analyse de la signification des coefficients, l'effet de chaque facteur et les interactions existantes entre les facteurs par rapport à la réponse, la quantification de l'erreur, l'examen de la validation du modèle mise en place, et enfin, la recherche des conditions opératoires optimales respectant les objectifs.

#### ***II.2.4.3.3 Optimisation de l'expérience***

L'objectif principale de la conception expérimentale est d'investiguer les paramètres expérimentaux pour lesquels les réponses sont optimales. Cette étape est généralement suivie d'une

expérience de confirmation afin de démontrer la validité du modèle dérivé de l'expérience conçue. Celle-ci devrait traiter les affirmations ou conclusions les plus importantes de l'ensemble de l'expérience. L'expérience de confirmation doit être bien exécuté dans des conditions de fonctionnement similaires à celles des expériences planifiées.

## II.2.5 Notions statistiques appliquées aux plans d'expériences

En tenant compte de l'extrême importance d'évaluer et d'améliorer l'aptitude du modèle mathématique à représenter les résultats expérimentaux, cette section a pour objectif d'introduire les formules statistiques et les représentations graphiques nécessaires pour évaluer la qualité du modèle développé.

### II.2.5.1 Formules statistiques pour l'évaluation du modèle

#### II.2.5.1.1 Somme des carrés (SC)

La somme des carrés est une mesure de variation ou d'écart par rapport à la moyenne. Elle représente la somme des carrés des différences par rapport à la moyenne. Le calcul de la somme totale des carrés prend en compte les différences dues à la régression (SC<sub>reg</sub>) et de celles dues aux résidus générés par le modèle (SC<sub>res</sub>). On peut calculer ces trois grandeurs en utilisant les formules montrées ci-dessous :

✚ La somme des carrés :

$$SC = SC_{reg} + SC_{res} \quad 30$$

$$SC = \sum_i^l \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2 \quad 31$$

✚ La somme des carrés dues à la régression :

$$SC_{reg} = \sum_i^l \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad 32$$

✚ La somme des carrés dues aux résidus :

$$SC_{res} = \sum_i^l \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 \quad 33$$

Avec

$n_i$  : Nombre d'observations.

$l$  : Nombre total de niveaux dans la conception.

$\hat{y}_i$  : Valeur estimée par le modèle pour le niveau  $i$ .

$\bar{y}$  : Moyenne globale.

$y_{ij}$  : Répétitions effectuées à chaque niveau individuel.

$\bar{y}_i$  : Milieu de répétitions réalisées dans le même ensemble de conditions expérimentales.

#### II.2.5.1.2 Carré moyen (CM)

Les carrés moyens sont une estimation de la variance de la population. Cette valeur est la division de la somme correspondante des carrés par le degré de liberté.

$$CM = \frac{SC}{DL} \quad 34$$

Avec

SC est la somme des carrés.

DL est le degré de liberté.

#### II.2.5.1.3 Test de Fisher (F-value)

Le test de Fisher est un test statistique sert à comparer les moyennes et les variances de deux échantillons gaussiens. Il doit son nom à son inventeur, Ronald Fisher. F-value est le rapport de carré moyen dû à la régression et le carré moyen dû aux résidus.

$$F = \frac{CM_{reg}}{CM_{res}} \quad 35$$

Avec

$CM_{reg}$  est le carré moyen dû à la régression.

$CM_{res}$  est le carré moyen dû aux résidus.

#### II.2.5.1.4 Probabilité (p-value)

La probabilité (p-value) est la statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance ANOVA. Elle détermine la signification statistique du modèle complet ainsi que chaque terme du modèle. Plus la *p-value* est plus proche de zéro, meilleure est la qualité du modèle. Lorsque cette valeur est supérieure au niveau de signification  $\alpha$ , ceci indique que le modèle ou le terme n'est pas significatif.

**II.2.5.1.5 Coefficient de détermination  $R^2$**

Le coefficient de détermination  $R^2$  fournit des informations sur l'efficacité globale de la prédiction d'un modèle. C'est le rapport de la somme des carrés de régression à la somme totale des carrés. Pour un modèle avec une bonne efficacité de prédiction, la valeur de  $R^2$  doit être proche de 1,0. Le coefficient de détermination  $R^2$  peut être calculer par la formule ci-dessous :

$$R^2 = \frac{SC_{reg}}{SC} = 1 - \frac{SC_{res}}{SC} \quad 36$$

**II.2.5.1.6 Coefficient de détermination ajusté  $R^2_{ajusté}$**

L'efficacité du modèle ne doit pas être évaluée uniquement par  $R^2$ , car ce dernier augmente avec l'augmentation du nombre de termes dans le modèle, quelle que soit sa signification statistique [36]. La valeur ajustée du  $R^2$  diminue souvent si le modèle comprend des variables non significatives. Le  $R^2_{ajusté}$  est la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle, relativement aux degrés de liberté correspondants, son expression est donnée par :

$$R^2_{ajusté} = \frac{SC_{reg}/(n - k)}{SC/(n - 1)} \quad 37$$

**II.2.5.1.7 Coefficient de détermination prédit  $R^2_{prédit}$**

$R^2_{prédit}$  sert à décrire la capacité de prédiction du modèle pour les nouvelles réponses.  $R^2$  et  $R^2_{prédit}$  devraient être en accord étroit l'un avec l'autre [23]. La formule permettant d'obtenir  $R^2_{prédit}$  est :

$$R^2_{prédit} = 1 - \frac{PRESC}{SC} \quad 38$$

Avec

PRESC est la somme des carrés des erreurs de prédiction, une statistique utilisée pour mesurer la capacité prédictive d'un modèle qu'on peut obtenir comme suit :

$$PRESC = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad 39$$

Avec

$y_i$  est la valeur observée.

II.2.5.2 Représentations graphiques

II.2.5.2.1 Diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto est l'un des graphiques les plus utiles et les plus largement utilisés dans les traitements statistiques des données. Il permet la visualisation des effets les plus importants en un coup d'œil. Il affiche les valeurs absolues des effets et trace une ligne de référence sur le graphique. Cette ligne de référence peut être obtenue à l'aide d'une estimation de l'écart type des effets (méthode de Lenth). Tout effet qui s'étend au-delà de cette ligne de référence est potentiellement important.

Si on prend l'exemple de Cintas *et al.*, montré sur la figure II.14, on remarque qu'uniquement le facteur A et l'interaction AB ont un effet significatif sur la réponse, car leurs bars dépassent la ligne de référence estimée à 5,646 [37].

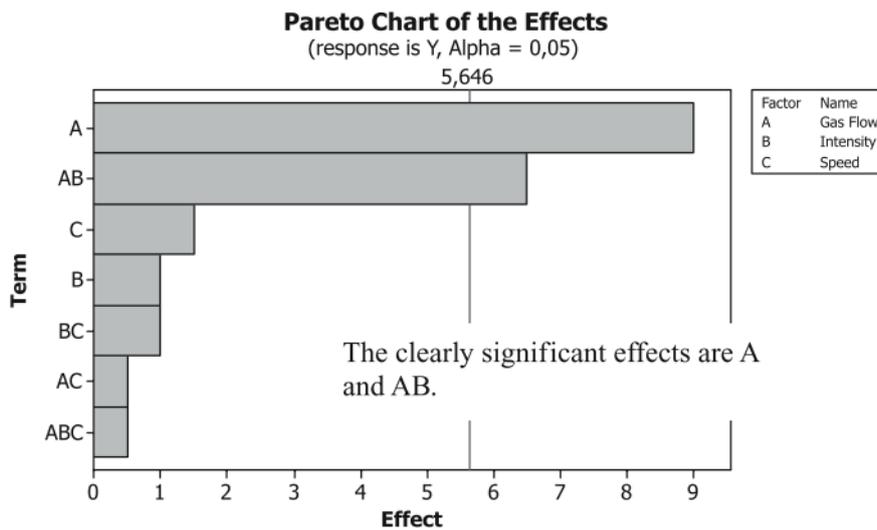


Figure II. 13. Diagramme de Pareto des effets principaux [37].

II.2.5.2.2 Diagrammes des effets principaux et des effets des interactions

Le graphique des effets principaux est un graphique des valeurs de réponse moyennes à chaque niveau d'une variable d'un processus. L'effet principal se produit lorsque la moyenne de la réponse change avec les niveaux du facteur. Deux types d'informations peuvent être fournis grâce à ce diagramme :

- ✚ Le signe d'un effet principal nous indique la direction de l'effet, c'est-à-dire si la valeur de réponse moyenne augmente ou diminue.
- ✚ La magnitude nous renseigne sur la force de l'effet.

Si l'effet d'un paramètre de conception ou de processus est positif, cela implique que la réponse moyenne est plus élevée au niveau haut qu'au niveau bas du paramétrage. En revanche, si l'effet est négatif, cela signifie que la réponse moyenne au niveau bas du paramètre est supérieure à celle au niveau haut [21]. Un exemple de l'effet de la température sur la résistance à la traction est illustré sur la figure II.15. Celle-ci montre que la température a un effet fort et positif sur la réponse, autrement dit, à mesure que la température augmente, la résistance à la traction enregistre une considérable augmentation [21].

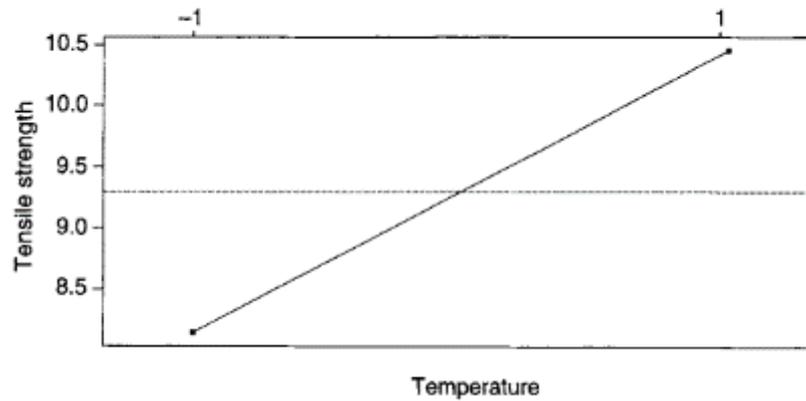


Figure II. 14. Diagramme des effets des facteurs [21].

Le graphique des interactions est un outil graphique puissant qui trace la réponse moyenne de deux facteurs à toutes les combinaisons possibles de leurs paramètres. Si les lignes sont parallèles, cela signifie qu'il existe une interaction entre les facteurs. Les lignes non parallèles sont une indication de la présence d'interaction entre les facteurs [21] (le cas montré sur la figure II.16).

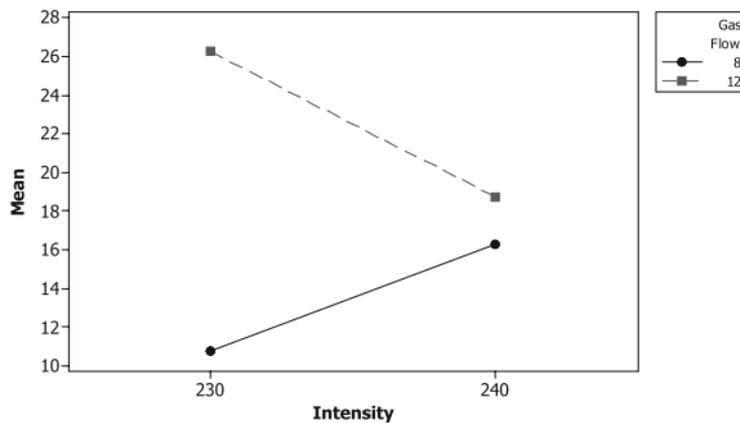
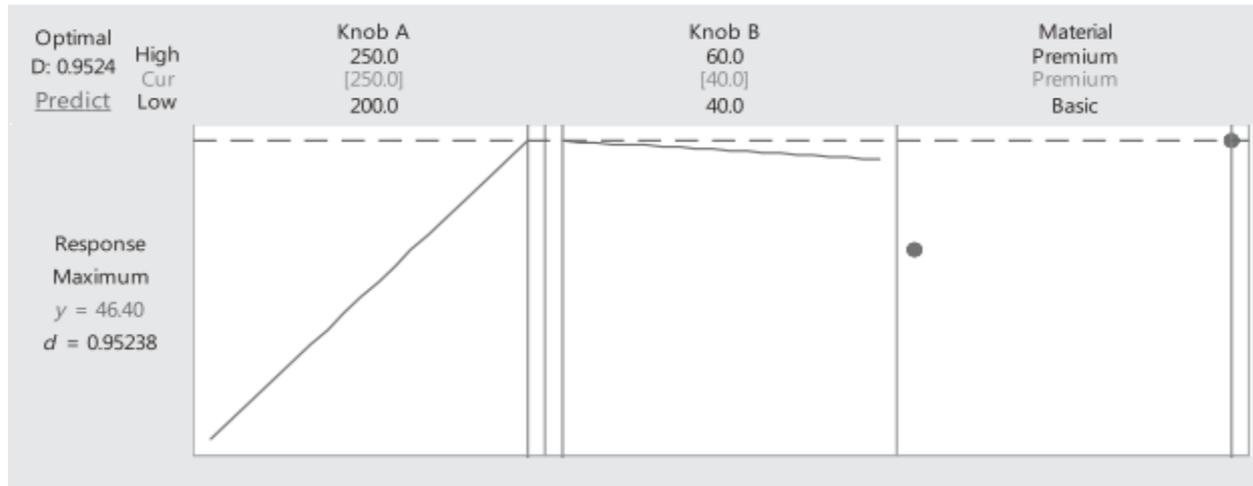


Figure II. 15. Diagrammes des effets des interactions [37].

**II.2.5.2.3 Diagramme d'optimisation**

Le diagramme d'optimisation est un outil qui montre comment différents paramètres expérimentaux affectent les réponses prévues pour un modèle, il montre également un tracé de la réponse idéale calculée à un intervalle de confiance précis.



**Figure II. 16.** Diagramme d'optimisation [38].

La figure II.17 montre le diagramme d'optimisation d'une réponse qui dépend de trois variables. Le tracé prédit qu'aux réglages optimaux du bouton A = 250, du bouton B = 40 et du matériau = premium, la réponse sera égale à environ 40,4. L'intervalle de confiance à 95 % indique qu'il existe une possibilité de 95 % que la réponse moyenne aux réglages de facteurs optimaux se situe entre 44,446 et 48,305 [38].

### II.3 Méthode de synthèse hydrothermale

#### II.3.1 Etude des conditions de la synthèse hydrothermale sur les propriétés et la microstructure

Les réactifs chimiques utilisés pour l'étude des conditions de la synthèse hydrothermale sur les propriétés et la microstructure de (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>), leurs formules chimiques, leurs puretés ainsi que leurs marques sont regroupés dans le tableau II.1.

**Tableau II. 1.** Réactifs chimiques utilisés pour l'étude des conditions de la synthèse hydrothermale sur les propriétés et la microstructure de (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>)

Nom	Formule chimique	Pureté	Marque
Dioxyde de titane	TiO <sub>2</sub>	99,8 %	Sigma-Aldrich
Tetraéthylorthosilane	SiC <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	98 %	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	99 %	VWR
Chlorure d'hydrogène	HCl	37 %	Sigma-Aldrich
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	99,9 %	Carlo Erba

Pour la synthèse de matériaux (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>), des nanotubes de titanate ont d'abord été préparés par voie hydrothermale, à partir de TiO<sub>2</sub> de type anatase (T\_a, T-SiO<sub>2</sub>\_a, T\_b, T-SiO<sub>2</sub>\_b), et de TiO<sub>2</sub> P25 (T\_c, T-SiO<sub>2</sub>\_c, T\_d, T-SiO<sub>2</sub>\_d). Ensuite, la silice a été ajoutée pour obtenir le produit TiO<sub>2</sub> modifié. A cet effet, 1,33 g de TiO<sub>2</sub> de type anatase ont été mélangés avec une solution alcaline de NaOH (10 M) ; la suspension a été transférée dans un autoclave pendant 6 heures à 150 °C. Puis, la suspension a été bien filtrée et le solide a été lavé plusieurs fois avec une solution acide de HCl (0,1 M) puis avec de l'eau ultra pure, jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage atteigne 7. Le produit solide a ensuite été séché pendant une nuit à 70 °C. Ce premier échantillon a été nommé (T\_a).

La modification du TiO<sub>2</sub> par la silice a eu lieu à l'aide du précurseur tétraéthylorthosilane (TEOS). En effet, 0,5 ml de TEOS a été ajouté goutte à goutte dans l'échantillon (T\_a) dans un système Eau/Ethanol (50/50), le mélange a été transféré à l'autoclave une deuxième fois à 200 °C pendant 6 heures. Après avoir été séché une nuit à 70 °C, le produit a d'abord été calciné pendant 2 heures à 300 °C, puis 2 heures à 400 °C. Ce deuxième échantillon a été nommé (T-SiO<sub>2</sub>\_a).

D'autre part, 1,33 g de TiO<sub>2</sub>, toujours de type anatase, ont été mélangés avec une solution alcaline de NaOH (10M) ; la suspension a ensuite été transférée dans un autoclave pendant 6 h réglé à une

température de 150 °C. Après cela, la suspension a été bien filtrée et le sédiment solide a été lavé plusieurs fois avec une solution acide de HCl (0,1 M) puis avec de l'eau ultra pure jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage soit fixé à 7. Après avoir été séché pendant une nuit à 70°C, le produit a été calciné pendant 2 heures à 300°C et 2 heures à 400°C. Ce troisième échantillon a été nommé (T\_b).

La modification du produit (T\_b) avec de la silice a été réalisée en utilisant le TEOS comme précurseur. En effet, 0,5 ml de TEOS a été ajouté goutte à goutte dans l'échantillon (T\_b) dans un système Eau/Ethanol, le mélange a été transféré à l'autoclave une deuxième fois à 200 °C pendant 6 heures, puis séché une nuit à 70 °C. Ce quatrième l'échantillon a été nommé (T-SiO<sub>2</sub>\_b).

Les échantillons (T\_c), (T-SiO<sub>2</sub>\_c), (T\_d), et (T-SiO<sub>2</sub>\_d) ont été synthétisés par le même protocole expérimental que (T\_a), (T-SiO<sub>2</sub>\_a), (T\_b), et (T-SiO<sub>2</sub>\_b) respectivement, mais à base de TiO<sub>2</sub> P25, comme produits de contrôle pour une étude comparative aux produits de synthèse précédents avec du TiO<sub>2</sub> anatase et modifié par de la silice.

### II.3.2 Etude de l'effet des paramètres expérimentaux sur la surface spécifique

#### II.3.2.1 Optimisation de la surface spécifique par le plan factoriel fractionnaire

Afin de minimiser le nombre d'expériences à réaliser et de rendre l'étude peu coûteuse et fiable, le plan factoriel 2k a été fractionné en moitié ( $2^{k-1}$ ), quart ( $2^{k-2}$ ) ou huitième ( $2^{k-3}$ ) où k est le nombre de variables, et les exposants 1, 2 et 3 représentent à la fois le degré de fractionnement et le nombre de générateurs existants. Les générateurs utilisés dans la conception du plan fractionnaire sont utilisés pour déterminer les termes aliasés et les interactions entre les facteurs.

Le DOE a été établi par la mise en œuvre d'une fraction du plan factoriel complet. Le plan factoriel fractionnaire à deux niveaux  $2^{4-1}$  vise à étudier l'influence des quatre paramètres sur une variable de réponse, la surface spécifique (Y) de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, et de réduire le nombre d'exécutions de 16 à 8 expériences correspondant à celles avec ABC fixé à son niveau haut (+1).

Ce plan a une résolution de IV et le seul générateur existant est D = ABC qui génère les alias ci-dessous :

$$I = ABCD, A = BCD, B = ACD, C = ABD, D = ABC, AB = CD, AD = BC, AC = BD$$

Le tableau II.4 montre les deux niveaux, haut et bas, des quatre facteurs étudiés, la masse de TiO<sub>2</sub>, le volume de TEOS, la température de synthèse de TNT, et le temps de synthèse de TNT.

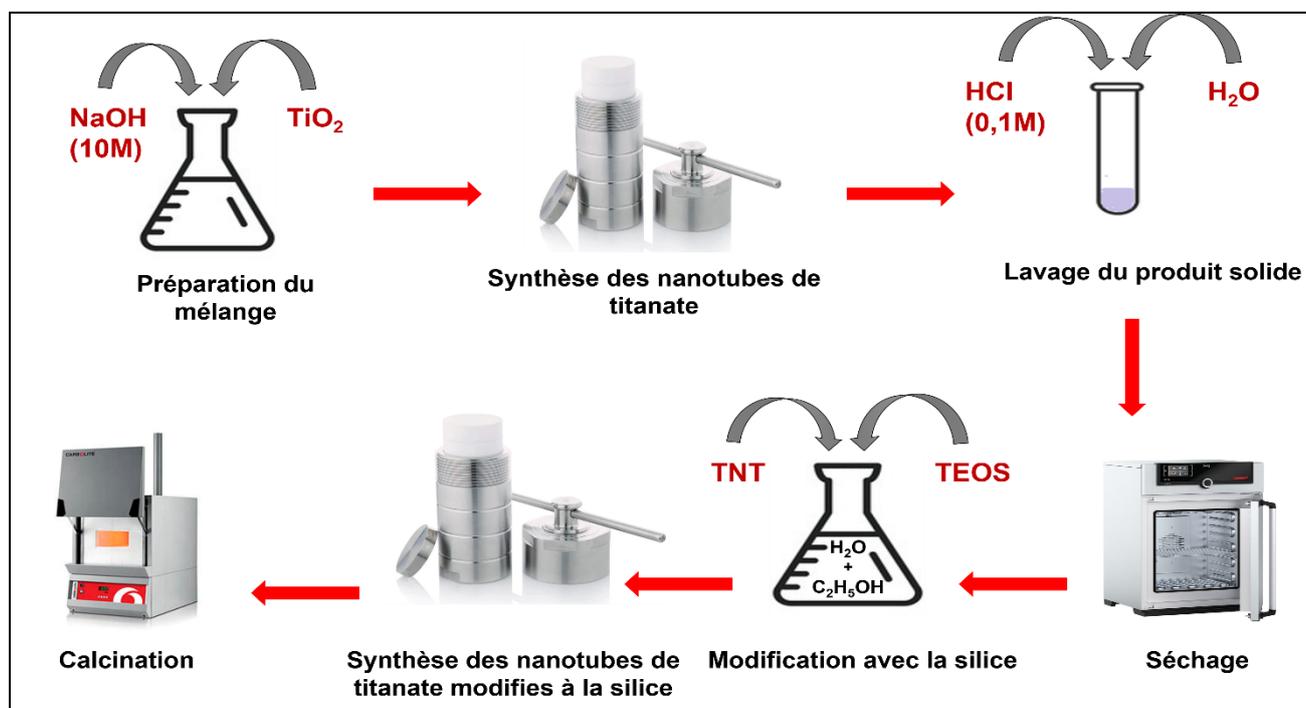
**Tableau II. 2.** Facteurs codés et réels utilisés pour la synthèse hydrothermale en utilisant le plan fractionnaire étudié  $2^{4-1}$ .

Facteurs		Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
<b>A: La masse de TiO<sub>2</sub> (g)</b>	m(TiO <sub>2</sub> )	0,25	2
<b>B: Le volume de TEOS (mL)</b>	V(TEOS)	0,02	0,4
<b>C: La température de synthèse de TNT (°C)</b>	T(°C)	100	150
<b>D: Le temps de synthèse de TNT (h)</b>	t(h)	6	48

L'application du plan factoriel fractionnaire  $2^{4-1}$  a conduit à la réalisation de 8 expériences. Ces derniers se sont déroulés dans l'ordre mentionné dans le tableau A.1 (Annexe 2), qui présente aussi les paramètres de chaque expérience en variables codés et en variables réelles.

### II.3.2.2 Protocole expérimental

Concernant le protocole expérimental, tout d'abord, TiO<sub>2</sub> de type anatase (quantités variant de 0,25 à 2 g) a été mélangé avec une solution de NaOH 10 M (66,6 mL) pendant 15 min. Ensuite, le mélange a été versé dans un réacteur en Téflon avant d'être transféré dans une étuve préchauffée (température variant de 100 à 150 °C) pendant des durées variant de 6 à 48 h.



**Figure II. 17.** Les étapes de la synthèse de (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>)

## CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Après refroidissement, la suspension a été filtrée et l'échantillon obtenu a été lavé plusieurs fois avec du HCl 0,1 M et ensuite avec de l'eau ultra-pure jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage atteigne 7. Le produit a ensuite été séché pendant une nuit à 70 °C.

Par la suite, du TEOS (quantités variant de 0,02 à 0,4 mL) a été ajouté goutte à goutte à 0,2 g de TiO<sub>2</sub> modifié dispersé dans un mélange eau/éthanol (50/50, 60 mL). Le mélange a été agité à température ambiante pendant 30 min avant d'être transféré dans un réacteur en Téflon scellé et chauffé à 200 °C pendant 6 h.

Enfin, le matériau TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> a été calciné (2 h à 300 °C et 2 h à 400 °C). Les étapes sont illustrées dans la figure II.18. Les conditions expérimentales utilisées pour la préparation des échantillons de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sont regroupées dans le tableau II.3.

**Tableau II. 3.** Conditions expérimentales utilisées pour la préparation des échantillons de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Echantillons	Synthèse des TNT					Modification avec SiO <sub>2</sub>			
	m(TiO <sub>2</sub> ) (g)	[NaOH] (M)	V (NaOH) (mL)	Temperature (°C)	Temps (h)	m(TNT) (g)	V(TEOS) (mL)	V (Ethanol) (mL)	V (H <sub>2</sub> O) (mL)
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 01	0,25	10	66,6	100	6	0,2	0,02	30	30
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 02	2			100	48		0,02		
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 03	0,25			100	48		0,4		
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 04	2			100	6		0,4		
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 05	0,25			150	48		0,02		
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 06	2			150	6		0,02		
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 07	0,25			150	6		0,4		
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 08	2			150	48		0,4		

## II.4 Essais d'adsorption

### II.4.1 Optimisation du rendement d'adsorption du Pb(II) et Cd(II) par le plan de Box-Behnken

Dans l'objectif d'optimiser le rendement de l'adsorption du plomb et du cadmium, il était nécessaire d'opter pour un plan de surface de réponse, à savoir, le plan d'expérience de Box-Behnken. Ce dernier a été mis en place avec trois facteurs (ou variables), à savoir, la concentration initiale en métal (pour les deux cas de plomb et de cadmium), [métal], la masse de l'adsorbant, m(ads), et le pH de la solution, pH. Le tableau II.7 regroupe les facteurs étudiés avec leurs niveaux, bas, moyen et haut.

**Tableau II. 4.** Paramètres et niveaux de facteurs contrôlés pour l'optimisation de l'adsorption à l'aide de BBD.

Facteurs		Niveau bas (-1)	Niveau moyen (0)	Niveau haut (+1)
<b>X<sub>1</sub>: La concentration initiale en métaux lourds (mg/L)</b>	[Pb(II)]	10	35	60
	[Cd(II)]			
<b>X<sub>2</sub>: La masse de l'adsorbant (mg)</b>	m(ads)	5	15	25
<b>X<sub>3</sub>: Le pH de la solution</b>	pH	2	4	6

La matrice a généré 15 essais à réaliser, incluant trois essais répétitifs au centre du domaine. Le tableau A.2 (Annexe 2) montre la matrice de la conception expérimentale de Box-Behnken et réponses observées et prédites pour l'optimisation de l'adsorption.

### II.4.2 Cinétique d'adsorption

Les expérimentations d'adsorption ont été réalisées en utilisant les nitrates de plomb (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) et les nitrates de cadmium (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). L'ajustement du pH des solutions métalliques ont été réalisés par NaOH et HNO<sub>3</sub> et dont les détails sont résumés dans le tableau II.6.

Le rendement d'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II) sur l'échantillon de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 a été étudié en mode discontinu. Dans une expérience typique, 100 mL de la solution de Pb(II) ou de Cd(II) ont été préparés à des concentrations initiales de 10, 35 ou 60 mg/L et avec un pH initial de 2, 4 ou 6. L'ajustement du pH a été effectué à l'aide de solutions HNO<sub>3</sub> et NaOH (0,5 - 1 M). Après quelques minutes d'agitation, 5, 15 ou 25 mg d'échantillon TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 ont été ajoutés.

**Tableau II. 5.** Réactifs chimiques utilisés pour l'étude de l'adsorption du Pb(II) et Cd(II) sur (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>)

Nom	Formule chimique	Pureté	Marque
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	52,2 %	Sigma-Aldrich
Hydroxyde de sodium	NaOH	99 %	VWR
Nitrates de plomb	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99,5 %	Biochem
Nitrates de cadmium	(Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O)	99,8 %	Biochem

Chaque aliquot prélevé de la suspension a été filtré à l'aide d'un filtre seringue de 0,22 µm. La mesure des traces de métaux a été réalisée à l'aide de la spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF).

L'efficacité d'élimination du Pb(II) ou du Cd(II) a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad 40$$

Où C<sub>0</sub> et C<sub>e</sub> représentent la concentration initiale et à l'équilibre de Pb(II) ou Cd(II) (mg/L), respectivement.

Les quantités adsorbées au temps t et à l'équilibre ont été calculées en utilisant l'équation 41 et 42, respectivement :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m(\text{ads})} \times V \quad 41$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m(\text{ads})} \times V \quad 42$$

Avec

Q<sub>t</sub> : Quantité d'adsorbat adsorbée au temps t (mg/g)

Q<sub>e</sub> : Quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C<sub>t</sub> : Concentration de Pb(II) ou Cd(II) au temps t (mg/L)

m(ads) : Masse de l'adsorbant

V : Volume de la solution

### II.4.3 Modèles de cinétique d'adsorption

L'analyse de la cinétique et du taux d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) sur TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 a été réalisée à l'aide des modèles de pseudo-premier-ordre et de pseudo-second-ordre. Les concentrations initiales en Pb(II) et en Cd(II) utilisées sont de 10, 35 et 60 mg/L, à pH 4 et en utilisant 25 mg de l'adsorbant TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07.

### II.4.4 Isothermes d'adsorption

Pour comprendre l'adsorption des ions Pb(II) et Cd(II), plusieurs expériences discontinues ont été réalisées. Pour cela, 15 mg de l'échantillon de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 ont été ajoutés à 100 mL de solution de cation métallique à pH 4 et à 25 °C. Les concentrations initiales de Pb(II) et de Cd(II) varient entre 10 et 70 mg/L. Les concentrations en Pb(II) et Cd(II) ont été mesurées une fois l'équilibre atteint. Les résultats expérimentaux obtenus ont été étudiés à l'aide des équations isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin afin d'analyser la distribution du Pb(II) et du Cd(II) dans les phases liquide et solide.

### Références

- [1] Michler GH. *Electron Microscopy of Polymers*. Springer; 2008. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-36352-1>.
- [2] Fultz B, Howe J. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. 2008.
- [3] NALDONI A. *Nanostructured TiO<sub>2</sub> as a multifunctional material: from photocatalysis to biomedical applications*. UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO, 2009.
- [4] Watt IM. *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. Press Syndicate of the University of Cambridge; 1997. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1990.tb03026.x>.
- [5] Breton BC, McMullan D, Smith KCA. *Advances in Imaging and Electron Physics*. Sir Charles Oatley and the Scanning Electron Microscope. 2004.
- [6] Garratt-Reed AJ, Bell DC. *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*. Taylor & Francis e-Library; 2003.
- [7] Abd Mutalib M, Rahman MA, Othman MHD, Ismail AF, Jaafar J. *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy*. *Membr. Charact., Elsevier B.V.*; 2017, p. 161–79. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>.
- [8] Barron AR, editor. *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*. 2015.
- [9] Lynch J. *Physico-chemical analysis of industrial catalysts: a practical guide to characterisation*. 2003.
- [10] Salame PH, Pawade VB, Bhanvase BA. *Characterization tools and techniques for nanomaterials*. Elsevier Inc.; 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813731-4.00003-5>.
- [11] COMPACT FTIR SPECTROMETER Alpha II n.d. <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/alpha-ii-compact-ft-ir-spectrometer.html>.
- [12] Waseda Y, Matsubara E, Shinoda K. *X-Ray Diffraction Crystallography : Introduction, Examples and Solved Problems*. vol. 53. 2011. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [13] Lin PC, Lin S, Wang PC, Sridhar R. *Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials*. *Biotechnol Adv* 2014;32:711–26. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.11.006>.
- [14] Sapsford KE, Tyner KM, Dair BJ, Deschamps JR, Medintz IL. *Analyzing nanomaterial bioconjugates: A review of current and emerging purification and characterization techniques*. *Anal Chem* 2011;83:4453–88. <https://doi.org/10.1021/ac200853a>.
- [15] Lewis S, Piccirillo L. *Influence of Nanocomposite Materials for Next Generation Nano Lithography*. INTECH Open Access Publisher; 2011.
- [16] *PARTICLE SIZE DLS / ZETA POTENCIAL (Análise Tamanho de Partícula DLS e Mobilidade Eletroforética)* n.d. <https://www.ua.pt/pt/demac/equipamentoanalisesparticulasmalvern>.

## CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

- [17] Karmi O, Zayed A, Baragethi S, Qadi M, Ghanem R. Measurement of vitamin B12 concentration: A review on available methods. *IIOAB J* 2011;2:23–32.
- [18] Lindon JC, Tranter GE, Holmes JL, editors. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. vol. 1–3. Academic Press; 2016.
- [19] Sarkar B. *Heavy Metals in the Environment*. CRC Press; 2002.
- [20] Rodrigues MI, Iemma AF. *Experimental design and process optimization*. CRC Press; 2014. <https://doi.org/10.1201/b17848>.
- [21] Antony J. *Design of Experiments for Engineers and Scientists*. 2003.
- [22] Mukerjee R, Wu CFJ. *A Modern Theory of Factorial Designs*. Springer; 2006.
- [23] Myers RH, Montgomery DC, Anderson-Cook CM. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. Third Edit. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2016.
- [24] Benedetti B, Caponigro V, Ardini F. *Experimental Design Step by Step: A Practical Guide for Beginners*. *Crit Rev Anal Chem* 2022;52:1015–28. <https://doi.org/10.1080/10408347.2020.1848517>.
- [25] Busarev A, Abitov R, Selyugin A, Jaafar M, Alatabe A, Hussein A. The use of factorial design in screening of factors influencing hexavalent chromium extraction by continuous green emulsion liquid membrane. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng Pap* 2018;458:012032. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/458/1/012032>.
- [26] Box GEP, Meyer RD. Finding the Active Factors in Fractionated Screening Experiments. *J Qual Technol* 1993;25:94–105. <https://doi.org/10.1080/00224065.1993.11979432>.
- [27] El-helaly SN, Habib BA, El-rahman MKA. Resolution V fractional factorial design for screening of factors affecting weakly basic drugs liposomal systems. *Eur J Pharm Sci* 2018;119:249–58. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2018.04.028>.
- [28] Box GEP, Draper NR. *Response Surfaces, Mixtures, and Ridge Analyses*. Second Edi. John Wiley & Sons, Inc.; 2007. <https://doi.org/10.1198/jasa.2008.s238>.
- [29] Box GEP. The Exploration and Exploitation of Response Surfaces: Some General Considerations and Examples. *Int Biometric Soc* 1954;10:16–60. <https://doi.org/10.2307/3001663>.
- [30] Doehlert DH. Uniform Shell Designs. *J R Stat Soc Ser C (Applied Stat)* 1970;19:231–9. <https://doi.org/10.2307/2346327>.
- [31] Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escalera LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 2008;76:965–77. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.019>.
- [32] Lazic ZR. *Design of Experiments in Chemical Engineering*. Wiley-VCH; 2004.
- [33] Dejaegher B, Vander Heyden Y. The use of experimental design in separation science. *Acta Chromatogr* 2009;21:161–201. <https://doi.org/10.1556/AChrom.21.2009.2.1>.

## CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

- [34] Mathews PG. Design of Experiments with MINITAB. vol. 60. William A. Tony; 2005. <https://doi.org/10.1198/tas.2006.s46>.
- [35] Mee RW, Goupy JL. Methods for Experimental Design: Principles and Applications for Physicists and Chemists. vol. 90. 1995. <https://doi.org/10.2307/2291183>.
- [36] Montgomery DC. Design and Analysis of Experiments. 2017.
- [37] Cintas PG, Almagro LM, Llabrés XT. Industrial Statistics with Minitab. n.d.
- [38] Smith J, Barsalou MA. Applied Statistics Manual. 2018.

# **Chapitre III**

## **Résultats et Discussions**

### Chapitre III : Résultats et Discussions

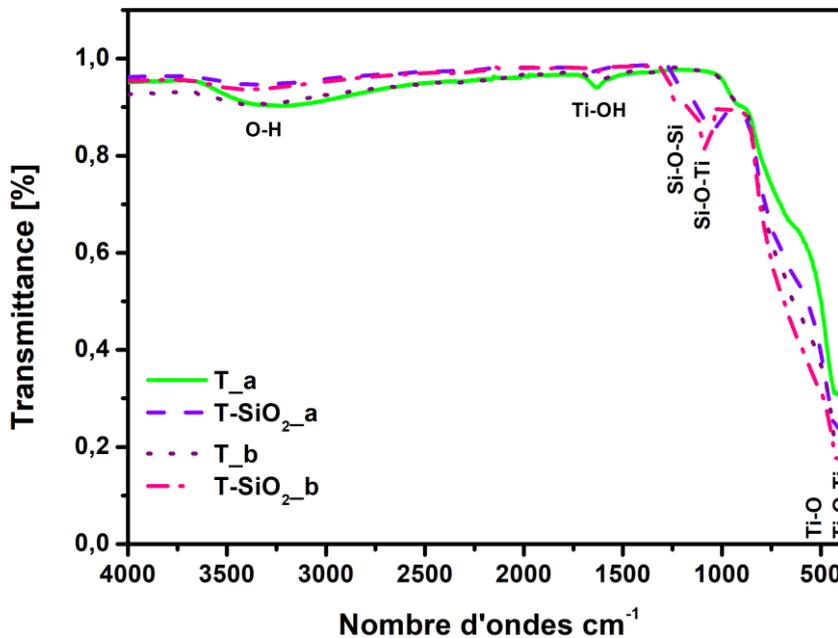
Ce chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ayant pour objectif de répondre aux problématiques de la recherche adressées dans cette thèse. Ce chapitre est divisé en trois sections. La première section est consacrée à l'étude préliminaire des conditions de la synthèse hydrothermale des TNT et des TNT modifiés à la silice. La deuxième section est réservée à l'étude de l'influence des paramètres de synthèse sur la surface spécifique des composites  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . La dernière section regroupe les résultats des essais d'adsorption du plomb et du cadmium sur l'adsorbant  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07.

### III.1 Etude des conditions de la synthèse hydrothermale sur les propriétés et la microstructure des (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>)

Dans cette partie du chapitre, les résultats de l'application de la voie hydrothermale à la synthèse des nanotubes de titanate et des nanotubes de titanate modifiés avec de la silice seront présentés et discutés. L'objectif de cette étude est d'examiner l'influence de l'étape de calcination (avant et après la modification avec de la silice), l'effet de la modification avec de la silice (l'échantillon non modifié par rapport à l'échantillon modifié) et l'effet du type de dioxyde de type titane utilisé (Anatase et P25) sur les propriétés et la microstructure des nanotubes de titanate modifiés à la silice (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>).

#### III.1.1 Etude des groupements fonctionnels par FTIR

Les spectres de transmission FTIR des nanotubes de titanate (TNT) synthétisés à partir du TiO<sub>2</sub> de type anatase et du TiO<sub>2</sub> de type P25 (T\_x) et les titanates modifiés avec SiO<sub>2</sub> (T-SiO<sub>2</sub>\_x) ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup>, comme le montrent les figures III.1 et III.2.



**Figure III. 1.** Spectres FT-IR de nanotubes de titanate synthétisés à partir de : (T\_a) anatase, (T-SiO<sub>2</sub>\_a) anatase ensuite modifié avec de la silice et calciné, (T\_b) anatase puis calciné, (T-SiO<sub>2</sub>\_b) anatase ensuite calciné et modifié avec de la silice, après autoclavage.

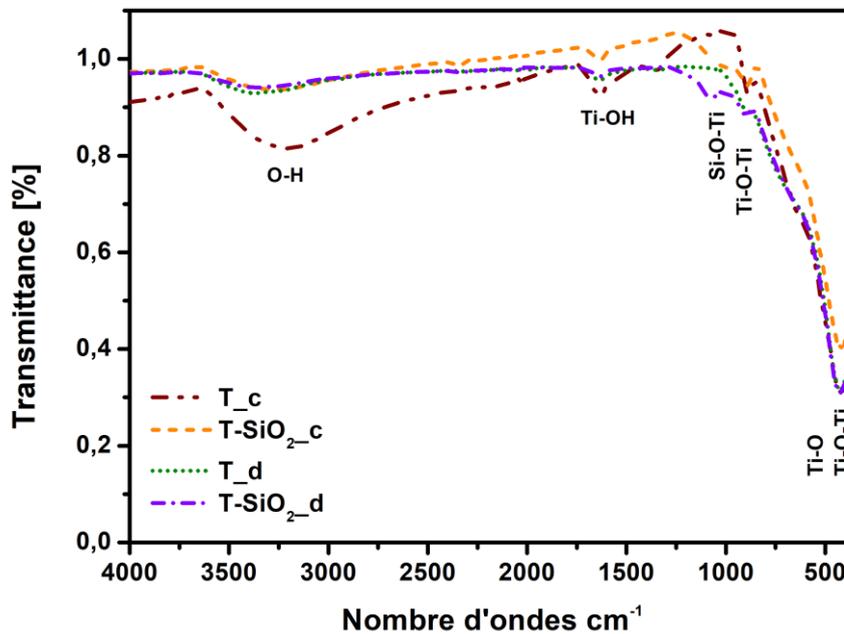
Des pics correspondant à TiO<sub>2</sub> sont apparus dans 403,70 cm<sup>-1</sup>, 421,31 cm<sup>-1</sup> et 1634,57 cm<sup>-1</sup>. Les bandes à 403,70 cm<sup>-1</sup> et 421,31 cm<sup>-1</sup> ont été attribuées au mode d'étirement (Ti-O) et aux bandes

de vibration de flexion (Ti-O-Ti), respectivement. Tandis que la liaison de vibration (Ti-OH) a été observé via le pic à  $1634,57 \text{ cm}^{-1}$ .

Une large bande observée entre  $3600 \text{ cm}^{-1}$  et  $3000 \text{ cm}^{-1}$  représente les vibrations des liaisons O-H, indique la présence du groupe hydroxyle et de l'eau chimisorbée. L'intensité de cette bande diminue après la calcination, ceci en raison de la diminution de la quantité d'eau absorbée à la surface [2].

Le pic attribué à la bande d'étirement Si-O-Ti ainsi que la bande caractéristique à la vibration asymétrique Si-O-Si étaient remarquables, à  $896,36 \text{ cm}^{-1}$  et  $1052,46 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement, dans les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  synthétisées à partir de  $\text{TiO}_2$  anatase, et modifiés avec de la silice (T-SiO<sub>2</sub>\_a et T-SiO<sub>2</sub>\_b), selon la figure III.1.

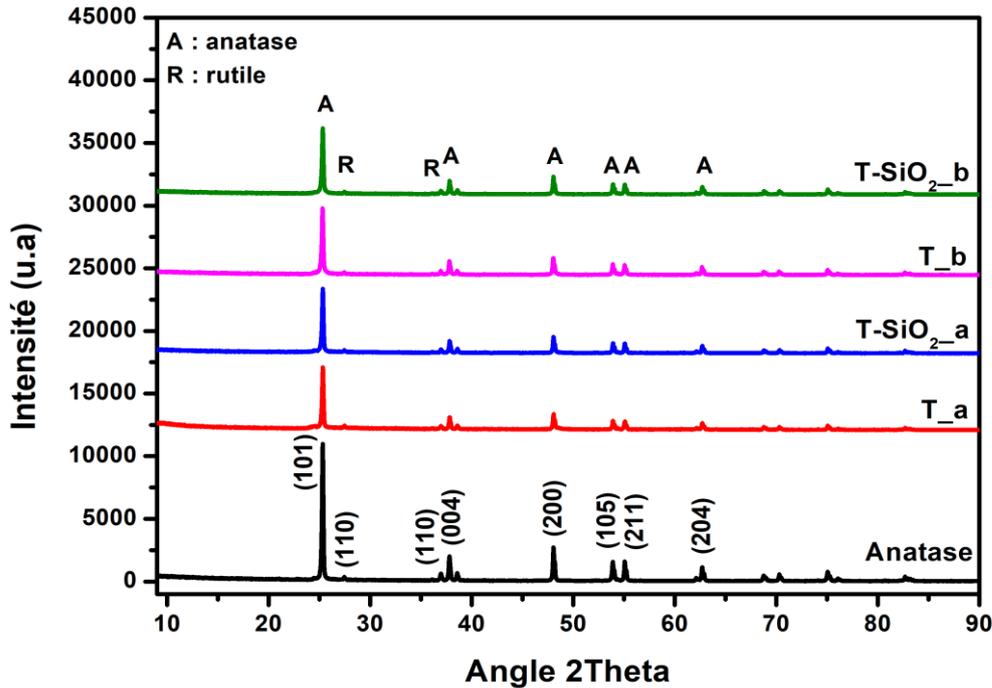
Selon la figure III.2, la vibration de la bande Si-O-Ti est également présente dans les spectres des échantillons (T-SiO<sub>2</sub>\_c et T-SiO<sub>2</sub>\_d), et un pic faible a été observé dans les 4 échantillons synthétisés à partir de  $\text{TiO}_2$  de type P25 à  $907 \text{ cm}^{-1}$ , qui pourrait être attribuée à l'allongement du groupe Ti-O-Ti.



**Figure III. 2.** Spectres FT-IR de nanotubes de titanate synthétisés à partir de : (T\_c) P25, (T-SiO<sub>2</sub>\_c) P25 puis modifiés à la silice et calcinés, (T\_d) P25 puis calcinés, (T-SiO<sub>2</sub>\_d) P25 puis calcinés et modifiés à la silice, après autoclavage.

III.1.2 Etude de la cristallinité par la diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X effectués sur des nanotubes de titanate et des poudres de nanotubes de titanate modifiés à la silice ont été collectés dans la plage de  $2\theta = 9^\circ$  à  $90^\circ$  comme le montrent les figures III.3 et III.4. Les pics caractéristiques des phases anatase, rutile et titanate ont été notés A, R et TNT respectivement.

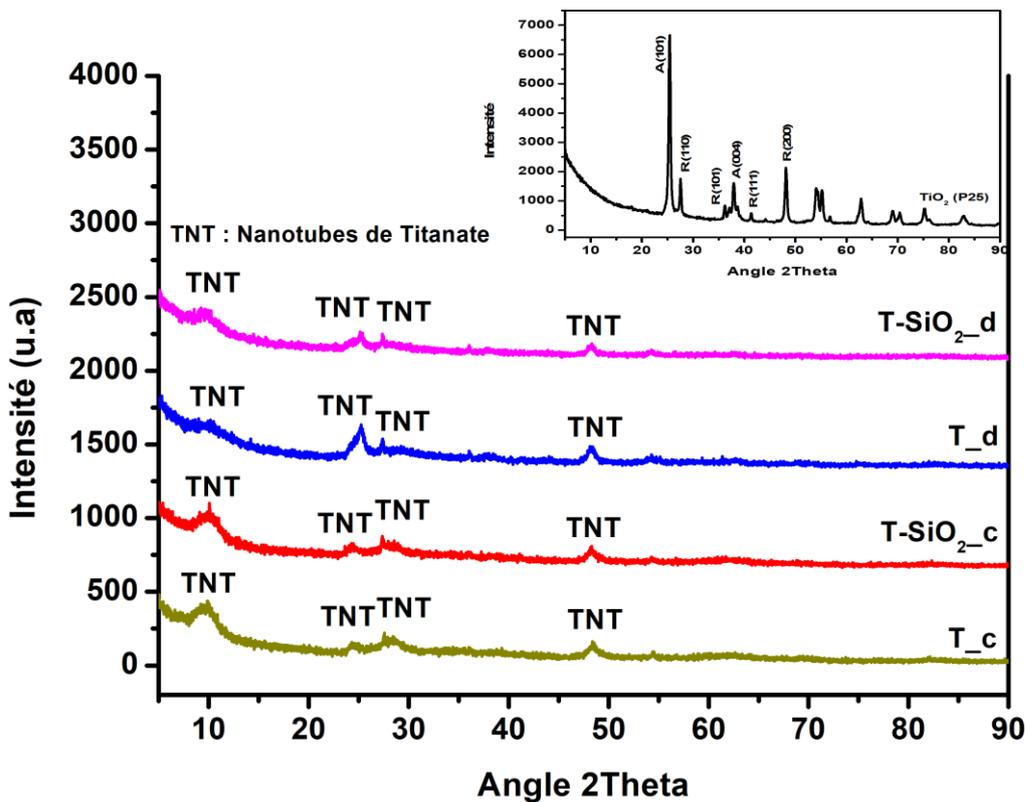


**Figure III. 3.** Diffraction aux rayons X de l’anatase-TiO<sub>2</sub> et les nanotubes de titanate par synthèse hydrothermale à partir de : (T\_a) anatase, (T-SiO<sub>2</sub>\_a) anatase ensuite modifiés avec de la silice et calcinés, (T\_b) anatase puis calcinés, (T-SiO<sub>2</sub>\_b) anatase ensuite calcinés et modifiés à la silice après autoclavage.

On note que les principales raies les plus intenses, situées vers  $2\theta = 25,5^\circ$ ,  $38,5^\circ$  et  $48,5^\circ$ , correspondant respectivement aux plans de diffraction (101), (004) et (200) de la phase anatase, pratiquement disparue dans les diagrammes X des échantillons des titanates synthétisés à partir de P25 (T\_c, T-SiO<sub>2</sub>\_c, T\_d, et T-SiO<sub>2</sub>\_d), comme le montre la figure III.4. Corrélativement, de nouvelles raies de diffraction apparaissent aux alentours de  $2\theta = 10^\circ$ ,  $24,5^\circ$ ,  $28,5^\circ$  et  $48^\circ$ . Le dernier pic est attribué à la fois à l’anatase et au titanate de sodium, tandis que les trois premiers pics de diffraction correspondent à une structure tubulaire [3] constituée de nanotubes de titanate. En particulier, la première à  $2\theta = 10^\circ$  concerne la distance  $d$  correspondant à l’épaisseur d’un nanotube estimée à environ 8 nm, tandis que les deux autres lignes à  $24,5^\circ$  et  $28,5^\circ$  sont dues à des structures multicouches constituées de plusieurs grappes de nanotubes ayant des orientations différentes.

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Lorsque la calcination de 2 heures, à 300 °C puis à 400 °C, a lieu avant la modification, on constate une nette diminution de l'intensité de la raie  $2\theta = 10^\circ$  (les échantillons T\_d et T-SiO<sub>2</sub>\_d), tandis qu'à 24,5° celle-ci augmente beaucoup plus dans l'échantillon (T\_d) nanotubes synthétisés à partir de P25 seul, qui met en évidence la réduction de la distance intra-tubulaire par déshydratation, en faveur de l'augmentation de la distance inter-tubulaire. En revanche, dans les deux échantillons de nanotubes synthétisés à partir de P25 modifiés par de la silice (T-SiO<sub>2</sub>\_c, T-SiO<sub>2</sub>\_d), la structure tubulaire est plus rigide du fait de l'insertion d'un atome de silicium à la place des atomes de titane, ce qui empêche les changements d'orientation des nanotubes par calcination. Ces résultats sont corrélés avec les observations faites sur l'échantillon (T-SiO<sub>2</sub>\_c) où la modification par la silice est effectuée avant calcination, tandis que dans l'échantillon (T-SiO<sub>2</sub>\_d) cette modification par la silice est effectuée après calcination. Cela signifie que l'ajout de silice avant calcination renforce la stabilité thermique des nanotubes.



**Figure III. 4.** Diffraction aux rayons X du P25-TiO<sub>2</sub>, en insert de la figure, et les nanotubes de titanate synthétisés à partir de : (T\_c) P25, (T-SiO<sub>2</sub>\_c) P25 puis modifiés à la silice et calcinés, (T\_d) P25 puis calcinés, (T-SiO<sub>2</sub>\_d) P25 puis calcinés et modifiés à la silice, après autoclavage.

Une grande différence de taille des cristaux a été observée entre les produits synthétisés à partir de l'anatase (58,6 - 63,1) nm et ceux synthétisés à partir de P25 (6,8 - 8,2) nm, qui ont montré la

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

transformation de la phase cristalline (P25-TiO<sub>2</sub>) en une phase amorphe attribué à une structure de titanate. Ces résultats ont été affichés sur le tableau III.1.

On note que la taille moyenne la plus élevée (63,1 nm) des cristallites correspond aux nanotubes synthétisés à partir d'anatase après calcination (T\_b), tandis que la taille la plus faible (58,6 nm) est attribuée aux nanotubes de titanate issus uniquement de l'anatase (T\_a). En revanche, la modification par addition de silice et calcination conduit à des cristallites de taille moyenne intermédiaire de l'ordre de 60,8 nm. Ce résultat montre que l'ordre des deux étapes, modification chimique par silice et calcination, n'a pas d'influence sur la taille des cristallites des deux produits (T-SiO<sub>2</sub>\_a et T-SiO<sub>2</sub>\_b).

Cependant, il a été constaté que la plus petite taille moyenne (6,8 nm) des cristallites correspond à l'échantillon (T\_d) de nanotubes synthétisés à partir de TiO<sub>2</sub> de type P25 puis calciné après autoclavage, tandis que la valeur la plus élevée (8,2 nm) caractérise les trois autres échantillons, les nanotubes modifiés par la silice puis calcinés (T-SiO<sub>2</sub>\_c), calcinés inversement puis modifiés par la silice (T-SiO<sub>2</sub>\_d) et enfin à partir de P25 seul sans calcination (T\_c). Par conséquent, pour le cas de P25, l'ordre des deux étapes, modification par SiO<sub>2</sub> et calcination, ou bien la calcination seule n'affecte pas la taille moyenne des cristallites.

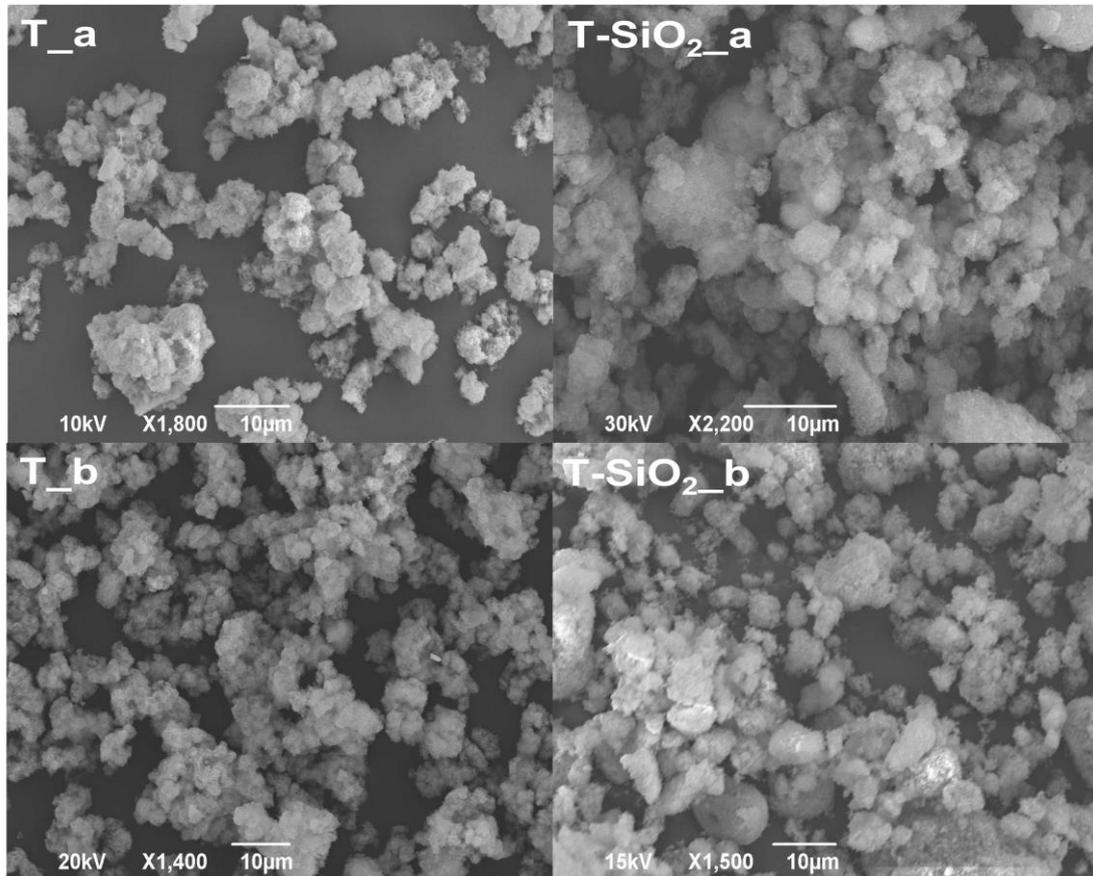
**Tableau III. 1.** Taille des échantillons de cristallite par la méthode Debye - Scherrer

<b>Echantillon</b>	<b>Position 2<math>\Theta</math>°</b>	<b>FWHM <math>\beta</math></b>	<b>Espace-d (nm)</b>	<b>cos(<math>\Theta</math>)</b>	<b>Taille des cristaux (nm)</b>
<b>T_a</b>	25,3045	0,149	0,35169	0,996	<b>58,6</b>
<b>T-SiO<sub>2</sub>_a</b>	25,299	0,144	0,35174	0,996	<b>60,8</b>
<b>T_b</b>	25,278	0,139	0,352	0,997	<b>63,1</b>
<b>T-SiO<sub>2</sub>_b</b>	25,294	0,144	0,35183	0,997	<b>60,8</b>
<b>T_c</b>	24,49	1	0,3631	0,949	<b>8,2</b>
<b>T-SiO<sub>2</sub>_c</b>	24,2	1	0,3669	0,893	<b>8,2</b>
<b>T_d</b>	25,11	1,2	0,3544	0,999	<b>6,8</b>
<b>T-SiO<sub>2</sub>_d</b>	25,09	1	0,3546	0,999	<b>8,2</b>

### III.1.3 Analyse microstructurale MEB-EDX

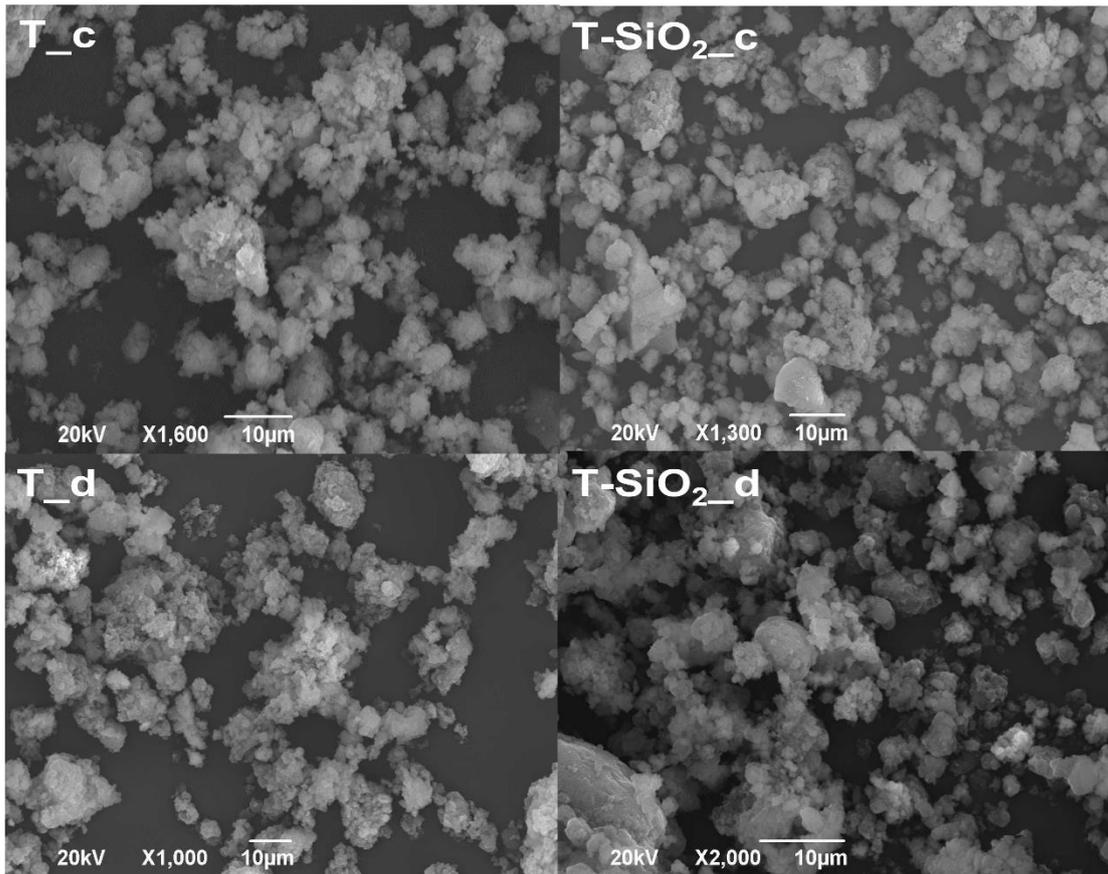
Les figures III.5 et III.6 ont montré l'analyse microstructurale en utilisant la microscopie électronique à balayage (SEM) couplée à des spectres de rayons X dispersifs en énergie (EDX) de

nanotubes de titanate synthétisés à partir de TiO<sub>2</sub>-anatase, ceux de TiO<sub>2</sub>-P25 et des nanoparticules modifiées avec de la silice ont été collectées pour voir la morphologie des produits et confirmer leur composition chimique.



**Figure III. 5.** Images MEB de nanotubes de titanate synthétisés à partir de : (T\_a) anatase, (T-SiO<sub>2</sub>\_a) anatase puis modifiés par de la silice et calcinés, (T\_b) anatase puis calcinés, (T-SiO<sub>2</sub>\_b) anatase puis calcinés et modifiés par de la silice, après autoclavage.

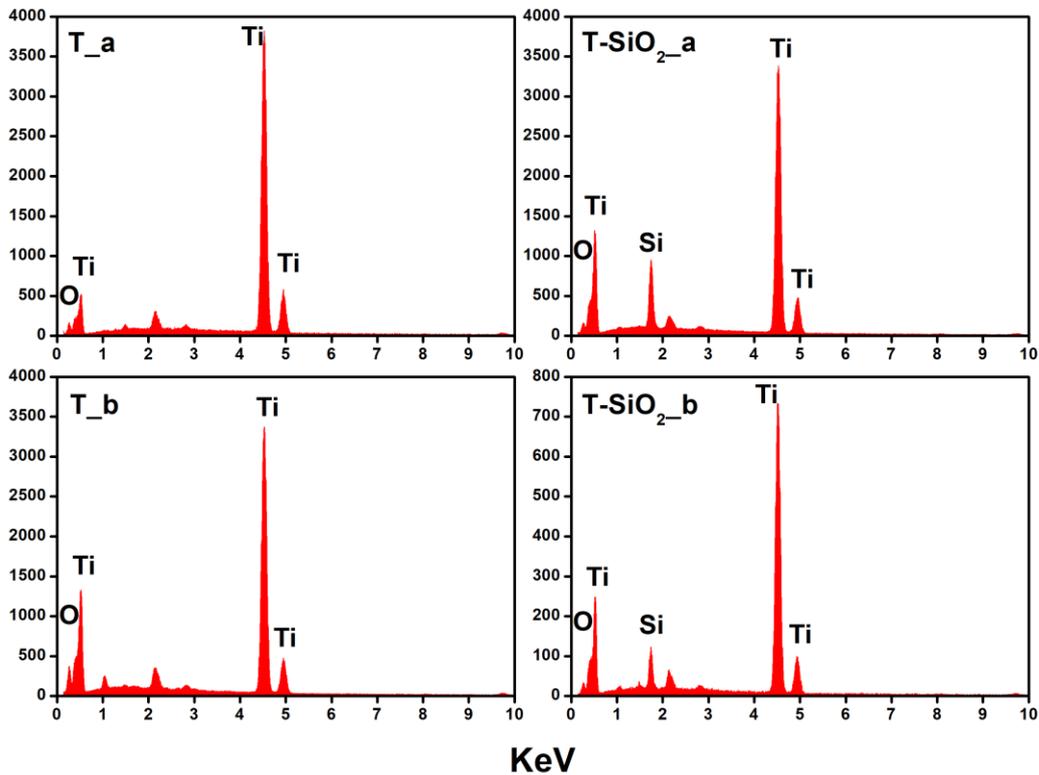
À l'échelle microscopique, la forme des particules était plutôt ronde, large et de distribution irrégulière. La morphologie des grains se présente sous la forme d'agrégats de particules plus petites de forme plus ou moins sphérique, caractéristique des titanates pour tous les produits. En particulier, dans les échantillons synthétisés à partir de P25 (figure III.6), les tailles de particules sont plus petites que celles des produits synthétisés à partir d'anatase.



**Figure III. 6.** Images MEB de nanotubes de titanate synthésisés à partir de : (T\_c) P25, (T-SiO<sub>2</sub>\_c) P25 puis modifiés avec de la silice et calcinés, (T\_d) P25 puis calcinés, (T-SiO<sub>2</sub>\_d) P25 puis calcinés et modifiés avec de la silice, après autoclavage.

Les spectres de composition chimique EDX ont montré, sur les figures III.7 et III.8, que les pics correspondant à Ti et O sont apparus dans tous les échantillons de nanotubes de titanate avant / après modification de la silice. Si les pics liés à l'élément Si n'apparaissent que dans des échantillons modifiés à la silice, ceci est dû à la présence de TEOS comme précurseur de la silice. Les spectres EDX ont ainsi confirmé la présence de tous les composants ajoutés lors de la synthèse.

Les pourcentages atomiques et en poids sont illustrés dans le tableau III.2. Les résultats montrent que les pourcentages d'atomes dépendent fortement des conditions de synthèse hydrothermale et du type de réactif initial (anatase ou P25). Les valeurs diminuent pour Ti de manière similaire pour l'anatase et P25, passant des produits sans modification et calcination (T\_a, T\_c), aux échantillons obtenus avec modification à la silice puis calcinés (T-SiO<sub>2</sub>\_a, T-SiO<sub>2</sub>\_c). La valeur la plus élevée a été obtenue pour l'anatase (T\_a), tandis que la valeur minimale a été obtenue après calcination (T-SiO<sub>2</sub>\_a). Le silicium n'existe que dans quatre échantillons (T-SiO<sub>2</sub>\_a, T-SiO<sub>2</sub>\_b, T-SiO<sub>2</sub>\_c et T-SiO<sub>2</sub>\_d), où les produits ont été synthésisés avec l'ajout du précurseur (TEOS).



**Figure III. 7.** Spectres EDX de nanotubes de titanate synthétisés à partir de : (T\_a) anatase, (T-SiO<sub>2</sub>\_a) anatase puis modifiés par de la silice puis calcinés après autoclavage, (T\_b) anatase puis calcinés après autoclavage, (T-SiO<sub>2</sub>\_b) anatase puis calcinés puis modifiés à la silice après autoclavage.

Le pourcentage de silicium varie selon l'ordre des étapes, la modification avec SiO<sub>2</sub> et la calcination, et avec le type de réactif initial. Le plus grand pourcentage en poids de silicium (13,82 %, T-SiO<sub>2</sub>\_a) provient de l'anatase, puis du P25 (3,34 %, T-SiO<sub>2</sub>\_c), d'abord avec modification par la silice puis calcination. A l'inverse, lorsque l'étape de calcination a été réalisée avant la modification avec de la silice, les résultats sont pratiquement les mêmes, respectivement 2,67 % (T-SiO<sub>2</sub>\_b) et 2,65 % (T-SiO<sub>2</sub>\_d) pour l'anatase et P25.

Ces résultats sont en accord avec les précédents (DRX, FTIR), qui montrent que l'insertion de silicium dans la structure des titanates, synthétisés à partir d'anatase ou P25, est plus importante lorsque l'étape de modification chimique est effectuée avant calcination à 300 °C et 400 °C. Ce résultat s'explique par le fait que les échanges des ions silicium Si<sup>4+</sup> avec les ions Na<sup>+</sup> sont plus favorables au sein des cavités des nanotubes.

Tableau III. 2. Composition chimique des produits de titanate par EDX.

Echantillons	Pourcentage massique (%)			Pourcentage atomique (%)		
	Ti	O	Si	Ti	O	Si
T_a	62,31	37,69	-	35,58	64,42	-
T-SiO <sub>2</sub> _a	13,18	73,01	13,82	5,16	85,61	9,23
T_b	43,36	56,64	-	20,36	79,64	-
T-SiO <sub>2</sub> _b	44,05	53,28	2,67	21,17	76,64	2,19
T_c	53,45	46,55	-	27,72	72,28	-
T-SiO <sub>2</sub> _c	38,27	58,39	3,34	17,49	79,90	2,60
T_d	48,77	51,23	-	24,13	75,87	-
T-SiO <sub>2</sub> _d	40,66	56,68	2,65	18,92	78,97	2,11

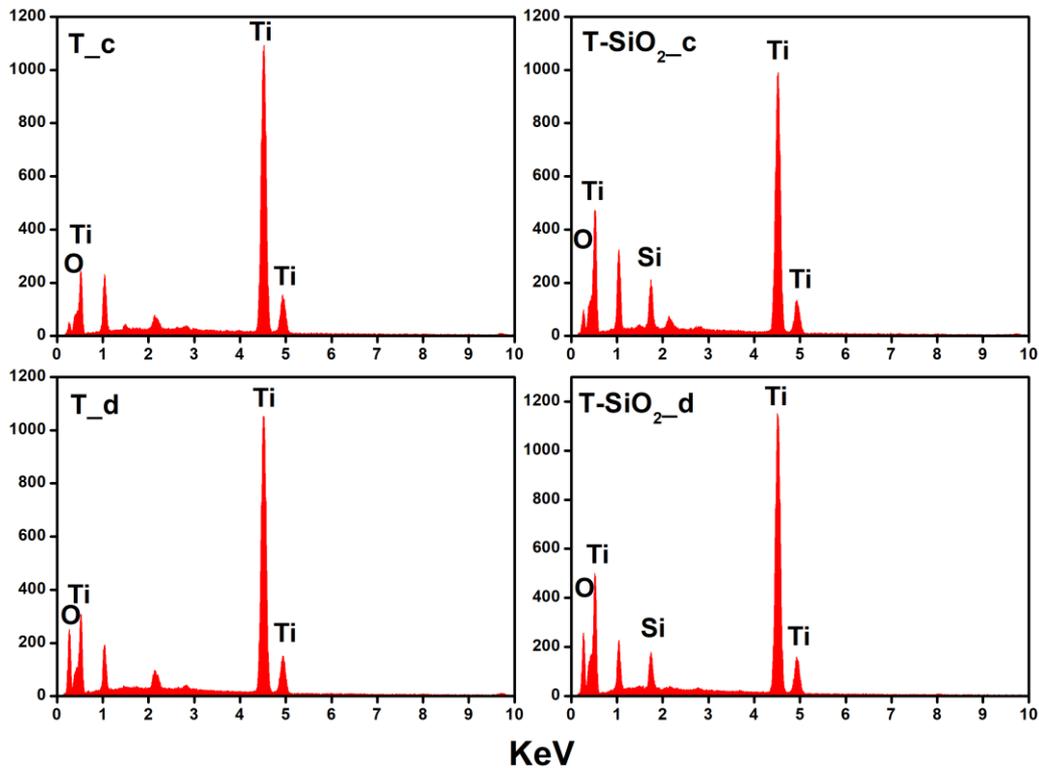


Figure III. 8. Spectres EDX de nanotubes de titanate synthétisés à partir de : (T\_c) P25, (T-SiO<sub>2</sub>\_c) P25 puis modifiés avec de la silice et calcinés après autoclavage, (T\_d) P25 puis calcinés après autoclavage, (T-SiO<sub>2</sub>\_d) P25 puis calcinés puis modifiés avec de la silice après autoclavage.

**III.2 Optimisation des paramètres expérimentaux de la synthèse hydrothermale des TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> et caractérisation des matériaux**

. Etant donné l'importance de la surface spécifique dans l'efficacité de l'adsorbant à éliminer les métaux lourds, cette partie est dédiée à l'étude de quelques paramètres expérimentaux de la synthèse hydrothermale des nanotubes de titanate modifiés à la silice sur la surface spécifique, à savoir la masse de TiO<sub>2</sub>, le volume de TEOS, le temps de réaction et la température de réaction, ainsi qu'à la caractérisation des solides en utilisant FTIR, MEB/MET, EDX et DRX.

**III.2.1 Etude de l'effet des paramètres expérimentaux sur la surface spécifique de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>**

L'application du plan factoriel fractionnaire (2<sup>4-1</sup>) a conduit à planifier huit expériences à réaliser. L'objectif est d'étudier l'influence de la masse initiale en dioxyde de titane m(TiO<sub>2</sub>), nommé (A), le volume en tetraethylorthosilane utilisé V(TEOS), nommé (B), la température de synthèse des titanate T(°C), nommé (C) et le temps de la réaction nécessaire pour obtenir les nanotubes de titanate t(h), nommé (D), sur la surface spécifique (Y).

**Tableau III. 3.** Matrice expérimentale et réponses (Y) du plan factoriel fractionnaire 2<sup>4-1</sup>.

Echantillons	Variables codées				Variables réelles				Réponse : Y Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	
	A	B	C	D	m(TiO <sub>2</sub> ) (g)	V(TEOS) (mL)	T (°C)	t (h)	Réponses mesurées	Réponses prédites
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 01	-1	-1	-1	-1	0,25	0,02	100	6	19,033	28,81
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 02	+1	-1	-1	+1	2	0,02	100	48	74,382	65,61
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 03	-1	+1	-1	+1	0,25	0,4	100	48	183,938	193,73
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 04	+1	+1	-1	-1	2	0,4	100	6	18,166	8,37
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 05	-1	-1	+1	+1	0,25	0,02	150	48	107,942	98,17
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 06	+1	-1	+1	-1	2	0,02	150	6	73,831	83,61
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 07	-1	+1	+1	-1	0,25	0,4	150	6	312,735	302,97
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 08	+1	+1	+1	+1	2	0,4	150	48	158,184	167,97

Le tableau III.3 montre la matrice des expériences, qui comprend les paramètres en variables codées, les paramètres en variable réelles et les réponses mesurées et prédites par le modèle mathématique.

### III.2.1.1 Etude de l'effet des paramètres expérimentaux sur la surface spécifique (Y)

#### III.2.1.1.1 Equation de régression

En se basant sur les résultats expérimentaux, la corrélation entre la surface spécifique (Y) et les paramètres expérimentaux utilisés lors de la synthèse des nanotubes de titanates modifiés à la silice, masse initiale de TiO<sub>2</sub> (A), volume de TEOS (B), température (C) et temps de synthèse des titanates (D) est exprimée via l'équation de régression, avec les unités codées, comme suit :

$$Y = 118,5 - 37,39 A + 49,73 B + 44,65 C + 12,59 D - 42,7 AB + 22,56 AD \quad 43$$

$$R^2 = 98,87 \% ; R^2_{\text{ajusté}} = 92,08 \% ; R^2_{\text{prédit}} = 27,56 \%$$

Avec :

$R^2$  est le coefficient de détermination.

$R^2_{\text{ajusté}}$  est le coefficient de détermination ajusté.

$R^2_{\text{prédit}}$  est la capacité prédictive du modèle de régression.

L'équation ci-dessus montre les réponses Y en fonction des facteurs et interactions existants.  $R^2$ ,  $R^2_{\text{ajusté}}$  et  $R^2_{\text{prédit}}$  évaluent si le modèle correspond aux données, plus ces valeurs sont proches de 1 et meilleur est le modèle. Le modèle représentant la surface spécifique (Y) a une valeur de  $R^2$  égale à 0,9887, et il est considéré comme satisfaisant, indiquant que 98,87% de la variabilité du résultat est décrite par ce modèle.  $R^2_{\text{ajusté}}$  et  $R^2_{\text{prédit}}$  sont respectivement de 0,9208 et 0,2756, indiquant que seulement 7,92% des variations ne peuvent pas être expliquées par le modèle, en revanche, uniquement 27,56% de la variation sont bien expliquées lorsqu'il est utilisé pour effectuer prévisions, ce qui est considéré comme faible.

Ce modèle de régression avec un  $R^2_{\text{ajusté}}$  élevé et un  $R^2_{\text{prédit}}$  faible indique qu'il correspond bien aux données expérimentales mais peut fournir des prédictions de faible précision. Cela aurait pu causer un problème si le modèle était utilisé pour générer des prédictions précises avec des intervalles de prédiction relativement étroits. Pour ce cas d'étude, le résultat satisfait l'objectif de recherche ( $R^2$  et  $R^2_{\text{ajusté}}$  proches de 1) qui consiste à cibler le matériau ayant une grande surface spécifique en vue de l'adsorption des métaux lourds.

III.2.1.1.2 Représentation du diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto a été utilisé pour distinguer les paramètres significatifs du modèle, cette étape est très importante pour déterminer quels termes contribuent le plus à la variabilité de la réponse et si la réduction du modèle est nécessaire [4], afin d'obtenir suffisamment de degrés de liberté pour commencer.

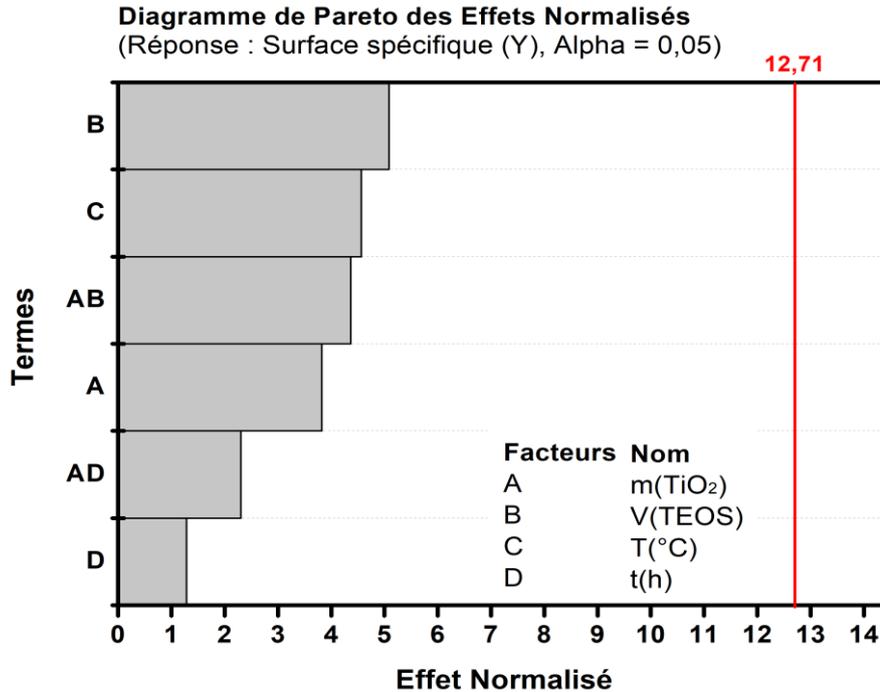


Figure III. 9. Diagramme de Pareto des effets normalisés de la réponse (Y).

Les résultats décrits dans la Fig.III.9 montrent que tous les effets sont statistiquement non significatifs, à savoir m(TiO<sub>2</sub>), V(TEOS), T(°C) et t(h). Ceux-ci sont représentés par des barres courtes qui n'atteignent pas la valeur limite de t-Student (12,71), tracé sur la base du niveau de signification de 0,05 ( $\alpha = 0,05$ ) [5]. Le facteur principal qui possède l'effet normalisé le plus élevé est V(TEOS). L'effet le plus faible a été enregistré au niveau de l'interaction m(TiO<sub>2</sub>)\*T(°C), celle-ci a été supprimé afin de simplifier le modèle et d'augmenter la précision des prédictions.

Il existe plusieurs méthodes communément utilisées pour améliorer la qualité du modèle et assurer sa validation. On propose dans l'annexe 3 une transformation des données en utilisant la méthode de Box-Cox.

III.2.1.1.3 Effet des facteurs principaux et interactions

D'après la figure III. 10, qui montre une représentation en barres des coefficients du modèle qui peuvent fournir une idée sur l'effet de chaque variable sur la surface spécifique. Cette dernière est largement affectée par le volume de TEOS, la température de synthèse des titanates et la masse de TiO<sub>2</sub>, qui sont représentés par leurs coefficients  $\beta_2$ ,  $\beta_3$  et  $\beta_1$ , respectivement. L'effet le plus faible est observé au travers du coefficient  $\beta_4$ , correspondant au temps de synthèse des titanates, ce qui indique que l'augmentation du temps de 6h à 48h affecte peu la surface spécifique. Le coefficient  $\beta_{12}$  est tout à fait important que  $\beta_{14}$  car l'effet d'interaction respecte l'effet individuel des variables. Aussi, les valeurs positives des coefficients  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$  indiquent que le volume, la température et le temps de réaction du TEOS ont un effet synergique sur la surface BET, et les valeurs négatives du coefficient  $\beta_1$  indiquent l'effet antagoniste du TiO<sub>2</sub> initial sur la réponse.

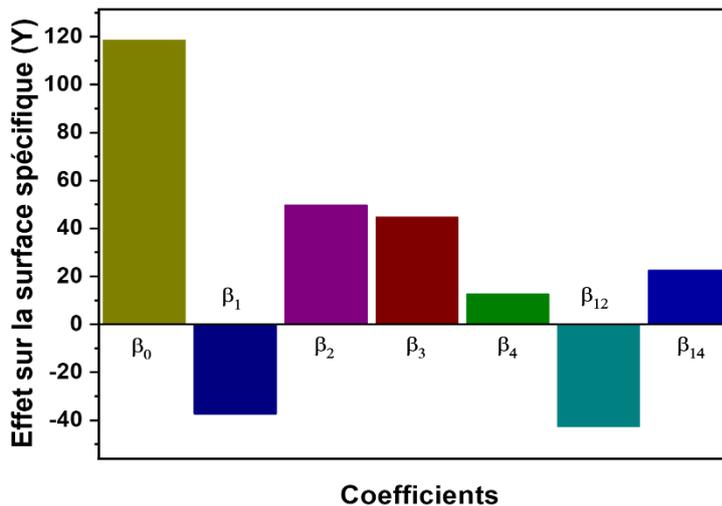


Figure III. 10. Effet des variables sur la surface spécifique (Y)

III.2.1.2 Optimisation de la surface spécifique

L'un des principaux objectifs de cette étude est de déterminer les paramètres permettant d'optimiser (maximiser) la surface spécifique des TNT modifiés à la silice. La figure III.11 montre le diagramme d'optimisation qui permet d'identifier les facteurs optimaux avec une désirabilité égale à 1 ( $D = 1$ ) : masse de TiO<sub>2</sub> (-1), volume de TEOS (+1), température (+1) et temps (-1), ces variables sont équivalentes à des valeurs réelles de 0,25 mg, 0,4 mL, 150 °C et 6 h, respectivement. Ce résultat correspond à l'expérience de la synthèse de (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07) déjà réalisé. La surface spécifique maximale estimée ( $Y = 312,735 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est similaire à la valeur expérimentale déjà obtenue.

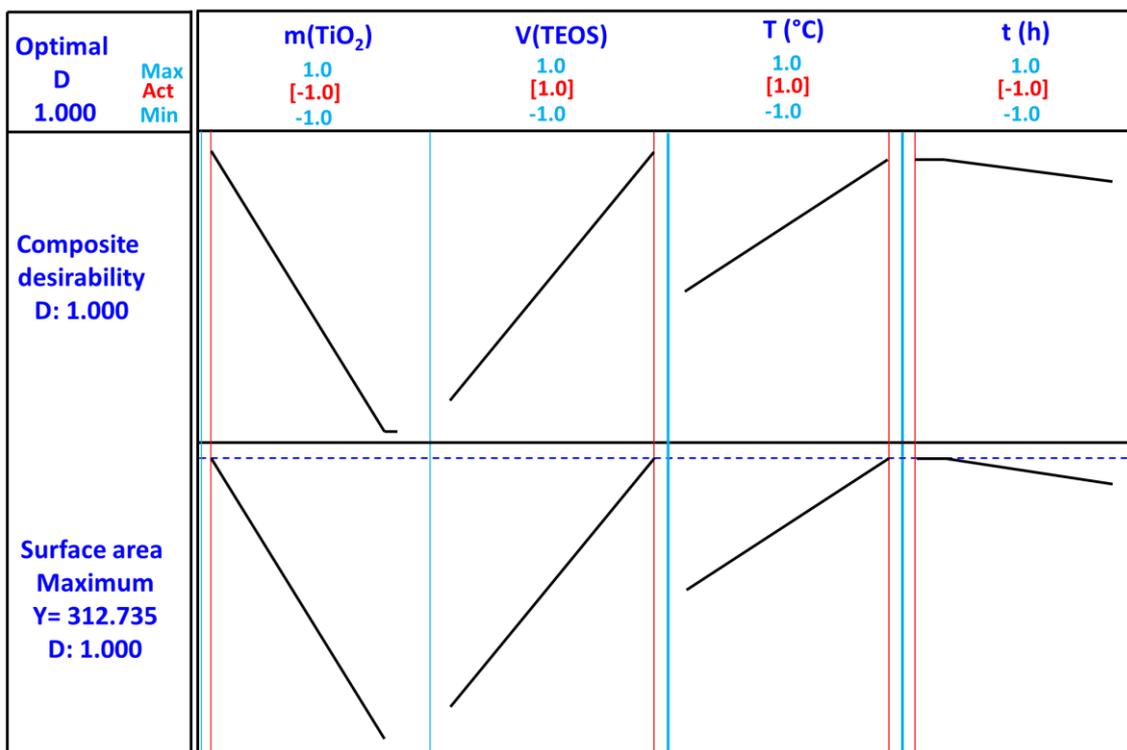


Figure III. 11. Diagramme d'optimisation de la réponse (Y).

### III.2.2 Caractérisation des matériaux

Afin de fournir une idée beaucoup plus approfondie sur les caractéristiques physico-chimiques des produits obtenus, en plus de la diffraction des rayons X (DRX) et des isothermes BET, ceux-ci ont été observés par la spectroscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie électronique à transmission (TEM) et ils ont été aussi soumis à la transmission FT-IR et à l'analyse élémentaire EDX.

#### III.2.2.1 Spectre FTIR

La FT-IR a ensuite été utilisée pour analyser la composition des échantillons de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  synthétisés (Figure III.12). Le large pic observé entre  $3400$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué au mode d'étirement O–H des molécules d'eau physisorbées à la surface et/ou dans l'espace intercouche de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  et aux liaisons de surface Ti–O–H. Le signal fort observé entre  $500$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à la vibration Ti–O–Ti des octaèdres de  $\text{TiO}_6$  tandis que les pics autour de ca.  $950\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la bande d'étirement Ti–O–Si [10].

L'apparition du pic caractéristique de la vibration asymétrique de la liaison Si–O–Si entre  $1044$  et  $1078\text{ cm}^{-1}$  indique qu'un réseau siloxane était associé au  $\text{TiO}_2$ . L'intensité de ce pic est la plus élevée pour l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  08. Le signal faible observé à env.  $1400\text{ cm}^{-1}$  pour tous les échantillons sauf  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07 peut être attribué au mode d'étirement du carbonate de surface  $\text{CO}_3^{2-}$  tandis que le

pic à environ  $1635\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison de vibration Ti–OH [11] ou au mode de flexion de  $\text{H}_2\text{O}$  intercalé molécules [12]. Ce signal peut provenir de la température élevée ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) utilisée lors de la réaction hydrothermale.

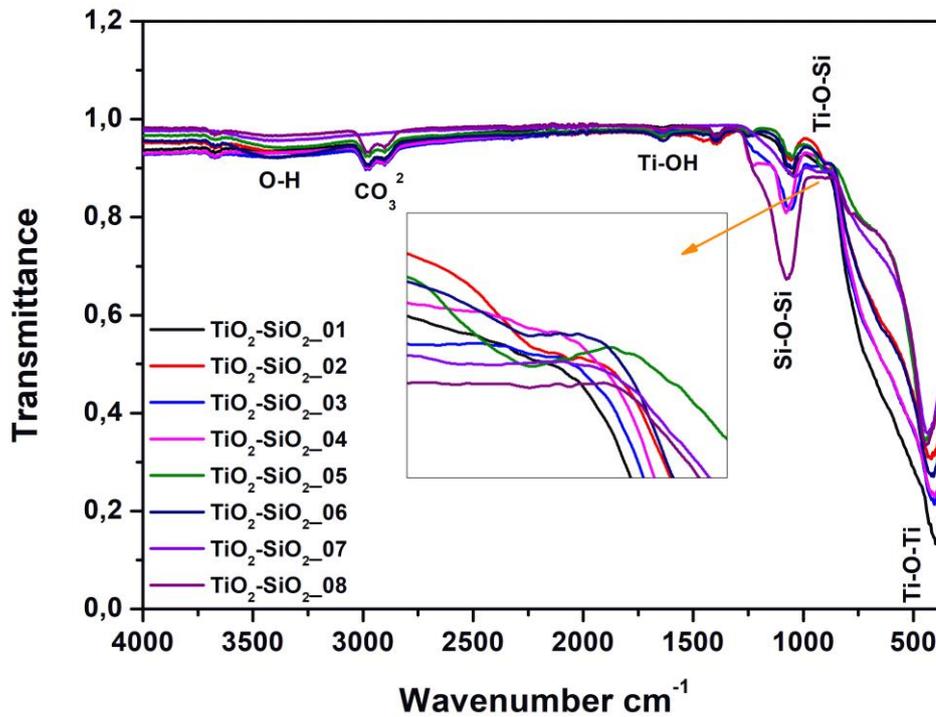
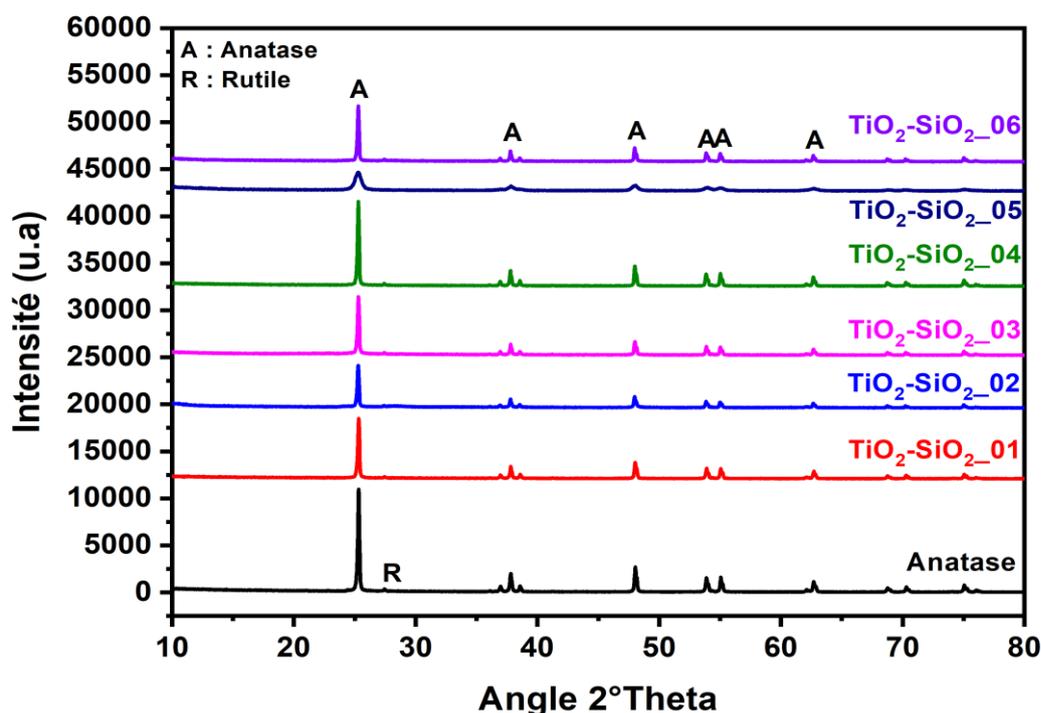


Figure III. 12. Spectres FT-IR des  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .

### III.2.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Figures III.13 et III.14 montrent les modèles DRX de  $\text{TiO}_2$  anatase pur utilisé comme précurseur et de tous les échantillons de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ . La structure cristalline de l'anatase a été maintenue dans les échantillons  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  01,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  02,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  03,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  04 et  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  06 mais avec une variation du degré de cristallinité, tandis que  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  05 a commencé à se transformer en  $\text{TNTs-SiO}_2$  (Figure III.13). En revanche, les échantillons  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07 et  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  08 se sont entièrement transformés en titanate amorphe (Figure III.14).



**Figure III. 13.** Diffraction des rayons X de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  01,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  02,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  03,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  04,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  05,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  06 comparé à  $\text{TiO}_2$ -anatase.

Les intensités des pics de diffraction situés aux valeurs  $2\theta$  de  $25,31^\circ$ ,  $37,81^\circ$  et  $48,04^\circ$ , caractéristiques des plans cristallins (101), (004) et (200) de l'anatase, sont très intenses pour les échantillons  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  01,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  03,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  04 et  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  06, moins intense pour  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  02, très faible pour  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  05 et complètement disparu pour  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07 et  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  08, pour lesquels des pics larges caractéristiques des TNT apparaissent aux valeurs  $2\theta$  de  $3,5^\circ$ ,  $11^\circ$ ,  $24,5^\circ$ ,  $29,5^\circ$  et  $48,5^\circ$  [6]. Cela provient probablement de la température élevée ( $150^\circ\text{C}$ ) utilisée pour la préparation des échantillons  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  05,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07 et  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  08. Il convient de noter que les pics à  $2\theta = 24^\circ$ ,  $28^\circ$  et  $48^\circ$  peuvent être attribués au titanate d'hydrogène [7] et au titanate de sodium [8].

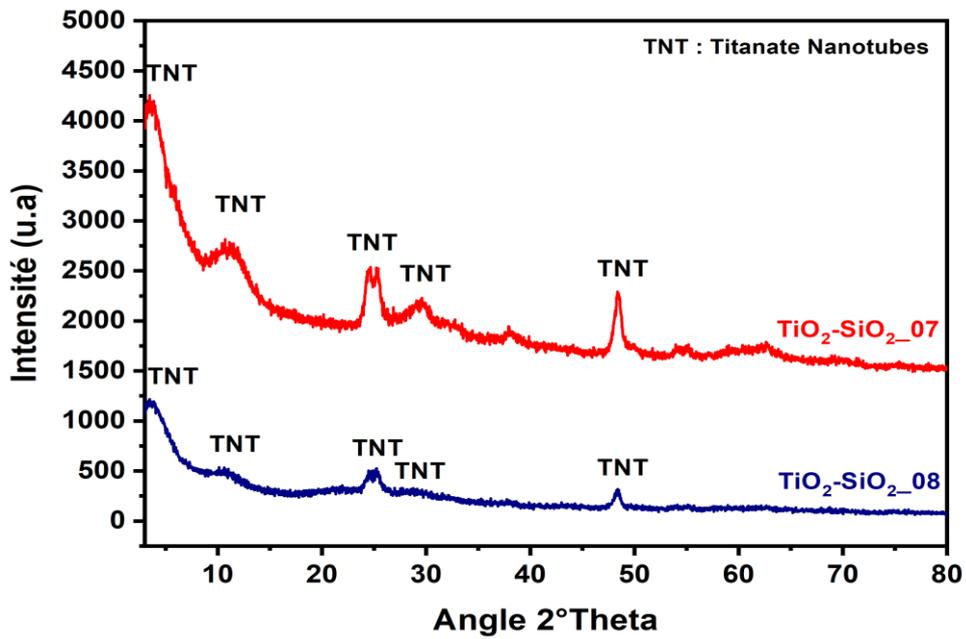


Figure III. 14. Diffraction des rayons X de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07 and  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  08.

### III.2.2.3 Images des spectroscopies électroniques à balayage et à transmission (MEB & TEM)

La figure III.15 montre des images SEM d'échantillons  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  01 et  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  04. Nanoparticules sphériques de  $\text{TiO}_2$  d'une taille moyenne d'env. 800 nm se sont avérés s'assembler en microstructures avec des tailles allant jusqu'à 60  $\mu\text{m}$ . Les TNT n'ont pas pu être observés, ce qui concorde avec les résultats de DRX.

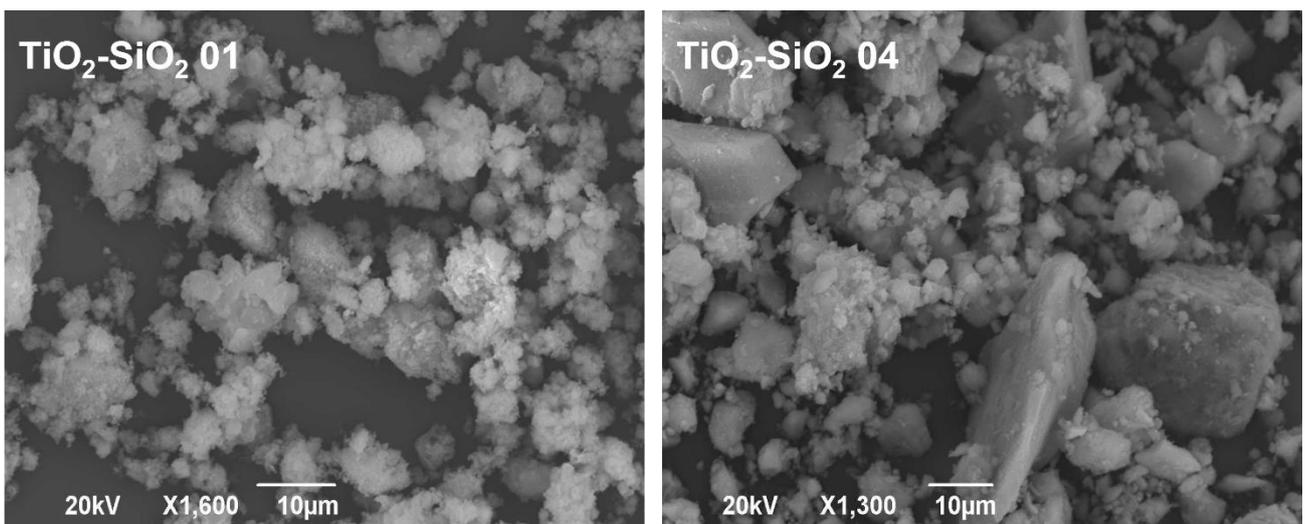
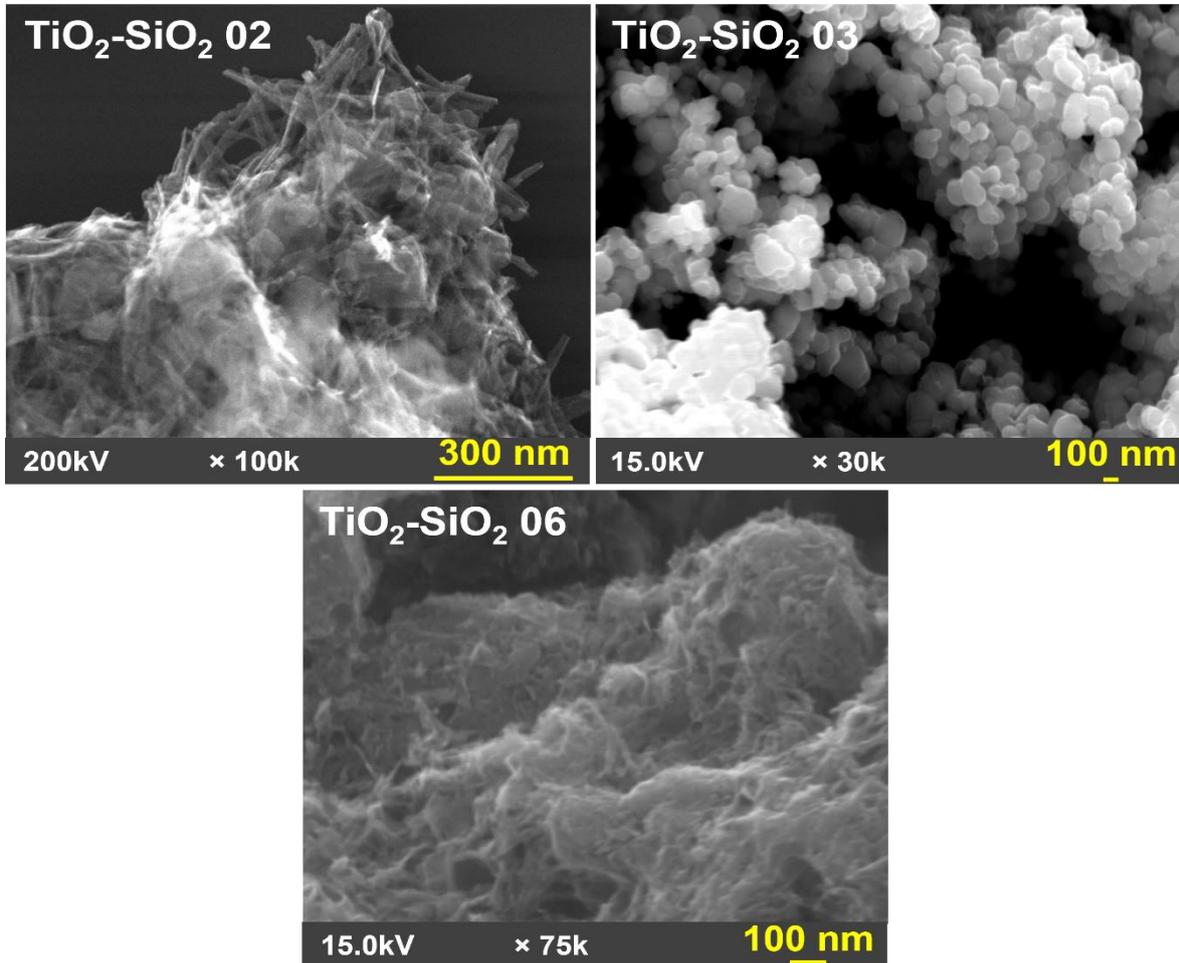


Figure III. 15. Images MEB des échantillons  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  01 et  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  04.

Les images SEM à plus fort grossissement des échantillons de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  02,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  03 et  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  06, fournies sur la figure III.16, confirment que ces échantillons sont composés de particules sphériques ou de particules transformées en TNT.

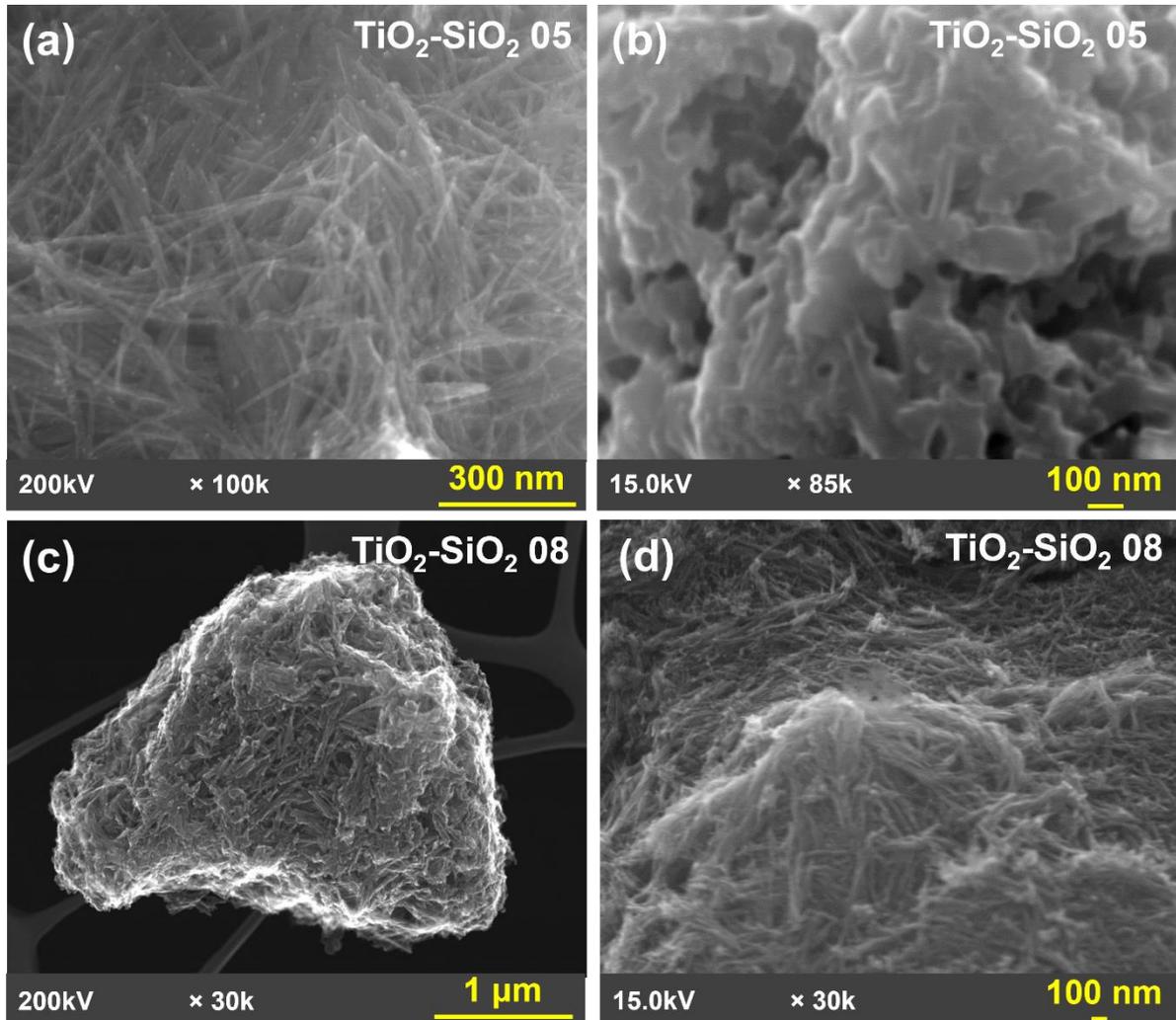


**Figure III. 16.** Images SEM des échantillons  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  02, 03 et 06.

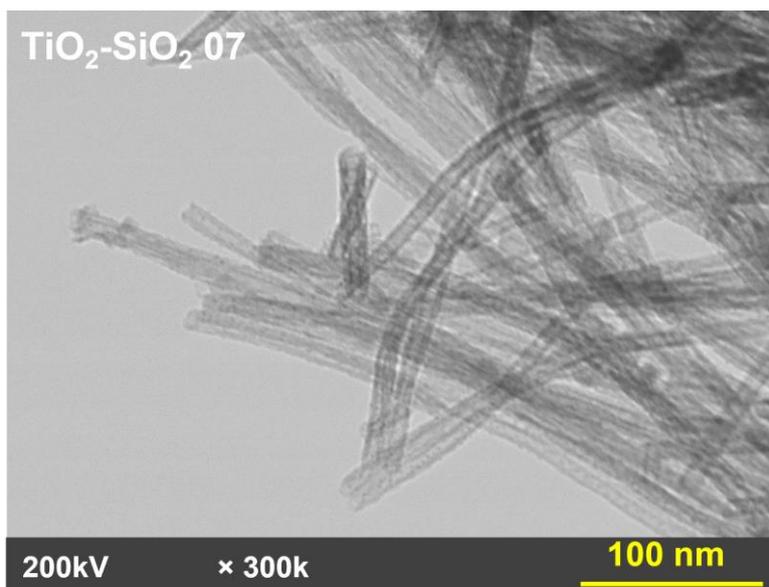
Pour l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  05, l'assemblage des particules ayant donné lieu à la formation de TNT de longueur variant de 200 à 300 nm est bien avancé (Figure III.17 a, b), mais quelques nanoparticules sphériques résiduelles de  $\text{TiO}_2$  sont visibles sur le Images MEB. Pour l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  08, la formation de TNT d'une longueur de plusieurs centaines de nanomètres et d'un diamètre d'environ 10 nm est terminée, comme le montrent les figures III.17 c, d. Cet échantillon présente une morphologie fibreuse et des groupes aléatoires de structures nanotubulaires peuvent être observés.

L'échantillon de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07, qui sera étudié plus loin en tant qu'adsorbant, a été caractérisé par MET et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). La figure III.18 montre que 6 h

de réaction permettent de produire des TNT de diamètre interne et externe de 8 et 10 nm, respectivement, et de quelques centaines de nanomètres de longueur. Ces résultats montrent que la transformation des particules de  $\text{TiO}_2$  en TNT nécessite une température supérieure à  $100^\circ\text{C}$  pendant 6 h, ce qui est en accord avec les résultats de Li et al. [9].



**Figure III. 17.** Images SEM des échantillons (a, b)  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  05 et (c, d)  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  08.



**Figure III. 18.** Image MET de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07.

#### III.2.2.4 Analyse EDX

L'analyse EDX (Figure III.19) montre la présence d'éléments Ti, Na, O et C nécessaires à la structure des TNT et confirme en outre la transition de phase observée par DRX. De plus, les résultats ont révélé la présence de l'élément Si due à la modification à la silice. Les pourcentages en Na et en Si sont les plus faibles à cause du lavage des produits par HCl et le faible volume de TEOS ajouté lors de la modification, respectivement. Les rapports en poids Na/Ti et Si/Ti de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07 sont d'env. 1/13 et 1/12, respectivement.

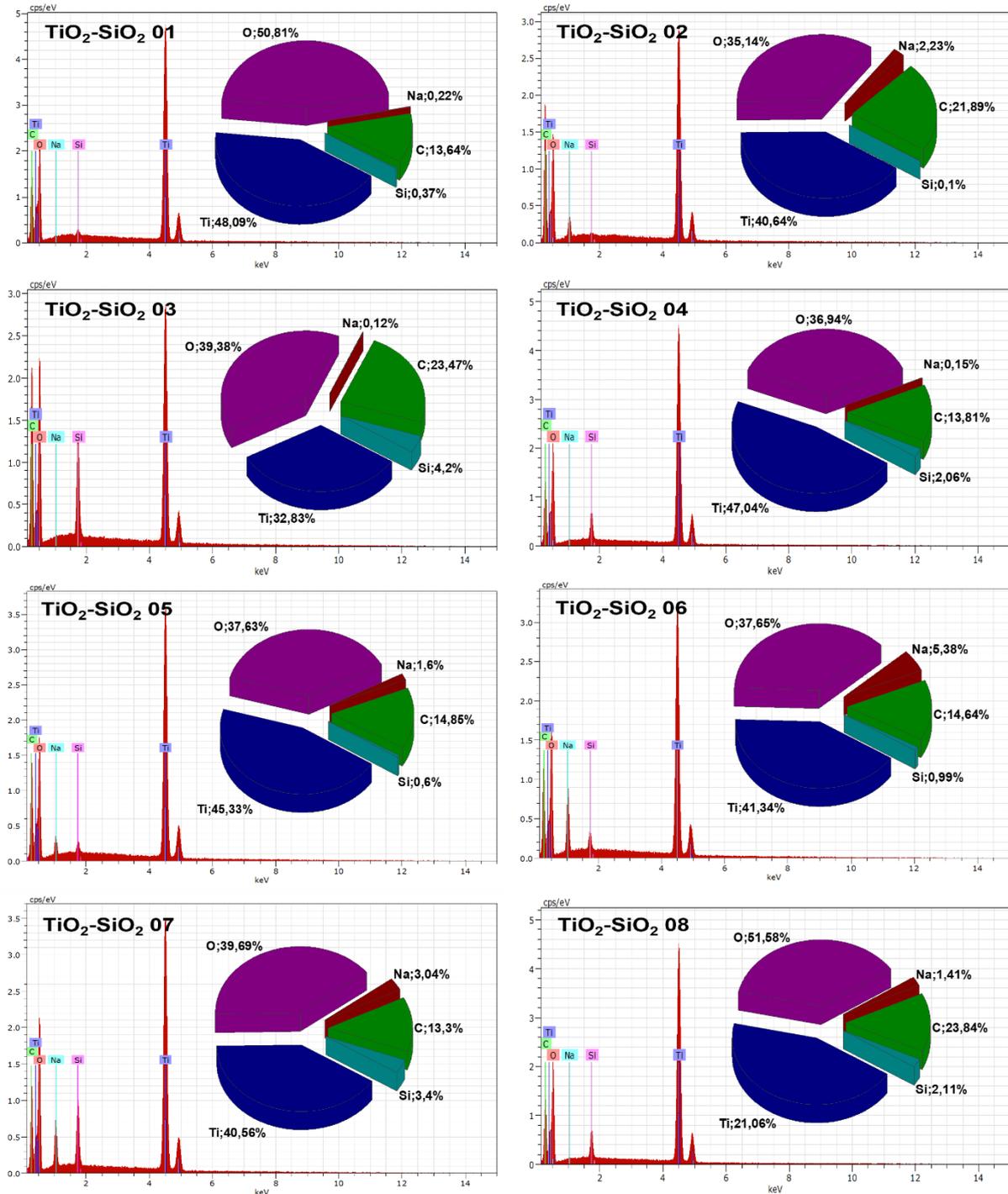
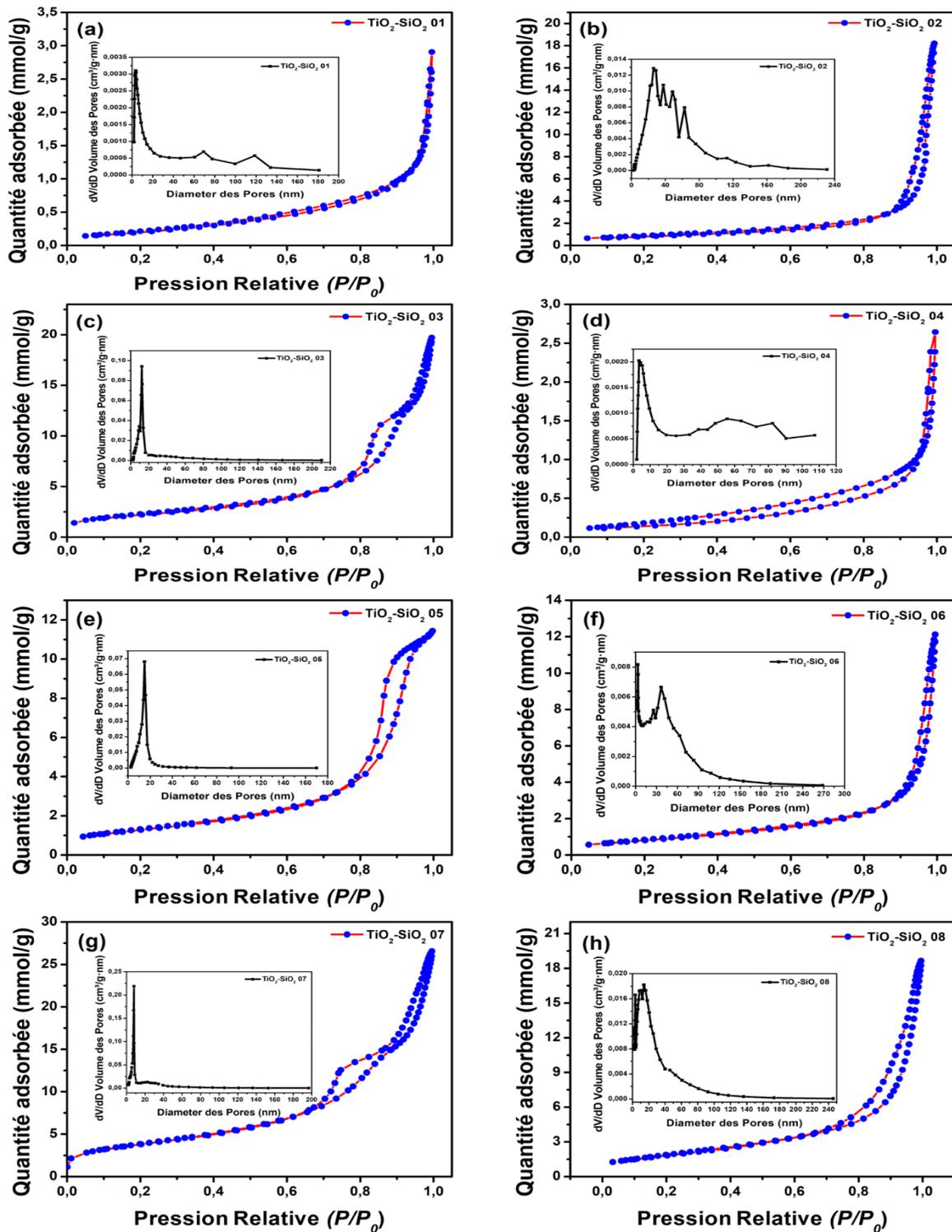


Figure III. 19. L'analyse EDX des TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>

III.2.2.5 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (BET)



**Figure III. 20.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote Échantillons TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. En insert, les distributions de tailles de pores des échantillons TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>.

La figure III.20 et les encarts montrent les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et les distributions de taille de pores, respectivement, des échantillons de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. Le TiO<sub>2</sub> de type anatase

est un matériau présentant une faible surface spécifique d'env. 7 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique de tous les échantillons de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> est plus élevée et varie entre 18 et 312 m<sup>2</sup>/g selon les conditions de synthèse. Le volume poreux varie entre 0,08 cm<sup>3</sup>/g (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 04) et 0,91 cm<sup>3</sup>/g (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07) et la taille des pores entre 11,066 nm (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07) et 35,48 nm (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 02), valeurs caractéristiques de matériaux mésoporeux. Le Volume et la taille des pores des adsorbants (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>) sont illustrés sur la figure III.21.

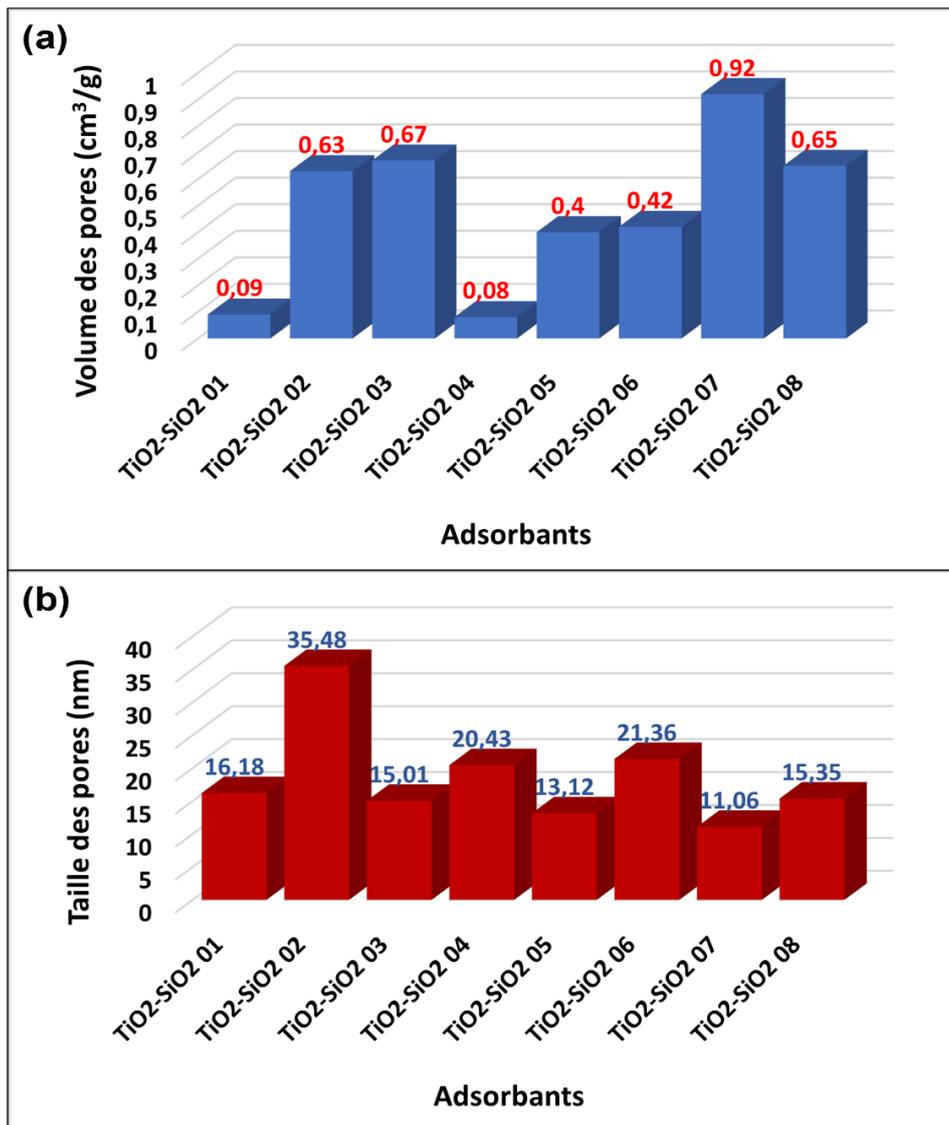


Figure III. 21. (a) Volume et (b) taille des pores des adsorbants (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>).

La taille moyenne des pores diminue avec l'augmentation de la surface spécifique et du volume des pores. On peut expliquer l'influence positive du TEOS sur l'augmentation de la surface spécifique

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

par la création de méso-pores inter-particules et d'espaces libres sur les nano-feuillets de titanate enroulé soit réalisée par le silicium.

L'échantillon TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 a la surface spécifique la plus élevée (312,735 m<sup>2</sup>/g), ce qui indique que les conditions expérimentales les plus favorables sont l'utilisation d'une faible quantité de TiO<sub>2</sub>, d'un volume élevé de TEOS et d'une température de traitement élevée.

Les résultats obtenus dans notre étude, en relation avec la surface spécifique et le volume des pores ont été comparés à ceux décrits dans la littérature et sont résumés dans le tableau III.5. Les nanotubes de titanate modifiés à la silice obtenu dans ce présent travail possèdent la plus grande surface spécifique par rapport à la majorité des nanotubes de titanates modifiés et non modifiés à la silice, précédemment obtenus et présentés dans la littérature.

**Tableau III. 4.** Conditions de synthèse et propriétés texturales des TNT synthétisés par voie hydrothermale.

Type de TiO <sub>2</sub>	Température (°C)	Temps (h)	Poste-thermal	Modification	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Références
Anatase	130	6	HCl + H <sub>2</sub> O	-	210,32	-	[8]
P25	130	72	H <sub>2</sub> O	-	272,31	1,264	[13]
Anatase	120	48	HCl + H <sub>2</sub> O	-	262	0,861	[14]
P25	180	24	HCl + H <sub>2</sub> O	-	195,7	0,325	[15]
P25	150	24	HCl + H <sub>2</sub> O	OTS <sup>a</sup>	243	0,853	[16]
Anatase	110	96	HCl + H <sub>2</sub> O	TEOS	174	-	[17]
Anatase	150	6	HCl + H <sub>2</sub> O	TEOS	312,73	0,917	Présent travail

<sup>a</sup>Octadecyltrichlorosilane

III.2.2.6 Point de charge zéro

Une comparaison du potentiel zêta entre le matériau de départ ( $\text{TiO}_2$ ) et le matériau choisi comme adsorbant ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07) a été faite et présenté sur la figure III.22. Le point de charge nulle de  $\text{TiO}_2$  a été enregistré à environ 3, et une diminution à 2,2 a été observée pour l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07 indiquant que la charge nette de surface est négative au-dessus de 2,2. Ceci qui favorise l'adsorption des cations métalliques à la surface de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07.

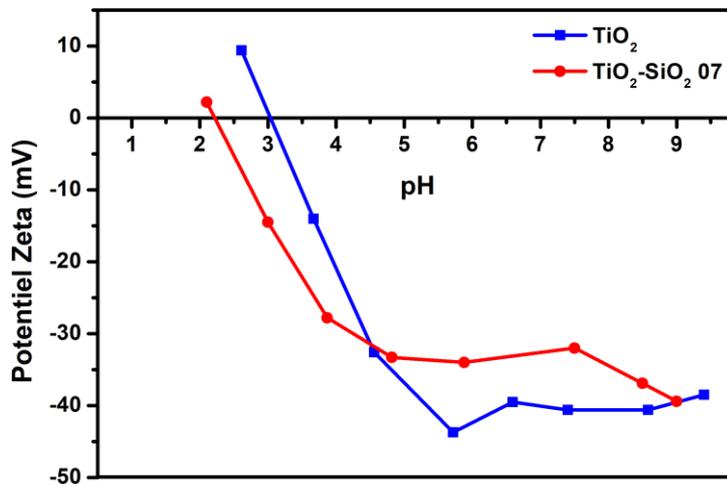


Figure III. 22. Le potentiel zêta de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07.

III.3 Etude de l'adsorption des métaux lourds sur les nanotubes de titanate modifiés à la silice

III.3.1 Etude de l'optimisation d'adsorption du Pb(II) et Cd(II) par le plan de Box-Behnken

Dans l'objectif d'optimiser le rendement de l'adsorption du plomb et du cadmium, il était nécessaire d'opter pour un plan de surface de réponse, à savoir, le plan d'expérience de Box-Behnken. Ce dernier a été mise en place avec trois facteurs (ou variables) : la concentration initiale en métal (pour les deux cas de plomb et de cadmium), [métal], la masse de l'adsorbant, m(ads), et le pH de la solution, pH. La matrice a généré 15 essais à réaliser, incluant trois essais répétitifs au centre du domaine.

**Tableau III. 5.** Matrice de la conception expérimentale de Box-Behnken et réponses observées et prédites pour l'optimisation de l'adsorption.

N°	Variables codées			Variables réelles			Réponses			
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	[métal] (mg/L)	m(ads) (mg)	pH	R <sub>Pb</sub> (%)		R <sub>Cd</sub> (%)	
							Réponses observées	Réponses prédites	Réponses observées	Réponses prédites
01	-1	-1	0	10	5	4	45,25	40,96	32,23	29,65
02	1	-1	0	60	5	4	48,39	47,24	25,27	26,13
03	-1	1	0	10	25	4	55,60	56,74	41,59	40,71
04	1	1	0	60	25	4	57,64	61,94	53,88	56,47
05	-1	0	-1	10	15	2	24,84	25,23	25,10	25,83
06	1	0	-1	60	15	2	38,76	36,03	39,93	37,17
07	-1	0	1	10	15	6	70,77	73,51	57,12	59,89
08	1	0	1	60	15	6	74,59	74,19	61,51	60,79
09	0	-1	-1	35	5	2	10,76	14,66	14,02	15,18
10	0	1	-1	35	25	2	38,20	36,66	22,60	22,04
11	0	-1	1	35	5	6	63,10	64,64	29,62	30,18
12	0	1	1	35	25	6	77,02	73,12	65,88	64,72
13	0	0	0	35	15	4	52,03	51,99	57,48	57,47
14	0	0	0	35	15	4	51,83	51,99	57,27	57,47
15	0	0	0	35	15	4	52,10	51,99	57,66	57,47

Le tableau III.6 rassemble la planification des expériences, les valeurs codées et non codées de chaque facteur pour chaque expérience et les réponses (rendement d'adsorption du plomb R<sub>Pb</sub>(%) et

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

rendement d'adsorption du cadmium  $R_{Cd}(\%)$ ). Dans cette partie,  $TiO_2-SiO_2$  07 a été choisi comme adsorbant pour l'élimination du Pb(II) et du Cd(II). Ce choix s'est basé sur plusieurs facteurs, à compter, sa surface spécifique la plus élevée ( $312 \text{ m}^2/\text{g}$ ), son point de charge nulle observé à 2,2, sa morphologie nano-tubulaire bien définie, et pour sa synthèse économique qui nécessite un temps réduit de 6 h contre 48 h, le temps nécessaire pour la synthèse de  $TiO_2-SiO_2$  08.

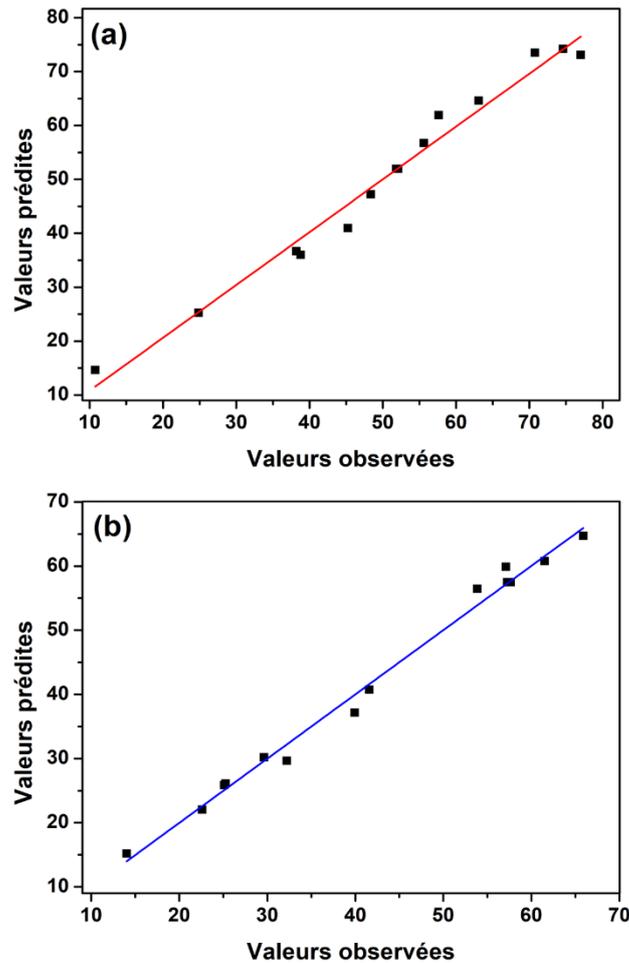
### III.3.1.1 Equations de régression

Les équations de régression reliant l'efficacité d'adsorption à divers paramètres étudiés en unités codées et les coefficients de corrélation sont donnés dans le tableau III.7. Le coefficient de détermination ( $R^2$ ) du rendement d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) (98 % et 99,16 %, respectivement) indique que les valeurs observées et prédites de  $R_{Pb}(\%)$  et de  $R_{Cd}(\%)$  sont en bon accord. Cela montre que les valeurs prédites par la conception de Box-Behnken correspondent bien aux valeurs expérimentales pour les rendements d'adsorption de Pb(II) et de Cd(II).

**Tableau III. 6.** Équations de régression du rendement d'adsorption du plomb et du cadmium.

Réponse	Equation	$R^2$	$R^2_{\text{ajusté}}$	$R^2_{\text{prédit}}$
Rendement de l'adsorption du Pb(II)	$R_{Pb}(\%) = 51,99 + 2,87X_1 + 7,62X_2 + 21,61X_3 + 2,35X_1^2 - 2,62X_2^2 - 2,10X_3^2 - 0,27X_1X_2 - 2,53X_1X_3 - 3,38X_2X_3$ <p style="text-align: right;">44</p>	0,9800	0,9439	0,6795
Rendement de l'adsorption du Cd(II)	$R_{Cd}(\%) = 57,47 + 3,07X_1 + 10,35X_2 + 14,06X_3 - 3,17X_1^2 - 16,06X_2^2 - 8,38X_3^2 + 4,82X_1X_2 - 2,61X_1X_3 + 6,92X_2X_3$ <p style="text-align: right;">45</p>	0,9916	0,9765	0,8662

De plus, il existe une convergence des points le long de la ligne normale en tenant compte des réponses sous-prédites et sur-prédites, comme le montre la figure III.23 représente les valeurs observées par rapport aux valeurs prédites du rendement d'adsorption de Pb(II) et de Cd(II).



**Figure III. 23.** Valeurs observées par rapport aux valeurs prédites du rendement d'adsorption (a) Pb(II) et (b) Cd(II).

### III.3.1.2 Analyse de la variance (ANOVA) de la réponse $R_{Pb}(\%)$

La méthodologie de la surface de réponse a été appliquée via le plan expérimental à trois niveaux de Box-Behnken pour examiner le comportement de chaque facteur dans sa plage de valeurs et son influence sur la réponse. Le tableau III.8 résume les résultats obtenus à partir de l'analyse de la variance (ANOVA) : degré de liberté (DL), somme des carrés (SC), carré moyen (CM), *F-value* et *p-value*, en ce qui concerne le rendement de l'adsorption du Plomb  $R_{Pb}(\%)$ .

Le modèle de régression est significatif ( $p = 0,001 < 0,05$ ), donc au moins un des termes du modèle influence la réponse moyenne. Les termes linéaires rendent compte de la signification des facteurs  $m(\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\ 07)$  ( $p = 0,004$ ) et  $\text{pH}$  ( $p = 0,000$ ) par rapport à  $[\text{Pb(II)}]$  ( $p = 0,114$ ). Les effets des termes au carré et les effets des interactions ne sont pas significatifs car la probabilité dépasse 5 % ( $p > 0,05$ ). Ceci implique l'absence de dépendance entre les facteurs.

**Tableau III. 7.** ANOVA du rendement d'adsorption du Pb(II).

Source	DL	SC	CM	F-value	p-value
Modèle	9	4405,16	489,46	27,17	0,001 < 0,05
Linéaire	3	4268,05	1422,68	78,97	0,000
X <sub>1</sub> (Concentration initiale Pb(II))	1	65,74	65,74	3,65	0,114
X <sub>2</sub> (Masse de l'adsorbant)	1	464,69	464,69	25,80	0,004
X <sub>3</sub> (pH)	1	3737,62	3737,62	207,48	0,000
Carré	3	65,61	21,87	1,21	0,395
X <sub>1</sub> *X <sub>1</sub>	1	20,38	20,38	1,13	0,336
X <sub>2</sub> *X <sub>2</sub>	1	25,31	25,31	1,40	0,289
X <sub>3</sub> *X <sub>3</sub>	1	16,25	16,25	0,90	0,386
Interaction	3	71,50	23,83	1,32	0,365
X <sub>1</sub> *X <sub>2</sub>	1	0,30	0,30	0,02	0,903
X <sub>1</sub> *X <sub>3</sub>	1	25,52	25,52	1,42	0,287
X <sub>2</sub> *X <sub>3</sub>	1	45,69	45,69	2,54	0,172
Erreur	5	90,07	18,01		
Total	14	4495,23			

### III.3.1.3 Analyse de la variance (ANOVA) de la réponse R<sub>Cd</sub>(%)

De même, en ce qui concerne le rendement de l'adsorption du cadmium, Le tableau III.9 résume les résultats obtenus à partir de l'analyse de la variance (ANOVA) : degré de liberté (DL), somme des carrés (SC), carré moyen (CM), *F-value* et *p-value*.

Le modèle de régression est considéré comme valide et significatif ( $p = 0,000 < 0,05$ ). Selon les valeurs de probabilité des termes linéaires, toutes les variables ont un effet significatif à partir de pH ( $p = 0,000$ ),  $m(\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\ 07)$  ( $p = 0,000$ ) et  $[\text{Cd(II)}]$  ( $p = 0,020$ ). Les termes au carré sont significatifs sauf le  $[\text{Cd(II)}]^2$ . La très faible valeur de probabilité qui caractérise le pH et la masse d'adsorbant donne une signification à leurs termes quadratiques ( $p = 0,002$  et  $p = 0,000$ , respectivement) et à leur interaction ( $p = 0,003$ ).

**Tableau III. 8.** ANOVA du rendement d'adsorption du Cd(II).

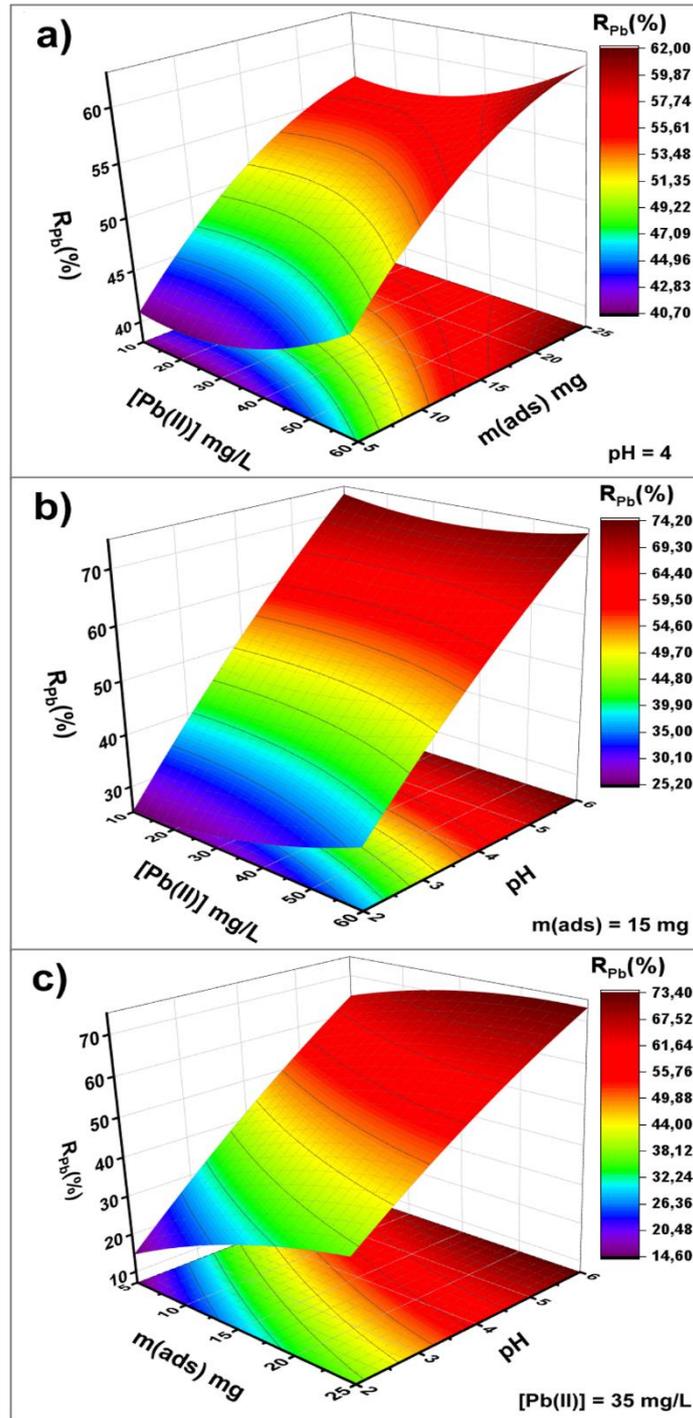
Source	DL	SC	CM	F-value	p-value
Modèle	9	3974,33	441,59	65,73	0,000 < 0,05
Linéaire	3	2513,56	837,85	124,71	0,000
X <sub>1</sub> (Concentration initiale Cd(II))	1	75,28	75,28	11,21	0,020
X <sub>2</sub> (Masse de l'adsorbant)	1	857,02	857,02	127,57	0,000
X <sub>3</sub> (pH)	1	1581,26	1581,26	235,37	0,000
Carré	3	1149,34	383,11	57,03	0,000
X <sub>1</sub> *X <sub>1</sub>	1	37,13	37,13	5,53	0,065
X <sub>2</sub> *X <sub>2</sub>	1	952,03	952,03	141,71	0,000
X <sub>3</sub> *X <sub>3</sub>	1	259,42	259,42	38,61	0,002
Interaction	3	311,43	103,81	15,45	0,006
X <sub>1</sub> *X <sub>2</sub>	1	92,75	92,75	13,81	0,014
X <sub>1</sub> *X <sub>3</sub>	1	27,25	27,25	4,06	0,100
X <sub>2</sub> *X <sub>3</sub>	1	191,43	191,43	28,49	0,003
Erreur	5	33,59	6,72		
Total	14	4007,92			

### III.3.1.4 Etude de l'effet des paramètres opératoire sur le rendement de l'adsorption

Les tracés 3D de la surface de réponse sont très utiles pour analyser l'effet des paramètres sur les réponses. Ce type de représentation tridimensionnelle facilite l'examen des effets interactifs des variables expérimentales sur la réponse [18]. Chaque graphique représente l'évolution de la réponse en fonction de deux facteurs, tandis que le troisième est maintenu constant au niveau 0.

La figure III.24 montre les tracés 3D de l'effet de (a) [Pb(II)] et m(ads), (b) [Pb(II)] et pH, (c) m(ads) et pH sur le rendement d'adsorption du plomb,  $R_{PB}(\%)$ .

Le tracé 3D sur la figure III.24a, représente le rendement de l'adsorption du Pb(II) en fonction de la concentration initiale en Pb(II) et la masse de l'adsorbant, tout en maintenant le pH à une valeur fixe de 4. Il a été démontré que l'effet de la concentration initiale en Pb(II) est plus faible que celui de la masse d'adsorbant. L'efficacité d'adsorption augmente légèrement avec la concentration initiale en cations, mais elle passe de 40 à 62 % lorsque la masse de l'adsorbant passe de son niveau bas vers son niveau haut. La valeur maximale du rendement d'adsorption prédite pour le Pb(II) est  $R_{PB}(\%) = 61,94$  % obtenue dans les conditions : [Pb(II)] = 60 mg/L, m(ads) = 25 mg et pH = 4.



**Figure III. 24.** Graphiques 3D de l'effet (a)  $[Pb(II)]$  et  $m(ads)$ , (b)  $[Pb(II)]$  et pH, (c)  $m(ads)$  et pH sur le rendement d'adsorption de Pb(II),  $R_{Pb}(\%)$ .

L'effet de la concentration initiale en plomb sur le rendement de l'adsorption est également moins prononcé que celui du pH comme le montrent le tracé 3D sur la figure III.24b qui représente la réponse  $R_{Pb}(\%)$  en fonction de ces deux facteurs, lorsque la masse de l'adsorbant a été fixée à 15 mg. Le taux de l'adsorption du plomb passe de 23 à 70 % lorsque le pH passe de 2 à 6. La valeur maximale

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

prédite de l'efficacité d'adsorption varie entre 70 et 74 % en utilisant un pH de 6,  $m(\text{ads}) = 15$  mg sur toute la plage de la concentration initiale en Pb(II) utilisée. Le rendement de l'adsorption est faible à des pH très acide, et augmente progressivement avec l'augmentation du pH.

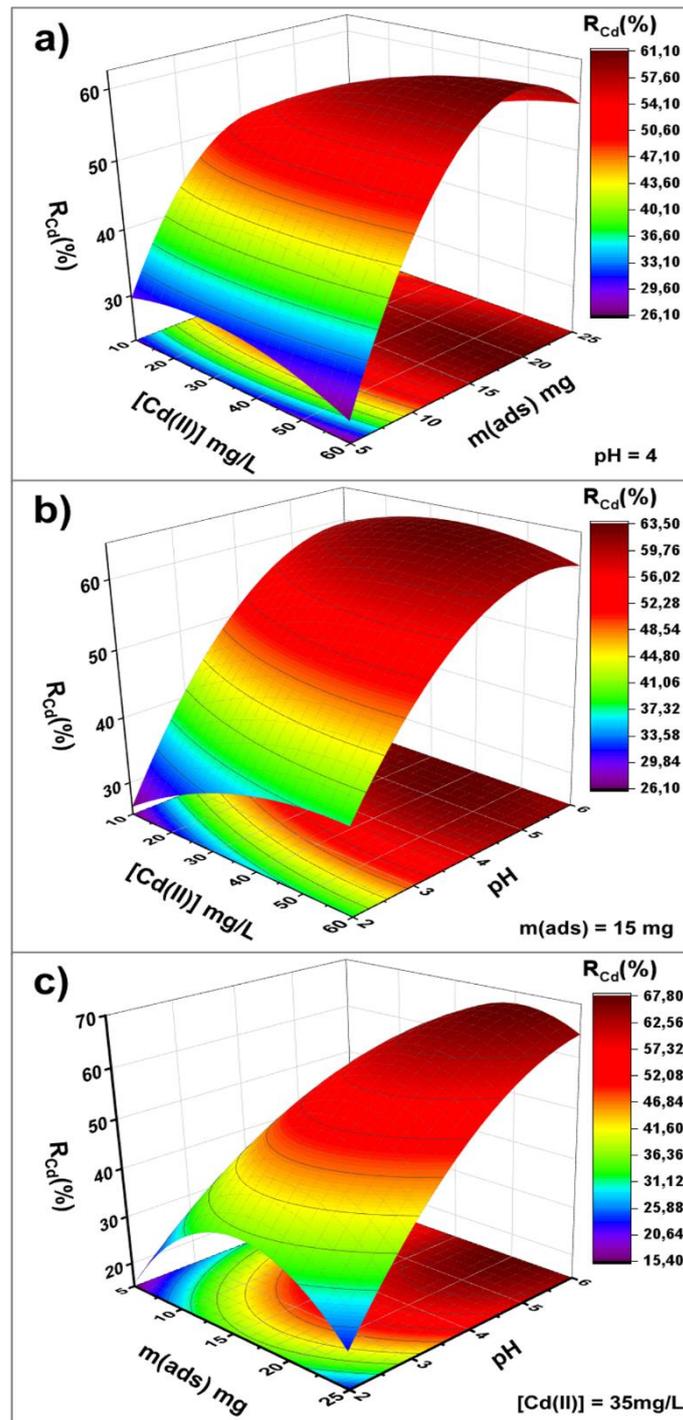
La figure III.24c illustre le graphique 3D montrant l'évolution de l'efficacité d'adsorption de Pb(II) en fonction de la masse de l'adsorbant et du pH, à une concentration initiale en Pb(II) fixe à 35 mg/L. Il est clair que la réponse dépend fortement de ces deux variables qui ont un effet synergique sur elle. A mesure que ces deux variables passent de leur niveau bas (-1) et leur niveau haut (+1), l'activité adsorptive de (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07) augmente jusqu'à atteindre rendement maximal dans le coté haut-droit. Une efficacité d'adsorption du Pb de 73,12 % peut être atteinte lorsque  $[\text{Pb(II)}] = 35$  mg/L,  $m(\text{ads}) = 25$  mg et pH 6.

Les tracés 3D liant les paramètres expérimentaux au rendement de l'adsorption du Cd(II),  $R_{\text{PB}}(\%)$ , sont représentés sur la Figure III.25 (a)  $[\text{Cd(II)}]$  et  $m(\text{ads})$ , (b)  $[\text{Cd(II)}]$  et pH, (c)  $m(\text{ads})$  et pH.

Le tracé 3D sur la Figure III.25a, représente l'influence de la concentration initiale en Cd(II) et la masse d'adsorbant sur le rendement de l'adsorption du cadmium, tout en maintenant le pH fixe à une valeur égale à 4. L'effet de la masse d'adsorbant est plus important que celui de la concentration initiale en cations métalliques du cadmium. La rendement maximal de l'adsorption prédit pour le Cd(II) a été visualisé dans la région haute-droite lorsque les deux facteurs sont entre le niveau 0 et +1. Une valeur de  $R_{\text{Cd}}(\%)$  de 62,3 % est prédite dans les conditions :  $[\text{Cd(II)}] = 60$  mg/L,  $m(\text{ads}) = 19$  mg et pH 4.

Comme pour le cas de l'adsorption du plomb, l'effet de la concentration initiale en cadmium est également beaucoup plus faible que celui du pH. La figure III.25b montre le graphique 3D de la réponse  $R_{\text{Cd}}(\%)$  en fonction des facteurs  $[\text{Cd(II)}]$  et pH. Il a été démontré que l'augmentation du pH de 2 à 5,2 sur toute la plage de la concentration initiale en Cd(II) étudiée et avec  $m(\text{ads}) = 15$  mg ont significativement augmenté la réponse prédite de 38,84 à 63,97 %.

L'effet de la masse de l'adsorbant et du pH sur l'adsorption du Cd(II) sont bien illustrés sur la figure III.25c avec une surface de réponse. Il s'est avéré qu'il existe une forte influence de la masse de l'adsorbant et du pH sur  $R_{\text{Cd}}(\%)$  et que ces deux variables affectent d'une manière positive l'efficacité d'adsorption du Cd(II). La région haute droite, ou les deux paramètres sont maintenus entre le niveau intermédiaire et le niveau haut, a enregistré les rendements d'adsorption les plus élevés. Le  $R_{\text{Cd}}(\%)$  maximum prévu est de 67,15 % pour les conditions suivantes :  $[\text{Cd(II)}] = 35$  mg/L,  $m(\text{ads}) = 21$  mg et pH 6.



**Figure III. 25.** Graphiques 3D de l'effet (a)  $[Cd(II)]$  et  $m(ads)$ , (b)  $[Cd(II)]$  et  $pH$ , (c)  $m(ads)$  et  $pH$  sur le rendement d'adsorption de  $Cd(II)$ ,  $R_{Cd}(\%)$ .

### III.3.1.5 Optimisation du rendement d'adsorption du $Pb(II)$ et $Cd(II)$

Afin de répondre à l'une des problématiques de ce travail, le diagramme d'optimisation du rendement du plomb et du cadmium sont présentés sur la figure III.26 et la figure III.27, respectivement. Le rendement optimal pour l'élimination du  $Pb(II)$  est estimé de  $R_{Pb}(\%) = 75.7034 \%$

pour les paramètres optimaux : [Pb(II)] (+1), m(ads) (+0,7576) et pH (+1). Ces variables sont équivalentes à des valeurs réelles de 60 mg/L, 22,576 mg et 6, respectivement.

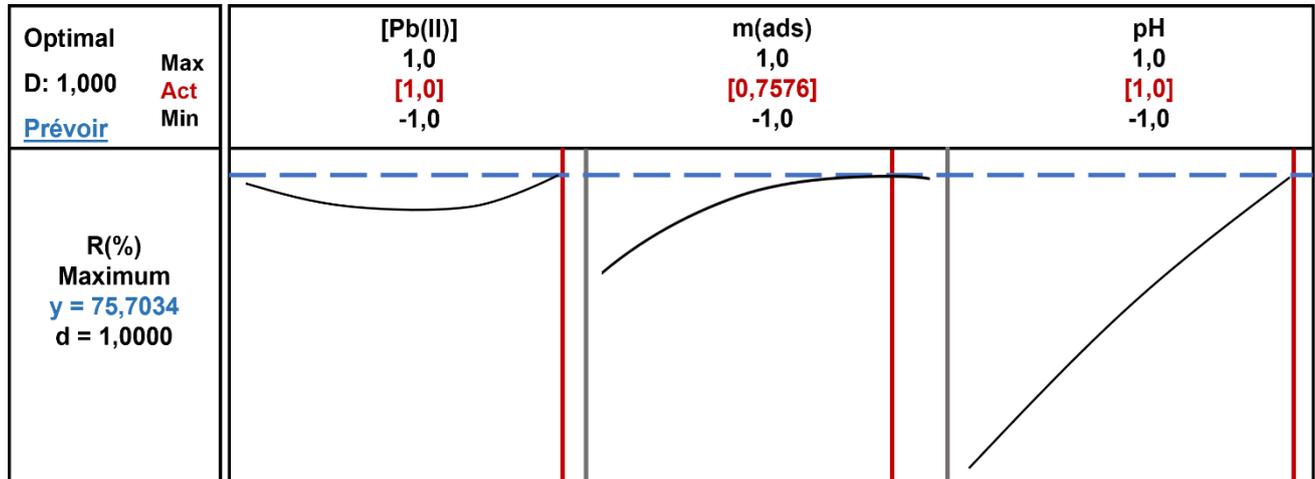


Figure III. 26. Graphique d'optimisation du rendement d'adsorption de Pb(II).

Pour le cas du rendement optimal pour l'élimination du Cd(II), celui-ci a été estimé de  $R_{Cd}(\%) = 68,6176 \%$  pour les paramètres optimaux : [Cd(II)] (+0,5354), m(ads) (+0,6162) et pH (+1). Ces variables sont équivalentes à des valeurs réelles de 48,385 mg/L, 21,162 mg et 6, respectivement.

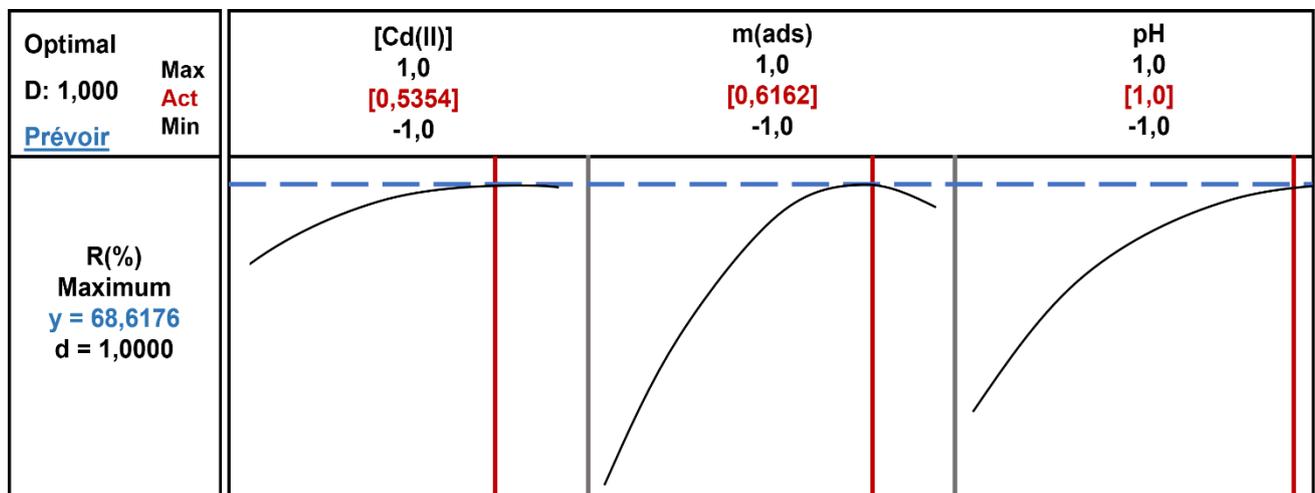
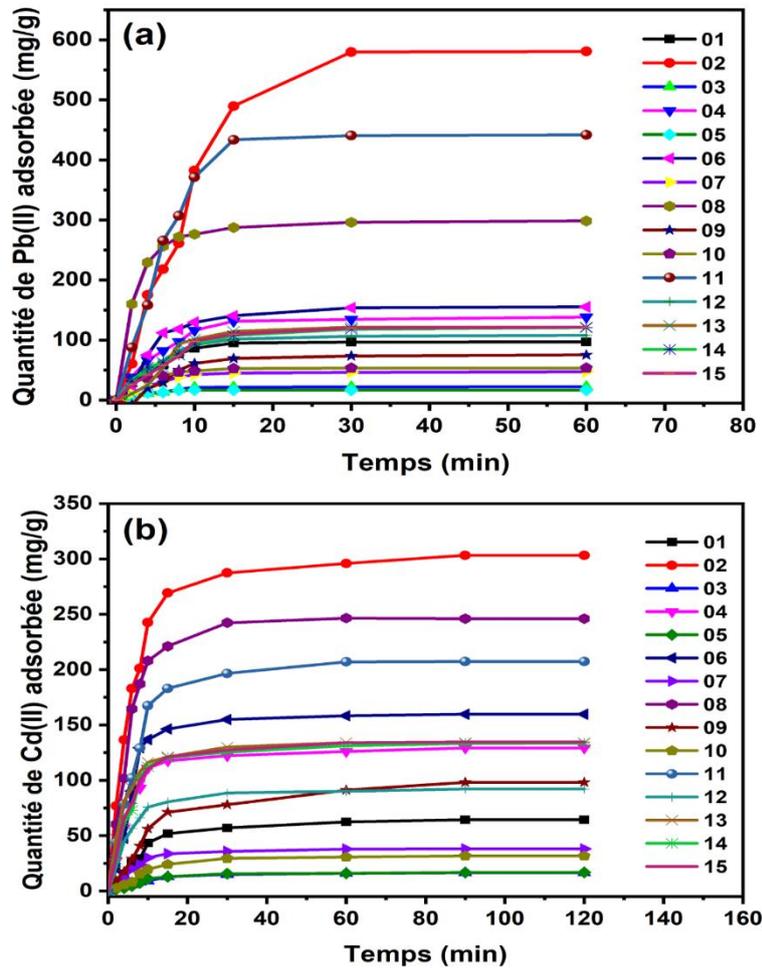


Figure III. 27. Graphique d'optimisation du rendement d'adsorption de Cd(II).

### III.3.2 Etude des isothermes et cinétique d'adsorption du Pb(II) et Cd(II)

Pour évaluer la cinétique des adsorptions de Pb(II) et de Cd(II) sur TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 et le temps d'équilibre, les modèles cinétiques de Lagergren du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ont été utilisés. La figure III.28 présente la capacité d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) pour toutes les expériences prévues par le plan expérimental de Box-Behnken. D'après la forme des tracés de cinétique, l'adsorption est considérée comme rapide, notamment pendant les 30 premières minutes de

contact, avant que l'équilibre ne s'établisse après 30 min pour le Pb(II), et entre 60 et 90 min pour le Cd(II).



**Figure III. 28.** La quantité de (a) Pb(II) et (b) de Cd(II) adsorbée en fonction du temps de contact pour toutes les expériences prévues par le plan expérimental de Box-Behnken.

### III.3.2.1 Cinétique d'adsorption

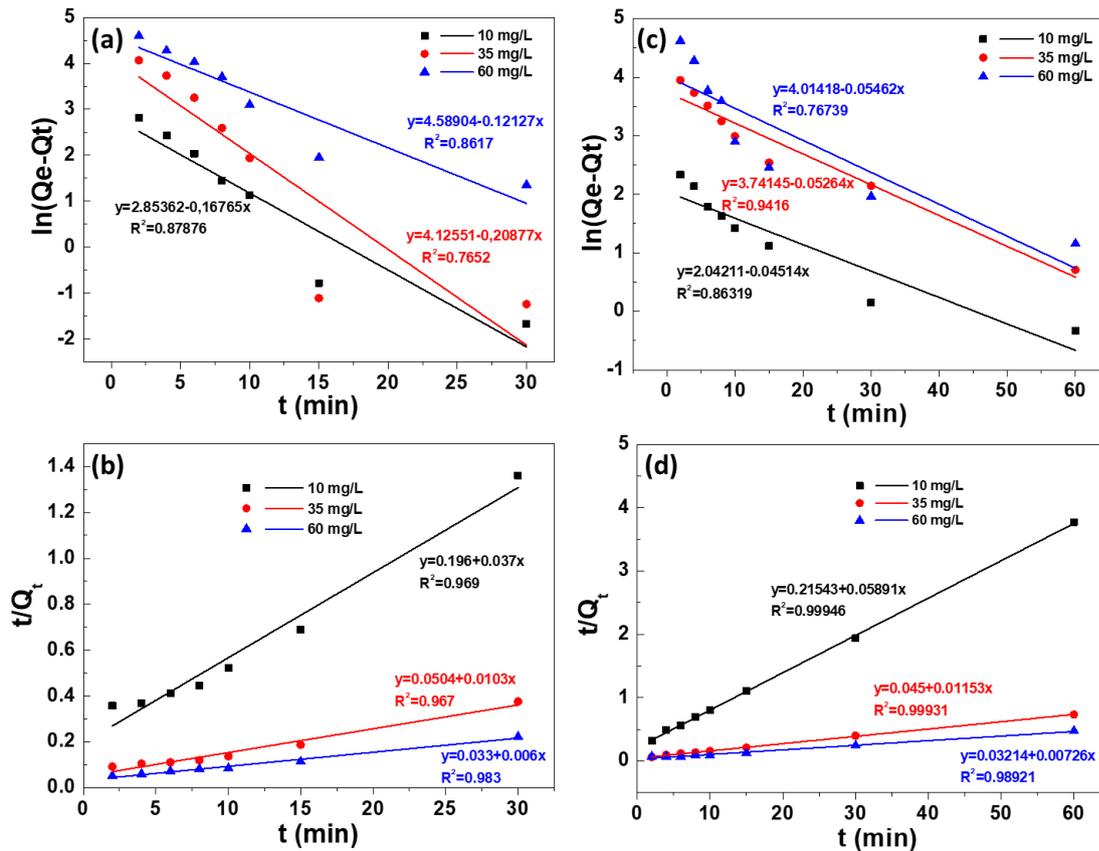
Le tableau III.10 résume les paramètres des deux modèles obtenus à partir des résultats d'adsorption. En se basant sur les paramètres cinétiques d'adsorption à différentes concentrations, le modèle de pseudo-premier ordre a montré une légère adaptation aux données expérimentales en raison du faible coefficient de corrélation allant de 0,765 à 0,879 et de 0,767 à 0,942 pour Pb(II) et Cd(II), respectivement. Ainsi, le modèle de pseudo-premier ordre n'est pas adéquat pour décrire le processus d'adsorption. En revanche, les résultats ont montré que la cinétique d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) sur TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 suit l'enregistrement du modèle de pseudo-second ordre à un R<sup>2</sup> plus proche de 1 (0,969, 0,967 et 0,983 pour Pb( II) et 0,999, 0,999 et 0,989 pour le Cd(II)).

**Tableau III. 9.** Constantes du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre et de pseudo-second-ordre pour l'adsorption de Pb(II) et Cd(II) sur TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07.

Cations métalliques	Concentration initiale (mg/L)	Modèle pseudo-premier-ordre			Modèle pseudo-second-ordre		
		k <sub>1</sub> (1/min)	Q <sub>e</sub> (cal) (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g/mg,min)	Q <sub>e</sub> (cal) (mg/g)	R <sup>2</sup>
Pb(II)	10	0,167	17,35	0,879	0,0069	26,98	0,969
	35	0,209	61,899	0,765	0,0021	96,52	0,967
	60	0,121	98,399	0,862	0,0011	163,66	0,983
Cd(II)	10	0,0451	7,707	0,863	0,0161	16,97	0,999
	35	0,0526	42,159	0,942	0,00295	86,73	0,999
	60	0,0546	55,378	0,767	0,00164	137,74	0,989

Ce modèle indique que l'adsorption se produit en deux étapes : où la première est très rapide permettant d'atteindre assez rapidement le point d'équilibre et la seconde où l'adsorption se déroule lentement jusqu'à saturation de la surface de l'adsorbant.

L'étape limitant la vitesse d'adsorption est probablement la force des liaisons chimiques et l'échange d'ions entre les cations métalliques et l'adsorbant. Avec l'augmentation de la concentration de Pb(II) et de Cd(II), la valeur de la constante de vitesse (k<sub>2</sub>) diminue (0,0069, 0,0021, 0,0011 et 0,0161, 0,00295, 0,00164, respectivement), et la quantité de métal adsorbé à l'équilibre (Q<sub>e</sub>) augmente (26,976, 96,525, 163,66 mg/g et 16,975, 86,73, 137,741 mg/g, respectivement). Cela indique que l'absorption de chaque cation métallique sur TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 serait plus rapide à des concentrations initiales plus faibles. La figure III.29 montre le modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren pour l'adsorption de Pb(II) et Cd(II) et le modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de Pb(II) et Cd(II) sur TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07.

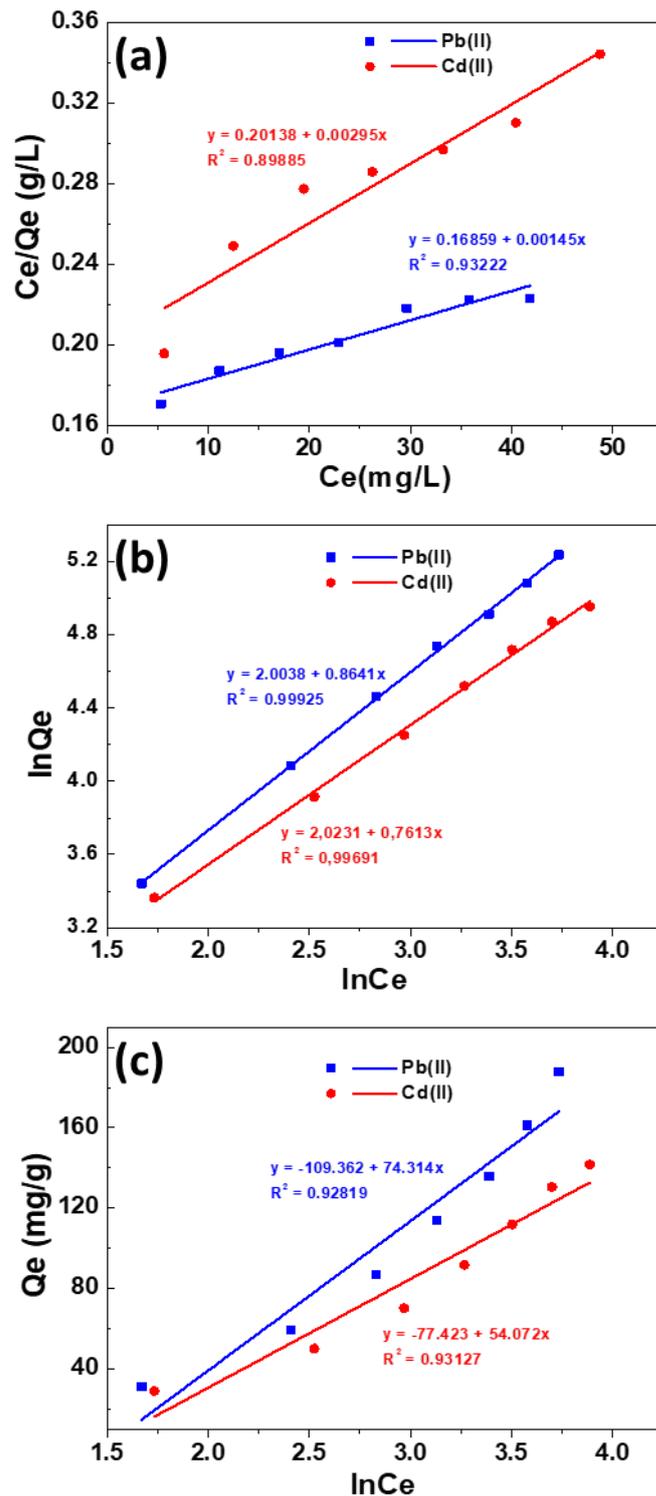


**Figure III. 29.** (a) Modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren et (b) modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de Pb(II). (c) Modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren et (d) modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de Cd(II) sur TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07

### III.3.2.2 Isothermes d'adsorption

Les modèles isothermes d'adsorption les plus couramment utilisés dans le traitement des eaux usées riches en métaux lourds sont ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les paramètres de chaque modèle isotherme ont été calculés à l'aide des équations mentionnées précédemment (Chapitre I) et sont résumés dans le tableau III.11. Les tracés linéaires des trois isothermes d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) sont présentés à la Figure III.30.

Les résultats sont mieux ajustés en utilisant le modèle de Freundlich basé sur les coefficients de détermination les plus proches de 1 (0,99989 et 0,99691 pour Pb(II) et Cd(II), respectivement), mais les isothermes de Langmuir et de Temkin expliquent le mauvais ajustement aux données pour les deux cations métalliques. Cette analyse montre que le mécanisme d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) à l'aide de l'échantillon TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 est une adsorption moléculaire chimique, donnant une monocouche, et que la chaleur d'adsorption diminue linéairement en raison des interactions adsorbant-adsorbé.



**Figure III. 30.** (a) Langmuir, (b) Freundlich et (c) Isothermes de Temkin d'adsorption de Pb(II) et Cd(II) sur l'échantillon TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07.

De plus, l'absorption maximale de la capacité d'adsorption sur l'échantillon de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 a été estimée à 689,655 mg/g pour le Pb(II) et à 338,983 mg/g pour le Cd(II). Ceci est peut-être attribué

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

au fait que  $\text{Cd}^{2+}$  possède un rayon ionique plus grand que celui du  $\text{Pb}^{2+}$ . Ce résultat est en accord avec celui retrouvé par Danny *et al.*, 2004, qui explique que plus le rayon ionique est petit, plus l'ion est fortement adsorbé [19].

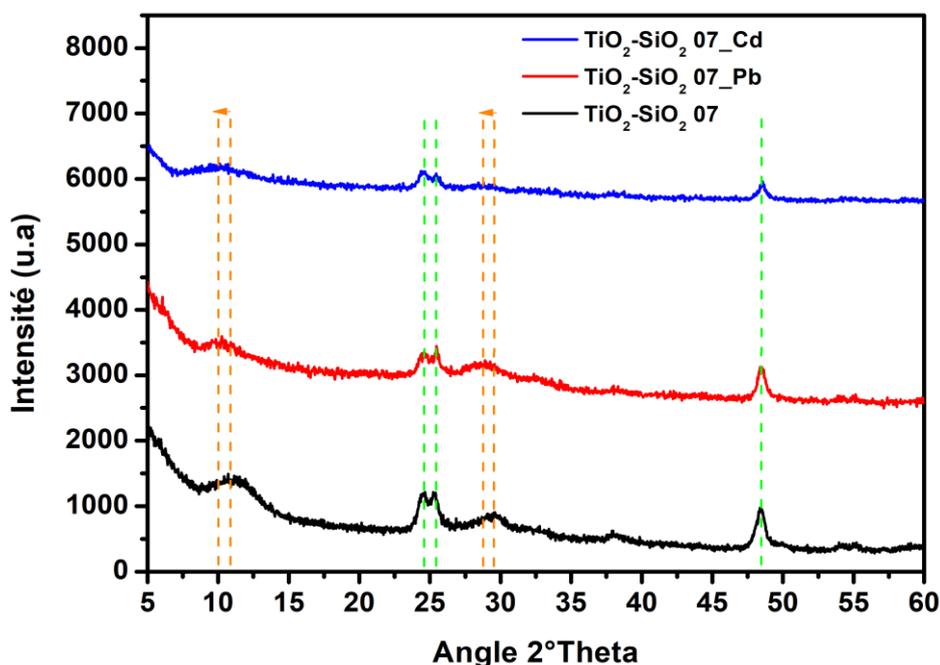
**Tableau III. 10.** Paramètres d'isotherme pour l'adsorption de Pb(II) et Cd(II) sur l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07.

Modèles des isothermes	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$Q_0$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	n	$K_F$ (mg/g(L/mg) <sup>1/n</sup> )	$R^2$	$b_T$ (J/mol)	$K_T$ (L/g)	$R^2$
Pb(II)	689,65	0,008	0,932	1,157	7,417	0,999	33,339	0,229	0,928
Cd(II)	338,98	0,014	0,899	1,313	7,562	0,997	45,819	0,238	0,931

Une comparaison de la capacité d'absorption de l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07 avec plusieurs adsorbants à base de titanate décrits dans la littérature démontre que l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07 a la plus grande capacité d'adsorption et présente donc un grand intérêt pour l'élimination du Pb(II) et Cd(II) en solution aqueuse (tableau III.12).

**Tableau III. 11.** Comparaison des capacités d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) de différents adsorbants.

Adsorbents	Adsorbates	$q_{\max}$ (mg/g)	References
Nanotubes de titanate	Pb(II)	520,83	[13]
	Cd(II)	238,61	
Nanotubes de titanate	Pb(II)	299,5	[20]
Nanoparticules de sulfure de titane (IV) ( $\text{TiS}_2$ )	Pb(II)	166	[21]
Nanoparticules de titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ )	Pb(II)	155,6	[22]
Nanomatériaux de titanate (TNMs)	Cd(II)	216,45	[23]
Nanoparticules de $\text{TiO}_2$ modifiées par un dendrimère de polyamidoamine (PAMAM/ $\text{TiO}_2$ )	Pb(II)	312	[24]
	Cd(II)	288	
Nanotubes de titanate modifiés à la silice ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ )	Pb(II)	689,65	Présent travail
	Cd(II)	338,98	

III.3.3 Influence des ions métalliques  $Pb^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  sur la structure de  $TiO_2-SiO_2$  07

**Figure III. 31.** Diffraction des rayons X de  $TiO_2-SiO_2$  07 avant et après adsorption de  $Pb(II)$  et de  $Cd(II)$ .

La figure III. 31 montre le diagramme de diffraction des rayons X de l'adsorbant  $TiO_2-SiO_2$  07 avant et après adsorption du  $Pb(II)$  et du  $Cd(II)$ . Les expériences ont été réalisées avec une concentration initiale en  $Pb(II)$  et  $Cd(II)$  de 60mg/L, 25 mg de  $TiO_2-SiO_2$  07 à  $pH=6$ .

Aucun nouveau pic n'a été remarqué après l'adsorption ce qui affirme que les TNT préservent leur structure et que la présence des ions métalliques ne la perturbe pas. En revanche, une considérable diminution de l'intensité des pics et quelques décalages ont été bien remarqué.

Le pic d'origine à  $2\theta = 11^\circ$  a été légèrement décalé vers  $2\theta = 10^\circ$ , et son intensité a été légèrement diminué après l'adsorption du plomb et pratiquement disparu après adsorption du cadmium. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'échange des ions  $Cd^{2+}$  et  $Pb^{2+}$  avec  $Na^+ / H^+$  dans la couche intermédiaire des nanotubes a augmenté la distance interréticulaire ( $d$ ) de l'adsorbant entraînant, par conséquent, un étirement de la structure du réseau des TNT [25]. De même, l'intensité du pic de  $TiO_2-SiO_2$  07 à  $2\theta = 29,5^\circ$  s'est affaiblie après l'adsorption du plomb et n'apparaît plus après adsorption du cadmium, et sa position a été décalée vers  $2\theta = 28,5^\circ$ . Aucun décalage n'a été observé pour le cas des pics aux alentours de  $25^\circ$  et de  $48,5^\circ$ , mais leur intensité a été clairement diminué.

### III.4 Conclusion

En conclusion, les TNT et les TNT-SiO<sub>2</sub> ont été synthétisés par la méthode hydrothermale ; l'étude de l'influence du type de précurseur de TiO<sub>2</sub> et la modification par un précurseur de la silice et la calcination ont été les axes principaux de l'étude.

L'apparition de la bande d'étirement Si-O-Ti ainsi que la bande caractéristique à la vibration asymétrique Si-O-Si, dans les spectres FTIR, montre que la silice a été bien insérée dans le réseau des titanates. Les résultats DRX ont montré l'importance de la coexistence des phases anatase et rutile pour s'assurer d'une bonne transformation vers les titanates, et que la phase rutile est la plus appropriée pour la synthèse des TNT que la phase anatase. Il a également été constaté que l'ajout de silice avant calcination empêchait les changements d'orientation des nanotubes par calcination et augmentait, par conséquent, la stabilité thermique des nanotubes. D'après les spectres EDX, le silicium n'existe que dans quatre échantillons (T-SiO<sub>2</sub>\_a, T-SiO<sub>2</sub>\_b, T-SiO<sub>2</sub>\_c et T-SiO<sub>2</sub>\_d), où les produits ont été synthétisés avec l'ajout du précurseur (TEOS). Il a été démontré que les échanges d'ions Si<sup>4+</sup> silicium avec les ions Na<sup>+</sup> existant dans les cavités des nanotubes sont donc plus favorables. Ceci est la raison pour laquelle l'insertion de silicium dans la structure des titanates, synthétisés à partir d'anatase ou P25, est plus importante lorsque l'étape de modification chimique est effectuée avant la calcination.

Dans la deuxième partie, la conception expérimentale via l'application du plan factoriel fractionnaire 2<sup>4-1</sup>, a été mise au point pour étudier l'influence de quatre paramètres comprenant la quantité de TiO<sub>2</sub> et de TEOS, la température et le temps de chauffage, sur la surface spécifique BET de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> synthétisés par la méthode hydrothermale.

Il a été constaté que l'augmentation de la quantité de TEOS et de la température de synthèse influence positivement la surface spécifique BET des matériaux TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. D'autre part, il a été démontré que m(TiO<sub>2</sub>) a un effet antagoniste sur la réponse, ce qui explique que la surface spécifique a tendance à diminuer si la masse initiale de TiO<sub>2</sub> augmente. La surface spécifique optimale correspond à l'échantillon (TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07), estimé de 312,735 m<sup>2</sup>/g. L'analyse XRD a montré un début de transformation de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 05 en titanates amorphes, tandis que TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 et TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 08 ont été entièrement transformés. Les images MEB ont confirmés les résultats obtenus grâce aux caractérisations par DRX. Une initiation de la formation des TNT pour TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 02, un assemblage en état avancé des particules donnant lieu à la formation de nanotubes de longueur variant de 200 à 300 nm pour TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 05 et une formation complète de TNT d'une longueur de plusieurs centaines de nanomètres et d'un diamètre d'environ 10 nm pour TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 08. Grâce à une image TEM très claire de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07, 6 h de réaction ont permis de produire des nanotubes de titanate bien définis, de

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

diamètre interne et externe de 8 et 10 nm, respectivement, et de quelques centaines de nanomètres de longueur. Les mesures de surface spécifique BET ont montré que celle-ci change considérablement en fonction des conditions de synthèse. Elles varient entre 18 et 312 m<sup>2</sup>/g et sont plus élevées que celle du TiO<sub>2</sub> utilisé (7 m<sup>2</sup>/g). La surface la plus élevée a été associée à l'échantillon TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07, qui possède ainsi un volume poreux de 0,91 cm<sup>3</sup>/g et une taille des pores de 11,06 nm.

Dans la troisième partie, le matériau TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 a été choisi comme l'adsorbant idéal pour l'élimination du Pb(II) et du Cd(II) en milieu aqueux. Ce choix s'est basé sur plusieurs facteurs, à compter, sa surface spécifique la plus élevée (312 m<sup>2</sup>/g), son point de charge nulle observé à 2,2, sa morphologie nano-tubulaire bien définie, et pour sa synthèse économique qui nécessite un temps réduit de 6 h contre 48 h, le temps nécessaire pour la synthèse de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 08.

Le pH est le paramètre majeur affectant la capacité d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) sur les nanotubes de titanate modifiés à la silice. La masse adéquate de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 pour un rendement maximal était d'environ 25 mg pour les ions Pb(II) et de 21 mg pour l'adsorption des ions Cd(II). Concernant la concentration initiale, la quantité adsorbée augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale en métal. L'équilibre a été établi après 30 min de contact pour le cas du Pb(II), et après 90 min pour le Cd(II), une fois l'adsorbant a été complètement saturé. Ceci mène à conclure que TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 a plus d'affinité pour le plomb qu'au cadmium. De même, la capacité d'adsorption de Pb(II) était dans l'ordre de 689,6 mg/g et a été plus élevée que celle de Cd(II) qui valait 338,9 mg/g. Ceci a été expliqué par le fait que le Pb<sup>2+</sup> possède un rayon ionique plus petit que celui du Cd<sup>2+</sup> favorisant sa forte adsorption. Les processus d'élimination du Pb(II) et du Cd(II) obéissent au modèle de Freundlich, ceci implique que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène, où l'énergie d'adsorption varie d'un site à l'autre et qu'il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées. D'autre part, les cinétiques sont de type pseudo-second ordre, affirmant que l'adsorption se produit en deux étapes, la première est très rapide permettant d'atteindre assez rapidement le point d'équilibre et la seconde où l'adsorption se déroule lentement jusqu'à saturation de la surface de l'adsorbant.

### Références

- [1] Liu R, Yang W, Chueng H, Ren B. Preparation and Application of Titanate Nanotubes on Dye Degradation from Aqueous Media by UV Irradiation. *J Spectrosc* 2015;2015:9. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1155/2015/680183>.
- [2] Athar T, Han K, Han S, Ko T, Lee I, Yoon H. A Novel Approach for the Synthesis of Ti- and Zr-oxo Species as Precursors for Metal Oxide Nanopowder. *Int J Green Nanotechnol Mater Sci Eng* 2009;1:M52–60. <https://doi.org/10.1080/19430840903120110>.
- [3] Sun X, Li Y. Synthesis and Characterization of Ion-Exchangeable Titanate Nanotubes. *Chem - A Eur J* 2003;9:2229–38. <https://doi.org/10.1002/chem.200204394>.
- [4] Mathews PG. *Design of Experiments with MINITAB*. vol. 60. William A. Tony; 2005. <https://doi.org/10.1198/tas.2006.s46>.
- [5] Young RE, Graf J, Misericocchi I, Van Horn RM, Gordon MB, Anderson CR, et al. Optimizing the alignment of thermoresponsive poly(N-isopropyl acrylamide) electrospun nanofibers for tissue engineering applications: A factorial design of experiments approach. *PLoS One* 2019;14:e0219254. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0219254>.
- [6] Doong R, Tsai C. Synergistic effect of Cu adsorption on the enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A by TiO<sub>2</sub>/titanate nanotubes composites. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2015;000:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.05.013>.
- [7] Mostafa NY, El-bahy ZM. Effect of microwave heating on the structure , morphology and photocatalytic activity of hydrogen titanate nanotubes. *J Environ Chem Eng* 2015;3:744–51. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.004>.
- [8] Rodrigues GLC, Oliveira TG de, Gusmã SBS, Marques TMF, Ferreira OP, Ghosh A, et al. Titanate nanotubes : Effect of rare earth insertion , thermal treatment and their optical properties. *Opt Mater (Amst)* 2022;127:112302. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112302>.
- [9] Li X, Liu W, Ni J. Short-cut synthesis of tri-titanate nanotubes using nano-anatase : Mechanism and application as an excellent adsorbent. *Microporous Mesoporous Mater* 2015;213:40–7. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.018>.
- [10] Krivtsov I, Ilkaeva M, Avdin V, Khainakov S, Garcia JR, Ordóñez S, et al. A hydrothermal peroxo method for preparation of highly crystalline silica-titania photocatalysts. *J Colloid Interface Sci* 2015;444:87–96. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.044>.
- [11] Chougala LS, Yatnatti MS, Linganagoudar RK, Kamble RR, Kadadevarmath JS. A simple approach on synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its application in dye sensitized solar cells. *J Nano- Electron Phys* 2017;9. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(4\).04005](https://doi.org/10.21272/jnep.9(4).04005).
- [12] Sheng G, Yang S, Zhao D, Sheng J, Wang X. Adsorption of Eu(III) on titanate nanotubes studied by a combination

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- of batch and EXAFS technique. *Sci China Chem* 2012;55:182–94. <https://doi.org/10.1007/s11426-011-4370-3>.
- [13] Xiong L, Chen C, Chen Q, Ni J. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method. *J Hazard Mater* 2011;189:741–8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.006>.
- [14] Vijayan BK, Dimitrijevic NM, Wu J, Gray KA. The Effects of Pt Doping on the Structure and Visible Light Photoactivity of Titania Nanotubes. *J Phys Chem C* 2010;114:21262–9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp108659a>.
- [15] Subramaniam MN, GOH PS, Abdullah N, Lau WJ, Ng BC, Ismail AF. Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue using high surface area titanate nanotubes (TNT) synthesized via hydrothermal method. *J Nanoparticle Res* 2017;19:220. <https://doi.org/10.1007/s11051-017-3920-9>.
- [16] Chao H, Lee C, Juang L, Hsieh T. Sorption of organic compounds with different water solubility on octadecyltrichlorosilane-modified titanate nanotubes. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2013;44:111–6. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.08.005>.
- [17] Kubo T, Sugimoto K, Onoki T, Yamasaki Y, Nakahira A. Effects of Additives on Microstructures of Titanate Based Nanotubes Prepared by the Hydrothermal Process. *Mater Trans* 2009;50:1054–9. <https://doi.org/10.2320/matertrans.mc200807>.
- [18] Kamal MM, Ali MR, Hossain A, Shishir MRI. Optimization of microwave-assisted extraction of pectin from *Dillenia indica* fruit and its preliminary characterization. *J Food Process Preserv* 2020;44:1–11. <https://doi.org/10.1111/jfpp.14466>.
- [19] Ko DCK, Cheung CW, Choy KKH, Porter JF, Mckay G. Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere* 2004;54:273–81. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.08.004>.
- [20] Wang T, Liu W, Xiong L, Xu N, Ni J. Influence of pH, ionic strength and humic acid on competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) onto titanate nanotubes. *Chem Eng J* 2013;215–216:366–74. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.029>.
- [21] Cantu J, Valle J, Flores K, Gonzalez D, Valdes C, Lopez J, et al. Investigation into the thermodynamics and kinetics of the binding of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> to TiS<sub>2</sub> nanoparticles synthesized using a solvothermal process. *J Environ Chem Eng* 2019;7:103463. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103463>.
- [22] Mortada WI, Abdelghany AM. Preconcentration of Lead in Blood and Urine Samples Among Bladder Cancer Patients Using Mesoporous Strontium Titanate Nanoparticles. *Biol Trace Elem Res* 2020;193:100–10. <https://doi.org/10.1007/s12011-019-01704-8>.
- [23] Liu W, Sun W, Han Y, Ahmad M, Ni J. Adsorption of Cu(II) and Cd(II) on titanate nanomaterials synthesized via hydrothermal method under different NaOH concentrations: Role of sodium content. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2014;452:138–47. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.093>.
- [24] Maleki A, Hayati B, Naja F, Gharibi F, Woo S. Heavy metal adsorption from industrial wastewater by PAMAM/TiO<sub>2</sub> nanohybrid: Preparation, characterization and adsorption studies. *J OfMolecular Liq*

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

2016;224:95–104. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.060>.

- [25] Ma J, Li F, Qian T, Liu H, Liu W, Zhao D. Natural organic matter resistant powder activated charcoal supported titanate nanotubes for adsorption of Pb(II). *Chem Eng J* 2017;315:191–200. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.029>.

# **Conclusions & Perspectives**

### Conclusions

L'objectif de cette étude est de synthétiser un nouveau matériau, complexe et doué de propriétés d'adsorption très performantes, Cet adsorbant a été synthétisé à base de  $\text{TiO}_2$  modifié par  $\text{SiO}_2$  par voie hydrothermale, Il constituerait ainsi une alternative sûre présentant une meilleure efficacité pour les traitements physicochimiques mis en œuvre, Il a été appliqué pour l'élimination des métaux lourds ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) plus fréquemment drainés dans les effluents industriels, permettant d'améliorer et d'optimiser le traitement des eaux de rejets,

Le travail expérimental a été subdivisé en trois parties, L'essentiel des résultats de la synthèse hydrothermale des adsorbants ont été regroupés dans la première partie, dont nous tirons les conclusions importantes suivantes :

- ✓ L'apparition de la bande d'étirement Si-O-Ti ainsi que la bande caractéristique à la vibration asymétrique Si-O-Si aux alentours de  $896,36 \text{ cm}^{-1}$  et  $1052,46 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement, dans les spectres FTIR, montre que la silice a été bien insérée dans le réseau des titanates,
- ✓ La coexistence des phases anatase et rutilite ( $\text{TiO}_2$  P25) a assuré une meilleure transformation vers les titanates, Ceci mène à conclure que la phase rutilite a été la plus appropriée pour la synthèse des TNT que la phase anatase,
- ✓ L'ajout de la silice avant la calcination empêche les changements d'orientation des nanotubes par calcination et augmente, par conséquent, la stabilité thermique des nanotubes,
- ✓ L'insertion du silicium dans la structure des titanates, synthétisés à partir d'anatase ou P25, est plus importante lorsque l'étape de modification chimique est effectuée avant calcination, Ceci a été expliqué par le fait que les échanges d'ions  $\text{Si}^{4+}$  silicium avec les ions  $\text{Na}^+$  existant dans les cavités des nanotubes sont plus favorables dans ce cas,

La seconde partie de cette thèse a été consacrée à l'étude de l'influence de quatre paramètres comprenant la quantité de  $\text{TiO}_2$  et de TEOS, la température et le temps de chauffage, sur la surface spécifique BET de  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  synthétisés par la voie hydrothermale, Les résultats obtenus dans cette partie nous ont conduit à conclure que :

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

- ✓ L'augmentation de la quantité de TEOS influence positivement la surface spécifique BET des matériaux  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  en raison de la création de mésopores inter-particules et d'espaces libres sur les nanofeuilles de titanates enroulés,
- ✓ L'échantillon ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07) est le matériau optimal, d'après le diagramme d'optimisation, La réponse maximale estimée ( $Y = 312,735 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est similaire à la valeur expérimentale obtenue,
- ✓ L'apparition de nouveaux pics larges à  $3,5^\circ$ ,  $11^\circ$ ,  $24,5^\circ$ ,  $28,5^\circ$  et  $48,5^\circ$  caractéristiques des nanotubes de titanate dans les diagrammes DRX de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07 et  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  08 mène à souligner l'importance de la température ( $150^\circ\text{C}$ ) comme paramètre majeur pour l'obtention des TNT,
- ✓ Une durée de 6 h de réaction a permis de produire des nanotubes de titanate bien définis ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07), de diamètre interne et externe de 8 et 10 nm, respectivement, et de quelques centaines de nanomètres de longueur,
- ✓ La surface spécifique BET change considérablement en fonction des conditions de synthèse, Elle varie entre 18 et  $312 \text{ m}^2/\text{g}$  et est plus élevée que celle du  $\text{TiO}_2$  utilisé ( $7 \text{ m}^2/\text{g}$ ), La surface la plus élevée a été associée à l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07, qui possède ainsi un volume poreux de  $0,91 \text{ cm}^3/\text{g}$  et une taille des pores de 11,06 nm,

Le matériau  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07 a été choisi comme adsorbant pour l'élimination du Pb(II) et du Cd(II) en milieu aqueux, Ce choix est basé sur plusieurs facteurs, dont principalement sa surface spécifique la plus élevée ( $312 \text{ m}^2/\text{g}$ ), son point de charge nulle observé à 2,2, sa morphologie nanotubulaire bien définie, et pour sa synthèse économique qui nécessite un temps réduit de 6 h contre 48 h, le temps nécessaire pour la synthèse de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  08,

Les essais de la cinétique d'adsorption du Pb(II) et Cd(II) sur ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07), les isothermes d'adsorption et l'optimisation des paramètres influençant le rendement de l'adsorption ont fait l'objet de la troisième partie de ce travail, En se basant sur les résultats obtenus, on peut déduire que :

- ✓ Le pH est le paramètre majeur affectant le rendement d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) sur  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07, Les TNT sont connus pour leurs charges négatives en surface à pH élevé, ce qui explique la grande capacité d'adsorption à  $\text{pH}=6$ , par échange d'ions entre des groupements hydroxyles  $\text{H}^+$  ou des ions  $\text{Na}^+$  avec des ions métalliques,
- ✓ La masse adéquate de  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07 pour un rendement maximal était estimée à environ 25 mg pour les ions Pb(II) et à 21 mg pour l'adsorption des ions Cd(II),

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

- ✓ La quantité adsorbée augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale en métal, comme l'ont bien montré les tracés 3D de Box-Behnken, Ce résultat peut être expliqué par le fait que le gradient de concentration des particules adsorbées est considéré comme un moteur du processus qui inhibe toute résistance au transfert de masse entre les deux phases, liquide et solide,
- ✓ L'adsorption du plomb a été plus rapide et plus efficace que celle du cadmium, L'équilibre a été établi après 30 min de contact pour le cas du Pb(II), et après 90 min pour le Cd(II), Ceci permet de conclure que TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 07 a plus d'affinité pour le plomb que pour le cadmium,
- ✓ La capacité d'adsorption de Pb(II) est de l'ordre de 689,6 mg/g et est plus élevée que celle de Cd(II) qui vaut 338,9 mg/g, Ceci s'explique par le fait que le Pb<sup>2+</sup> possède un rayon ionique plus petit que celui du Cd<sup>2+</sup> favorisant sa forte adsorption,
- ✓ Les processus d'élimination du Pb(II) et du Cd(II) obéissent au modèle de Freundlich, Ce modèle indique que l'adsorption se fait sur une surface hétérogène, que l'énergie d'adsorption varie d'un site à l'autre, et qu'il n'existe pas d'interactions entre les molécules adsorbés,
- ✓ Les cinétiques d'adsorption sont de type pseudo-second ordre, affirmant que l'adsorption se produit en deux étapes, la première est très rapide permettant d'atteindre assez rapidement le point d'équilibre et la seconde où l'adsorption se déroule lentement jusqu'à saturation de la surface de l'adsorbant,

### Perspectives

A partir des résultats rapportés dans ce travail de thèse, nous sommes capables de synthétiser un nanomatériau à la base de  $\text{TiO}_2$ , modifié par  $\text{SiO}_2$ , doté de propriétés d'adsorption très performantes, La capacité de cet adsorbant en milieu aqueux a été testée sur le plomb et le cadmium en mono-système, Néanmoins, les eaux usées contaminées qui se retrouvent dans l'environnement sont riches en multitudes de métaux lourds, Afin de s'approcher encore plus du traitement des eaux à l'échelle industriel, nous envisageons plusieurs perspectives de ce travail, que nous résumons dans les points suivants :

- Etudier l'adsorption (cinétique, isothermes, modèles) de  $\text{Pb(II)}$  et  $\text{Cd(II)}$  dans un système binaire sur  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07,
- Comparer l'efficacité d'adsorption de  $\text{Pb(II)}$  et  $\text{Cd(II)}$  sur  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07 avec celle faite sur  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  08,
- Etudier les conditions expérimentales permettant une bonne régénération des deux adsorbants, notamment la concentration de  $\text{NaOH}$  adéquate,
- Etudier la possibilité de réutilisation des adsorbants  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  07 et  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  08 et comparer leur capacité,
- Etudier l'adsorption en continue de  $\text{Pb(II)}$  et  $\text{Cd(II)}$  dans une colonne à lit fixe,
- Appliquer le procédé optimisé au cas d'un rejet industriel dans une STEP,

# **Annexes**

## Annexe 1 : Abréviations & Symboles

A	Absorbance
Å	Angstrom
ANOVA	Analyse de la variance
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BJH	Barrett, Joyner et Halenda
C	Carbon
C <sub>e</sub>	Concentration à l'équilibre
C <sub>0</sub>	Concentration initiale
°C	Celsius
CM	Carré moyen
CM <sub>ajusté</sub>	Carré moyen ajusté
CM <sub>reg</sub>	Carré moyen dû à la régression
CM <sub>res</sub>	Carré moyen dû aux résidus
cm	Centimètre
cm <sup>2</sup>	Centimètre carré
D	Dimension
d	Distance interréticulaire
DRS-UV	Spectroscopie de Réflexion Diffuse
DRX	Diffraction des Rayons X
EDX	Rayons X à Dispersion d'Energie
E <sub>g</sub>	Bande interdite
F-value	Test de Fisher
FTIR	Infrarouge a Transformé de Fourier
FWHM	Full Width at Half Maximum (la mi-hauteur)
g	Gramme
H	Hydrogène
h	Heure
I	Intensité
K	Constante de vitesse
k	Nombre de variables
l	Nombre total de niveaux du plan d'expérience
M	Molarité
m	Masse
m(ads)	Masse de l'adsorbant
N	Nombre d'expériences
N°	Numéro de l'expérience
n <sub>i</sub>	Nombre d'observations
MEB	Microscopie Electronique à Balayage

MET	Microscopie Electronique à Transmission
METB	Microscopie Electronique à Transmission à Balayage
METHR	Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution
Min	Minute
mL	Millilitre
O	Oxygène
P	Pression
p-value	Valeur de la probabilité
P0	Nombre des points au centre
pH	Potentiel hydrogène
PRESC	Somme des carrés des erreurs de prédiction
Q <sub>t</sub>	Quantités adsorbées au temps t
Q <sub>e</sub>	Quantités adsorbées à l'équilibre
Q <sub>max</sub>	Quantités maximale adsorbées
R	Constante des gaz parfaits
R <sup>2</sup>	Coefficient de détermination
R <sup>2</sup> ajusté	Coefficient de détermination ajusté
R <sup>2</sup> prédit	Coefficient de détermination prédit
R(%)	Rendement
R <sub>Cd</sub> (%)	Rendement d'adsorption du cadmium
R <sub>Pb</sub> (%)	Rendement d'adsorption du plomb
SAA	Spectrométrie d'Absorption Atomique
SAAF	Spectrométrie d'Absorption Atomique à Flamme
SC	Somme des carrées
SCajusté	Somme des carrées ajustée
SCreg	Somme des carrées dues à la régression
SCres	Somme des carrées dues aux résidus
Si	Silicium
Sol-Gel	Solution-Gélification
T°	Température
t	Temps
TiO <sub>2</sub>	Dioxyde de titane
TBOT	Titanate de tétrabutyle
TEOS	Tetra-Ethyl-Ortho-Silane
Ti	Titane
TiCl <sub>4</sub>	Tétrachlorure de titane
TNT	Nanotubes de titanate
TTIP	Isopropoxyde de titane
V	Volume de la solution
Y	Réponse
y <sub>i</sub>	Valeur observée lors du i <sup>ème</sup> essai
y <sub>ij</sub>	Valeur observée lors de la répétition j de l'essai i
$\bar{y}$	Moyenne globale

$\bar{y}_i$	Valeur moyenne de la réponse lors du $i^{\text{ème}}$ essai
$\hat{y}_i$	Valeur estimée par le modèle pour le niveau $i$
$\mu\text{m}$	Micromètre
$\alpha$	Taux initial d'adsorption
$\beta$	Constante de désorption
$\beta_0$	Moyenne des réponses
$\beta_i$	Coefficients des termes linéaires
$\beta_{ii}$	Coefficients des termes quadratiques
$\beta_{ij}$	Coefficients des termes d'interaction
$\lambda$	Longueur d'onde
$\theta$	Angle
$\varepsilon$	Résidu associé aux expériences
[Pb(II)]	Concentration du plomb
[Cd(II)]	Concentration du cadmium

## Annexe 2 : Présentation des matrices de planification des expériences

**Tableau A 1:** La matrice expérimentale de la synthèse,

Echantillons	Variables codées				Variables réelles			
	A	B	C	D	m(TiO <sub>2</sub> ) (g)	V(TEOS) (mL)	T (°C)	t (h)
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 01	-1	-1	-1	-1	0,25	0,02	100	6
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 02	+1	-1	-1	+1	2	0,02	100	48
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 03	-1	+1	-1	+1	0,25	0,4	100	48
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 04	+1	+1	-1	-1	2	0,4	100	6
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 05	-1	-1	+1	+1	0,25	0,02	150	48
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 06	+1	-1	+1	-1	2	0,02	150	6
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 07	-1	+1	+1	-1	0,25	0,4	150	6
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 08	+1	+1	+1	+1	2	0,4	150	48

**Tableau A 2:** Matrice des expériences de l'adsorption,

N°	Variables codées			Variables réelles		
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	[métal] (mg/L)	m(ads) (mg)	pH
01	-1	-1	0	10	5	4
02	1	-1	0	60	5	4
03	-1	1	0	10	25	4
04	1	1	0	60	25	4
05	-1	0	-1	10	15	2
06	1	0	-1	60	15	2
07	-1	0	1	10	15	6
08	1	0	1	60	15	6
09	0	-1	-1	35	5	2
10	0	1	-1	35	25	2
11	0	-1	1	35	5	6
12	0	1	1	35	25	6
13	0	0	0	35	15	4
14	0	0	0	35	15	4
15	0	0	0	35	15	4

### **Annexe 3 : Traitement du PFF par la méthode de transformation de Box-Cox**

#### **Introduction à la méthode de transformation de Box-Cox**

Dans les analyses statistiques, les techniques d'analyse de modèles linéaires reposent sur plusieurs hypothèses à savoir, (i) la constance de la variance d'erreur ; (ii) la normalité des distributions ; et (iii) l'indépendance des observations [1], Dans les situations où les hypothèses ne sont pas satisfaites, plusieurs options sont disponibles, On peut citer entre autres la possibilité de concevoir un nouveau modèle qui a des aspects importants du modèle original et satisfait toutes les hypothèses, comme l'application d'une transformation appropriée aux données ou en filtrant certains points de données suspects qui peuvent être considérés comme aberrants [2],

La transformation de Box-Cox (1964) est l'une des techniques statistiques utilisées pour transformer des variables dépendantes non normales en une forme normale, Cette méthode est utile dans les cas où les données ne répondent pas aux hypothèses de normalité, de variance constante et de linéarité requises par de nombreux modèles statistiques,

La transformation de Box-Cox est une fonction du paramètre  $\lambda$ , La réponse transformée est :

$$Y(\lambda) = (Y^\lambda - 1)/\lambda \quad \dots \quad \lambda \neq 0$$

$$\ln Y \quad \dots \quad \lambda = 0$$

L'application de la transformation de Box-Cox aux variables du modèle linéaire mène à un modèle de régression qui s'écrit comme suit :

$$Y_i(\lambda) = X_i\beta + \varepsilon_i$$

Avec :

$X_i$  est une matrice de constantes connues ;

$\beta$  est un vecteur de paramètres inconnus associés aux valeurs transformées ;

$\varepsilon_i$  est un vecteur d'erreur aléatoire ;

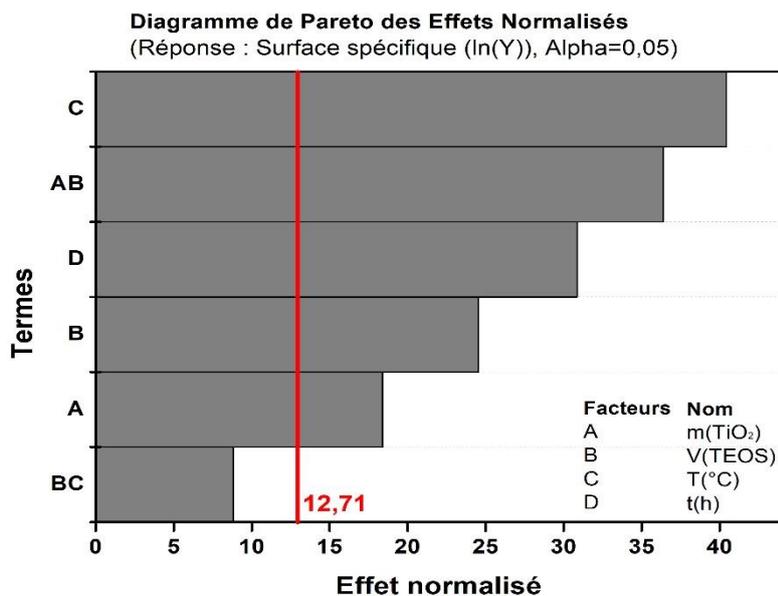
**Transformation de la réponse Y (surface spécifique) par la méthode de Box-Cox ( $\lambda = 0$ ) en  $\ln(Y)$**

$$\ln(Y) = 1,002 + 0,3408 A + 1,952 B + 0,015771 C + 0,020097 D - 0,4975 A*B + 0,02545 B*C$$

$$R^2 = 99,98 \% ; R^2_{\text{ajusté}} = 99,86 \% ; R^2_{\text{prédit}} = 98,7 \%$$

L'équation ci-dessus montre les réponses  $\ln(Y)$  obtenus après la transformation Box-Cox, On constate que ce nouveau modèle possède un  $R^2$ ,  $R^2_{\text{ajusté}}$  et  $R^2_{\text{prédit}}$  plus élevés que ceux obtenus précédemment, Ce résultat indique que les résultats observés et prédits sont en meilleur accord, De plus, 98,7% des variations du modèle sont bien expliquées lorsqu'il est utilisé pour effectuer prévisions, ce qu'on qualifie de très élevé,

Le diagramme de Pareto des effets normalisés de la réponse  $\ln(Y)$ , à son tour, montre que tous les facteurs principaux sont significatifs, ainsi que l'interaction  $m(\text{TiO}_2)*V(\text{TEOS})$ ,



**Figure A 1:** Diagramme de Pareto de la réponse  $\ln(Y)$

L'analyse de la variance (ANOVA) a été aussi adoptée afin d'examiner la validation du modèle, Le tableau ci-dessus montre que le modèle représentant la réponse  $\ln(Y)$  est valide, car il possède une valeur de probabilité de 0,027 qui est inférieur à  $\alpha$  (0,05),

**Tableau A 3:** ANOVA de la réponse ln(Y)

Source	DL	SC	CM	<i>F-value</i>	<i>p-value</i>
Model	6	7,37459	1,22910	821,49	<b>0,027 &lt; 0,05</b>
Linéaire	4	5,27779	1,31945	881,87	<b>0,025</b>
m(TiO <sub>2</sub> )	1	0,50673	0,50673	338,68	<b>0,035</b>
V(TEOS)	1	0,90082	0,90082	602,08	<b>0,026</b>
T(°C)	1	2,44531	2,44531	1634,36	<b>0,016</b>
t (h)	1	1,42493	1,42493	952,37	<b>0,021</b>
Interactions	2	2,09680	1,04840	700,71	<b>0,027</b>
m(TiO <sub>2</sub> )* V(TEOS)	1	1,97992	1,97992	1323,31	<b>0,017</b>
V(TEOS)* T(°C)	1	0,11688	0,11688	78,12	0,072 > 0,05
Erreur	1	0,00150	0,00150		
Total	7	7,37609			

**Référence**

- [1] Box GEP, Cox DR, An Analysis of Transformations, J R Stat Soc Ser B 1964;26:211–43, <https://doi.org/10.1111/j.2517-6161.1964.tb00553.x>,
- [2] Sakia RM, The Box-Cox Transformation Technique: A Review, Stat 1992;41:169–78, <https://doi.org/10.2307/2348250>,

## Résumé

L'objectif de cette étude est de synthétiser un nouvel adsorbant à base de  $TiO_2$  modifié par  $SiO_2$ , par voie hydrothermale qui permet d'améliorer et d'optimiser le traitement des eaux de rejets contenant les métaux lourds ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) par un procédé d'adsorption. Les nanotubes de titanates ont été synthétisés dans un autoclave en Téflon en milieu alcalin, et modifiés par le tetraethyl orthosilicate (TEOS). L'effet de la modification avec la silice et l'influence du précurseur de dioxyde de type titane utilisé sur la microstructure et la cristallinité ont été examinés. L'influence des paramètres de synthèse tels que la quantité de  $TiO_2$ , de TEOS, la température et le temps de chauffage, sur la surface spécifique BET d'échantillons de  $TiO_2-SiO_2$  synthétisés par la méthode hydrothermale ont été évalués, en utilisant une méthodologie de plan d'expérience. Le matériau présentant une surface spécifique la plus élevée ( $312,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a été utilisé comme adsorbant pour l'élimination du  $Pb(II)$  et du  $Cd(II)$  en milieu aqueux. Le plan de Box-Behnken a été utilisé pour étudier les effets de la concentration initiale en métal, de la masse de l'adsorbant et du pH sur l'efficacité du rendement d'adsorption des métaux. Les travaux ont été complétés par une étude de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de ces métaux.

**Mots clés :** adsorbants – nanotubes de titanates –  $TiO_2-SiO_2$  – synthèse hydrothermale – métaux lourds – rejets industriels – plan d'expérience.

## Abstract

The objective of this study is to synthesize a new adsorbent based on  $TiO_2$  modified by  $SiO_2$ , by hydrothermal route, which makes it possible to improve and optimize the treatment of wastewater containing heavy metals ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) by a process of adsorption. The titanate nanotubes were synthesized in a Teflon autoclave in an alkaline medium and modified with tetraethyl orthosilicate (TEOS). The effect of the modification with silica and the influence of the titanium dioxide precursor used on the microstructure and the crystallinity were examined. The influence of synthesis parameters such as the amount of  $TiO_2$ , TEOS, temperature and heating time, on the BET specific surface of  $TiO_2-SiO_2$  samples synthesized by the hydrothermal method were evaluated, using a methodology of experience plan. The material with the highest specific surface ( $312.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) was used as an adsorbent for the elimination of  $Pb(II)$  and  $Cd(II)$  in an aqueous medium. The Box-Behnken design was used to investigate the effects of initial metal concentration, adsorbent mass, and pH on the efficiency of metal adsorption yield. The work was completed by a study of the modelling of the kinetics of the adsorption of these metals.

**Keywords:** adsorbents – titanate nanotubes –  $TiO_2-SiO_2$  – hydrothermal synthesis – heavy metals – industrial wastes – experimental design.

## المخلص

الهدف من هاته الدراسة هو تصنيع مادة جديدة ماصة و التي تعتمد على  $TiO_2$  المعدلة بواسطة  $SiO_2$  عن طريق العملية الحرارية المائية، و التي بإمكانها تطوير و تحسين معالجة المياه ملوثة المحتوية على المعادن ثقيلة ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) عن طريق عملية الإدمصاص. تم تصنيع الأنابيب النانوية التيتانية في أوتوكلاف التفلون في درجة الحموضة الأساسية وقد تم تعديلها باستخدام رباعي إيثيل أورثوسيليكات، كما تم فحص أثر التعديل بالسيليكا وتأثير سلائف ثاني أكسيد التيتانيوم المستخدمة على البنية المجهرية والتبلور.

تم تقييم تأثير عوامل التصنيع مثل كمية  $TEOS, TiO_2$ , درجة الحرارة و زمن التسخين على السطح المحدد BET لعينات  $TiO_2-SiO_2$  المصنعة باستخدام الطريقة الحرارية المائية بالاعتماد على خطة منهجية التجربة. و قد استعملت المادة ذات أعلى سطح معين ( $312.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) في وسط مائي كمادة ماصة للتخلص من  $Pb(II)$  و  $Cd(II)$ . و قد تم استخدام تصميم Box-Behnken للتحقق من تأثيرات تركيز المعدن الأولي، كتلة المادة الماصة، نسبة الحموضة على كفاءة وقدرة ادمصاص المعادن. وإكمال التجربة تمت دراسة نمذجة حركية ادمصاص هذه المعدن.

**الكلمات المفتاحية:** المواد الماصة- أنابيب التيتانيوم النانوية-  $TiO_2-SiO_2$ - تصنيع حراري مائي- المعادن الثقيلة- النفايات الصناعية- التصميم التجريبي.