

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 août 1955-Skikda

جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة

Faculté de Technologie

كلية التكنولوجيا

Département : Pétrochimie et Génie des Procédés

قسم : البتروكيميا و هندسة الطرائق



D012121013D

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat

Spécialité : Génie Chimique

Option : Matériaux et Environnement

Élaboration et application de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs

Présentée par :

Wissame CHETTAH

Devant les membres de Jury :

Président :	Mr. Fayçal DJAZI, Professeur	Université 20 août 1955-Skikda
Directeur :	Mr. M ^{ed} -Salah MEDJRAM, Professeur	Université 20 août 1955-Skikda
Co-directrice :	M ^{me} Siham BARAMA, Maître de Conférences-A	Université USTHB d'Alger
Examinatrice :	M ^{me} Akila LABED, Professeure	Université USTHB d'Alger
Examinatrice :	M ^{me} Ferial KRID, Maître de Conférences-A	Université 20 août 1955-Skikda
Examinatrice :	M ^{me} Zoubida MARSA, Maître de Conférences-A	Université 20 août 1955-Skikda
Invitée :	M ^{me} Anne DAVIDSON, Maître de Conférences-F	Université UPMC Paris France

Année universitaire 2020/2021

ملخص

هدفنا في هذا البحث هو تطوير محفزات جديدة حساسة للضوء لتثمين أشباه الموصلات ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) أناتاز (Anatase) تحت إشعاع الضوء المرئي كحل بديل وبيئي لتطهير المياه عن طريق عملية التحفيز الضوئي (procédé photocatalytique). يتمثل الهدف الرئيسي لدراستنا في تعديل المسحوق النانوي التجاري (Millennium-PC500) بالمعالجة الحرارية متبوعًا بتشتت جسيمات النحاس والزنك النانوية من أجل تقليل فجوة الفرقة (bande interdite) وزيادة قدرة التحفيز الضوئي (capacité photocatalytique) تم معالجة طريقتين في هذا العمل: (1) تدخل التلامسات غير المتجانسة في وسط التفاعل عن طريق الجمع بين أناتاز TiO_2 وجسيمات النحاس والزنك النانوية للأكسيد / الهيدروكسيد، (2) استخدام صبغة عضوية رودامين-ب (RhB) كمحسس للتفاعل. تعتمد دراستنا على تركيب، دراسة الخصائص الفيزيو-كيميائية (caractérisation physicochimique) ومجال تطبيق المواد النانوية بناءً على الجسيمات النانوية المشتتة على دعامة anatase a- TiO_2 . تم تحضير هذه المواد بثلاث طرق: (1) تشريب تقليدي، (2) مستحلب بواسطة Triton-X100 خافض للتوتر السطحي، (3) مستحلب بواسطة Triblock-P123 copolymer ثم معالجتها حرارياً تحت تأثير الأرجون والهواء عند 500 درجة مئوية. المواد المحصل عليها تم تطبيقها في: (1) تحلل الميثيلين الأزرق في وجود كمية صغيرة جداً من H_2O_2 حيث لوحظ أن النشاط الأمثل يصل إلى النسبة المئوية 99.3% مع محفزات النحاس المحضرتين بالطرق المستحلب والمعالجة بالأرجون. ؛ يشير هذا إلى أن محفزات النحاس هذه قادرة على إنتاج وظائف شاغرة أكثر كفاءة لالتقاط أو إنتاج الجذور الحرة في الماء و (2) يهدف التفاعل الآخر إلى استخدام Rhodamine-B كمحسس ضوئي للتحويل الضوئي للميثانول إلى الفورمالديهايد ؛ يُظهر محفز النحاس المحضر بالتشريب (3% بالوزن) أفضل تدهور ضوئي لـ RhB مع عائد 98%. لذلك يبدو أن السبيل الرئيسي لهذا العمل يؤدي إلى القول إنه بغض النظر عن طريقة التحضير المستخدمة (émulsion أو imprégnation)، فإن المحفزات التي تحتوي على تشتت النحاس (Cuivre) تتحكم بشكل أفضل في عملية التفاعل التحفيزي الضوئي مقارنة بتلك التي تحتوي على الزنك (Zinc) وأياً كانت الصبغة العضوية، يعود السبب إلى طبيعة العنصر نفسه.

الكلمات المفتاحية: أصباغ رودامين ب وأزرق الميثيلين؛ التحفيز الضوئي. أكسدة ضوئية للميثانول؛ ضوء مرئي؛ النحاس وأكسيد الزنك / الجسيمات النانوية لهيدروكسيد؛ محسس ضوئي.

Résumé

Notre objectif de recherche consiste à développer de nouveaux catalyseurs photo-sensibles pour la valorisation d'un semi-conducteur dioxyde de titane anatase sous irradiation d'une lumière visible comme solution alternative et écologique pour la dépollution des eaux par procédé photocatalytique. L'objectif principal de notre étude consiste en une modification d'une nano-poudre commerciale (Millennium-PC500) par traitement thermique suivie d'une dispersion de nanoparticules de cuivre et zinc afin de réduire la bande interdite et d'augmenter la capacité photocatalytique. Deux approches ont été traitées dans ce travail : (1) l'intervention d'hétérojonctions en milieu réactionnel en combinant le TiO₂ anatase avec des nanoparticules de cuivre et zinc de type oxydes et/ou hydroxydes, (2) l'utilisation d'un colorant organique Rhodamine-B comme sensibilisateur réactionnel. Notre étude est basée sur la synthèse, la caractérisation physicochimique et la mise en œuvre de nanomatériaux à base de nanoparticules dispersés sur le support a-TiO₂ anatase. Ces matériaux ont été préparés par trois méthodes : (1) imprégnation classique, (2) émulsion par tensioactif Triton-X100, (3) émulsion par copolymère Triblock-P123 puis ils ont été traités sous argon et air à 500°C. Les matériaux obtenus sont destinés pour : (i) la dégradation du Bleu de Méthylène en présence d'une très faible quantité de H₂O₂ où l'activité optimale atteignant le pourcentage de 99,3% a été observée avec les deux catalyseurs au cuivre préparés par les deux méthodes d'émulsion et traités sous argon; ceci indique que ces catalyseurs au cuivre sont capables de produire des lacunes plus efficaces pour la capture ou production de radicaux libres dans l'eau et (ii) l'autre réaction vise à utiliser la Rhodamine-B comme photo-sensibilisateur de la transformation photocatalytique du méthanol en formaldéhyde ; le catalyseur au cuivre préparé par imprégnation (3% wt.) présente la meilleure photo-dégradation de RhB avec un rendement de 98%. Il semble donc que la piste majeure de ce travail conduit à dire que, quelque soit la méthode de préparation employée (imprégnation ou émulsion), les catalyseurs avec dispersion de cuivre arrivent à mieux maîtriser le processus de la réaction photocatalytique que ceux au zinc et cela quelque soit le colorant organique mis en jeu, la raison revient à la nature de l'élément en lui-même.

Mots clés : Photocatalyse de colorants Rhodamine-B et Bleu de Méthylène ; Photo-oxydation du méthanol ; Lumière visible ; Nanoparticules d'oxyde/hydroxyde de Cu et Zn ; Photo-sensibilisateur.

Abstract

Our research objective is to develop new photosensitive catalysts for the valorization of a semiconductor titanium dioxide anatase under irradiation of visible light as an alternative and ecological solution for the decontamination of water by photocatalytic process. The main objective of our study consists of a modification of a commercial nanopowder (Millennium-PC500) by heat treatment followed by a dispersion of copper and zinc nanoparticles in order to reduce the band gap and increase the photocatalytic capacity. . Two approaches have been treated in this work: (1) the intervention of heterojunctions in a reaction medium by combining TiO₂ anatase with copper and zinc nanoparticles of the oxide and / or hydroxide type, (2) the use of a Rhodamine-B organic dye as a reaction sensitizer. Our study has been based on the synthesis, physicochemical characterization and implementation of nanomaterials based on nanoparticles dispersed on the α -TiO₂ anatase support. These materials have been prepared by three methods: (1) conventional impregnation, (2) emulsion by Triton-X100 surfactant, (3) emulsion by Triblock-P123 copolymer then they have been treated under argon and air at 500 ° C. The materials obtained are intended for : (i) the degradation of Methylene Blue in the presence of a very small quantity of H₂O₂, where the optimum activity reaching the percentage of 99.3%, was observed with the two copper catalysts prepared by both emulsified and argon treated methods ; this indicates that these copper catalysts are able to produce vacancies more efficient for the capture or production of free radicals in water and (ii) The other reaction aims to use Rhodamine-B as a photosensitizer of the photocatalytic transformation methanol to formaldehyde; the copper catalyst prepared by impregnation (3% wt.) exhibits the best photo-degradation of RhB with a yield of 98%. It therefore seems that the major avenue of this work leads to say that, whatever the preparation method used (impregnation or emulsion), catalysts with copper dispersion manage to better control the process of the photocatalytic reaction than those with zinc and that whatever the organic dye involved, the reason comes down to the nature of the element itself.

Keywords: Photocatalysis of Rhodamine-B and Methylene Blue dyes; Photo-oxidation of methanol; Visible light; Cu and Zn oxide / hydroxide nanoparticles; Photo-sensitizer

*Louange à Dieu, qui grâce à lui que de bonnes œuvres
et actions ont été accomplies dans ma thèse*

Dédicaces

Je dédie cette modeste thèse à :

*Mon généreux père, mon guide dans ma vie, le
symbole de tendresse.*

*Ma mère (l'âme pure et noble), que Dieu le Tout
Puissant lui accorde sa sainte miséricorde dans
son vaste paradis.*

*Ma chère sœur Hayetet mon beau-frère Hicham et
mon neveu Mohamed-Rassim et ma nièce Ranim.*

*Mes frères : Abdelnour, Mohamed lamine,
Abdelmonim et Abdelraouf.*

Tous ceux qui me sont très chers.

Remerciements

Mes travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été effectués au laboratoire de Génie Chimique et Environnement de Skikda (LGCES) de l'université 20 août 1955-Skikda, en collaboration avec le Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) de l'université UPMC (Sorbonne Université-Paris) et le Laboratoire Matériaux Catalytiques & Catalyse en Chimie Organique (LMCCCO) de l'université USTHB d'Alger. Je remercie infiniment ma faculté pour m'avoir accordée des mois de stage de formation afin de me perfectionner et de finaliser mes travaux de recherche dans le laboratoire français.

J'exprime toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, le Professeur Mohamed-Salah MEDJRAM, directeur du laboratoire LGCES à l'université de Skikda pour son encadrement et sa disponibilité durant toutes ces années de thèse, pour ses nombreux conseils et ses grands efforts afin de mener à bien mes travaux de recherche tout au long de mon parcours que ce soit en Master ou en Doctorat, qu'il trouve ici toute ma gratitude. Je tiens également à remercier profondément ma Co-directrice de thèse Madame Siham BARAMA, Maître de Conférences Classe-A à l'U.S.T.H.B d'Alger, pour m'avoir encadrée et dirigée durant les trois dernières années de ma thèse, je la remercie pour m'avoir fait profiter de ses connaissances scientifiques et pour ses précieux conseils et ses qualités humaines qui m'ont permis de conduire ce travail à terme. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

J'exprime également mes sincères remerciements à Madame Anne DAVIDSON Maître de Conférences au laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) de l'université de Pierre et Marie Curie-Paris, d'avoir acceptée de m'accueillir au sein de son laboratoire. Je la remercie pour son suivi dans la réalisation des techniques de caractérisations physico-chimiques au sein de son laboratoire et pour sa participation dans la rédaction de mes articles.

J'exprime ma profonde reconnaissance au Professeur Fayçal DJAZI Professeur à l'université de Skikda, pour l'honneur qui me fait en acceptant de faire partie de mon jury de soutenance en qualité de Président de jury. J'exprime également mes remerciements à Mr Fayçal DJAZI pour m'avoir donné l'accès à son spectrophotomètre UV-visible (laboratoire LRPCSI) pour compléter mes analyses de spectroscopie UV-visible.

Je tiens à remercier tous les membres de jury (examineurs), Madame Akila LABED Professeure à l'université USTHB d'Alger, Madame Ferial KRID MCA à l'université de Skikda et Madame Zoubida MARSJA MCA à l'université de Skikda, pour l'honneur qu'ils me font en participant à ce jury. Sans oublier Madame Anne DAVIDSON Maître de Conférences au LRS (UPMC) pour sa participation au jury de ma soutenance en qualité d'invitée d'honneur.

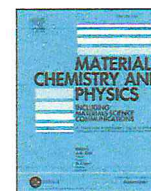
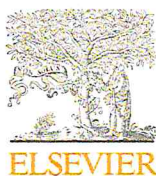
J'adresse mes vifs remerciements et toute ma reconnaissance à toute l'équipe de mon laboratoire de recherche (LGCES), mes collègues et amis(es) se reconnaîtront. Je ne saurais oublier de remercier tous les ingénieurs du laboratoire de département Pétrochimie et Génie des Procédés de l'université de Skikda qui m'ont aidé techniquement dans mes travaux et je remercie par l'occasion le laboratoire de contrôle de qualité (CP2K) de la division PCE du Centre d'Expertise en Analyse Environnementale de la région de Skikda (Algérie) pour les précieuses analyses de minéralisation.

Enfin, j'adresse mes profonds remerciements aux ingénieurs du laboratoire LRS de UPMC de Paris pour leur aide technique en MEB-EDS, DRX et analyse de surface.



A large, horizontally-oriented oval border in a light red color, centered on the page. It encloses the text 'Publication scientifique'.

Publication scientifique



Anatase titania activated by Cu(II) or Zn(II) nanoparticles for the photooxidation of methanol assisted by Rhodamine-B

Wissame Chettah^a, Siham Barama^{b, **}, Mohamed-Salah Medjram^{a, ***}, Mohamed Selmane^c, David Montero^c, Anne Davidson^{d, *}, Jacques C. Védrine^d

^a Laboratoire de Génie Chimique et Environnement de Skikda (LGCE), Department of Petro-chemistry and Process Engineering, Université-20 Août-1955-de-Skikda, B. P.26 Route D'El-Hadaiek, 21000, Skikda, Algeria

^b Laboratoire Matériaux Catalytiques & Catalyse en Chimie Organique (LMCCCO), USTHB BP32 El Alia Bab Ezzouar, 16111, Algiers, Algeria

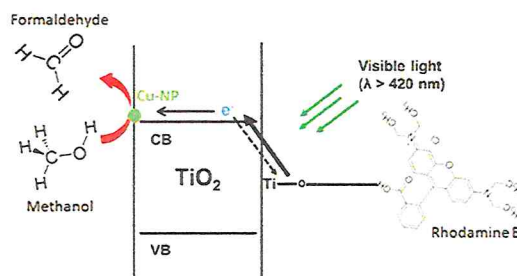
^c Institut des Matériaux de Paris Centre, FR 2482, Sorbonne Université, 4 Place Jussieu, 75005, Paris, France

^d Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS), Sorbonne Université, 4 Place Jussieu, 75252 Paris, France

HIGHLIGHTS

- Facile synthesis of Cu and Zn-oxides nanoparticles dispersed on TiO₂ commercial Millennium-P500 support.
- Detailed structural characterization of catalysts.
- Photocatalytic oxidation of an alcohol such as methanol into an aldehyde and possible oxidized formic acid and CO₂.
- Cu-oxide containing catalyst exhibits more Rhodamine-B decomposition.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Dye-sensibilizer
Rhodamine-B
Methanol photooxidation
Titania
(Cu,Zn) oxide/hydroxide nanoparticles

ABSTRACT

This paper deals with the photocatalytic reactivity of anatase titania particles, modified by surface deposition of Cu²⁺ and Zn²⁺ oxide/hydroxide nanoparticles which are detected by EDS and FX techniques. The objective of the preparation steps was chosen to avoid the formation of large Cu and Zn oxide particles, which could be identified by XRD and other techniques. Their activity for methanol photocatalytic oxidation in water was studied and Rhodamine-B was added as photo-sensibilizer. To obtain a-TiO₂ support, a thermal activation of commercial Millennium-PC500 nanosized powder was achieved. 3Cu/a-TiO₂ and 3Zn/a-TiO₂ catalysts (3 wt% of Cu or Zn) were prepared under simple, easy and reproducible experimental conditions, namely by impregnation with nitrate salts. Catalysts and titania support were characterized by: X-rays diffraction, fluorescence spectroscopy, FEG-SEM equipped with EDS accessory, N₂-sorption and UV-Vis Diffuse Reflectance spectroscopy. Only crystalline anatase TiO₂ was identified by XRD and large Cu and Zn oxide/hydroxide nanoparticles were easily evidenced by EDS and other techniques. Electronic band-gap was measured by UV-Vis spectroscopy using

* Corresponding author.

** Corresponding author.

*** Corresponding author.

E-mail addresses: wissamchettah@yahoo.fr (W. Chettah), siham_barama@yahoo.com, sbarama@usthb.dz (S. Barama), medjram_ms@yahoo.fr (M.-S. Medjram), mohamed.selmane@upmc.fr (M. Selmane), david.montero@upmc.fr (D. Montero), anne.davidson@sorbonne-universite.fr (A. Davidson), jacques.vedrine@sorbonne-universite.fr (J.C. Védrine).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123714>

Received 2 June 2019; Received in revised form 7 July 2020; Accepted 16 August 2020

Available online 25 August 2020

0254-0584/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I : Analyse bibliographique	
I.1. Introduction bibliographique.....	06
I.2. Contexte de la pollution des ressources en eau.....	07
I.2.1. Les réserves d'eau et polluants.....	07
I.2.2. Divers types de pollution des eaux.....	09
I.2.2. a) Pollution bactériologique.....	09
I.2.2. b) Pollutions thermique et plastique.....	10
I.2.2. c) Pollution radioactive.....	11
I.2.2. d) Pollution chimique.....	11
I.2.3. L'impact des polluants sur l'environnement et la santé humaine.....	13
I.3. Procédés modernes de dépollution des eaux usées.....	14
I.3.1. Procédés de traitement classique des eaux usées.....	14
I.4. Polluants émergents choisis pour cette étude.....	16
I.4.1. Etat d'art : Micropolluants Organique et Polluants Organiques Persistants.....	16
I.4.2. Contaminants émergents Rhodamine-B et Bleu de Méthylène (POPS).....	17
I.4.2. a. Rhodamine-B et ses propriétés chimiques et optiques.....	17
I.4.2. b Propriétés du Bleu de Méthylène.....	19
I.5. Nanoparticules et semi-conducteur destinés pour le traitement des eaux par photocatalyse.....	22
I.5.1. Les nanoparticules.....	22
I.5.1. a. Nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO).....	24
I.5.1. b. Nanoparticules d'oxyde de Zinc (ZnO).....	25
I.5.2. Le semi-conducteur TiO ₂	26
I.6. Photo-excitation dans la lumière visible et solaire de TiO ₂ anatase avec et sans présence de nanoparticules métalliques.....	29
I.7. Quelques applications photocatalytiques avec utilisation de TiO ₂ et de nanoparticules de Zn et Cu sous lumière visible.....	32
I.8. Conclusion.....	35
Références bibliographiques.....	36

Sommaire

Chapitre II : Préparation des Catalyseurs et Techniques Expérimentales

II.1. Introduction.....	46
II.2. Synthèse et mise en forme des catalyseurs.....	47
II.2.1. Imprégnation Humide (Wet-Impregnation).....	48
II.2.2. Emulsion par tensioactif Triton-X100.....	48
II.2.3. Émulsion par copolymère Triblock-P123	49
II.2.4. Différence entre l'émulsion par tensioactif et émulsion par copolymère.....	51
II.3. Préparation des catalyseurs.....	51
II.3.1. Préparation du support.....	51
II.3.2. Préparation des catalyseurs.....	53
II.3.2/a. Synthèse par imprégnation des matériaux catalytiques (sans surfactants).....	54
II.3.2/b. Synthèse des matériaux préparés par émulsion-copolymère.....	55
II.3.2/c. Synthèse des matériaux préparés par émulsion-tensioactif.....	56
II.3.3. Calcination sous air et prétraitement sous Argon des catalyseurs préparés par émulsion.....	57
II.4. Description des méthodes de caractérisations physico-chimiques des catalyseurs.....	59
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	60
II.4.2. Résonance paramagnétique (RPE).....	61
II.4.3. Cartographie-X.....	64
II.4.4. Spectroscopie UV-vis à réflectance diffuse.....	64
II.4.5. Spectrométrie de Fluorescence des rayons X (FX).....	67
II.4.6. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDS.....	69
II.4.7. Mesure des aires spécifiques par la méthode (BET).....	70
II.5. Tests photocatalytiques.....	71
II.5.1. Test photocatalytique élaboré pour la dégradation du Bleu de Méthylène en présence de H ₂ O ₂	73
II.5.2. Test photocatalytique élaboré pour dégradation de Rhodamine-B dans la réaction de photo-oxydation du méthanol en formaldéhyde.....	77
II.6. Conclusion.....	84
Références bibliographiques.....	85

Chapitre III : Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

III.1. L'objectif des analyses physico-chimiques.....	89
---	----

Sommaire

III.2. Caractérisation physico-chimiques.....	91
III.2.1. Diffraction des rayons X(DRX).....	91
III.2.1.a/ Diffraction des rayons X des précurseurs et du support.....	91
III.2.1.b/ Analyse radio-cristallographique des photocatalyseurs au cuivre et zinc avec un raffinement des diffractions des rayons X par la méthode de LeBail.....	96
III.2.2. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) des précurseur et support.....	105
III.2.3. Propriétés optiques par spectroscopie UV-VIS/NIR.....	113
III.2.4. Microscopies électroniques à balayage (MEB).....	124
III.2.5. Cartographie X.....	132
III.2.6. Comparaison de la composition chimique entre Fluorescence des rayons X et EDS couplée au MEB.....	135
III.2.7. Mesure des aires spécifiques par la méthode (BET).....	144
Références bibliographiques	150

Chapitre IV : Etudes des propriétés photocatalytiques des colorants

IV.1. Introduction.....	152
IV.2. Résultats obtenu sur la décomposition photocatalytique du Bleu de Méthylène.....	154
IV.2.a. Influence du volume de H ₂ O ₂ sur la dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène	157
IV.2.b. Dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène en présence d'oxydant H ₂ O ₂ et en absence de catalyseur.....	160
IV.2.c. Influence de la masse du catalyseur sur la dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène en présence de H ₂ O ₂	161
IV.2.d. Comparaison entre l'adsorption et la photocatalyse du Bleu de Méthylène sur le support : détermination de la vitesse de décoloration	163
IV.2.e. Comparaison de la réactivité photocatalytique du Bleu de Méthylène entre le support et le précurseur.....	169
IV.2.f. Activité photocatalytique du Bleu de Méthylène avec les séries de catalyseurs au cuivre et zinc.....	170
IV.2.f.1. Série de catalyseurs au cuivre.....	170
IV.2.f.2. Série de catalyseurs au zinc.....	175
IV.2.f.3. Optimisation de tous les catalyseurs	177
IV.3.Mécanisme proposé pour la dégradation photocatalytique du BM.....	179

Sommaire

IV.4. Minéralisation obtenue après dégradation photocatalytique totale du Bleu de Méthylène en solution aqueuse et analyses des résidus.....	182
IV.5. Réaction de photo-oxydation du méthanol en présence de la Rhodamine-B comme sensibilisateur.....	191
IV.5.a/ Influence de la concentration initiale du colorant sur la dégradation photocatalytique de la RhB.....	194
IV.5.b/ Effet de la quantité massique d'un photocatalyseur sur l'activité photocatalytique de la Rhodamine B seule	196
IV.5.c/ Réactivité dans la photo-oxydation du méthanol en présence du colorant RhB et en l'absence de photocatalyseur.....	198
IV.5.d/ Oxydation photocatalytique du méthanol en absence du photo-sensibilisateur RhB et en présence d'un catalyseur	200
IV.5.e/ Activité photocatalytique du précurseur commercial et du support.....	202
IV.5.f/ Réactivités photocatalytiques des catalyseurs au Cu et Zn dans la photo- oxydation du méthanol assistée par la Rhodamine-B.....	205
IV.5.g/ Comparaison des activités photocatalytiques après 20 et 150 min de réaction.....	208
IV.5.h/ Productivité en formaldéhyde.....	213
IV.6. Mécanisme proposé pour la photo-dégradation du colorant Rhodamine B	215
IV.7 Conclusion.....	220
Références bibliographiques	222
Conclusion générale	229
Annexes.....	235

**Listes des figures, des tableaux et
des abréviations**

Liste des figures

Liste des figures

N°	Titre	page
I-1	Représentation des ressources en eaux dans le monde [FAQ, Nations-Unis, World Ressources Institute (WRI)].	08
I-2	Agents microbiologiques pathogènes : (a) virus, (b) protozoaire, (c) helminthe et (d) bactérie.	10
I-3	Traitement classique d'une STEP modèle localisé à Skikda, Algérie), photo prise le 02 Octobre 2018.	14
I-4	Deux schémas présentant le principe de la photocatalyse.	16
I-5	Structure développée de la Rhodamine-B et son aspect poudre rouge brique.	19
I-6	(Droite) Structure chimique développée d'une molécule Bleu de Méthylène (Gauche) photographie du flacon de notre antiseptique-pharmaceutique «PPSP» périmé (Algérie) contenant 10 ppm de BM.	21
I-7	Schéma illustrant tous les nano-objets (en trois dimensions) comportant la dimension des nanoparticules (100nm).	23
I-8	Différents domaines d'application des nanomatériaux. Principales caractéristiques du dioxyde de titane.	23
I-9	Structure cristallographique du CuO.	25
I-10	Structure cristallographique du ZnO (wurtzite).	25
I-11	Trois formes allotropiques de TiO ₂ : Rutile (A) ; Anatase (B) et Brookite (C).	26
I-12	Structure cristallographique des formes allotropiques de TiO ₂ : Rutile (A) ; Anatase (B) et Brookite (C).	26
I-13	(a) Structure de la phase anatase de TiO ₂ (Ti en Rose, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase.	29
I-14	Couches électrons dans un semi-conducteur.	31
I-15	Schéma montrant le développement des matériaux photocatalyseurs plasmoniques.	31
I-16	Illustration des différents types de transitions dans TiO ₂ anatase.	32

Liste des figures

II-1	Formule développée du tensioactif Triton-X100.	49
II-2	Formule développée du copolymère Triblock-P123.	50
II-3	Étapes de synthèse du support (image MEB prise du support α -TiO ₂).	53
II-4	Formation de phases à hétérojonctions dans un catalyseur imprégné.	55
II-5	(à Gauche) Four et nacelles-inox pour calcination sous air (chez Dr. Siham Barama, USTHB d'Alger), (à Droite) Four et réacteur cylindrique (élaboré par le Dr. Anne Davidson, LRS-UPMC France) pour le traitement sous argon.	58
II-6	Protocole résumant l'élaboration de l'ensemble des photocatalyseurs.	59
II-7	Diffractomètre Bruker-Advance D8 (laboratoire LRS-UPMC de Paris).	61
II-8	Spectromètre RPE EMX-plus Bruker.	63
II-9	La relation entre l'espace HOMO-LUMO et la longueur d'onde absorbée de la lumière.	65
II-10	Appareil de fluorescence X destiné à l'analyse élémentaire des échantillons du laboratoire LRS-UPMC de Paris (France).	68
II-11	Principe de la fluorescence X : Ionisation de l'atome avec éjection d'un électron <i>K</i> (effet photoélectrique) et libération d'une place instantanément occupée par un électron d'une couche supérieure (émission d'un photon X dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre le niveau final et le niveau initial).	68
II-12	Microscope électronique à balayage ainsi que son principe de fonctionnement.	70
II-13	(Droite) appareil de mesure de surface spécifique BET, (Gauche) type des isothermes d'adsorption.	71
II-14	Photographique du dispositif expérimental utilisé dans notre test de photo-dégradation du BM au laboratoire LGCES.	74
II-15	Irradiation de la lampe halogène de puissance 100W (marque : Halopars).	75
II-16	Spectre d'absorption UV-Vis du bleu de méthylène.	76
II-17	Courbe d'étalonnage Bleu de méthylène au maximum d'absorbance.	77

Liste des figures

II-18	Réacteur photocatalytique utilisé pour cette réaction et montage détaillé pour les réactions de photo-oxydation du Méthanol élaboré par les auteurs	79
II-19	(A) Représentation des différentes transitions sous lumière UV-vis. Spectre d'absorption UV-vis de la solution aqueuse de : (B) 10 ppm RhB, (C) 0.25 ppm de méthanol et (D) 30 ppm de formaldéhyde.	83
II-20	Courbe d'étalonnage Rhodamine-B.	84
II-21	Courbe d'étalonnage du formaldéhyde.	84
III-1	Diffraction des rayons X du Millennium-PC500 commercial non-calciné ; Millennium-PC500 calciné et le support a-TiO ₂ .	94
III-2	Calcul du largeur à mi-hauteur de la raie (101) grâce au logiciel EVA, pour le Millennium-PC500 commercial non-calciné et le Millennium-PC500 calciné.	95
III-3	Diagrammes de diffraction des rayons X de la série des photocatalyseurs au zinc imprégnés.	98
III-4	Diagrammes de diffraction des rayons X de la série des photocatalyseurs au zinc préparés par émulsions (comparés au catalyseur imprégné).	99
III-5	Diagrammes de diffraction des rayons X de la série des photocatalyseurs au cuivre.	101
III-6	Spectres RPE du précurseur Millennium-PC500 et du support a-TiO ₂ avec les positions et les identifications des résonances. Représentation de la coordination d'un ion Ti ³⁺ entourés d'oxygènes.	112
III-7	Spectre de transmittance de l'intensité lumineuse UV-VIS en fonction des longueurs d'ondes pour le Millennium-PC500 et le support a-TiO ₂ .	115
III-8	Spectre de transmittance de l'intensité lumineuse UV-VIS en fonction des longueurs d'ondes pour les catalyseurs au cuivre.	116
III-9	Spectre de transmittance de l'intensité lumineuse UV-VIS en fonction des longueurs d'ondes pour les catalyseurs au zinc.	117
III-10	Courbes Kubelka-Munk avec valeurs d'énergie de gap pour le Millenium-PC500 et support a-TiO ₂	120
III-11	Courbes Kubelka-Munk avec valeurs d'énergie de gap pour les catalyseurs au cuivre.	121

Liste des figures

III-12	Courbes Kubelka-Munk avec valeurs d'énergie de gap pour les catalyseurs au zinc.	123
III-13	Images MEB du support a-TiO ₂ .	127
III-14	Image MEB des catalyseurs imprégnés 0,5Zn/a-TiO ₂ ; 3Zn/a-TiO ₂ et 5Zn/a-TiO ₂ .	128
III-15	Image MEB des catalyseurs 3Zn-X100/a-TiO ₂ (Air), 3Zn-X100/a-TiO ₂ (Ar), 3Zn-P123/a-TiO ₂ (Air) et 3Zn-P123/a-TiO ₂ (Ar) préparés par les deux méthodes d'émulsions.	129
III-16	Image MEB des catalyseurs imprégnés 3Cu/a-TiO ₂ et 5Cu/a-TiO ₂ .	130
III-17	Image MEB des catalyseurs 3Cu-X100/a-TiO ₂ (Air), 3Cu-X100/a-TiO ₂ (Ar), 3Cu-P123/a-TiO ₂ (Air) et 3Cu-P123/a-TiO ₂ (Ar) préparés par les deux méthodes d'émulsions.	131
III-18	(en haut) Images-BSE, (en bas) cartographies X associées aux notations: (B) zone rouge de carbone, (C) zone verte d'oxygène, (D) zone dorée de cuivre, (E) zone bleue de titane pour l'échantillon 3Cu/a-TiO ₂ et pour 3Cu-P123/a-TiO ₂ (Ar) : (B) zone verte de carbone, (C) zone rouge d'oxygène, (D) zone bleue de cuivre, (E) zone violet de titane.	134
III-19	Spectre EDS-MEB des catalyseurs imprégnés au zinc.	136
III-20	Spectre EDS-MEB des catalyseurs au zinc préparés par les deux émulsions.	137
III-21	Spectre EDS-MEB des catalyseurs imprégnés au cuivre.	138
III-22	Spectre EDS-MEB des catalyseurs au cuivre préparés par les deux émulsions.	139
III-23	Isothermes d'adsorption –désorption de l'azote (à -196°C) pour : (a) a-TiO ₂ (b) 3Cu/ a-TiO ₂ et (c) 3Zn/ a-TiO ₂ .	146
III-24	Courbes BJH-plot de distribution des tailles de pore pour le support, 3Cu/ a-TiO ₂ et 3Zn/ a-TiO ₂ .	147
III-25	Courbes BET-plot pour le support, 3Cu/ a-TiO ₂ et 3Zn/ a-TiO ₂ .	148
IV-1	Effet du volume ajouté en peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂ sur la dégradation de Bleu de Méthylène sous irradiation visible et en présence du support a-TiO ₂ .	160
IV-2	Dégradation photocatalytique en absence de catalyseur avec 10 ppm de Bleu de Méthylène et 2,5 mL de H ₂ O ₂ .	161

Liste des figures

IV-3	Influence de la masse du support a-TiO ₂ sur la photo-dégradation du BM en présence de H ₂ O ₂ sous excitation lumineuse visible.	163
IV-4	Evolution spectrale de l'adsorption et la réaction d'oxydo-photo-dégradation du colorant BM en fonction de la longueur d'onde pour le support a-TiO ₂ .	167
IV-5	Vitesse de disparition du BM par absorption et par dégradation du BM.	167
IV-6	Graphe représentant la droite $\ln(C/C_0) = f(t)$ pour la photo-dégradation du BM.	168
IV-7	Comparaison des performances photocatalytiques du support a-TiO ₂ et du précurseur Millenium-PC500.	170
IV-8	Décoloration photocatalytique du Bleu de Méthylène en présence de 2.5 mL H ₂ O ₂ avec les catalyseurs : a-TiO ₂ , 3Cu/a-TiO ₂ ; 5Cu/a-TiO ₂ ; 3Cu-X100/a-TiO ₂ (Air) ; 3Cu-X100/a-TiO ₂ (Ar) ; 3Cu-P123/a-TiO ₂ (Air) et 3Cu-P123/a-TiO ₂ (Ar).	174
IV-9	Décoloration photocatalytique du Bleu en présence de 2.5 mL H ₂ O ₂ avec les catalyseurs : a-TiO ₂ , 3Zn/a-TiO ₂ ; 5Zn/a-TiO ₂ ; 3Zn-X100/a-TiO ₂ (Air) ; 3Zn-X100/a-TiO ₂ (Ar) ; 3Zn-P123/a-TiO ₂ (Air) et 3Zn-P123/a-TiO ₂ (Ar).	176
IV-10	Dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène en présence de 2.5 mL H ₂ O ₂ et l'ensemble des catalyseurs. Effet sur l'activité de la nature des nanoparticules métalliques (avec un pourcentage massique de 3%).	178
IV-11	Mécanisme général montrant la bande interdite et la sensibilisation au colorant BM en présence d'une nanoparticule de TiO ₂ excitée sous une lumière visible	181
IV-12	Influence la concentration initiale de RhB sur l'activité photocatalytique de décomposition de la Rhodamine B.	196
IV-13	Effet de la quantité massique du catalyseur a-TiO ₂ sur la photo-dégradation de la RhB seule (T =23,5°C, pH initial ≈5).	198
IV-14	Oxydation photocatalytique du méthanol assistée par RhB et sans catalyseur.	200
IV-15	Oxydation photocatalytique du méthanol avec le catalyseur au Zn et en l'absence de RhB.	202
IV-16	Spectres UV-vis de la photo-dégradation du RhB avec formation de formaldéhyde en présence du Millenium- PC500 (Vi : très intense, Mi : modérément intense, i : intense, Fi: faiblement intense).	204

Liste des figures

IV-17	Spectres UV-vis de la photo-dégradation du RhB avec formation de formaldéhyde en présence du support (a-TiO ₂) (Vi : très intense, Mi : modérément intense, i : intense, Fi : faiblement intense).	205
IV-18	Spectres UV-vis de la photo-dégradation du RhB avec formation de formaldéhyde en présence du catalyseur 3Cu/a-TiO ₂ (Vi : très intense, Mi : modérément intense, i : intense, Fi : faiblement intense).	207
IV-19	Spectres UV-vis de la photo-dégradation du RhB avec formation de formaldéhyde en présence du catalyseur 3Zn/a-TiO ₂ (Vi : très intense, Mi : modérément intense, i : intense, Fi : faiblement intense).	208
IV-20	Photo-dégradation de RhB sous lumière visible impliquant l'oxydation Photocatalytique du méthanol promue par le support et les catalyseurs au 3Cu/a-TiO ₂ et 3Zn/a-TiO ₂ .	213
IV-21	Concentrations (C) et productivité de formaldéhyde (%) calculées à partir desvaleurs d'absorbance CH ₂ O (□.Max=301nm, masse molaire =30,03 g.mol ⁻¹) après 2,5 h (150 min) de réaction photocatalytique.	215
IV-22	Mécanisme montrant les deux réactions photo-activées en présence du catalyseur au cuivre sous la lumière visible (Cu-NPS : nanoparticules de Cu).	217
IV-23	Photo-dégradation sensibilisée à la RhB sous lumière visible montrant l'excitation de l'orbitale moléculaire HOMO vers l'orbitale moléculaire LUMO	220

Liste des tableaux

Liste des tableaux

N°	Titre	page
I-1	Certains exemples de produits pharmaceutiques à usage externe avec le colorant BM.	21
I-2	Propriétés des différentes phases du TiO ₂ .	28
II-1	Propriétés physiques du Millennium-PC500 commercial.	51
II-2	Masses et volume utilisés pour la préparation du catalyseur 3Cu-P123/a-TiO ₂	56
III-1	Tailles moyennes des cristallites correspondant à Millennium PC500, support et deux catalyseurs.	95
III-2	Paramètres de la maille unitaire de la phase anatase prédominante et les tailles moyennes des cristallites correspondant à Millennium PC500, support et deux catalyseurs imprégnés	105
III-3	Quantification obtenue par spectres EDS et spectres FX pour les formulations catalytiques des deux séries de cuivre et zinc.	143
III-4	Caractéristiques texturales du support et des catalyseurs au cuivre et zinc (3 % en poids) préparés par la méthode d'imprégnation humide (surface BET, volume poreux et diamètre moyen des pores).	149
IV-1	Comparaison entre l'adsorption et la photo-dégradation du colorant Bleu de Méthylène. Variation en fonction du temps de réaction des concentrations molaires (micromoles) et des rendements (%) pour les processus d'adsorption et de photo-dégradation du BM en présence de a-TiO ₂ .	168
IV-2	Dosages utilisés pour déterminer les types de minéraux formés lors de la dégradation totale du Bleu de Méthylène.	184
IV-3	Concentrations des minéraux obtenues en analysant la minéralisation totale du Bleu de Méthylène avec la série de cuivre.	188
IV-4	Concentrations des minéraux obtenues en analysant la minéralisation totale du Bleu de Méthylène avec la série de zinc.	189

Liste des tableaux

IV-5	Capacité d'adsorption (dans l'obscurité) et pourcentage d'élimination du RhB non modifié ($\lambda_{\text{Max}}=554$ nm) lors de la réaction photocatalytique (les radicaux formés par décomposition du RhB sont très stables).	212
IV-6	Identification détaillée des intermédiaires de la décomposition photocatalytique de la RhB	219

Liste des abréviations

1. Liste des acronymes

Acronyme	Signification
WRI	World Ressources Institute
DBO	Demande Biochimique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DMI	Dose minimale infectieuse
UV	Ultra-violet
ONG	Organisation Non Gouvernementale
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
MES	Matière en suspension
POAs	Procédés d'Oxydation Avancées
VB	bande de valence
CB	Bande de conduction
POPs	Polluants Organiques Persistants
MO	Micropolluants Organiques
TPM	triphénylméthanes
RhB	Rhodamine B
BM	Bleu de méthylène
STEP	Station d'Épuration
PPSPs	Produits pharmaceutiques et de soins personnels
NPs	Nanoparticules
LSPR	résonance plasmonique de surface localisée
S	Sensibilisateur
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
HOMO	Highest occupied molecular orbital
UV-Vis	Ultra-violet visible
DRX	Diffraction des rayons X
RPE	Résonance Paramagnétique Électronique
MEB	Microscopie électronique à balayage

Liste des abréviations

FX	Spectrométrie de fluorescence des rayons X
BET	Brunauer Emmett Teller
EDS	Spectromètre à dispersion d'énergie des photons X
CMC	Concentration micellaire critique
PEO	poly(éthylène-oxyde)
PPO	poly(propylène-oxyde)
PVA	poly(alcool vinylique)
LMH	Largeur à mi-hauteur
ICDD	International Center for Diffraction Data
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
fit	fitting
RMN	Résonance magnétique nucléaire

2. Liste des symboles

Symbole	Signification
e^-	électron
h^+	Trou de la bande de valence
E_{bg}	Energie de la bande interdite
ϵ	coefficient d'absorption molaire
E	Energie
K	Vecteur d'onde
τ	La taille moyenne des cristallites
R_{wp}	facteur résiduel pondéré
R_{exp}	facteur résiduel expérimental attendu
I_0	Intensités
w_i	le facteur de pondération

Introduction générale

1. Critères de recherche.

Ce présent travail a été consacré à la synthèse, la caractérisation physicochimique et la mise en œuvre de nanomatériaux à base de nanoparticules de cuivre et zinc dispersés sur le semi-conducteur TiO_2 anatase pour deux applications photocatalytiques de dégradation de deux colorants dans l'eau. Dans notre étude, la poudre commerciale Millennium-PC500 (Degussa) a été sélectionnée pour la synthèse du support noté a- TiO_2 (a : anatase). Ce support élaboré est de forme allotropique «anatase» et il a été préparé en broyant 80% de Millennium-PC500 non calciné et 20% Millennium-PC500 activé par calcination à 500°C . La dispersion des nanoparticules métalliques de cuivre et zinc sur ce support a été réalisée par trois méthodes : (1) imprégnation classique (wet-impregnation), (2) émulsion par tensioactif Triton-X100, (3) émulsion par copolymère Triblock-P123 (ou Pluronic-P123).

Nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique de deux colorants connus : (i) la Rhodamine-B (notée RhB) et (ii) le Bleu de Méthylène (noté BM), sous la même lumière visible (même lampe visible utilisée en experimentation). L'une des deux réactions correspond à la dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène (colorant antiseptique pharmaceutique) avec étude de sa minéralisation ; en effet, le BM a été dégradé avec l'oxydant H_2O_2 sous irradiation visible et en présence de nos matériaux afin d'estimer la capacité de nos catalyseurs à produire des lacunes efficaces pour la capture ou production de radicaux libres dans l'eau. La seconde réaction consiste à utiliser le colorant Rhodamine-B (colorant textile) comme photo-sensibilisateur dans la transformation photocatalytique du méthanol en formaldéhyde ; en effet, la molécule RhB a été dégradée sous une excitation visible et à la fois en jouant le rôle de sensibilisateur apportant ainsi ses propres électrons au processus réactionnel d'oxydation photocatalytique du méthanol en formaldéhyde. Dans nos futurs travaux, cette excitation visible sera remplacée par l'énergie solaire (une irradiation verte et gratuite) pour une application requise pour l'industrie.

Les deux procédés photocatalytiques utilisés dans ce travail de thèse permettent d'obtenir la dégradation de deux colorants organiques à température ambiante et pression atmosphérique, en produisant des espèces radicalaires extrêmement oxydantes et réactives

capables à la fois de dégrader ces deux colorants et mener à la minéralisation complète des deux polluants.

2. Situation économique

L'eau est l'élément naturel le plus précieux pour l'homme et l'environnement, le monde actuel essaye de la préserver de manière prudente et durable. Sous l'effet du progrès technologique, les ressources en eau douce diminuent depuis ces dernières décennies, en raison de l'apparition de certaines pollutions aquatiques conjuguées à des rejets d'origine : (1) domestiques (produits et lessives de nettoyage), (2) agricoles (pesticides), (3) industrielles textiles (colorants textiles) et (4) industrielles pharmaceutiques (médicaments périmés, colorants antiseptiques). La surconsommation de produits industriels qui deviendront des déchets polluants, est un fait lié à un accroissement démographique.

Le point fort de cette thèse est la réaction photocatalytique d'oxydation du méthanol en formaldéhyde avec la participation du colorant RhB. Cette réaction possède actuellement un intérêt économique de tout premier plan ; en effet, plus de 90% des quantités de Rhodamine-B récupérées à partir des eaux usées rejetées par les industries textiles, seront destinées à une rentabilisation de ce déchet comme photo-sensibilisateur. De plus, actuellement en industries de transformation des hydrocarbures, le formaldéhyde est synthétisé par oxydation catalytique directe (en phase gazeuse) du méthanol en présence du catalyseur FeMoO_4 ; ce procédé est non-propre et dégage des gaz polluants, en revanche, l'oxydation photocatalytique du méthanol en formaldéhyde, proposée lors de notre étude, est considérée comme un processus propre en raison du piégeage du formaldéhyde dans l'eau.

3. Travaux antérieurs

Le volume de travaux publiés sur la dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène est moyennement répandu dans la littérature depuis 2014 ; tandis que, la transformation photocatalytique du méthanol en formaldéhyde en présence de la Rhodamine-B comme photo-sensibilisateur reste relativement très faible. Dans le cadre de l'étude de la dégradation photocatalytique de l'antiseptique BM, la majorité des travaux publiés présentent peu d'intérêts en raison de manque d'informations sur la réaction de minéralisation. C'est pourquoi dans nos travaux, nous avons essayé de rentabiliser cette réaction au maximum en pensant à la réalisation

d'analyses chimiques sur les solutions récupérées après tests photocatalytiques ; ces analyses consistent en : (1) Demande Chimique d'Oxygène (DCO), (2) Détermination des nitrates (par méthode ASTM D992-71), (3) Analyses des ions sulfates et des ions chlorure (par méthode volumétrique pilotée par robotique/logiciel). Ces analyses ont été effectuées par le Laboratoire contrôle de qualité (CP2K) de la division PEC de Skikda.

En littérature, plusieurs formes commerciales de TiO_2 ont été appliquées pour la dépollution des eaux en présence de lumière du soleil, nous citons : AEROXIDE®EvonikP25 (mélanges d'anatase et de rutile), Millennium-PC50, Millennium-PC100, Millennium-PC105 et Millennium-PC500. Le choix de cette étude s'est porté sur le précurseur Millennium-PC500 de structure TiO_2 anatase (pureté >99% anatase) pour son coût faible et sa disponibilité sur le marché mais aussi pour sa surface spécifique BET très élevée ($S_{\text{BET}}=287 \text{ m}^2/\text{g}$). Ce précurseur a servi pour la synthèse de notre support.

4. Corrélation entre nos résultats de travaux de recherche

D'un point de vue purement conceptuel, on peut dire que la synthèse de nos catalyseurs en utilisant les émulsions par tensioactif Triton-X100 et par copolymère Triblock-P123 a été élaborée dans le but de créer de nouvelles hétérojonctions de structure susceptibles de donner des résultats satisfaisants. Les catalyseurs préparés par ces deux méthodes de dispersion ont subi deux traitements thermiques : (i) sous air (calcination à 500°C) et (ii) sous Ar (à 500°C). Les analyses DRX et MEB-EDX ont révélé sur ces catalyseurs traités à 500°C sous Argon, la présence des nanoparticules Cu(II) et Zn(II) dispersés sur un mélange TiO_2 et de carbone conducteur. Ces résultats ont été confortés par l'élévation de l'énergie BG (calculée en spectroscopie UV-vis) après étape de dispersion et traitement thermique. Les échantillons traités sous argon à 500°C ont présenté les meilleurs résultats dans la dégradation photocatalytique du BM et l'échantillon contenant du cuivre dispersé sur l'anatase (par imprégnation) a révélé la meilleure activité dans la dégradation photocatalytique du RhB.

Il est connu que la photocatalyse de TiO_2 anatase, comme seul matériau, nécessite l'utilisation d'une irradiation ultra-violette. Cependant dans ce travail, nous avons voulu lancer le défi avec la présence d'une lumière visible-NIR afin d'obtenir des résultats satisfaisants qui consistent à déplacer l'activité du TiO_2 anatase vers le domaine visible (voire excitation solaire)

grâce à l'enrichissement de la surface de l'anatase TiO_2 avec les métaux de transition Cu et Zn qui constituent des candidats très prometteurs. Des dépôts de Cu et Zn (0,5 ; 1 ; 3 et 5 % en masse) sur TiO_2 anatase ont été élaborés pour le développement de photocatalyseurs supportés. La mise au point de ces photocatalyseurs à base de dioxyde de titane anatase nano-structuré a été principalement élaborée en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux contaminées aux colorants, représentent ainsi l'objectif principal de ce sujet. Nos travaux publiés ont montré que nos catalyseurs à base de TiO_2 anatase avec dépôts de Cu et Zn sont capables d'activer dans la dépollution photocatalytique des eaux contaminées aux polluants organiques dans le domaine spectral visible choisi.

5. Méthodologie de recherche

Dans le premier chapitre, est présentée une analyse bibliographique axée sur le contexte environnemental actuel de l'eau et sur les différents types de pollutions biologiques, thermiques et chimiques présentes dans l'eau avec les traitements conventionnels appliqués qui débouche sur la photocatalyse (une solution clé pour l'avenir). Le chapitre se poursuit avec la présentation de la photocatalyse hétérogène solaire et ses principes de fonctionnement sous rayonnement solaire ou visible. Une attention particulière est portée sur les principales propriétés physicochimiques de l'oxyde de titane (avec les trois formes allotropiques) ainsi que l'oxyde de cuivre et l'oxyde de zinc. Pour finir, différents moyens d'évaluation de la capacité et activité photocatalytique dans le visible sur plusieurs catalyseurs parus en littérature ont été cités et détaillés dans ce chapitre ainsi que les avantages de la photocatalyse.

Le deuxième chapitre est consacré à la préparation des catalyseurs par imprégnation classique et émulsions par tensioactif Triton-X100 et par copolymère Triblock-P123 (Pluronic-P123). Pour clôturer ce chapitre, une description du matériel utilisé et des techniques expérimentales de caractérisation employées pour la réalisation de cette étude, sera présentée.

Le troisième chapitre est dédié à la caractérisation physicochimique de nos catalyseurs et décrit les résultats réalisées et obtenus par : Diffraction des Rayons-X (DRX), Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), Microscopie couplée MEB-EDX, Cartographie-EDX, Spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-Vis), Fluorescence des Rayons-X (FX) et analyse de la surface spécifique BET et porosité. Ces caractérisations ont été effectuées en collaboration avec

l'équipe du Docteur Anne Davidson du Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS) de l'université UPMC-Paris (France).

Le quatrième chapitre a traité, dans un premier temps, l'efficacité des catalyseurs dans la réaction photocatalytique de décomposition du Bleu de Méthylène sous lumière visible en fonction du temps de réaction. Cette partie est suivie d'une série d'analyses chimiques des solutions récupérées après tests photocatalytiques pour déterminer la composition chimique de la minéralisation du colorant BM. Ensuite, dans un deuxième temps, la stabilité photocatalytique du précurseur Millenium-PC500, du support et des catalyseurs avec 3%Cu et 3%Zn (synthétisés par imprégnation) dans la réaction de photo-oxydation du méthanol en formaldéhyde en présence du photo-sensibilisateur RhB, a été discutée. Cette réaction s'est déroulée sous lumière visible (proche du spectre solaire) et un mécanisme partant des deux meilleurs catalyseurs sera présenté pour expliquer les phénomènes réactionnels observés.

Enfin, la conclusion de ce manuscrit a mis en évidence la méthodologie de cette recherche qui consiste à déterminer l'influence de divers paramètres liés à la méthode de préparation susceptible de modifier les propriétés photocatalytiques. Nous avons d'abord étudié l'activité de l'ensemble des catalyseurs dans la dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène en présence de l'oxydant H_2O_2 et sous irradiation visible afin de déterminer lequel(s) du ou des catalyseur(s) présenterait une aptitude à produire plus de lacunes efficaces pour la production de radicaux libres dans l'eau, puis à la lumière de ces résultats et les ceux obtenus en caractérisations physicochimiques, nous avons opté à choisir deux catalyseurs imprégnés au cuivre et zinc et le précurseur et support pour les tester en réaction photocatalytique de transformation du méthanol en formaldéhyde en présence du photo-sensibilisateur RhB.



Chapitre I :
Analyse bibliographique

I.1. Introduction bibliographique.

Au cours de ces dernières années, les eaux usées altérées par l'activité anthropique et par la croissance démographique et l'urbanisation sont de plus en plus chargées de polluants qualifiés de « rejets d'eaux usées » [1, 2]. Ces polluants, qui ont engendré la dégradation de la qualité de l'eau dans le monde, proviennent pour la plupart du secteur agricole ou des industries pharmaceutiques et textiles. L'augmentation des rejets d'eaux usées non traitées contenant des polluants organiques émergents des eaux résiduelles interpelle l'utilisation de techniques spécifiques et complémentaires aux traitements biologiques ou physico-chimiques déjà existants pour la décontamination des eaux. En effet, de nouvelles techniques complémentaires de traitement des eaux usées, ont vu le jour, pour dégrader efficacement ces polluants prépondérants, nous citons par exemple, la photocatalyse qui est un procédé consistant à produire des espèces radicalaires très réactives via un semi-conducteur permettant de minéraliser le polluant organique de manière non sélective afin de préserver l'environnement.

Ce chapitre se scinde en cinq principales sections distinctes. Pour la première section, une attention particulière est accordée à la nature de la pollution des eaux et au contexte environnemental de cette pollution. Puis la seconde section répondra aux normes actuelles utilisées pour déterminer la qualité de ces eaux usées ainsi que la description des principaux procédés de traitement classiques (biologique, physique, chimique). La troisième section sera dédiée au procédé d'oxydation avancée dont fait partie la photocatalyse hétérogène solaire en détaillant le principe de la photo-excitation et de la production de radicaux vers l'utilisation du rayonnement solaire pour le traitement des eaux polluées. La quatrième section de ce premier chapitre se focalisera sur les effluents étudiés dans ce présent travail de recherche tels les colorants (Rhodamine-B et Bleu de Méthylène). Enfin, dans la cinquième section nous procéderons à une synthèse des connaissances de la composition des eaux usées par pourcentages de prépondérance et quelques dangers sanitaires seront évoqués avec des propositions de solutions pour améliorer le traitement de ces effluents.

I.2. Contexte de la pollution des ressources d'eau.

I.2.1. Les réserves d'eau et polluants : impact socioéconomique dans notre pays.

L'eau recouvre plus de 70% de la surface de la Terre et constitue une ressource très importante pour les hommes, animaux, micro-organismes vivants et végétaux. Elle est constituée majoritairement d'eau salée (mers et océans) et seulement de 2,5% d'eau douce (rivières et lacs). Cette eau douce se retrouve dans les rivières et les lacs, mais aussi elle est stockée abondamment sous Terre dans les aquifères et nappes souterraines qui représente 97% des réserves mondiales en eau douce. Environ 40% des eaux de nappes souterraines sont utilisées dans le secteur de l'agriculture pour l'irrigation et 60% pour la consommation [3]. L'estimation faite par World Resources Institute (WRI) et reportée sur la *Figure I-1*, montre que notre pays l'Algérie compte parmi les pays qui présentent une pénurie assez considérable en eau douce. L'eau reste un facteur primordial et indispensable à la vie et pour l'équilibre de l'écosystème, la pollution des ressources en eau est l'une des principales causes de pollution environnementale. Ainsi la pollution des ressources en eau se caractérise par la présence de substances nocives et de rejets directs, par exemple, des rejets dans les égouts non raccordés à un système d'épuration ; par conséquent, un dysfonctionnement des stations d'épuration et des rejets industriels pourrait conduire à une contamination des eaux naturelles. Les eaux souterraines (protégées par les sols); sont quant à elles, potentiellement contaminées suite à l'infiltration des micropolluants dans les sols et sous-sols ; dégradant ainsi la qualité de l'eau [4]. Même si les eaux naturelles possèdent un pouvoir auto-épuration, grâce à l'activité biologique de sa faune et sa flore, la capacité d'autoépuration de la nature, au cours du temps, ne peut plus être prise comme facteur de considération, à cause d'importantes sources de pollution liées à l'activité anthropique et la quantité de polluants apportés est supérieure à sa capacité d'autoépuration, il y a donc une accumulation de substances dangereuses conduisant à l'altération de ses qualités physico-chimiques et biologiques [5]. Les sources de pollutions sont principalement produites par les rejets agricoles, domestiques et industriels. Les eaux usées rejetées sont impropres à la consommation et constituent un risque sanitaire pour l'homme et l'environnement, elles contiennent généralement des microorganismes (virus, protozoaires, helminthes et bactéries), des polluants inorganiques (Mercure, Chrome, Arsenic, Titane, Cuivre, Cobalt, Nickel, Plomb et Zinc), mais aussi des polluants organiques

(polychlorobiphényles, hydrocarbures aromatiques polycycliques, colorants, composés phénoliques et pesticides).

Les polluants de type colorants, dans l'ensemble, sont toxiques de par leur composition et leur mode d'utilisation. L'industrie du textile est la plus consommatrice d'eau, par exemple pour atteindre 30 milliards de kilo de tissus par an, il faut consommer 4,0 milliards de tonnes d'eau par an et les colorants rejetés par les textiles sont les polluants les plus dangereux présentant des matières qui restent en suspension, ainsi qu'une toxicité et conductivité tout deux élevées. Certains secteurs industriels pharmaceutiques génèrent aussi des rejets de colorants qui sont constitués de molécules organiques récalcitrantes présentant généralement des problèmes de couleur, de concentrations élevées de DBO (Demande Biochimique en Oxygène) et de DCO (Demande Chimique en Oxygène). Il est connu que les molécules des colorants, sont difficilement biodégradables, difficiles à dégrader par les méthodes classiques [6].

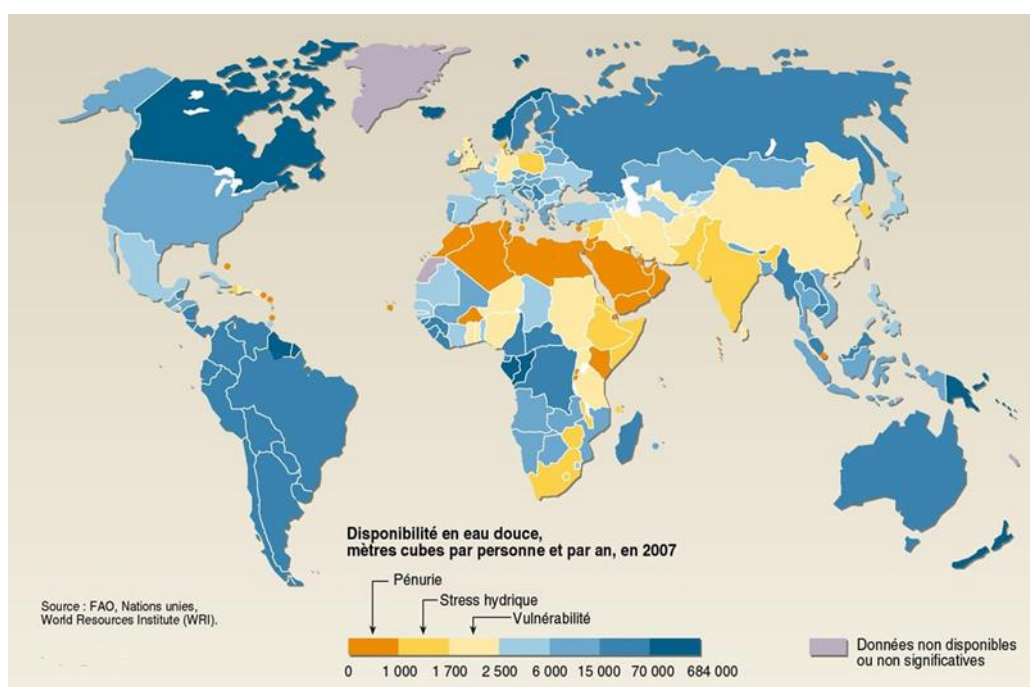


Figure I-1 : Représentation des ressources en eaux dans le monde [FAQ, Nations-Unis, World Resources Institute (WRI)].

La réutilisation des eaux usées a connu et connaît encore, à l'heure actuelle, différentes phases en fonction des intérêts mis en jeu, qu'ils soient économiques, sanitaires, socioculturels ou environnementaux. Elle est liée au développement de « l'ingénierie des eaux usées ».

Actuellement, les possibilités de réutilisation et traitement des eaux usées sont très larges, mais à long terme, le développement économique en Algérie doit adapter un choix sur le sujet de gestion de l'eau en Algérie, car contenu la géo-localisation de l'Algérie (au Nord de l'Afrique avec large côte méditerranéenne au Nord), l'eau représente un enjeu et une contrainte en même temps parce qu'elle est considérée comme une ressource à intérêt économique, environnemental et social contribuant à la réalisation du développement durable. En Algérie, il s'agit d'une ressource non-renouvelable qui doit être protégée et valorisée par une gestion optimale et raisonnable. Rappelons que la disponibilité, la qualité et la répartition des ressources d'eaux dans le monde sont de grandes contraintes auxquels est confronté le développement de chaque pays.

I.2.2. Divers types de pollution des eaux :

La composition des eaux résiduaires est extrêmement variable suivant la nature de la pollution. Il existe quatre grands types de pollutions des eaux, à savoir : (1) la pollution bactériologique ou microbiologiques pathogènes, (2) la pollution thermique et plastique, (3) la pollution radioactive et (4) la pollution chimique [7].

I.2.2. a) Pollution bactériologique :

De nombreux microorganismes, virus, protozoaires, helminthes et bactéries sont contenus dans les eaux douces et proviennent des matières fécales d'humains et animaux. Ces agents microbiologiques pathogènes (*Figure I-2*) difficilement détectables et quantifiables se développent dans les systèmes de distribution d'eau (bactérie du genre *Legionella*) et eaux stagnantes (tel *Dracunculose*) et sont capables de persister dans l'eau et leurs natures sont extrêmement variables. Par exemple, l'agent pathogène « *Escherichia coli* », possédant des germes indicateurs, est utilisé pour surveiller le niveau de germes présents dans les eaux usées.

La concentration microbiologique dans une eau résiduaire varie de 1 à 1010 unité.L⁻¹ et la dose minimale infectieuse (DMI) se traduit par la quantité absorbée de pathogènes qui se manifestent sous forme de symptômes d'une maladie chez un sujet malade. Il est difficile d'établir un inventaire complet des maladies provoquées par cette pollution microbiologique en raison de sa diversité ; nous citons quelques maladies transmissibles telles : le collera, la fièvre typhoïde, la dysenterie amibienne et la dysenterie bacillaire. Actuellement, le traitement de ce

type de pollution se fait en effectuant une désinfection par des substances biocides ou parfois par un traitement aux rayons UV-C pour tuer les bactéries, ou par un dosage avec une solution d'hypochlorite de sodium NaClO (connu sous le nom de « l'eau de javel »).

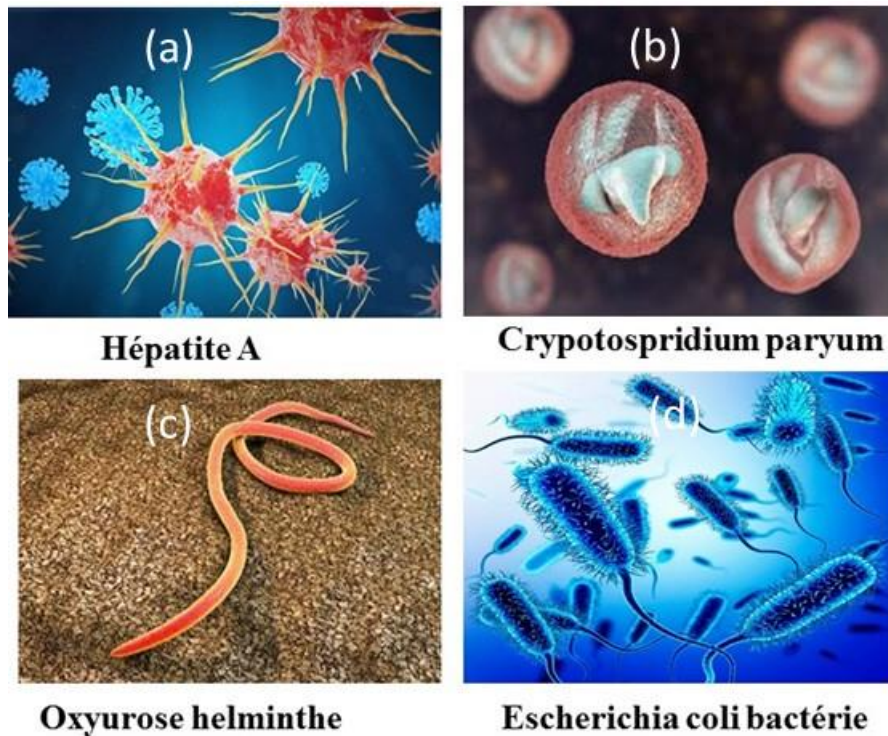


Figure I-2 : Agents microbiologiques pathogènes : (a) virus, (b) protozoaire, (c) helminthe et (d) bactérie.

I.2.2.b) Pollutions thermique et plastique :

La pollution-plastique apparait suite à l'accumulation de déchets en matière plastique dans l'environnement. Les rejets de matières et objets solides de composition plastique consistent en des : bouteilles en plastique, canettes de soda en plastique, pneus de voiture...etc. En effet, la pollution plastique est due également à la faible dégradabilité des plastiques qui persistent dans l'eau et qui peuvent avoir des effets nuisibles sur l'environnement aquatique au cours du temps. Selon les estimations des ONG (organisation non gouvernementale) qui dénoncent et luttent contre ce type de pollution ; il semble que près de 24 à 35 millions de tonnes de déchets plastiques pénètrent chaque année dans les milieux d'eaux douces (rivières

et lacs), conduisant à la dégradation de la qualité de l'eau ou à des problèmes liés à l'ingestion de ces déchets plastiques par les poissons et animaux aquatiques.

La pollution thermique correspond à une élévation ou diminution considérable de la température des eaux marines ou douces (cours d'eau, lac de barrage...etc.) suite à un réchauffement climatique, parfois aussi, la pollution thermique se dit pour qualifier certains rejets industriels d'air chaud ou rejets locaux d'eaux industrielles chaudes (systèmes de climatisation, refroidissement de certaines technologies... etc) qui peuvent parfois augmenter la température jusqu'à atteindre 3000°C et plus [7], influençant ainsi négativement les nappes phréatiques des eaux douces souterraines.

I.2.2.c) pollution radioactive :

La pollution radioactive est définie par l'introduction directe ou indirecte de substances radioactives dans l'environnement par l'activité humaine. Cette pollution est hautement dangereuse pour la santé de l'homme et ses déchets radioactifs sont particulièrement très persistants dans l'eau et peuvent causer des détériorations des écosystèmes. Le Plutonium radioactif rejeté dans la nature est le plus redoutable car il possède une durée de vie très longue [8], mais de nos jours, d'autres déchets radioactifs ont été détectés dans la nature, tels : le tritium ^3H ; le cobalt-60 (^{60}Co) ; le strontium-90 (^{90}Sr) ; le césium-137 (^{137}Cs) ; américium 241 (^{241}Am) ; l'uranium 238 (^{238}U) et radium 226 (^{226}Ra) ...etc.

II.2.2. d) Pollution chimique :

Les polluants chimiques présents dans l'eau usée résultent des rejets chimiques d'origine anthropique. Ces polluants minéraux et organiques proviennent généralement des rejets d'eaux usées contenant des : (1) produits d'entretien, (2) hydrocarbures, (3) colorants textiles, (4) produits pharmaceutiques périmés et (5) métaux lourds. Il existe différentes sources de pollution chimique, nous citons :

- La pollution domestique : elle est liée aux rejets d'eaux usées domestiques issues de l'utilisation d'eau au quotidien (toilettes, cuisine, douche...etc.) contenant des déchets organiques de produits d'entretien sanitaires et ménagers. Difficilement traités par les réseaux d'assainissement, les résidus de ces produits d'entretien viennent enrichir les cours d'eau en substances chimiques.

- La pollution industrielle: les industries génèrent des polluants minéraux et organiques qui sont constitués selon le secteur d'activité de métaux lourds (Mercure, Chrome, Arsenic, Titane, Cuivre, Cobalt, Nickel, Plomb et Zinc), colorants (Rhodamine-B, Bleu de Méthylène, Orange-G...etc), médicaments, peintures...etc. Par exemple, le point commun entre les polluants organiques issus de colorants et de médicaments est leur structure composée en général de cycles aromatiques (chaîne carbonée) qui leur confère un niveau de biodégradation relativement faible, c'est pourquoi, ils persistent et restent stables dans la nature. Les eaux issues de la pollution industrielle doivent faire l'objet d'un prétraitement de la part des industriels avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte. Elles sont mêlées aux eaux domestiques que lorsqu'elles ne présentent plus de danger pour les réseaux de collecte et ne perturbent plus le fonctionnement des usines de dépollution.
- La pollution agricole: cette pollution provient des pesticides et des engrais. L'utilisation massive d'engrais contenant des nitrates et phosphates peut constituer une source de cette pollution. Ces substances, par le biais du cycle de l'eau, s'infiltrant ou ruissellent et contaminent ainsi les milieux aquatiques.
- La pollution liée aux transports maritimes: le transport maritime peut être à l'origine de plusieurs pollutions chimiques par des rejets d'hydrocarbures directement dans les sources d'eau (exemple le plus frappant : les marées noires). Autre cause de cette pollution, est due notamment pendant les périodes orageuses et s'explique par le fait que l'eau de pluie se charge de résidus provenant de fumées des pots d'échappements d'automobiles déposés sur les toits ou de résidus d'hydrocarbures sur les chaussées des villes (tels : huiles de vidange, naphthalène, carburants...etc.) ruisselant ainsi vers les cours d'eaux. En outre, lorsque le système d'assainissement est dit "unitaire", les eaux pluviales sont mêlées aux eaux usées domestiques.

La pollution chimique est classée en deux catégories : (i) pollution biodégradable d'origine organique et (ii) pollution non-biodégradable d'origine minérale. Parmi les polluants non-biodégradables figurent les substances minérales (azotées et phosphoriques) tandis que les composés biodégradables se composent de substances organiques telles que les aromatiques. Pour les deux, nous donnons quelques exemples :

- Pollution chimique minérale non-biodégradable concerne les substances minérales contenant les éléments : (i) N, P, Na (les éléments chimiques essentiels), (ii) Fe, Mn, Zn, Cu (éléments désirables), (iii) Pb, Se, Hg, As, Cr, Sn, Cd (éléments toxiques).
- Pollution chimique d'origine organique biodégradable constitue une partie importante de la pollution hydrique tels les : colorants, détergents, pesticides, phénols et hydrocarbures.

I.2.3.L'impact des polluants sur l'environnement et la santé humaine

Comme exemple, les eaux usées provenant de l'industrie du textile et industries de fabrication de colorants synthétiques (antiseptiques, textiles et alimentaires) ont un impact nocif élevé sur l'environnement du fait de leur toxicité et leur coloration persistante dans les eaux [9]. Les colorants synthétiques souilleraient l'environnement en bloquant la pénétration de la lumière solaire dans la profondeur d'une source d'eau (rivières, lacs, océans), augmentant ainsi la DBO (Demande Biochimique en Oxygène) des eaux réceptrices [10]. Parmi les effets dangereux et indésirables des colorants, on cite leur effet : (1) toxique sur les algues [11], (2) toxique sur les poissons [11], (3) sur l'augmentation du cancer de la vessie [11], sur l'apparition de mauvais goûts chargés d'odeurs désagréables [12], sur le blocage de la photosynthèse des plantes aquatiques nécessaires à l'écosystème [12].

En 2012, environ 842 000 décès dans les pays à faibles revenus ont été provoqués par des eaux potables contaminées et mal désinfectées et la cause revient à l'inexistence d'installations de lavage des mains pour les travailleurs et également l'apparition de maladies causées par des services d'assainissement inadéquats et inappropriés selon OMS (2014). Les maladies liées aux eaux usées provenant des usines l'assainissement restent largement répandues [13].

I.3. Procédés modernes de dépollution des eaux usées.

I.3.1. Procédés de traitement classiques des eaux usées :

Les Station d'Épuration des eaux usées (conventionnellement notées STEP) sont constituées de différents procédés classiques de traitement des eaux usées permettant d'intervenir à différentes échelles de pollutions, comme le montre la *Figure I-3*. Les procédés de traitement classiques d'une STEP sont classés en trois catégories principales : (i) le traitement primaire, (ii) le traitement secondaire et (iii) le traitement tertiaire.



Figure I-3 : Traitement classique d'une STEP modèle localisé à Skikda, Algérie), photo prise le 02 Octobre 2018.

Avant leur rejet dans le milieu naturel ou réutilisation dans l'agriculture et autre secteur, les eaux usées subissent un traitement primaire dans les STEP, ce dernier est basé sur une étape primaire de traitement mécanique ou physique composé d'un dégrilleur, d'un désableur et d'un déshuileur/dégraisseur visant à éliminer les déchets volumineux et solides non biodégradables. Le traitement secondaire comprend des procédés biologiques couplés ou non à des procédés physico-chimiques. Les procédés biologiques consistent à reproduire les phénomènes d'autoépuration existants à l'état naturel à l'aide de bactéries (l'utilisation de microorganismes) pour dégrader des polluants organiques tels que les polluants carbonés, azotés et phosphorés dissouts ou finement dispersés en composés moins toxiques.

Les procédés physico-chimiques remplacent ou s'ajoutent au procédé biologique pour favoriser la floculation ou la coagulation des matières en suspension (MES) dans les boues à partir de réactifs chimiques en vue d'éliminer efficacement ces MES et une partie de la pollution carbonée. Le traitement chimique des eaux usées permet d'atteindre 50 à 75% en demande chimique en oxygène (DCO) en 5 jours [14]. Le procédé de traitement tertiaire assure la fonction principale de la minéralisation du polluant organique (c'est-à-dire obtenir la production de CO₂, de H₂O et de minéraux à partir des constituants présents dans le polluant organique) [15] par l'utilisation de procédés chimiques dites procédés d'oxydations avancées (POAs). Le principe de ces POAs est basé sur la production in situ d'espèces radicalaires extrêmement oxydantes tels les radicaux hydroxyles OH• responsables de la dégradation voire de la minéralisation des polluants. Ces procédés sont de plus en plus envisagés dans le domaine de l'industrie pour le traitement de l'eau. Les POAs les plus développés en vue d'éliminer les polluants sont le Fenton, le photo-Fenton, l'ozonation, la radiolyse, la sonolyse et la photocatalyse pour le traitement des eaux en étape de développement à l'échelle laboratoire. Pour la suite du chapitre nous nous focaliseront sur la photocatalyse.

Nous nous sommes intéressés dans ce présent travail au procédé de traitement par photocatalyse hétérogène des eaux contaminées aux colorants. La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement pour la destruction de polluants aqueux, pour la purification de l'air et la récupération des métaux. Les applications de décontamination photocatalytique de l'eau sont déjà arrivées au stade du projet pilote informatique [16].

Le principe de la photocatalyse repose sur une chaîne de réactions oxydatives et réductrices à la surface du photocatalyseur [17]. Le système photocatalytique basé sur un semi-conducteur décrit par le modèle de bande interdite (BG : bande gap), dans lequel la bande de valence (VB) et la bande occupée la plus haute, et la bande de conduction (CB) est la bande vide la plus basse. Les deux bandes sont séparées par une bande interdite d'énergie noté E_{BG} dans un cristal parfait. Au cours d'une irradiation UV ou solaire du semi-conducteur, l'absorption d'un photon dont l'énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite E_{BG} conduit au passage des électrons photo-excités de la bande de valence vers la bandes de conduction (CB) en femto-secondes. La bande de valence devient non-remplie, ce qui engendre des trous notées h^+ , créant ainsi un pair électron-trou qui est généralement notée e^-/h^+ [18], comme illustré à la **Figure I-4**.

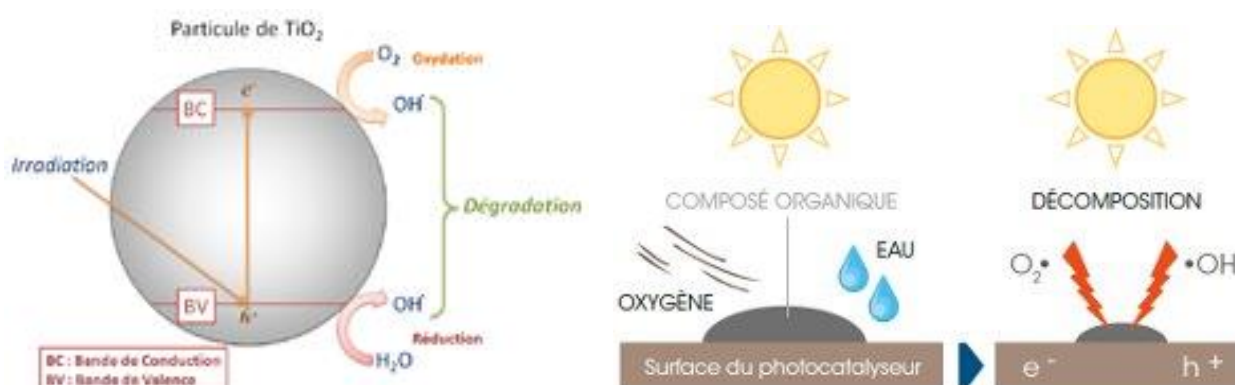


Figure I-4 : Deux schémas présentant le Principe de la photocatalyse.

I.4. Polluants émergents choisis pour cette étude.

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi deux colorants comme la Rhodamine-B (un colorant acide) et le Bleu de Méthylène (un colorant basique) appartenant aux Polluants Organiques Persistants (POPs), dans le but d'étudier la dégradation photocatalytique : (1) de la Rhodamine-B qui est un polluant particulièrement présent dans les rejets de l'industrie textile et (2) du colorant Bleu de Méthylène, un antiseptique utilisé dans l'industrie pharmaceutique.

Nous allons d'abord donner la définition des Micropolluants Organiques (MO) et des POPs, afin de classer les degrés de pollution des deux colorants.

I.4.1. Etat d'art : Micropolluants Organique et Polluants Organiques Persistants.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la pollution chimique des eaux usées qui issues d'activités industrielles de fabrication des colorants synthétiques (textiles, provenant d'industries du papier, pharmaceutiques, cosmétiques) [19, 20]. Ces colorants typiques rejetés dans les eaux sont des composés et matières toxiques qui peuvent correspondre à des MO et POPs souvent plus complexes qui résistent à la biodégradation ou se condensent pour donner de nouvelles molécules plus stables [21]. Les MO et POPS seront dégradés en petites molécules

par procédé de minéralisation cours des premières phases d'évolution de la décharge. Par ailleurs, les POPS, très résistants à ces différentes transformations du fait de leurs propriétés chimiques, sont une catégorie de polluants les plus toxiques et dangereux à cause de leur longue durée de vie (ou temps de demi-vie) dans les différents écosystèmes et leur capacité de propagation sur de longues distances. Selon la « Convention de Stockholm » de 2001, une condition nécessaire pour qu'un polluant soit considéré comme un POP, est que son temps de demi-vie dans l'eau soit supérieur à deux mois et que sa persistance dans l'environnement aggrave considérablement la bioaccumulation et augmente le rayon d'exposition bien au-delà du lieu d'émission.

Certains colorants, considérés comme POPS lors des rejets dans l'environnement, ont été utilisés au début du XX^{ème} siècle pour que l'usage thérapeutique, par exemple en 1906 le scientifique Pouchet rassemble des travaux sur une série de colorants thérapeutiques qui porte la dénomination de « colorants Pyoktanine » pour une publication dans son « Précis de pharmacologie et de matière médicale N°2 » [22]. Le colorant violet de méthyle, bleu de méthylène (appelé aussi Pyoktanine bleue) et l'auramine (nommé Pyoktanine jaune), la fuchsine et la verte malachite, sont considérés comme des antiseptiques jusqu'à nos jours mais constituent des POPS dans la nature et les eaux [23].

I.4.2. Les contaminants émergents Rhodamine-B et Bleu de Méthylène de type POPS.

I.4.2.a. Rhodamine-B et ses propriétés chimiques et optiques :

Le colorant Rhodamine-B est un composé organique (teinture) considéré comme un POP, il est utilisé pour ses pouvoirs de coloration dans l'industrie textile et se retrouve dans les eaux industrielles de l'environnement. L'industrie de la teinture des textiles consomme de grandes quantités d'eau et produit par conséquent de grandes quantités d'eaux usées contaminées en ce colorant [24] ; en plus, une estimation de 5 à 10% des colorants Rhodamine est liée directement à ses rejets dans les milieux aquatiques [25]. La Rhodamine-B est un colorant dite triphénylméthane (TPM) et peut persister pendant de longues périodes dans le milieu aquatique, car elle résiste aux attaques chimiques et biologiques (bactériennes), par conséquent, ce colorant est l'un des principales sources de pollution dans le flux d'effluents des

industries du textile et de la photographie [26] et sa toxicité ne dépend pas de l'effet synergique de la lumière visible du soleil [27].

La Rhodamine-B commerciale (Numéro CAS : 81-88-9) se présente sous aspect d'un solide de couleur verte avec la formule générale $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ et le nom chimique « chlorure de 9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène] diéthylammonium ». Ce colorant noté « RhB » par convention, possède une masse moléculaire de $479,01 \text{ g.mol}^{-1}$, une solubilité dans l'eau de 34 g.L^{-1} , une densité de $0,79 \text{ g.cm}^{-3}$ (à 20°C) et un pKa de 3,7. Cependant la solubilité dans une solution aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume est de $\sim 400 \text{ g.L}^{-1}$. Les résines polymériques type gel absorbent la Rhodamine-B à partir des solutions ainsi celles-ci doivent être gardées dans des récipients en verre [28].

Sa structure développée est représentée sur la **Figure I-5**. Ce colorant RhB est un composé fluorophore qui appartient à la famille des Xanthines, (à savoir, azoïque, anthraquinoniques et hétéropolyaromatiques), c'est une molécule complexe qui contient quatre groupes « N-éthyle » entourés de part et d'autre des cycles Xanthènes, c'est-à-dire, un atome d'oxygène coincé entre deux anneaux phényle et présente certaines propriétés électroniques facilement détectables par spectroscopie UV-visible. Le colorant RhB absorbe à λ_{max} (nm) compris entre 551 et 555 (son coefficient d'absorption molaire $\epsilon = 1,15.10^5 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, à pH 7). La RhB est largement utilisée en laboratoire en raison de son rendement quantique de fluorescence élevé et de sa bonne photo-stabilité dans l'eau [29]. Comme les autres Rhodamines, la RhB est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport, elle est facilement détectable par des instruments fluoromètres. La Rhodamine-B est aussi utilisée dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence. Ce colorant est souvent utilisé à des fins industrielles telles que l'impression, la teinture des textiles [30], le papier, les peintures, les cuirs, l'alimentation, la photographie et industries cosmétiques [27] et dans les études de traitement des eaux en particulier avec les procédés d'oxydation avancés. Par ailleurs, la RhB est utilisée en microbiologie comme colorant fluorescent histologique en l'associant avec l'Auramine, ainsi, le complexe « Auramine-Rhodamine-B » peut colorer les mycobactéries bacilles acido-alcool-résistants (notés BAAR).

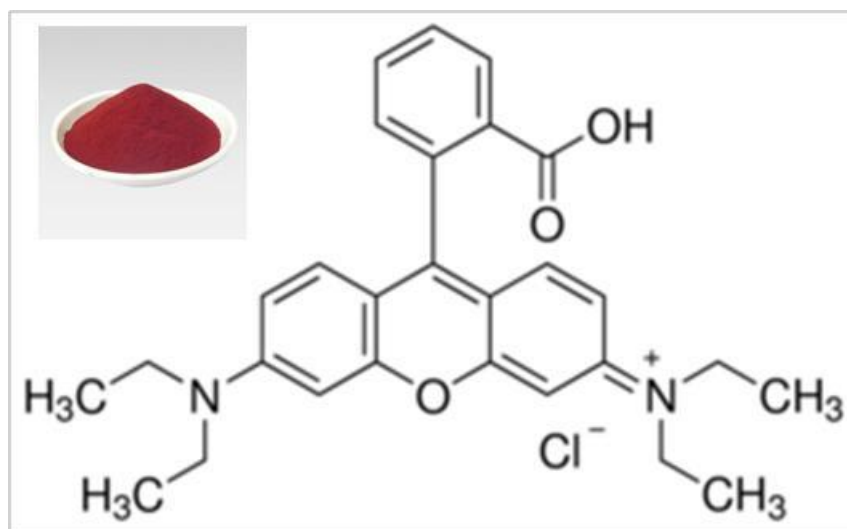


Figure I-5 : Structure développée de la Rhodamine-B et son aspect poudre rouge brique.

Les STEP urbaines ne prennent plus en charge le traitement des colorants textiles comme la Rhodamine-B, ce dernier sera stocké dans une décharge spéciale pour une autre utilisation comme sensibilisateur. En effet, au cours de ces dernières années, le colorant Rhodamine-B a été classé à la fois comme polluant et sensibilisant pour le développement des nanomatériaux photo-actifs sous lumière visible. En raison de sa capacité d'absorption du soleil et de sa capacité de transport d'électrons, la Rhodamine-B a été utilisée comme photo-sensibilisant pour activer l'oxyde de titane et a reçu une attention considérable ces dernières années [31-35].

I.4.2.b Propriétés du Bleu de Méthylène :

Le bleu de méthylène, noté BM par convention, est un colorant organique considéré comme un POP, c'est un polluant persistant et difficilement biodégradable selon les données de la littérature [36,37], en raison de sa complexité de sa structure chimique [38]. Il fut synthétisé la première fois par le scientifique Heinrich Caro (en 1876). Il porte le nom chimique de « chlorure de methylthionium » avec la nomenclature systématique de 3, 7-bis-(diméthylamino) phénazathionium et une formule générale de C₁₆H₁₈ClN₃S. Ce composé

organique se présente sous forme de cristaux de couleur bleu foncée (*Figure I-6*), il présente un caractère basique et a une solubilité dans l'eau de 50 g.l⁻¹ (à 20°C), en effet, le BM est soluble dans l'eau mais plus légèrement dans les alcools. La *Figure I-6* illustre la structure développée du MB, il est constitué d'un assemblage de groupes auxochrome (-NH₂, -NHCH₃, -N(CH₃)₂, -HO, -OR, et groupe donneurs d'électrons) et de structures aromatiques conjuguées (cycle benzéniques). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison augmente proportionnellement. L'énergie des liaisons « π » diminue tandis que l'activité des électrons « π » ou « n » augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino) est placé sur un système aromatique conjugué, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [39]. Le spectre d'absorbance du BM balayé entre 200 et 700 nm montre que notre colorant présente deux maximums λ_{\max} (nm) à 665 nm et à 291 nm.

Le bleu de méthylène rentre dans la composition de produits pharmaceutiques antiseptiques dits produits de soins personnels (PPSPs) comme déjà mentionné précédemment [40]. Les produits pharmaceutiques PPSPs sont couramment employés de nos jours, ils représentent plusieurs milliers de substances chimiques qui sont consommées par des personnes (ou animaux) pour des raisons de santé [41, 42]. Le *Tableau I-1* suivant regroupe quelques exemples de médicaments (produits pharmaceutiques), à base du principe actif Bleu de Méthylène, qui sont actuellement relativement commercialisés. Ces médicaments présentent un intérêt du fait de leur prix modéré lié à la simplicité de leur préparation qui est caractérisée par la présence de groupements -N(CH₃)₂ électrodonneur du Bleu de Méthylène.

Les STEP urbaines ne sont pas aptes à traiter correctement les médicaments contenant les colorants comme le BM pour des raisons de leur grand volume de consommation et de la nature de ce contaminant émergent et de non-biodégradabilité (à concentrations élevées) et aux possibles effets toxiques qu'ils peuvent générer sur les bactéries introduites dans les STEP lors du traitement classique. C'est pourquoi, d'autres procédés de traitement des colorants issus de déchets pharmaceutiques sont plus adaptés à cette problématique. Certains auteurs font état de bons résultats encourageants obtenus sur la dégradation du Bleu de Méthylène par diverses méthodes : (1) Ozonation, (2) UV/H₂O₂ (3) O₃/H₂O₂. Les techniques d'oxydation avancée et particulièrement la photocatalyse, semblent être une voie prometteuse de traitement [21].

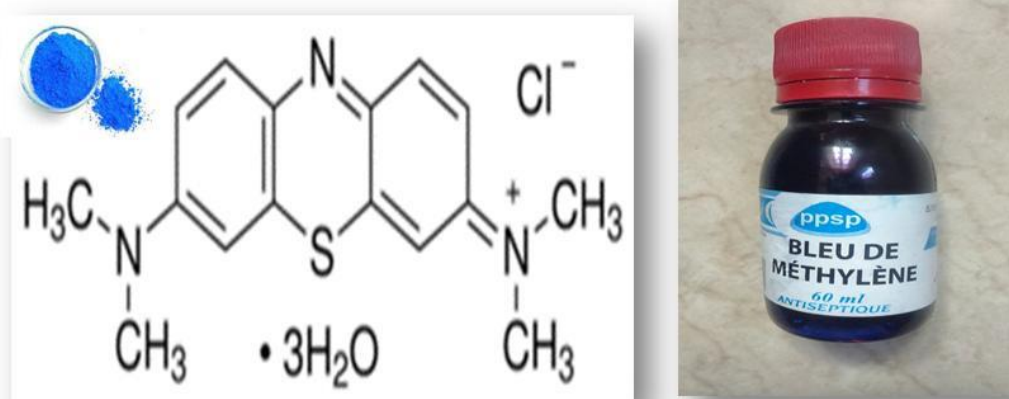


Figure I-6 : (Droite) Structure chimique développée d'une molécule Bleu de Méthylène
(Gauche) photographie du flacon de notre antiseptique-pharmaceutique «PPSP» périmé
(Algérie) contenant 10 ppm de BM.

Tableau I-1: Certaines exemples de produits pharmaceutiques à usage externe avec le colorant BM [23].

Nom du produit pharmaceutique commercialisé	Principe actif du médicament
ANTISEPTIQUE-CALMANTE (POMMADE ophtalmique)	Bleu de méthylène
COLLUBLEU (Collutoire)	Bleu de méthylène
COLLUBLEU (Collyre)	Bleu de méthylène
SULFA BLEU (Collyre)	Bleu de méthylène
DESINFECTANT Bleu de Méthylène (Antiseptique, PPS : made in Alegria)	Bleu de méthylène

I.5. Nanoparticules et semi-conducteur destinés pour le traitement des eaux par photocatalyse.

I.5.1. Les nanoparticules :

Les nanoparticules représentées sur la *Figure I-7*, sont par définition des matériaux se trouvant à l'échelle nanométrique (de l'ordre de 100 nm) qui possèdent des caractéristiques très différentes de celles des atomes ou autres matériaux. Les principales caractéristiques des nanoparticules sont :

- **La Taille** : grâce à leur petite taille nanométrique, ils ont la particularité d'avoir deux types de dispersion : **(1)** mono-dispersion (une seule et même taille) ou **(2)** poly-dispersion (une gamme de plusieurs tailles plus ou moins importantes).
- **La forme** : ils sont caractérisés par leurs diverses formes (sphériques, tubes, plaques...), tellement nombreuses qu'il est difficile de toutes les classer.
- **L'agrégation et l'agglomération** : grâce à leur surface particulière et selon le milieu dans lequel elles se trouvent, les nanoparticules peuvent se présenter sous forme de nanoparticules primaires, agglomérats (avec liaisons très faibles de Van Der Waals), agrégats (liaisons chimiques très fortes de covalence).
- **La surface spécifique** : c'est la surface réelle totale d'une particule par unité de masse de produit par rapport à sa taille apparente. La particularité de la surface d'une nanoparticule réside dans le fait que la plupart de ces atomes se trouvent sur la surface ce qui va conférer sa propriété de réactivité avec le milieu où elle se présente.

Les propriétés des nanoparticules ont révolutionné le monde technologique dans plusieurs domaines d'activité [43], les domaines d'application sont illustrés dans la *Figure I-8*.

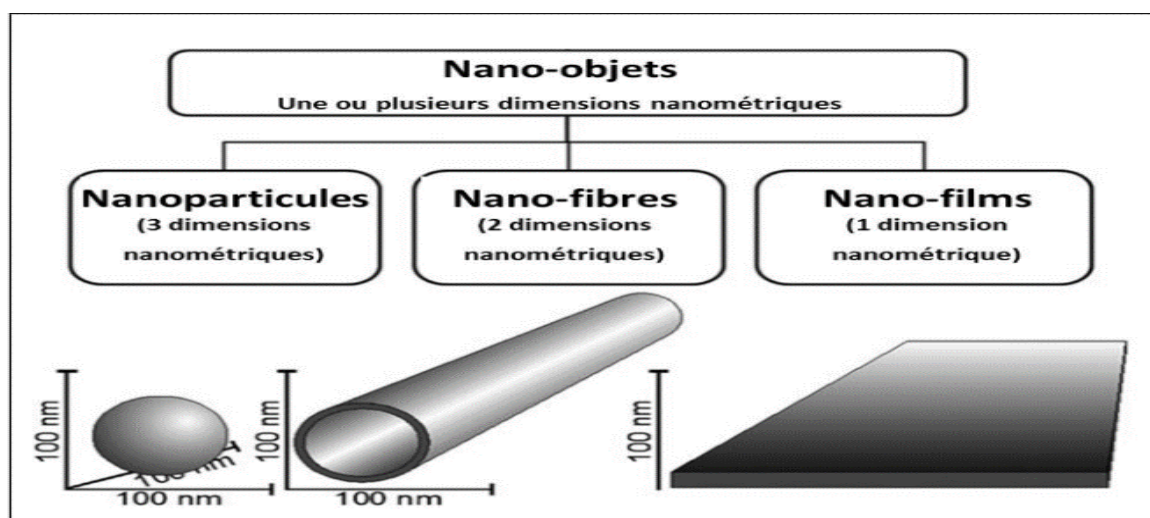


Figure I-7 : Schéma illustrant tous les nano-objets (en trois dimensions) comportant la dimension des nanoparticules (100nm) [44].

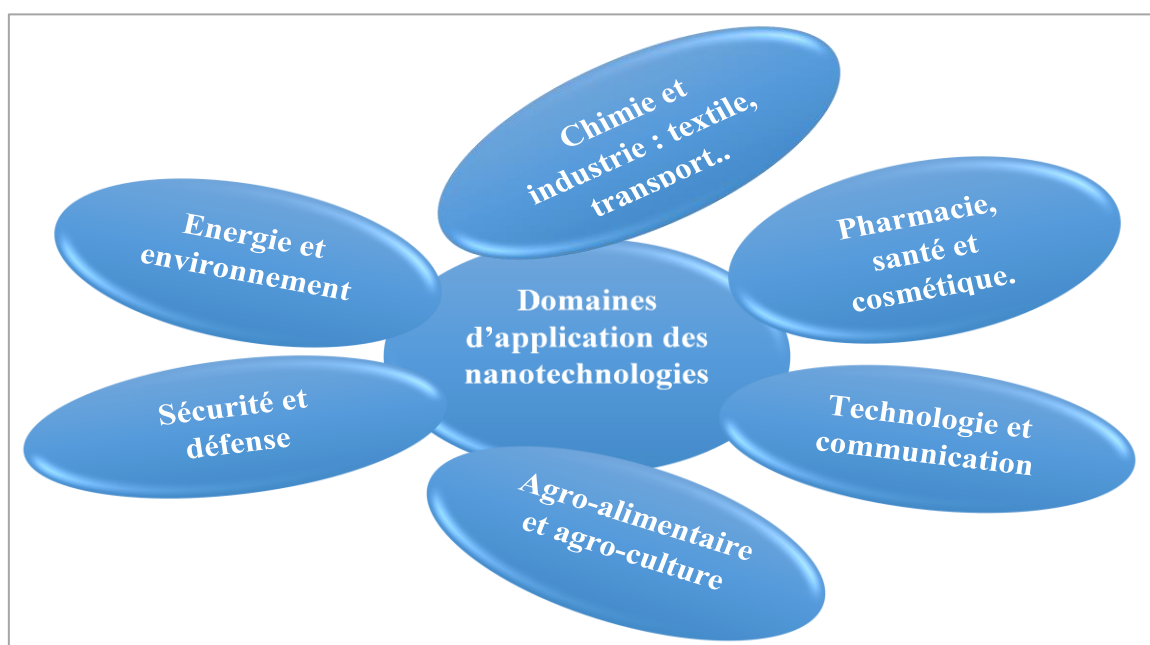


Figure I-8 : Différents domaines d'application des nanomatériaux et principales caractéristiques du dioxyde de titane.

Les nanoparticules sont peu coûteuses et formées à partir de métaux de transition (Ni, Co, Cu, Zn...etc). Ils se sont révélés être des co-catalyseurs efficaces pour les réactions de réduction et d'oxydation photocatalytique dans l'eau. En photocatalyse, lorsque les nanoparticules sont dispersées sur un semi-conducteur sous excitation lumineuse, les trous

photo-générés h^+ sont attirés par les nanoparticules dans les réactions d'oxydation photocatalytique. Pour extraire ces trous h^+ , leurs niveaux de bande doivent être supérieurs à ceux du semi-conducteur récupérateur de lumière. Dans la littérature [45], les nanoparticules comme les oxydes métalliques MnO_2 , Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO , ZnO , RuO_2 et IrO_2 ont été sélectionnées pour être les co-catalyseurs à un support semi-conducteur pour l'oxydation photocatalytique dans le but d'une décomposition d'un polluant dans l'eau sous lumière solaire.

Dans ce présent travail, les nanoparticules de Cu et Zn, sous les formes d'oxydes de cuivre et zinc (CuO et ZnO) ou hydroxydes de Cu et Zn, ont été choisies pour étude, nous détaillons comme suit :

I.5.1.a. Nanoparticules d'oxyde de cuivre (CuO) :

Parmi les métaux de transition connus, le cuivre étant un bon candidat à la dispersion sur l'oxyde de titane TiO_2 qui est un matériau semi-conducteur [39, 46]. En comparaison avec d'autres oxydes de métaux de transition, l'oxyde CuO est un matériau possède des propriétés similaires à l'oxyde d'or (Au_2O_3) et l'oxyde d'argent en raison de sa configuration et la structure cubique à faces centrées (FCC) de l'emplacement de l'atome Cu dans le réseau cristallin de CuO . Par conséquent, on peut s'attendre à un potentiel comparable en activité photocatalytique. Le cuivre peut exister dans une vaste gamme d'oxydations sous l'état, Cu^0 , Cu^{+I} et Cu^{+II} . La littérature [39] a présenté à cet égard, les espèces d'oxydes de cuivre (Cu_2O , CuO) supportés sur au TiO_2 et actives dans plusieurs réactions photocatalytiques. La **Figure I-9** montre la structure cristallographique du l'oxyde CuO [47] dans sa configuration cubique à faces centrées (FCC) et l'emplacement de l'atome Cu (en rouge) dans le réseau cristallin.

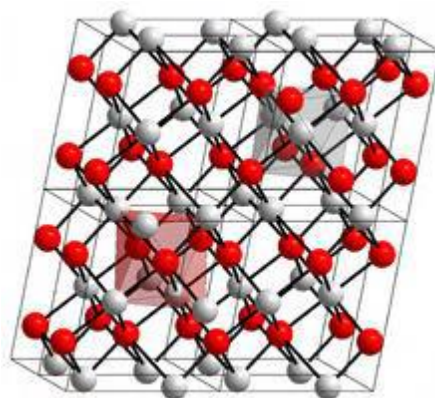


Figure I-9 : Structure cristallographique du CuO [47].

I.5.1.b. Nanoparticules d'oxyde de Zinc (ZnO) :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite de 3,37 eV et avec une grande énergie de liaison excitante de 60 meV. Ces deux propriétés le rendent approprié pour une variété d'applications environnementales, optiques et électroniques. Les nanoparticules semi-conductrices de ZnO affichent une excellente efficacité photocatalytique contre plusieurs contaminants organiques selon la littérature [48], et c'est dû à leur nature non toxique, large bande interdite et bonne efficacité. De plus, au cours de cette dernière décennie, un intérêt croissant a été marqué par des applications photocatalytiques avec cet oxyde en raison du fait que les chercheurs ont rapporté que ZnO supporté sur l'oxyde TiO₂ pourrait montrer de meilleures propriétés photocatalytiques impressionnantes par rapport à l'oxyde TiO₂ seul [48]. La **Figure I-10** montre la structure cristallographique du l'oxyde ZnO de type wurtzite selon [49] et l'emplacement de l'atome Zn (en jaune) dans le réseau cristallin.

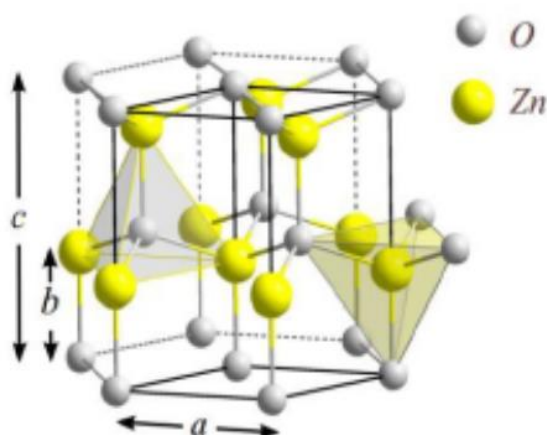


Figure I-10 : Structure cristallographique du ZnO (wurtzite) [49].

I.5.2. Le semi-conducteur TiO_2 :

Dans ce présent travail, le TiO_2 de forme allotropique « anatase » a été choisi comme le semi-conducteur pour notre étude. A l'échelle du nanomètre, le TiO_2 peut se présenter sous une grande variété de formes, qui varient selon la structure cristalline, la taille et la morphologie. A l'état naturel ou artificiel, comme représenté sur la **Figure I-11**, le TiO_2 présente de nombreuses formes allotropiques, il est dit « polymorphe ». Les principales formes ou phases cristallographiques, selon la **Figure I-11**, sont dans l'ordre de leur année de découverte : l'Anatase (en 1801), le Rutile (en 1803) et la Brookite (en 1825). Les différentes structures cristallographiques des trois phases cristallines du dioxyde de titane sont présentées dans le **Figure I-12**.



Figure I-11 : Trois formes allotropiques de TiO_2 : Rutile (A) ; Anatase (B) et Brookite (C) [44].

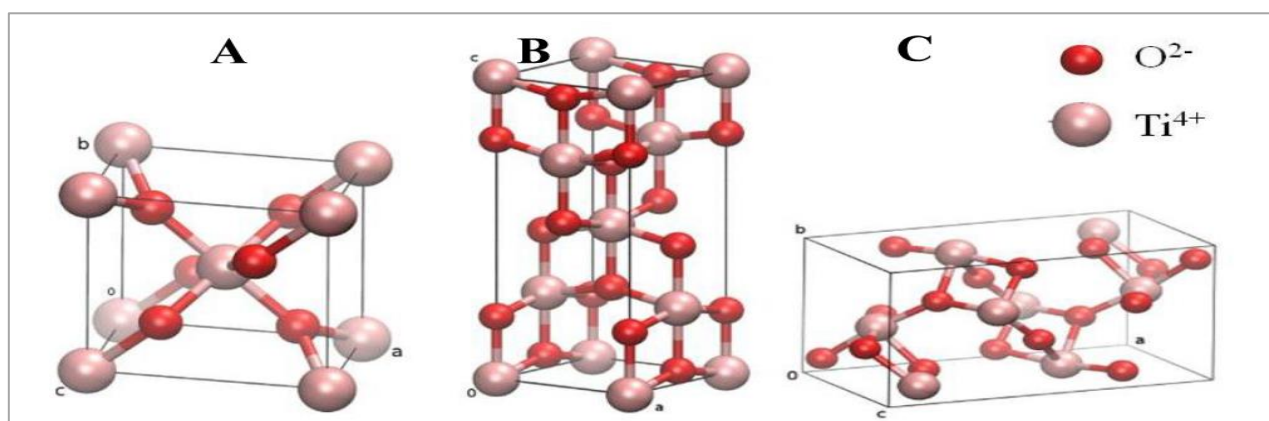


Figure I-12 : Structure cristallographique des formes allotropiques de TiO_2 : Rutile (A) ; Anatase (B) et Brookite (C) [50].

Les différentes propriétés des phases cristallines du dioxyde de titane sont présentées dans le **Tableau I-2**. Les propriétés du dioxyde de titane, en tant que photo-catalyseur, sont liées à son caractère semi-conducteur. Dans notre travail, avant d'étudier le fonctionnement du semi-conducteur photo-activé TiO₂ de forme anatase, il faut savoir que l'énergie de la bande interdite est de 3,2 eV pour l'anatase. En effet, la qualification de TiO₂ anatase repose sur une étude approfondie de ses propriétés électriques, cela sous-entend, le comportement de TiO₂ anatase à l'application d'un champ électrique extérieur. La bande interdite notée E_{BG} (bandgap en anglais) de TiO₂ anatase constitue la séparation entre la bande de valence et la bande de conduction de TiO₂ anatase, pour ce dernier, elle est supérieure à celle de TiO₂ Rutile et Brookite, c'est pourquoi l'anatase est plus intéressant pour une étude. De plus, l'anatase est un matériau qui possède une densité plus faible (3,90 g.cm⁻³) améliorant ainsi le processus de dispersion des nanoparticules métalliques.

La comparaison de l'anatase (E_{BG}=3,2 eV) métastable thermodynamiquement et le rutile (E_{BG}=3,0 eV) stable thermodynamiquement, illustrés tout deux sur les **Figure I-11** et **Figure I-12** précédentes, montre que l'anatase est nano-structuré tandis que le rutile présente des grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase. L'anatase possède une grande vitesse de nucléation alors que le rutile se transforme à T>600°C pour donner de l'anatase nanostructuré. Le rutile présente une énergie de surface de 15% supérieure à celle de l'anatase et il présente une surface spécifique plus faible en comparaison à celle de l'anatase. Par ailleurs, l'anatase est porteur de charges plus mobiles tandis que le rutile a des porteurs de charges moins mobiles (d'avantage de recombinaison). Et enfin, l'anatase a une photoconductivité élevée (donc plus actif en photocatalyse) et le rutile possède une photoconductivité faible (moins actif en photocatalyse). Le taux de la cristallinité joue aussi un rôle dans l'efficacité photocatalytique. En raison de la plus grande activité de l'anatase et de sa pureté hautement cristalline par rapport au rutile, l'amélioration de la cristallinité engendre l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge vers la surface des cristallites [51].

Tableau I-2 : Propriétés des différentes phases du TiO₂ [52]

Paramètre	Rutile	Anatase	Brookite
E _{BG} : Energie de la Bande interdite (eV)	3,0	3,2	1,9
Densité (g/ml)	4,27	3,90	4,08 - 4,2
Indice de réfraction	2,61 - 2,90	2,49 - 2,55	2,58 - 2,70
Température de fusion (°C)	1843	1843	1830-1850

La *Figure I-13* révèle que la structure de l'anatase tétraédrique est allongée, elle se présente avec des octaèdres d'oxygène irrégulier. Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile. En effet, quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane de l'anatase [53]. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase a une bande interdite d'environ 3,2 eV [54]. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore de la brookite. La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée et sa compatibilité avec les azurants optiques. L'anatase est également moins abrasif que le rutile. En fait, cette phase a été peu étudiée en photocatalyse et dans la technologie des cellules solaires [55].

L'anatase est plus efficace en raison de la mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO₂ sous l'impact des photons, la taille des grains (<50 nm), la surface spécifique, le teneur en OH• de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV. De plus l'affinité d'adsorption de l'anatase pour les composés organiques est plus la plus élevée aussi l'anatase présente des taux de recombinaison inférieurs à ceux du rutile en raison de ses taux plus élevés de piégeage de trous. Ces caractéristiques rendant l'anatase la phase la plus photo-chimiquement active du TiO₂ [53].

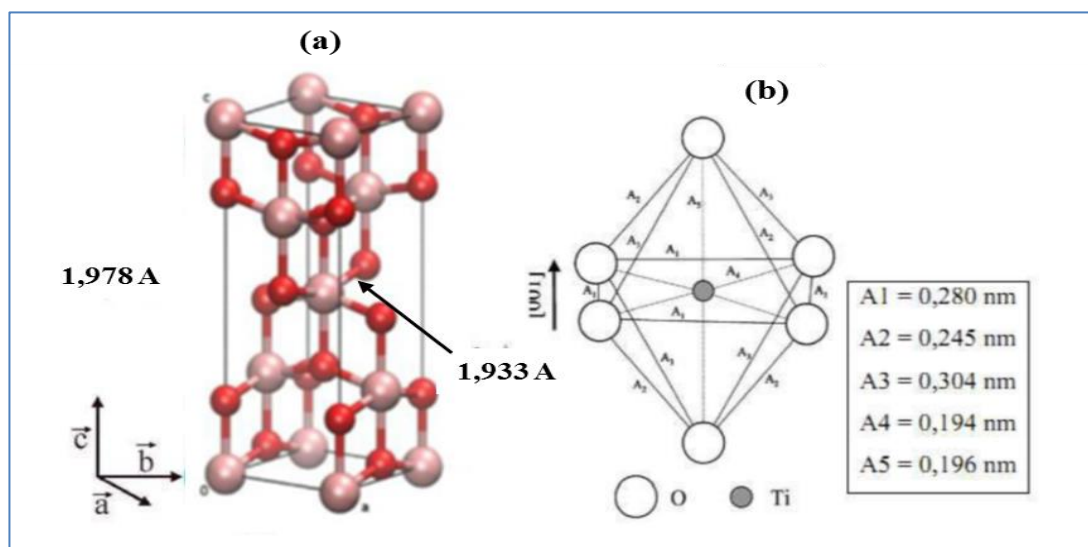


Figure I-13 : (a) Structure de la phase anatase de TiO_2 (Ti en rose, O en rouge) et (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [55].

I.6. Photo-excitation dans la lumière visible et solaire de TiO_2 anatase avec et sans présence de nanoparticules métalliques.

L'objectif principal des modifications du TiO_2 anatase est de réduire sa bande interdite, modifiant ainsi son réponse optique à la région de la lumière visible. Cette réduction engendre à son tour une réduction du taux de recombinaison paire-électron/trou pour augmenter sa photo-réactivité.

Dans le cadre de notre travail, la réaction de photo-excitation sous lumière visible consiste à irradier naturellement (par le soleil) ou artificiellement (par une lampe visible) le matériau semi-conducteur TiO_2 anatase portant sur sa surface des nanoparticules de ZnO ou CuO, l'ensemble est appelé photocatalyseur. Si le matériau TiO_2 anatase est seul, il sera photo-excité par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique). Un électron est alors photo-libéré dans le semi-conducteur et effectue une transition énergétique de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du semi-conducteur. Lors de cette transition, des lacunes électroniques h^+ sont créées et une surcharge d'électron e^- est créée dans TiO_2 anatase. Les modifications du matériau TiO_2 anatase entraînent

la diminution de la bande interdite (comme illustré sur *Figure I-14*) par l'introduction d'un niveau de donneur sur la bande de valence [27].

L'incorporation des nanoparticules ZnO ou CuO ou la forme hydroxydes sur la surface de TiO₂ est capable de favoriser la séparation des charges et l'absorption lumineuse de TiO₂ dans la région visible (*Figure I-14*). Cela pourrait entraîner ainsi l'amélioration de l'efficacité quantique globale du système photocatalytique.

Le dépôt d'ions de métaux de transitions sur la surface de TiO₂ contribuera comme un récolteur de lumière qui participera à améliorer l'absorption de la lumière dans la région visible. Selon la littérature [56], les nanoparticules (NPs) de Cu dispersés en de TiO₂ peuvent inhiber la recombinaison électron-trou sous irradiation visible ou solaire en agissant comme puits d'électrons car le niveau d'énergie de Fermi du cuivre métallique se situe en dessous de la bande de conduction de TiO₂, et donc les électrons photo-générés dans le TiO₂ peuvent être facilement transférés vers les NPs du cuivre [56]. Autre avantage, les NPs de Cu peuvent activer le TiO₂ vers la lumière visible en raison de la résonance plasmonique de surface (LSPR) de Cu, appelée ainsi «photocatalyseur-plasmonique» [56-59]. Lorsque des nanoparticules métalliques de cuivre sont chargées sur la surface conductrice du TiO₂ comme le montre la *Figure I-15*, deux phénomènes possibles peuvent se produire à l'interface : la barrière Schottky et l'effet de résonance plasmonique de surface localisée (LSPR) [60]. La barrière de Schottky conduit aux électrons photo-générés dans le semi-conducteur s'écoulant dans les NPs métalliques chargées et contribue donc à une séparation efficace électrons/trous. L'effet LSPR, en revanche, facilite l'absorption de la lumière et donc génération d'espèces réactives de trois façons : diffusion de photons, sensibilisation LSPR et amélioration électromagnétique en champ proche [61]. Ces deux phénomènes peuvent se produire séparément ou fonctionner en synergie en fonction des conditions d'excitation. Les Nps métalliques dispersées à la surface de TiO₂ servent à augmenter l'absorption de la lumière visible ou solaire et également à améliorer la stabilité à haute température de phase TiO₂ anatase.

Les phases par exemple Cu₂O et CuO, utilisées seules en photocatalyse (sans support), sont des semi-conducteurs de type « p » avec des énergies de bande interdite de respectivement 2,1 eV et 1,7 eV et donc peu conductrices, c'est pourquoi un support semi-conducteur de type « n » (tel TiO₂) est nécessaire à la dispersions de Cu₂O et CuO en surface.

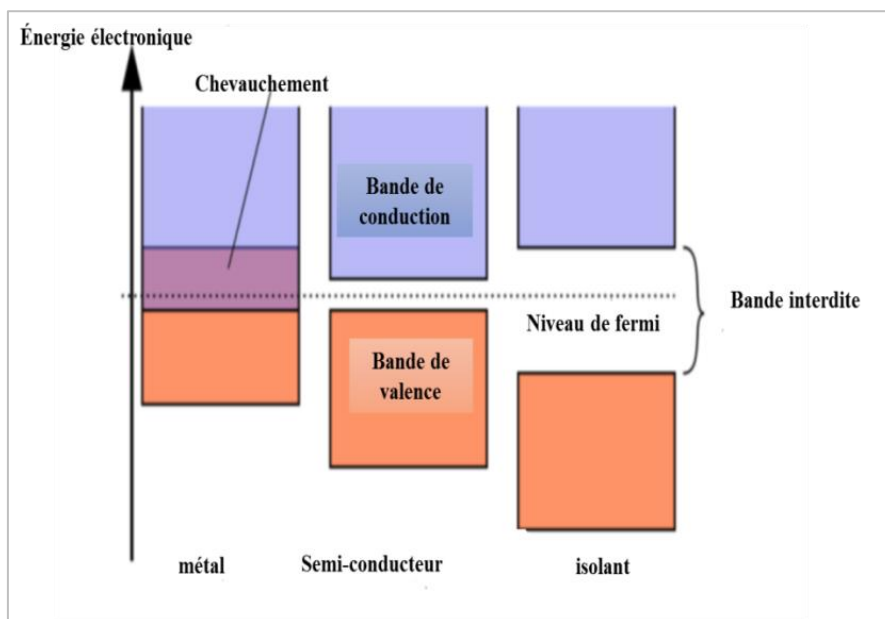


Figure I-14 : Couches électrons dans un semi-conducteur [62].

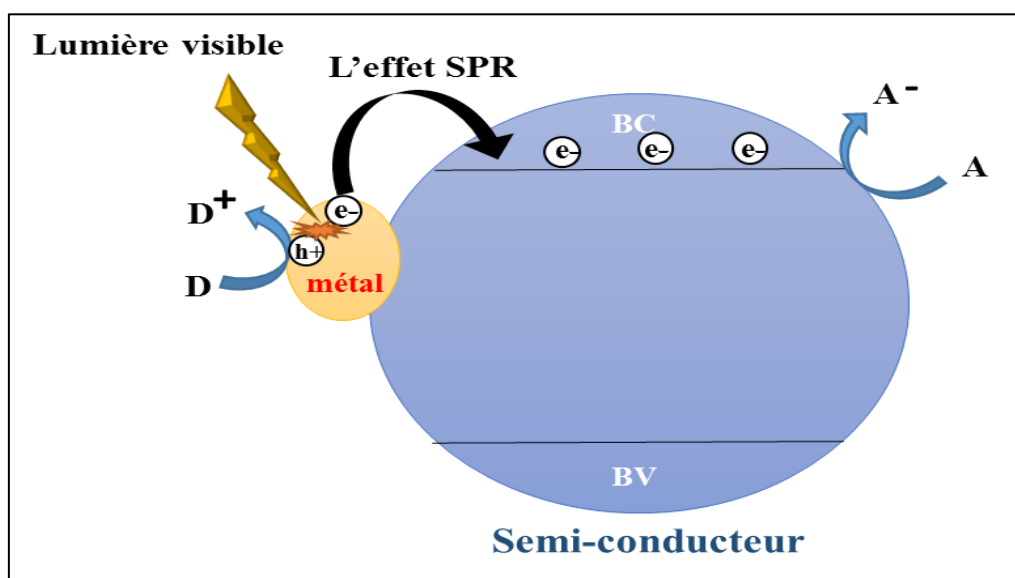


Figure I-15 : Schéma montrant le développement des matériaux photocatalyseurs plasmoniques [45].

Selon Diagramme E(Energie)-k (Vecteur d'onde) de la **Figure I-16**, la structure électronique de bandes diffère d'une phase à une autre pour TiO₂ anatase. En effet, la bande interdite (band gap) peut être « indirect » c'est-à-dire que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur k (**Figure**

I-16) ou « direct » lorsque les deux valeurs sont voisines du vecteur d'onde k sur le diagramme $E(k)$. La bande de valence est constituée des états « p » de l'oxygène, et la bande de conduction des états « d » du titane. Ainsi, le TiO_2 sous sa forme anatase a une bande interdite de 3,26 eV (détectable à 380 nm), sous sa forme rutile la bande interdite est de 3,05 eV (détectable à 407 nm) et enfin une bande interdite de 3,14 eV (détectable à 395 nm) pour le brookite.

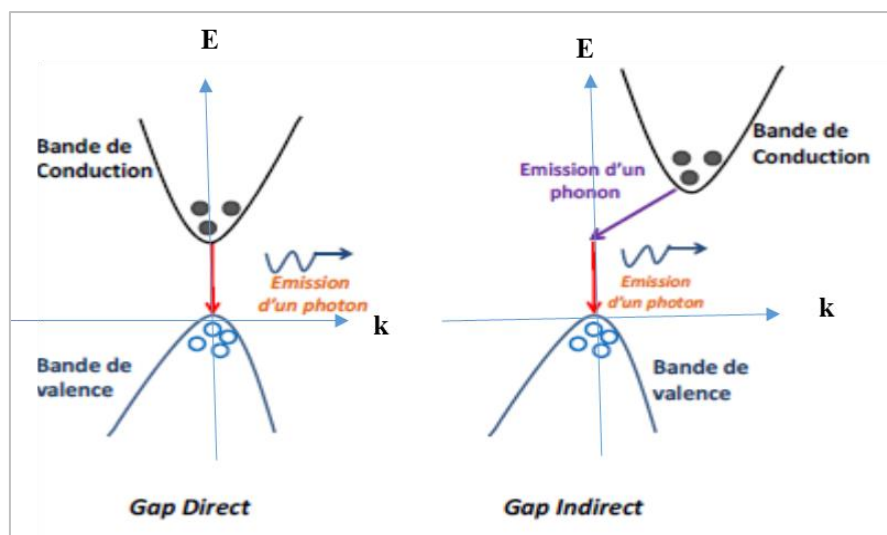


Figure I-16 : Illustration des différents types de transitions dans TiO_2 anatase [63].

I.7. Quelques applications photocatalytiques avec utilisation de TiO_2 et de nanoparticules de Zn et Cu sous lumière visible.

Certains auteurs comme Fujishima et Honda [64] ont mis en évidence dans leurs travaux, le potentiel du dioxyde de titane TiO_2 anatase dans la réaction photocatalytique de décomposition de l'eau pour former de l'oxygène et de l'hydrogène sous irradiation UV [64]. Dès lors, les publications dans cette discipline ne cessent de se multiplier et d'augmenter chaque année.

Parmi les ressources énergétiques renouvelables, l'énergie solaire est la plus propre, la plus abondante et disponible. De plus, la lumière solaire (gratuite et verte) est une source d'énergie idéale pour surmonter les défis environnementaux actuels. La récolte de la lumière solaire par des photocatalyseurs artificiels et sa conversion en combustibles solaires, est à la fois viable un processus moderne et très attractive de nos jours. Dans la répartition énergétique

du spectre solaire, environ 54,3%, 38,9% et 6,8% de la lumière solaire terrestre était située respectivement dans le proche infrarouge (760-3000 nm), le visible (400-760 nm) et les UV (inférieur à 400 nm) [65]. Par photocatalyse, le soleil est capable d'activer, en présence d'un photocatalyseur adéquat, les réactions chimiques via oxydation et réduction en particulier de colorants résiduels polluants provenant des eaux usées [66]. L'utilisation du rayonnement solaire fait partie de nombreuses applications et de grands axes de recherche dans différents domaines pour traiter les eaux usées par photocatalyse [67-69].

Plusieurs travaux sur le développement de photocatalyseurs à base de TiO_2 dopés aux métaux de transitions ont été développés [70], le dopage consiste en des oxydes de métaux de transition tels que Ni, Fe, Zn, Ag, Au, Mn, Co, Cu et Pd [71, 72]. Les nanoparticules de Cu, Ag et Au révèlent généralement selon les travaux de la littérature [71, 72], une forte photo-absorption de la lumière visible car leur plasmon de surface présente l'absorbance à environ 580, 400 et 530 nm, respectivement. En effet, le cuivre et l'argent nanostructure s'oxydent facilement, tandis que les nanoparticules de Au présentent une stabilité chimique plus importante [71,72]. En outre, il est à noter que la performance photocatalytique des photocatalyseurs plasmoniques est influencée par de nombreux facteurs tels que la taille des nanoparticules, la forme et l'environnement [73,74].

De nombreuses études expérimentales ont été menées pour étudier la photochimie catalytique du méthanol en présence de photocatalyseur à base de TiO_2 [75-77], par exemple, le TiO_2 (anatase ou rutile) et TiO_2 de type Degussa P25 [78-80]. Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus couramment utilisé pour les applications photocatalytiques comme pour la dépollution de l'eau par les oxydants (H_2O_2 , O_3 , O_2) [81-85]. L'anatase TiO_2 (avec une bande interdite indirecte égale à 3,1-3,3 eV et une bande interdite directe de 1,7 eV) est active avec la lumière UV mais plutôt peu active avec la lumière visible, mais il est possible d'améliorer ses propriétés d'absorption optique dans la lumière visible région [86, 87].

Plusieurs méthodes [88-90] ont été testées pour la modification du dioxyde de titane pour changer ses propriétés de transfert de charge ainsi que des modifications de masse par dopage cationique et anionique [91,92], cependant, la plupart des techniques inorganiques utilisées présentent plusieurs inconvénients, tels que le coût et encore une faible absorption de la lumière visible [93]. Pour sa caractéristique connue [94], l'utilisation de nanoparticules de cuivre a été considérée comme une option prometteuse car il s'est avéré être un co-catalyseur efficace du TiO_2 dans de nombreuses réactions photocatalytiques comme le cas avec les métaux

nobles [95, 96-100]. Alors qu'en termes d'imprégnation ou de dispersion sur oxyde de titane, l'élément zinc a été très peu étudié dans les réactions catalytiques photo-oxydantes sous lumière visible [101].

Par ailleurs, plusieurs études portaient sur système photocatalytique à base de cuivre dispersé sur TiO_2 et ont indiqué l'influence de la présence d'ions de cuivre sur l'efficacité d'oxydation photocatalytique de composés organiques. Il a été constaté que l'addition des ions de cuivre dissous dans la matrice de TiO_2 anatase pourrait améliorer de manière significative le taux d'oxydation photocatalytique [4]. En effet, les auteurs M. Khairy et al. [101], ont préparées des nanoparticules de TiO_2 dopées du cuivre (Cu) et Zinc (Zn) par la méthode sol-gel. Les résultats spectroscopiques optiques ont montré que les ions dopants entraîneraient une augmentation de la longueur d'onde d'absorption et une diminution de l'énergie de la bande interdite des nanoparticules de TiO_2 . Aussi, selon les auteurs Janczarek et al. [98], leurs travaux sur des nanoparticules de TiO_2 dopées par des nanoparticules de cuivre ont montré une meilleure activité photocatalytique due à la présence des nanoparticules de cuivre, les résultats ont été confortés par les valeurs mesurées de DCO pour une activation photocatalytique du Méthyl Orange (MO).

L'étude [98] s'est basée sur la préparation du composites d'oxyde de Cu (I) supporté sur du dioxyde de titane avec des pourcentages massiques de 1, 5, 10 et 50% en cuivre. Les résultats de ces travaux visent à étudier l'efficacité photocatalytique à double hétérojonction, dans trois réactions : (1) déshydrogénation au méthanol induite par ultraviolets (UV-Vis), (2) oxydation de l'acide acétique et (3) l'oxydation du propanol-2 sous irradiation par la lumière visible. Dans tous les systèmes de réaction considérés, l'amélioration cruciale de l'activité photocatalytique par rapport au titane seul (support) a été observée en présence du cuivre à fort pourcentage massique (5 et 10%).

D'autre part, J. Simamora et al. [102], ont développé la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dilué dans de l'eau de mer (solution saline) en présence de nanoparticules de CuO dispersées sur support TiO_2 (catalyseur préparé par méthode d'imprégnation) afin de mettre en évidence la pollution des mers et océans. Ils ont étudié cette réaction très particulière dans une cellule à réflexion sous lumière UV-Vis et le photocatalyseur utilisé comporte 2,5% CuO (pourcentage massiques) dispersés sur une nano-poudre de TiO_2 , ce catalyseur s'est montré très actif avec 86% de photo-dégradation du bleu de méthylène durant 5 heures de réaction.

Sur le choix du support TiO_2 , des études ont été rapportées par Lei et al. [99], pour la synthèse de photocatalyseurs hautement actifs à base de TiO_2 (de type Degussa P25) modifié par l'oxyde CuO . Les résultats montrent une dégradation efficace et rapide des éthers diphényles-polybromés en présence de l'oxyde de cuivre en comparaison au support seul.

Des études parallèles réalisées par Luna et al. [100] porté sur une dispersion de particules de l'acétate de cuivre sur une nano-poudre TiO_2 (de type Evonik, P25), cette préparation par imprégnation a été testée dans la dégradation photocatalytique de l'acide gallique sous lumière visible et a montré une réduction significative de la bande interdite sous lumière visible en présence du cuivre.

L'utilisation de colorants-sensibilisateurs organiques est l'un des plus appropriés et voie pratique pour étendre la photo-réponse du TiO_2 dans la région visible de la lumière du soleil selon de nombreux études bibliographiques [95, 103-105], en raison de la capacité élevée d'absorption de la lumière du soleil et la capacité de transport des électrons de ces sensibilisants [106]. Plusieurs travaux aient mentionné que le colorant Rhodamine-B peut être utilisé comme meilleur photo-sensibilisant dans lumière visible pour activer l'oxyde de titane et il a reçu une attention particulière lors de ces dernières années [31,33-35, 107].

I.8. Conclusion

Dans ce chapitre, la première partie a été consacrée à une étude bibliographique sur les effluents des eaux usées issues d'une pollution chimique de la ressource en eau naturelle engendrée par les polluants organiques persistants. Ces polluants organiques persistants qui nous intéressent sont les colorants comme la Rhodamine-B et le Bleu de Méthylène. Par ailleurs, le Bleu de Méthylène est un produit pharmaceutique de soins personnels (PPSP) et à la fois un colorant synthétique qui a un lourd impact néfaste sur l'environnement et la santé humaine.

En première étape, nous avons procédé dans ce chapitre à une synthèse complète des connaissances actuelles sur la pollution des eaux et au contexte environnemental. Nous avons détaillé particulièrement la partie relative aux Bleu de Méthylène comme déchet de produits pharmaceutique pour le raison de l'impact environnemental de la genèse de ces substances potentiellement polluantes. Concernant le colorant synthétique Rhodamine-B, il répondra aux mêmes problématiques que le Bleu de Méthylène, à savoir, la détérioration de la qualité de des

eaux environnementales. En deuxième lieu, nous avons essayé de nous intéresser au procédé d'oxydation avancée dont fait partie la photocatalyse hétérogène solaire comme solution prometteuse et durable qui sera utilisée pour l'élimination effective des polluants organiques persistants dans les eaux usées.

Enfin, ce chapitre s'intéresse aux différentes modifications portées sur un conducteur tel le dioxyde de titane TiO_2 , que nous avons choisi pour notre étude, ces modifications physiques et chimiques ont pour but d'obtenir de nouveaux nanomatériaux qui seront utilisés pour la dégradation de polluants organiques sous lumière solaire.

Références bibliographiques :

- [1] S.S. Lee, H. Bai, Z. Liu, D.D.Sun, "Green approach for photocatalytic Cu (II) - EDTA degradation over TiO_2 ", *J. Environ. Sci. Technol*, 49 (4) (2015), 2541-2548.
- [2] X.Wu, J. L. Conkle, F. Ernst, J.Gan, "Treated wastewater irrigation: uptake of pharmaceutical and personal care products by common vegetables under field conditions", *J. Environ. Sci. Technol*, 48 (19) (2014), 11286-11293.
- [3] S. Siebert, J. Burke, J.M. Faures, K. Frenken, J. Hoogeveen, P. Döll et F.T Portmann, "Groundwater use for irrigation. A global inventory", *J. Hydrol. Earth Syst. Sci*, 14 (2010), 1863–1880.
- [4] M. Nasr, C. Eid, R. Habchi, P.Miele, M.Bechelany, "Recent progress on titanium dioxide nanomaterials for photocatalytic applications", *J. Chem. Sus. Chem*, 11 (18) (2018), 3023-3047.
- [5] F. Achouri, "Détoxification des eaux usées urbaines par photocatalyse solaire", Thèse de doctorat, Génie des procédés, Université de Lorraine, (2016).
- [6] A. Benaissa, "Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif", Thèse de Doctorat en Sciences En Génie des procédés, Université Mentouri Constantine, (2011).
- [7] H. Aziza Ibn Hadj, "Evaluation de l'activité oestrogénique de contaminants et développement d'un bio-récepteur d'affinité pour la détection d'une xéno-hormone", Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2014).
- [8] H. Bouras, "l'impact des rejets des eaux usées urbaines industrielles sur l'irrigation" cas de la région de FISDIS –BATNA.

- [9] E.J. Anaissie, S.R. Penzak, M.C. Dignani, “The hospital water supply as source of nosocomial infections: a plea for action”, *J. Arch. Intern. Med.* 162 (2002), 1483–1492.
- [10] A.E. Ghaly, R. Ananthashankar, M. Alhattab, V.V. Ramakrishnan, “Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review”, *J. Chem Eng.Process. Technol*, 5 (1) (2013), 1-19.
- [11] S. Hammami, “Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels”, Thèse doctorat en Géo matériaux, Université Paris-Est et Tunis El Manar, Tunis, (2008).
- [12] M. Hadi, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L.Chekir-gherdira, R. Mosrati, “Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. (T. e.-E. Université du Québec - INRS-Eau, Éd.) ”, *J. Water Sci. Rev.* 24 (3) (2011), 209-238.
- [13] D.S. Blanc, S. Petigna, C.B. Janin, J. Bille, P. Francioli, “Frequency and molecular diversity of *Pseudomonas aeruginosa* upon admission and during hospitalization: a prospective epidemiologic study”, *J.Clin. Microbiol. Infect*, 4 (1998), 242–247.
- [14] J. Gasperi, S. Zgheib, M. Cladière, V.Rocher, L.Moilleron et G.Chebbo, “Priority pollutants in urban stormwater: Part 2–Case of combined sewers”, *J. Water Res*, 46 (20) (2012), 6693-6703.
- [15] W.H. Glaze, J.W. Kang , D.H. Chapin, “The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation”, *J. Ozo. Sci. and Eng*, 9 (4) (1987), 335-352.
- [16] M. Yasmina, K. Mourad, S.H.Mohammed, C.Khaoula, “Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by TiO_2 ”, *J. Energ Proc*, 50 (2014), 559-566.
- [17] A. Fujishima, X.T. Zhang, D.A. Tryk, “ TiO_2 Photocatalysis and Related Surface Phenomena”, *J. Surf. Sci. Rep*, 63 (12) (2008), 515-582.
- [18] J. Bussi, M. Ohanian, M. Vazquez and D. A. Dalchiele, “Photocatalytic removal of Hg from solid wastes of chlor-alkali plant”, *J. Environ. Eng*, 128 (8) (2002), 733-739.
- [19] S. J. Doh, C. Kim, S.G. lee, S.J. Lee, H. Kim, “Development of photocatalytic TiO_2 nanofibers by electrospinning and its application to degradation of dye pollutants”, *J. Hazar. Mater*, 154 (1-3) (2008), 118-127.
- [20] P. Du, L. Song, J. Xiong, H. Cao, “Photocatalytic degradation of Rhodamine B using electro spun TiO_2 and ZnO nanofibers: a comparative study”, *J. Mater. Sci.* 48 (24) (2013), 8386-8392.

- [21] H. Raphaël, “Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports medias application à la conception d'un photoréacteur pilote”, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon 1, (2006).
- [22] G. Pouchet et D. Anne-Gabriel, “Précis de pharmacologie et de matière médicale”, Chapitre III p 879 Édition : Paris (1907).
- [23] B. Bonnemain, “Les colorants injectables ou plus de 70 ans d'usage thérapeutique parentéral des colorants, Revue d'histoire de la pharmacie”, 93 (347) (2005), 371-384.
- [24] S. Bouafia, “Degradation of textile dyes by advanced oxidation processus based on fenton reaction, application to the depollution of industrial effluents”, Thèse de doctorat, Université de Paris-Est (France) et de l'Université Saâd Dahlab (Algérie), (2010).
- [25] P. Yang, W. Shi, H. Wang, and H. Liu, “Screening of freshwater fungi for decolorizing multiple synthetic dyes, Brazilian”, *J. of Microb.* 47 (4) (2016), 828-834.
- [26] A. Murat, A. Meltem, S. Funda, K. Nadir, A. Ertugrul, and S. Hikmet, “A novel approach to the hydrothermal synthesis of anatase Titania nanoparticles and the photocatalytic degradation of rhodamine B, Turkish”, *J. Chem.* 30 (2006), 333–343.
- [27] M.M. Mahlambi, C.J. Ngila, B.B. Mamba, “Recent developments in environmental photocatalytic degradation of organic pollutants: the case of titanium dioxide nanoparticles: a review”, *J. Nanomater.* 2015 (2015), 5.
- [28] R.A Goyer and M.A Lehmen, “Toxicology of trace elements, Edition John Willey and Sons (1977).
- [29] R. Asahi, T. Morikawa, H. Irie, T. Ohwaki, “Nitrogen-Doped titanium dioxide as visible-light-sensitive Photocatalyst: designs, developments, and prospects”, *J. Chem. Rev.* 114 (2014), 9824–9852.
- [30] A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, M. Iqbal, M.A. Nadeem, I. Hussain, S. Yousuf, G. Mustafa, M.I. Zafar, M.A. Nadeem, “Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂anatase powders”, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2) (2016), 2138-2146.
- [31] X. Zhang, T. Peng, S. Song, “Recent advances in dye-sensitized semiconductor systems for photocatalytic hydrogen production”, *J. Mater. Chem. A.* 4 (7) (2016), 2365–2402.
- [32] E. Yoshioka, S. Kohtani, T. Jichu, T. Fukazawa, T. Nagai, A. Kawashima, Y. Takemoto, H. Miyabe, “Aqueous-Medium Carbon–Carbon Bond-Forming Radical Reactions Catalyzed by Excited Rhodamine B as a Metal-Free Organic Dye under Visible Light Irradiation”, *J. Org. Chem.* 81 (16) (2016), 7217-7229.

- [33] M. Yin, Z. Li, J. Kou, Z. Zou, "Mechanism Investigation of Visible Light-Induced Degradation in a Heterogeneous TiO₂/ Eosin Y/ Rhodamine B System", *J. Environ. Sci. Tec.* 43 (21) (2009), 8361–8366.
- [34] Y. Bu, Z. Chen, "Effect of oxygen-doped C₃N₄ on the separation capability of the photoinduced electron-hole pairs generated by O-C₃N₄@TiO₂ with quasi-shell-core nanostructure", *J. Electrochim. Acta.* 144 (2014), 42–49.
- [35] J. He, J. Wang, Y. Chen, J. Zhang, D. Duan, Y. Wang, Z. Yan, "A dye-sensitized Pt@UiO-66(Zr) metal-organic framework for visible-light photocatalytic hydrogen production", *J. Chem. Commun.* 50 (53) (2014), 7063–7066.
- [36] D. CHEBLI, "Traitement des eaux usées industrielles .Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique", Thèse doctorat en Génie chimique, Université de Farhat Abbas, Sétif. Algérie, (2012).
- [37] J. Baliti, A. Asnaoui et S. Abouarnadasse, "L'élimination du bleu de méthylène une argile naturelle de Taza en milieu aqueux, Inter ", *J. Innov. Res. Adv. Eng. (IJIRAE)*, 1 (2014), 313-321.
- [38] W. Fresenius, W. Schneider, B. Böhnke, & K. Pöppinghaus, "Technologie des eaux résiduaires : Production, collecte, traitement et analyse des eaux résiduaires ", J. Springer Berlin Heidelberg. (1990).
- [39] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan, "PT dye molecular structure and its chromophoricluminescences mechanism", *J. 15 th World Conference on of Non-Destructive Testing*, (2000), 15-21.
- [40] K. Hassine, et R. Hamza, Les risques liés aux éléments biologiques et minéraux des eaux usées urbaines.
- [41] C. G Daughton, T. A. Ternes, "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change", *J. Environ.Heal.Persp.*, 107 (suppl 6) (1999), 907-938.
- [42] P. A. Segura, M. François, C. Gagnon, S. Sauvé, "Review of the occurrence of anti-infectives in contaminated wastewaters and natural and drinking waters", *J. Environ. Heal.Persp.*, 117 (5) (2009), 675-684.
- [43] M. Rakesh, T. N. Divya, T. Vishal, et al, "Applications of nanotechnology", *J.Nanomed. &Biotherap.Disc*, 5 (1) (2015), 1.
- [44] L .Dargnes, "Les nanoparticules de dioxyde de titane : leur place dans l'industrie cosmétique et ses dangers", Thèse doctorat, Université de bordeaux (2018).

- [45] C.C. Nguyen, “Novel strategies to develop efficient titanium dioxide and graphitic carbon nitride-based photocatalysts”, Thèse de Doctorat en génie chimique, Université Québec, Canada (2018).
- [46] S. Bhanushali, P. Ghosh, A. Ganesh, W.L. Cheng, “1D copper nanostructures: Progress, challenges and opportunities”, *J. Small*, 11 (11) (2015), 1232–1252.
- [47] J. Toupin, “Photoélectrolyse de l’eau : Etude de matériaux semiconducteurs de type p comme photocathode pour la réduction de protons en H₂”, Thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), (2016).
- [48] S.N. Ahmed, W. Haider, “Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review”, *J. Nanotech*, 29 (34) (2018), 342001.
- [49] R. Aurelie, “Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire”, Thèse de doctorat, Université de Perpignan, (2017).
- [50] J. Moellmann, S. Ehrlich, R. Tonner and S. Grimme, “A DFT-D study of structural and energetic properties of TiO₂ modifications”, *J. Phys.: Condens. Matter* 24 (42) (2012), 424206.
- [51] C. Sarantopoulos, “photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux”, Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
- [52] A. Crisbasan, “Etude de croissances de nanostructures de TiO₂ en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques : Valorisation des nanostructures de TiO₂”, Thèse de doctorat en Chimie-Physique, Université de Bourgogne Franche-Comté (2017).
- [53] X. Bokhimi, J. A. Toledo-Antonio, M. L. Guzman-Castillo et F. Hernández-Beltrán, “Relationship between Crystallite Size and Bond Lengths in Boehmite”, *J. Sol. Stat. Chem*, 159, (1) (2001) 32-40.
- [54] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheeel, “Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase”, *J. Am. Chem. Soc*, 118 (28) (1996), 6716–6723.
- [55] A. Mayoufi, “Synthèse et caractérisation des photocatalyseurs à base de dioxyde de titane (TiO₂ et W_xN_yS_zTiO₂) : Amélioration de la photoactivité et application pour la dépollution en phases liquide et gazeuse”, Thèse de doctorat en Chimie, Université de Sfax, (2015).

- [56] M. Koudelka, J. Sanchez, J. Augustynski, "Electrochemical and surface characteristics of the photocatalytic platinum deposits on titania", *J. Phys. Chem.* 86 (1982), 4277–4280.
- [57] K. Ueno, H. Misawa, "Surface plasmon-enhanced photochemical reactions", *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 15 (2013), 31–52.
- [58] S. Zhang, B. Peng, S. Yang, H. Wang, H. Yu, Y. Fang, F. Peng, "Non-noble metal copper nanoparticles-decorated TiO₂ nanotube arrays with plasmon-enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light", *Int. J. Hydr. Ener.* 40 (2015), 303–310.
- [59] P.A. Desario, J.J. Pietron, T.H. Brintlinger, M. McEntee, J.F. Parker, O. Baturina, R.M. Stroud, D.R. Rolison, "Oxidation-stable plasmonic copper nanoparticles in photocatalytic TiO₂ nanoarchitectures", *J. Nanosc.* 9 (2017), 11720–11729.
- [60] A.A.P. Mansur, H.S. Mansur, F.P. Ramanery, L.C. Oliveira, P.P. Souza, "Green" colloidal ZnS quantum dots/chitosan nano-photocatalysts for advanced oxidation processes: Study of the photodegradation of organic dye pollutants", *J. Appl. Catal. B Environ.* 158–159 (2014), 269–279.
- [61] H. Li, R. Liu, Y. Liu, H. Huang, H. Yu, H. Ming, S. Lian, S.-T. Lee, Z. Kang, "Carbon quantum dots/Cu₂O composites with protruding nanostructures and their highly efficient (near) infrared photocatalytic behavior", *J. Mater. Chem.* 22 (2012), 17470.
- [62] L. Nadar, "Surfaces fonctionnalisées à base de nanoparticules métalliques pour l'optique et la photonique", thèse de doctorat, Université Jean Monnet - Saint-Etienne, (2011).
- [63] S. Bouhadoun, "Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse" Thèse de doctorat en Matériaux, Université Paris Saclay, (2015).
- [64] A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *J. nat.* 238 (5358) (1972), 37-38.
- [65] J. Cui, Y. Li, L. Liu, L. Chen, J. Xu, J. Ma, G. Fang, E. Zhu, H. Wu, L. Zhao, L. Wang, Y. Huang, "Near-infrared plasmonic-enhanced solar energy harvest for highly efficient photocatalytic reactions", *J. Nano. Lett.* 15 (2015), 6295-6301.
- [66] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, "Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review", *J. Wat. Res.* 88 (2016), 428-448.

- [67] S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Cáceres, C. Guillard, J.M. Herrmann, A.R. Fernandez-Alba, "Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale", *J. Appl. Catal. B Environ.* 42 (2003), 349–357.
- [68] G. Plantard, V. Goetz, "Experimental and numerical studies of a solar photocatalytic process in a dynamic mode applied to three catalyst media", *J. Chem. Eng. Proc. ProceIntens.* 62 (2012), 129–136.
- [69] T. Janin, V. Goetz, S. Brosillon, G. Plantard, "Solar photocatalytic mineralization of 2, 4-dichlorophenol and mixtures of pesticides: Kinetic model of mineralization", *J. Sol. Ener.* 87 (2013), 127–135.
- [70] Y. Shinde, S. Wadhai, A. Ponkshe, S. Kapoor, P. Thakur, "Decoration of Pt on the metal free RGO-TiO₂ Composite photocatalyst for the enhanced photocatalytic hydrogen evolution and photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutant blocker", *Inter. J. Hyd. Ener.* 43 (8) (2018), 4015–4027.
- [71] S.B. Eadi, S. Kim, S.W. Jeong, H.W. Jeon, "Novel Preparation of Fe Doped TiO₂ Nanoparticles and Their Application for Gas Sensor and Photocatalytic Degradation", *J. Adv. Mater. Sci. Eng.* 2017 (2017).
- [72] S. K. Warkhade, G. S. Gaikwad, S. P. Zodape, U. Pratap, A.V. Maldhure, A.V. Wankhade, "Low temperature synthesis of pure anatase carbon doped titanium dioxide: An efficient visible light active photocatalyst", *J. Mater. Sci. Sem. Proc.* 63 (2017), 18–24.
- [73] S. Bai, J. Jiang, Q. Zhang, Y. Xiong, "Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations", *J. Chem. Soci. Reviews*, 44 (10) (2015), 2893–2939.
- [74] C. Wang, D. Astruc, "Nanogold plasmonic photocatalysis for organic synthesis and clean energy conversion", *J. Chem. Soci. Reviews*, 43 (20) (2014), 7188–7216.
- [75] Z. Li, A. Ivanenko, X. Meng, Z. Zhang, "Photocatalytic oxidation of methanol to formaldehyde on bismuth-based semiconductors", *J. Hazard Mater.* 380 (2019) 120822.
- [76] K. Kočí, I. Troppová, M. Edelmannová, J. Starostka, L. Matějová, J. Lang, M. Reli, H. Drobná, A. Rokicińska, P. Kuśtrowski, L. Capek, "Photocatalytic decomposition of methanol over La/TiO₂ materials", *J. Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018), 34818–34825.
- [77] Q. Shi, G. Ping, X. Wang, H. Xu, J. Li, J. Cui, H. Abroshan, H. Ding, G. Li, "CuO/TiO₂ heterojunction composites: an efficient photocatalyst for selective oxidation of methanol to methyl formate", *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019), 2253–2260.

- [78] S. Goldstein, D. Behar, J. Rabani, “Mechanism of visible light photocatalytic oxidation of methanol in aerated aqueous suspensions of carbon-doped TiO₂”, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), 15134–15139.
- [79] Q. Yuan, Z. Wu, Y. Jin, L. Xu, F. Xiong, Y. Ma, W. Huang, “Photocatalytic cross-coupling of methanol and formaldehyde on a rutile TiO₂ (110) surface”, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013), 5212–5219.
- [80] T.S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, “Enhanced direct sunlight photocatalytic oxidation of methanol using nanocrystalline TiO₂ calcined at different temperature”, *J. Nanopar. Res.* 16 (2014).
- [81] M. Reza, D. Khaki, M. Saleh, A. Aziz, A. Raman, W. Mohd, A. Wan, “Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - a review”, *J. Environ. Manag.* 198 (2017), 78–94.
- [82] X. Sun, H.-J. Li, N. Ou, B. Lyu, B. Gui, S. Tian, D. Qian, X. Wang et J. Yang, “Visible-light driven TiO₂ photocatalyst coated with graphene quantum dots of tunable nitrogen doping”, *J. Molec.* 24 (2019), 344.
- [83] J.L. Shi, H. Hao, X. Lang, “Phenol-TiO₂ complex photocatalysis: visible light-driven selective oxidation of amines into imines in air”, *J. Sustain. Energy Fuels*, 3 (2019), 488–498.
- [84] M. Ai, W. Qin, T. Xia, Y. Ye, X. Chen, P. Zhang, “Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol by TiO₂ intercalated talc nanocomposite”, *Int. J. Photoenergy*, 2019 (2019), 1–11.
- [85] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, “Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems”, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9 (2008) 1–12.
- [86] Q. Xiang, B. Cheng, J. Yu, “Graphene-based photocatalysts for solar-fuel generation”, *J. Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015), 11350–11366.
- [87] G.R. Surikanti, A.K. Bandarapu, M.V. Sunkara, “A facile one pot synthesis of Cu₂O@ TiO₂: a nanocomposite catalyst for enhanced visible light driven”, *J. Photocatalysis, Chem. Select*, 4 (2019), 2249–2257.
- [88] W. Xie, R. Li, Q. Xu, “Enhanced photocatalytic activity of Se-doped TiO₂ under visible light irradiation”, *J. Sci. Rep.* 8 (2018) 1.
- [89] H. Tada, Q. Jin, A. Iwaszuk, M. Nolan, “Molecular-scale transition metal oxide nanocluster surface-modified titanium dioxide as solar-activated environmental catalysts”, *J. Phys. Chem, C* 118 (2014), 12077–12086.

- [90] J. Reszczyńska, T. Grzyb, J.W. Sobczak, W. Lisowski, M. Gazda, B. Ohtani, A. Zaleska, “Visible light activity of rare earth metal doped (Er^{3+} , Yb^{3+} or $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) titaniaphotocatalysts”, *J. Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015), 40–49.
- [91] G. Murugadoss, R. Jayavel, M. Rajesh Kumar, “Systematic investigation of structural and morphological studies on doped TiO_2 nanoparticles for solar cell applications”, *J. Super lattices. Microstruct.* 76 (2014), 349–361.
- [92] R. Long, N.J. English, “Band gap engineering of double-cation-impurity-doped anatase-titania for visible-light photocatalysts: a hybrid density functional theory approach”, *J. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011), 13698–13703.
- [93] D. Jiang, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, “Visible light driven photocatalysis mediated via ligand-to-metal charge transfer (LMCT): an alternative approach to solar activation of Titania”, *J. Solid State Chem.* 181 (2008), 593–602.
- [94] C. Langhammer, Z. Yuan, I. Zorić, B. Kasemo, “Plasmonic properties of supported Pt and Pd nanostructures”, *J. Nano Lett.* 6 (2006), 833–838.
- [95] M. Miyauchi, H. Irie, M. Liu, X. Qiu, H. Yu, K. Sunada, K. Hashimoto, “Visible-light-sensitive photocatalysts: nanocluster-grafted titanium dioxide for indoor environmental remediation”, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016), 75–84.
- [96] J. Ran, J. Zhang, J. Yu, M. Jaroniec, S.Z. Qiao, “Earth-abundant cocatalysts for semiconductor-based photocatalytic water splitting”, *J. Chem. Soc. Rev.* 43 (2014), 7787–7812.
- [97] S. Bai, L. Wang, X. Chen, J. Du, Y. Xiong, “Chemically exfoliated metallic MoS_2 nanosheets: a promising supporting co-catalyst for enhancing the photocatalytic performance of TiO_2 nanocrystals”, *J. Nano Res.* 8 (2014), 175–183.
- [98] M. Janczarek, M. Endo, D. Zhang, K. Wang, E. Kowalska, “Enhanced photocatalytic and antimicrobial performance of cuprous oxide/titania: the effect of Titania matrix”, *J. Mater.* 11 (2018), 2069.
- [99] M. Lei, N. Wang, L. Zhu, Q. Zhou, G. Nie, H. Tang, “Photocatalytic reductive degradation of polybrominated diphenyl ethers on CuO/TiO_2 nanocomposites: a mechanism based on the switching of photocatalytic reduction potential being controlled by the valence state of copper”, *J. Appl. Catal. B Environ.* 182 (2016), 414–423.
- [100] A.L. Luna, M.a. Valenzuela, C. Colbeau-Justin, P. Vázquez, J.L. Rodríguez, J. R. Avendaño, S. Alfaro, S. Tirado, A. Garduño, J.M. De La Rosa, “Photocatalytic

- degradation of gallic acid over CuO-TiO₂ composites under UV/Vis LEDs irradiation”, *J. Appl. Catal. A Gen*, 521 (2016), 140–148.
- [101] M. Khairy, W. Zakaria, “Effect of metal-doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes, Egypt”, *J. Petrol.* 23 (2014), 419–426.
- [102] A.J. Simamora, T.L. Hsiung, F.C. Chang, T.C. Yang, C.Y. Liao et H. Paul -Wang, “Photocatalytic splitting of seawater and degradation of methylene blue on CuO/nano TiO₂”, *Inter. J. Hyd. Ener*, 37 (18) (2012), 13855-13858.
- [103]] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, “Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions”, *J. Phys. Chem. B*; 102 (1998), 5845–5851.
- [104] L. Muszkat, L. Feigelson, L. Bir, K.a. Muszkat, “Photocatalytic degradation of pesticides and bio-molecules in water, *J. PestManag. Sci.* 58 (2002), 1143–1148.
- [105] Y. Park, Y. Na, D. Pradhan, B.K. Min, Y. Sohn, “Adsorption and UV/Visible photocatalytic performance of BiOI for methyl orange, Rhodamine B and methylene blue: Ag and Ti-loading effects, ” *J. Cryst. Eng. Comm*, 16 (2014), 3155–3167.
- [106] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari et M.H. Cho, “Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis”, *New J. Chem*, 40 (2016), 3000–3009.
- [107] J.M. Chem, “Recent advances in dye-sensitized semiconductor systems for photocatalytic hydrogen production”, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain*, 4 (2016), 2365–2402.



Chapitre II :
Préparation des Catalyseurs et
Techniques Expérimentales

II.1. Introduction.

Dans ce chapitre, nous décrirons les méthodes et protocoles de préparation de nos catalyseurs ainsi que les techniques expérimentales utilisées lors de notre étude. Les caractérisations physico-chimiques des catalyseurs ont été obtenues par les différentes techniques d'analyse suivantes :

- Diffraction des rayons X (DRX).
- Résonance paramagnétique (RPE).
- Spectroscopie UV-vis.
- Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX).
- Mesure des aires spécifiques par la méthode (BET).

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des méthodes de préparation utilisées dans cette thèse.

La deuxième partie sera attribuée aux caractérisations physicochimiques. Compte tenu des difficultés expérimentales présentes de nos jours pour l'interprétation des caractérisations physicochimiques, il est important de bien comprendre le fonctionnement d'une technique de caractérisation avant de l'exploiter, c'est pourquoi cette partie présentera les notions de fonctionnement des différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos catalyseurs.

La dernière partie sera dédiée à la présentation des deux tests photocatalytiques et la description du réacteur photocatalytique qui nous a permis d'étudier les performances et la stabilité des photocatalyseurs à forte dégradation photocatalytique en Rhodamine-B et Bleu de Méthylène.

II.2. Synthèse et mise en forme des catalyseurs

Nous décrirons dans un premier temps, les méthodes de synthèse utilisées dans ce travail pour préparer nos catalyseurs, à savoir : **(1)** imprégnation classique (Wet-impregnation en anglais), **(2)** émulsion par tensioactif Triton-X100, **(3)** émulsion par copolymère Triblock-P123 (ou Pluronic-P123).

Dans un second temps, la préparation du support puis le dépôt des phases métalliques actives (nanoparticules de Cu et Zn) sur le support, seront abordés. Nous exposerons aussi, les différents protocoles de préparation avec différentes teneurs en zinc et en cuivre déposés sur notre support. Pour finir, nous mentionnerons la mise en forme des catalyseurs avant test photocatalytique qui consiste en une calcination des catalyseurs préparés par méthode d'imprégnation et deux traitements thermiques des catalyseurs préparés par émulsion. Les traitements ont été élaborés comme suit : **(i)** l'un sous air : calcination (à température de 450°C, vitesse de chauffage 2 °C.min⁻¹, pallier : 3h) et **(ii)** l'autre sous argon : un traitement sous gaz Ar (température de palier : 450°C, vitesse de chauffage : 2°C.min⁻¹, pallier : 2h, flux : 10 mL.min⁻¹).

En règle générale, les hétéro-structures hybrides à base de TiO₂ d'anatase actif dans la lumière visible, basées sur des semi-conducteurs ; sont une combinaison de TiO₂ anatase en présence d'une seconde nanoparticule semi-conductrice avec certainement une plus étroite bande interdite (bande gap) que celle de TiO₂ anatase seul [1]. C'est une stratégie largement citée dans la littérature [1] et utilisée pour promouvoir l'efficacité de séparation des paires électron-trou, entre elles, afin de déplacer le bord d'absorption de TiO₂ anatase vers la région visible.

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre, à la préparation et caractérisation des catalyseurs à base de cuivre et zinc supportés sur l'oxyde de titane « TiO₂ anatase ». La synthèse est une étape importante dans la mise au point du procédé photocatalytique car elle influence les propriétés structurales et physico-chimiques du catalyseur ; en effet, selon la méthode de préparation utilisée, il est possible d'obtenir des catalyseurs de différentes morphologies, c.-à-d. des phases de compositions variables, des systèmes photocatalytiques présentant des interactions métal-support plus au moins importantes et par conséquent une activité et une stabilité photocatalytique différente.

Trois méthodes de préparation ont été choisies dans ce travail :

II.2.1. Imprégnation Humide (Wet-Impregnation).

L'opération la plus importante dans la préparation de catalyseurs supportés par l'imprégnation humide est le choix du support et des précurseurs métalliques (nitrates, carbonates, sulfates...etc) dissous dans un solvant approprié (eau, eau-alcool, eau-benzène...etc). L'étape de séchage du solide imprégné est aussi une étape importante pour la structuration du solide, ainsi que l'étape de calcination pour l'activation du solide. Le précurseur métallique (sel commercial) est choisi avec soin en fonction de l'état d'oxydation de l'élément métallique qu'on souhaite atteindre après modification chimiques et traitements thermiques. Il faut éviter que le précurseur métallique soit à une température trop élevée (risque du frittage du métal), donner de l'importance à la pureté du précurseur afin d'éviter que le précurseur contient certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons (chlorures, sulfates, par exemple) et peuvent laisser par exemple du coke après étape de calcination. Après l'étape d'imprégnation, le support peut régir « avec interaction » ou « sans interaction » en présence du précurseur métallique.

II.2.2. Emulsion par tensioactif Triton-X100.

Les propriétés des tensioactifs sont dues à leur structure amphiphile, ceux sont donc des molécules organiques amphiphiles avec deux parties de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) est apolaire, l'autre hydrophile polaire (donc miscible dans l'eau, rappelons aussi que l'eau est un solvant polaire). Dans une émulsion, il y a dispersion gouttes-à-gouttes d'un tensioactif liquide sur un support solide (phase continue) et un précurseur métallique en solution aqueuse (phase discontinue). Le rôle du tensioactif est de diminuer la tension de surface (tension superficielle) entre le support et le précurseur métallique, en formant un film autour des deux puisque le tensioactif est un agent de surface.

Le tensioactif Triton-X100 a une formule chimique $C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_{9-10}OH$ (formule brute $C_{33}H_{60}O_{10.5}$) et sa formule développée est représentée sur la **Figure II-1**. Le Triton-X100 est utilisé en chimie organique comme détergent industriel et en biologie comme membrane cytoplasmique. En chimie inorganique, il permet lors d'une préparation de solides imprégnés

de solubiliser le précurseur métallique et le support dans l'eau, en interagissant avec l'une des deux phases par sa partie hydrophobe apolaire ; tandis qu'avec l'autre phase, il interagira par sa partie hydrophile polaire.

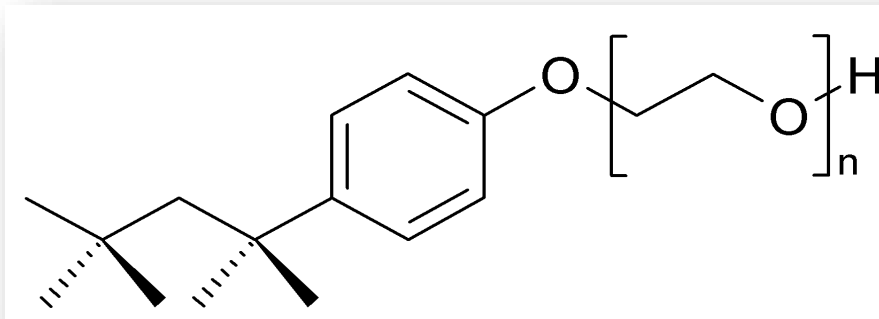


Figure II-1 : Formule développée du tensioactif Triton-X100.

II.2.3. Émulsion par copolymère Triblock-P123.

Les copolymères sont la plupart des stabilisants, ils contiennent deux parties : une première partie hydrophile qui préfère l'interaction avec la phase aqueuse et une autre partie hydrophobe qui interagit avec les particules de monomère. Ils assurent une couche inter-faciale (eau-monomère) qui stabilise la dispersion d'un précurseur métallique sur un support.

Le copolymère Triblock-P123, aussi appelé PLURONIC ou POLOXAMER, est un copolymère formé de trois chaînes chimiquement différentes et correspondant aux initiales « PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀ », ces dernières sont attribuées à la nomenclature chimique poly(éthylène-oxyde) pour « PEO » et poly(propylène-oxyde) pour « PPO ». La caractéristique du bloc « PPO » est d'être lipophile à des températures proches de la température des êtres vivants, les blocs PEO sont plus hydrophiles, moins lipophiles et solubles dans l'eau à ces températures. Selon la littérature [2], la concentration micellaire critique (CMC) du copolymère P123 a été évaluée par la valeur de $CMC = 0,1-0,22 \text{ millimol.dm}^{-3}$ selon plusieurs expériences répétées. L'intérêt de ces copolymères en médecine est clairement établi ; en effet, il a été démontré que des médicaments hydrophobes peuvent être dilués dans leur cœur formé des motifs PPO, les chaînes PEO hydratées qui les environne les protège et empêche leur dilution non contrôlée dans des cellules saines, ensuite, les micelles se décomposent sous action par exemple d'une modification de pH ou de température (on parle actuellement de « nano-

vehicles for drugs» en médecine). Le copolymère Triblock-P123 peut changer d'aspect, en effet ; différentes architectures et différentes phases peuvent être obtenues en augmentant la concentration en copolymère Triblock-P123 dans l'eau, on obtient par exemple des phases lamellaires ou cylindriques avec un ordre 2D hexagonal et groupe d'espace $p6mm$. En changeant aussi la longueur des chaînes, en prenant un copolymère Triblock-F127 par exemple, des architectures tri-dimensionnelles de groupes d'espaces $Im3m$ peuvent être préparées.

Le copolymère Triblock-P123 représentée sur la **Figure II-2**, possède la formule chimique nominale $HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$, et la nomenclature chimique 2-[4-(2,4,4-triméthylpentan-2-yl)phenoxy]ethanol. Ce copolymère est basé sur l'assemblage PEO-PPO-PEO possédant une chaîne dite « poloxamer ». Il est également classé dans la famille des poly(alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA) en raison de son comportement très particulier en solution aqueuse et sa tendance à former des micelles ou pseudo-micelles ou encore micro ou nano-gels résultant des interactions hydrophobes-hydrophobes. La formation de ces micelles est favorisée d'un point de vue thermodynamique par des interactions hydrophobes entre les chaînes PPO et du gain d'entropie qui est associé à l'élimination de molécules d'eau. A la concentration CMC, les micelles sont molles et mal définies. Au-delà de cette concentration CMC, les micelles se rigidifient progressivement et s'ordonnent par perte d'eau selon certains auteurs [2].

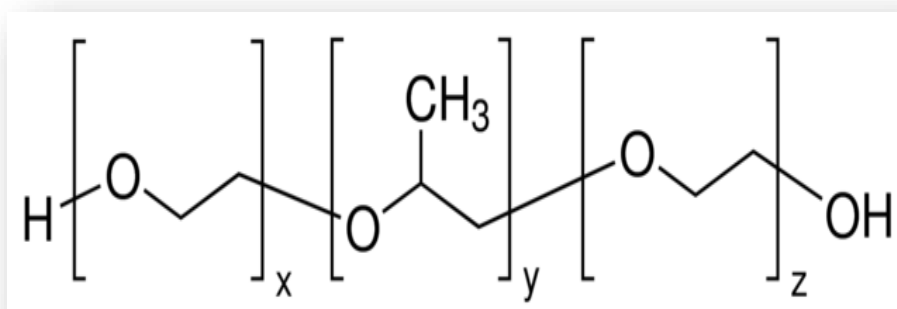


Figure II-2 : Formule développée du copolymère Triblock-P123.

II.2.4. Différence entre l'émulsion par tensioactif et émulsion par copolymère.

Le tensioactif Triton-X100 et le copolymère Triblock-P123 sont tous deux des surfactants, respectivement le premier est un surfactant chargé et le deuxième est un surfactant neutre. Le tensioactif Triton-X100 (sous forme de gel transparent) correspond à un acide carboxylique et considéré également comme un copolymère Diblock, tandis que le copolymère Triblock-P123 est un copolymère Triblock, cette différence est associée aux nombre de chaînes alkyles qui représentent une seule chaîne poly-éthylène-oxyde (PEO) de six chaînons et un cycle à 6 atomes de carbone.

II.3. Préparation des catalyseurs.

II.3.1. Préparation du support.

Le dioxyde de titane commercial choisi pour notre travail ; est un produit chimique inorganique portant le nom commercial de type Millennium-PC500 de la marque « Degussa », et de forme allotropique « TiO₂ anatase ». Nous l'avons employé comme réactif de départ pour la préparation de notre support. Les propriétés physiques de ce composé commercial sont décrites dans le *Tableau-1*.

Tableau-1 : Propriétés physiques du Millennium-PC500 commercial.

Nom commercial du composé	Apparence	Forme allotropique	Taille des cristallites (nm) déterminées par DRX *	Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)**
Millennium- PC500	Poudre blanche très fine	Anatase TiO ₂	5-10	287

* : [3] ; ** : [4]

Le support élaboré dans cette étude est constitué de TiO_2 avec la forme allotropique «anatase», il est composé d'un mélange de deux anatases présentant deux cristallinités différentes (monocristallin et poly-cristallin). Le protocole de la préparation du support est schématisé sur la *Figure II-3*. Cette préparation comporte les étapes détaillées comme suit :

- Une quantité de 20 g de Millennium-PC500 (poudre commerciale blanche extrêmement fine) a subi une activation thermique (calcination) à 500°C sous air (vitesse de chauffage $=2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 3 h) afin de modifier la cristallinité de cette quantité de Millennium-PC500 et dans le but de pré-agglomérer les grains extrêmement fins et d'augmenter la taille des cristallites de cette anatase après étape de calcination.
- Une quantité de 80 g de Millennium-PC500 non-calciné est ajoutée à 20 g de Millennium-PC500 calciné. Enfin, un broyage continu des deux quantités (20 g+80 g) est employé mécaniquement pendant 20 minutes à l'aide d'un mortier en Agate avec pilon. Le support obtenu sera noté a- TiO_2 (a : anatase) et sera utilisé directement pour l'imprégnation / l'introduction des éléments métalliques.

Afin de mieux comprendre notre démarche expérimentale, nous avons essayé la dispersion des éléments métalliques directement sur le Millennium-PC500 non-calciné, l'expérience n'a pas fonctionné en raison d'une coloration persistante des solutions-surnageant (bleu clair avec le cuivre et légèrement verdâtre avec le zinc) indiquant ainsi le qu'à la surface du Millennium-PC500 commercial (non-calciné), les espèces métalliques n'arrivent pas à se répartir uniformément et complètement en surface, nous pensons que c'est dû à une faible tension superficielle (couche de surface) du solide commercial Millennium-PC500 en solution aqueuse, ce qui pourrait rendre l'attraction faible entre les cations métalliques et les particules du Millennium-PC500. La calcination d'une quantité de Millennium-PC500 a permis la dispersion des espèces de cuivre et zinc et l'augmentation de la surface accessible aux espèces métalliques (une teneur en carbonates présente en surface pourrait aussi être possible). De plus, nous savons que le Millennium-PC500 est utilisé sous sa forme commerciale (sans aucune modification) dans la dépollution très performante et efficace des eaux usées, ce qui a représenté un challenge pour nous dans cette démarche de synthèse des catalyseurs.

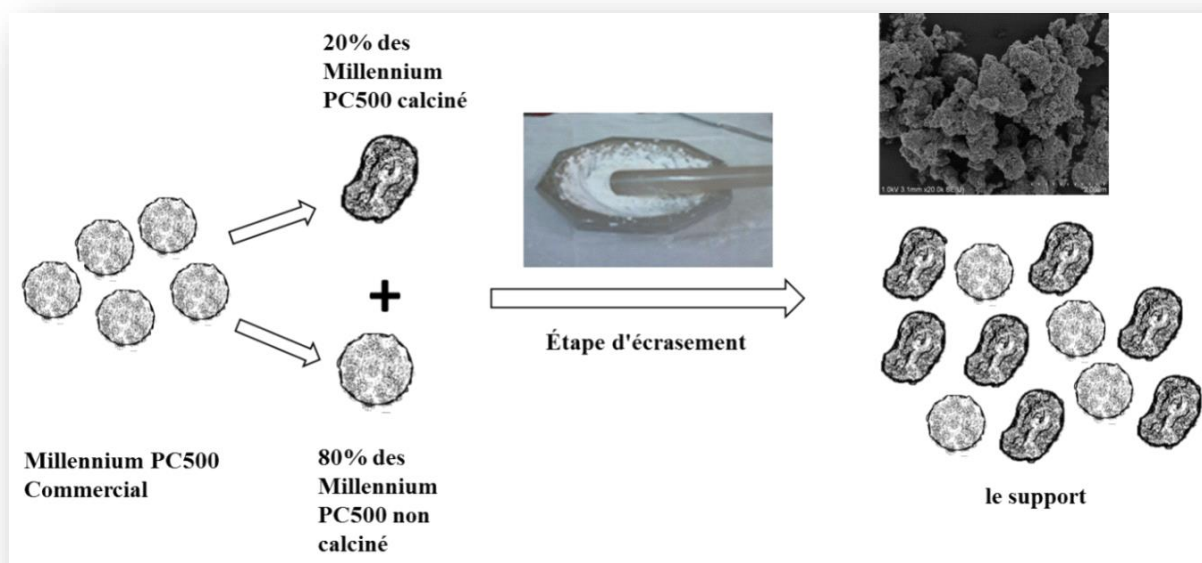


Figure II-3 : Étapes de synthèse du support (image MEB prise du support α -TiO₂).

II.3.2. Préparation des catalyseurs

La technique la plus utilisée pour la dispersion d'un élément métallique sur un support est l'imprégnation classique (wet impregnation), c'est une méthode simple à mettre en œuvre [2]. Dans ce présent travail, nous avons élaboré deux nouvelles synthèses via une émulsion par tensio-actif et émulsion par copolymère. Nos séries de photocatalyseurs ont été préparés à partir de solutions des formes solides de : (1) nitrates de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ et (2) nitrates de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (de la marque Sigma-Aldrich et de pureté ACS >99%).

II.3.2/a. Synthèse par imprégnation des matériaux catalytiques (sans surfactants).

La synthèse par imprégnation permet les dépôts de différentes espèces inorganiques (Zn, Cu) à la surface du support a-TiO₂ dans le but d'améliorer les propriétés catalytiques du support ; en effet, il a été démontré que la performance photocatalytique sous lumière visible de TiO₂ anatase reste encore limitée, à cause de la recombinaison rapide des porteurs de charge et d'une absorption limitée de la lumière visible, d'où l'utilité de le modifier.

Pour la préparation du catalyseur au cuivre par imprégnation (*Figure II-4*), une solution de nitrates de cuivre contenant 3% en poids d'ions Cu²⁺ (comportant une masse de 0,3 g de nitrates de Cu et un volume de 25 mL d'eau distillée) a été ajoutée progressivement à une quantité massique du support a-TiO₂ (rapport massique Cu²⁺/a-TiO₂= 0,03/0,97). Le mélange est maintenu sous forte agitation magnétique continue durant 2h à température ambiante (en utilisant une plaque d'agitation en céramique chauffante de 230 V/50-60 Hz, vitesse de rotation= 1500 tr/min). La pâte humide obtenue est séchée à l'étuve à 80°C pendant 12 heures. Le photocatalyseur au cuivre est calciné à 450°C sous air pendant 3h (vitesse de chauffage : 2 °C.min⁻¹). Après calcination, les résultats attendus sont les catalyseurs avec des cations Cu²⁺ dispersés en surface du support ou des dépôts amorphes et nanoparticules d'oxydes.

Pour la préparation du photocatalyseur au zinc, la synthèse est élaborée selon le même protocole que celui utilisé pour le catalyseur au cuivre. Les deux solides ont été notés comme suit : **3Cu/a-TiO₂** et **3Zn/a-TiO₂**.

L'effet du pourcentage de poids a été également élaboré pour étude, nous avons choisi les teneurs de 0,5 ; 1 ; 3 et 5 % en Zn²⁺ (% en poids) pour les catalyseurs au zinc imprégnés et seulement les teneurs 3 et 5 % en poids de Cu²⁺ pour les catalyseurs au cuivre imprégnés. Les solides obtenus non calcinés ont été notés comme suit : **0.5Zn/a-TiO₂** ; **1Zn/a-TiO₂** ; **3Zn/a-TiO₂** ; **5Zn/a-TiO₂** ; **3Cu/a-TiO₂** et **5Cu/a-TiO₂**.

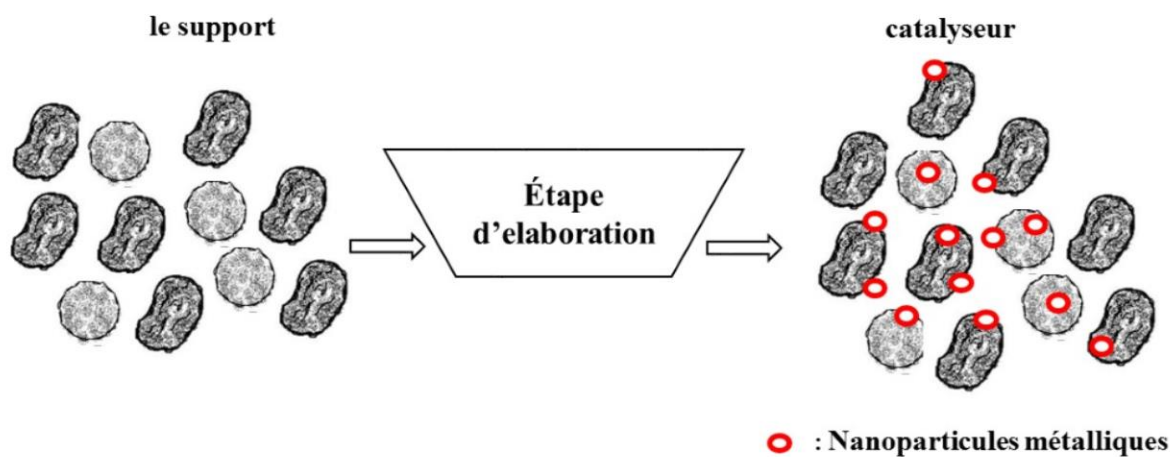


Figure II-4 : Formation de phases à hétérojonctions dans un catalyseur imprégné.

II.3.2/b. Synthèse des matériaux préparés par émulsion-copolymère.

Dans cette partie, nous avons utilisé le copolymère Triblock Pluronic-123 (noté Triblock-P123). L'utilisation du copolymère Triblock-P123 dans notre synthèse a pour but de former de possibles micelles ; c'est pourquoi, cette uniformité favorise la formation de nos catalyseurs supportés avec une dispersion plus contrôlée des espèces métalliques (sous forme d'oxydes) sur le support α -TiO₂.

Nous avons préparé le photocatalyseur de départ avec un pourcentage massique de 3% en poids de cuivre, selon le protocole opératoire suivant :

- Une suspension d'oxyde cuivre CuO (Sigma-Aldrich) est préparée à partir d'une solution aqueuse (0,2 g CuO + 5 mL de H₂O), puis mise en contact avec une masse de 2g de Triblock Pluronic-P123 dilué dans 20 mL de H₂O. La solution est agitée pendant quelques minutes.
- On ajoute au mélange précédant, une masse de 5 g du support α -TiO₂. La suspension obtenue est maintenue sous agitation vigoureuse durant 2 heures. La suspension obtenue

après temps d'agitation, est transvasée dans un cristalliseur en quartz puis mis sous hotte pour un lent séchage durant 12 heures pour évaporation totale du solvant à l'air libre.

- Le solide obtenu après étape de séchage a été noté **3Cu-P123/a-TiO₂**.

Les masses et volumes utilisés lors de cette préparation sont regroupés dans le **Tableau-2** suivant :

Tableau-2 : Masses et volume utilisés pour la préparation du catalyseur 3Cu-P123/a-TiO₂

Catalyseur	Masse du support (g)	Volume total en H ₂ O (mL)	Masse du Triblock Pluronic-P123 (g)	Masse de CuO (g)
3Cu-P123/a-TiO ₂	5	25	2,0	0,2

II.3.2/c. Synthèse des matériaux préparés par émulsion-tensioactif.

Les échantillons préparés par cette méthode ont été obtenus grâce à la participation du tensioactif Triton-X100. Sa formule brute a été déjà présentée comme suit (CH₃)₃CH₂-C-(CH₃)₂φ(OC₂H₄)OH), nous remarquons une complexité dans cette structure par rapport au Triblock Pluronic-P123. Le Triton-X100 est un tensio-actif non-ionique et ce gel est soluble dans l'eau, il forme des interactions inter-micellaires dans solution aqueuse pouvant ainsi relier quelques cations cuivre et zinc métalliques entre eux.

L'échantillon au cuivre a été préparé selon la procédure suivante :

- Une quantité d'oxyde de cuivre CuO (Sigma-Aldrich) est mise dans l'eau distillée dans la proportion 3% en poids de cuivre. Puis une masse de 0,25 g de Triton-X100 commercial (Sigma-Aldrich) a été ajoutée créant ainsi une suspension.
- Une masse de support a-TiO₂ (en proportion massique de 97%) a été ajoutée au mélange précédent, le tout sous forte agitation durant 2 h. Après le temps d'agitation, la suspension est séchée vraiment lentement à une température de 50°C dans une étuve (la température basse de 50°C a été choisie afin d'empêcher un dégagement de vapeurs alcooliques).
- Le catalyseur obtenu après étape de séchage a été noté **3Cu-TX100/a-TiO₂**.

II.3.3. Calcination sous air et prétraitement sous Argon des catalyseurs préparés par émulsion

La calcination des catalyseurs préparés a été effectuée selon deux méthodes de traitement thermique :

- **Calcination sous air** : Après étape de séchage des catalyseurs synthétisés, les solides ont été calcinés à 450°C sous air (vitesse de chauffe= 2°C/min avec palier de 3h45) dans le four de calcination représenté sur la *Figure II-5*. Les solides calcinés et fonctionnels en réaction photocatalytique ont été notés comme suit : 3Cu/a-TiO₂, 5Cu/a-TiO₂, 3Cu-P123/a-TiO₂(Air) et 3Cu-X100/a-TiO₂(Air) pour la série au cuivre et 3Zn/a-TiO₂, 5Zn/a-TiO₂, 3Zn-P123/a-TiO₂(Air) et 3Zn-X100/a-TiO₂(Air) pour la série au zinc.
- **Traitement thermique sous Argon** : Après étape de séchage des catalyseurs fraîchement obtenus par les deux méthodes d'émulsion, un traitement thermique sous Argon a été effectué. Nous avons utilisé un réacteur en forme de « U » muni de deux robinets représenté sur la *Figure II-5*. Nous avons utilisé une rampe de traitement thermique avec un four cylindrique et un système de régulation de marque « Eurotherm-2408 ». La température de traitement sous gaz inerte est de 500°C (palier de 2h et avec une vitesse de chauffe de 5°C/min). Le flux d'argon a été calibré avec un débitmètre dont la graduation à 150 correspond à un flux d'argon de 80 ml/min en entrée du réacteur. Nous avons vérifié que le même flux équivalent (80 ml/min) existait en sortie du réacteur. Les solides obtenus par les deux méthodes d'émulsion traités sous Ar, ont été notés comme suit : 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar) et 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar) pour la série au cuivre et 3Zn-P123/a-TiO₂(Ar), 3Zn-X100/a-TiO₂(Ar) pour la série au zinc.



Figure II-5 : (à Gauche) Four et nacelles-inox pour calcination sous air (chez Dr. Siham Barama, USTHB d'Alger), (à Droite) Four et réacteur cylindrique (élaboré par le Dr. Anne Davidson, LRS-UPMC France) pour le traitement sous argon.

En conclusion de cette partie de préparation des catalyseurs :

Tous les catalyseurs ont été élaborés suivant le protocole global présenté sur la **Figure II-6**. Comme nous l'avons déjà dit, nous avons voulu cibler des synthèses capables de distribuer des atomes de cuivre et zinc de façon uniforme dans la structure primaire du support dioxyde de titane de forme allotropique anatase. La charge massique faible de 3% en cuivre et zinc, fixée pour les catalyseurs testés dans les deux réactions photocatalytiques, a été choisie pour la dispersion de nanoparticules en surface grâce à une étude large des travaux de la littérature. En effet, nous avons élaboré 0,5%, 1%, 3% et 5% de Cu^{2+} et Zn^{2+} introduits sous forme de nitrates par méthode d'imprégnation, car ces pourcentages ont été approximativement étudiés par Simamora et al [5]. A l'inverse de nos préparations à partir de nitrates de cuivre et zinc, ces auteurs ont étudié la dispersion (par imprégnation) d'oxyde CuO sur un support TiO_2 anatase avec des pourcentages en poids de 0,5%, 1%, 1,5%, 2,5% et ils ont constaté que seuls les pourcentages en CuO supérieurs à 1% (c.-à-d. 1,5% et 2 %) donnent des résultats concluants en termes de rendements de réaction photocatalytique [5] ; c'est pourquoi, nous avons choisi le pourcentage 3% en cuivre ou zinc.

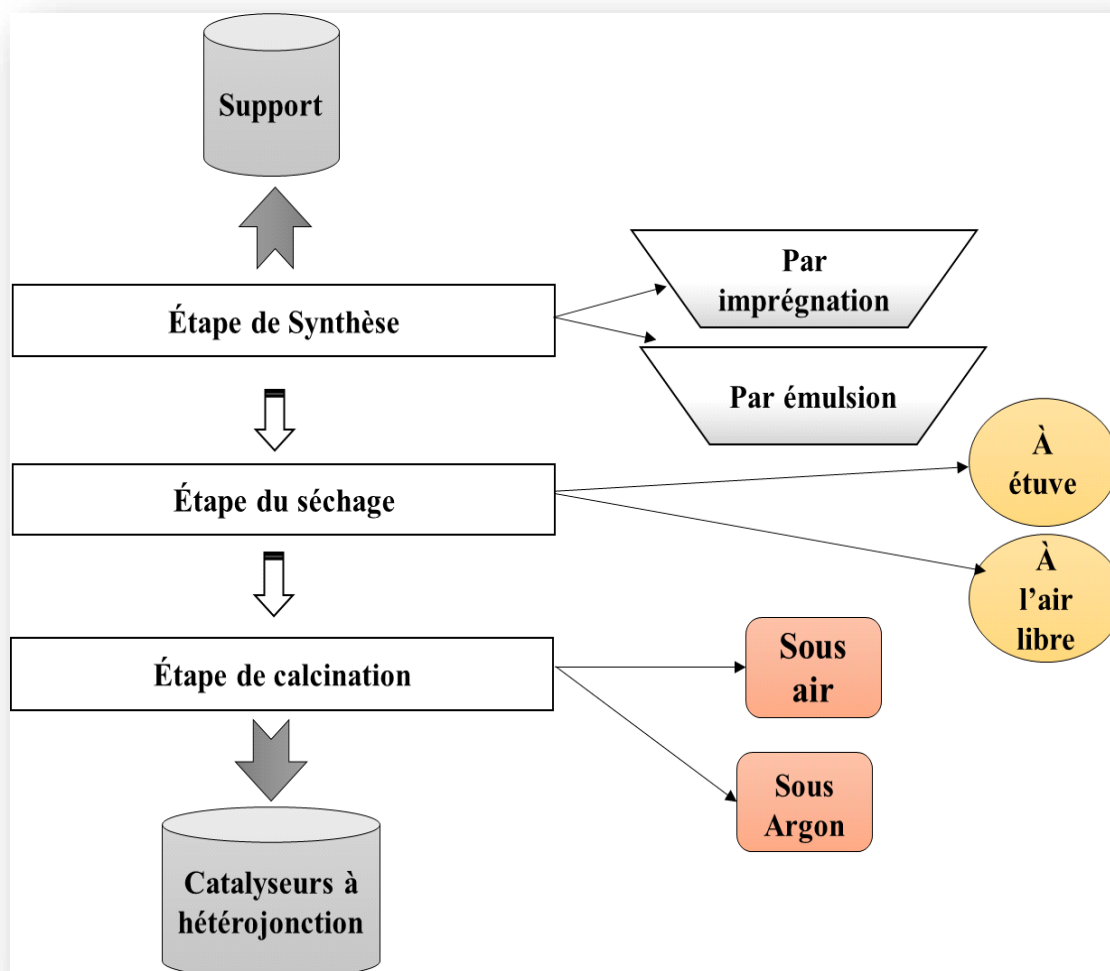


Figure II-6 : Protocole résumant l'élaboration de l'ensemble des photocatalyseurs.

II.4. Description des méthodes de caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

Le développement de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques implique la connaissance des propriétés physico-chimiques du solide catalytique, les catalyseurs synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes analytiques qui nous ont permis de déterminer les morphologies, les compositions chimiques, les propriétés de conductivité, les textures et structures de nos matériaux.

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les catalyseurs solides ont été analysés par Diffraction des Rayons X (DRX) et leurs motifs-DRX ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker-Advance « D8 » (société Bruker) avec géométrie Bragg-Brentano théta-théta (angles conventionnels $2\theta > 4^\circ$ et également petits angles $0,5^\circ < \theta < 4^\circ$). Cet appareil représenté sur la photographie de la **Figure II-7** est muni d'un détecteur linéaire « Lynxeye » qui utilise un rayonnement Cu K α avec des pas de $2\theta = 0,02^\circ$, un temps de comptage de 6 s à chaque point et une puissance de rayons X de 40 Kv/40 mA. Les caractérisations DRX ont été effectuées au laboratoire LRS-UPMC de Paris (France), cet appareil de diffraction de rayons X sur poudres à température ambiante est destiné à l'identification des phases cristallines, à l'évaluation de la cristallinité des échantillons et au calcul des paramètres de la maille cristalline.

La taille moyenne des cristallites « τ » a été calculée à l'aide de la formule Debye Scherrer suivante :

$$\tau = (0,9 \times \lambda) / (LMH \times \cos\theta)$$

Avec, λ est la longueur d'onde de la source de rayons X ($\lambda_{Cu} = 0,15418$ nm), LMH est la largeur à mi-hauteur du maximum du pic de diffraction de Bragg à considérer et θ est l'angle de diffraction de Bragg. Par exemple, dans notre présent travail, une taille de cristallites cohérente aux plans cristallographiques (101) dans un domaine 2θ compris entre 20 et 30° a été obtenue en appliquant la relation Debye-Scherrer sur le maximum du pic (101) indexé pour notre support α -TiO₂ anatase. La mesure est valable dans la direction perpendiculaire au plan (101) et la largeur LMH a été calculée à la de mi-hauteur de ce pic.

Par ailleurs, nous avons calculé des paramètres par raffinement LeBail, réalisés à l'aide du logiciel FullProf-2017 [6]. L'identification des phases a été faite par comparaison avec les cartes standards ICDD (ou JCPDS). Premièrement, les positions des pics ont été corrigées pour l'erreur de décalage zéro par plusieurs raffinements successifs, en utilisant des procédures mises en œuvre dans « FIT » du programme LeBail. Deuxièmement, un compte tenu (résultats sous forme de tableau) de l'intensité de ces pics raffinés en fonction des paramètres structuraux a été enregistré grâce à une procédure des moindres carrés de « Marquardt » puis nous avons adopté ces paramètres structuraux pour minimiser la différence entre la diffraction des poudres observée et la diffraction des poudres simulée. La progression de la minimisation a été suivie via les paramètres de fiabilité habituels ; le premier paramètre est noté par le facteur R_{wp} (facteur

résiduel pondéré) et le deuxième facteur est noté par R_{exp} (facteur résiduel expérimental attendu), les deux facteurs sont définis comme suit selon les équations (1) et (2) [7] :

$$R_{\text{wp}} = \left(\frac{\sum_i w_i (I_0 - I_c)^2}{\sum_i w_i (I_0)^2} \right)^2 \dots \dots \dots \text{eq.1}$$

$$R_{\text{exp}} = \left(\frac{N-P}{\sum_i w_i (I_0)^2} \right)^2 \dots \dots \dots \text{eq.2}$$

Où " I_0 " et " I_c " sont respectivement les valeurs expérimentales et calculées des intensités DRX des pics considérés. Le rapport $w_i = 1/I_0$ (c'est l'inverse de I_0) est le facteur de pondération, on le note aussi $w_i(I_0)$ et souvent il est appelé l'écart type estimé.

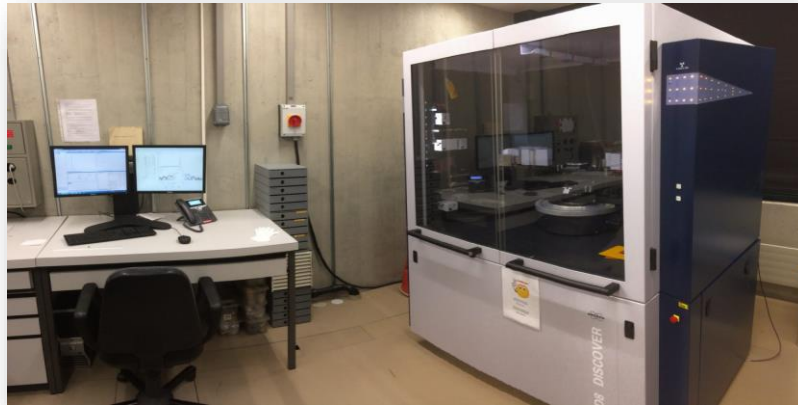


Figure II-7 : Diffractomètre Bruker-Advance D8 (laboratoire LRS-UPMC de Paris).

II.4.2. Résonance paramagnétique (RPE)

La résonance paramagnétique électronique (RPE) a été effectuée au laboratoire LRS-UPMC de Paris (par le Dr. Frédéric Averseng). La RPE est une spectroscopie très proche dans son concept de la RMN, elle permet d'identifier et d'étudier les espèces paramagnétiques (présentant des électrons non appariés) présentes en milieu liquide, solide ou gazeux. C'est une méthode la plus spécifique de caractérisation, classiquement utilisée pour détecter et/ou caractériser des radicaux organiques (radicaux libres transitoires), des complexes/ions de métaux de transition, des défauts ponctuels dans des solides ou des électrons de conduction. La très grande sensibilité de cette technique est de l'ordre de la ppm. Dans le cas d'ions/complexes de transition supportés sur oxydes, les spectres obtenus peuvent permettre

de déterminer le degré d'oxydation, le nombre de ligands, la symétrie, la position (surface ou de cœur), ainsi que la dispersion de ces espèces paramagnétiques, permettant ainsi de mieux comprendre l'activité de catalyseurs hétérogènes. Par ailleurs, des molécules paramagnétiques stables telles que les radicaux nitroxydes et parfois des complexes de coordination d'ions de transition (Cu^{2+} , VO^{2+}) sont employés comme «sondes paramagnétiques» ou «marqueurs de spin», pour déterminer des propriétés comme les viscosités ou polarités locales dans un milieu hétérogène, la mobilité des chaînes macromoléculaires dans les polymères solides ou en solution ainsi que l'ordre moléculaire dans des milieux organisés tels que les cristaux liquides et les membranes biologiques.

Quelques règles simples permettent souvent d'identifier les espèces paramagnétiques d'après leur spectre de RPE. L'interprétation de ces spectres en termes de configuration électronique et de dynamique moléculaire (réorientation moléculaire, échange conformationnel) nécessite la mise en œuvre de méthodes avancées de chimie théorique et de mécanique quantique initiées en grande partie par les travaux de McConnell et Kivelson et Freed[8-10]. En complément de ces caractérisations qualitatives, la RPE peut également, avec précautions, être utilisée de façon quantitative en liquide (ex : productions de radicaux hydroxyles par réaction de Fenton) ou pseudo-quantitative pour les solides (ex : création/disparition de défauts lors de traitements chimiques/thermiques). De plus, un suivi temporel RPE peut permettre de caractériser la cinétique d'apparition/disparition d'espèces paramagnétiques (ex : stabilité d'espèces, réactions photo-chimiques, ...).

L'appareil utilisé pour nos caractérisations est un spectromètre RPE EMX plus de marque Bruker (voir **Figure II-8**) permettant des mesures classiques à température ambiante et à 77 K. Il peut être équipé d'un système de régulation de température à l'hélium permettant des mesures entre 5 K et 470 K. Des accessoires supplémentaires permettent d'étendre l'étude à de nombreux systèmes chimiques (système d'irradiation, cellule électrochimique, cellule pour liquides avec système stop-flow, ...).

Selon Chachaty [11], la majorité des spectromètres commerciaux fonctionne en bande X ($B_0=0,3\text{T}$, $\nu=9\text{GHz}$, et $\lambda=3\text{cm}$), plus rarement en bande Q ($B_0=1,25\text{T}$, $\nu=35\text{GHz}$, $\lambda=0,8\text{cm}$). Les principaux composants d'un spectromètre RPE (voir **Figure II-8**) sont :

- ✓ un émetteur hyperfréquence, généralement un klystron stabilisé sur la fréquence de résonance de la cavité résonnante

- ✓ une cavité résonnante contenant l'échantillon, placée dans la partie la plus homogène du champ magnétique
- ✓ un électroaimant dont le champ peut varier linéairement dans un domaine de quelques gauss à plusieurs milliers de gauss ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$)
- ✓ un amplificateur synchrone accordé sur la fréquence de modulation du champ magnétique, assurée par une bobine de Helmholtz fixée à la cavité.

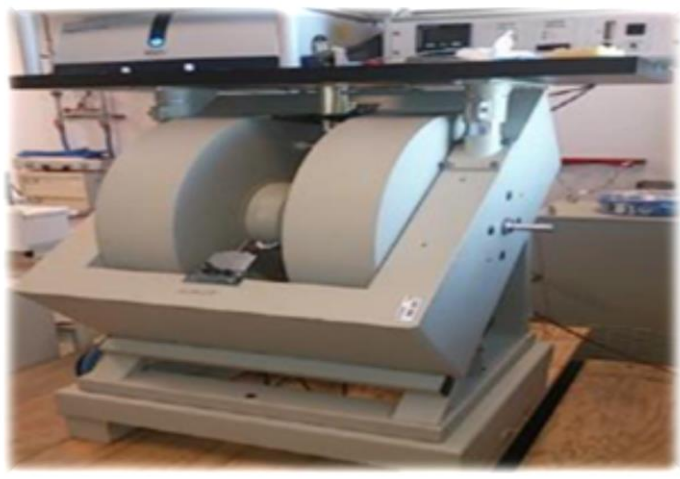


Figure II-8 : Spectromètre RPE EMX-plus Bruker.

La spectroscopie RPE est ici utilisée afin d'identifier les défauts paramagnétiques créés dans les matériaux par l'irradiation, elle est basée sur l'effet Zeeman. En effet, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur noté H , les niveaux d'énergie de spin S sont séparés en $2S+1$ états ayant chacun un nombre magnétique de spin noté m_S ($m_S = -S, -S + 1, -S + 2, \dots, S$). Cette séparation des niveaux augmente avec la valeur de H . Dans le cas d'une espèce paramagnétique ayant un électron célibataire ($S = +1/2$), la présence du champ H donne lieu à deux états pour lesquels $m_S = -1/2$ et $m_S = +1/2$. L'énergie associée à ces deux états est égale à $m_S g \mu_B$ où g représente le facteur de Landé et μ_B le magnéton de Bohr ($\mu_B = 9,2741 \times 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$).

Tous les spectres RPE, exploités dans cette thèse, ont été enregistrés avec un spectromètre EMX-plus en bande X (9,1-9,6 GHz) de la société Bruker (**Figure II-8**) et traités avec le logiciel Win-EPR.

II.4.3. Cartographie-X

La cartographie X consiste à compléter une image "morphologique" faite par microscopie électronique à balayage (MEB). L'évolution du matériel informatique de saisie a permis de faire évoluer ce type de cartographie où l'information est relative, vers ce qu'on appelle une « image X spectrale » qui représente un mode de spectre/image qui fournit une donnée exploitable. Le principe est simple, on effectue avec le faisceau d'électron un balayage sur les grains qui va amener le faisceau sur chaque point de l'échantillon, puis l'analyse de l'émission X pour chacun de ces points permet de déterminer leur composition. Il est ensuite possible d'attribuer une couleur à un élément donné et de faire une image de sa répartition sur la surface. L'intensité de l'éclairement d'une couleur indique la quantité relative de l'élément dans l'échantillon. L'image colorisée est comparée à une autre image en « noir et blanc » prise comme référence, cette dernière image de référence est obtenue avec un détecteur d'électron rétrodiffusé (BSE), cette image sera appelée par convention « image BSE » et elle permet de constater que sur n'importe quel échantillon il y a un contraste de phase donc des éléments de numéro atomique différent répartis de façon non-homogène à la surface.

La cartographie est donc un outil qui peut s'avérer très utile car elle permet d'appréhender d'un seul coup d'œil la distribution d'un élément donné ou les corrélations entre plusieurs éléments. Il est aussi possible de stocker le spectre de chaque point de l'image pour pouvoir y revenir ensuite et faire par exemple des quantifications.

II.4.4. Spectroscopie UV-vis à réflectance diffuse.

La spectroscopie d'absorption UV-visible consiste à mesurer l'absorbance de la lumière par un matériau solide en fonction de la longueur d'onde dans une gamme du domaine UV-visible. Lorsqu'un matériau ou molécule absorbe un photon de lumière UV-Vis, ses atomes sont excités de l'état fondamental à un état électronique excité. En d'autres termes, un électron est promu de l'HOMO (Orbite Moléculaire Occupée à Plus Haute Énergie) vers LUMO (Orbite moléculaire inoccupée de la plus basse énergie). Le HOMO est généralement une orbitale π de un groupe fonctionnel conjugué et le LUMO est généralement une orbitale π^* de la fonctionnelle conjuguée. Plus la différence d'énergie entre HOMO et LUMO est petite, moins il faut d'énergie et plus la longueur d'onde qui sera absorbée (*Figure II-9*).

Les spectres de nos solides, synthétisés dans ce travail de thèse, ont été enregistrés à température ambiante pour des échantillons de poudre de 3 à 4 mm d'épaisseur entre 200 et 900 nm avec une vitesse de balayage de 200 nm.min⁻¹ sur un Spectromètre Cary-5000 de marque « Varian » (V-630-Instrument, numéro de série C390361148) équipé d'une sphère d'intégration de 70 mm diamètre (Début-Absorb.=900 nm ; Fin-Absorb.=200 nm ; intervalle de données = 1,0 nm ; source lumineuse = D2/WI ; changement de source à 340 nm et vitesse de balayage standard = 400 nm.min⁻¹).

Les spectres ont été tracés dans absorbance puis modes de réflectance, après soustraction du Téflon signal PTFE de référence. Ils ont également été utilisés pour l'estimation de “ α ”, le coefficient d'absorption, égal à : $\alpha = \frac{2,303 \times \text{Log}(I_0/I)}{L}$, avec “L” correspondant à la longueur de trajet égale à 100 nm et “ I_0 ” à la lumière d'entrée intensité et “I” l'intensité transmise.

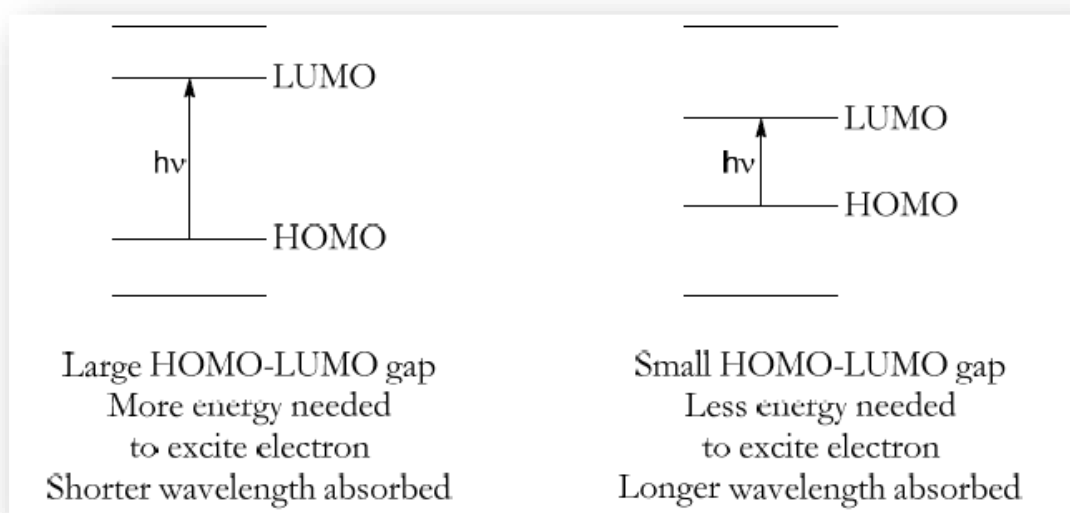


Figure II-9 : La relation entre l'espace HOMO-LUMO et la longueur d'onde absorbée de la lumière.

Les propriétés optiques nous ont permis de localiser les bandes électroniques de nos photocatalyseurs par rapport au vide. Pour une comparaison, l'énergie de la bande interdite (E_g) a été calculée par deux méthodes : en utilisant soit Fonction de Kubelka-Munk notée F(R) (non

sensible à la transition électronique) et/ou l'équation de Tauc (appliquée pour transition électronique indirecte).

- **Calcul de la bande interdite par Kubelka-Munk :**

La fonction F (R) Kubelka-Munk (appelée K(S)) est donnée comme suit :

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 \times R)^2}{2 \times R}$$

Où, R est la réflectance diffuse absolue pour un échantillon de réflexion infinie, "K" et "S" sont respectivement le coefficient d'absorption de l'échantillon et coefficient de diffusion [12]. L'énergie de la valeur de la bande interdite (E_g) est déterminée pour une transition électronique indirecte par la pente de réflectance au maximum de la longueur d'onde de l'échantillon. La bande interdite d'énergie optique est calculée en utilisant la relation suivante [13] :

$$E_g = \frac{h \times C}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$$

Où : "h" est la constante de Planck ($h=4.13510^{15} \text{eV.s}$), "C" est la lumière vitesse dans le vide (3.10^8 m/s) et " λ " (nm) est la longueur d'onde.

- **Calcul de la bande interdite par la méthode de TAUC :**

L'équation de TAUC s'écrit comme suit :

$$\alpha \times h \times \nu = A \times (h \times \nu - E_g)^n$$

Il en dérive :

$$(\alpha \times h \times \nu)^2 = A \times (h \times \nu - E_g)^4$$

$$(\alpha \times h \times \nu)^{1/2} = A \times (h \times \nu - E_g)^1$$

Avec, α est le coefficient d'extinction, "A" est la constante de proportionnalité, "h" est l'énergie des photons et " ν " est le coefficient d'extinction. La valeur de "n" dépend de l'inter-bande mécanisme de transition des matériaux. Pour TiO_2 , $n=2$ correspond à la première transition indirecte autorisée [41 de notre article]. À partir de la courbe de Tauc, l'extrapolation de l'intersection des droites (pente) de $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^2$ ou $(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/2}$ avec l'axe des x donne

respectivement la bande interdite directe (correspond au transfert de charge) et bande permise indirecte.

II.4.5. Spectrométrie de Fluorescence des rayons X (FX).

La spectrométrie de fluorescence atomique, appelée encore spectrométrie de Fluorescence-X (FX), est une technique d'analyse qualitative et quantitative très répandue. Elle permet d'identifier et de doser tous les éléments à partir du carbone, parfois à l'état de trace, dans des échantillons très divers : liquides, alliages, poudres, céramiques. Elle repose sur l'émission d'un rayonnement caractéristique par les atomes après ionisation.

Les spectres FX ont été mesurés avec un appareil Spectromètre XEPOS (Spectro-Ametek) au laboratoire LRS-UPMC de Paris (France) représenté sur la *Figure II-10*. Cette appareil XRF-XEPOS de la société SPECTRO- AMETEK est muni d'un tube de Rayons-X au Rhodium et d'un passeur d'échantillon contenant douze positions avec des cibles secondaires (Alumine, Cobalt, Graphite, Molybdène) permettant l'analyse spécifiques d'éléments. Avec cet appareil, la quantification de tous les éléments (avec des numéros atomiques Z comprises entre ces deux valeurs : $12 < Z < 92$) est possible, à l'exception de l'oxygène qui n'est pas quantifié avec ce matériel. Les éléments sont quantifiés en milligrammes par kilogramme (ppm) ou en pourcentage atomique (%).

Le principe repose sur les étapes suivantes :

- Lorsqu'un électron d'une couche interne (E_0) est arraché à un atome sous l'effet d'un rayonnement photons X, un électron d'une autre couche d'énergie supérieure E_1 vient rapidement (dans un court de temps de l'ordre 10^{-16} s) prendre sa place en émettant un photon d'énergie égale à $E_0 - E_1$ (*Figure II-11*). C'est le phénomène de fluorescence atomique ou fluorescence X.
- Les énergies des niveaux électroniques étant caractéristiques des atomes, l'énergie du photon émis le sera tout autant. En analysant le spectre d'émission d'un échantillon après ionisation, on est capable d'identifier les éléments qu'il contient en prenant les précautions nécessaires, de déterminer leurs concentrations.



Figure II-10 : Appareil de fluorescence X destiné à l'analyse élémentaire des échantillons du laboratoire LRS-UPMC de Paris (France).

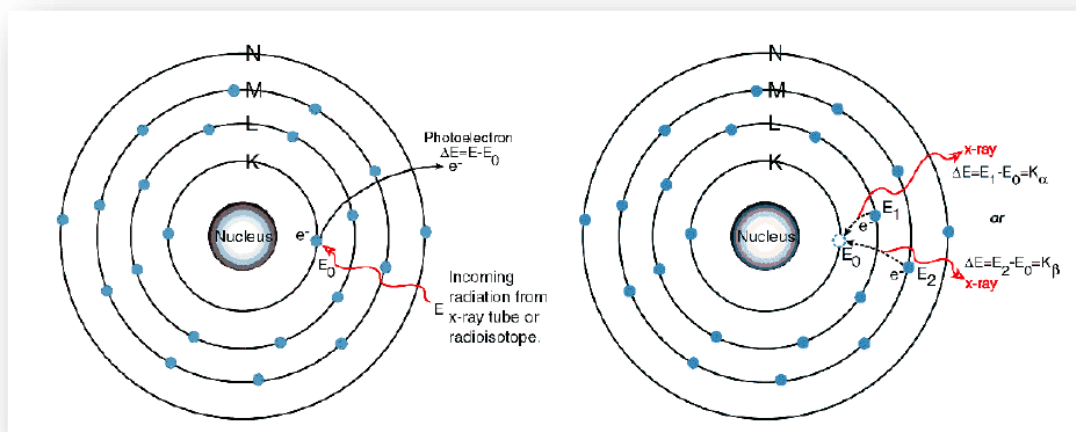


Figure II-11 : Principe de la fluorescence X : Ionisation de l'atome avec éjection d'un électron *K* (effet photoélectrique) et libération d'une place instantanément occupée par un électron d'une couche supérieure (émission d'un photon X dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre le niveau final et le niveau initial).

Compte tenu du fait que le rayonnement d'excitation est suffisamment énergétique pour arracher des électrons de cœur (bulk), les photons émis lors du processus de fluorescence ont une énergie comprise entre 50 eV et une centaine de keV et une longueur d'onde allant d'un dixième d'Å à 300 Å. Ce domaine correspond au domaine des rayons X d'où le nom de « Fluorescence X ». De plus, les énergies mises en jeu (photons X) vont de 50 eV à 100 keV. Seuls les électrons des couches internes sont donc concernés. Les électrons de valence sont eux concernés par les transitions optiques qui mettent en jeu des énergies beaucoup moins élevées, de l'ordre de l'eV ($1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$). Le spectre de fluorescence X présente l'intensité recueillie par le détecteur en fonction de l'énergie émise par l'échantillon. Il est constitué de pics caractéristiques qui correspondent chacun à une transition électronique d'un atome constituant l'échantillon et d'un fond continu. Les différents éléments sont aisément identifiés à partir de la position des pics. L'analyse quantitative est également possible à partir de l'intensité intégrée ou de la hauteur des différents pics. Les transitions électroniques donnant lieu à la fluorescence sont notées $G_f G_i$, où G_f est le niveau final de la transition c'est-à-dire le niveau de l'électron arraché lors de l'ionisation, et G_i le niveau initial de la transition (par exemple, sur *Figure II-11*, la transition d'émission-X notée $K-L_{III}$; elle se traduit par le passage d'un électron du niveau L_{III} au niveau K avec émission d'un photon d'énergie égale à la différence d'énergie des deux niveaux).

II.4.6. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse EDS.

Les images SEM ont été acquises grâce à un microscope électronique à balayage (MEB) de type ZEISS Supra 55 VP à canon à effet de champ de type Schottky SU-70 avec une chambre à pression variable (MEB de la marque Hitachi, Japon) disponible au laboratoire LRS-UPMC de Paris (France). Il est représenté sur la *Figure II-12 ainsi* que son principe de fonctionnement. Son canon lui permet d'atteindre une résolution de 1 nm, voire 0,8 nm en mode STEM. Il est équipé de : (1) platine motorisée 5 axes, (2) détecteur d'électrons rétrodiffusés de type ASB, (3) détecteurs d'électrons secondaires de type Everhart-Thornley SE2 et VPSE pour la détection des électrons secondaires (dans la chambre et In Lens dans la colonne) et enfin (4) un système d'analyse EDS (à 4 cristaux Silicon Drift Detector) de marque BRUKER.

Pour prévenir l'effet de charge des échantillons, une basse tension (1 ou 5 kV) a été utilisée. La distribution atomique élémentaire dans la surface proche des échantillons ont été mesurés par EDS. Le système utilisé est un Spectromètre de type OXFORD X Max de 50 mm²

(technologie SDD) contrôlé par le Logiciel « INCA ». Le système a été monté sur un FESEM Hitachi SU-70. Des analyses ont été réalisées avec un petit volume adapté à la petite taille des particules. Toutes les analyses ont été traitées avec une tension 5 kV. Pour l'analyse EDX, les échantillons à ces conditions ont été mises en place dans un appareil commercialisé par « Gellermicro Analytical Laboratory » (Boston, USA) et le modèle de quantification de correction porte la marque Phi (phoz) élaboré par Pouchou&Pichoir.



Figure II-12 : Microscope électronique à balayage ainsi que son principe de fonctionnement.

II.4.7. Mesure des aires spécifiques par la méthode (BET)

Les propriétés texturales des solides ont été déterminées au laboratoire LRS-UPMC de Paris (France) grâce à données de sorption de N_2 obtenues à $-196^\circ C$ avec l'appareil Microméritique ASAP 2010 (Autosorb instrument) représenté sur la **Figure II-13**.

Avant l'analyse, les échantillons ont été dégazés à $300^\circ C$ pendant 3 h jusqu'à ce qu'un vide statique stable de 0,263 Pa soit atteint. Le poids de l'échantillon utilisé (initialement autour de 80 mg) a été mesuré exactement après le prétraitement. La surface spécifique par méthode BET (Brunauer Emmett Teller) a été calculée à partir des données d'adsorption sur une plage de pression relative de 0,05 à 0,30, comme recommandé pour les mésoporeux solides [14]. Le diamètre des pores et le volume des pores ont été déterminés selon le modèle Barrett-Joyner et

Halenda (BJH) appliqué à la branche de désorption de l'isotherme. Les différentes classes de pores sont : les Micropores (pore $< 2\text{nm}$), les Mésopores ($2\text{ nm} < \text{pore} < 50\text{ nm}$) et les Macropores (pore $> 50\text{ nm}$ ou 500Å). Les propriétés d'un matériau poreux dépendent de la géométrie et la taille de ses pores ainsi que leur distribution selon la classification de l'UPAC (**Figure II-15**)

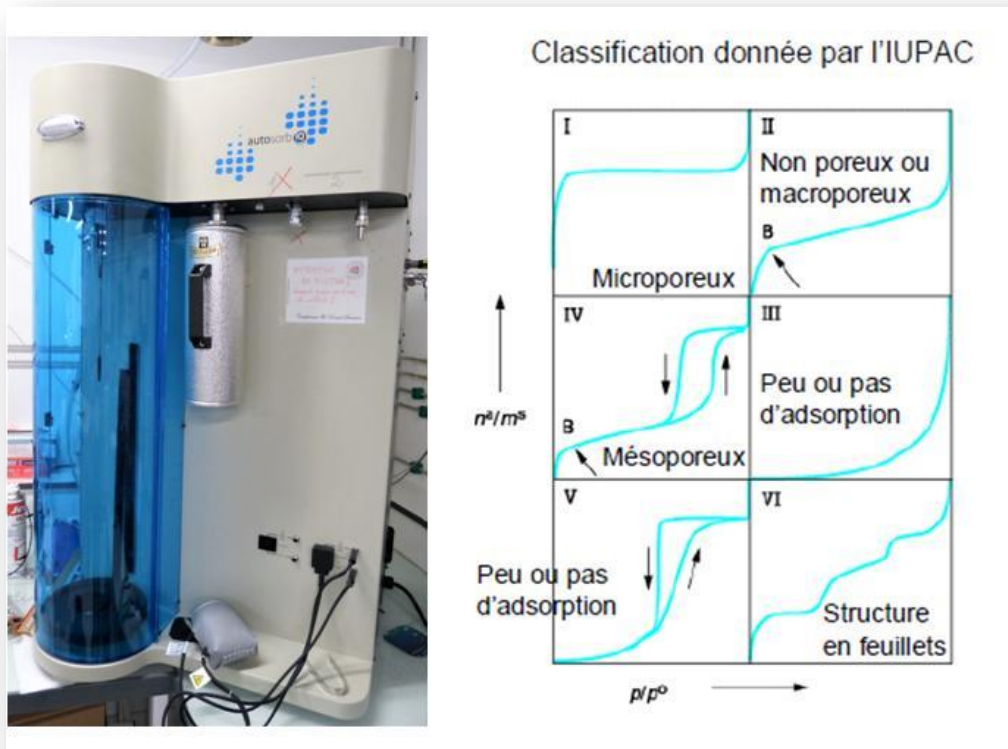


Figure II-13 : (Droite) appareil de mesure de surface spécifique BET, (Gauche) type des isothermes d'adsorption.

II.5. Tests photocatalytiques.

Les propriétés photocatalytiques des matériaux synthétisés lors de ce travail, ont été suivies en milieu aqueux. Le test photocatalytique consiste à suivre la concentration de polluants dans les solutions aqueuses sous irradiation d'une lumière visible-NIR (Near IR : IR proche). Comme déjà mentionné dans la partie bibliographique (chapitre I : Analyse bibliographique), une nouvelle gamme des polluants persistants a vu le jour et correspond à des colorants présents dans les Produits Pharmaceutiques de Soins Personnels (notés PPSPs par

convention) et des colorants issus de l'industrie de textile. Nous avons choisi deux polluants organiques (colorants organiques) comme modèles :

- Le Bleu de Méthylène (noté BM) qui est un colorant organique et polluant présente dans de nombreux effluents. Le colorant BM est sous forme d'une poudre bleue, il provient du produit antiseptique-pharmaceutique «PPSP» (made in Alegria) représenté sur la *Figure I-6* (chapitre I). (le flacon commercial contient une concentration molaire de 10 ppm en Bleu de Méthylène dans un litre de solution aqueuse d'antiseptique). La molécule de Bleu de Méthylène est polycyclique et contient des hétéroatomes d'azote et de soufre dans sa structure. Le colorant BM rentre dans la composition de produits pharmaceutiques antiseptiques de ces produits PPSPs. Afin d'optimiser la purification des eaux usées contaminées par le colorant Bleu de Méthylène, la dégradation photocatalytique est une solution optimale. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) seul ne peut pas dégrader le Bleu de Méthylène, car le pouvoir oxydant de H_2O_2 n'est pas assez suffisant pour pouvoir dégrader ce colorant.
- La Rhodamine-B (notée RhB) est une molécule dont les principales caractéristiques [12] sont reportées et détaillées dans le chapitre I (analyse bibliographique). Dans ce travail le colorant RhB est utilisé comme sensibilisateur dans la photo-oxydation catalytique du méthanol pour former le formaldéhyde. Cette réaction modèle est de facile à étudier et capable de travailler à très faible coût. L'activité photocatalytique sous rayonnement visible-NIR a été comparée sur la base de la transformation du méthanol en formaldéhyde suite à l'oxydation partielle du méthanol. L'utilisation du colorant RhB comme sensibilisateur organique est appropriée pour étendre la photo-réponse du TiO_2 (notre support) dans la région visible de la lumière du soleil [15-18] ; en effet, sous un rayonnement solaire (énergie propre et gratuite), l'absorption élevée de la lumière du soleil permettra le transport d'électrons de ces sensibilisateurs vers la transformation du méthanol en formaldéhyde via un procédé dit « clean » (sans rejets gazeux par exemple) [19]. Le colorant Rhodamine-B peut être utilisé comme meilleur photo-sensibilisant dans lumière visible pour activer l'oxyde de titane selon certains travaux [12, 13], [20-22].

II.5.1. Test photocatalytique élaboré pour la dégradation du Bleu de Méthylène en présence de H₂O₂.

- **Conditions opératoires :**

L'activité photocatalytique des catalyseurs a été évaluée sur l'ensemble des catalyseurs préparés par imprégnation et émulsions tensioactif et copolymère. Le suivi de la concentration en solution aqueuse du polluant colorant Bleu de Méthylène en fonction du temps d'irradiation et en présence d'un certain volume de H₂O₂, a été réalisé sous lumière visible-NIR. Le montage expérimental utilisé est représenté sur *Figure II-18*. Ce montage a été conçu au Laboratoire de Génie Chimique et Environnement de Skikda (LGCES). La dégradation du colorant BM se traduit par une diminution de sa concentration donc de l'absorption en appliquant la loi de Beer-Lambert, selon l'équation :

$$A = \epsilon \times C \times L$$

L'absorbance « A » d'une solution est proportionnelle à « ϵ » qui est le coefficient d'atténuation molaire ou d'absorptivité propre à l'entité chimique (constante) ; « L » est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré et « C » est la concentration de l'entité chimique.

L'activité photocatalytique a été estimée par le suivi de la dégradation d'une solution du BM diluée à partir d'un produit pharmaceutique. La dilution est réalisée pour obtenir la concentration adéquate qui est utilisée dans nos expériences. L'évolution photocatalytique de 100 mL de solution aqueuse contenant C₀=10 ppm de BM (concentration initiale) et un volume de 2,5 mL de H₂O₂ prélevé d'un flacon commercial (Sigma-Aldrich) de H₂O₂ à 30% Vol. La dégradation photocatalytique du BM sous irradiation visible continue, a été étudiée avec 200 mg de Millennium-PC500 commercial, support ou chaque catalyseur au cuivre et zinc préparé par imprégnation et émulsions et traité sous air ou argon.

- **Réacteur photocatalytique :**

La réaction photocatalytique (*Figure II-14*) a été effectuée dans un réacteur en verre Pyrex à double paroi de 400 ml placé dans une chambre noire. Ce réacteur photocatalytique est équipé d'une lampe commerciale phytothérapique (lampe halogène, puissance = 100W, marque = Halopars, fabriquée en Allemagne) qui est placée en tête de réacteur puis presque immergée

dans 1/3 du photoréacteur (*Figure II-14*). La lampe halogène commerciale utilisée dans ce travail contient un mélange de gaz halogènes (iode + brome) sans lumière émise dans le domaine UV mais seulement lumière dans le visible et NIR (IR proche). De plus, le réacteur photocatalytique est équipé d'une entrée et d'une sortie d'eau (*Figure II-14*) pour assurer la circulation de l'eau (avec 1,2 cm de tubes en plastique) et afin d'éviter l'échauffement du réacteur et par la suite du milieu réactionnel.

Avant l'irradiation, le système est mis en chambre noire pendant 30 min pour un équilibre d'adsorption/désorption à la surface du catalyseur à l'aide d'un agitateur magnétique, pour permettre une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation. La concentration de chaque solution de BM dégradée a été prélevée toutes les 30 minutes à l'aide d'une seringue. Les prélèvements sont effectués à des temps réguliers puis filtrés à travers des filtres à micropores (porosité 0,2 μm) afin de limiter la turbidité. Les prélèvements sont ensuite analysés par spectrophotomètre UV-vis.

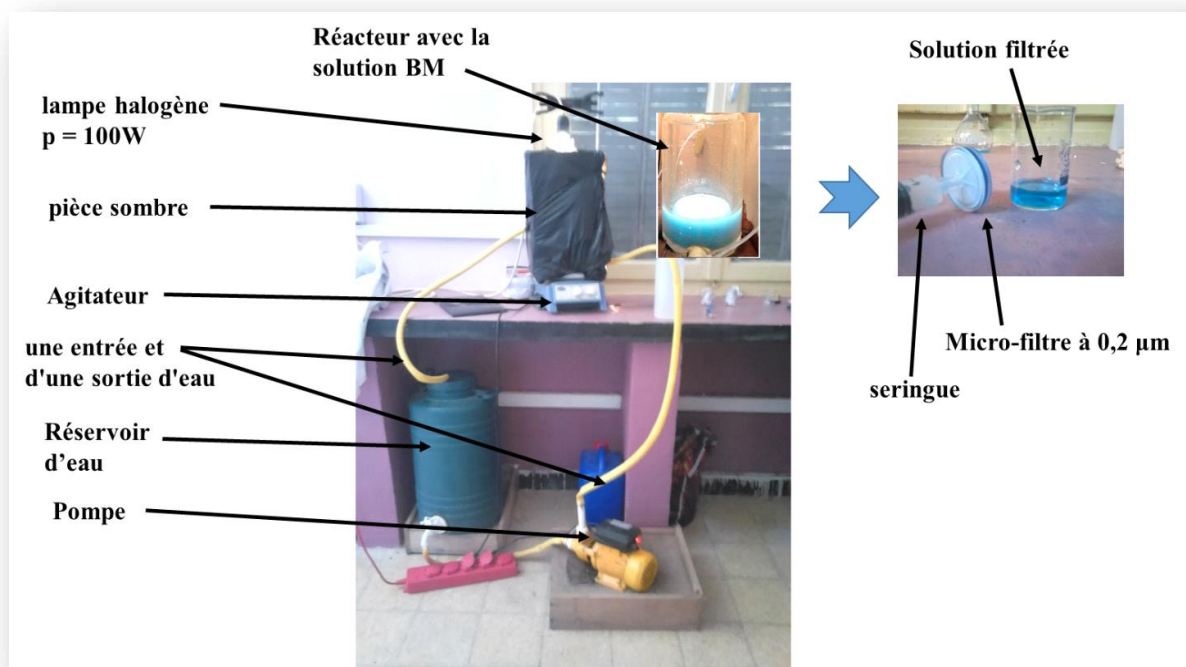


Figure II-14 : Photographique du dispositif expérimental utilisé dans notre test de photodégradation du BM au laboratoire LGCES.

- **Domaine d'irradiation de la lampe commerciale utilisée :**

Pour le test photocatalytique, nous avons utilisé une lampe à incandescence halogène pour l'irradiation photocatalytique car cette lampe irradie dans le domaine visible proche de l'infrarouge (Vis Near IR). Ce domaine d'irradiation comprend des photons entre 450 nm et 800 nm qui sont obtenus à partir de la lampe halogène de puissance 100W (marque : Halopars) représenté sur **Figure II-15**. Ce domaine spectral est inférieur à celui de la radiation solaire du point de vue énergétique. Ce choix est volontaire afin de pouvoir passer à la radiation solaire plus facilement.

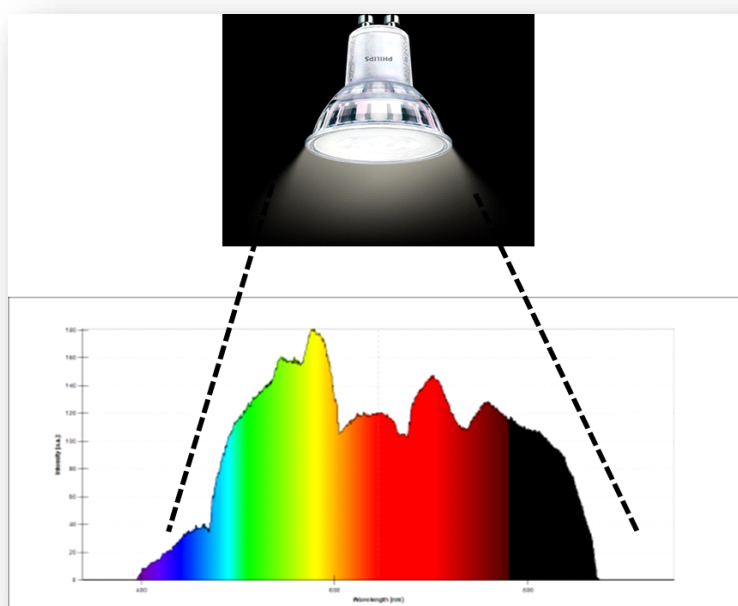


Figure II-15 : Irradiation de la lampe halogène de puissance 100W (marque : Halopars).

- **Détection spectroscopique du colorant BM :**

La spectroscopie d'absorption ultraviolette-visible a été utilisée pour quantifier la concentration du Bleu de Méthylène durant les tests photocatalytiques. Le bleu de méthylène absorbe les photons dans le domaine UV-Vis et son spectre d'adsorption révèle l'existence d'une bande d'adsorption correspondant à la transition $n-\pi^*$ avec une longueur d'onde λ_{\max} centrée à un maximum approximativement de 665 nm. Cette absorption est liée à la concentration du Bleu

de Méthylène par la loi de Beer-Lambert. L'absorption entre 300 nm et 600 nm des solutions du BM a été mesurée par un spectrophotomètre UV-vis (1800 SHIMADZU). L'efficacité de la photo-dégradation est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Photo - dégradation (\%)} = \frac{C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_t}{A_0} \times 100$$

Le spectre d'absorption (enregistré en spectrométrie ultraviolet-visible) d'une solution de concentration de 10 ppm de BM est présenté sur *Figure II-16*, qui représente la réponse du Bleu de Méthylène en fonction du temps d'irradiation de la lampe expérimentale.

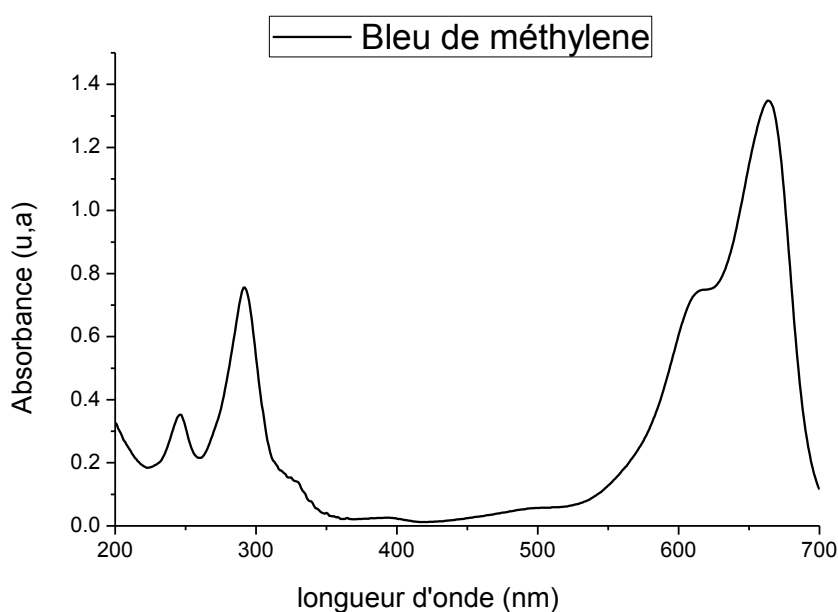


Figure II-16 : Spectre d'absorption UV-Vis du bleu de méthylène.

- **Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène :**

La *Figure II-17* représente la courbe d'étalonnage du colorant BM. Les données de cette courbe ont été réalisées au laboratoire LGCES (Skikda, Algérie) et revérifiées au laboratoire LRS (Paris-France), les résultats sont identiques. La courbe d'étalonnage est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies. Grâce à l'application de la loi de Beer-Lambert, la valeur 10 ppm en Bleu de Méthylène expérimentalement choisie pour notre étude réactionnelle est vérifiée dans ce domaine de concentrations. Cette courbe sert de base dans l'analyse quantitative du polluant Bleu de Méthylène en question durant la régression linéaire.

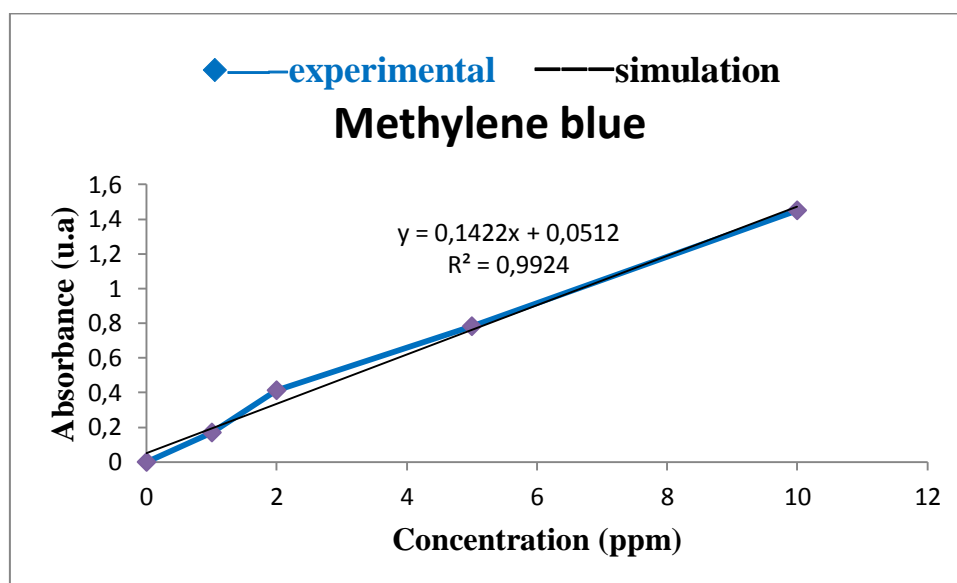


Figure II-17 : Courbe d'étalonnage Bleu de méthylène au maximum d'absorbance.

II.5.2. Test photocatalytique élaboré pour dégradation de Rhodamine-B dans la réaction de photo-oxydation du méthanol en formaldéhyde :

L'oxydation du méthanol est largement étudiée comme modèle de production de formaldéhyde [23]. Le formaldéhyde (HCHO) a une excellente importance économique et des grandes applications dans les industries chimiques [24-26] ; c'est aussi un excellent antimicrobien et agent-désinfectant de stérilisation utilisé dans les détergents, les shampooings et le médical des bureaux. Ces dernières années, un grand nombre d'études ont traité de l'oxydation partielle du méthanol pour la production de formaldéhyde par la moyenne de catalyse hétérogène, électrocatalyse, photocatalyse et procédures d'électro-photocatalyse [24, 27,28]. Actuellement, dans l'industrie, le formaldéhyde est synthétisé par oxydation catalytique directe en phase gazeuse de méthanol (un procédé non propre), en présence de FeMoO_4 hétérogène catalyseur ; en revanche, l'oxydation photocatalytique du méthanol en formaldéhyde en solution aqueuse est considérée comme un processus propre (clean) en raison de piégeage du formaldéhyde dans l'eau.

N. Tabaja et al. [29] ont mentionné que mécanisme de photo-oxydation partielle du méthanol en formaldéhyde peut être accompagné de réactions parallèles et compétitives avec

la formation finale des intermédiaires tels que 1C, CO₂ et acide formique et 2C, méthyle formate. De nombreuses études expérimentales ont été menées pour étudier photochimie catalytique du méthanol en présence de photocatalyseur à base de TiO₂ [25, 30, 31], par exemple, TiO₂ (type anatase ou rutile) et TiO₂ provenant de Degussa-P25 [32–34].

- **Conditions expérimentales et réacteur photocatalytique :**

Le réacteur photocatalytique utilisé pour cette réaction est représenté sur *Figure II-18*. Il est constitué d'un bécher en verre en Pyrex à double paroi de 400 ml (préalablement lavé avec 0,1 mol.L⁻¹ d'une solution de NaOH, avant chaque utilisation). Le montage photocatalytique est équipé d'une lampe halogène (lampe de phytothérapie, 100 W, HALOPAR-OSRAM-30-ALU, Made in Germany) qui a été immergé dans 1/3 à l'intérieur du photoréacteur. La source lumineuse halogène fonctionne avec l'émission de radiations visibles et proches infrarouges. Ce réacteur était relié à un grand réservoir d'eau (10 L) pour assurer la circulation de l'eau et maintenu à température ambiante avec une circulation efficace de l'eau est muni d'une pompe pour maintenir la température d'une aqueuse solution à l'intérieur du réacteur aussi constante que possible à 24,0 ± 0,2 °C).

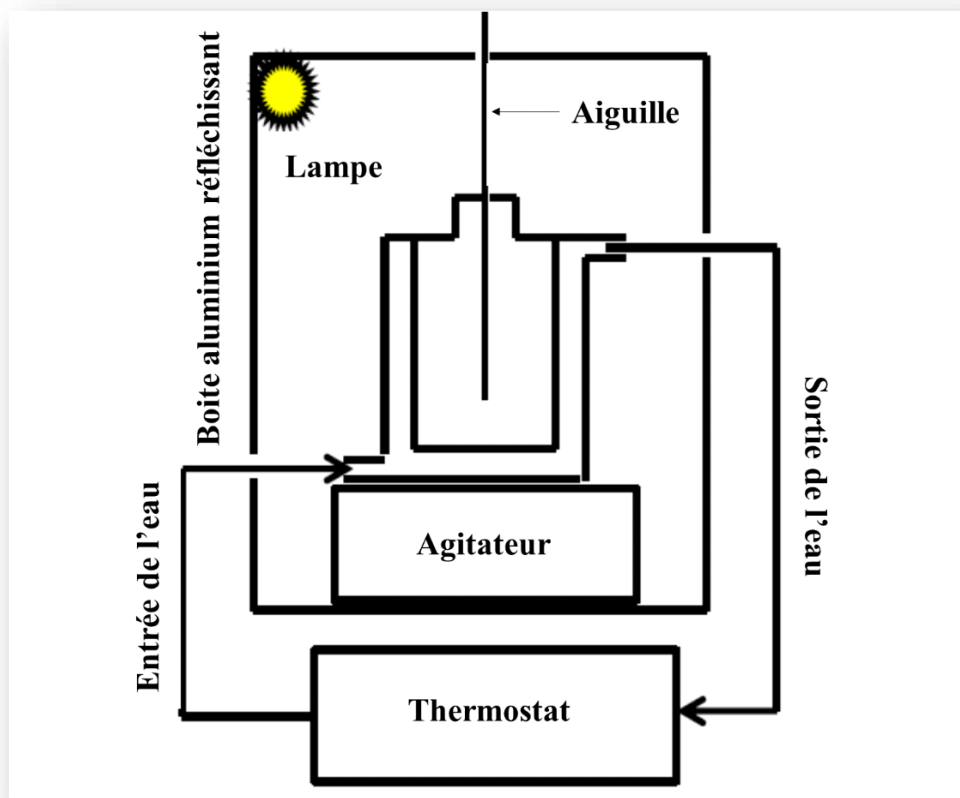


Figure II-18 : Réacteur photocatalytique utilisé pour cette réaction et montage détaillé pour les réactions de photo-oxydation du Méthanol élaboré par les auteurs [35].

Au cours des expériences photocatalytiques, le réacteur a été rempli de 200 mL d'une solution contenant 100 mL de Rhodamine-B dissoute dans un volume d'eau, de telle manière à obtenir une concentration molaire de $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et un résultat pH de 4,1. Puis, 100 mL de méthanol dilué dans un volume d'eau a conduit à une solution de concentration molaire de $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Enfin, 200 mg de catalyseur ont été mis en suspension dans une solution de Rhodamine-B et agité magnétiquement pendant 60 min.

La capacité d'adsorption dans l'obscurité (chambre noire), notée « q_e » et exprimée en g.g^{-1} est calculée suivant l'équation :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{0.2}$$

Où, « C_0 » et « C_e » sont respectivement l'initiale et l'équilibre concentration (ppm ou mg.L^{-1}), « V » est le volume total de solution (mL) et « m » est la quantité d'adsorbant utilisée (g). La lampe était seulement allumée après 60 min d'adsorption dans la chambre noire.

En même temps que le la lampe se déclenche, la solution de méthanol a été ajoutée dans le réacteur qui a été maintenu sous irradiation visible continue au temps total de réaction de 150 min. Les absorptions de la solution ont été enregistrées après chaque 10 min de test (à l'aide d'une seringue et d'un couvercle de 0,5 cm de diamètre en haut du réacteur pour permettre un temps basé sur l'échantillonnage). Afin de limiter la turbidité, la membrane contenant des filtres (0,2 μm de porosité) systématiquement utilisés.

- **Domaines d'irradiation de la lampe commerciale :**

Pour ce test photocatalytique, nous avons utilisé la même lampe représentée sur la *Figure II-15* (Voir § II.5.1) avec un domaine spectrale appartenant au visible avec une partie dans le domaine IR proche (visible à la limite de l'infrarouge). Ce domaine du spectre électromagnétique est très proche de celui du soleil que nous visons dans les perspectives de ce travail de recherche.

- **Détection spectrale du formaldéhyde et RhB par spectroscopie UV-visible :**

À l'aide du spectrophotomètre Shimadzu-UV-2501PC, les spectres UV-vis servent à la quantification de formaldéhyde et de Rhodamine-B en solutions en fonction du temps. Grâce à l'équation de Beer-Lambert ($A = \epsilon \times C \times L$), la concentration a été calculée avec l'équation $C (\text{mol.L}^{-1}) = A/19400$.

La concentration en parties par million (ppm) a été utilisée pour suivre toute évolution de la réaction photocatalytique. La conversion de concentration de la molarité (mol.L^{-1}) vers la concentration en ppm a été calculée en utilisant l'équation :

$$C (\text{ppm}) = \frac{[106 \times C \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \times M (\text{g/mol})]}{998,2071 (\text{kg.m}^{-3})}$$

Où «M» est la masse molaire (479,02 g.mol⁻¹ pour la Rhodamine-B, 32,04 g.mol⁻¹ pour le méthanol et 30,03 g.mol⁻¹ pour le formaldéhyde) et 998,2071 kg m⁻³ est la densité de la solution d'eau à une température de 20°C.

Le formaldéhyde a été quantifié par son absorption à 305 nm en utilisant Spectroscopie UV-vis et courbes d'étalonnage à 06 points [36]. Le photocatalytique transformation du méthanol en formaldéhyde en présence de RhB a été décrit par une loi cinétique de pseudo-premier ordre selon la Modèle de Langmuir-Hinshelwood, donc le taux d'élimination photocatalytique de RhB pourrait être exprimé par la relation suivante :

$$C_t = C_0 \times e^{-k \times t}$$

Où «C_t» représente la concentration de RhB au temps «t» d'irradiation, «C₀» est la concentration initiale, «k» est la constante de vitesse de réaction apparente de la cinétique de pseudo-premier ordre et «t» est le temps d'exposition à l'irradiation [37]. Par conséquent, après de nombreuses équations mathématiques, la photo-élimination l'efficacité (% d'élimination) de RhB a été calculée en trois étapes [35] :

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-k \times t} \rightarrow \ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k \times t \rightarrow \% \text{ of removal} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

- **Détection spectroscopique des molécules organiques seules (réactifs et produit) :**

Pour une molécule organique, trois transitions électroniques possibles, comme $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ (or $n \rightarrow \sigma^*$), $n \rightarrow \pi^*$, sont représentés dans notre représentation schématique de **Figure II-19-A**. Selon Mc Connell et al. [38], les solvants, tels que méthanol, éthanol, n-hexane ... etc, présentent des absorptions avec du bleu ou du rouge couleur selon la position de leurs différentes bandes obtenues dans le domaine visible du spectre électromagnétique. Les auteurs [38] ont aussi mentionné les transitions électroniques dans la région UV (<400 nm). La transition électronique que nous avons schématisée (**Figure II-19-A**) résultent de l'interaction des rayonnements ultraviolets-visibles avec un composé organique contenant des atomes avec orbitale atomique hybridée, combinaisons s-p (sous forme de méthanol et de formaldéhyde). La transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ nécessite plus l'énergie et n'est pas observée dans la gamme UV – vis.

Seulement $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ les transitions électroniques sont détectées dans la région UV – vis en bon accord avec [38].

Trois spectres sont représentés sur la *Figure II-19-B*, *Figure II-19-C* et *Figure II-19-D*. Ces spectres ont été enregistrés sur : (i) solution aqueuse contenant 10 ppm de colorant RhB (comme dans les conditions de nos travaux) (ii) 0,25 ppm de méthanol dilué dans l'eau et (iii) 30 ppm de formaldéhyde dilué dans l'eau. Le spectre UV-vis du colorant RhB (*Figure II-19-B*) a révélé une bande intense centrée à 554 nm accompagnée d'une deuxième bande (300–400 nm) d'intensité plus faible, identifiée comme une impureté du produit commercial RhB.

Les spectres UV-vis des solutions de méthanol et formaldéhyde sont présentés sur *Figure II-19-C* et *Figure II-19-D* respectivement. La concentration nominale de méthanol a été fixée à 0,25 ppm et expérimentale la concentration était de 0,2 ppm. De plus, le nominal la concentration en formaldéhyde correspond à 30 ppm contre concentration expérimentale de 29 ppm. Compte tenu de la valeur proche entre concentrations nominales et expérimentales, ces expériences ont été concluantes pour identifier différentes bandes spectroscopiques de méthanol et formaldéhyde. En effet ; trois transitions électroniques ont été identifiées dans *Figure II-19-A* et attribuées à $n \rightarrow \sigma^*$ (λ_{\max} : 210 nm), $\pi \rightarrow \pi^*$ (λ_{\max} : 280 nm) et $n \rightarrow \pi^*$ (λ_{\max} : 512 nm) de méthanol. Pour le formaldéhyde (*Figure II-19-D*) seulement deux les transitions électroniques claires sont identifiées et attribuées aux transitions électroniques $n \rightarrow \pi^*$ (λ_{\max} : 305 nm) et à $\pi \rightarrow \pi^*$ (λ_{\max} : 230 nm).

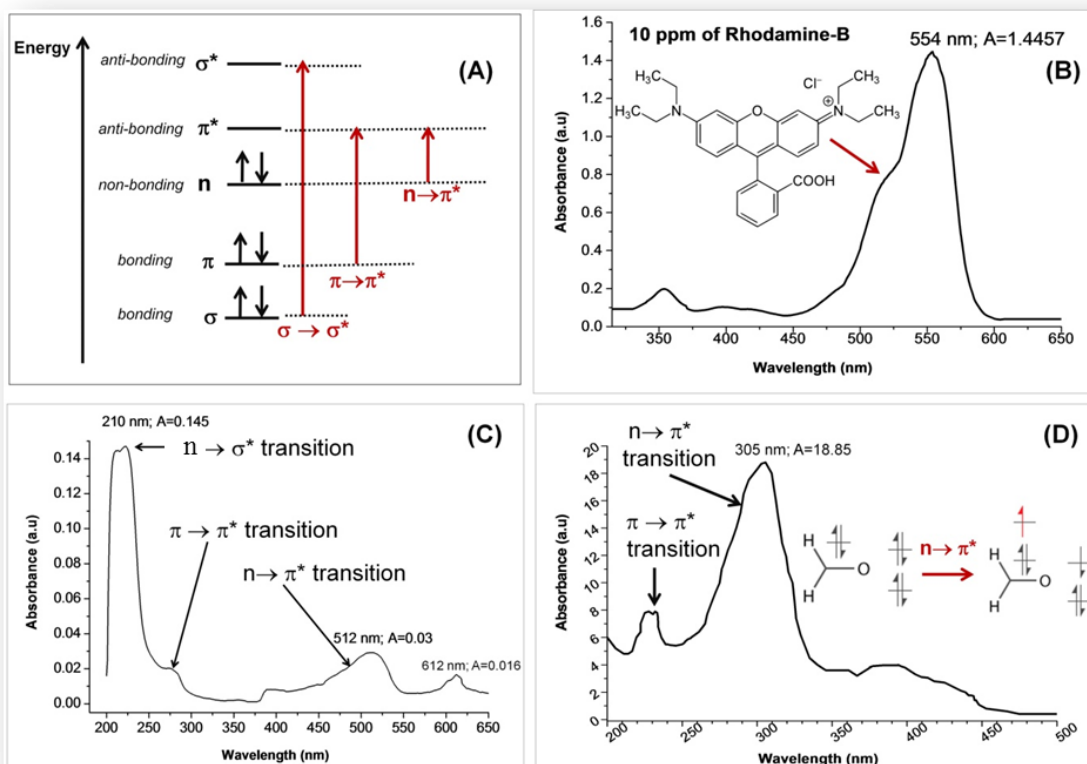


Figure II-19 : (A) Représentation des différentes transitions sous lumière UV-vis. Spectre d'absorption UV-vis de la solution aqueuse de : (B) 10 ppm RhB, (C) 0.25 ppm de méthanol et (D) 30 ppm de formaldéhyde.

- **Courbe d'étalonnage du méthanol, RhB et formaldéhyde :**

Les courbes d'étalonnage de la RhB et du formaldéhyde ont été reportés sur les figures respectives *Figure II-20* et *Figure II-21*. Chaque courbe représente les valeurs de l'absorbance de la molécule organique en fonction de leur concentration. Ces courbes nous ont permis de calculer la productivité en formaldéhyde et de quantifié le pourcentage de photo-dégradation du colorant RhB.

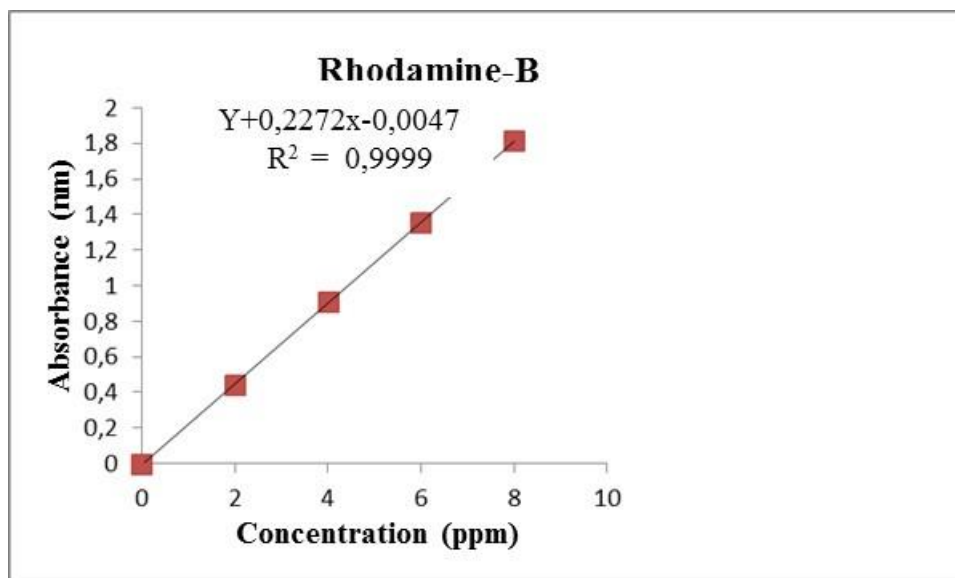


Figure II-20 : Courbe d'étalonnage Rhodamine-B.

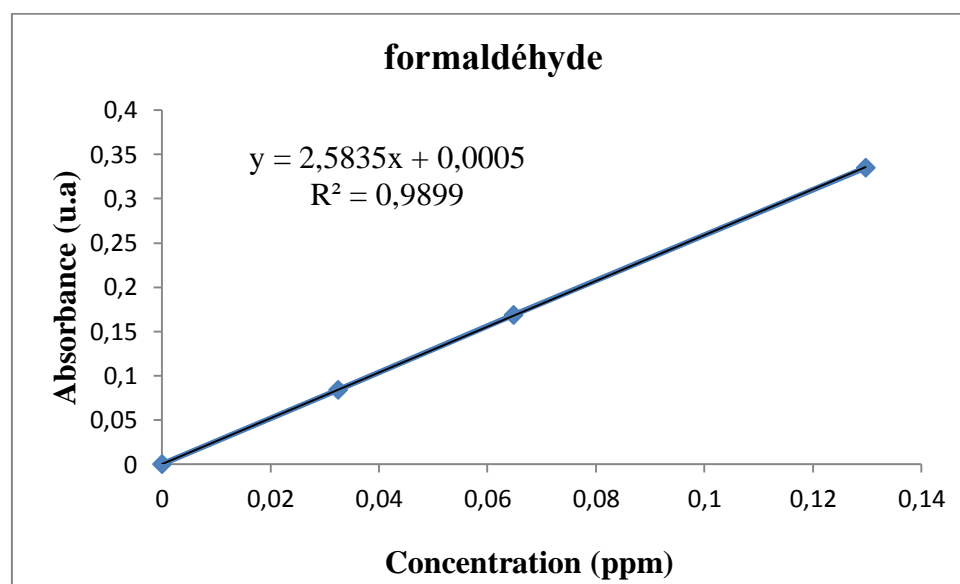


Figure II-21 : Courbe d'étalonnage du formaldéhyde.

II.6. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous présentons les protocoles de préparations dont les précurseurs par lesquels les nanoparticules de dioxyde de titane sont obtenues, Des techniques pour caractériser les propriétés des particules dans l'approche spectroscopique en particulier la structure, la

morphologie, la composition chimique et l'optique. Ainsi que le montage expérimental et les méthodes d'analyses pour surveiller l'activité photocatalytique, sont proposées.

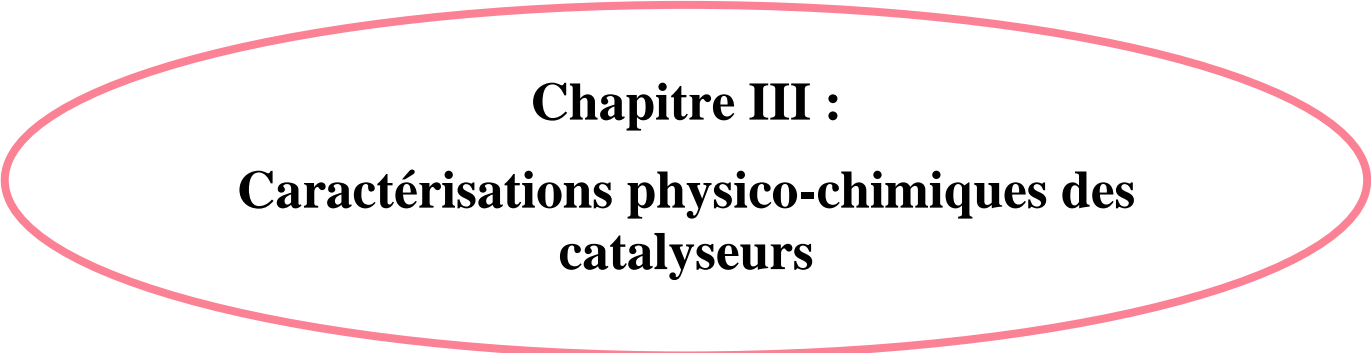
Références bibliographiques :

- [1] A. Truppi, F. Petronella, T. Placido, M. Striccoli, "Visible-light-active TiO₂-based hybridnanocatalysts for environmental applications", *J. Catal.*, 7 (4) (2017), 100.
- [2] V. Singh, P. Khullar, P.N. Dave, N. Kaur, "Micelles, mixed micelles, and applications of polyoxypropylene (PPO)-polyoxyethylene (PEO)-polyoxypropylene (PPO) Triblock polymers", *Int. J. Ind. Chem.*, 4 (1) (2013), 1-8.
- [3] W. Chettah, S. Barama, M.S. Medjram, M. Selmane, D. Montero, A. Davidson, J.C. Védrine, "Anatase titania activated by Cu (II) or Zn (II) nanoparticles for the photooxidation of methanol assisted by Rhodamine-B", *J. Mater. Chem. Phys.*, 257 (2021), 123714.
- [4] M. Khairy, W. Zakaria, "Effect of metal doping of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes", *Egypt. J. Petrol.* 23 (2014), 419–426.
- [5] A.J. Simamora, T.L. Hsiung, F.C. Chang, T.C. Yang, C.Y. Liao et H. Paul -Wang, "Photocatalytic splitting of seawater and degradation of methylene blue on CuO/nano TiO₂", *Inter. J. Hyd. Ener.*, 37 (18) (2012), 13855-13858.
- [6] C. Sotelo-Vazquez, R. Quesada-Cabrera, M. Ling, D.O. Scanlon, A. Kafizas, P. K. Thakur, T.L. Lee, A. Taylor, G.W. Watson, R.G. Palgrave, J.R. Durrant, C. S. Blackman, I.P. Parkin, "Evidence and effect of photogenerated charge transfer for enhanced photocatalysis in WO₃/TiO₂ heterojunction films: a computational and experimental study", *J. Adv. Funct. Mater.* 27 (2017), 1–10.
- [7] B.H. Toby, "R-factors in Rietveld analysis: how good is good enough?", *J. Powder. Diffr.* 21 (2006), 67–70.
- [8] H.M. McConnell, "Electron densities in semiquinones by paramagnetic resonance", *J. Chem. Phys.*, 24 (3) (1956), 632-632.
- [9] H.M. McConnell, C. Heller, T. Cole, R.W. Fessenden, "Radiation Damage in Organic Crystals. I. CH(COOH)₂ in Malonic Acid", *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (4) (1960), 766-775.
- [10] D. Kilvelson, "Theory of ESR Linewidths of Free Radicals", *J. Chem. Phys.*, 33 (4) (1960), 1094-1106.

- [11] C. Chachaty, “Spectrométrie par résonance paramagnétique électronique”, *Techniques de l’Ingénieur, Analyse et Caractérisation*, 4 (P2885) (1999), p. P2885. 1-P2885. 16.
- [12] J.M. Chem, “Recent advances in dye-sensitized semiconductor systems for photocatalytic hydrogen production”, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 4 (2016), 2365–2402.
- [13] E. Yoshioka, S. Kohtani, T. Jichu, T. Fukazawa, T. Nagai, A. Kawashima, Y. Takemoto, H. Miyabe, “Aqueous-medium carbon \square carbon bond-forming radical reactions catalyzed by excited rhodamine B as a metal-free organic dye under visible light irradiation”, *J. Org. Chem.* 81 (2016), 7217–7229.
- [14] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho, “Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis”, *New J. Chem.* 40 (2016), 3000–3009.
- [15] M. Miyauchi, H. Irie, M. Liu, X. Qiu, H. Yu, K. Sunada, K. Hashimoto, “Visible-light-sensitive photocatalysts: nanocluster-grafted titanium dioxide for indoor environmental remediation”, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016), 75–84.
- [16] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, “Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under visible light irradiation in aqueous TiO₂ dispersions”, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), 5845–5851.
- [17] L. Muszkat, L. Feigelson, L. Bir, K.a. Muszkat, “Photocatalytic degradation of pesticides and bio-molecules in water”, *J. Pest Manag. Sci.* 58 (2002), 1143–1148.
- [18]] Y. Park, Y. Na, D. Pradhan, B.K. Min, Y. Sohn, “Adsorption and UV/Visible photocatalytic performance of BiOI for methyl orange, Rhodamine B and methylene blue: Ag and Ti-loading effects”, *J. Cryst. Eng. Comm* 16 (2014)? 3155–3167.
- [19] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho, “Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis”, *New J. Chem.* 40 (2016), 3000–3009.
- [20] M. Yin, Z. Li, J. Kou, Z. Zou, “Mechanism investigation of visible light-induced degradation in a heterogeneous TiO₂/eosin Y/rhodamine B system”, *J. Environ. Sci. Technol.* 43 (2009), 8361–8366.

- [21] Y. Bu, Z. Chen, “Effect of oxygen-doped C₃N₄ on the separation capability of the photoinduced electron-hole pairs generated by O-C₃N₄@TiO₂ with quasi-shell-core nanostructure”, *J. Electrochim. Acta.* 144 (2014), e42–e49.
- [22] J. He, J. Wang, Y. Chen, J. Zhang, D. Duan, Y. Wang, Z. Yan, “A dye-sensitized Pt@ UiO-66(Zr) metal-organic framework for visible-light photocatalytic hydrogen production”, *J. Chem. Commun.* 50 (2014), 7063–7066.
- [23] Z. Li, A. Ivanenko, X. Meng, Z. Zhang, “Photocatalytic oxidation of methanol to formaldehyde on bismuth-based semiconductors”, *J. Hazard Mater.* 380 (2019), 120822.
- [24] A.C. Lausche, J.S. Hummelshøj, F. Abild-pedersen, F. Studt, J.K. Nørskov, “Application of a new informatics tool in heterogeneous catalysis: analysis of methanol dehydrogenation on transition metal catalysts for the production of anhydrous formaldehyde”, *J. Catal.* 291 (2012), 133–137.
- [25] L.E. Heim, H. Konnerth, M.H.G. Prechtl, “Future perspectives for formaldehyde: pathways for reductive synthesis and energy storage”, *J. Green Chem.* 19 (2017), 2347–2355.
- [26] M.H. Peyrovi, N. Parsafard, H. Hasanpour, “Catalytic study of the partial oxidation reaction of methanol to formaldehyde in the vapor phase”, *J. Bull. Chem. React. Eng. & Catal.* 13 (2018), 520–528.
- [27] H.Y. Kim, H.M. Lee, H. Metiu, “Oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde by a vanadium oxide cluster supported on rutile TiO₂ (110): which oxygen is involved? “*J. Phys. Chem. C* 114 (2010), 13736–13738.
- [28] T.J. Yang, J.H. Lunsford, Partial oxidation of methanol to formaldehyde oxide on silica over molybdenum, *J. Catal.* 103 (1987) 55–64.
- [29] N. Tabaja, S. Casale, D. Brouri, A. Davidson, H. Obeid, J. Toufaily, T. Hamieh, “Quantum-dots containing Fe/SBA-15 silica as “ green ” catalysts for the selective photocatalytic oxidation of alcohol (methanol , under visible light)”, *J. Comptes Rendus - Chim.* 18 (2015), 358–367.
- [30] K. Kořcí, I. Troppov’a, M. Edelmannov’a, J. Starostka, L. Matějov’a, J. Lang, M. Reli, H. Drobn’a, A. Rokici’nska, P. Ku’strowski, L. ”Capek, Photocatalytic decomposition of methanol over La/TiO₂ materials”, *J. Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018), 34818–34825.

- [31] Q. Shi, G. Ping, X. Wang, H. Xu, J. Li, J. Cui, H. Abroshan, H. Ding, G. Li, "CuO/TiO₂ heterojunction composites: an efficient photocatalyst for selective oxidation of methanol to methyl formate", *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019), 2253–2260.
- [32] S. Goldstein, D. Behar, J. Rabani," Mechanism of visible light photocatalytic oxidation of methanol in aerated aqueous suspensions of carbon-doped TiO₂", *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), 15134–15139.
- [33] Q. Yuan, Z. Wu, Y. Jin, L. Xu, F. Xiong, Y. Ma, W. Huang," Photocatalytic cross-coupling of methanol and formaldehyde on a rutile TiO₂(110) surface", *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013), 5212–5219.
- [34] T.S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, "Enhanced direct sunlight photocatalytic oxidation of methanol using nanocrystalline TiO₂ calcined at different temperature", *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014).
- [35] F.H. Hussein, A.F. Halbus, "Rapid decolorization of cobalamin", *Int. J. Photoenergy* 2012 (2012), 1–9.
- [36] L. Sun, J.R. Bolton, "Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO₂ suspensions", *J. Phys. Chem.* 100 (2002), 4127–4134.
- [37] F.H. Hussein, A.F. Halbus, H.a.K. Hassan, W.a.K. Hussein, 'Photocatalytic degradation of bismarck brown G using irradiated ZnO in aqueous solutions", *E-Journal Chem.* 7 (2010), 540–544.
- [38] H. McConnell," Effect of polar solvents on the absorption frequency of n→π electronic transitions", *J. Chem. Phys.* 20 (1952), 700–704.



Chapitre III :
Caractérisations physico-chimiques des
catalyseurs

III.1. L'objectif des analyses physico-chimiques.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation physico-chimique effectuée sur nos deux séries de photocatalyseurs obtenus par des modifications d'une nanopoudre TiO₂ (anatase) commercialisée sous le nom de « Millenium-PC500 ». Rappelons que nous avons synthétisé des photocatalyseurs contenant une quantité de cuivre et zinc dispersée sur la nanopoudre TiO₂ par voies d'imprégnation et d'émulsions (en utilisant un tensioactif et un copolymère). Les caractérisations de ces catalyseurs constitueront un appui analytique solide pour l'interprétation de nos résultats photocatalytiques ; c'est pourquoi, nous nous sommes plus intéressés ici, aux propriétés structurales par DRX et propriétés optiques des catalyseurs tels qu'on peut les mettre en évidence par des mesures de spectroscopie UV-visible. Nous avons évaluées leurs énergies de band-gap. Nous avons également eu besoin de l'analyse RPE pour comprendre la présence des espèces paramagnétiques Ti³⁺, ainsi nous avons mis en évidence deux modifications qui altèrent les valeurs band gap, la présence des liaisons M-Ti et d'ions Ti³⁺ stabilisées en surface du dioxyde de titane (sites octaédriques) et insérées en sites réticulaires (sites tétraédriques).

Les principales techniques d'analyses physico-chimiques utilisées sont :

- La diffraction des rayons X (DRX) qui sert à identifier les structures des phases cristallines qui sont présentes dans les échantillons. Cette analyse n'est fiable que si ces phases sont bien cristallisées et de tailles suffisantes, au-dessus de la limite de détection, habituellement localisée à 5 nm en DRX.
- La résonance paramagnétique électronique (RPE) permet de détecter si un matériau possède des électrons non-appariés. Ces électrons (placé dans un champ magnétique) sont mis en évidence en soumettant l'échantillon en parallèle à une onde radiofréquence de fréquence fixe et à un champ magnétique croissant. Dans les structures photocatalytiques que nous étudions, les molécules comme le dioxygène contiennent deux électrons célibataires et peuvent se coupler pour donner soit un état singlet (S=0) diamagnétique, soit un état triplet (S=1) paramagnétique. Un matériau avec un triplet paramagnétique pourra réagir mieux en réaction photocatalytique en présence du

polluant (un colorant dans notre cas). On s'attend à ce qu'une molécule triplet réagisse mieux dans une réaction photocatalytique en présence de polluant (colorant dans notre cas)

- La spectroscopie UV-vis du solide a permis d'obtenir les signaux de réflexion à la surface de nos solides qui varient en fonction des longueurs d'ondes des lumières incidentes, en utilisant une cellule de réflexion diffuse couverte de téflon (100% réfléchissant). A l'aide des spectres de réflexion obtenus et d'un programme de calcul simple, nous avons obtenu les fonctions de Kubelka Munk qui représentent communément les graphiques utilisés pour déterminer le Band-Gap optique (BG) de nos matériaux. Nous avons calculé les énergies Band-Gap (E_{BG}) à partir de nos diagrammes afin de déterminer la conduction de nos matériaux photocatalytiques semi-conducteurs et les rendements quantiques de photo-courant dans le dioxyde de titane (support TiO_2) en fonction de l'énergie des photons incidents. Sur les graphiques, nous avons utilisé la relation suivante afin de déterminer les valeurs de band-gap, (notée E_g) :

$\eta = \frac{A}{hv} * (hv - E_g)^m$ avec $m = 1/2$ pour une transition électronique direct et $m = 2$ pour une transition indirecte. Nous avons calculé les énergies de band-gap (E_{BG}) de nos solides afin de pouvoir corrélérer avec leurs réactivités.

- La Microscopie Electronique à Balayage-permet de caractériser les particules de nos solides à l'échelle de quelques nanomètres. L'analyse de microscopie est couplée à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie, cette technique est notée «EDS» et elle permet de donner la répartition des éléments constitutifs de nos photocatalyseurs. La Cartographie-X est une technique associée, elle permet de visualiser les cartographies véritables des photocatalyseurs en donnant différentes couleurs de fond sur les clichés MEB, chaque couleur met en évidence la répartition des éléments chimiques obtenus.
- La spectrométrie de Fluorescence des rayons X (FX) est une technique d'analyse chimique utilisant la fluorescence des atomes lorsqu'ils sont irradiés avec des rayons X. Le spectre FX obtenu, sous forme de pics assez-larges, est caractéristique de la composition de nos échantillons en analysant quantitativement les aires des pics sur les

spectres FX et on peut en déduire la composition élémentaire ou concentrations massiques en élément de cœur (bulk).

- L'analyse texturale de surface (méthode BET) a été étudiée pour obtenir les surfaces spécifiques de nos catalyseurs grâce à la méthode dynamique de physisorption de l'azote (à la température de l'azote liquide). Des isothermes de physisorption d'azote à 77K sont enregistrées grâce à un logiciel informatique. A partir de ces isothermes, un calcul permet d'obtenir la surface spécifique de l'échantillon en appliquant la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) aux premiers points de l'isotherme. Le pallier vertical indique la condensation capillaire dans les mésopores qui a lieu. Il s'agit donc d'une méthode dynamique de physisorption de l'azote (à la température de l'azote liquide). Les isothermes peuvent également être traitées pour obtenir le volume des pores par des méthodes proposées par BJH (Barret-Joyner-Halenda) ou des β -plots qui permettent d'obtenir les volumes mésoporeux et volume total (les volumes microporeux sont obtenus par soustraction de ces deux derniers et n'excèdent pas 20% du volume poreux total). Le volume poreux total est égal au volume mesuré pour P/P_0 proche de 0,98-0,99. Il est important de connaître la surface et les pores d'un solide et de vérifier où sont localisées les espèces actives si on veut pouvoir introduire une activation par effet de confinement.

III.2. Caractérisations physico-chimiques.

III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).

III.2.1.a/ Diffraction des rayons X des précurseurs et du support.

Les diffractogrammes RX enregistrés à température ambiante des deux précurseurs Millennium-PC500 avant et après calcination à 450°C sont regroupés sur la *Figure III-1*. Le diffractogramme de la poudre utilisée comme support, noté a-TiO₂, est reporté également sur la *Figure III-1*. Rappelons que le support mixte a-TiO₂ est constitué d'un mélange de deux quantités massiques correspondantes à 80% en poids de Millennium-P500 (commercial) non-calciné et 20% en poids de Millennium-P500 calciné (à 450°C). Ce support a-TiO₂ obtenu a

été utilisé pour les préparations des photocatalyseurs par imprégnation classique et par des méthodes d'émulsions utilisant un tensioactif ou un copolymère.

Le modèle-DRX du précurseur commercial Millennium-PC500 non-calciné (*Figure III-1*) montre la présence de quelques raies intenses caractéristiques du dioxyde de titane anatase pur et aucune impureté n'a été détectée. L'absence également de la phase TiO_2 rutile JCPDS#089-0552 a été remarquée. Sur les trois diffractogrammes de la *Figure III-1*, les raies intenses caractéristiques du dioxyde de titane sont de structure anatase. La symétrie révélée par les diffractogrammes semble correspondre à la symétrie Tétragonale du système cristallin de l'anatase TiO_2 (maille tétragonale) avec le groupe spatial I41/amd (I41), la maille est centrée (mode I) et correspond à un groupe d'espace I41, ce qui signifie que les angles α , β et γ sont tous égaux à 90° . Les paramètres de maille $a=b=3,785 \text{ \AA}$ sont égaux entre eux et différents de $c = 9,514 \text{ \AA}$ et il y a un nombre de motifs par maille « Z » égal à 4.

Les positions et les intensités des raies de l'unique phase détectée pour le Millennium-PC500 non-calciné coïncident parfaitement avec les positions attendues pour les plans cristallographiques d_{hkl} les plus intenses avec les indices de Miller h, k et l, tels : $d_{101}=3,51\text{\AA}$; $d_{004}=2,37\text{\AA}$; $d_{200}=1,89\text{\AA}$; $d_{105}=1,7\text{\AA}$; $d_{211}=1,66\text{\AA}$ et $d_{204}=1,48\text{\AA}$ pour TiO_2 anatase (JCPDS#03-065-5714, voir partie Annexe). Les positions 2θ et les intensités relatives des pics de diffraction des rayons X observés sur la poudre Millennium-P500 non-calcinée coïncident parfaitement avec ceux de la fiche théorique JCPDS#065-5714 ce qui signifie l'absence d'orientation préférentielle.

Le diffractogramme de rayons X (*Figure III-1*) enregistré pour le précurseur Millennium-PC500 calcinée à 450°C sous air (noté 20%) révèle la présence de raies attribuables à la seule phase dioxyde de titane de variété allotropique anatase (JCPDS#065-5714). Ces raies semblent largement plus étroites et moins intenses que celles du Millennium-PC500 non-calciné. Cette différence est attribuée à une perte d'hydratation pendant l'étape de calcination qui affecte la cristallinité du solide (augmentation de taille apparente, par passage d'un échantillon polycristallin à un échantillon monocristallin par exemple).

Afin de mieux comprendre l'impact de l'étape de la calcination sur la structure de notre composé commercial et support, la *Figure III-2* montre une analyse de la largeur mi-hauteur (FWHM en anglais) de la raie (101) la plus intense, qui est observée à $2\theta = 24^\circ, 53^\circ$ pour respectivement les échantillons Millennium-PC500 non-calciné et Millennium-PC500 calciné. A partir de la *figure-III-2* précédente, une variation de la largeur mi-hauteur de la raie (101)

est observée entre les deux échantillons, en effet, suivant l'axe-X (*Fig.III-2*) la taille calculée au départ de la raie (101) pour le Millennium-PC500 calciné est moindre par rapport à celle calculée pour le Millennium-PC500 non-calciné. Cette différence est imputable à une influence de l'étape de calcination sur les plans de diffraction (101) puisque la taille des cristallites est responsable de l'intensité de la raie (101) ce qui permet de déterminer le clivage parfait dans la structure de TiO₂ anatase et connaître les dimensions. Nous soulignons que la dimension perpendiculaire au plan (101) diminue après la calcination à 450°C/3h sous air du Millennium-PC500 commercial.

La taille moyenne des cristallites a été mesurée en utilisant l'équation de Debye–Scherrer. Dans le *Tableau III-1*, a été reportée la taille des cristallites déterminée par l'équation de Debye–Scherrer pour les plans cristallographiques (101), (103), (200) et (204) les plus significatifs des poudres Millennium-PC500 calciné et non-calciné et du support. Pour le a-TiO₂, la valeur de la distance interréticulaire reste égale à celle observée pour la poudre de Millennium-PC500 calciné et non-calciné ($d_{101}=3,50 \text{ \AA}$), indiquant ainsi aucun changement tel un glissement ou déplacement de la raie (101) la plus intense. Le mélange des deux précurseurs calciné et non-calciné ne conduit pas à un élargissement de la distance d_{101} et donc n'affecte pas la structure. La taille moyenne des cristallites (noté $\tau_{\text{cristallites}}$) a été mesurée perpendiculairement aux plans réticulaires indexés comme (101) et les cristallites donnent le pic de diffraction le plus intense et répond à la tendance décroissante suivante :

$$\tau_{\text{Cristallites}} : \text{Millennium-P500 calciné (42,9 nm)} < \text{Millennium-P500 non-calciné (47,4 nm)} \\ < \text{a-TiO}_2 \text{ (118,6 nm)}$$

Ce classement montre une diminution de la taille des cristallites après calcination du Millennium-P500. On observe également d'après ce classement que le support a-TiO₂ présente la taille moyenne des cristallites la plus élevée et par conséquent, les particules les plus volumineuses (sachant qu'une particule est composée de plusieurs cristallites). Ce résultat est probablement dû à un grossissement des cristallites de a-TiO₂ à cause d'une agglomération des particules du précurseur calciné à 450°C/3h. Pour les autres plans cristallographiques (103), (200) et (204), les valeurs significativement trouvées sont différentes les unes des autres mais varient selon la même tendance que celle des plans (101).

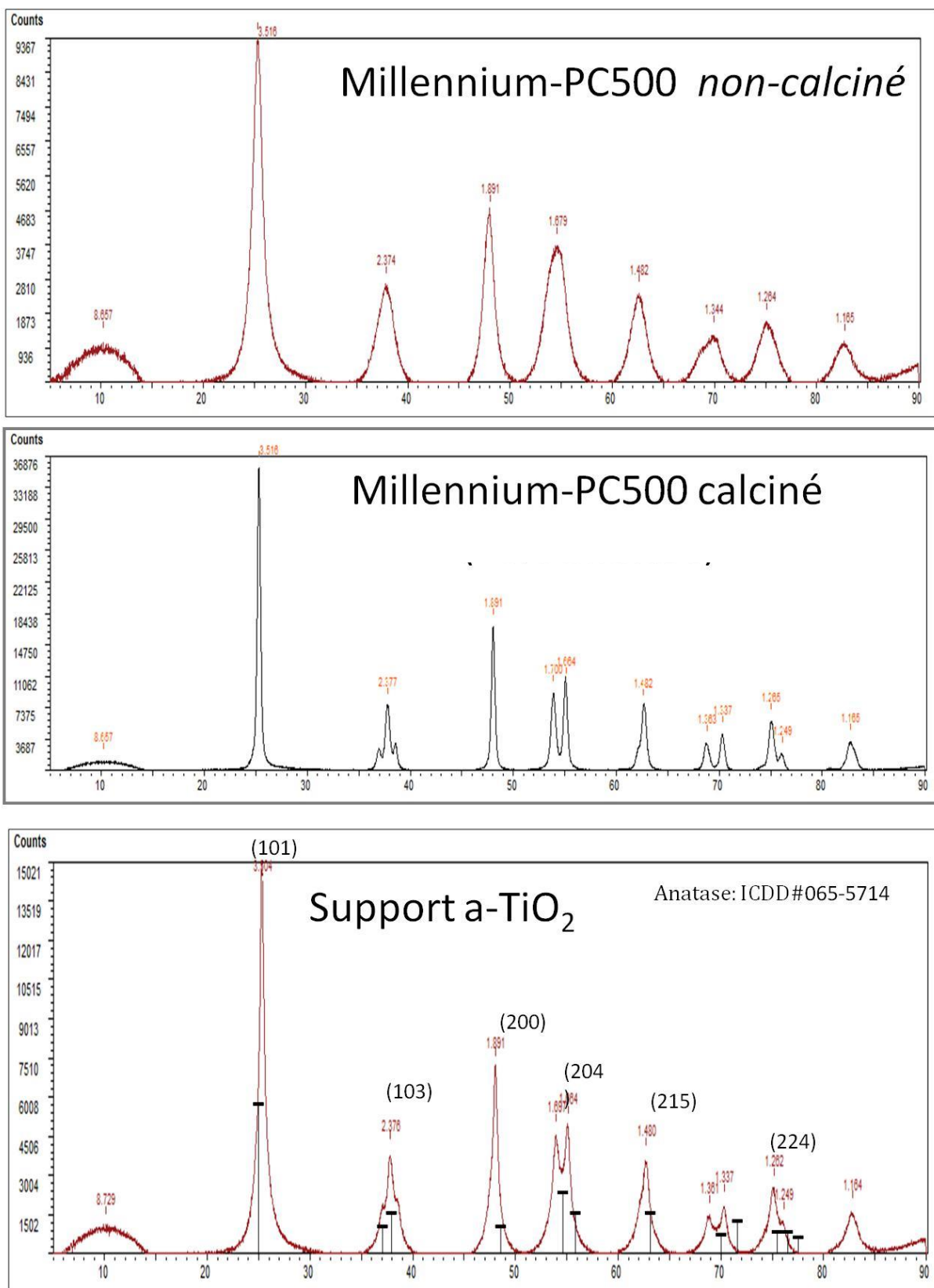


Figure III-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X du Millennium-PC500 commercial non-calciné ; Millennium-PC500 calciné et le support a-TiO₂.

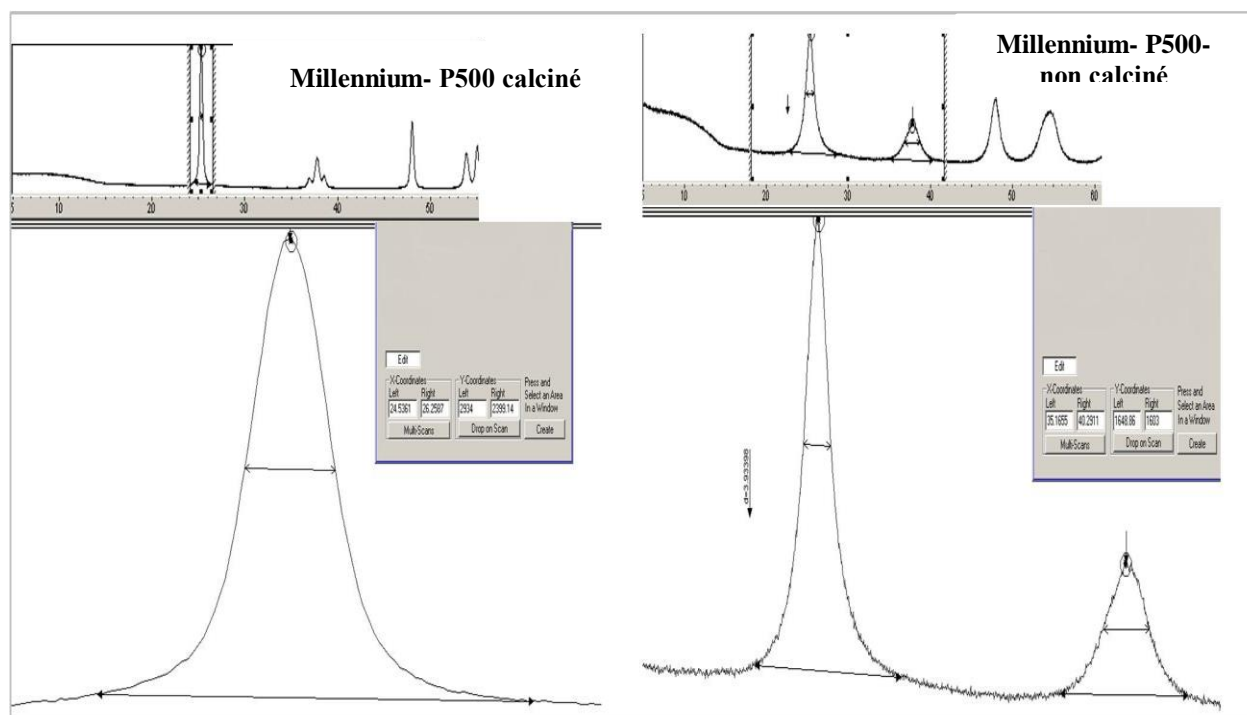


Figure III-2 : Calcul du largeur à mi-hauteur de la raie (101) grâce au logiciel EVA, pour le Millennium-PC500 commercial non-calciné et le Millennium-PC500 calciné.

Tableau III.1 : Tailles moyennes des cristallites correspondant à Millennium PC500, support et deux catalyseurs.

Échantillon	Taille des cristallites pour (101) plans (nm)	Taille des cristallites pour (103) plans (nm)	Taille des cristallites pour (200) plans (nm)	Taille des cristallites pour (204) plans (nm)
Millennium PC500 non-calciné	47,4	30,6	50,2	33,9
Millennium PC500 calciné	42,95	/	/	/
α -TiO ₂	118,6	40,8	63,3	45,2

*: Réseau Tétraogonal centré, groupe spatial $I41/amd$ ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; $a=b$ et c).

III.2.1.b/ Analyse radio-cristallographique des photocatalyseurs au cuivre et zinc et raffinement des diffractions des rayons X par la méthode LeBail.

Les poudres obtenues avec la dispersion du cuivre et zinc sur a-TiO₂ par imprégnation et par émulsions, ont été analysées par diffraction des rayons X. Nous avons également fait une étude de raffinement par méthode LeBail ; par contre, une analyse de Rietveld complète (approfondie) aurait permis de préciser les positions atomiques mais nous sommes limités au choix de l'analyse par méthode LeBail qui permet juste de modéliser les paramètres de maille et d'estimer le nombre d'atomes ou population atomique dans chaque échantillon (grâce au calcul des indicateurs statistiques numériques R_{wp} et R_{exp}). Deux séries de poudres ont été obtenues, toutes à partir du même support a-TiO₂, et avec du cuivre et du zinc dispersés par imprégnation et autres obtenues par une méthode assez-moderne dite émulsion en utilisant un tensioactif et un copolymère.

Sur la **Figure III-3**, sont regroupés les modèles DRX des catalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation, notés : 0,5Zn/a-TiO₂, 1Zn/a-TiO₂, 3Zn/a-TiO₂, 5Zn/a-TiO₂. Sur la **Figure III-4** sont reportés et comparés les diffractogrammes RX des catalyseurs préparés par les deux méthodes d'émulsions avec le même pourcentage massique de cuivre et zinc de 3% en poids, les solides sont notés : 3Zn/a-TiO₂, 3Zn-T100/aTiO₂(Air), 3Zn-T100/aTiO₂(Ar), 3Zn-P123/a-TiO₂(Air) et 3Zn-P123/a-TiO₂(Ar). Les diffractogrammes RX des catalyseurs au cuivre, notés 3Cu/a-TiO₂, 5Cu/a-TiO₂, 3Cu-T100/aTiO₂(Air), 3Cu-T100/aTiO₂(Ar), 3Cu-P123/a-TiO₂(Air), 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar), sont été présentés sur la **Figure III-5**.

- **Photocatalyseurs contenant du zinc (obtenus par imprégnation et calcination).**

Pour les diffractogrammes (**Figure III-3**) des photocatalyseurs au zinc préparés par la méthode d'imprégnation (0,5Zn/a-TiO₂, 1Zn/a-TiO₂, 3Zn/a-TiO₂ et 5Zn/a-TiO₂), l'analyse DRX montre des intensités peu différentes et l'absence totale de raies caractéristiques de ZnO (JCPDS#036-1431) et ce quelque-soit le pourcentage de zinc dans l'échantillon. Seule la présence de la phase TiO₂ anatase (JCPDS#03-065-5714) peut être notée. Nous notons l'absence des raies de ZnO ou d'autres espèces telles les particules de titanate de zinc Zn₂Ti₃O₈ (Zn₂Ti₃O₈ est une phase spinelle pouvant se former à faible température ≤550°C de calcination,

tandis que les spinelles Zn_2TiO_4 et $ZnTiO_3$ se forment à température $\geq 700^\circ C$ de calcination. Particulièrement pour ces deux solides $3Zn/a-TiO_2$ et $5Zn/a-TiO_2$, cette absence de phases mentionnées (ZnO , $Zn_2Ti_3O_8$) peut être due à la présence de nanoparticules hautement dispersées sur la surface de TiO_2 ou de nanoparticules extrêmement petites (de petites tailles) situées dans les limites de détection de la technique DRX ou alors à une très faible cristallinité de ces phases (ZnO , $Zn_2Ti_3O_8$).

- **Photocatalyseurs contenant du zinc (obtenus par émulsion et calcination).**

Pour les catalyseurs au zinc préparés par émulsion avec tensioactif (TRITON-X100) et traités thermiquement sous air ($450^\circ C/3h$) et sous argon ($450^\circ C/2h$) ; la diffraction des rayons X a permis d'observer sur la **Figure III-4**, des pics de $3Zn-TX100/aTiO_2(Air)$ plus intenses que ceux de $3Zn-TX100/aTiO_2(Ar)$. De plus, dans le domaine $2\theta=20-60^\circ$, le dioxyde de titane présent dans les catalyseurs $3Zn-TX100/aTiO_2(Air)$ présente un léger élargissement des raies de diffraction par rapport à son homologue traité sous Ar ($3Zn-TX100/aTiO_2(Ar)$). Ce qui nous permet d'attribuer cette différence à une légère variation dans les tailles de cristallites (différentes largeurs à mi-hauteur).

Sur les motifs diffraction des catalyseurs $3Zn-P123/a-TiO_2(Air)$ et $3Zn-P123/a-TiO_2(Ar)$ préparés par émulsion avec le copolymère P123 et traités thermiquement sous air et sous argon, on observe de nouvelles raies DRX (**Fig.III-4**) apparues dans les domaines $2\theta=30-40^\circ$ et $2\theta=50-70^\circ$. Ces nouvelles raies pourraient être attribuées à l'oxyde de zinc (ICDD#036-1431) comme a été confirmé par l'analyse EDS/MEB qui pourrait suggérer une meilleure cristallinité des nanoparticules de ZnO dans ces deux échantillons.

L'anatase est cristallin puisqu'on observe ses pics de diffraction sur nos échantillons. Nous nous sommes intéressés à ses paramètres de maille « a », « b » et « c » en les estimant par la méthode de LeBail. Les résultats qui ont été obtenus sont résumés dans le **Tableau III-2**. On note quelques différences entre le support $a-TiO_2$ et les catalyseurs imprégnés au cuivre et zinc.

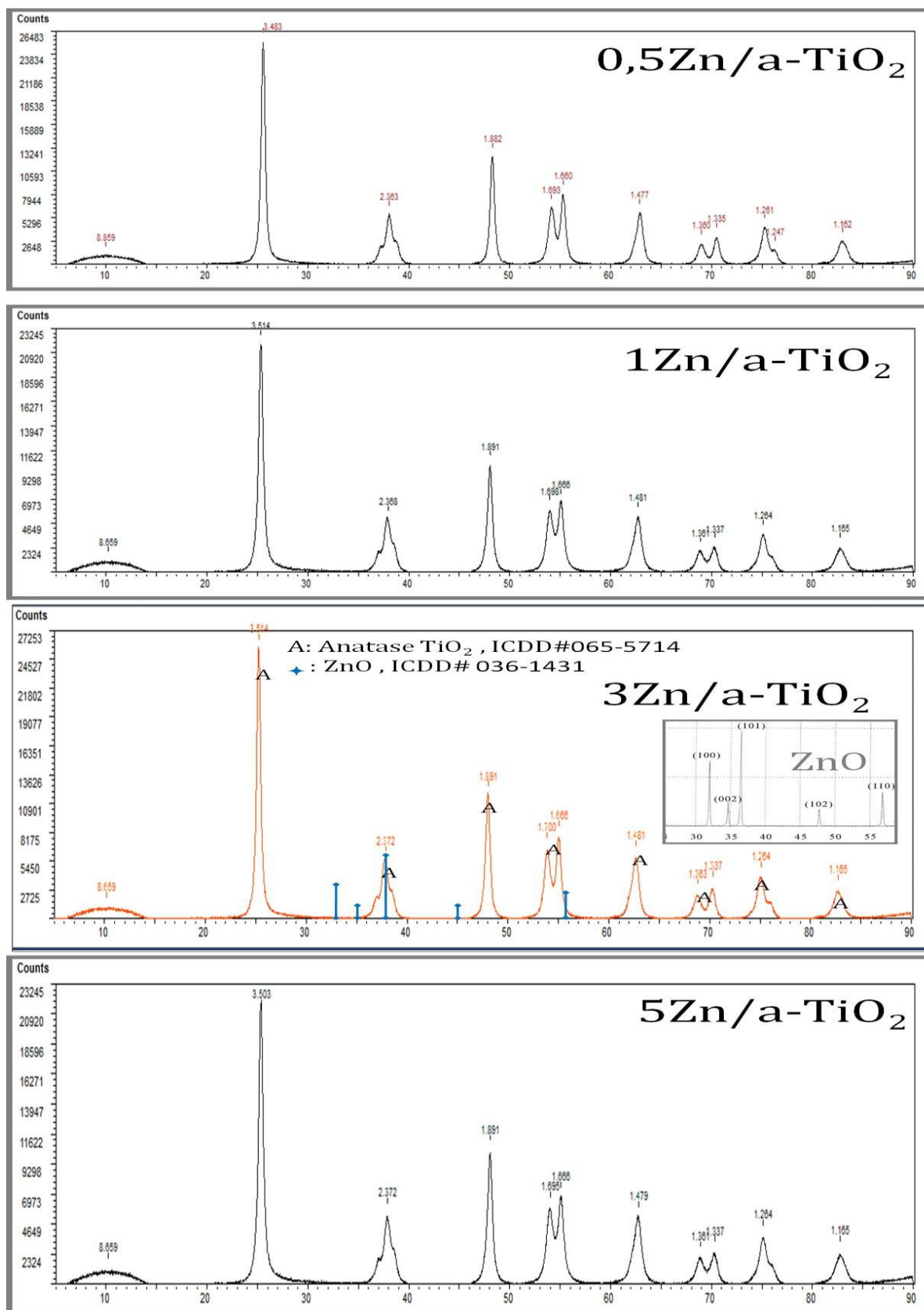


Figure III-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la série des photocatalyseurs imprégnés au zinc.

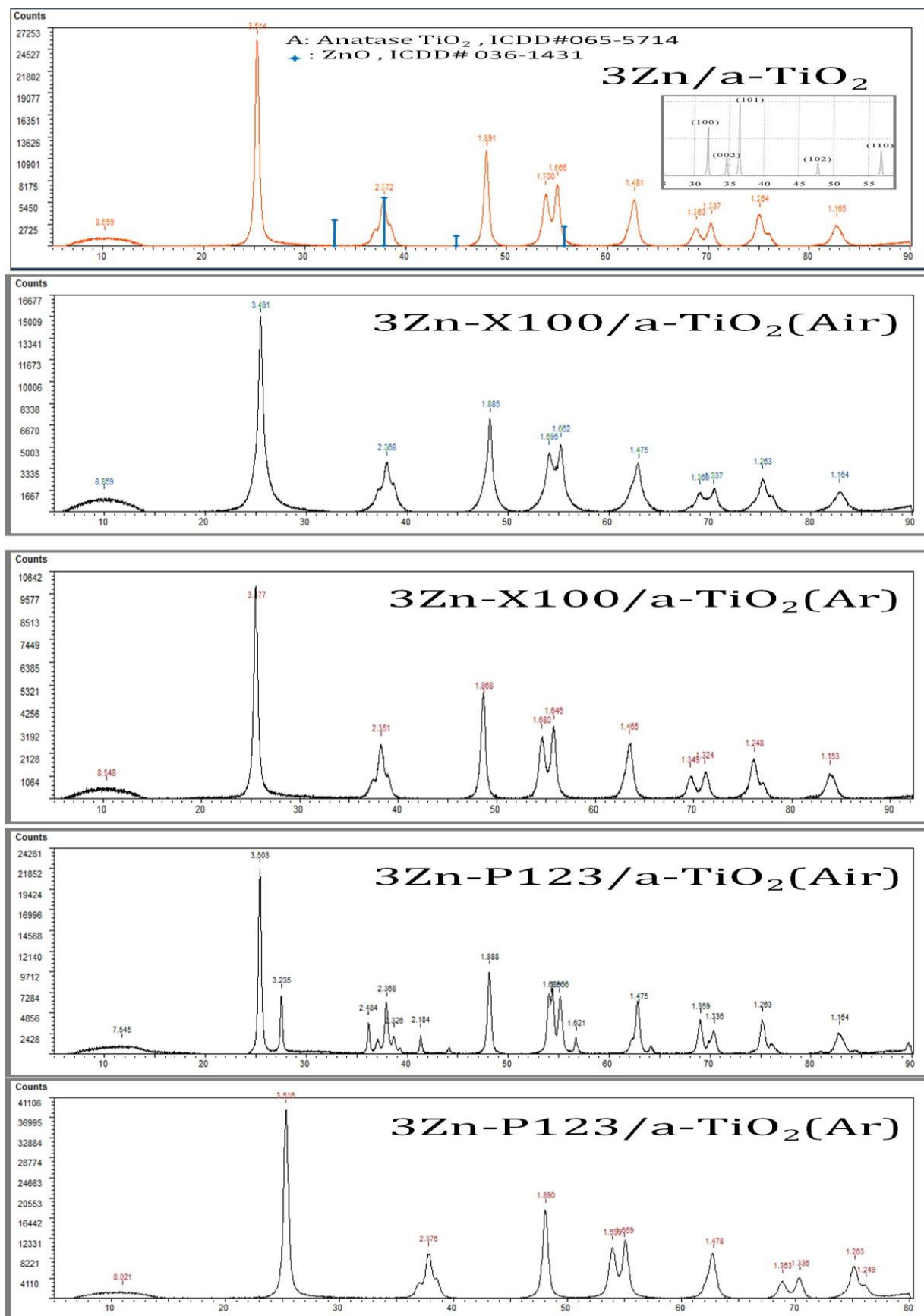


Figure III-4 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la série des photocatalyseurs au zinc préparés par émulsions (comparés au catalyseur imprégné).

- **Photocatalyseurs contenant du cuivre (obtenus par imprégnation et émulsion avec calcination).**

Dans le cas de la DRX (*Figure III-5*) des poudres 3Cu/a-TiO₂ et 5Cu/a-TiO₂ avec calcination, les profils donnent des raies intenses que l'on peut identifier comme des raies de diffraction du dioxyde de titane TiO₂ de variété allotropique anatase (JCPDS#065-5714). Les deux diagrammes DRX de 3Cu/a-TiO₂ et 5Cu/a-TiO₂ présentent des réflexions similaires et il semble que l'augmentation de la quantité introduite (3% à 5%) en cuivre n'influe pas sur la diffraction des plans réticulaires. Pour les diffractions mesurées sur 3Cu/a-TiO₂, on observe un léger décalage de positions entre les raies de diffraction de l'anatase (JCPDS#065-5714) du support ce qui indique que des espèces Cu(II) rentrent en forte interaction avec l'anatase (éventuellement, insertion dans les premières couches du support a-TiO₂).

Dans le cas des deux échantillons 3Cu-X100/a-TiO₂ traités sous air et Ar (*Figure III-5*), les diffractions du dioxyde de titane TiO₂ (JCPDS#065-5714) sont observées et quelques raies supplémentaires pourraient correspondre à l'oxyde de cuivre CuO (JCPDS#003-1018) dans le domaine $2\theta=47-65^\circ$. Il peut sembler difficile d'identifier la phase cristalline CuO à partir d'un simple petit pic supplémentaire et donc il faudra attendre les confirmations que donneront d'autres techniques (EDS et FX). Toutefois, ces pics pourraient correspondre à de l'oxyde de cuivre CuO (JCPDS#003-1018). On observe un léger décalage de positions entre les raies de diffraction de l'anatase du support et celles des photocatalyseurs qui indiquent que des ions Cu(II) entrent dans la maille anatase. De plus, les intensités de chacune des raies de TiO₂ (JCPDS#065-5714) pour de 3Cu-X100/a-TiO₂(Air) et 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar) semblent avoir subi une perte d'intensité par rapport à celles de l'échantillon imprégné et calciné 3Cu/a-TiO₂. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la calcination sous air et le traitement sous argon (à 450°C) ont pu condenser les nanoparticules du support. En effet, ce traitement de calcination induit le départ de l'eau physisorbée et chimisorbée en surface du support et conduit ainsi à la surconcentration des phases oxydes TiO₂ et de CuO qui précipitent ensemble.

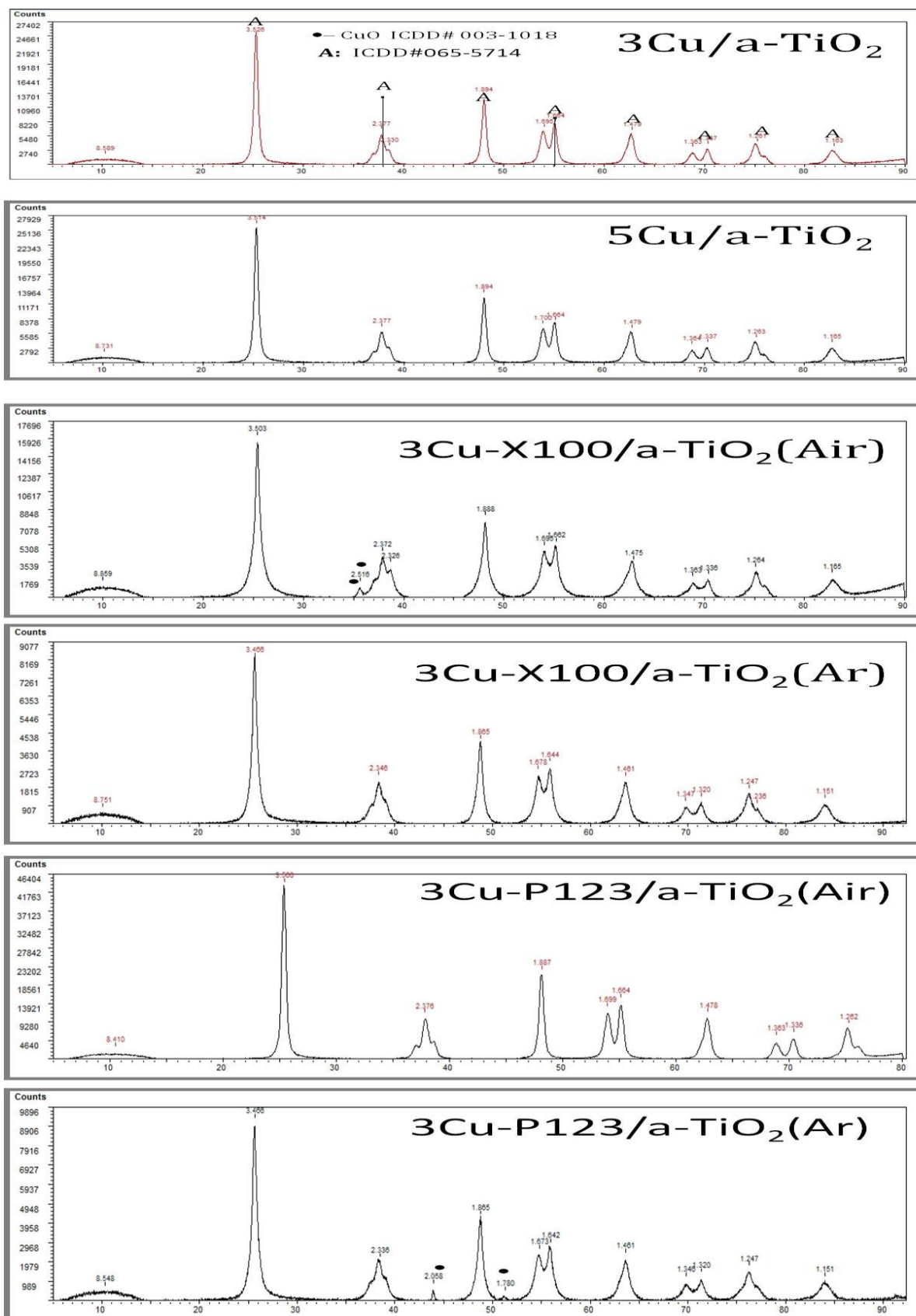


Figure III-5 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la série des photocatalyseurs au cuivre.

Pour les deux séries de catalyseurs au cuivre et au zinc, le carbone graphite (clairement observé en EDS-MEB avec des pourcentages relativement importants) n'est pas détecté en DRX (vers environ $2\theta=24^\circ$ selon JCPDS#075-1621, voir Annexe). De ce fait, nous supposons probablement que ses raies de faible intensité se superposent à celles du support a-TiO₂ ou sont masquées par les raies de ce dernier.

- **Raffinement de LeBail.**

Les valeurs des calculs du raffinement de LeBail pour le support a-TiO₂ et les deux catalyseurs au zinc et cuivre préparés par imprégnation classique sont reportées dans le **Tableau III-2**. Nous avons calculé le rapport R_{wp}/R_{exp} des deux facteurs résiduels (notation prise en anglais, R_{wp} : weighted residual factor et R_{ex} : expected residual factor) selon les équations mentionnées par [1]. Les paramètres des mailles unitaires et les tailles moyennes des cristallites sont également résumés dans le **Tableau III-2**. Pour les trois échantillons, le raffinement LeBail déterminé avec la méthode des fentes ouvertes et mobiles en position V12 a révélé un classement de R_{wp}/R_{exp} dans l'ordre décroissant suivant :

$$R_{wp}/R_{exp}: 3Zn/a-TiO_2 (2,75) > R_{wp}/R_{exp}: a-TiO_2(2,2) > R_{wp}/R_{exp}:3Cu/a-TiO_2 (1,74)$$

D'après ce classement, le rapport R_{wp}/R_{exp} de 3Zn/a-TiO₂ est plus élevé ce qui indique une présence plus accentuée d'ions Zn dans le support a-TiO₂ en comparaison au cuivre. On note que la qualité du raffinement de LeBail, est vérifiée par les deux indicateurs statistiques numériques R_{wp} et R_{exp} , en utilisant le logiciel FullProf-2017, avec un calcul « Fit » noté V12 (en anglais V12 : (Fit2D) avec V12.077-software). Un calcul a été également effectué avec des fentes fixes FS (en anglais FS : Fixed slots, high-resolution diffractometer using fail-safe). Pour le solide 3Cu/a-TiO₂, les deux rapports calculés avec les deux résolutions $R_{wp}/R_{exp}(V12)$ et $R_{wp}/R_{exp}(FS)$ correspondant respectivement à des valeurs de 1,81 et 1,74 qui semblent très proches, indiquant ainsi la fiabilité de nos calculs de R_{wp}/R_{exp} par raffinement de LeBail.

Dans le **Tableau III-2**, nous avons également porté les valeurs de la taille des cristallites (avec une incertitude = $\pm 0,05$) pour les pics de diffraction (101), (200) et (204) du support a-TiO₂ et pour les deux catalyseurs au zinc et au cuivre préparés par imprégnation classique et un

taux de métal de 3%. Les tailles des cristallites pour le plan (101) de la raie la plus intense varient dans l'ordre suivant :

$$\tau_{\text{cristallites}} 3\text{Zn/a-TiO}_2 = 223 \text{ nm} > \tau_{\text{cristallites}} 3\text{Cu/a-TiO}_2 = 149 \text{ nm} > \tau_{\text{cristallites}} \text{a-TiO}_2 = 118,6 \text{ nm} \\ > \tau_{\text{cristallites}} \text{Millennium-P500} = 47,4 \text{ nm}$$

La taille des cristallites pour les deux catalyseurs supportés 3Cu/a-TiO₂ et 3Zn/a-TiO₂ sont largement supérieure à celle du support a-TiO₂ et du précurseur Millennium-P500. Ce résultat est cohérent seulement pour le catalyseur 3Zn/a-TiO₂ car nous savons qu'une augmentation de taille des cristallites est observée lorsque le rapport $R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}$ augmente, ce qui est le cas après l'imprégnation au zinc. En augmentant la proportion du cuivre et du zinc (en passant de 3 à 5%), nous remarquons que la taille des cristallites mesurée à partir des plans cristallographiques (101) augmente lorsque le pourcentage en métal augmente pour les cristallites d'anatase (3Cu/a-TiO₂ : 149nm < 5Cu/a-TiO₂ : 191,3nm). En revanche, pour le même plan mesuré, la taille des cristallites d'anatase diminue lorsque le pourcentage en zinc augmente (3Zn/a-TiO₂ : 223nm > 5Cu/a-TiO₂ : 170,4nm). Ce résultat pourrait être lié au rayon ionique des cations Cu²⁺ (rayon ionique=73 pm) qui sont légèrement plus petits que les cations Zn²⁺ (rayon ionique=74 pm) ; en effet, le cuivre aura donc la possibilité d'entrer dans les sites interstitiels plus facilement que le zinc ce qui pourra engendrer juste une augmentation de la taille des cristallites.

Pour les deux séries de catalyseurs au cuivre préparés par les deux méthodes émulsions, la comparaison de la taille des cristallites perpendiculaire aux plans (101) montre que les catalyseurs traités sous argon présentent des particules d'anatase de tailles plus petites que ceux traités sous air :

$$\tau_{\text{Cristallites}} 3\text{Cu-X100/a-TiO}_2(\text{Air}) = 153 \text{ nm} > \tau_{\text{cristallites}} 3\text{Cu-X100/a-TiO}_2(\text{Ar}) = 121,5 \text{ nm}$$

Et

$$\tau_{\text{Cristallites}} 3\text{Cu-P123/a-TiO}_2(\text{Air}) = 170 \text{ nm} > \tau_{\text{cristallites}} 3\text{Cu-P123/a-TiO}_2(\text{Ar}) = 149 \text{ nm}$$

La même observation est faite sur les séries de catalyseurs au zinc (préparés par les deux méthodes-émulsions), c'est-à-dire, la taille des cristallites est plus petite après un traitement sous argon qu'après un traitement sous air. Ce résultat commun indique que le traitement thermique sous air serait responsable de l'apparition d'une taille plus grande en raison de

l'adsorption des molécules de dioxygène à la surface du catalyseur, qui proviendraient de l'impact du chauffage de l'atmosphère (air) en calcination. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats EDS-MEB qui ont révélé une proportion en oxygène (% atomique) plus élevée chez le catalyseur traité sous air et préparé par émulsion avec l'addition du Triton-X100 ou du copolymère Tribloc-P123.

En conclusion des analyses DRX, on note que la taille des cristallites du dioxyde de titane augmente au cours de la calcination (elle passe de 68,1 à 402,8 Å) mais la structure anatase est préservée. Les principaux pics de diffraction de l'ensemble des solides sont cohérents avec les pics caractéristiques du support α -TiO₂, indiquant que la structure de l'anatase TiO₂ est prédominante. Pour les catalyseurs au Cu et Zn, aucun pic n'est clairement attribué aux nanoparticules d'oxydes CuO et ZnO et n'a été nettement observé par DRX. Une certaine présence de nanoparticules externes de Cu ou de Zn qui se manifestent par l'apparition de nouveaux pics certainement attribués à de fortes interactions de nanoparticules de Cu et Zn avec le support oxyde de titane anatase, de plus, les paramètres des mailles unitaires ont été calculés avec le programme FullProf-2017 et indiquent la présence de nanoparticules de Cu et Zn dans les échantillons préparés par imprégnation.

Tableau III.2 : Paramètres de la maille unitaire de la phase anatase prédominante et les tailles moyennes des cristallites correspondant à Millennium PC500, support et deux catalyseurs imprégnés.

échantillon	R_{wp}^*	R_{exp}^*	R_{wp}/R_{exp}^*	a=b ** (Å)	c ** (Å)	Taille moyenne des cristallites pour les plans(101) (nm)	Taille moyenne des cristallites pour les plans (103) (nm)	Taille moyenne des cristallites pour les plans (200) (nm)	Taille moyenne des cristallites pour les plans (204) (nm)
Millennium PC500	/	/	/	/	/	47,4	30,6	50,2	33,9
a-TiO ₂ (V12)	9,88	4,89	2,2	3,78	9,51	118,6	40,8	63,3	45,2
3Cu/ a-TiO ₂ (FS)	14,00	7,70	1,81	3,78	9,51	/	/	/	/
3Cu/a-TiO ₂ (V12)	7,52	4,30	1,74	3,78	9,51	149,0	40,8	126,6	67,7
5Cu/a-TiO ₂	/	/	/	/	/	191,3	/	/	/
3Cu-X100/a-TiO ₂ (Air)	/	/	/	/	/	153,04	/	/	/
3Cu-X100/a-TiO ₂ (Ar)	/	/	/	/	/	121,52	/	/	/
3Cu-P123/a-TiO ₂ (Air)	/	/	/	/	/	170,13	/	/	/
3Cu-P123/a-TiO ₂ (Ar)	/	/	/	/	/	149,23	/	/	/
3Zn/a-TiO ₂ (V12)	11,20	4,07	2,75	3,78	9,50	223,0	61,2	126,6	67,7
5Zn/a-TiO ₂	/	/	/	/	/	170,46	/	/	/
3Zn-X100/a-TiO ₂ (Air)	/	/	/	/	/	149,53	/	/	/
3Zn-X100/a-TiO ₂ (Ar)	/	/	/	/	/	135,00	/	/	/
3Zn-P123/a-TiO ₂ (Air)	/	/	/	/	/	315,68	/	/	/
3Zn-P123/a-TiO ₂ (Ar)	/	/	/	/	/	142,05	/	/	/

*: Calculs du raffinement LeBail (utilisant FullProf-2017) ; **: réseau tétragonale centré sur le corps ($\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; $a=b\neq c$). V12 : slots mobiles (DRX utilisant Fit2D et V12.077-software).

III.2.2. Spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) du précurseur et support.

Pour obtenir des informations sur les structures électroniques des catalyseurs et en particulier la coordination de l'ion de titane présent dans la phase anatase TiO₂, nous avons choisi d'utiliser la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) à multifréquences (9-285 GHz). Pour confirmer les résultats de RPE, nous ferons ensuite une corrélation (voir §-III.4) avec les transitions électroniques qui seront mesurées en spectroscopie UV-visible-NIR.

Le support α -TiO₂ et le précurseur commercial Millennium-PC500 ont d'abord été caractérisés par RPE, ils comprennent des atomes paramagnétiques portant des électrons célibataires et ont des moments magnétiques de spin électronique non-nuls (des atomes avec des couches électroniques internes incomplètes ou bien des atomes liés à des spins d'électrons de conduction). En accord avec la littérature [2], la RPE permet d'identifier les espèces Ti³⁺ paramagnétiques ou de détecter les électrons paramagnétiques placés dans un champ magnétique externe (ces électrons paramagnétiques correspondent à des électrons non-appariés). En soumettant les espèces Ti³⁺ paramagnétiques à un champ magnétique externe, la dégénérescence entre les niveaux énergétiques (de spins électroniques distincts) sera levée. Puis une onde radiofréquence permettra ensuite d'induire des transitions entre ces niveaux (effet Zeeman). Nous avons obtenu des signaux (réponses par RPE) pour le support α -TiO₂ et le précurseur commercial Millennium-PC500, ce qui indique des moments magnétiques de spin électronique non-nuls et la présence des ions titane Ti³⁺ paramagnétiques avec un électron célibataire sur chaque ion (${}_{22}\text{Ti}^{3+}:[\text{Ar}]3d^14s^04p^0$), alors qu'avec une probable présence d'ions titane Ti⁴⁺ (${}_{22}\text{Ti}^{4+}:[\text{Ar}]3d^04s^04p^0$) les moments magnétiques nucléaires seront nuls ($I=0$) et aucune raie on sera détecter de structure hyperfine ou structure superhyperfine. La configuration électronique du titane ${}_{22}\text{Ti} : [\text{Ar}]3d^24s^24p^0$ montre qu'il existe deux électrons dont les spins ne sont pas appariés et la configuration réduite de l'ion ${}_{22}\text{Ti}^{3+}:[\text{Ar}]3d^14s^04p^0$ montre qu'il existe un seul électron célibataire et donc on déduit que l'atome titane comme son ion trivalent sont paramagnétiques et sont attirés par un champ magnétique, cela signifie que l'ion ${}_{22}\text{Ti}^{3+}$ se comporte comme son atome Ti en RPE. Nous avons suivi par spectroscopie RPE la coordination des ions Ti³⁺ paramagnétiques pour le support α -TiO₂ et le précurseur Millennium-PC500. Le paramagnétisme s'interprète par l'existence de moment magnétique permanent à l'échelon atomique [3].

Sur les spectres des échantillons contenant des cations de cuivre ($\text{Cu}^{2+} : [\text{Ar}]4s^03d^9$) et de zinc ($\text{Zn}^{2+}:[\text{Ar}]4s^03d^{10}$) supporté sur l'oxyde α -TiO₂ et calcinés sous air, il ne reste plus d'ions Ti³⁺ identifiables par RPE à température ambiante, seul un signal est visible à 77K et correspond à des espèces de cœur non-oxydées. Nous pensons qu'il ne reste donc pas d'espèces Ti³⁺ en surface mais cela ne signifie pas la quasi-absence de ces ions, en effet, les ions Ti³⁺ qui sont situés dans les premières couches du support dioxyde de titane disparaissent suite à l'insertion des espèces de cuivre ou zinc (Cu^{2+} , Zn^{2+}) et cette disparition du titane trivalent de surface est liée à un transfert de charge impliquant les cations Cu^{2+} et Zn^{2+} . Ce résultat sera confirmé plus

loin par spectroscopie UV-visible. Par contre, le traitement thermique sous argon est capable de régénérer les espèces réduites.

Comme résumé du but de cette analyse, nous nous sommes intéressé aux ions Ti^{3+} (octaédriques) car ces ions sont responsables de l'apparition facile de radicaux oxygénés réactifs dans les deux réactions photocatalytiques que nous allons étudier (voir chapitre IV). Nous avons utilisé l'équipement « JEOL FA-300 » de Bruker (travaillant en bande X) qui est équipé d'une onde radio fréquence de 9,0 GHz et d'un aimant provoquant un champ magnétique qui croit et peut monter jusqu'à 16 000 Gauss. Chaque échantillon a été dégazé à température ambiante puis un passage sous vide (pendant 40 min) jusqu'à une pression de 10^{-5} Torr a été effectué. Nous avons ensuite enregistré les spectres observés à température ambiante ou refroidi chaque échantillon à la température de 77K (de l'azote liquide). Puis les spectres RPE ont été enregistrés aussi à température ambiante sous vide. La **Figure III-6** met en évidence les signaux RPE du précurseur Millennium-PC500 puis du support $\alpha-TiO_2$.

- **Précurseur Millenium-PC500 :**

Le spectre RPE de la **Fig.III-6**, a été enregistré sur le précurseur commercial Millennium-PC500 à : (1) une température de 77K de l'azote liquide en grand-balayage (GB) et noté GB-77K (2) toujours en grand-balayage (GB) mais à température ambiante (RT, room temperature) et noté GB-RT. Ces deux échantillons ont été dégazés à température ambiante avant que les mesures soient faites après une mise sous vide statique. Les deux spectres observés indiquent que cet échantillon contient des ions paramagnétiques dont l'environnement local est anisotrope, c'est-à-dire, qu'il n'est pas homogène dans toutes les directions de l'espace. Les deux enregistrements à 77K et à température ambiante permettent d'identifier chaque signal et les gammes de champ magnétique et ces signaux sont axiaux. Leurs positions sont mesurées en champ magnétique puis traduites en valeurs de g, facteur de Landé, en utilisant la relation :

$$h\nu = g.\beta.H$$

Dans laquelle « h » est la constante de Planck, « ν » est la fréquence de l'onde RF employée (qui est fixe), « β » est le magnéton de Bohr nucléaire et « H » est la position en champ magnétique du signal (qui balayage jusqu'à obtenir la résonance, en Gauss). Le « g » est un tenseur d'ordre « 3 » et ses positions caractéristiques sur les spectres sont appelées : g-parallèle (noté $g_{||}$) et g-perpendiculaire (noté g_{\perp}) et correspondent aux spectres axiaux. Des

spectres orthorhombiques à trois composantes sont également possibles. Les deux enregistrements faits à 77K et à température ambiante permettent d'identifier des signaux différents car certains ne sont pas détectables à température ambiante.

Les deux échantillons paramagnétiques Millennium-PC500 (GB et RT) présentent deux signaux assez intenses identiques et correspondants aux ions paramagnétiques de titane trivalent (Ti^{3+}) avec une valeur « g » dans les différentes directions de l'espace. Le spectre de l'échantillon Millennium-PC500(GB-77K) enregistré sous vide montre 03 raies centrées à 3239,43 ; 3266,78 et 3300 Gauss, tandis que le spectre du Millennium-PC500(GB-RT) met en évidence que deux raies centrées à 3141,75 et 3264,83 Gauss. Les positions observées pour le Millennium-PC500(GB-RT) sont très proches de celles observées pour le Millennium-PC500(GB-77K) suggérant les mêmes types de défauts dans le dioxyde de titane anatase. Le signal Ti^{3+} (représenté sur la figure **Fig.III-6**) est centré au maximum $G=3266,78$ Gauss pour le Millennium-PC500(GB/-77K) et à $G=3264,83$ Gauss pour Millennium-PC500(GB/RT). Ces signaux correspondent à des cations liés à des défauts structuraux du type ions Ti^{3+} en position interstitielle. La troisième raie du Millennium-PC500(GB-77K) avec un maximum à $G= 3300$ Gauss est attribuée à des ions Ti^{3+} générés par la formation d'une lacune d'oxygène, en accord avec les résultats similaires de la littérature [4]. Pour les deux solides (Millennium-PC500(GB/-77K) et Millennium-PC500(GB/RT)), chaque ion Ti^{3+} (octaédrique) contient un électron libre ($_{22}Ti^{3+}:[Ar]3d^1$) dont les composantes du facteur « g » sont perpendiculaires ou parallèles nous avons calculé ces valeurs qui sont proches de celles mentionnées dans la littérature $g_{\perp}=1,975$ et $g_{\parallel}= 1,937$ [4-6]. Les spectres montrent l'intensité $I=15$ pour Millennium-PC500(GB-RT) contre $I=500$ pour Millennium-PC500(GB-77) et on note que le signal des espèces Ti^{3+} à température ambiante présente une très faible intensité en comparaison du signal observé à température 77 K. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que les espèces Ti^{3+} en sites réticulaires (tétraédriques) ne sont pas visibles à température ambiante mais le deviennent à très basse température de 77 K. Cette différence d'intensité se traduit par le degré de réduction des ions Ti^{3+} qui dépend donc de la température, plus la température est basse sous vide, plus le degré de réduction est grand.

Les signaux des ions O^{2-} sont visibles sur les deux solides après une mise sous vide légère (présentés sur **Fig.III-6**) et donnent en RPE les positions $H=3239,43$ Gauss pour le Millennium-PC500 (GB/-77K) et $H=3141,75$ Gauss pour le Millennium-PC500 (GB/RT). Ils sont associés à la formation de lacunes en oxygène qui libèrent deux électrons immédiatement transférés sur deux cations Ti^{4+} de réseau pour donner des ions Ti^{3+} qui peuvent ensuite interagir et transférer un électron à des molécules de dioxygène résiduelles dans la cellule de

RPE. Les signaux des espèces d'oxygène de type O_2^- , O^- de surface n'apparaissent pas si les spectres RPE sont tracés sur des échantillons qui ne sont pas mis sous vide à cause des interactions dipolaires entre ces espèces et les molécules de dioxygène de l'air (par exemple, interactions dipolaires possibles entre O_2^- et O_2^-). On rappelle que les superoxydes adsorbés à la surface, présentent un signal axial/pseudo axial, avec une composante parallèle g_{\perp} à bas champ (vers $g_{\perp} = 2,4-2,2$) et que les deux autres composantes (x et y au lieu de g_{\parallel} perpendiculaire) sont localisées entre $g = 2,1-2,0$.

- **Support a-TiO₂** :

Les spectres RPE des échantillons : (i) a-TiO₂-sous-vide(GB-77K), (ii) a-TiO₂-sous-vide-mw0,2mT(GB-RT), (iii) a-TiO₂-sous-vide-mw0,14mT(GB-77K) sont regroupés sur la **Figure III-6**. Les spectres correspondent, respectivement dans l'ordre, au support a-TiO₂ analysé sous-vide avec : (i) "Grand Balayage" (GB) réalisé pour des mesures classiques entre 100 et 8100 Gauss (à 10^{-8} x10milliTesla) enregistrées à la température de 77K , (ii) "Grand Balayage" (GB) enregistré à la température ambiante avec une largeur de modulation (mw : modulation width) de 0,2 milliTesla (x10mT) utilisée pour l'acquisition du spectre (iii) "Grand Balayage" (GB) enregistré à la température ambiante avec une largeur de modulation (mw) de 0,14 milliTesla (x10 mT).

1. Pour a-TiO₂-sous-vide (GB-77K) : la raie à $H = 3274,6$ Gauss est attribuée aux ions Ti^{3+} et la raie à $H = 3257,02$ Gauss est attribuée à des ions O_2^- adsorbés. On observe aussi l'apparition d'une raie peu intense (à champ faible) centrée à la position de $H = 3100$ Gauss, dont la valeur du facteur g_{\perp} est égale à 2,007. Selon Che et al. [7] une raie observée sur leur échantillon TiO₂ à cette même position, correspondrait à l'espèce O^- .
2. Pour a-TiO₂-sous-vide-0,2mT(GB-77K) : la raie à $H = 3258,24$ Gauss est caractéristique des ions Ti^{3+} et la raie à $H = 3235,09$ Gauss correspond aux ions superoxydes $O_2^{\bullet-}$.
3. Pour a-TiO₂-sous-vide-0,14mT(GB-77K) : la raie $H = 3269,91$ Gauss indexée pour les ions Ti^{3+} et une raie dédoublée attribuée aux ions O_2^- adsorbés aux positions $H = 3243,31$ Gauss pour le premier signal et centré à un maximum de $H = 3257,21$ Gauss pour le second signal. Cet élargissement spectral avec dédoublement du signal RPE de l'oxygène est probablement attribué soit: (a) à des impuretés qu'on n'a pas pu identifiées et qui nécessitent une analyse approfondie par déconvolution/logiciels, (b) à une transition d'ordre de charge dans l'échantillon qui est accompagné par une modification

ou changement de la structure de la maille cristallographique de TiO_2 , (c) à un arrangement structural cristallographique dû à la formation de deux systèmes de chaînes de spins non-équivalentes, et enfin (d) à une cause liée à la limite de résolution du spectromètre.

Nous avons amélioré les paramètres d'acquisition afin d'optimiser le rapport signal/bruit sans altérer l'allure du spectre et nous avons constaté qu'aucune autre nouvelle raie RPE n'est apparue, seules les raies de Ti^{3+} et $\text{O}_2^{\bullet-}$ ont été identifiées avec des intensités importantes. Les spectres des deux échantillons a- TiO_2 -sous-vide (GB-77K) et a- TiO_2 -sous-vide-0,2mT(GB-77K) ressemblent aux spectres du précurseur commercial, seul le spectre de a- TiO_2 -sous-vide-0,14mT(GB-77K) est différent. En effet ce dernier peut présenter un spectre RPE avec une structure complexe par l'apparition d'un dédoublement de la raie attribuée aux ions O_2^- . Ce dédoublement est probablement attribué à des interactions magnétiques, attribuées soit à l'effet Zeeman électronique, ou à des interactions fines/hyperfines, ou à des interactions super-hyperfines ou autre comme des interactions dipolaires entre les ions O_2^- les espèces Ti^{3+} avec lesquels ces ions se trouvent certainement en hétérojonction.

- **Comparaison entre les spectres RPE du précurseur et du support :**

En comparant les spectres RPE du support à ceux du précurseur, nous constatons que la largeur de la raie attribuée aux cations Ti^{3+} est plus prononcée avec le support commercial. L'augmentation de la largeur de cette raie découle principalement de phénomènes de recouvrement de raies. La probabilité d'interaction Zeeman électronique n'est différente de zéro qu'au voisinage de la fréquence de résonance, sur un intervalle de fréquence qui est à l'origine de la largeur de raie. A la largeur de raie due à l'interaction Zeeman électronique, viennent s'ajouter d'autres contributions qui peuvent modifier la raie de façon homogène (raie de forme lorentzienne) ou non-homogène (raie de forme gaussienne). Nous constatons que l'élargissement de la raie RPE de Ti^{3+} dans le support a- TiO_2 est homogène puisque la forme de la raie est lorentzienne et non-gaussienne. En effet, I.R. Macdonald et al. [8] ont caractérisé le Millennium-PC500 commercial par spectroscopie RPE et ont observé le signal des ions Ti^{3+} interstitiel dans la structure anatase du Millennium-PC500. Les pics principaux que nous avons

observés correspondent plutôt à des ions Ti^{3+} réticulaires. La seule indication que nous avons à propos de sites interstitiels est une composante parallèle localisée en $g = 1,92$.

Les intensités des signaux RPE dépendent de la température car les ions Ti^{3+} sont environnés par un tétraèdre d'ions O^{2-} . A température ambiante, ces ions peuvent être excités mais relaxent trop vite et ils ne sont pas observables. Par contre, à 77K (-196°C) ils sont détecté et peuvent permettre de différencier différents ions Ti^{3+} .

En conclusion, cette caractérisation RPE montre :

1. Qu'il existe différentes raies RPE sans structure hyperfine qui est caractéristiques des ions Ti^{3+} . Ces ions sont de deux types, un ayant un environnement octaédrique et un second d'environnement tétraédrique. Des ions O_2^- et O^- sont également observés.
2. La présence de signaux axiaux avec de composantes parallèle et perpendiculaire du tenseur g pour les ions Ti^{3+} (cf. **Fig.III-6**) met en évidence l'anisotropie du site dans lequel se trouvent l'atome de titane et son électron célibataire. Certains signaux de symétrie octaédriques sont également observés.
3. Avec une modulation du champ magnétique sur une fenêtre de 0,14mT, l'intensité des signaux augmente. Sur le spectre résolu alors obtenu une nouvelle raie due à des impuretés de fer et voisine des signaux attribués ions O_2^{\bullet} est observé. Elle est identifiée par une composante associée localisée en $g = 4,1-4,3$.
4. L'élargissement du signal des ions Ti^{3+} du support $\alpha-TiO_2$ en comparaison de celui observé sur le précurseur commercial (cf. **Fig.III-6**), peut être expliqué par l'agglomération d'une partie des particules.

En littérature, des ions Ti^{3+} d'environnement octaédrique ($Ti^{3+(oh)}$) ont déjà été décrits avec des catalyseurs Cu- TiO_2 [8], les auteurs rapportent que leur détection peut s'expliquer par le fait qu'ils sont des intermédiaires localisés en surface du dioxyde de titane. La représentation de **Fig.III-6** montre qu'un ion Ti^{3+} d'environnement octaédrique est entouré de 06 anions oxygènes O^{2-} . Tandis que les ions Ti^{3+} d'un environnement tétraédrique ($Ti^{3+(Td)}$) sont en position réseau et entourés de 04 anions oxygènes O^{2-} . Nous avons été surpris de voir que les deux types de cations $Ti^{3+(oh)}$ et $Ti^{3+(Td)}$ sont présents dans notre poudre Millenium-PC500 et coexistent encore lorsqu'elle est traitée à 450°C.

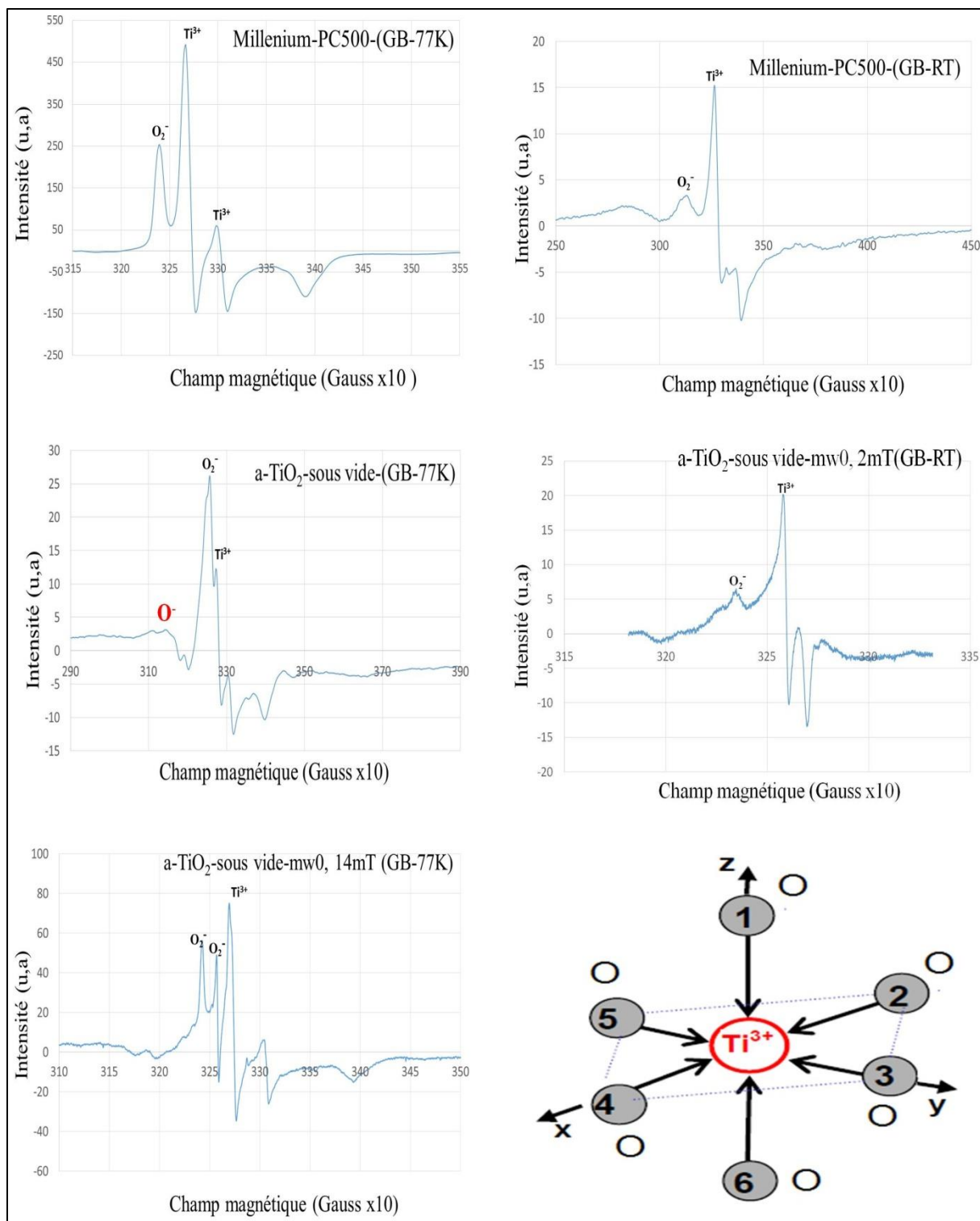


Figure III-6 : Spectres RPE du précurseur Millenium-PC500 et du support a-TiO₂ avec les positions et les identifications des résonances. Représentation de la coordination d'un ion Ti^{3+} octaédrique entourés d'oxygènes.

III.2.3. Propriétés optiques par spectroscopie UV-vis/NIR.

La spectroscopie de réflexion diffuse sur les gammes spectrales UV-vis/NIR est utilisée pour identifier des phases et modes/groupements vibrationnels dans un mélange solide hétérogène, en enregistrant l'absorption sur la plage optique souhaitée. Les points forts de cette technique consistent en la détermination des propriétés optiques des photocatalyseurs entre 175 et 3300 nm.

La **Figure III-7** regroupe les spectres UV-vis/NIR en (T%) en fonction des longueurs d'onde d'excitation dans la gamme de mesure de 200 à 1000 nm pour le Millennium-PC500 et le support α -TiO₂. Les signaux en transmission en fonction de la longueur d'onde sont définis à partir du rapport de l'intensité lumineuse transmise après l'échantillon sur l'intensité lumineuse incidente. Les spectres du support, du catalyseur au cuivre imprégné et calciné et des catalyseurs préparés par émulsion au cuivre avec tensioactif et émulsion avec copolymère et calcinés sont comparés sur la **Figure III-8**. La **Figure III-9** est relative à la comparaison des spectres du support, du catalyseur au zinc imprégné et calciné et ceux des catalyseurs au zinc préparés par émulsions avec tensioactif et par émulsion avec copolymère.

Sur la **Figure III-7**, l'analyse par spectrophotométrie du Millennium-PC500 a révélé une bande située entre 500 et 1000 nm avec un maximum centré à 800 nm. Elle est attribuée à des transitions (d-d) dans des ions Ti³⁺ qui sont entourés de 6 ou de 4 ligands oxygènes. Une sphère de coordination octaédrique a été identifiée dans le Millennium-PC500 par RPE sous forme de complexes de type hexa-aqua [Ti(OH)₆]³⁺ (schéma de la **Figure III-6**). Par contre, nous avons également obtenu une sphère de coordination des ions Ti³⁺ tétraédrique pour Millennium-PC500 d'après les résultats obtenus par l'analyse des spectres RPE, puisque le signal axial principal qui est dû à des ions Ti³⁺ soit observé à basse température mais pas à température ambiante, ce qui indique une relaxation rapide, les ions paramagnétiques mis en évidence dans ce solide ont une sphère de coordination tétraédrique.

Pour le support α -TiO₂ (**Figure III-7**), le maximum de transmission est centré à 800 nm, ce qui témoigne de la présence persistante d'ions Ti³⁺ et ceci même après la calcination d'une partie du Millennium-PC500 nécessaire pour la préparation du mélange présent dans α -TiO₂. Malheureusement, il n'est pas possible de distinguer les atomes d'oxygène-Bulk (de cœur) par

cette technique spectrométrique de transmittance, ni d'identifier les groupements -OH des molécules d'eau de surface, car notre support a-TiO₂ possède probablement des défauts de surface attribués à des lacunes d'oxygènes en bon accord avec la littérature [9-11] et avec nos résultats RPE.

On observe, sur l'ensemble des spectres des catalyseurs au cuivre (préparés par imprégnation et par les deux émulsions), la chute abrupte de l'intensité de la transmittance (T%) sur toute la gamme de longueurs d'ondes, ce résultat est dû certainement à l'absorption de l'UV-Vis dans les nanoparticules d'oxyde de cuivre à cause des transitions électroniques présentes entre la bande de valence et la bande de conduction de ces oxydes métalliques. Les intensités de la transmittance (T %) des catalyseurs au zinc (préparés par imprégnation et par les deux émulsions) restent inchangées en comparaison à celles du support et précurseur.

A partir de la comparaison des spectres des deux échantillons Cu imprégnés (*Fig.III-8*), nous avons constaté qu'aux alentours de 800 nm, la transmission ayant un taux de 70% pour le catalyseur 3Cu/a-TiO₂ tandis que le catalyseur 5Cu/a-TiO₂ présente un taux proche de 68%, nous avons donc conclu que le spectre de transmission diminue en intensité (une perte en intensité) avec l'augmentation de la concentration (de 3% à 5%) et on obtiendra certainement une légère différence d'énergie bande gap.

Les spectres de 3Cu/a-TiO₂, 5Cu/a-TiO₂ et 3Cu-X100/a-TiO₂(Air) présentent deux bandes UV-VIS similaires et les spectres sont presque identiques (*Fig.III-8*). Par exemple, pour le catalyseur imprégné 3Cu/a-TiO₂, les ions colorés Cu²⁺ donnent un signal intense et large au environ de 750-783,2 nm caractéristique de la région visible avec une région proche infrarouge allant jusqu'à 800 nm. Cette transition est attribuée à *d-d* des ions Cu²⁺ observés avec un maximum proche de 800 nm. Cette bande se confond avec celle attribuée aux ions Ti³⁺ suggérant ainsi deux hypothèses : (i) soit la présence aussi de la bande typique du support ou bien (ii) il n'y a pas de signal indiquant Ti³⁺ confirmant probablement une sorte d'interaction entre les ions Ti³⁺ et les espèces oxygénées de surface. Nous optons certainement pour cette dernière hypothèse car ces interactions sont bien connues pour être présentes. Enfin, la bande centrée à 1937 cm⁻¹ de l'échantillon 3Cu/a-TiO₂ correspond à des impuretés de carbone atmosphérique, on peut noter les groupements C=O (liaisons carbonates ou liaisons de CO₂ adsorbé) qui sont observés sous forme d'un signal plus accentué (intenses) pour l'échantillon 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar).

Sur les spectres des deux solides 3Cu-P123/a-TiO₂ sous air et sous argon (**Fig.III-8**) ne présentent aucune bande distincte clairement observée, ce résultat est probablement dû à la présence de résidus organiques provenant du copolymère Triblock-P123 qui pourrait empêcher l'absorption de lumière UV-vis dans cette gamme de longueur d'ondes.

Concernant les spectres de **Fig.III-9**, l'échantillon 3Zn/a-TiO₂, 5Zn/a-TiO₂ et 3Zn-X100/a-TiO₂(Air) présentent des spectres assez similaires en positions de longueur d'onde et proches en intensités. Deux principales bandes ont été identifiées. Par exemple, pour le catalyseur imprégné 3Zn/a-TiO₂, les ions Zn²⁺ non-colorés (à l'inverse des ions Cu²⁺ colorés) donnent une bande caractéristique située à 1454 nm en accord avec les résultats donnés par la littérature qui mentionnent une bande vers 1400 nm pour la détection des ions Zn²⁺ [12,13]. La bande centrée à 1932 cm⁻¹, dans l'échantillon 3Zn/a-TiO₂, est attribuée à des impuretés de carbone atmosphérique comme précédemment discuté pour les échantillons au cuivre.

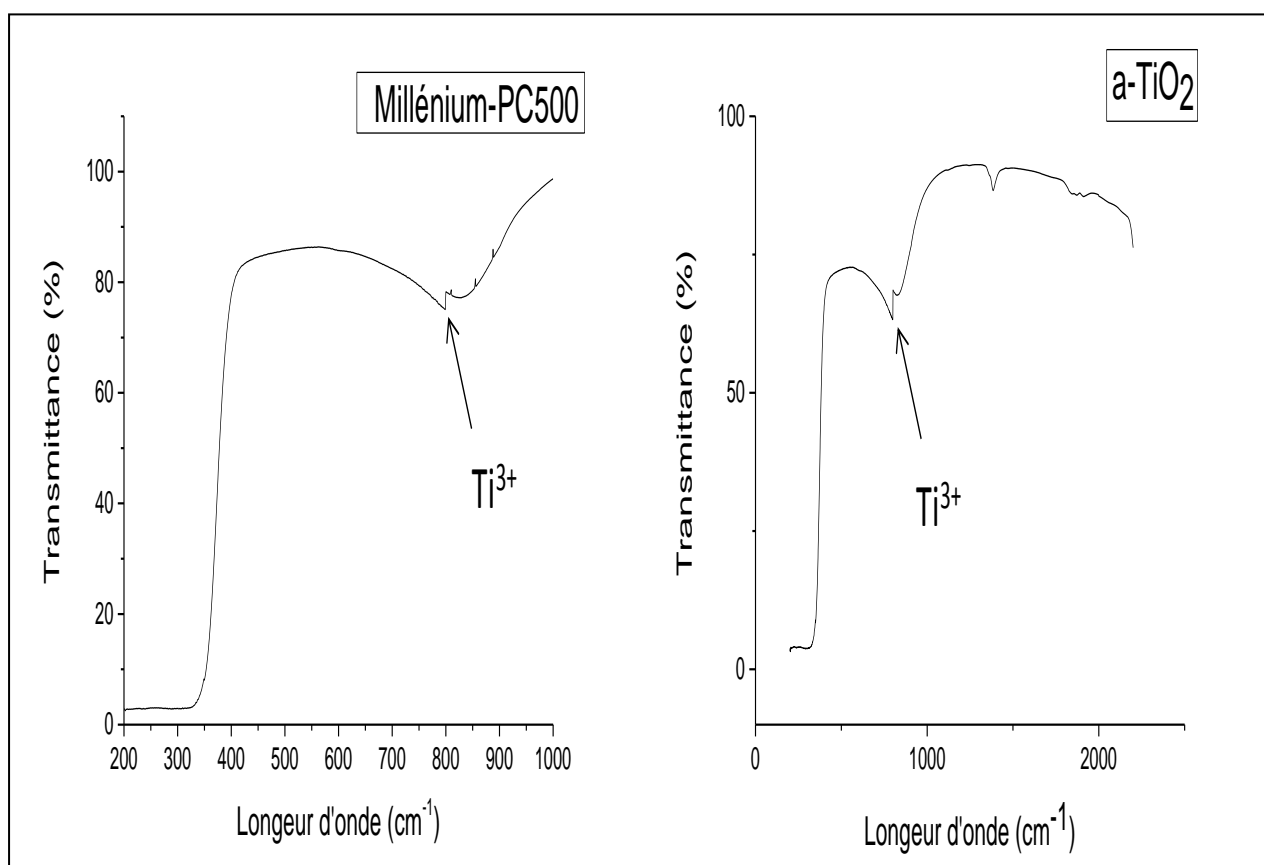


Figure III-7 : Spectre de transmittance de l'intensité lumineuse UV-VIS en fonction des longueurs d'ondes pour le Millenium-PC500 et le support a-TiO₂.

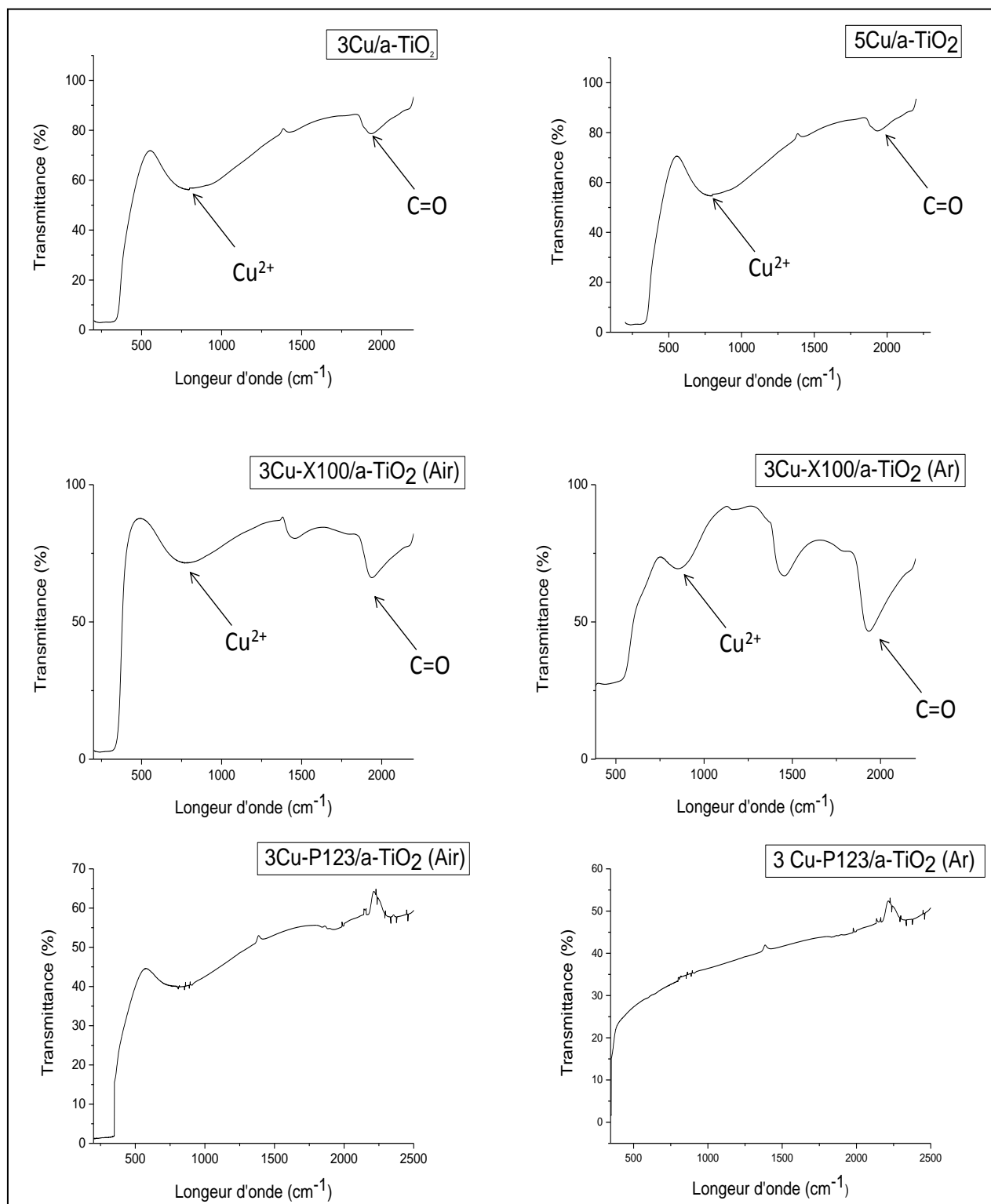


Figure III-8 : Spectre de transmittance de l'intensité lumineuse UV-VIS en fonction des longueurs d'ondes pour les catalyseurs au cuivre.

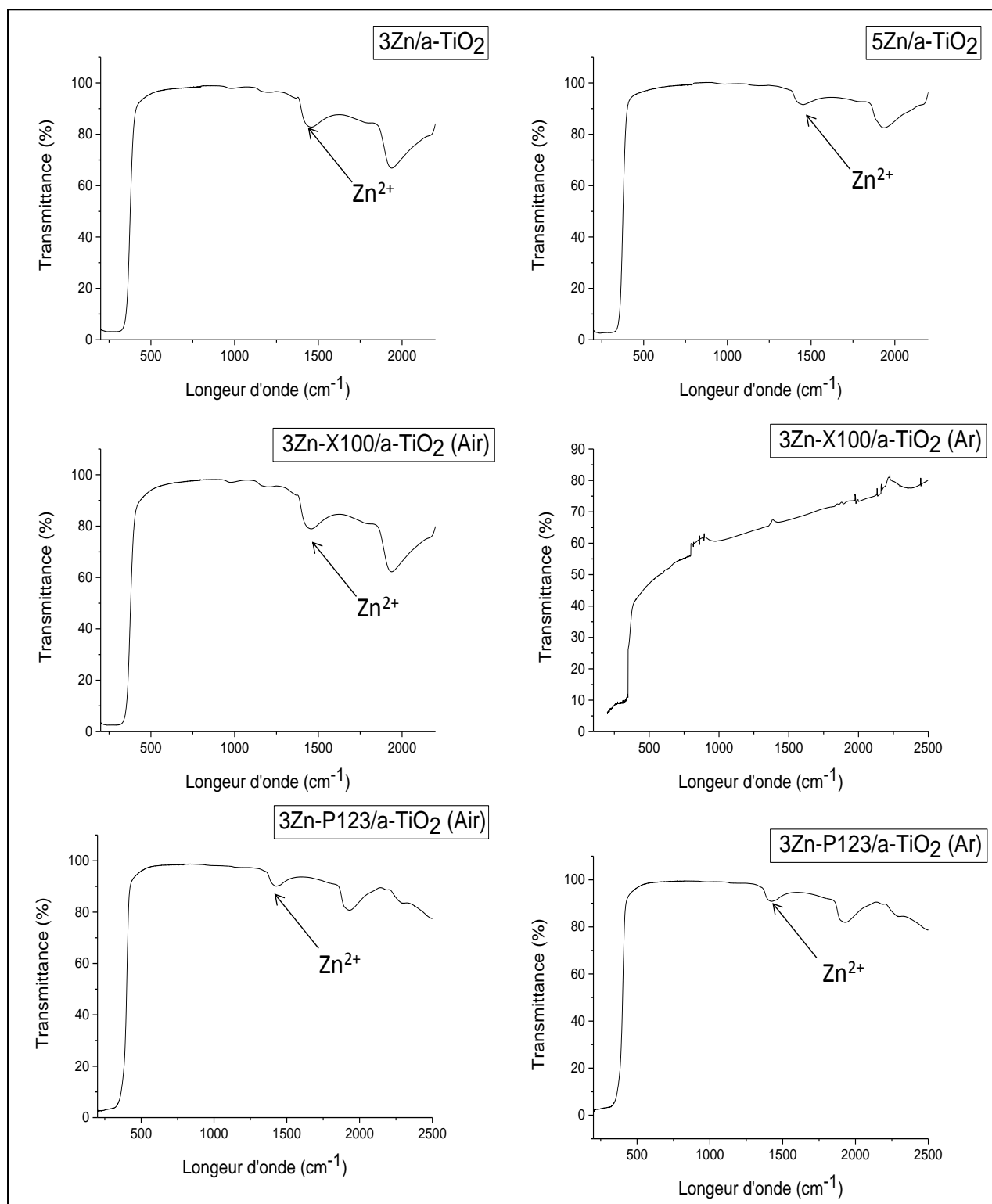


Figure III-9. Spectre de transmittance de l'intensité lumineuse UV-VIS en fonction des longueurs d'ondes pour les catalyseurs au zinc.

Pour obtenir plus d'informations sur les structures électroniques afin de pouvoir la corréler avec la réactivité dans le chapitre suivant, nous avons comparé les résultats obtenus en spectroscopies de Résonance Paramagnétique Electronique et ceux obtenus par l'absorption électronique UV-visible. Nos expériences de spectroscopie RPE à basse température ont révélé la présence d'ions Ti^{3+} réticulaires et interstitiels dans support a- TiO_2 comme dans le précurseur commercial Millennium-PC500. La spectroscopie UV-visible est en accord et met même en présence des espèces réticulaires qui ne sont pas visibles à température ambiante par RPE, la bande d'absorption attribuée aux ions Ti^{3+} peut être décomposée en deux bandes afin de tenir compte des espèces réticulaires et interstitielles dans les deux supports. Les spectres des séries d'échantillons contenant du cuivre et du zinc n'ont pas révélé la présence d'ions Ti^{3+} ; nous supposons que cette absence est due à la présence des atomes de cuivre et de zinc au degré d'oxydation +II, qui créent de fortes liaisons avec les Ti-OH et peuvent former des ponts clusters/complexes bidentates de ces cations incluant une jonction avec le titane. Après leur préparation (par imprégnation ou émulsions). Les deux séries de catalyseurs au cuivre et zinc ont été traités à $450^\circ C$ (sous air ou argon) et au cours de cette étape de traitement thermique, nous supposons que les molécules de dioxygènes se fixent à la surface du catalyseur à proximité des ions Ti^{3+} qui sont eux-mêmes liés aux centres métalliques (Cu ou Zn) et que les ions Ti^{3+} sont oxydés en Ti^{4+} . La formation de tels complexes, formé de $Ti^{4+}-Cu^{2+}$ ou $Ti^{4+}-Zn^{2+}$ ne peut pas être affirmée ni par spectroscopie d'absorption électronique UV-visible ni par Résonance Paramagnétique Electronique (nous rappelons que : l'ion Ti^{4+} diamagnétique ne peut être observé par RPE). Les spectres de transmission UV-VIS des catalyseurs au cuivre et zinc présentent plus d'oscillations que ceux des supports simples et/ou de précurseur. Ces spectres sont en parfaite cohérence avec les résultats obtenus à partir des mesures DRX qui confirment bien que les échantillons au cuivre et zinc, qui ont subi des traitements thermiques, sont tous formés soit par des ions isolés et soit par des particules d'oxyde de cuivre ou de zinc. Ces spectres révèlent également une affinité plus ou moins marquée pour des adsorptions de molécules d'eau. Cependant, des exceptions très intéressantes ont été observées sur deux spectres de transmission, ceux du 3Cu-P123/a- TiO_2 (Ar) et du 3Zn-X100/a- TiO_2 (Ar). Une très faible intensité des pics habituels associés à l'eau ou à des groupements Ti-OH est observée sous forme d'une dérive de la ligne de base, ces deux phénomènes sont en accord avec la présence de nanoparticules métalliques ou d'oxyde métalliques recouverte de carbone. L'étude par microscopie électronique à balayage pour ces deux catalyseurs (voir plus loin) a révélé aussi la présence de nanoparticules métalliques de très petites tailles (<5 nm) en présence de carbone.

Les signaux en transmission ont été convertis en réflexion diffuse pour pouvoir tracer les courbes Kubelka-Munk. Les calculs ont été réalisés en utilisant la formule ou équation $F(R)$ de Kubelka-Munk suivante :

$$F(R)=K/S = (1-R)^2/2R$$

Avec K : absorption ; S : diffusion et R : pourcentage de réflectance

La transformé $F(R)$ de Kubelka-Munk tracée en fonction de l'énergie du faisceau incident $h\nu = E$ (en eV) est présentée sur les *Figures III-10, III-11 et III-12* pour respectivement : (a) le précurseur Millénium et le support α -TiO₂ (b) les catalyseurs contenant du cuivre et (c) les catalyseurs contenant du Zn. L'énergie de la bande interdite du dioxyde de titane (BG) est obtenue par extrapolation jusqu'à zéro d'une droite tangente à la courbe ou en évaluant l'équation de cette droite et en calculant ensuite le rapport entre son ordonnée à l'origine et sa pente. Ces deux méthodes ne pourront donner le même résultat que si les deux droites sont strictement confondues. Nous verrons un exemple d'erreur de ce type plus loin. Nous verrons ensuite comment on peut corrélérer les propriétés optiques (la valeur du band gap, transmission) des solides avec leurs caractéristiques structurales et morphologiques.

On note expérimentalement sur les courbes de Kubelka-Munk (cf. *Figure III-10*), en fonction de l'énergie du faisceau incident, que le dioxyde de titane commercial Millenium et le support α -TiO₂ présentent des extrapolations linéaires conduisent à des valeurs du band gap de 3,60 et 3,52 eV. La valeur de la largeur de la bande interdite varie donc beaucoup après une simple étape de calcination et une quantité de Millennium-PC500 calciné fait partie de la composition du support α -TiO₂. Ce résultat était attendu ; en effet, d'après la littérature pour des oxydes semi-conducteurs [14], la taille des cristallites influe sur la largeur de la bande interdite et plus la taille des cristallites augmentent et plus l'énergie band-gap diminue. Cela est en accord avec les mesures faites précédemment par diffraction des rayons X à partir des FWHM associées au plan cristallographique (101) du dioxyde de titane, la taille des cristallites du Millennium-PC500 (47,4 nm) est bien plus petite que celle du support α -TiO₂ (118,6 nm) ce qui conforte aussi que l'énergie BG du Millennium-PC500 est plus élevée que celle du support (3,60 > 3,52 eV). Ce sera un point à introduire par la suite car une meilleure cristallinité du

support devrait permettre une meilleure adsorption chimique des réactifs de la photocatalyse en l'absence comme en présence d'une lumière excitatrice.

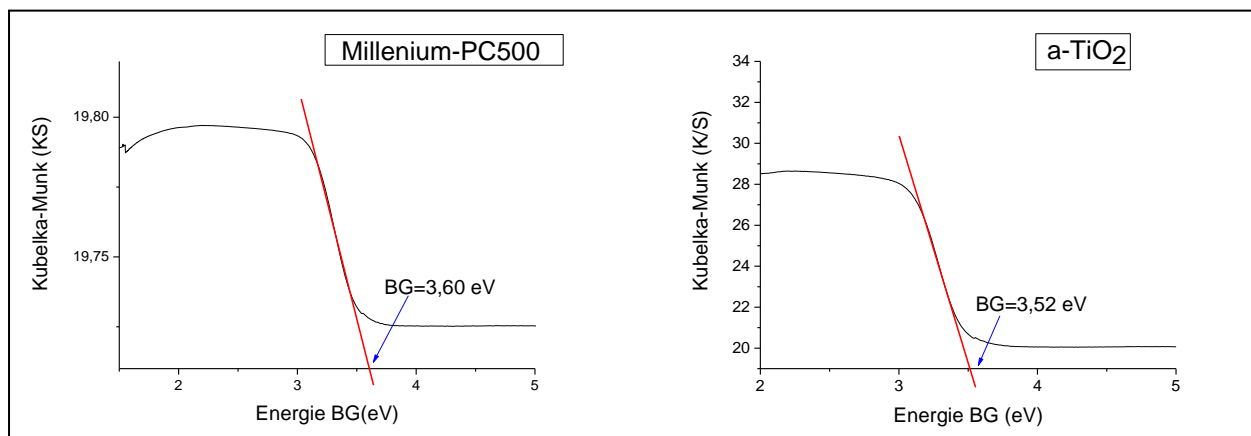


Figure III-10 : Courbes Kubelka-Munk avec valeurs d'énergie de gap pour le Millenium-PC500 et support a-TiO₂.

À partir des courbes $F(R)$ en fonction de E_{BG} (**Figure III-11**) des catalyseurs 3Cu/a-TiO₂, 5Cu/a-TiO₂, 3Cu-X100/a-TiO₂ (Air et Ar), 3Cu-P123/a-TiO₂ (Air et Ar), les droites tangentes ont été traitées de deux façons, (1) par extrapolation jusqu'à la ligne de base de la droite la plus proche du BG, (2) en obtenant l'équation complète à partir d'une droite tangente à la courbe mesurée plus loin. Pour le catalyseur 3Cu/a-TiO₂, deux valeurs d'énergie bande interdite (E_{BG}) de 3,60 et 3,50 eV sont ainsi obtenues. Nous pensons qu'il s'agit d'un problème d'hétérogénéités de tailles des nanoparticules. De même, deux valeurs de E_{BG} sont obtenues pour le 5Cu/a-TiO₂ égales à 3,54 et 3,49 eV. Pour les catalyseurs 3Cu-X100/a-TiO₂ (Air et Ar) préparés avec deux traitements thermiques différents, il n'y a plus d'artéfact et un seul BG est mesuré et les énergies de band gap valent respectivement 3,49 eV (Air) et 3,55 eV (Argon). Pour les échantillons 3Cu-P123/a-TiO₂ (Air et Ar), des valeurs de 3,47 eV (Air) et 3,51 eV (Argon) sont obtenues. Certaines E_{BG} sont inférieures à celle du support a-TiO₂ ($E_{BG}=3,52$ eV). En effet, la diminution de l'énergie E_{BG} en comparaison à celle du support est observée pour la majorité des échantillons et semble corrélée à de petites particules d'oxyde de surface et à la présence d'ions métalliques dilués dans le dioxyde de titane, tandis que son augmentation au-dessus de celle du support seul indique des NP d'oxydes de plus grande taille qui ne sont observées que dans deux échantillons, ceux qui ont été préparés par émulsion et traités sous argon peuvent aussi être liées à la présence d'impuretés de carbone en quantités assez

importantes pour pouvoir augmenter la conduction électronique. Certaines études avancées [15] ont démontré que le dopage par du carbone peut contribuer à changer l'énergie de la bande interdite, les travaux mentionnent aussi que le dopage au carbone interstitiel incorporé dans la structure de TiO_2 pourrait considérablement affecter la structure électronique du matériau en améliorant ainsi sa photo-activité sous lumière visible.

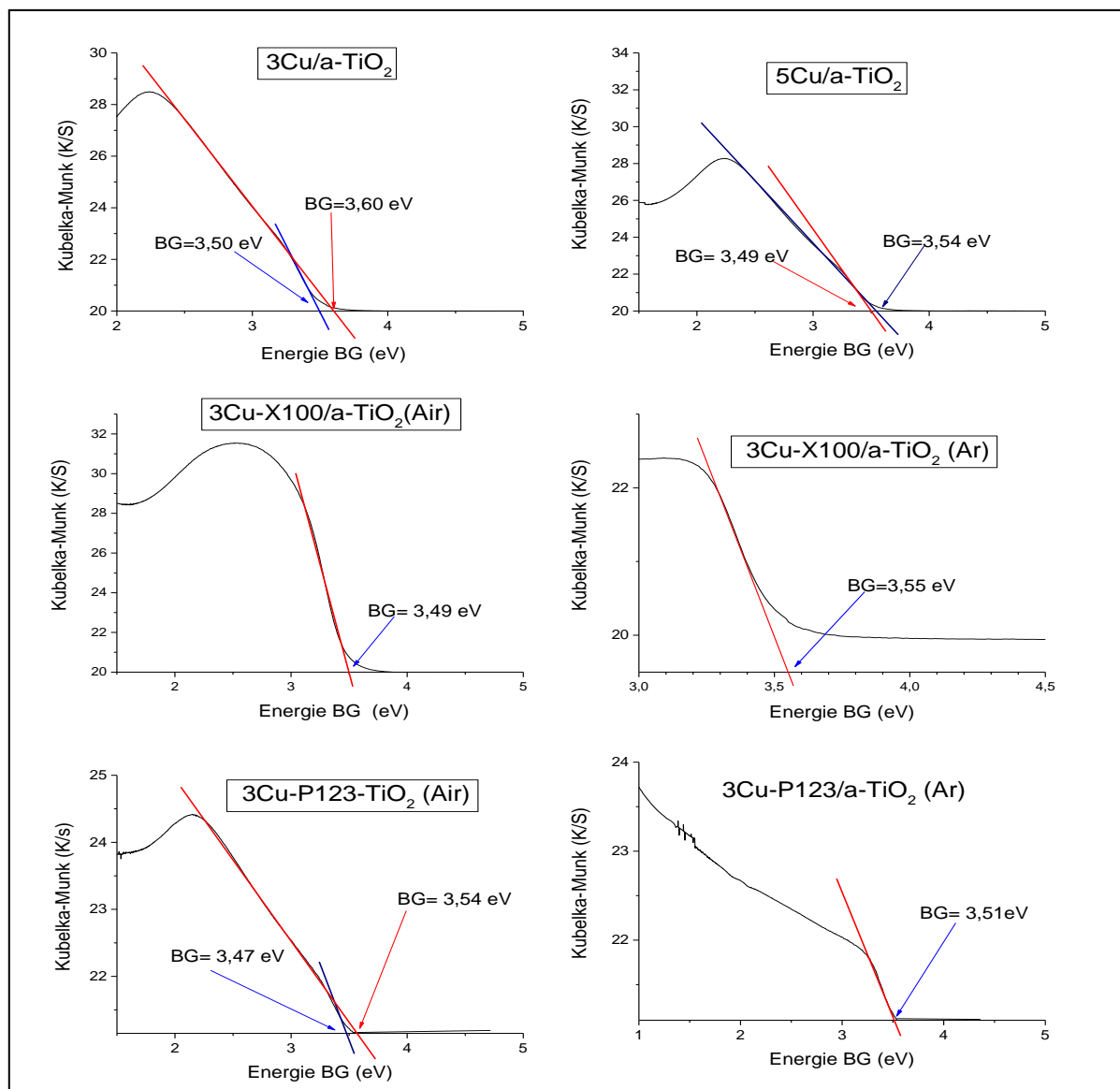


Figure III-11 : Courbes représentant $F(R)$, expression de Kubelka-Munk en fonction de E_{BG} avec mesure des énergies de band gap pour les catalyseurs au cuivre.

Les mesures de la *Figure III-12* concernent les catalyseurs 3Zn/a-TiO₂, 5Zn/a-TiO₂, 3Zn-X100/a-TiO₂ (Air et Ar), 3Zn-P123/a-TiO₂ (Air et Ar). La valeur de la bande interdite est en général plus petite que celle du support et des catalyseurs contenant du cuivre. Cela peut s'expliquer tout d'abord par une meilleure cristallinité du matériau permettant une meilleure absorption, puis, par la taille des cristallites qui est plus élevée. En effet, prenant l'exemple des deux catalyseurs supportés 3Zn/a-TiO₂ et 3Cu/a-TiO₂ avec leur support a-TiO₂, leurs E_{BG} varient dans cet ordre : E_{BG} (a-TiO₂)=3,52eV < E_{BG} (3Cu/a-TiO₂)=3,49eV < E_{BG} (3Zn/a-TiO₂)=3,47eV. Le catalyseur 3Zn/a-TiO₂ présente une faible E_{BG} ce qui est cohérent avec la taille des cristallites d'anatase qui est plus élevée (223 nm en DRX) que les deux autres échantillons, donc la taille des cristallites influe sur la largeur de la bande interdite. Plus la taille des cristallites augmente, plus le band gap diminue comme précédemment discuté. Les catalyseurs 3Zn-X100/a-TiO₂ (Air et Ar) ont la même valeur de band-gap 3,45 eV. Les catalyseurs 3Zn-P123/a-TiO₂ (Air et Ar) aussi, avec des valeurs de BG encore plus petites, 3,24 eV pour le traiter sous air et 3,22eV pour le traité sous Argon. Contrairement à ce qui a été décrit pour le cuivre, tous les catalyseurs contenant du zinc ont des valeurs de BG strictement inférieures à celle de l'a-TiO₂.

En résumant les résultats de cette partie, nous remarquons que l'énergie BG change avec la nature de l'élément métallique qui est introduit mais que la méthode de préparation utilisée (imprégnation ou émulsion) n'a que peu d'influence si les traitements thermiques sont faits sous air. Des différences plus importantes avec des valeurs de BG devenant supérieures à celle observé sur celle du support a-TiO₂ ne sont observées qu'avec des traitements thermiques sous argon. Nous n'avons pas eu le temps de vérifier ce que donnaient les traitements thermiques sous argon avec des imprégnés simples. Nous soutenons l'hypothèse que des lacunes en oxygène (notés O-vacancies) peuvent être présentes en nombre important dans les catalyseurs contenant du dioxyde de titane. Il a été démontré dans des travaux antérieurs [16], que les oxygènes de réseau du dioxyde de titane peuvent être arrachés en laissant 02 électrons derrière eux qui peuvent être stabilisés (neutralisés) par transfert de charges sur les sites des ions Ti⁴⁺ pour donner des ions Ti³⁺, ces lacunes en oxygène (O-vacancies) seraient positionnées proches (à proximité) des ions Ti³⁺ et permettront l'accueil d'ions additionnels assez volumineux tels les ions Zn(II).

Par ailleurs, on peut remarquer en étape d'imprégnation que la valeur de la bande interdite de 3Cu/a-TiO₂ est plus grand que celle de 3Zn/a-TiO₂ donc le catalyseur Cu peut permettre une plus grande absorption du visible léger que le catalyseur au zinc et le support. Un

catalyseur qui peut permettre une meilleure absorption de la lumière, peut fournir un électron photo-généré plus efficace et prétendument peut améliorer les performances photocatalytiques sous irradiation d'une lumière visible. Les modifications à l'ajout d'atomes de cuivre conduisent à augmenter la valeur de l'énergie du gap qui tend alors à se rapprocher de plus en plus de celui d'un alliage avec le semi-conducteur dont la valeur du gap publiée est de 3,6 eV [15,16].

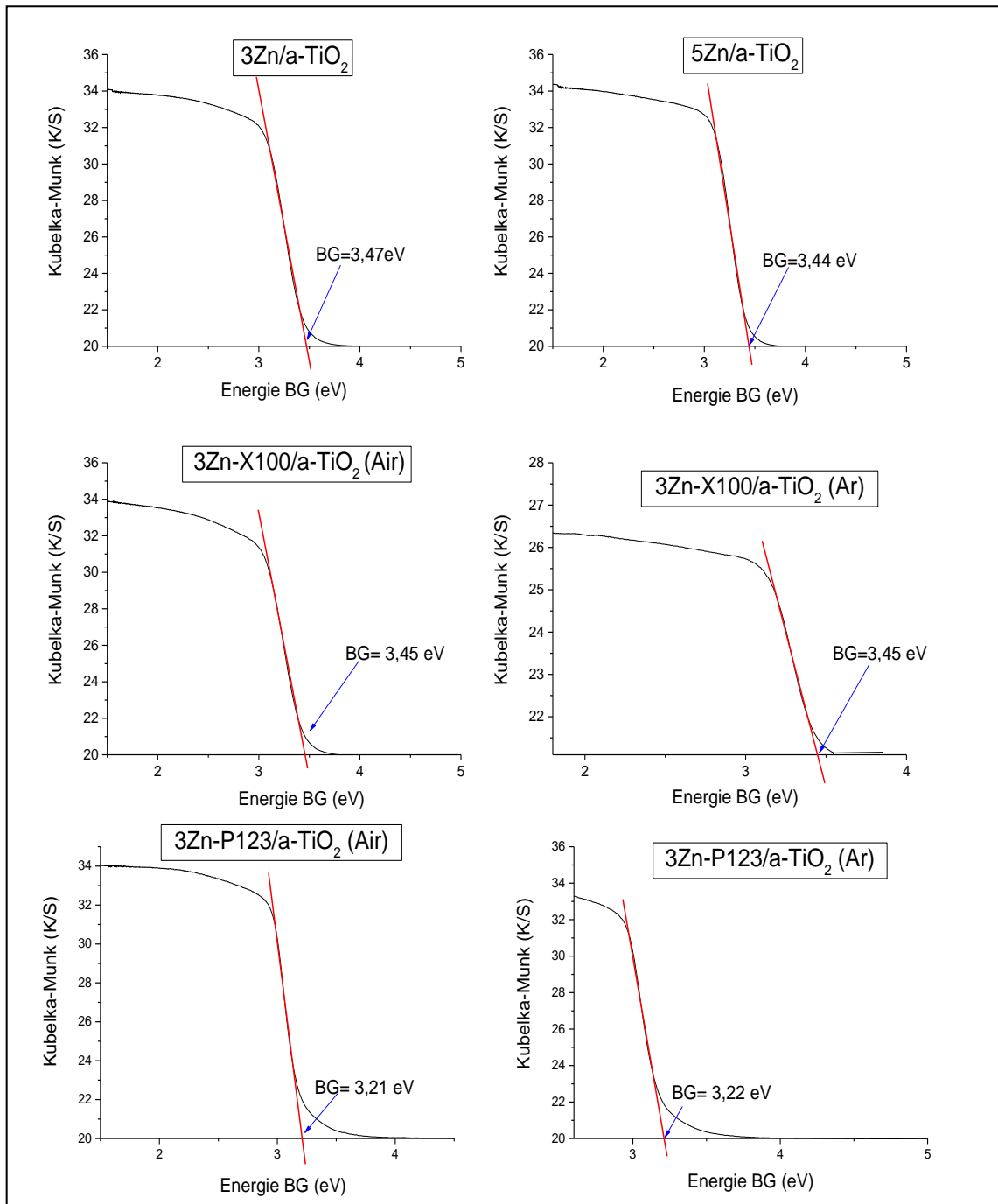


Figure III-12 : Courbes Kubelka-Munk avec valeurs d'énergie de gap pour les catalyseurs au zinc.

III.2.4. Microscopies électroniques à balayage (MEB).

Afin de constater si des ions Cu(II) ou Zn(II) sous forme d'hydroxydes ou de nanoparticules d'oxydes sont restés dispersés en surface des supports dioxyde de titane, nous avons examiné nos échantillons par microscope électronique à balayage. Sur la *Figure III-13* sont présentées les images MEB du support a-TiO₂ et sur la *Figure III-14* sont présentées celles des catalyseurs imprégnés au zinc (0,5 ; 3 et 5%). La *Figure III-15* regroupe les clichés des catalyseurs au zinc préparés par les deux méthodes d'émulsion. De la même façon, la *Figure III-16* rassemble les images MEB des catalyseurs imprégnés au cuivre (3 et 5%) et la *Figure III-17* regroupe les clichés MEB des catalyseurs au cuivre préparés par les méthodes d'émulsion.

Nous avons examiné d'abord le cliché du support a-TiO₂ (*Figure III-13*), les micrographies (échelle de 2 µm) montrent des grains relativement gros. Les particules observées sont composées de petits grains agglomérés. Leurs dimensions ont été mesurées sur le cliché agrandi (échelle multipliée par 500 µm) et des tailles moyennes calculées sont comprises entre 0,78 et 1,35 µm.

La comparaison des différentes images-MEB (*Figure III-14*) obtenues sur les catalyseurs imprégnés au zinc avec des teneurs massiques de 0,5 ; 3 et 5% permet de mettre en évidence une similitude de morphologie de grains de dioxyde de titane. En effet, les trois échantillons présentent des larges grains avec une surface rugueuse avec un aspect spongieux. La présence, à la surface de ces grains, de nanoparticules pseudo-sphériques (de couleur blanche) et ultra-petites a été observée en faible quantité quelque-soit la teneur en zinc (0,5 ; 3 et 5%), ce qui suggère, en accord avec les résultats DRX, que cette méthode de préparation favorise plus des nanoparticules très bien dispersées, sans doute stabilisées par leur incorporation dans les premières couches du dioxyde de titane. Sur la micrographie de 3Zn/TiO₂, le grain sélectionné (entouré d'un cercle pour le mettre en évidence) indique que la forme n'est que pseudo-sphérique et est facettée. Quelques petites nanoparticules pseudo-sphériques de couleur blanche sont observées à la surface des grains de 3Zn/TiO₂ et leur association au Zn sera ensuite démontrée par une analyse EDS.

La *Figure III-15* permet de discerner les morphologies des particules supportées des catalyseurs 3Zn-X100/a-TiO₂(Air), 3Zn-X100/a-TiO₂(Ar), 3Zn-P123/a-TiO₂(Air) et 3Zn-P123/a-TiO₂(Ar), selon la méthode de préparation par émulsion (tensioactif ou copolymère) et

pour des traitements thermiques sous air et sous argon. L'examen approfondi de la surface montre la présence de nanoparticules blanches attribuées au zinc en accord avec les clichés de MEB des catalyseurs imprégnés au Zn. Des grains sous forme de rose des sables et constitués par un assemblage de grains de petite taille sphériques sont détectés en surface. Le diamètre moyen de l'un de ces grains en forme de rose des sables (encerclé sur la *Figure III-15*) est voisin de 1,75 μm pour l'échantillon 3Zn-X100/a-TiO₂(Air) et 0,83 μm pour l'échantillon 3Zn-X100/a-TiO₂(Ar), cette différence est attribuée à la nature du traitement thermique utilisé (Ar, Air) qui a une incidence importante sur la taille. Par ailleurs, la micrographie enregistrée sur l'échantillon 3Zn-P123/a-TiO₂ traité sous Argon contient uniquement de très petites nanoparticules métalliques préalablement agglomérées les unes sur les autres et de tailles inférieures à 5 nm. Ces nanoparticules sont des colloïdes métalliques et ne sont pas détectées par exemple (à l'œil nu) sous microscope optique. Sur les deux images de 3Zn-P123/a-TiO₂(Ar) et 3Zn-X100/a-TiO₂(Ar) traités sous argon, on observe une certaine brillance non-détectée avec les deux autres échantillons préparés par émulsion et calcinés sous air. En effet, un carbone graphitique dispersé en surface posséderait la particularité d'émettre des électrons secondaires et d'apparaître avec un reflet étincelant sous le flux d'électrons provenant d'un microscope. L'attribution de cette brillance à un dépôt de carbone en surface du dioxyde de titane permet d'expliquer le caractère hydrophobe de ces échantillons mis en évidence par les spectres UV-visible. Elle est confirmée sur les spectres EDS, car selon cette méthode d'analyse (discutée plus loin dans ce chapitre), du carbone est présent en quantité élevée à la surface du 3Zn-P123/a-TiO₂(Ar) en raison de la décomposition du copolymère-P123 sous Ar. Un dépôt de carbone moins important est observé par EDS sur la surface du matériau 3Zn-X100/a-TiO₂ traité sous Argon.

Sur la *Figure III-16*, les micrographies MEB réalisées sur les deux catalyseurs imprégnés au cuivre avec des teneurs massiques de 3 et 5% sont particulièrement intéressantes. En effet, les deux clichés révèlent des cristaux de dioxyde de titane d'aspect spongieux cependant une attention particulière a été accordée au catalyseur 5%Cu/a-TiO₂ sur lequel des nanoparticules sphériques de couleur blanche (encerclées en rouge sur les agrandissements des clichés à l'échelle 1 μm et à l'échelle 500nm) qui sont attribuées à du cuivre selon l'analyse EDS. En effet ; nous arrivons à observer de grandes nanoparticules riches en cuivre et bien dispersées à la surface de ce catalyseur (tailles moyenne ≈ 70 nm).

Sur la *Figure III-17* sont présentées les micrographies MEB enregistrées sur les catalyseurs au cuivre préparés par les deux méthodes émulsions. Sur l'agrandissement à une échelle de 1,0 μm des quatre micrographies, le faisceau d'électrons peut être focalisé directement sur des particules de couleur blanche et une composition chimique 100% en cuivre est observée par une analyse couplée EDS-MEB. La présence de plusieurs nanoparticules colloïdales agglomérées à la surface de 3Cu-X100/a-TiO₂(Air) a été attribuée à des nanoparticules de cuivre dispersées à la surface, leurs dimensions ont été estimées avec des tailles d'environ 73,1, 79,4 et 98,3 nm (sur la *Fig.III-17*). Inversement, les nanoparticules métalliques sphériques observées à la surface de Cu-P123/a-TiO₂(Air) et de 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar) sont ultra-petites en comparaison à celles des autres catalyseurs. Après avoir été soumis pendant une longue période d'exposition au faisceau d'électrons (*Fig.III-17*), les catalyseurs Cu-P123/a-TiO₂(Air) et 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar) ont révélé, sur l'agrandissement fait à l'échelle 500 nm, des nanoparticules avec des tailles moyennes inférieures à 5 nm. Nous avons fait cet agrandissement sur Cu-P123/a-TiO₂(Air) et de 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar) afin de mettre en évidence la séparation des agrégats en petites nanoparticules sphériques de cuivre.

Par ailleurs, sur les deux échantillons préparés par émulsion et traités sous argon (3Cu-P123/a-TiO₂(Ar) et 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar)), un dépôt de carbone est observé par EDS-MEB attribué à la décomposition sous gaz argon du copolymère-P123 et du tensioactif Triton-X100. On peut associer la provenance de ce dépôt de carbone scintillant sur les micrographies à la composition en carbone du Triton-X100 et du copolymère-P123 (même détails comme pour les échantillons au zinc).

En conclusion, les résultats des analyses microscopiques MEB montrent des morphologies similaires pour les particules d'anatase dans le support a-TiO₂ comme dans tous les catalyseurs préparés avec du zinc ou du cuivre. Les grains de ce support présentent des formes agglomérés de type éponge désordonnées et aucun changement de texture n'est observé après imprégnation. Les images-MEB relatives aux nanoparticules contenant du cuivre et du zinc, préparées par deux méthodes d'émulsions révèlent des morphologies identiques avec des particules agglomérées plus grosses et de densité plus élevée et uniforme dans le cas des catalyseurs traités sous argon. Une observation particulière à noter : à la surface des deux catalyseurs au cuivre traités sous argon (3Cu-P123/a-TiO₂(Ar) et 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar)), certaines nanoparticules métalliques blanches de forme sphérique, s'accrochent à la surface des grains, elles sont supposées au début comme étant des espèces de cuivre(Cu) et confirmées ensuite par l'analyse EDS comme étant composées à 100% de Cu. L'information la plus inhabituelle observée sur

ces deux échantillons au cuivre traités sous argon, outre la présence des NPs de cuivre, concerne un dépôt de surface assez important de carbone après traitement thermique sous argon. En effet, nous avons observé par EDS que du carbone monoatomique recouvre la surface catalytique de ces deux matériaux et donc, lors de la réaction photocatalytique en milieu aqueux, les propriétés de mouillage se traduisent principalement par les interactions (dominées par les forces de van der Waals) entre l'eau et la surface revêtue de carbone. Par conséquent, la présence du carbone (en couche épaisse) sur ces deux échantillons caractérise une surface hydrophobe et on s'attendrait donc à un caractère hydrophobe de ces deux échantillons ce qui a été déjà vu par spectroscopie UV-visible. Nous nous attendions aussi à ce que la réactivité photocatalytique de ces catalyseurs soit fortement impactée par le caractère hydrophobe de leurs surfaces.

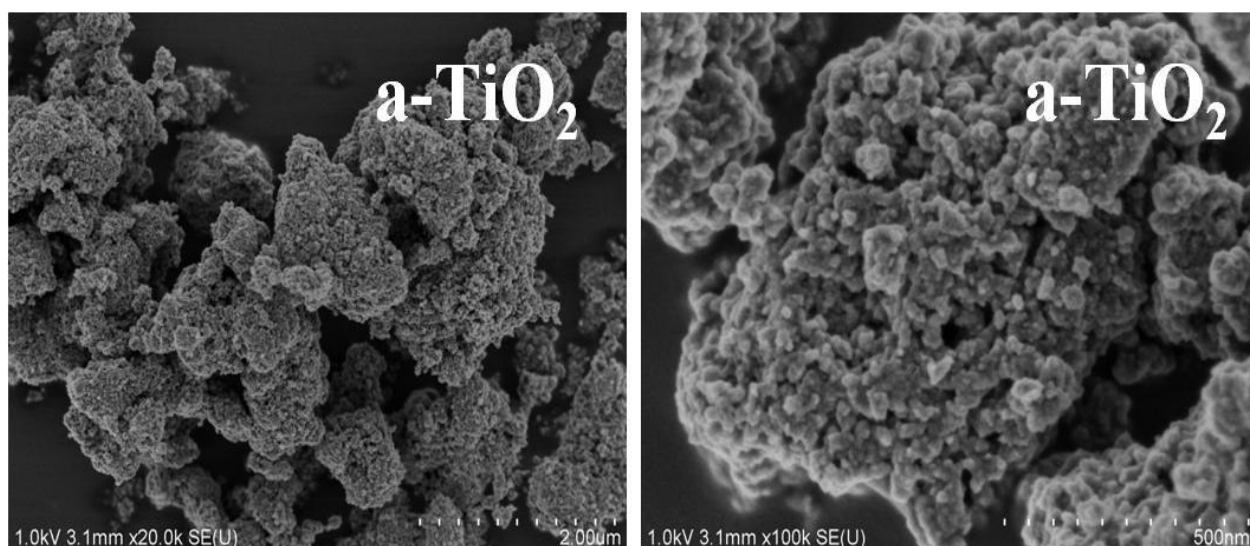


Figure III.13. Images MEB du support a-TiO₂.

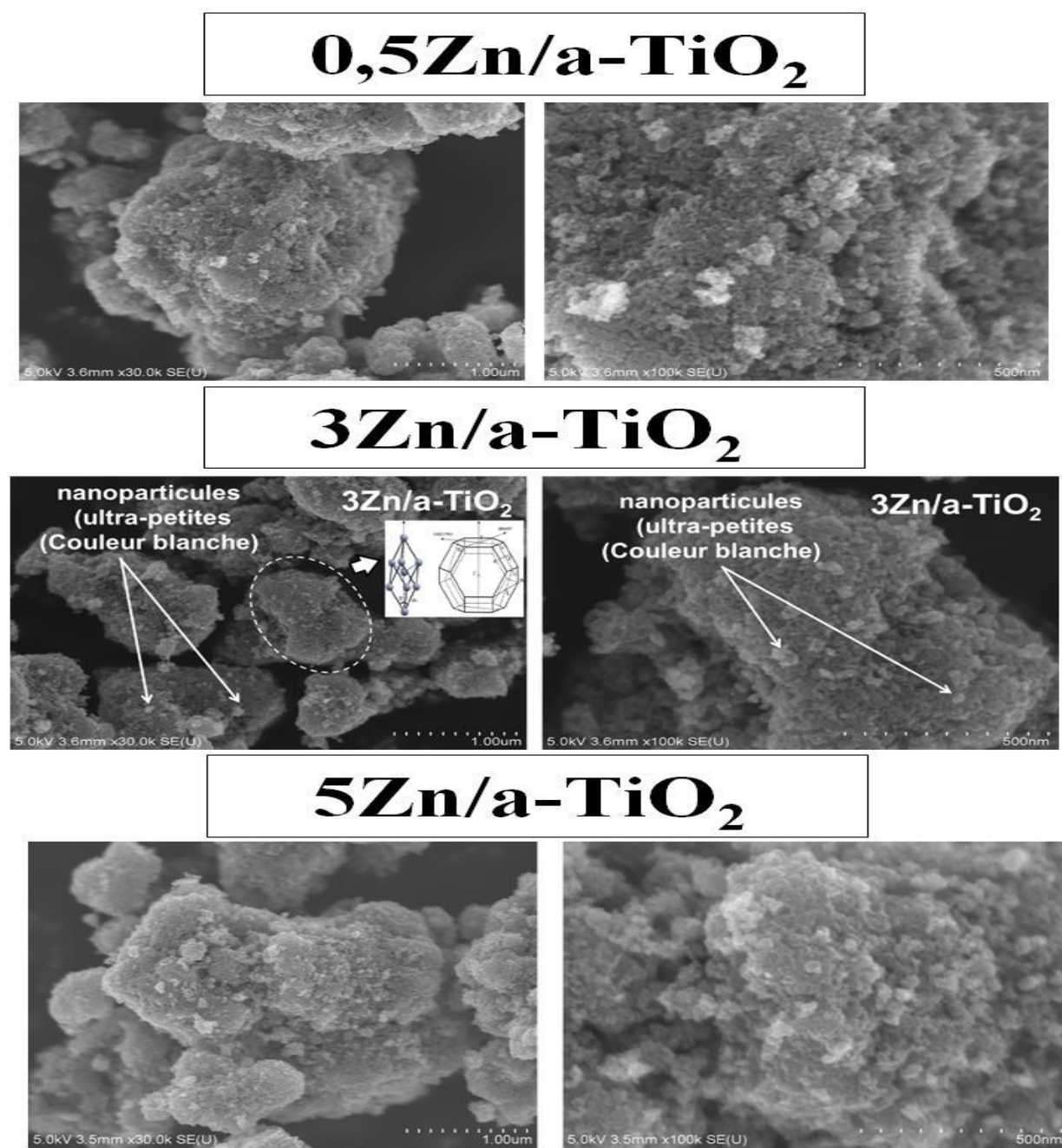


Figure.III.14 : Image MEB des catalyseurs imprégnés 0,5Zn/a-TiO₂ ; 3Zn/a-TiO₂ et 5Zn/a-TiO₂.

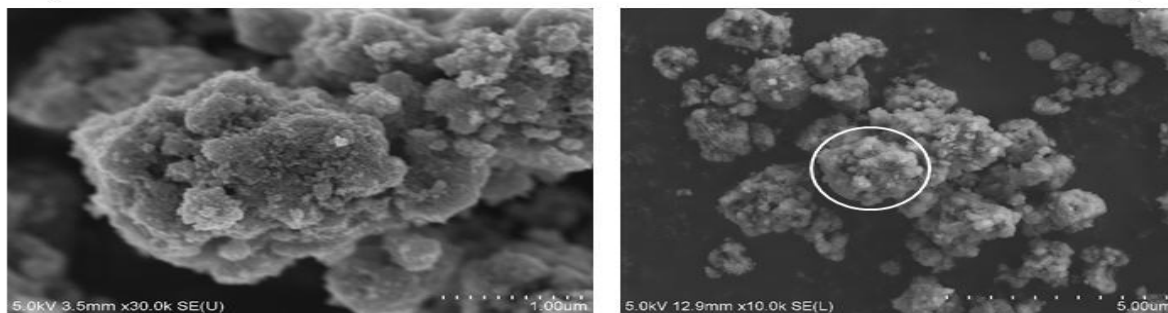
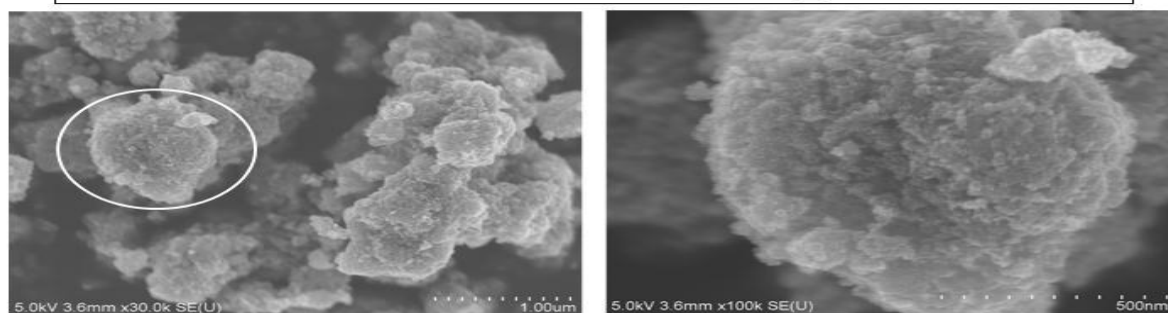
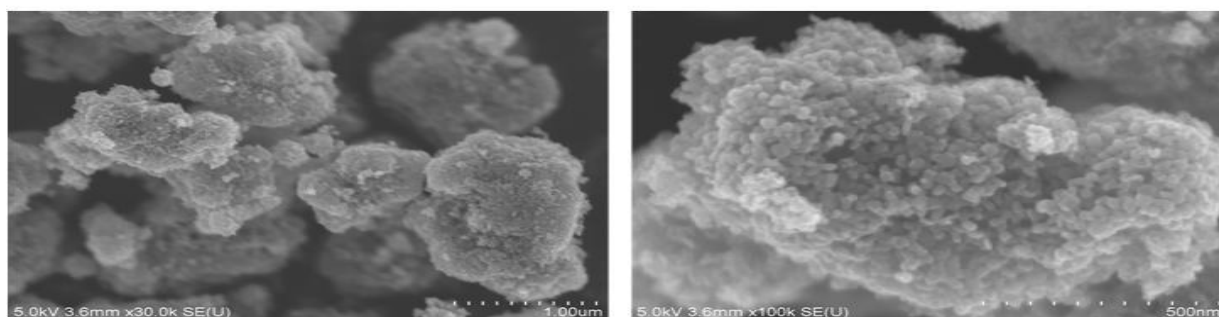
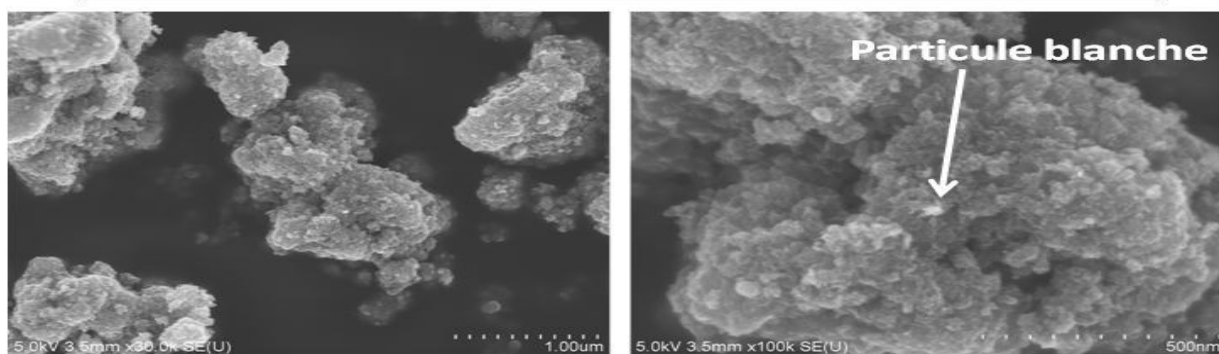
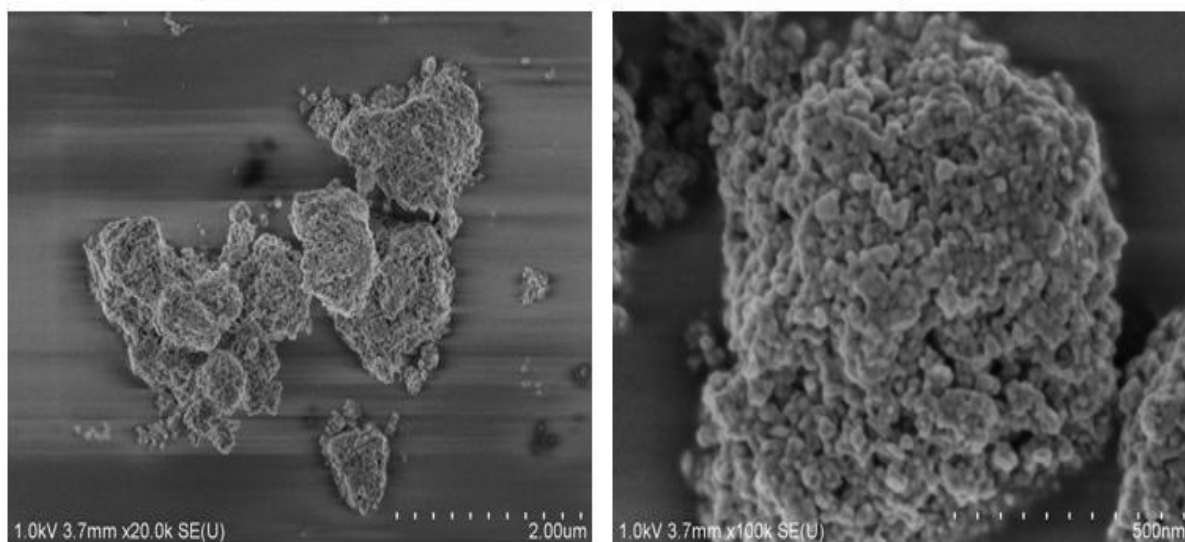
3Zn-X100/a-TiO₂ (Air)**3Zn-X100/a-TiO₂ (Ar)****3Zn-P123/a-TiO₂ (Air)****3Zn-P123/a-TiO₂ (Ar)**

Figure.III.15 : Image MEB des catalyseurs 3Zn-X100/a-TiO₂(Air), 3Zn-X100/a-TiO₂(Ar), 3Zn-P123/a-TiO₂(Air) et 3Zn-P123/a-TiO₂(Ar) préparés par les deux méthodes d'émulsions.

3Cu/a-TiO₂



5Cu/a-TiO₂

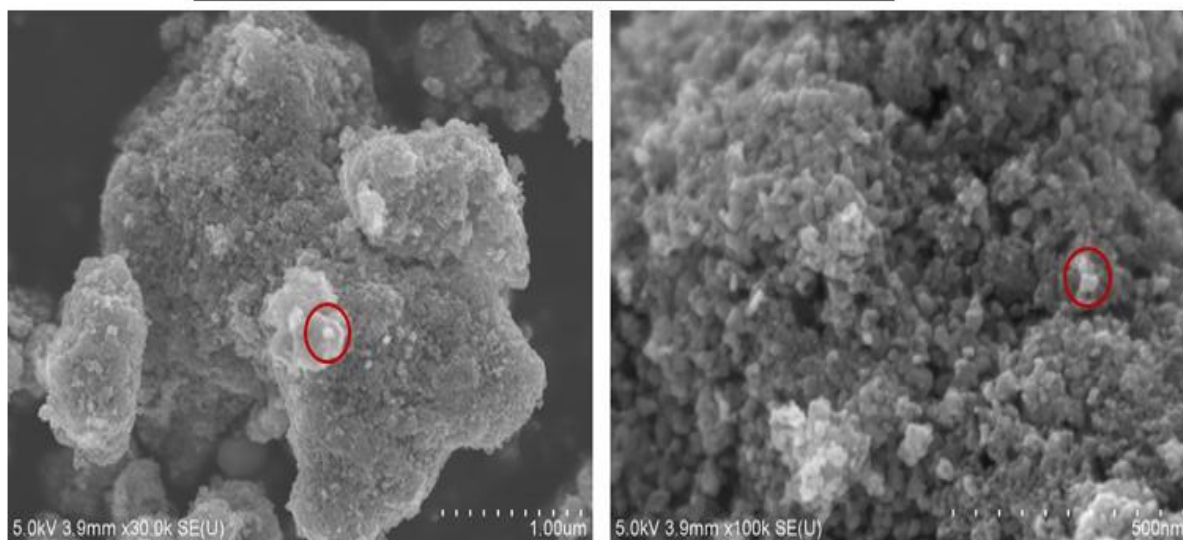


Figure.III.16 : Image MEB des catalyseurs imprégnés 3Cu/a-TiO₂ et 5Cu/a-TiO₂.

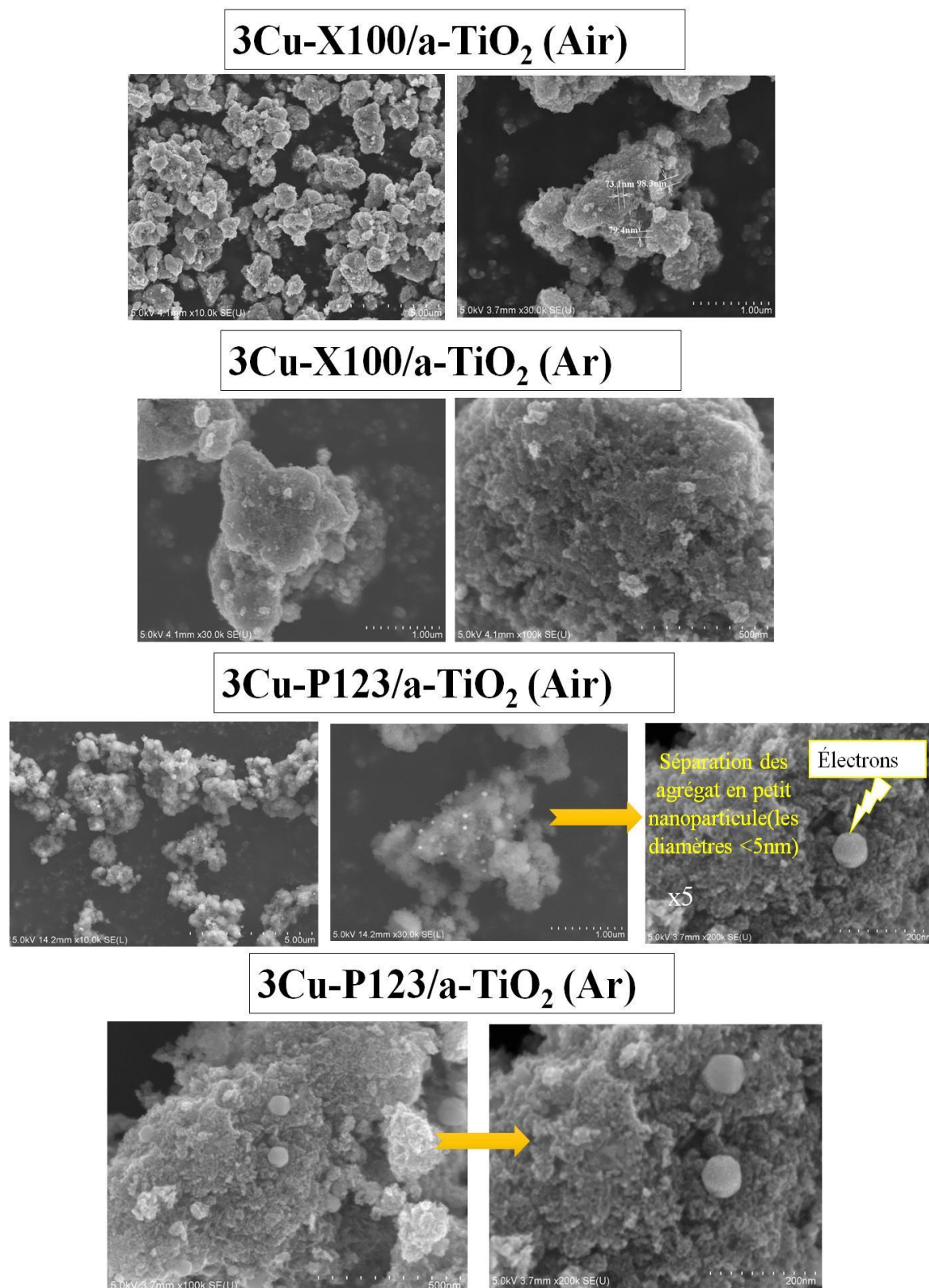


Figure.III.17 : Image MEB des catalyseurs 3Cu-X100/a-TiO₂(Air), 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar), 3Cu-P123/a-TiO₂(Air) et 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar) préparés par les deux méthodes d'émulsions.

III.2.5. Cartographie X.

A titre d'exemple de cartographies X, nous avons choisi d'étudier seulement les deux échantillons 3Cu/a-TiO_2 et $3\text{Cu-P123/a-TiO}_2(\text{Ar})$, car ils se sont avérés très actifs pour l'application photocatalytique qui sera vue plus tard et très intéressants pour une étude comparative. Les deux images-BSE (en haut de la **Figure III.18**) obtenues avec un détecteur d'électron rétrodiffusé (BSE), nous permet déjà de constater que sur la surface de ces deux échantillons il y a un contraste de phases qui se traduit par l'existence d'éléments de numéro atomique différents et que ces éléments sont répartis de façon non-homogène à la surface du dioxyde de titane. L'objectif de la cartographie-X élémentaire est de connaître la nature des éléments qui sont présents en chaque point de l'image-BSE. Les éléments des images-BSE ont été identifiés, pour les deux solides, comme étant : le carbone (${}_6\text{C}$), l'oxygène (${}_8\text{O}$), le cuivre (${}_{29}\text{Cu}$) et le titane (${}_{22}\text{Ti}$). En se basant sur les connaissances de la technique cartographie X ; sur les deux images, les zones claires comportent des numéros atomiques « Z » élevés et correspondent aux ${}_{29}\text{Cu}$ et ${}_{22}\text{Ti}$; tandis que les zones sombres correspondent aux numéros atomiques faibles de ${}_6\text{C}$ et ${}_8\text{O}$.

En mode cartographie, on effectue un balayage à l'aide d'un faisceau d'électrons et ce balayage va amener le faisceau sur chaque point de l'échantillon. L'analyse de l'émission des rayons X pour chacun de ces points permet de déterminer leur composition en éléments chimiques, ensuite il est possible d'attribuer une couleur (au choix) à un élément détecté. Sur la **Figure III.18**, nous avons reporté les images de la répartition sur la surface des éléments chimiques carbone, oxygène, cuivre et le titane pour les deux échantillons 3Cu/a-TiO_2 et $3\text{Cu-P123/a-TiO}_2(\text{Ar})$.

La **Figure III.18** est relative à des cartographies d'éléments avec une superposition d'espèces Cu et Ti dans 3Cu/a-TiO_2 et $3\text{Cu-P123/a-TiO}_2(\text{Ar})$. Les gros colloïdes métalliques sont détectés en couleur foncées (en brun). Une distribution homogène des espèces Cu est observée avec le deuxième échantillon $3\text{Cu-P123/a-TiO}_2(\text{Ar})$. La présence de cuivre est observée dans les zones de contraste orangées, ce qui indique une bonne répartition homogène de cet élément. Pour l'élément Ti, il est détecté avec une répartition homogène parfaite sur la surface et des interruptions indiquant que Ti est constitué de la majeure partie du catalyseur en bon accord avec nos résultats XRD et EDS.

L'observation des images de cartographie X (selon l'intensité d'une couleur) conduit aux conclusions suivantes :

- Il existe une phase plus riche en carbone avec le 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar) qu'avec le 3Cu/a-TiO₂ (calciné sous air), puisque la zone foncée relative au carbone sur la photo est plus large. Ce résultat est conforme aux pourcentages atomiques obtenus en analyse EDS-MEB.
- L'existence d'une phase plus riche en cuivre et en oxygène sur la surface de l'échantillon 3Cu/a-TiO₂, en comparaison à l'autre échantillon.
- Il y a, pour les deux échantillons, des zones attribuées au titane observées par le relief qui sont quasi-identiques et la comparaison n'est pas possible par cartographie X.

La cartographie en microanalyse X est un outil qui peut s'avérer très utile car elle permet d'appréhender d'un seul coup d'œil la distribution des éléments dans nos deux échantillons 3Cu/a-TiO₂ et 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar). Quelques corrélations de cette technique pourront se faire avec l'analyse EDS-MEB.

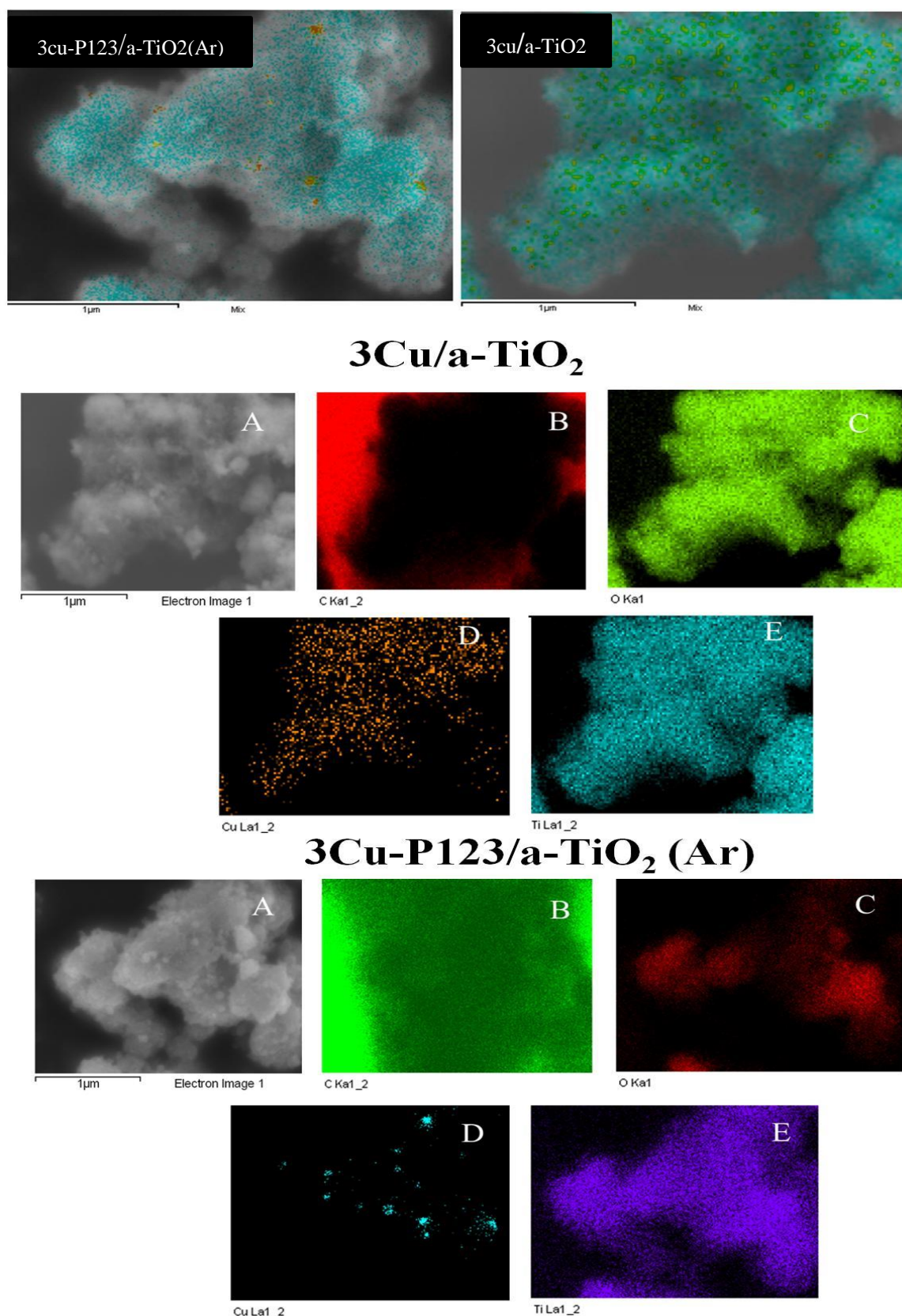


Figure.III.18 : (en haut) Images-BSE, (en bas) cartographies X associées aux notations: (B) zone rouge de carbone, (C) zone verte d'oxygène, (D) zone dorée de cuivre, (E) zone bleue de titane pour l'échantillon 3Cu/a-TiO₂ et pour 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar) : (B) zone verte de carbone, (C) zone rouge d'oxygène, (D) zone bleue de cuivre, (E) zone violet de titane.

III.2.6 Comparaison de la composition chimique entre Fluorescence des rayons X et EDS couplée au MEB

La technique d'analyse par spectrométrie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS) couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB) permet de déterminer la composition chimique des éléments en parallèle à l'imagerie-MEB à l'échelle micrométrique. L'analyse élémentaire EDS est une analyse chimique de surface, elle met en pratique différents points de la surface examinée du solide où la profondeur analysée est de l'ordre du micromètre. Les spectres EDS des catalyseurs au cuivre et zinc ont été présentés sur les *Figure II.19*, *Figure II.20*, *Figure II.21* et *Figure II.22*. Les pourcentages massiques et atomiques calculés par EDS-MEB, ainsi que les pourcentages atomiques déterminés par Fluorescence des rayons X, sont regroupés sur le Tableau III.3 pour une étude comparative.

Les pics EDS observés sur *Figure.II.19*, *Figure.II.20*, *Figure.II.21* et *Figure.II.22* ont mis en évidence, pour l'ensemble des échantillons, une raie la plus intense caractéristique de Ti_L , elle est détectée en couches superficielles des solides. Les pics sont associés aux électrons de la couche L pour les éléments de transition : titane (noté Ti_L), cuivre (noté Cu_L), et zinc (noté Zn_L) ; tandis que d'autres pics sont associés aux électrons de la couche K pour les éléments non-métaux: l'oxygène (noté O_K), et carbone (noté C_K). Sur les spectres EDS des catalyseurs imprégnés au cuivre et zinc (*Figure.II.21* et *Figure.II.19* respectivement), certains pics C_K caractéristiques du carbone proviendraient des traces de carbone atmosphérique, en raison d'une probable contamination de l'air (formation de carbonates, adsorption de CO_2) pendant l'étape de calcination et de stockage des échantillons à l'air. En outre, avant l'analyse EDS, les échantillons ont été dégazés sous vide et malgré cette étape de dégazage, des pourcentages de carbone ont été détectés dans les catalyseurs imprégnés au cuivre et zinc, ce résultat est probablement dû à une forte adsorption de ce carbone dans une certaine profondeur de surface. Contrairement aux échantillons imprégnés, les catalyseurs au zinc et cuivre préparés par les deux méthodes d'émulsions (par tensioactif Triton-X100 et copolymère Triblock-P123) et traités sous argon (*Figure.II.20* et *Figure.II.22*, respectivement) montrent un taux de carbone (pic C_K) qu'on discerne plus élevé que celui des catalyseurs imprégnés au cuivre et zinc ; en effet, ce carbone proviendrait de la décomposition du tensioactif et du copolymère comme déjà discuté dans les autres techniques, par contre, on remarque un taux de carbone moins élevé pour

les solides calcinés sous air, ce résultat s'expliquerait par une oxydation du carbone en étape de calcination, ce qui peut conduire au départ de molécules de CO_2 .

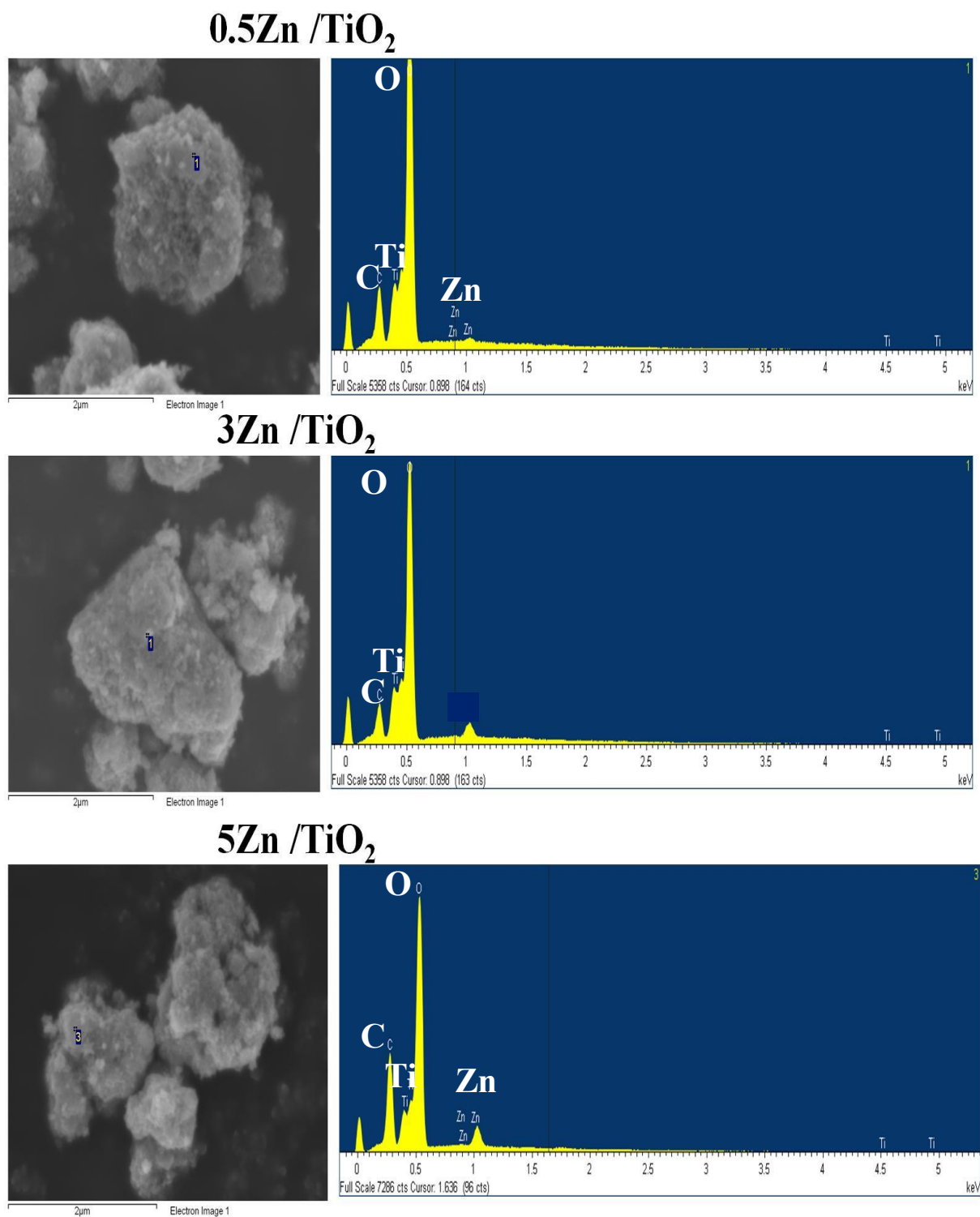


Figure III.19 : Spectre EDS-MEB des catalyseurs imprégnés au zinc.

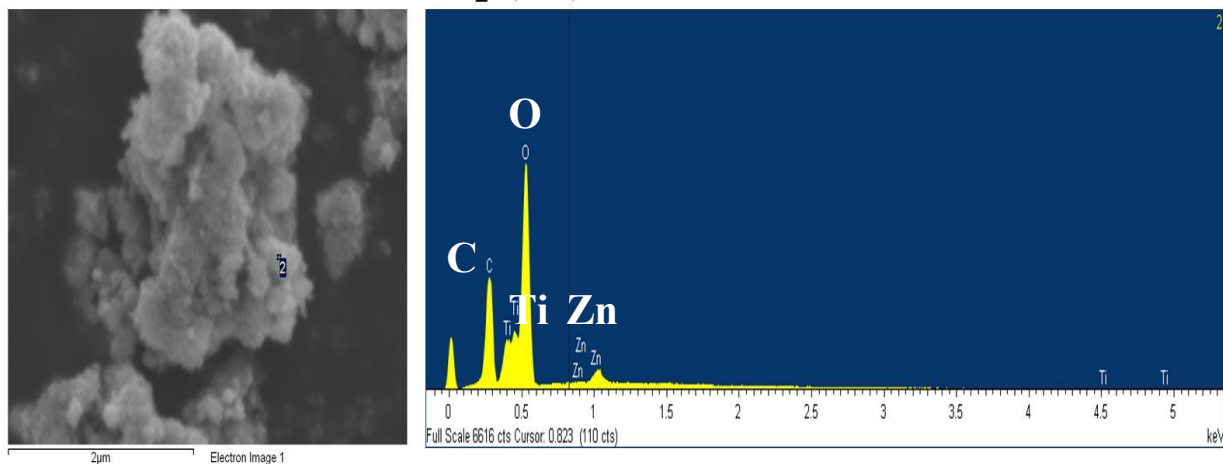
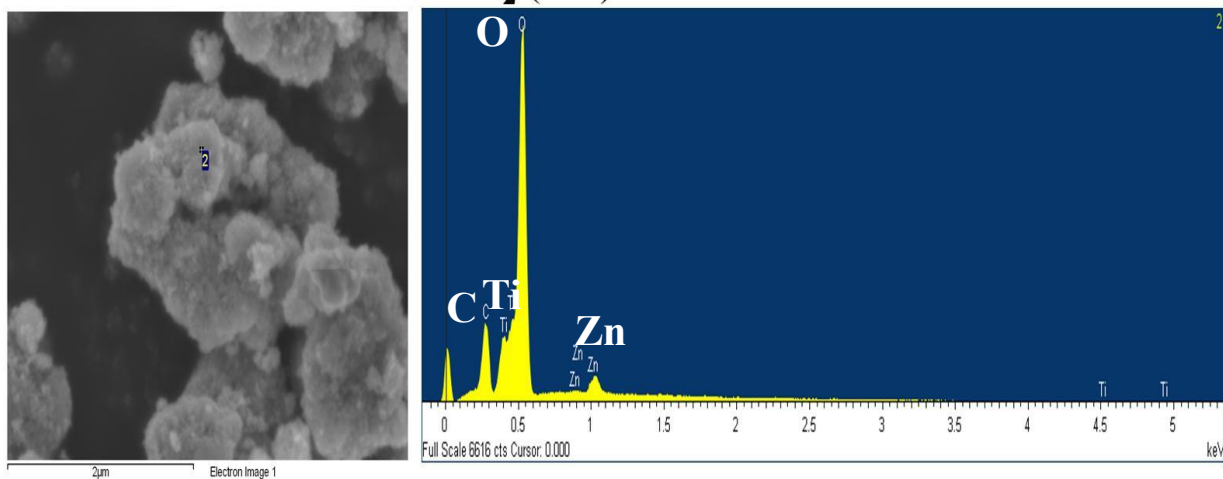
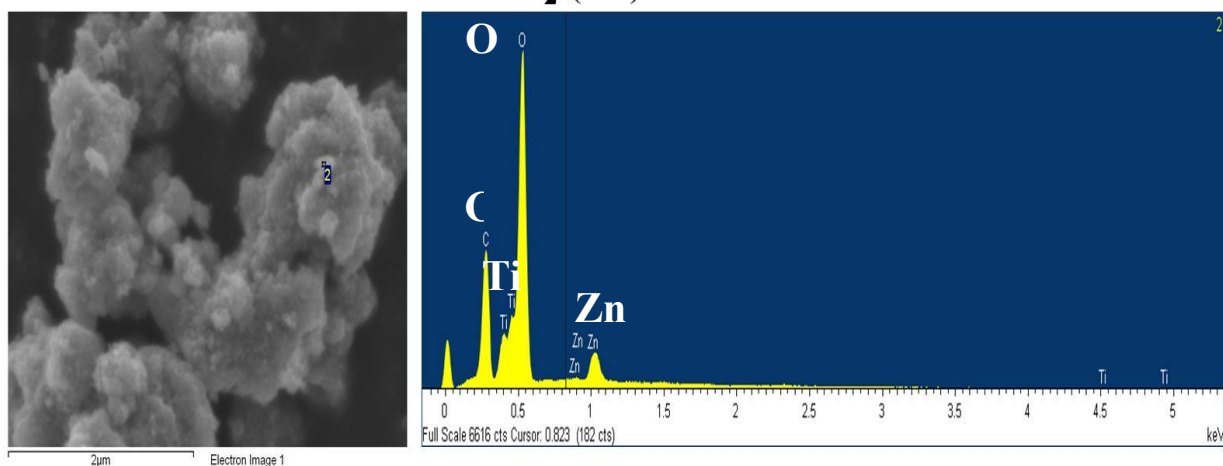
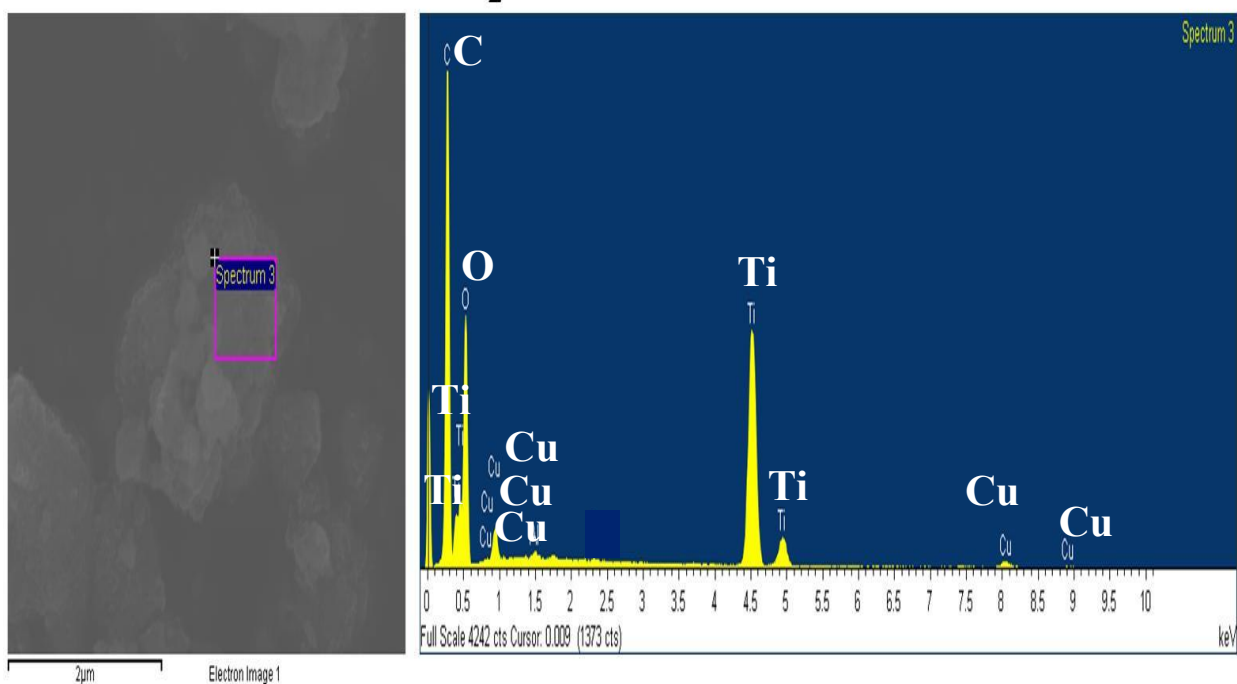
3Zn-X100/a-TiO₂ (Ar)**3Zn-P123/a-TiO₂ (Air)****3Zn-P123/a-TiO₂ (Ar)**

Figure III.20 : Spectre EDS-MEB des catalyseurs au zinc préparés par les deux émulsions.

3Cu/a-TiO₂



5Cu/a-TiO₂

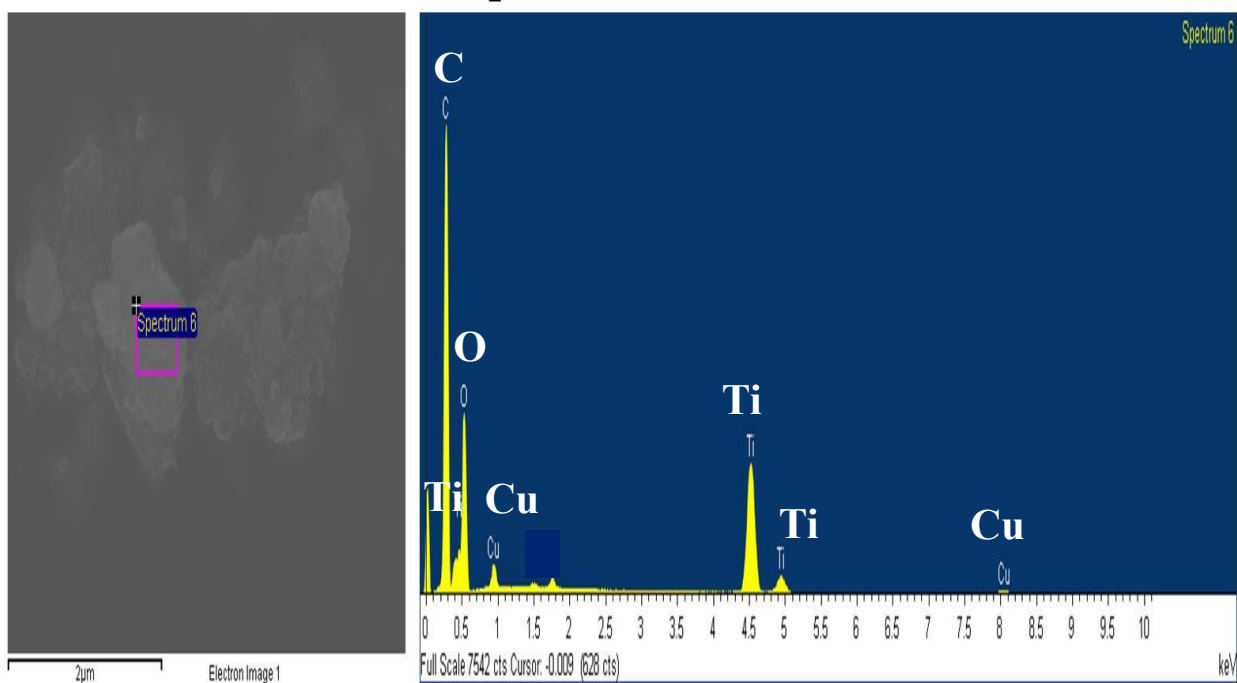


Figure III.21 : Spectre EDS-MEB des catalyseurs imprégnés au cuivre.

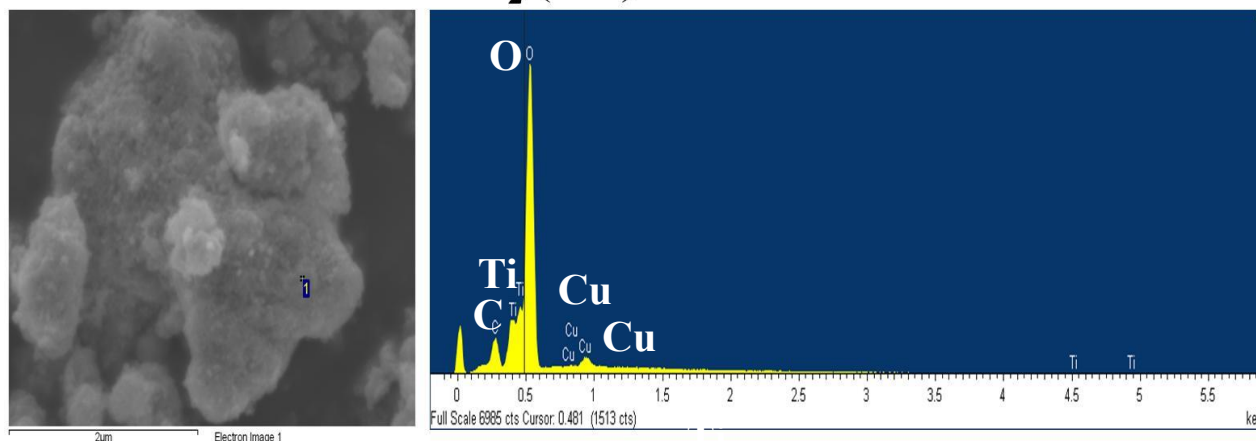
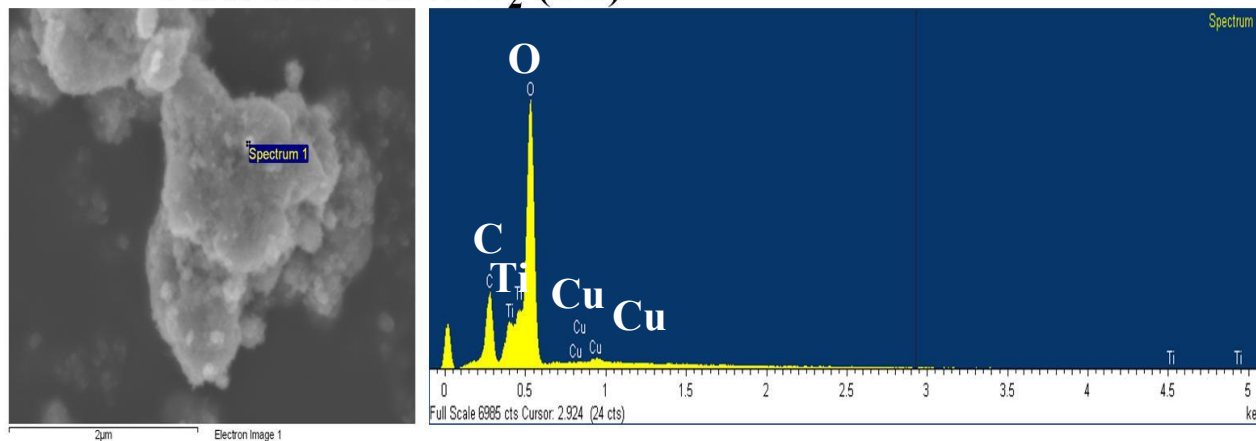
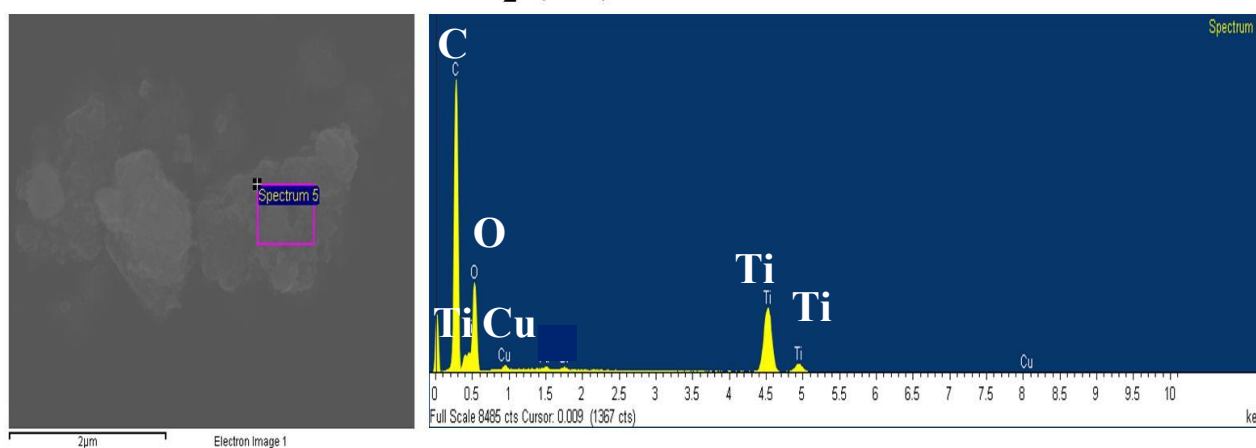
3Cu-X100/a-TiO₂ (Air)**3Cu-X100/a-TiO₂ (Ar)****3Cu-P123/a-TiO₂ (Ar)**

Figure III.22 : Spectre EDS-MEB des catalyseurs au cuivre préparés par les deux émulsions.

L'analyse élémentaire par EDS-MEB (Energy Dispersive Spectroscopy) effectuée sur les catalyseurs au cuivre et zinc préparés par méthodes d'imprégnation et les deux émulsions a donnée des pourcentages massiques et atomiques, cette méthode EDS couplée au MEB permet d'envisager l'analyse quantitative des éléments correspondants aux raies suivantes : Ti_L ; Cu_L ; O_K ; et C_K avec un substrat de collection des particules appropriés. Cette technique d'analyse demeure une technique d'analyse élémentaire applicable uniquement aux particules de diamètre supérieur ou égal à 0,3 μm environ. En mode FEG-SEM, le faisceau d'électrons a été focalisé directement sur les nanoparticules Cu et Zn pour révéler leur composition élémentaire (avec une tension de 5 kV et un sondage dans un volume sphérique d'environ 200 nm de diamètre). Pour une étude comparative le **Tableau III.3** résume les pourcentages atomiques obtenus par la quantification des pics EDS-MEB et les compositions chimiques données par fluorescence X(FX).

Les spectres EDS des deux catalyseurs 3Cu/a-TiO₂ et 5Cu/a-TiO₂ imprégnés au cuivre ont révélé des pourcentages massiques expérimentaux (respectivement 4,2%Cu et 7,5%Cu en poids) légèrement supérieurs aux pourcentages nominaux fixés en préparation (3 et 5 % en poids). Ces compositions sont calculées dans un volume de surface et sont capables de mettre en évidence une fraction massique de cuivre entièrement présente à la surface de ces deux échantillons. A l'inverse, à partir des spectres EDS des trois catalyseurs 0,5Zn/a-TiO₂ ; 3Zn/a-TiO₂ et 5Cu/a-TiO₂ imprégnés au zinc, les pourcentages massiques expérimentaux donnent des valeurs très proches de celles des pourcentages nominaux de préparation (0,67%Cu pour 0,5Zn/a-TiO₂ ; 2,77%Cu pour 3Zn/a-TiO₂ et 5,16%Cu pour 5Zn/a-TiO₂). Cette différence entre les deux séries de catalyseurs au cuivre et zinc pourrait suggérer un phénomène de ségrégation, c.-à-d. le support a-TiO₂ aurait un comportement préférentiel vis-à-vis de la dispersion métallique qui dépendrait de la nature de l'élément de transition, ce qui pourrait expliquer l'enrichissement plus prononcé du cuivre en surface. L'ensemble des échantillons au cuivre et zinc préparés par les deux méthodes d'émulsion ont révélé par EDS des pourcentages massiques expérimentaux quasi-égaux au pourcentage nominal de 3% en poids.

Dans la série des catalyseurs de cuivre (imprégnation et les deux émulsions), le rapport O/Ti varie dans l'ordre suivant :

$$3\text{Cu-P123/a-TiO}_2(\text{Ar})=4,6 > 3\text{Cu/a-TiO}_2=4 \approx 5\text{Cu/a-TiO}_2=3,9 > 3\text{Cu-X100/a-TiO}_2(\text{Air})=2,87 \approx 3\text{Cu-X100/a-TiO}_2(\text{Air})=2,8.$$

Les rapports atomiques O/Ti obtenus par EDS indiquent des enrichissements différents en espèces oxygénées, en particulier, pour le catalyseur 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar) qui présente le rapport O/Ti le plus élevé et s'est avéré aussi comme étant le catalyseur le plus actif en décomposition photocatalytique du colorant bleu de méthylène, indiquant ainsi la participation de ces espèces oxygénées actives aux réactions chimiques qui se sont produites en surface. Le rapport C/Ti varie dans l'ordre suivant :

$$5\text{Cu/a-TiO}_2=0,16 > 3\text{Cu/a-TiO}_2=0,08 > 3\text{Cu-P123/a-TiO}_2(\text{Ar})=0,07 > 3\text{Cu-X100/a-TiO}_2(\text{Air})=0,05 > 3\text{Cu-X100/a-TiO}_2(\text{Ar})=0,02.$$

L'enrichissement de la surface en carbone reste du même ordre de grandeur et similaire pour cette série de catalyseurs, néanmoins, les deux échantillons 5Cu/a-TiO₂ et 3Cu/a-TiO₂ présentent les taux de carbone les plus élevés, nous avons corrélé ce résultat avec les valeurs des énergies band-gap obtenues par courbes Kubelka-Munk ; en effet, ces deux catalyseurs montrent clairement la participation de E_{BG} du carbone soulignant ainsi une présence plus active d'un carbone conducteur à la surface des deux catalyseurs imprégnés.

Dans le cas de la série de catalyseurs au zinc (imprégnation et émulsions), le rapport O/Ti est compris entre la valeur de 2,15 et 2,93 ce qui indique un enrichissement de surface quasi-similaire pour ces solides. Pour cette même série, le rapport C/Ti est compris entre 0,3 et 1,05. Le rapport le plus élevé est discerné pour le catalyseur 3Zn-P123/a-TiO₂(Ar) traité sous argon à 450°C/2h, on note donc que le traitement thermique sous gaz inerte favorise plus la formation du carbone. Ce résultat met en évidence l'effet de l'atmosphère (inerte ou oxydante), employée lors du traitement thermique, sur une croissance plus rapide de la production de quantités de carbone de surface.

Pour étudier l'effet de la nature de l'élément métallique de transition sur la dispersion des espèces métalliques en surface, nous avons choisi de comparer (par EDS-MEB) les deux catalyseurs imprégnés 3Cu/a-TiO₂ et 3Zn/a-TiO₂ calcinés sous air. On constate un même

rapport C/Ti pour les deux catalyseurs imprégnés et indiquent une distribution similaire du carbone adsorbé en surface. Cependant des différences ont été constatées sur le rapport O/Ti, on remarque que la surface de 3Cu/a-TiO₂ est plus riche en espèces oxygénées comparé à 3Zn/a-TiO₂ (O/Ti : 3Cu/a-TiO₂(4,02) > 3Zn/a-TiO₂(2,57)), ce résultat est en bon accord avec les travaux de [17], qui trouvent un enrichissement en oxygène différent pour leurs nanopoudres à base de dioxyde de titane TiO₂ et modifié par 1%(mol) de : (i) cuivre, (ii) zinc et (iii) mélange de cuivre et zinc préparé par voie sol-gel et traité thermiquement à 450°C sous air. Ces auteurs [17] expliquent que ni le cuivre ni le zinc ne pénètrent la matrice-cœur de la structure anatase de TiO₂ mais plutôt ces oxydes métalliques sont nucléés à la surface des particules d'oxyde de titane comme probablement dans notre cas en accord avec nos résultats DRX et morphologies MEB. Par ailleurs, nous avons constaté que le catalyseur 3Cu/a-TiO₂ (le plus riche en oxygènes de surface) est le plus actif en dégradation photocatalytique du colorant Rhodamine-B. Pour les rapports Zn/Ti et Cu/Ti et malgré des rayons ioniques Cu²⁺ et Zn²⁺ différents, le rapport Cu/Ti (0,08) est proche du rapport Zn/Ti (0,05) indiquant une légère dominance des cations Cu²⁺ à la surface catalytique en raison probablement d'une meilleure affinité avec l'anatase TiO₂ du point de vue de liaisons chimiques.

Pour comparer les compositions EDS avec celles de l'analyse FX, nous avons choisi de comparer les échantillons : 3Cu/a-TiO₂ et 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar) et 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar). Pour cette série du cuivre, les deux autres échantillons (3Cu/a-TiO₂ et 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar)) indiquent des rapports Cu/Ti plus importants par analyse EDS que par FX (pour le catalyseur 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar), c'est l'inverse). Nous savons que l'impact du faisceau d'électrons en analyse EDS-MEB se produit dans un volume de surface allant de 0,1 à 3 μm, tandis que, l'impact des rayons X sur l'échantillon obtenu en analyse FX arrive à la limite de détection d'une profondeur de surface de 10 nm. Nos résultats indiquent donc une distribution similaire des nanoparticules de cuivre pour 3Cu/a-TiO₂ et 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar) dans un volume de surface plus profond en comparaison au catalyseur 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar). Nous avons choisi les mêmes composés de zinc pour une comparaison similaire entre 3Zn/a-TiO₂ et 3Zn-X100/a-TiO₂(Ar) et 3Zn-P123/a-TiO₂(Ar) par EDS et FX. Un fait très remarquable a été observé, il semble que ces catalyseurs présentent la même valeur du rapport Zn/Ti par FX et EDS (Zn/Ti=0,05). Ce résultat indique que la méthode de préparation (les deux émulsions et l'imprégnation) n'a aucune influence sur le rapport Zn/Ti et donc sur la dispersion de l'élément métallique zinc.

Tableau III.3 : Quantification obtenue par spectres EDS et spectres FX pour les formulations catalytiques des deux séries de cuivre et zinc.

Catalyseurs	Pourcentages massiques	Pourcentages atomiques	O/Ti	C/Ti	Rapports atomiques	Pourcentages atomiques	Pourcentages atomiques	Pourcentages atomiques	Rapports atomiques
	(EDS)	(EDS)	(EDS)	(EDS)	Zn/Ti ou Cu/Ti (EDS)	Ti (FX)	Cu (FX)	Zn (FX)	Zn/Ti Ou Cu/Ti (FX)
3Cu/a-TiO ₂	Ti _L : 39,76 O _K : 53,45 Cu _L : 4,24 C _K : 2,55	Ti _L : 18,67 O _K : 75,09 Cu _L : 1,5 C _K : 4,74	4,02	0,254	0,08	56,16	2,67	/	0,047
5Cu/a-TiO ₂	Ti _L : 35,65 O _K : 46,53 Cu _L : 7,48 C _K : 10,38	Ti _L : 16,05 O _K : 62,76 Cu _L : 2,54 C _K : 18,65	3,91	1,16	0,16	/	/	/	/
3Cu-X100/a-TiO ₂ (Air)	Ti _L : 40,53 O _K : 38,88 Cu _L : 2,55 C _K : 18,04	Ti _L : 23,94 O _K : 68,76 Cu _L : 1,13 C _K : 6,17	2,87	0,257	0,05	/	/	/	/
3Cu-X100/a-TiO ₂ (Ar)	Ti _L : 37,58 O _K : 34,90 Cu _L : 1,17 C _K : 26,35	Ti _L : 22,41 O _K : 62,30 Cu _L : 0,53 C _K : 14,76	2,78	0,658	0,02	55,73	3,09	/	0,055
3Cu-P123/a-TiO ₂ (Ar)	Ti _L : 35,29 O _K : 57,28 Cu _L : 3,18 C _K : 4,25	Ti _L : 15,90 O _K : 73,02 Cu _L : 1,08 C _K : 10,00	4,59	0,628	0,07	54,80	2,62	/	0,047
0,5Zn /a-TiO ₂	Ti _L : 41,16 O _K : 40,59 Zn _L : 0,67 C _K : 17,58	Ti _L : 22,95 O _K : 67,76 Zn _L : 0,27 C _K : 9,02	2,95	0,393	0,01	/	/	/	/
3Zn/a-TiO ₂	Ti _L : 35,98 O _K : 30,96 Zn _L : 2,77 C _K : 30,29	Ti _L : 25,58 O _K : 65,88 Zn _L : 1,44 C _K : 7,10	2,57	0,277	0,05	53,72	/	2,89	0,053
5 Zn /a-TiO ₂	Ti _L : 39,99 O _K : 37,61 Zn _L : 5,16 C _K : 17,24	Ti _L : 20,55 O _K : 57,88 Zn _L : 1,94 C _K : 19,63	2,81	0,955	/	/	/	/	/
3Zn-X100/aTiO ₂ (Ar)	Ti _L : 33,52 O _K : 24,08 Zn _L : 2,16 C _K : 40,24	Ti _L : 24,43 O _K : 52,54 Zn _L : 1,15 C _K : 21,88	2,15	0,86	0,05	56,23	/	2,94	0,052
3Zn-P123/a-TiO ₂ (Air)	Ti _L : 37,01 O _K : 36,24 Zn _L : 3,05 C _K : 23,7	Ti _L : 22,14 O _K : 64,91 Zn _L : 1,33 C _K : 11,62	2,93	0,52	0,06	/	/	/	/
3Zn-P123/a-TiO ₂ (Ar)	Ti _L : 35,45 O _K : 33,84 Zn _L : 3,36 C _K : 27,35	Ti _L : 19,92 O _K : 56,93 Zn _L : 2,21 C _K : 20,94	2,85	1,05	0,11	56,23	/	2,94	0,052

III.2.7. Mesure des aires spécifiques par la méthode (BET)

La texture (surface spécifique et taille des pores) a été étudiée par adsorption d'azote liquide sur le Millennium-PC500, le support α -TiO₂ et les deux catalyseurs obtenus par imprégnation (3Cu/ α -TiO₂ et 3Zn/ α -TiO₂) afin de pouvoir expliquer les phénomènes photocatalytiques dans la réaction de transformation du méthanol en formaldéhyde assistée par le colorant Rhodamine-B. Les échantillons ont été préalablement dégazés à 300°C sous vide pendant 3 heures et les isothermes d'adsorption–désorption de l'azote obtenues sur le support α -TiO₂ et les deux catalyseurs imprégnés 3Cu/ α -TiO₂ et 3Zn/ α -TiO₂ sont présentées sur **Figure III.23**.

Selon la classification BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) ou la classification de l'IUPAC [18], les isothermes d'adsorption–désorption obtenues pour nos solides (**Figure III.23**) sont tous de type IV et sont caractéristiques de nanomatériaux mésoporeux, ce qui correspond à des diamètres de pores compris entre 25 et 500 Å. Pour les poudres α -TiO₂, 3Cu/ α -TiO₂ et 3Zn/ α -TiO₂ testées par cette technique, les cycles d'hystérésis entre la courbe d'adsorption et la courbe de désorption ressemblent à une hystérésis de type H3 et les pores seraient de forme cylindriques d'après l'allure des hystérésis. Les cycles d'hystérésis sont quasi-identiques pour 3Cu/ α -TiO₂ et 3Zn/ α -TiO₂ mais différente dans le cas du support.

Pour 3Cu/ α -TiO₂ et 3Zn/ α -TiO₂, la condensation capillaire ne commence qu'à une pression relative de $P/P_0=0,68-0,7$ ce qui indique que les mésopores ont une taille élevée, de plus, on observe un plateau légèrement incliné vers les hautes pressions ce qui indique la présence de quelques macropores, cette présence est certainement liée aux nanoparticules métalliques (Cu et Zn) dispersées à la surface du support α -TiO₂. En revanche, dans le cas du support, la condensation capillaire commence à $P/P_0=0,78$; par conséquent, elle est proche de $P/P_0=1,0$ et on observe donc un plateau nettement visible ce qui traduit la présence de mésopores de tailles assez élevées par rapport aux mésopores des deux catalyseurs.

La distribution de la taille de pores déterminée par la méthode BJH, pour le support α -TiO₂, 3Cu/ α -TiO₂ et 3Zn/ α -TiO₂, est représentée sur la **Figure III.24**. Cette méthode s'applique aux solides mésoporeux ; en effet, l'allure de la courbe de distribution de la taille de 3Cu/ α -TiO₂ est identique à celle du support, en revanche, la courbe de distribution de 3Zn/ α -TiO₂ est légèrement différente. Les trois courbes désignent les trois solides comme étant mésoporeux en accord avec l'allure de l'hystérésis des isothermes de la **Figure III.23**. Egalement, la forme

cylindrique des pores a été supposée compte tenu de la forme des hystérésis de la *Figure III.23* et donc les résultats obtenus par BJH méthode confortent l'analyse qualitative faite à partir des isothermes d'adsorption/désorption. Ici, la distribution de la taille de pores permet de définir la surface spécifique des solides a-TiO₂, 3Cu/a-TiO₂ et 3Zn/a-TiO₂ et les BJH-plots donnent une idée des tailles des mésopores les plus prédominants, celles-ci étant identiques et comprises entre 7 et 8 nm pour a-TiO₂, 3Cu/a-TiO₂ et 3Zn/a-TiO₂.

Pour la mesure des aires spécifiques par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller), on obtient des aires spécifiques comprises entre 50 et 84 m².g⁻¹. La comparaison entre la droite BET de simulation et la droite obtenue par nos expériences a été reportée sur la *Figure III.25*.

La variation de $P/(P_0-P) \cdot V_a$ en fonction de P/P_0 pour le support a-TiO₂ et les deux catalyseurs montre que dans le domaine de P/P_0 compris entre zéro et 0,38, la droite de simulation se superpose parfaitement sur celle de nos expériences pour 3Cu/a-TiO₂ et 3Zn/a-TiO₂; en revanche, pour le support a-TiO₂ la droite de simulation présente un léger décalage par rapport aux données de l'expérience, ce qui pourrait s'expliquer par une variation de l'erreur de sur l'aire spécifique BET estimée à ± 1 m².g⁻¹. En effet, le support a-TiO₂ a été préparé par un mélange mécanique (broyage) sans calcination, ce qui pourrait expliquer la difficulté à mesurer une surface spécifique pas très homogène.

Les résultats d'adsorption-désorption d'azote sont indiqués dans le *Tableau III.4*. L'échantillon commercial Millennium-PC500 a été étudié par certains auteurs [19]; qui ont révélé une surface BET élevée (voir *Tableau III.4*). La comparaison entre a-TiO₂ et Millennium-PC500 a montré une plus petite surface pour le support due à l'étape de calcination (le support contient une quantité de 20% de Millennium-PC500 calciné). Cette diminution de S_{BET} pourrait être liée au pré-agglomérat de grains dans l'étape de préparation du a-TiO₂ associée à l'augmentation de la taille des cristallites (voir DRX, §.III.2.a).

La surface spécifique BET varie dans l'ordre suivant :

$$\mathbf{a-TiO_2 (50,1 m^2.g^{-1}) < 3Zn/a-TiO_2 (80,0 m^2.g^{-1}) < 3Cu/a-TiO_2 (84,4 m^2.g^{-1})}$$

La surface S_{BET} du support est relativement petite comparée à celles de 3Cu/a-TiO₂ et 3Zn/a-TiO₂; cette augmentation de la surface BET produite après processus d'imprégnation et étape de calcination pourrait être liée à la présence de nanoparticules d'oxyde de Cu et de Zn à la

surface catalytique. Ce résultat est cohérent avec nos résultats DRX, qui ont montré l'augmentation de toutes les tailles de cristallites après le processus d'imprégnation liée à l'insertion de nanoparticules de Cu et de Zn dans la couche superficielle d'un support α -TiO₂. Des articles antérieurs [20], rapportaient que lorsqu'un métal est incorporé dans les pores de support, la surface BET diminue en raison d'un blocage partiel des pores, mais dans notre cas, les espèces d'oxydes métalliques Cu et Zn sont certainement dispersées à la surface du support sans être incorporés dans les pores du support α -TiO₂ car on a noté que le volume des pores (V_p) reste constant après processus d'imprégnation.

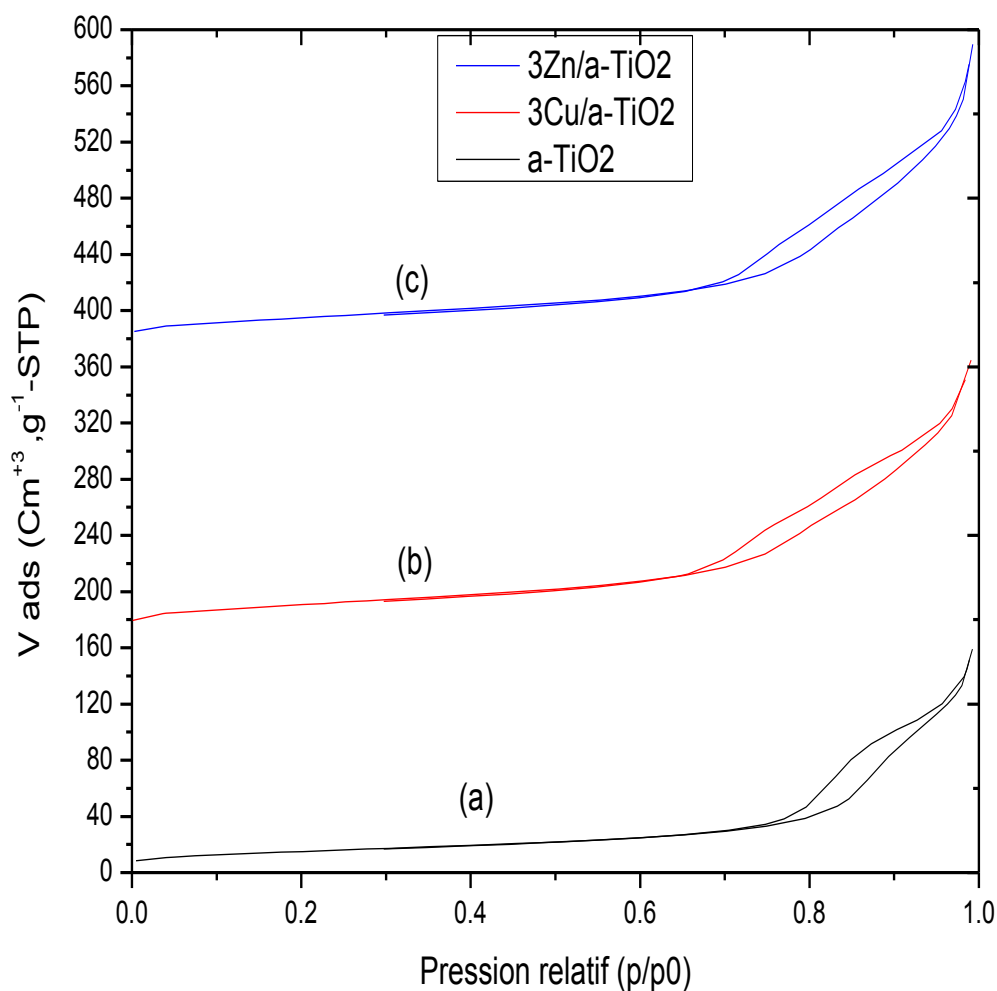
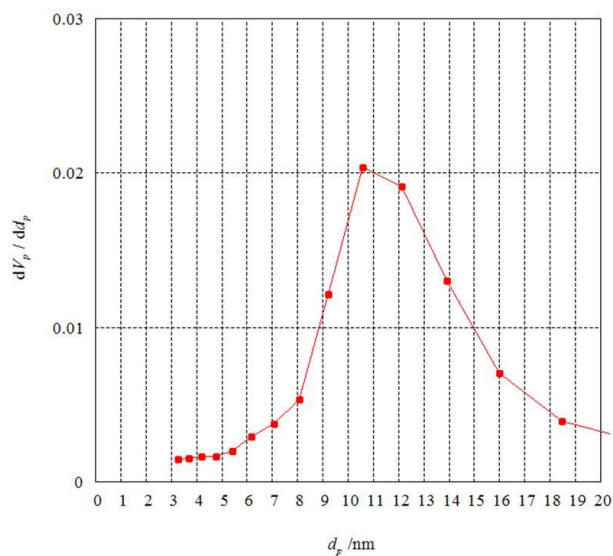


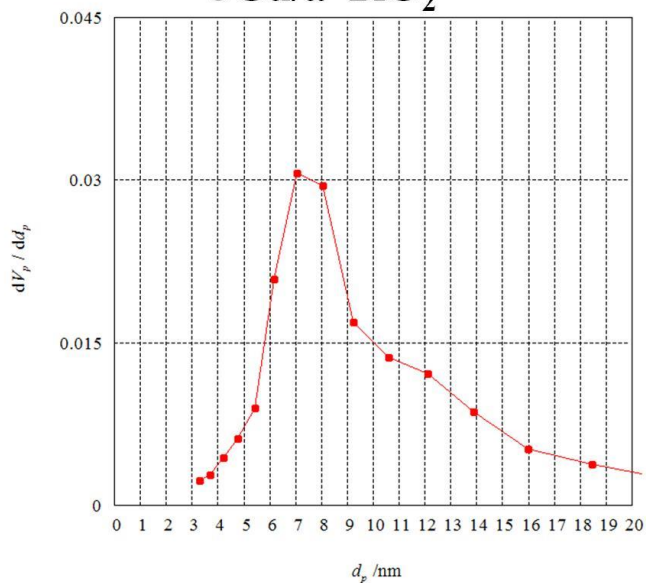
Figure III.23 : Isothermes d'adsorption –désorption de l'azote (à -196°C) pour : (a) α -TiO₂ (b) 3Cu/ α -TiO₂ et (c) 3Zn/ α -TiO₂.

Support (α -TiO₂)



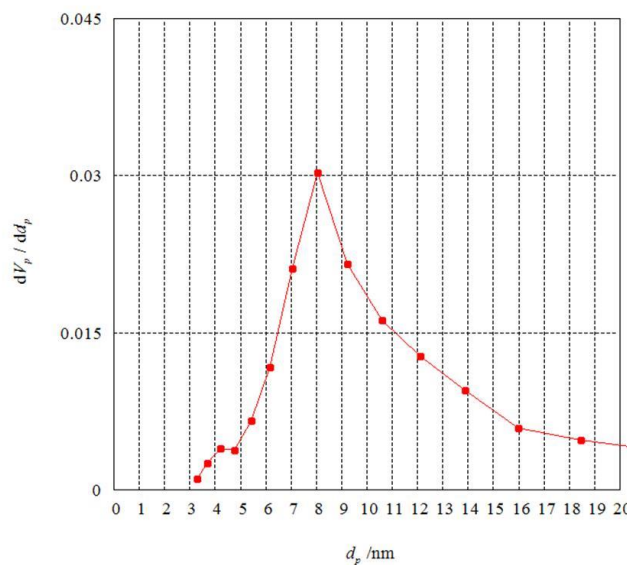
BJH-Plot
 Desorption branch
 Adsorptive N2
 Adsorption temperature 77 [K]

3Cu/a-TiO₂



BJH-Plot
 Desorption branch
 Adsorptive N2
 Adsorption temperature 77 [K]

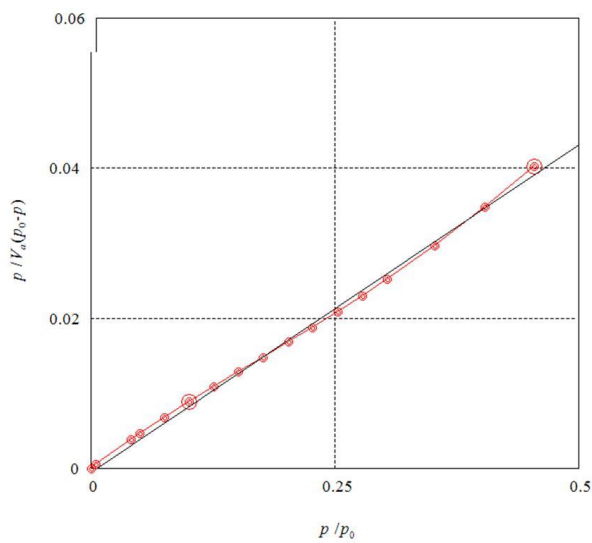
3Zn/a-TiO₂



BJH-Plot
 Desorption branch
 Adsorptive N2
 Adsorption temperature 77 [K]

Figure III.24 : Courbes BJH-plot de distribution des tailles de pore pour le support, 3Cu/ a-TiO₂ et 3Zn/ a-TiO₂.

Support (a-TiO₂)

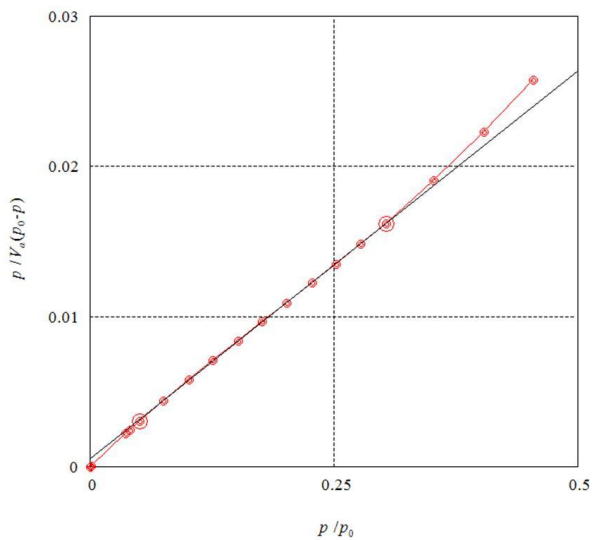


BET-Plot

Adsorbive N2

Adsorption temperature 77 [K]

3Cu/a-TiO₂

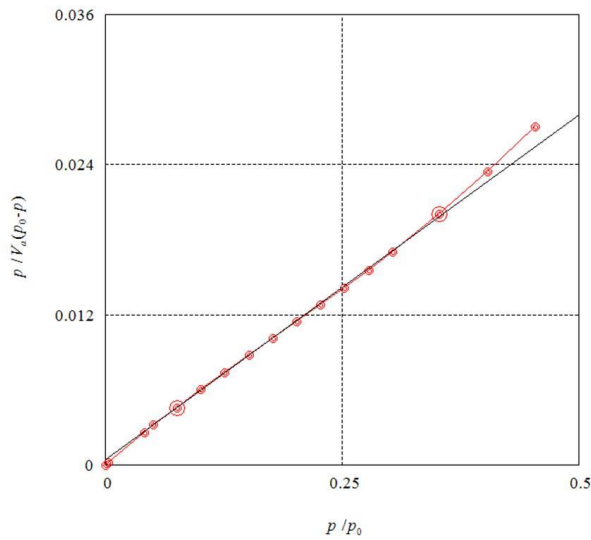


BET-Plot

Adsorbive N2

Adsorption temperature 77 [K]

3Zn/a-TiO₂



BET-Plot

Adsorbive N2

Adsorption temperature 77 [K]

Figure III.25 : Courbes BET-plot pour le support, 3Cu/ a-TiO₂ et 3Zn/ a-TiO₂.

Tableau III.4 : Caractéristiques texturales du support et des catalyseurs au cuivre et zinc (3 % en poids) préparés par la méthode d'imprégnation humide (surface BET, volume poreux et diamètre moyen des pores).

Méthode de préparation	échantillon	S _{BET} Surface spécifique -BET (m ² /g)	V _p volume poreux (cm ³ /g)	a _p surface des pores Par méthode BJH (m ² /g)	“d _p ” Diamètre moyen des pores Par méthode BET (nm)
Imprégnation humide	MillenniumPC500 (≥99% anatase)*	287	/	/	5–10
	a-TiO ₂	50,1	0,24	60,01	13,2
	3Zn/ a-TiO ₂	80,0	0,21	92,44	10,7
	3Cu/ a-TiO ₂	84,4	0,21	98,09	10,2

*: Référence [10]

En conclusion de cette technique, après étape d'imprégnation, l'augmentation de la surface spécifique de 50 m² .g⁻¹ (pour le support) à 84 m² .g⁻¹ (pour 3Cu/a-TiO₂) indique que les espèces de cuivre (non détectés par DRX) sont fortement dispersées à la surface du catalyseur. Les valeurs de la surface poreuse obtenues à partir de la méthode BJH (a_p: 3Cu/a-TiO₂>3Zn/a-TiO₂>a-TiO₂) sont en parfait accord avec les valeurs des surfaces obtenues par méthode BET, il semble donc que les solides préparés par méthode d'imprégnation humide évoluent sensiblement avec la nature du cation métallique introduit et donc évoluent selon le rayon ionique (sa taille). Le volume poreux et la taille moyenne des pores dans les deux catalyseurs imprégnés au cuivre et zinc sont pratiquement proches des valeurs présentes dans le support, suggérant ainsi aucune influence de la préparation par imprégnation.

Les résultats d'analyse de surfaces spécifiques ne sont pas concluants pour discuter la réactivité en photo-dégradation de nos deux colorants, puisque le volume poreux ne change pas et reste quasiment constant après étape d'imprégnation du support par les éléments métalliques cuivre et zinc, c'est pourquoi nous n'avons pas poursuivi l'analyse sur les deux séries préparés par émulsion au tensioactif et au copolymère.

Références Bibliographiques :

- [1] B.H. Toby, “R-factors in Rietveld analysis: how good is good enough?” *J. Powder Diffr.* 21 (2006), 67–70.
- [2] X. Liu, H. Xu, L. R. Grabstanowicz, S. Gaoa, Z. Lou, W. Wang, B. huang, Y. Dai, T. Xu, “ Ti^{3+} self-doped TiO_{2-x} anatase nanoparticles via oxidation of TiH_2 in H_2O_2 ”, *J. Catal Today* 225 (2014), 80–89.
- [3] V. Feaugas-Le-Berre, “Caractérisation des facteurs influant sur l'évolution du signal RPE de l'alanine irradiée”, Thèse de Doctorat en Sciences, Université Paris-6 Orsay, (1999).
- [4] I. Ursu, “La résonance paramagnétique électronique”, Ed. Dunod, (1968), p380.
- [5] M. Che, Thèse de Doctorat., Faculté des Sciences de Lyon, (1968).
- [6] L.B. Xiong, J.L. Li, B. Yang, and Y.Yu, “ Ti^{3+} in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application”, *H. J. Nanomater* (2012).
- [7] M. Che, C. Naccache, B. Imelik, *J. Chim. Phys.* 65 (7-8) (1968), 1301.
- [8] I.R. MacDonald, S. Rhydderch, E. Holt, N. Grant, J.M.D. Storey, R.F. Howe, “EPR studies of electron and hole trapping in titania photocatalysts”, *J. Catal. Today.* 182 (2012), 39–45.
- [9] M. Khairy, W. Zakaria, “Effect of metal-doping of TiO_2 nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes”, *Egypt, J. Petrol.* 23 (2014), 419–426.
- [10] M. Beija, C.A.M. Afonso, “Synthesis and applications of Rhodamine derivatives as fluorescent probes”, *J. Chem. Soc.* 38 (2009), 2410–2433.
- [11] L. Sun, J.R. Bolton, “Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO_2 suspensions”, *J. Phys. Chem.* 100 (2002), 4127–4134.
- [12] F.H. Hussein, A.F. Halbus, H.a.K. Hassan, W.a.K. Hussein, “Photocatalytic degradation of bismarck brown G using irradiated ZnO in aqueous solutions”, *E-Journal Chem.* 7 (2010), 540–544.
- [13] F.H. Hussein, A.F. Halbus, “Rapid decolorization of cobalamin”, *Int. J. Photoenergy* 2012 (2012), 1–9.

- [14] A. andriamasinady, R.A. belakhmima, R. mamiarijaona and R. rabevala, “Deposit of ZnO (zinc oxide) on glass substrate for photovoltaic”, *A. J. Innovat Rese Appl Scie*, (2013).
- [15] H. McConnell, “Effect of polar solvents on the absorption frequency of $n \rightarrow \pi$ electronic transitions”, *J. Chem. Phys.* 20 (1952), 700–704.
- [16] C. Sotelo-Vazquez, R. Quesada-Cabrera, M. Ling, D.O. Scanlon, A. Kafizas, P. K. Thakur, T.L. Lee, A. Taylor, G.W. Watson, R.G. Palgrave, J.R. Durrant, C. S. Blackman, I.P. Parkin, “Evidence and effect of photogenerated charge transfer for enhanced photocatalysis in WO_3/TiO_2 heterojunction films: a computational and experimental study”, *J. Adv. Funct. Mater.* 27 (2017), 1–10.
- [17] D.M. Tobaldi, C. Piccirillo, N. Rozman, R.C. Pullar, M.P. Seabra, A.S. Škapin, P.M. L. Castro, J.A. Labrincha, “ Effects of Cu, Zn and Cu-Zn addition on the microstructure and antibacterial and photocatalytic functional properties of Cu-Zn modified TiO_2 nano-heterostructures”, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 330 (2016), 44–54.
- [18] G. leofanti, M. Padovan, G. Tozzola et al, “Surface area and pore texture of catalysts”, *J.Catalysis Today*. 41 no 1-3 (1998), 207-219.
- [19] S.W. Verbruggen, K. Masschaele, E. Moortgat, T.E.Korany, B.Hauchecorne, J.A.Martns, S.Lenaerts, “Factors driving the activity of commercial titanium dioxide powders towards gas phase photocatalytic oxidation of acetaldehyde”, *J. Catal. Sci. Technol*, 2 (2012), 2311-2318.
- [20] L.M. C’ardenas, D.J. Brassington, B.J. Allan, H. Coe, “Intercomparison of formaldehyde measurements in clean and polluted atmospheres”, *J. Atmos. Chem.* 37 (2000), 53–80.



Chapitre IV :
Etudes des propriétés photocatalytiques
des colorants

IV.1. Introduction.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'activité photocatalytique de l'ensemble de nos photocatalyseurs synthétisés par les trois méthodes décrites précédemment (imprégnation classique, émulsion en présence du tensioactif Triton-X100, émulsion en présence du copolymère Tribloc-P123). La réactivité a été évaluée dans la dégradation du bleu de méthylène (noté BM) et dans la transformation du méthanol en formaldéhyde en présence de la Rhodamine-B (notée Rh-B)

1. Dégradation du Bleu de Méthylène :

La réaction de dégradation par photo-oxydation du Bleu de Méthylène a été effectuée sur l'ensemble nos photocatalyseurs en présence d'une faible quantité de H_2O_2 (en tant qu'oxydant) et sous l'irradiation d'une lumière visible émise par une lampe halogène dans la région du visible et NIR (NIR : Near-IR ou proche-IR).

2. La transformation du méthanol en formaldéhyde en présence de la Rhodamine-B :

La transformation photocatalytique du méthanol en formaldéhyde a été réalisée sous excitation d'une lumière visible-NIR en présence de la Rhodamine-B (RhB) en tant que photo-sensibilisateur. Dans cette transformation, quatre catalyseurs ont été testés : **(1)** le Millenium-PC500, **(2)** le support α -TiO₂, **(3)** le catalyseur 3Cu/ α -TiO₂, et **(4)** le catalyseur Zn/ α -TiO₂. Le catalyseur N° = **(3)** a été sélectionné pour cette réaction en raison de sa grande activité dans la photo-oxydation du Bleu de Méthylène et le catalyseur N° = **(4)** à titre comparatif. Nous verrons plus loin que l'utilisation d'un colorant organique (tel RhB) comme sensibilisateur permet d'étendre la gamme de photo-réponse du TiO₂ jusque dans la région visible de la lumière du soleil.

Les deux réactions photocatalytiques mises en œuvre dans ce travail sont simples à étudier et à la fois très intéressantes car elles nous ont permis de développer des méthodes qui pourront être utilisées dans d'autres applications dans le domaine de l'environnement sous une irradiation solaire. Ces deux réactions revêtent deux intérêts principaux : *(i)* le premier correspond à l'utilisation des espèces nanométriques inorganiques modifiées sur un dioxyde de

titane anatase (TiO_2), (ii) le deuxième est l'utilisation d'un colorant organique comme sensibilisateur pour étendre la photo-réponse du TiO_2 dans la région visible de la lumière du soleil. Les nombreuses perspectives qui pourront être développées dans la suite de ce travail seront détaillées dans la partie conclusions et perspectives.

Il existe de nombreuses organisations et associations internationales (très connues du public) pour la défense et la protection de l'environnement. On peut citer : (a) « Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat » ; (b) « Union internationale pour la conservation de la nature » ; (c) « Programme des Nations unies pour l'environnement » ; (d) « Earth System Governance Project » ; (e) « World Nature Organization » ; (f) WWF ou Greenpeace et (g) « Fondation Nicolas Hulot pour la nature et l'homme ». Selon ces organisations, les quantités en micropolluants détectées jusqu'à aujourd'hui dans les eaux de sources et eaux douces (rivières, lacs) présentent un risque réel pour la vie aquatique et pour la survie de l'homme. Pour ce qui est de la nature et des quantités de ces micropolluants en sortie d'usines industrielles, nous n'avons pas trouvé des informations dans les bases de données actuelles.

Afin d'assurer la reproductibilité de nos expériences, nous avons travaillé avec une lampe dont nous avons supposé le rayonnement constant (spectre inchangé) pendant la durée de cette thèse. Il s'agit d'une lampe halogène avec une composante d'irradiation dans le visible mais cependant avec des émissions non-négligeables dans le NIR malgré un filtre présent sur l'enveloppe de la lampe pour supprimer la composante NIR. Pour les travaux avenir, nous pourrions proposer d'utiliser des lampes LED qui ne chauffent pas et n'irradient que dans le visible et sans avoir à complexifier les montages que nous utilisons. Nous proposerons aussi d'utiliser également un Luxmètre ou un réacteur fermé pour permettre de travailler sous atmosphère contrôlée.

L'objectif principal de ce travail de thèse est de démontrer que l'activation d'une nanopoudre commerciale de dioxyde de titane Millennium-PC500, formée de nanoparticules ayant des propriétés semi-conductrice, peut être obtenue en réduisant l'écart en énergie entre sa bande de valence et sa bande de conduction ce qui peut être obtenu en modifiant sa réponse optique sous lumière visible. Dans un premier temps, les particules de Millennium-PC500 sous la forme anatase, sont modifiées par le dépôt en surface de nanoparticules d'oxyde/hydroxyde de Cu^{2+} et Zn^{2+} pour applications dans : (i) la réaction de dégradation du Bleu de Méthylène en présence

d'une faible proportion d'oxydant H_2O_2 (ii) l'oxydation photocatalytique du méthanol en présence du Rhodamine-B utilisée comme sensibilisateur.

Pour la photo-oxydation du bleu de méthylène, les trous h^+ générés peuvent réagir rapidement avec le dioxygène O_2 dissous en solution aqueuse pour générer des radicaux superoxydes de type $O_2^{\bullet-}$. Ces derniers peuvent également interagir avec la molécule BM si la position de la bande vacante ou de valence (BV) la plus basse est proche de la bande de conduction (BC) afin de générer respectivement des radicaux BM^{\bullet} . De plus, si la position en énergie de leur bande occupée (la plus haute) est proche en énergie avec la bande non-occupée, ces molécules pourront servir de donneurs d'électrons. Tandis que le mécanisme que nous proposons pour la photo-oxydation du méthanol, en présence de la Rhodamine-B (RhB) comme sensibilisateur, est plus complexe en raison de la possibilité que les électrons photo-générés soient masqués par la position en énergie des molécules du colorant Rhodamine-B. Si la position en énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) est proche en énergie de celle de la BC (LUMO) du dioxyde de titane anatase (support choisi), les molécules organiques absorbées de Rhodamine-B vont servir de donneurs d'électrons et donc chaque électron sera transféré dans la BC du dioxyde de titane et des radicaux RhB^{\bullet} seront créés. Les trous h^+ qui sont générés dans la BV du dioxyde de titane, peuvent interagir avec les molécules d'eau pour générer des radicaux OH^{\bullet} qui interagiront avec les molécules de méthanol absorbées en surface et des groupements méthoxyles seront créés.

IV.2. Résultats obtenus sur de la décomposition photocatalytique du Bleu de Méthylène.

Le but à atteindre dans cette réaction photo-activée est l'optimisation de nos formulations photocatalytiques en reliant les paramètres suivants :

- Le choix de la phase métallique active (cuivre ou zinc).
- Le choix du support (pourquoi élaborer un support TiO_2 anatase composé d'un degré de cristallinité différent de celui du Millennium-PC500 commercial et pourquoi pas utiliser directement le précurseur Millennium-PC500 comme support ou un autre dioxyde de titane industriel comme TiO_2 -Degussa par exemple).

- L'influence de la méthode utilisée pour le dépôt des espèces métalliques (imprégnation, émulsion avec un tensioactif et émulsion avec un copolymère) sur l'activité photocatalytique.
- L'influence de la méthode de traitement thermique sur la réactivité par : (1) traitement sous argon pour générer un carbone poreux dans la formulation catalytique et (2) calcination sous air pour générer des oxydes purs sans présence de carbone).
- L'intérêt de diminuer l'énergie de la band-gap du dioxyde de titane et sa relation avec l'activité photocatalytique.

Ce type de conditions a été retenu pour la réaction de décomposition photocatalytique du Bleu de Méthylène (BM) en présence de H₂O₂. En présence d'un système catalytique bien choisi, les variations du volume de l'oxydant H₂O₂ et de la masse du catalyseur et du pourcentage massique du colorant BM ont été étudiées.

En revanche, la variation de la capacité photocatalytique et l'influence du pH de la solution du lit réactionnel (réacteur photocatalytique) n'ont pas été étudiés ici, car ces paramètres ont été largement discutés dans littérature. En effet, pour la capacité photocatalytique, la puissance lumineuse joue un rôle essentiel sur la vitesse de dégradation du colorant organique BM. Les conditions opératoires aussi ont leur importance ; on cite la chaleur dégagée de la source lumineuse Halogène qui est utilisée dans la réaction photocatalytique, la concentration massique du catalyseur et sa mise en forme, la nature du rayonnement (flux et plage spectrale) et la concentration du polluant (BM) [1].

Dans ce présent travail, nous avons mesuré le pH de notre solution de BM (10 ppm) initialement introduite dans le mélange réactionnel. Plusieurs mesures ont été réalisées dans le domaine de températures 21,8-23,5 °C et ont conduit à une valeur de pH pratiquement constante de pH=3,55 (pH acide). Concernant l'influence de la valeur du pH de la solution aqueuse réactionnelle sur le déroulement de la réaction photocatalytique ; de nombreuses études de la littérature, [1-5] mentionnent que le pH dépend de la concentration du polluant colorant organique présent en solution aqueuse. Par ailleurs, les conclusions de ces études considèrent que le pH de la solution réactionnelle peut définir les paramètres optimaux de la vitesse de dégradations d'un polluant de type colorant organique. Mais les valeurs du pH n'influencent pas la vitesse de la dégradation photocatalytique des colorants, en raison de la présence de

l'irradiation lumineuse qui représente le seul facteur déterminant du processus photocatalytique [1]. Selon des données de la littérature [6], le pH et la concentration de la solution aqueuse contenant le colorant joue un rôle important sur la cinétique de dégradation et sur l'efficacité du système d'oxydation étudié,

Selon la littérature [7], avec le dioxyde de titane TiO_2 , la réaction d'oxydation est favorisée à pH basique en présence d'un polluant organique et d'un oxydant. Ces travaux [7] ont mis en évidence la faible influence du pH initial sur la dégradation photocatalytique d'une matière organique polluante en solution aqueuse et exposée à une lumière visible. Celle-ci contient une concentration de 1,0 g/L de TiO_2 (même concentration fixée dans notre étude) et à différents valeurs de pH (domaine basique) [7]. Cette même étude bibliographique a démontré que pour des pH compris entre 8,0 et 10,0 ; l'adsorption de la matière organique polluante sur le TiO_2 (exposée aux radiations solaires) n'a aucune relation avec la valeur du pH basique ; en effet, la quantité quasi-constante de 5% (rendement) de cette matière organique est adsorbée sur le catalyseur à différentes valeurs de pH basique. Pour la molécule Bleu de Méthylène, des travaux de la littérature [3,4] ont montré que le pH n'a aucune influence sur la dégradation du BM, mais il se pourrait que l'effet du pH soit en relation avec la nature de la molécule organique polluante étudiée et la nature de la surface spécifique du catalyseur. Par ailleurs, les travaux [7] ont étudié l'effet du pH sur la photo-dégradation d'un certain nombre de composés, comme par exemple, la dégradation photocatalytique du chlorophénol qui a révélé que le rendement de la réaction est pratiquement constant et indépendant du pH initial basique ou acide, alors que la dégradation photocatalytique du phénol sous pH basique et neutre admet un optimum à un pH neutre.

Tous les paramètres cités précédemment, seront étudiés dans la dégradation oxydante du Bleu de Méthylène (BM) en présence d'une faible quantité d'oxydant H_2O_2 . Nous essayerons d'optimiser les activités en présence d'une faible proportion volumique de H_2O_2 car nous cherchons avant tout, à conserver la structure cristallographique de la phase TiO_2 anatase active au cours de la réaction photocatalytique.

IV.2.a. Influence du volume de H₂O₂ sur la dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène.

Nous avons étudié dans cette partie l'effet de l'augmentation graduelle du volume de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (30% vol.) dans la photo-décomposition du colorant BM sous excitation lumineuse visible. Cette étude nous a permis de fixer la valeur du volume de H₂O₂ à 2,5 mL pour l'ensemble de nos applications photocatalytiques. En effet, nous savons que l'augmentation du volume de H₂O₂ seul ne permet pas forcément une meilleure réactivité, la capacité du catalyseur (du point de vu band gap élevé) est un facteur à prendre également en considération pour l'oxydation totale du BM. Comme choix (qui sera détaillé plus loin), ces quantités volumiques de H₂O₂ ont été ajoutées à des solutions aqueuses de Bleu de Méthylène contenant 200 mL de ce colorant de concentration expérimentale égale à 10 ppm en présence de 200 mg de l'échantillon support a-TiO₂ et sous irradiation d'une source lumineuse visible (lampe Halogène). Après 30 min d'adsorption dans l'obscurité (pour atteindre l'équilibre d'adsorption), la photo-dégradation du BM a été étudiée en fonction de la variation de la quantité volumique de l'oxydant H₂O₂ suivante : 0 ; 1,25 ; 2,5 ; 5 et 10 mL. Sur la *figure IV-1*, est présentée l'évolution de la photo-dégradation du réactif BM sous irradiation visible en fonction des différentes quantités volumiques de H₂O₂.

Les variations du volume de H₂O₂ (0 ; 1,25 ; 2,5 ; 5 et 10 mL) lors de ces réactions indiquent que seuls les volumes 2,5 ; 5 et 10 mL conduisent à des allures de cinétique parfaitement hyperboliques. Le logarithme Ln(C/C₀) du rapport des concentrations en BM est tracé en fonction du temps de réaction et correspond à une cinétique de réaction d'ordre 1 (voir démonstration plus loin). Ces allures hyperboliques décroissantes (respectivement avec H₂O₂/BM=0,25 ; H₂O₂/BM=0,5 et H₂O₂/BM=1,0) correspondent au déroulement du processus réactionnel attendu. A l'inverse, l'allure des courbes correspondant aux volumes initiaux les plus faibles zéro et 1,25 mL de H₂O₂ indique une instabilité totale au cours du temps. Pour expliquer cette tendance, nous pouvons dire que lorsque l'oxydant H₂O₂ n'est pas suffisamment présent, il existe quand même une faible activité (instable au cours du temps) vis-à-vis de la photo-dégradation du BM en présence du support a-TiO₂. Nous l'avons associée à un autre oxydant que H₂O₂, il pourrait s'agir des molécules de dioxygène O₂ spontanément dissoutes en solution aqueuse pour des mesures effectuées avec un contact direct solution/air, et qui ont réagi avec des ions Ti (+III) accessibles en surface du catalyseur, et un transfert d'électron conduit

ensuite au couple Ti (+IV)-O-OH. L'allure en « forme oscillante » des deux courbes (avec 0 et 1,25 mL de H₂O₂) est surprenante ; ces deux courbes repassent d'un maximum de BM non-défecté en solution estimé à 80% à une valeur plus faible de 60%. Nous pensons que cette forme en oscillation vient du fait qu'avec très peu d'oxydant H₂O₂, les réactions observées sont principalement des absorptions et non de la photocatalyse. Quand ces réactions d'oxydation commencent à s'activer grâce aux espèces Ti-O-OH elles deviennent exothermiques. Des molécules de BM adsorbées mais non-dégradées à la surface du dioxyde de titane seront alors désorbées et libérées en solution aqueuse au bout de plus de 15 min de réaction ce qui provoque une augmentation apparente de la concentration en BM qui est mesurée en solution et explique l'oscillation qui est observée. Par ailleurs, pour les deux volumes 0 et 1,25 mL en H₂O₂, nous avons également tracé l'équation logarithmique Ln(C/C₀) de la concentration du BM au cours du temps et les deux courbes n'ont pas montré un aspect linéaire attendu, c'est pourquoi, les résultats obtenus avec les deux volumes 0 et 1,25 mL en H₂O₂ ne seront pas retenus par la suite.

Les teneurs en molécules de BM affectées par la réaction évoluent comme on peut s'y attendre, vers un plateau pour des volumes 2,5 ; 5 et 10 mL de H₂O₂ ajoutés et le pourcentage de photo-dégradation du BM à 210 minutes de réaction dépend de la quantité d'eau oxygénée. Elle augmente dans l'ordre : 95,4% (avec 10 mL) > 77,7% (avec 5 mL) > 51,7% (avec 2,5 mL). Nous avons retenu le volume 2,5 mL (le volume le plus faible) pour l'ensemble de nos expériences qui suivront, en raison de notre volonté de faire participer au maximum la surface du catalyseur a-TiO₂ dans la production des radicaux actifs OH[•]. Donc pour le reste des tests photocatalytiques, le rapport idéale H₂O₂/BM=0,25 a été fixé car il favorise la décoloration du BM avec une certaine intervention ou participation des espèces oxygénées réactives provenant du catalyseur. Certains auteurs [8,9] ont proposé le mécanisme suivant de décomposition de l'oxydant H₂O₂ dans l'eau. Le mécanisme de cette réaction (en quatre étapes) inclue une première étape qui génère les ions OH⁻ initiateurs (étape N°1) puis deux étapes distinctes qui font apparaître les radicaux HO₂[•] et OH[•] (étapes N°2 et N°3) et se termine par la dernière étape (N°4) appelée étape de terminaison dans laquelle les deux radicaux sont consommés. Le mécanisme proposé [8,9] est le suivant :

1. $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$
2. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^{\bullet}_{(\text{aq})} \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{HO}_2^{\bullet}_{(\text{aq})}$
3. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2^{\bullet}_{(\text{aq})} \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{OH}^{\bullet}_{(\text{aq})} + \text{O}_2_{(\text{aq})}$
4. $\text{HO}_2^{\bullet}_{(\text{aq})} + \text{OH}^{\bullet}_{(\text{aq})} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2_{(\text{aq})}$

Les radicaux OH^\bullet et HO_2^\bullet formés lors des étapes (2) et (3) disparaissent lors de l'étape (4). L'eau consommée en étape (1) est restituée en étape (4) donc l'eau agit avec le catalyseur. De plus, le radical hydroxyle OH^\bullet proviendrait indirectement de la décomposition du radical HO_2^\bullet (2^{ème} et 3^{ème} étapes du mécanisme) lorsqu'elle est soumise à la photo-excitation. A chaque fois qu'une molécule H_2O_2 se combine avec un hydroxyle OH^\bullet , des radicaux hydroperoxyde aqueux $\text{HO}_2^\bullet_{(\text{aq})}$ (intermédiaire transitoire) se forment avec l'eau ($\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\bullet$) et la radiolyse ou hydrolyse de $\text{HO}_2^\bullet_{(\text{aq})}$ dans l'eau est utilisée pour générer des radicaux OH^\bullet qui jouent un rôle central dans le processus d'oxydo-photo-dégradation du colorant organique étudié. Enfin, la combinaison des radicaux HO_2^\bullet et OH^\bullet peut produire de l'oxygène moléculaire dissout dans l'eau ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), l'oxydant par excellence des processus oxydatifs de dégradation du colorant organique. Aussi, les radicaux $\text{O}_2^{\bullet-}$ peuvent exister à la surface du catalyseur en raison d'une préalable adsorption de l'air lors de la calcination des catalyseurs et de la formation de cations Ti (+III) réduits. On retrouve alors les interprétations proposées pour les deux volumes initiaux 0,00 et 1,25 mL en peroxyde d'hydrogène H_2O_2 qui ne convenaient pas à notre réaction photocatalytique.

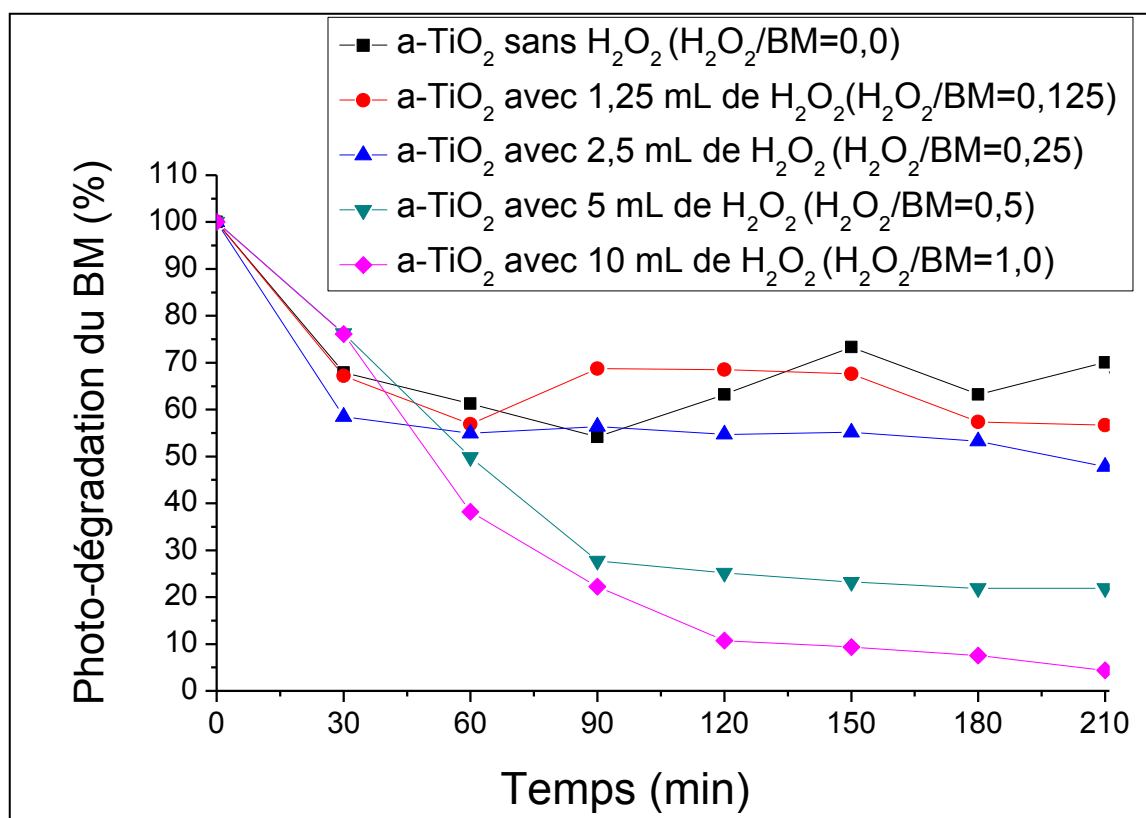


Figure IV-1 : Effet du volume ajouté en peroxyde d'hydrogène H₂O₂ sur la dégradation de Bleu de Méthylène sous irradiation visible et en présence du support a-TiO₂.

IV.2.b. Dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène en présence d'oxydant H₂O₂ et en absence de catalyseur.

Il est important de montrer le rôle du catalyseur solide dans la réaction photocatalytique, c'est pourquoi, nous avons étudié l'activité photocatalytique en absence du catalyseur. En effet ; un catalyseur est un matériau qui influe sur la cinétique chimique en accélérant la vitesse de la réaction photocatalytique permettant ainsi la transformation du réactif (molécule colorant organique). La réaction de photo-dégradation du colorant 10 ppm de BM (200 mL) en présence de 2,5 mL de H₂O₂ (30% vol.) sous une excitation lumineuse visible a été donc étudiée en l'absence de catalyseur. La *figure IV-2* montre l'évolution de l'activité mesurée en fonction du temps. Le meilleur rendement de 14,57% a été obtenu au bout de 270 minutes de réaction. Cette

faible performance permet de confirmer le rôle important du catalyseur dans la dégradation photocatalytique du BM.

Par ailleurs, on peut aussi considérer qu'au bout de 300 minutes, un volume de 2,5 mL de l'oxydant H_2O_2 arrive tout seul à une décoloration du BM avec une capacité de 14,57% de rendement, ce qui indique aussi l'efficacité de cet oxydant sur la dégradation de notre colorant organique.

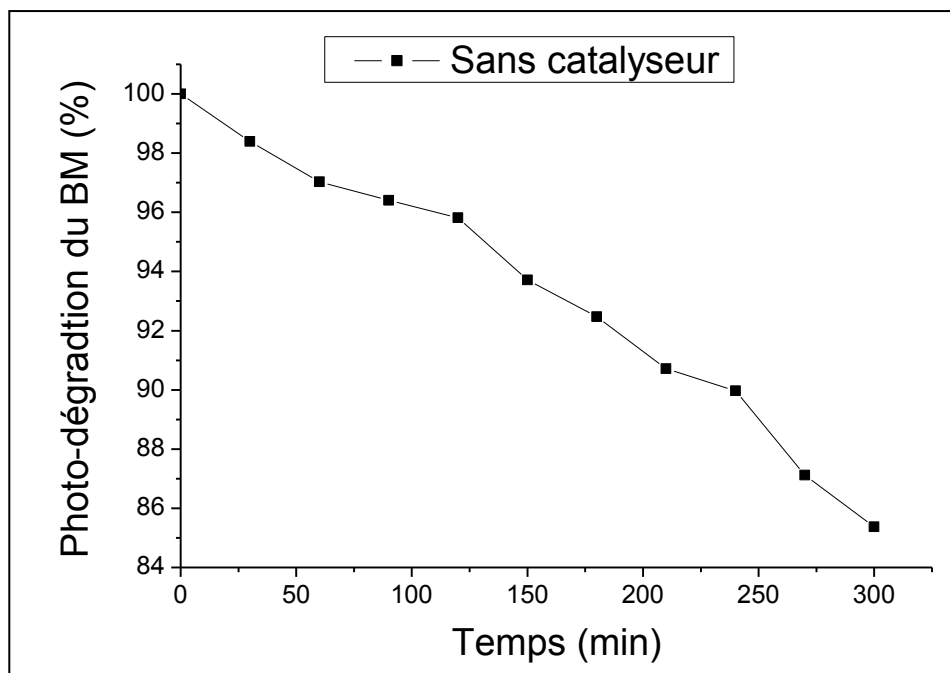


Figure IV-2 : Dégradation photocatalytique en absence de catalyseur avec 10 ppm de Bleu de Méthylène et 2,5 mL de H_2O_2 .

IV.2.c. Influence de la masse du support sur la dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène en présence de H_2O_2 .

Il est bien connu qu'il existe une relation entre la concentration optimale ou quantité massique idéale du catalyseur et l'activité photocatalytique. Une quantité trop grande de solide en suspension peut gêner l'accès des photons lumineux. Pour cette étude, la photo-décomposition de 10 ppm en BM a été examinée sous excitation lumineuse visible en présence de 2,5 mL d'oxydant H_2O_2 (30% vol.) et en fonction de la teneur massique du catalyseur support

a-TiO₂. Les tests ont été réalisés avec les différentes masses de l'échantillon a-TiO₂ suivantes : zéro, 100, 200 et 500 milligrammes, ces masses ont été introduites dans un volume identique de 200 mL d'une solution Bleu de Méthylène (10 ppm). Les rapports masse/volume ou concentrations de TiO₂ sont respectivement de m/v= 0,0 ; 0,5 ; 1,0 et 2,5 g/L. La *figure IV-3* montre l'effet de la masse du support a-TiO₂ sur la photo-dégradation de BM pendant cinq heures d'irradiation sous lumière visible.

Comme indiqué sur la *figure IV-3*, à 300 minutes d'irradiation sous excitation lumineuse visible, la photo-dégradation (P-D) du Bleu de Méthylène en présence du support a-TiO₂ varie comme suit :

$$\mathbf{P-D(500\ mg)= 91\% > P-D(200\ mg)=86\% > P-D(100\ mg)=65\% > P-D(zéro\ mg)= 28\%}$$

Ces résultats montrent clairement que la photo-dégradation du BM augmente avec l'augmentation de la dose massique de catalyseur introduite en début de réaction ; ils sont en accord avec les travaux rapportés dans la littérature [10,11]. Ces travaux l'expliquent par la présence d'un nombre supérieur d'électrons libres dans la bande de conduction dans le cas d'une dose massique maximale de catalyseur.

Pour notre part, nous avons choisi de travailler avec une masse de 200 mg (m/v=1,0 g/L). La masse de 500 mg (m/v=2,5 g/L), bien qu'ayant conduit à de meilleures performances (91% de dégradation), n'a pas été retenue pour des raisons pratiques. Nous avons en effet observé au cours de la réaction que mélange réactionnel (BM+catalyseur+H₂O₂) présentait un trouble et la solution-suspension devenait de moins en moins transparente au cours du temps. Les prises d'essai (quantités volumiques prélevées à chaque temps de réaction pour analyse spectrométrique) étaient alors de plus en plus difficiles à réaliser en raison de l'obtention de spectres très mal-résolus (déviations de la ligne de base caractéristique de la bande du BM). Par ailleurs, nous pensons que ce trouble (ou suspension dense) peut empêcher la lumière de traverser correctement le mélange réactionnel ce qui pourrait fausser l'analyse spectrométrique. Selon la littérature [12], de grandes quantités massiques de catalyseur de type TiO₂ ne pouvaient pas être irradiées correctement par la lumière car l'efficacité photonique de TiO₂ serait diminuée avec une masse plus importante.

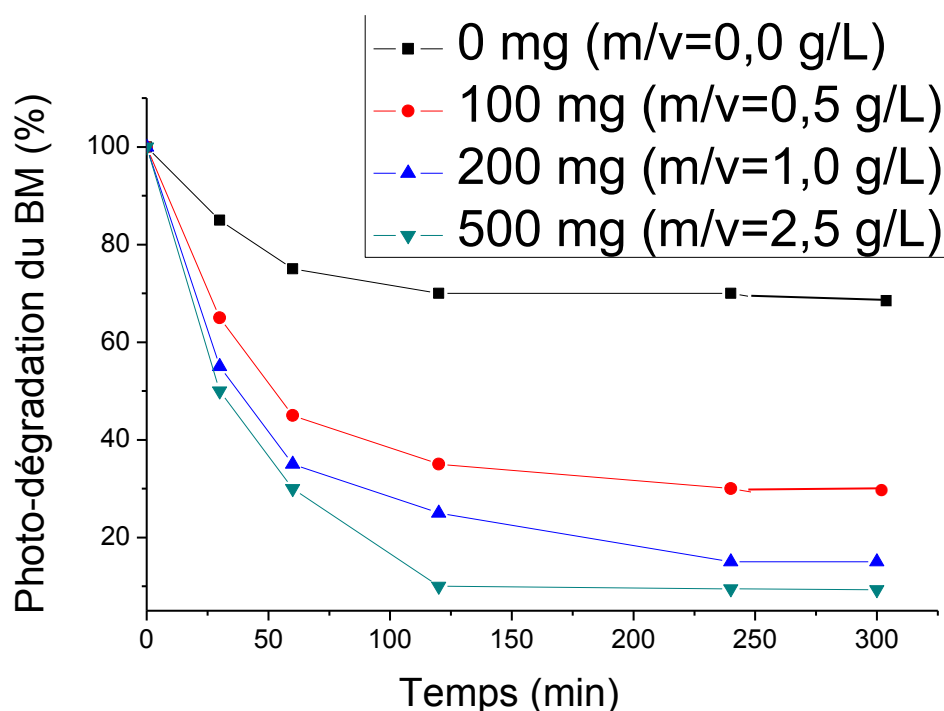


Figure IV-3 : Influence de la masse du support a-TiO₂ sur la photo-dégradation du BM en présence de 2.5 mL H₂O₂ sous excitation lumineuse visible.

IV.2.d. Comparaison entre l'adsorption et la photocatalyse du Bleu de Méthylène sur le support : détermination de la vitesse de décoloration.

L'adsorption et la dégradation photocatalytique du colorant BM ont été étudiées en fonction du temps et sur le support a-TiO₂ afin de comparer la vitesse de disparition du Bleu de Méthylène de la solution aqueuse (décoloration de la solution) pour ces deux processus. Nous avons suivi pendant cinq heures de réaction, l'adsorption de 10 ppm du colorant BM sur le support a-TiO₂ avec un pH initial de 5,0. Pour la réaction de photo-dégradation du BM, le catalyseur a-TiO₂, en contact avec le colorant, a été placé dans une chambre noire (adsorption dans l'obscurité) pendant 30 minutes afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption comme rapporté

dans la littérature [13-16]. Après 30 minutes d'adsorption, 2,5 mL de H₂O₂ (30% vol.) ont été ajoutés en même temps du déclenchement du rayonnement visible (lampe expérimentale). Nous avons tracé sur la **Figure IV-4**, les enregistrements spectraux de l'adsorption et de la photo-dégradation du BM en fonction du temps de réaction. D'après les spectres, (i) pour l'adsorption, la durée de la réaction n'influe pas tellement sur la décoloration de la solution de BM, en revanche, (ii) pour la photo-dégradation du BM, le temps joue un rôle important sur la décoloration de la solution. Nous avons estimé les rendements à partir du maximum de la bande principale centrée à 663,2 nm. Les deux bandes secondaires centrées à 246 et 292,7 nm visibles sur les spectres UV-VIS mesurés en adsorption du BM (**Figure IV-4**), correspondent à des impuretés présentes dans le produit commercial en accord avec la littérature [13-16].

Une courbe d'étalonnage du BM (voir en chapitre II) indique bien que la valeur de la concentration 10 ppm en BM choisi pour cette étude est bien vérifiée sur la courbe d'étalonnage. Nous avons déduit, à partir des absorbances, les concentrations en ppm grâce à la relation de Beer-Lambert suivante :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon .l.C$$

« I_0/I » est le rapport des intensités lumineuses avant et après traversée de la cuve contenant la solution étudiée ; « A » (exprimée en unité arbitraire :u.a) est l'absorbance ou densité optique ; « C » exprimée en mol/L ($C < 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) est la concentration en BM de la solution ; « ϵ » est exprimé en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ est un coefficient caractéristique de la substance appelé aussi coefficient d'absorbance, « l » (en cm) est l'épaisseur de la cuve traversée par la lumière.

Nous avons converti les concentrations molaires exprimées mol.L^{-1} (de la loi de Beer-Lambert) en concentrations massiques exprimées mg/L ou ppm. Ensuite, les concentrations en ppm ont été converties en en μmoles par Litre. Les concentrations et rendements (%) des deux processus d'adsorption et de photo-dégradation du BM en fonction du temps de réaction sont reportés sur le **Tableau IV-1**.

L'évolution des concentrations micro-molaires indique qu'elles diminuent avec la durée de la réaction ce qui est en accord avec la décoloration du Bleu de Méthylène au cours du temps. Dans ce tableau, nous avons calculé les activités (pour les deux processus adsorption et photo-dégradation) et nous avons constaté qu'après 270 min, le meilleur rendement est obtenu avec le processus de photo-dégradation du BM avec un rendement de 58,7% contre 24,9% pour le

processus adsorption. Nous constatons manifestement, que le rendement de la photo-dégradation du BM (à 270 min) est 2,5 fois plus important que celui de l'adsorption. Ce résultat peut être corrélé à la facilité d'échange d'électrons entre la surface du solide a-TiO₂ et le colorant BM, il est intéressant de noter aussi l'analogie entre cet échange et les différents processus employés (adsorption ou photo-dégradation) puisque cet échange a lieu en surface du photocatalyseur a-TiO₂.

Pour les deux phénomènes l'adsorption et photo-décomposition du BM, nous avons effectué un suivi de la cinétique de la réaction. Les résultats sont représentés sur la **Figure IV-5**. Les courbes représentent la variation des concentrations micro-molaires en fonction du temps de réaction. La vitesse (V) de disparition de BM ou décoloration de la solution a été calculée pour les deux processus adsorption et oxydo-photo-dégradation du BM (figure IV-5) en traçant la tangente de la courbe aux premières minutes de la réaction qui englobent une durée de t/2 (nous avons divisé la durée en quatre segments de 4 × t/2), c.à.d. la durée de t/2 correspond à la position de la mi-tangente qui est comprise entre 90,94 et 180,44 minutes et nous avons trouvé un temps moyen de réaction qui vaut 105,5 minutes. La vitesse de disparition du BM par adsorption à 105,5 minutes, notée V_(105,5) et est calculée grâce au rapport des projections de la droite sur les deux axes (extrapolation sur les axes x et y) et la vitesse de disparition du BM pour la photo-dégradation à 44,5 minutes notée V_(44,5) est calculée de la même manière. Les calculs sont présentés comme suit :

$$V(105,5) = \frac{y}{x} = \frac{31,79}{352,74} = 0,09 \frac{\text{umol}}{\text{L}} / \text{min}$$

$$V(44,5) = \frac{y}{x} = \frac{20,8}{627,05} = 0,03 \frac{\text{umol}}{\text{L}} / \text{min}$$

Pour le support a-TiO₂, la vitesse de disparition par adsorption du BM est repérée à 105,5 minutes (0,09 μmol. L⁻¹. min⁻¹), alors que la vitesse de photo-dégradation du BM est observée à 44,5 minutes (0,03 μmol.L⁻¹.min⁻¹). Il est intéressant de noter que la vitesse de la réaction de photo-dégradation présente la valeur la plus faible et obtenue à un temps plus court que celui de l'adsorption donc le processus photocatalytique est plus rapide. Ce résultat est très attendu. En effet, il faut noter que la réaction d'adsorption simple qui ne modifie pas la molécule adsorbée et qui demande des traitements secondaires adaptés reste toujours fortement défavorisée en comparaison avec la réaction photocatalytique.

Il est d'usage de comparer les réactions d'ordre « 1 » à partir de leur temps de demi-réaction $t_{1/2}$ c'est à dire le temps qui est nécessaire pour consommer la moitié du réactif BM. À partir des données du *Tableau IV-1*, les valeurs ont été obtenues à partir des équations suivantes qui conduisent à l'expression finale de la vitesse $(V)=\text{Ln}(C_0/C)$:

- **Equation initiale de la vitesse** : $V = k \cdot [\text{BM}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] = k' \cdot [\text{BM}]^1$, avec $k' = k \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]$
- **Equation de la dérivée** : $V = d[\text{BM}]/dt = -k' \cdot [\text{BM}]^1$, avec 1=ordre de réaction
- **Après intégration** : $C = C_0 \cdot \exp(-k' \cdot t)$, avec $[\text{BM}] = C$ et $[\text{BM}]_0 = C_0$
- **L'équation logarithmique** : $V = \text{Ln}(C_0/C) = k' \cdot t$

Le graphe représentant $\text{Ln}(C_0/C) = f(t)$ pour la photo-dégradation du BM est tracé sur la *Figure IV-6*. On obtient bien une droite décroissante dans les valeurs négatives de $\text{Ln}(C_0/C)$ qui indique que la photo-dégradation du BM en présence de H_2O_2 et du support $\alpha\text{-TiO}_2$ correspond bien à une cinétique du premier ordre avec une pente $k' = 0,014 \text{ min}^{-1}$ l'hypothèse introduite précédemment est donc vérifiée ($K' = \frac{0,435}{30,05} = 0,014 \text{ min}^{-1}$). Le temps de demi-réaction de la photo-dégradation du Bleu de Méthylène dans les conditions de l'expérience est calculé comme suit : $t_{1/2} = \text{Ln}2/k' = \text{Ln} 2/0,014 = 49,51 \text{ min}$. Ce temps de demi-réaction calculé est donc proche de la valeur expérimentale de 44,5 minutes obtenue par extrapolation sur la *Figure IV-5*, ce qui indique que nos calculs sont cohérents et avec faible marge d'erreurs ($\Delta t_{1/2} = \pm 5 \text{ min}$).

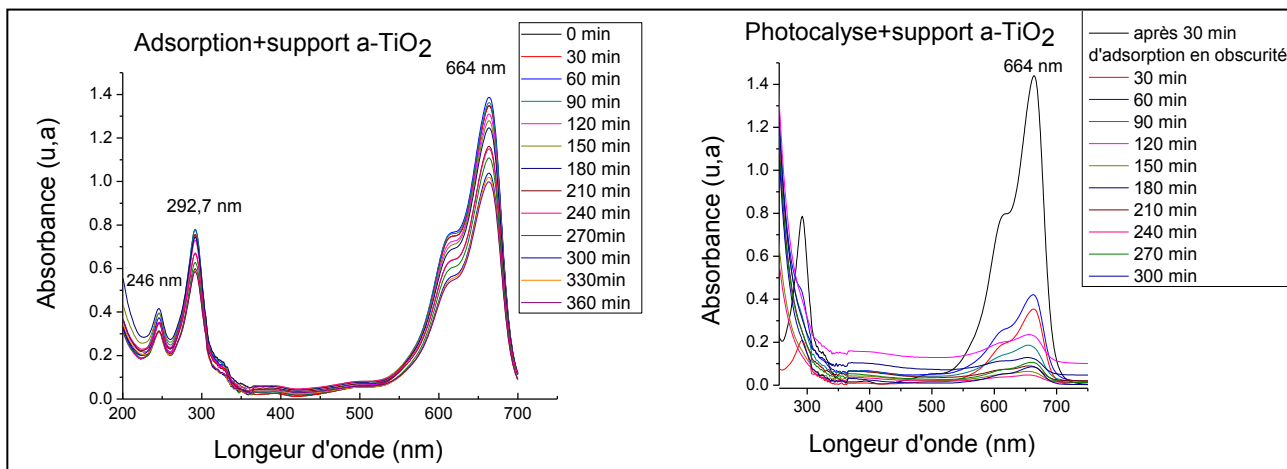


Figure IV-4 : Evolution spectrale de l'adsorption et de la réaction d'oxydo-photo-dégradation du colorant BM en fonction de la longueur d'onde pour le support a-TiO₂.

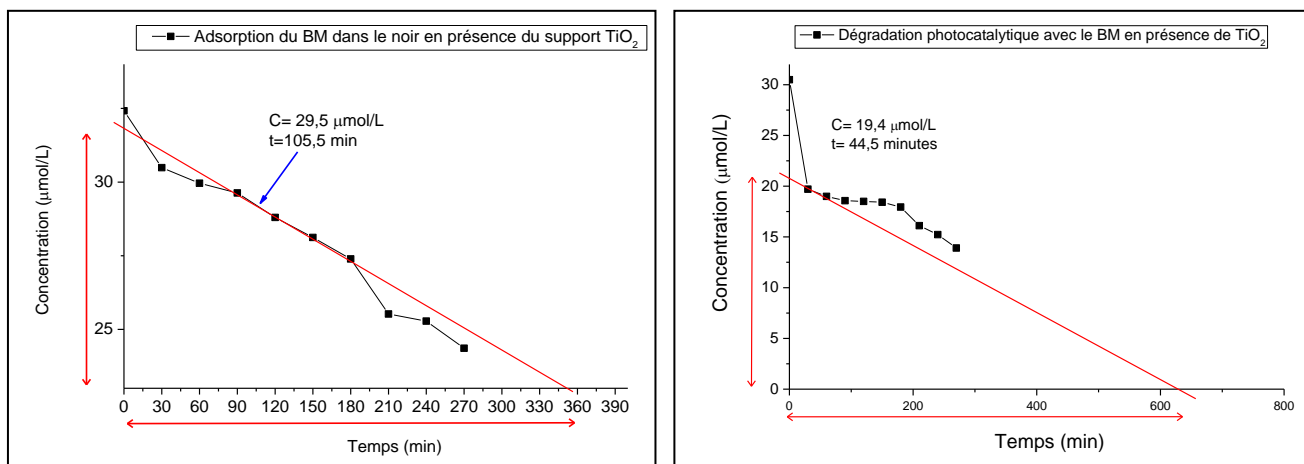


Figure IV-5 : Vitesse de disparition du BM par adsorption et par dégradation du BM.

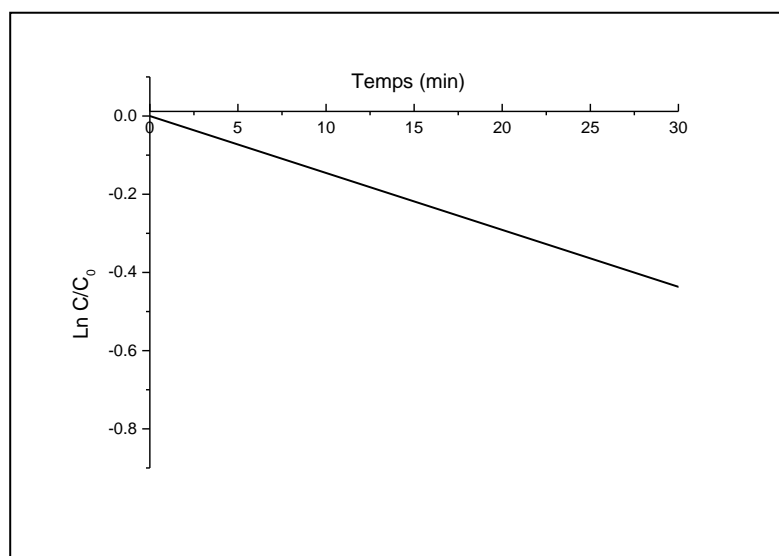


Figure IV-6 : Graphe représentant la droite $\text{Ln}(C/C_0) = f(t)$ pour la photo-dégradation du BM.

Tableau IV-1 : Comparaison entre l'adsorption et la photo-dégradation du colorant Bleu de Méthylène. Variation en fonction du temps de réaction des concentrations molaires (micromoles) et des rendements (%) pour les processus d'adsorption et de photo-dégradation du BM en présence de $\alpha\text{-TiO}_2$.

Adsorption				Photocatalyse			
Temps d'adsorption (min)	Concentration (ppm)	Concentration ($\mu\text{mol/L}$)	Rendement (%)	Temps d'irradiation (min)	Concentration (ppm)	Concentration ($\mu\text{mol/L}$)	Rendement (%)
0	10,37	32,42	0	0*	9,75*	30,49*	5,96*
30	9,75	30,49	5,96	30	6,30	19,70	41,51
60	9,58	29,96	7,59	60	6,07	18,99	43,60
90	9,47	29,63	8,61	90	5,94	18,57	44,84
120	9,21	28,80	11,18	120	5,91	18,50	45,10
150	8,99	28,12	13,28	150	5,85	18,42	45,30
180	8,76	27,39	15,52	180	5,73	17,94	46,73
210	8,16	25,52	21,28	210	5,15	16,11	52,15
240	8,08	25,28	22,03	240	4,87	15,23	54,76
270	7,79	24,36	24,88	270	4,45	13,91	58,68

* : Temps zéro ($t=0$ min) d'exposition sous irradiation lumineuse correspond au statut de 90 min d'adsorption en obscurité.

IV.2.e. Comparaison de la réactivité photocatalytique du Bleu de Méthylène entre le support et le précurseur.

Les performances photocatalytiques du support α -TiO₂ et du précurseur Millenium-PC500 ont été comparées sur la *Figure IV-7*. A l'inverse du Millenium-PC500, l'allure de la courbe du support α -TiO₂ indique une photo-activité en fonction du temps qui diminue puis arrive à un plateau vers 150 minutes de réaction, ce plateau devient quasi-constant jusqu'à 270 minutes de réaction indiquant ainsi que la décomposition du BM devient constante en fonction du temps. Ce plateau est atteint lorsque la vitesse de diffusion des trous vers la surface du dioxyde de titane est égale à leur vitesse de réaction avec les molécules du BM absorbées en surface.

Les performances au bout de 270 minutes de réaction indiquent une photo-dégradation de 16,18% pour le précurseur Millenium-PC500 contre 58,68% pour le support α -TiO₂. Ces rendements permettent de confirmer que le précurseur sous sa forme cristallographique n'est pas vraiment actif ; en effet, nous savons que tout rendement proche de 15 % n'est pas un résultat satisfaisant en photocatalyse. Il s'avère que le précurseur sous sa forme commerciale, n'aurait pas pu être utilisé comme support pour les dispersions des espèces métalliques cuivre et zinc, nous avons donc constaté que la modification thermique apportée au Millenium-PC500 et la préparation du support α -TiO₂ par broyage mécanique ont favorisé une meilleure activité dans la photo-décomposition du colorant BM.

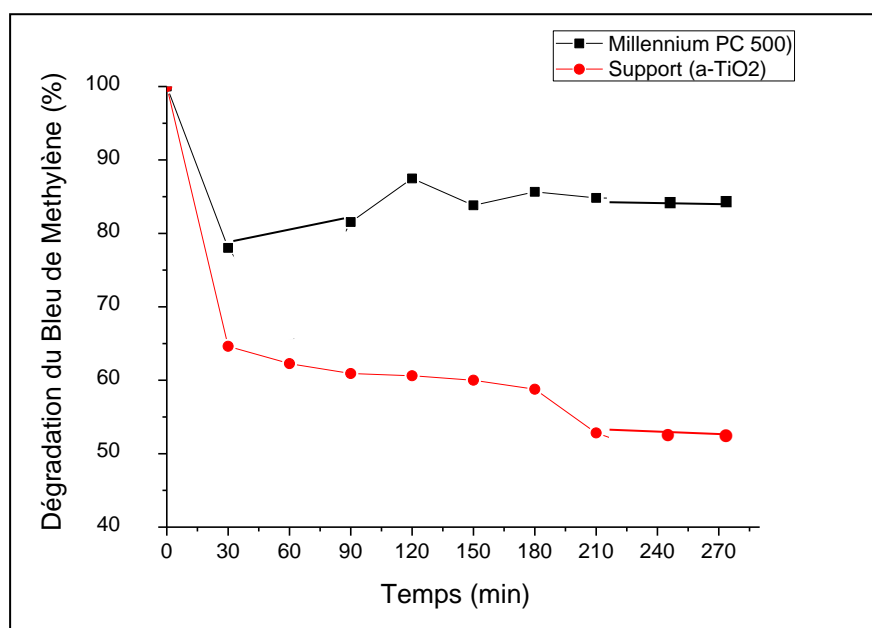


Figure IV-7 : Comparaison des performances photocatalytiques du support a-TiO₂ et du précurseur Millenium-PC500.

IV.2.f. Activité photocatalytique du Bleu de Méthylène avec les séries de catalyseurs au cuivre et zinc.

Dans cette partie nous allons démontrer que des nanoparticules de cuivre et zinc dispersées sur la surface du support a-TiO₂ anatase sont responsables de l'activation des catalyseurs. On montrera également qu'il y a une nette amélioration des performances photocatalytiques dans la dégradation du colorant BM en présence du cuivre et du zinc. Le suivi de l'évolution spectrale en fonction du temps de réaction pour chaque catalyseur au cuivre ou zinc préparé par imprégnation et émulsion et traité sous argon ou sous air est donné en « *Annexe* ».

IV.2.f.1. Série de catalyseurs au cuivre

Nous avons travaillé dans les mêmes conditions utilisées pour le support a-TiO₂, soient 200 mg de chaque catalyseur au cuivre ont été introduits dans une chambre obscure pour adsorption dans le noir pendant 30 minutes, puis 2,5 mL de H₂O₂ (30% vol.) ont été ajoutés en même temps que le déclenchement de la lampe Halogène visible-NIR.

La **Figure IV-8** représente l'activité de la série de catalyseurs: 3Cu/a-TiO₂ et 5Cu/a-TiO₂ (préparés par méthode d'imprégnation) ; 3Cu-X100/a-TiO₂(Air) et 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar) (préparés par émulsion avec le tensioactif Triton) ; 3Cu-P123/a-TiO₂(Air) et 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar) (préparés par émulsion avec le copolymère Tribloc-P123). A titre comparatif, chaque courbe de dégradation du BM est présentée avec celle du support afin de mettre en évidence la large contribution des nanoparticules de cuivre. Les facteurs affectant la réactivité seront :

- (1) Le pourcentage massique de cuivre introduit par imprégnation
- (2) la méthode de préparation (imprégnation et émulsion)
- (3) l'atmosphère (air ou argon) utilisée lors du traitement thermique

L'influence du pourcentage massique de cuivre sur la photo-dégradation du colorant BM a été étudiée avec les deux catalyseurs 3Cu/a-TiO₂ et 5Cu/a-TiO₂ préparés par méthode d'imprégnation. Au bout de 240 minutes de réaction (**Figure. IV-8**), on note une amélioration de la dégradation photocatalytique en présence du cuivre avec 92,5% pour 5Cu/a-TiO₂ et 86,8% pour 3Cu/a-TiO₂ contre 60% de dégradation pour le support **a-TiO₂**. Ce résultat pourrait être corrélé à la taille des cristallites obtenue en DRX (voir chapitre III, §-III.2.b) pour les plans cristallographiques principaux (101) d'intensité la plus élevée en DRX. On peut constater que l'évolution de la photo-dégradation (%) suit la même tendance que celle de la taille des cristallites, selon :

Photo-dégradation : 92,5%(5Cu/a-TiO₂) > 86,8%(3Cu/a-TiO₂)> 60%(a-TiO₂)

Taille des cristallites : 191,3nm (5Cu/a-TiO₂) >149nm (3Cu/a-TiO₂)> 118nm (a-TiO₂)

Nous pouvons observer clairement que la photo-dégradation augmente considérablement avec l'augmentation de la taille des cristallites des plans cristallographiques principaux (101). Nos résultats ne vont cependant pas dans le même sens que ceux de la littérature ; en effet, selon certains auteurs [17], l'augmentation de l'activité photocatalytique pour des catalyseurs à base de nanoparticules dispersés sur TiO₂ pourrait s'expliquer par la chute de la taille des cristallites. D'autre auteurs [18] ont démontré que plus l'activité en photo-dégradation du colorant Alizarine est élevée plus la taille des cristallites est faible et par conséquent une augmentation de la surface spécifique est observée automatiquement avec une

activité plus élevée, ce qui suggère une physisorption des molécules du colorant Alizarine à la surface du catalyseur [18]. De plus, selon ces auteurs, la présence de nanoparticules métalliques à la surface de TiO₂ pourrait favoriser la séparation des paires électrons-trou photo-induits, ce qui conduit à l'amélioration de l'activité photocatalytique. Dans notre cas, nous pensons que les molécules du colorant organique BM sont fortement favorisées par une réaction chimique en surface (une chimisorption) lorsque la taille des cristallites est plus élevée.

La seconde étude s'est portée sur l'influence de la méthode de préparation (imprégnation et émulsion) sur la photo-dégradation du colorant BM. Nous avons comparé les activités des trois catalyseurs avec le pourcentage massique 3% en cuivre calcinés sous air dans les mêmes conditions de calcination (3Cu/a-TiO₂; 3Cu-X100/a-TiO₂(Air) et 3Cu-P123/a-TiO₂(Air)). Les résultats sont reportés sur la *Figure IV-8*. La décomposition du colorant BM sur les trois catalyseurs a été suivie par spectrophotométrie UV-vis. A 240 min de réaction sous excitation de la lumière visible-NIR, la meilleure dégradation du BM est obtenue avec le catalyseur 3Cu-X100/a-TiO₂(Air) avec 97,3% de dégradation, suivie de près par le catalyseur 3Cu-P123/a-TiO₂(Air) avec 96,2% de photo-dégradation puis en dernier nous avons obtenu 86,8 % de dégradation avec le catalyseur 3Cu/a-TiO₂. Les meilleures activités sont obtenues avec les deux échantillons préparés par les méthodes d'émulsion 3Cu-X100/a-TiO₂(Air) et 3Cu-P123/a-TiO₂(Air). La bonne activité, observée sur ces deux échantillons, peut être corrélée à leurs énergies bande-gap plus faibles. La photo-dégradation du BM et l'énergie bande interdite varient dans l'ordre suivant :

Photo-dégradations:

**97,3% (3Cu-X100/a-TiO₂(Air)) > 96,2% (3Cu-P123/a-TiO₂(Air)) > 86,8% (3Cu/a-TiO₂)
> 60% (a-TiO₂)**

Energies band-gap:

**3,49 eV (3Cu-X100/a-TiO₂(Air)) < 3,59 eV (3Cu-P123/a-TiO₂(Air)) <
3,60 eV (3Cu/a-TiO₂)**

En conclusion, on note que les deux catalyseurs préparés par émulsion et calciné sous air présentent les meilleures activités photocatalytiques et des énergies band-gap les plus faibles. Nous expliquons ce résultat par une accélération de la dégradation du colorant BM en présence de ces deux matériaux présentant de faibles énergies band-gap par rapport à celles du catalyseur

3Cu/a-TiO₂ et du support. En effet, la position des bandes de valence et de conduction du dioxyde de titane permet l'oxydation totale du colorant BM, donc il existe un bon compromis entre l'absorption en réaction du rayonnement de la région visible-NIR et la perte du pouvoir oxydant qui résulte de la trop large hauteur de la bande interdite. Le comportement de ces deux solides pourrait avoir une relation certainement avec la nature des liaisons formées entre le tensioactif TRITON-X100 ou le copolymère Triblock-P123 et les ions dispersés ou les nanoparticules d'oxyde ou hydroxydes de cuivre dispersés à la surface du support a-TiO₂.

Nous avons également entrepris une étude sur l'influence de la nature du traitement thermique (air ou argon) sur le déroulement de la réaction photocatalytique. Nous rappelons que l'intérêt du traitement sous argon est de générer des nanoparticules carbonées qui peuvent adsorber les molécules du colorant BM et intervenir sur sa cinétique de décomposition. Les pourcentages (%) de photo-dégradation du BM varient dans l'ordre suivant :

99,3% (3Cu-P123/a-TiO₂(Ar)) > 96,2% (3Cu-P123/a-TiO₂(Air)) > 60% (a-TiO₂)

et

99,6% (3Cu-X100/a-TiO₂(Ar)) > 97,3% (3Cu-X100/a-TiO₂(Air)) > 60% (a-TiO₂)

On constate globalement, que le traitement sous argon joue un rôle important en augmentant la vitesse de disparition des molécules du BM en solution aqueuse. A partir de ces résultats, nous avons pu établir une corrélation entre la réactivité et les caractérisations physicochimiques effectuées par EDS-MEB. Comme observé, les meilleures activités sont obtenues sur les deux échantillons 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar) et 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar) préparés par la méthode d'émulsion et traités sous argon. Cette bonne activité photocatalytique pourrait être due probablement à la présence des phases carbonées générées au cours du traitement sous argon. Ces deux solides contiennent également les plus petites tailles de cristallites en dioxyde de titane (calculées par DRX), ces tailles sont bien plus petites que celles que l'on trouve dans le catalyseur imprégné 3Cu/a-TiO₂ et le support a-TiO₂. Selon la littérature [19], nous savons qu'une plus faible taille de cristallites assure une bonne mobilité des charges et qu'une bonne cristallinité permet de diminuer le nombre de défauts qui sont des centres de recombinaison. D'autres auteurs [19, 20] expliquent que la taille des cristallites d'un solide régit le temps de parcours des charges dans le matériau, plus ce temps est court plus la probabilité de recombinaison des sites réactifs augmente [20]. Par ailleurs, nous pensons que les photons

adsorbés en surface d'un catalyseur provoquent le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Les charges générées sont des paires électron-trous photo-induites qui ne se recombinent pas car ils vont migrer à la surface du photocatalyseur et participer à la réaction catalytique, c'est à dire ces charges peuvent être piégées en surface du photocatalyseur ou dans le volume avant de se recombiner ce qui pourrait expliquer une meilleure activité avec les échantillons préparés par émulsion et traités sous argon.

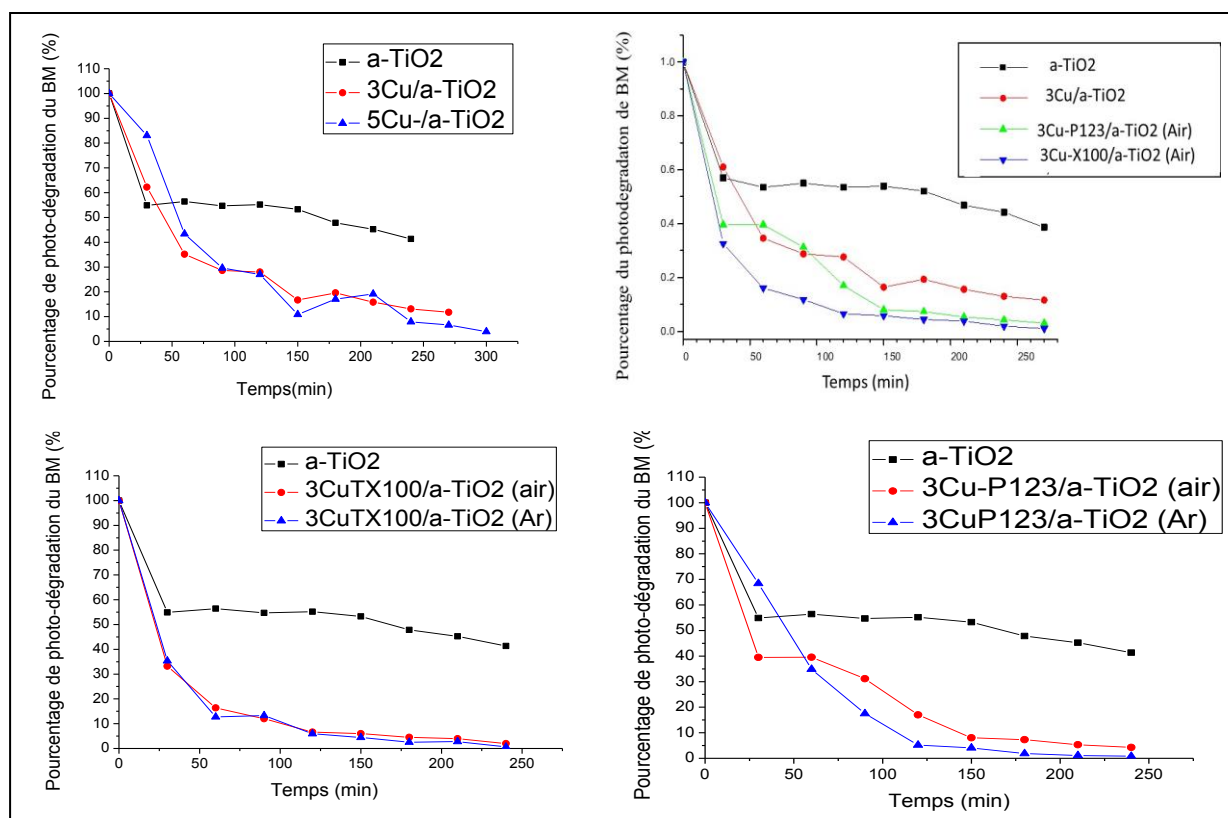


Figure IV-8 : Décoloration photocatalytique du Bleu de Méthylène en présence de 2.5 mL H₂O₂ avec les catalyseurs : a-TiO₂, 3Cu/a-TiO₂ ; 5Cu/a-TiO₂ ; 3Cu-X100/a-TiO₂(Air) ; 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar) ; 3Cu-P123/a-TiO₂(Air) et 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar).

IV.2.f.2. Série de catalyseurs au zinc

L'étude de la dégradation photocatalytique en solution du colorant BM en fonction du temps a été menée sur le support et les catalyseurs 3Zn/a-TiO₂ ; 5Zn/a-TiO₂ ; 3Zn-X100/a-TiO₂(Air) ; 3Zn-X100/a-TiO₂(Ar) ; 3Zn-P123/a-TiO₂(Air) et 3Zn-P123/a-TiO₂(Ar) dans les mêmes conditions expérimentales que celles qui ont été fixées pour la série des échantillons au cuivre. Les courbes obtenues sont représentées sur la *Figure IV-9*. Des phénomènes différents sont observés, par exemple pour l'influence du pourcentage massique de zinc, il semble que la tendance de décoloration photocatalytique du BM en solution aqueuse varie dans l'ordre suivant : 95% pour 3Zn/a-TiO₂ > 84% pour 5Zn/a-TiO₂ > 60% pour a-TiO₂, elle est plus rapide avec un faible pourcentage de zinc.

Concernant l'influence de la « méthode de préparation », la disparition du BM en solution aqueuse en présence des trois catalyseurs 3Zn/a-TiO₂ ; 3Zn-X100/a-TiO₂(Air) et 3Zn-P123/a-TiO₂(Air) varie dans l'ordre suivant :

$$95\% (3\text{Zn/a-TiO}_2) > 88,5\% (3\text{Zn-X100/a-TiO}_2(\text{Air})) \approx 88,2\% (3\text{Zn-P123/a-TiO}_2(\text{Air})) > 60\% (\text{a-TiO}_2)$$

L'activité photocatalytique est observée sur le catalyseur préparé par imprégnation ; ce résultat est contraire à celui obtenu avec le cuivre où le catalyseur imprégné (3Cu/a-TiO₂) affiche la plus faible activité. Enfin, pour l'influence de la nature du traitement thermique (sous air ou argon) sur le déroulement de la réaction photocatalytique, les résultats obtenus se présentent comme suit :

$$95,9\% (3\text{Zn-P123/a-TiO}_2(\text{Ar})) > 87\% (3\text{Zn-P123/a-TiO}_2(\text{Air})) > 60\% (\text{a-TiO}_2)$$

et

$$88,2\% (3\text{Zn-X100/a-TiO}_2(\text{Ar})) \approx 88,5\% (3\text{Zn-X100/a-TiO}_2(\text{Air})) > 60\% (\text{a-TiO}_2)$$

De manière globale, le traitement thermique ne semble avoir aucune influence sur les performances photocatalytiques, à l'exception du catalyseur 3Zn-P123/a-TiO₂(Ar) qui s'est révélé un peu plus actif.

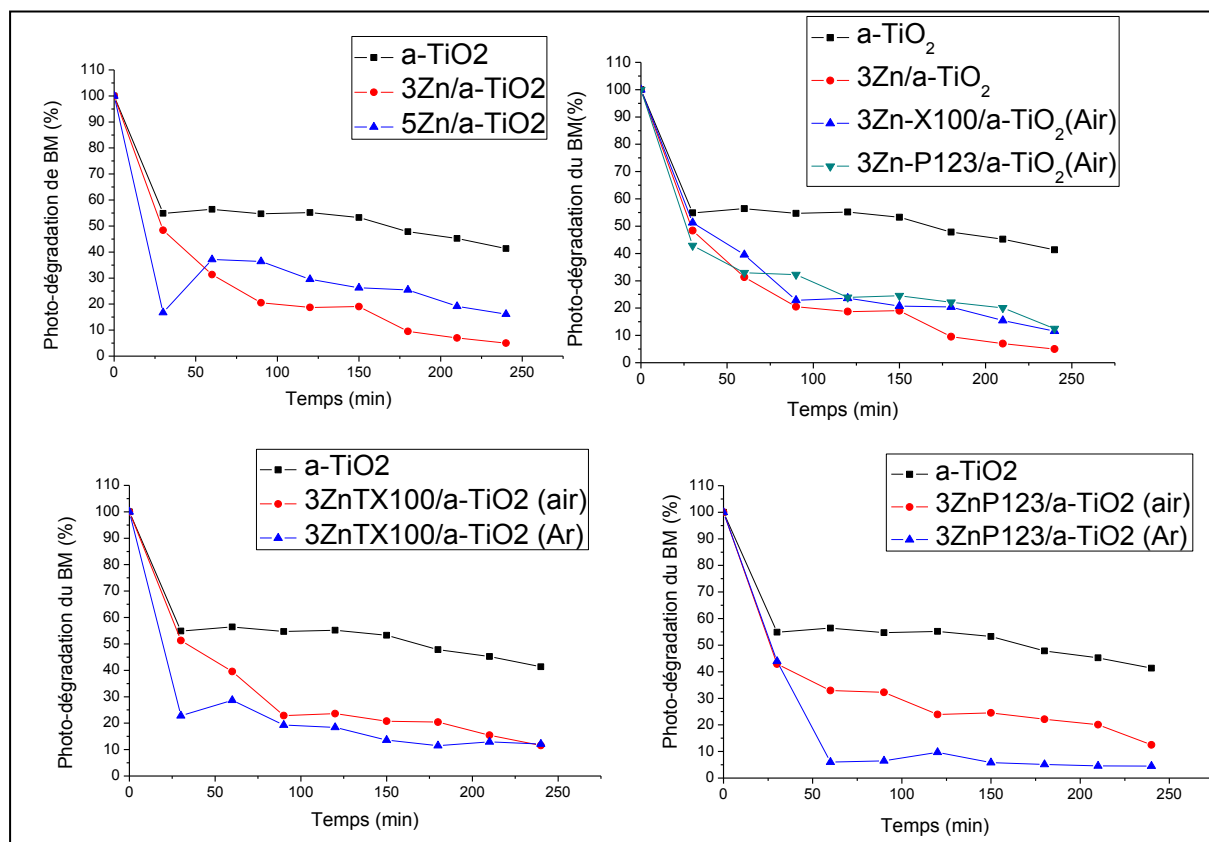


Figure IV-9 : Décoloration photocatalytique du Bleu en présence de 2.5 mL H₂O₂ avec les catalyseurs : a-TiO₂, 3Zn/a-TiO₂ ; 5Zn/a-TiO₂ ; 3Zn-X100/a-TiO₂(Air) ; 3Zn-X100/a-TiO₂(Ar) ; 3Zn-P123/a-TiO₂(Air) et 3Zn-P123/a-TiO₂(Ar).

En conclusion, l'oxydant inorganique H₂O₂ utilisé dans notre réaction possède un effet positif sur la cinétique de photo-décoloration du BM en raison de la valeur du potentiel redox de H₂O₂ qui est de 2,2 eV. De plus, l'eau et ce peroxyde d'hydrogène peuvent produire des radicaux hydroxyles OH[•] (par rupture photolytique) dont la formation augmente le nombre d'électrons piégés. L'apport en oxygène pour la réaction peut parfois être adéquat ou inadéquat en présence d'un catalyseur, c'est pourquoi, certains de nos catalyseurs présentent une meilleure activité ou une moins bonne activité, en raison d'une consommation différente d'oxygène ou d'un lent transfert de masse d'oxygène.

IV.2.f.1.3. Optimisation de tous les catalyseurs.

Tous les catalyseurs que nous avons étudiés ont permis d'examiner la cinétique de photo-dégradation du colorant BM, avec de nettes améliorations en termes d'activité en variant certains facteurs. La *Figure IV-10* regroupe l'ensemble des expériences photocatalytiques effectuées avec la participation de tous les catalyseurs au cuivre et au zinc synthétisés lors de ce travail.

Les résultats ont montré que la méthode de dépôt des nanoparticules métalliques et le choix du pourcentage massique ou du traitement thermique (sous air ou Ar) sont des facteurs importants observés dans la série de catalyseur au cuivre, mais cependant ces facteurs ne présentent aucun intérêt dans la série de catalyseurs au zinc. Au bout de 240 minutes de réaction (4 heures d'irradiation), les meilleurs catalyseurs les plus actifs sont : 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar) avec 99,6% de dégradation, 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar) avec 99,3% de dégradation, 3Zn-P123/a-TiO₂(Ar) avec 95,9% de dégradation et 3Zn/a-TiO₂ avec 95% de dégradation.

La comparaison du catalyseur 3Zn/a-TiO₂ et 3Cu/a-TiO₂, préparés dans les mêmes conditions d'imprégnation avec un pourcentage massique de 3%, montre dans les premières 150 min d'irradiation sous lumière visible (lampe halogène) que le catalyseur au cuivre est le plus actif. Mais cette tendance change dès les 150 minutes d'irradiation où la dégradation du BM-devient plus favorable pour le catalyseur au zinc. Nous pensons qu'il a eu diminution des espèces radicalaires actives en oxygènes aux cours du temps engendrant ainsi une désactivation du 3Cu/a-TiO₂. A 240 minutes de réaction, la meilleure réactivité est observée avec le catalyseur 3Zn/a-TiO₂. Pour tenter d'expliquer ces résultats, nous avons examiné l'état des surfaces des catalyseurs examiné par les analyses EDS. Ces analyses ont montré des rapports $Zn/Ti=0,05 < Cu/Ti=0,08$ qui indiquent qu'il y a plus de cuivre que de zinc en surface suggérant toutefois que la surface du solide 3Zn/a-TiO₂ fait plus intervenir les espèces de titane qui permettent la production d'une quantité plus élevée des radicaux hydroxyles en surface qui sont nécessaires à l'oxydation du colorant BM. La comparaison des résultats à 240 min d'irradiation de lumière visible montre que la dégradation avec 3Zn/a-TiO₂ est beaucoup plus rapide que celles avec 3Cu/a-TiO₂ et support. La dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène est

affectée par la nature de l'élément dispersé sur TiO_2 anatase car elle influence la quantité des espèces radicalaires actives d'oxygènes produites et consommées.

L'ensemble des résultats (*Figure IV-10*) indiquent que la présence de cuivre et du zinc dispersé (particules ou ions dispersés) sur le support dioxyde de titane améliore et accélère l'activité photocatalytique. Il est à noter que la concentration du bleu de méthylène dans la solution aqueuse a diminué avant même l'allumage de la lampe à cause certainement de l'adsorption dans l'obscurité d'une faible quantité de colorant BM sur les espèces chimiques présentes en surface, mais la majeure partie du BM est consommée au de l'irradiation sous lumière visible. Nous pensons que l'irradiation génère une montée d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Les électrons ainsi piégés peuvent réagir avec du dioxygène dilué ou avec des molécules de H_2O_2 ajoutées. Il est à noter que la décomposition de H_2O_2 en $\text{HO}_2^{\bullet}(\text{aq})$ et indirectement en $2\text{OH}^{\bullet}(\text{aq})$ (étapes N° 2 et 3 des équations du §-IV.2.a.) n'est pas permise en l'absence de rayonnement visible.

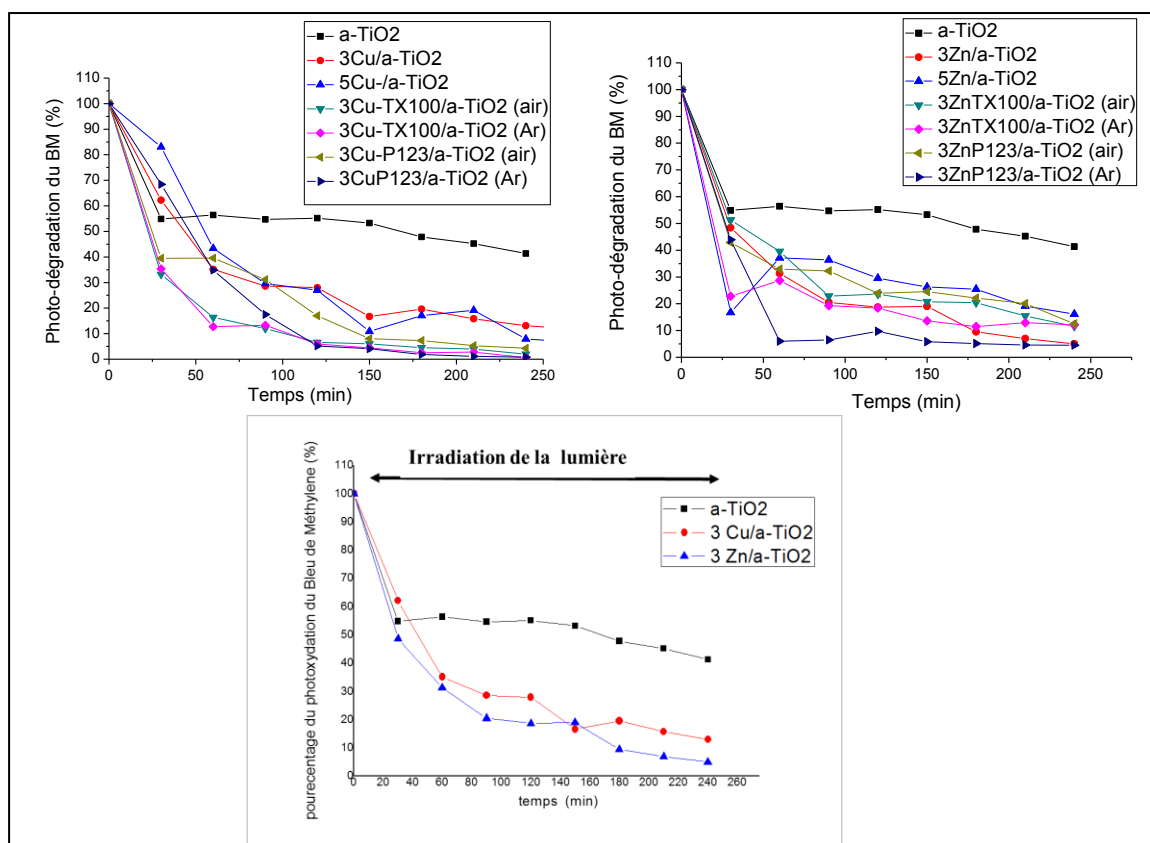


Figure IV-10 : Dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène en présence de 2.5 mL H_2O_2 et l'ensemble des catalyseurs. Effet sur l'activité de la nature des nanoparticules métalliques (avec un pourcentage massique de 3%).

IV.3. Mécanisme proposé pour la dégradation photocatalytique du BM.

L'action catalytique étudiée ici a été déclenchée par l'irradiation sous lumière visible du catalyseur solide type semi-conducteur (SC). En effet, les matériaux semi-conducteurs (souvent à base du TiO_2) utilisés en photocatalyse, peuvent être activés par des photons d'énergie (ou longueur d'onde) dans le domaine du visible, permettant ainsi l'activation des réactions de surface. La photocatalyse permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux colorants.

La réaction d'adsorption (en absence de lumière) mérite aussi une attention particulière car les molécules du colorant peuvent être simplement adsorbées à la surface du catalyseur et les colloïdes qui se forment spontanément en suspension dans l'eau ne peuvent pas se dégrader par eux-mêmes [13,21].

Plusieurs études et recherches ont été réalisées dont l'objectif est d'améliorer la photolyse du peroxyde d'hydrogène (lumière + H_2O_2) en présence du colorant BM. Les espèces oxydantes principales de cette photolyse sont les radicaux $\text{OH}^\bullet_{(\text{aq})}$ qui se forment par réaction entre l'eau et le peroxyde d'hydrogène. Ce procédé en solution aqueuse génère d'abord des radicaux $\text{HO}_2^\bullet_{(\text{aq})}$ (étape N° 3, §-IV.2.a. du chapitre IV) ensuite donne des radicaux hydroxyles $\text{OH}^\bullet_{(\text{aq})}$ (étape N° 2, §-IV.2.a. du chapitre IV). Ainsi, l'irradiation visible permet d'augmenter la dégradation photocatalytique du colorant BM en formant plus de radicaux OH^\bullet . L'efficacité de ce procédé dépend très peu du rapport BM/ H_2O_2 (en quantités volumique) utilisé mais dépend plus de la longueur d'onde d'irradiation appliquée et de l'efficacité du photocatalyseur utilisé. Lorsque la turbidité de la solution est trop importante, le colorant BM empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution et ce quelles que soient les caractéristiques spectrales et de transmissivité de la lampe expérimentale utilisée [22].

La dégradation du BM se fait principalement en présence des radicaux OH^\bullet non sélectifs et peut aller jusqu'à la formation des molécules de dioxyde de carbone dissoutes dans l'eau. La **Figure IV-11** illustre un mécanisme avec nos catalyseurs que nous proposons après une large analyse bibliographique de plusieurs mécanismes de photo-dégradation du BM. Ce mécanisme est élaboré principalement pour le composé TiO_2 sous l'action d'une radiation dans le visible ($\lambda > 420\text{nm}$) et il est différent de celui obtenu par exemple lors d'une dégradation de BM sous

un rayonnement UV. Lorsque la solution est irradiée avec un rayonnement visible, c'est le colorant BM qui est excité en premier et non pas le dioxyde de titane selon certaines conclusions de la littérature [23,24], en revanche avec un rayonnement UV c'est le dioxyde de titane qui est excité en premier avant le colorant. Le mécanisme suivant est proposé pour la dégradation photocatalytique du colorant BM en présence de nanoparticules métalliques dispersées sur TiO₂ (de manière générale) et sous irradiation visible :

- ✓ $BM + h\nu \text{ (Visible)} \rightarrow (BM)^{\bullet}$
- ✓ $(BM)^{\bullet} + TiO_2 \rightarrow (BM^{\bullet+}) + TiO_2(e^-_{BC})$
- ✓ $TiO_2(e^-_{BC}) + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-} + TiO_2$
- ✓ $(BM^{\bullet+}) + O_2^{\bullet-} \rightarrow \text{produits de dégradation ou de minéralisation}$

Comme on peut le constater en fin de réaction, les radicaux cationiques obtenus (BM^{•+}) du colorant peuvent réagir avec les ions O₂^{•-} mais également peuvent réagir avec les espèces HO₂[•] ou hydroxyles OH[•] donnant lieu à des réactions d'oxydation [12] ou générant des intermédiaires qui seront transformés à la fin en CO₂, H₂O et en produits de minéralisation (nitrates, sulfates chlorures et autres espèces ioniques qui dépendent de la composition chimique présente dans le du colorant) comme suit :

- ✓ $(BM^{\bullet+}) + OH^- \rightarrow (BM) + OH^{\bullet}$
- ✓ $(BM) + 2 HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + \text{produits d'oxydation}$
- ✓ $O_2^{\bullet-} + H^- \rightarrow HO_2^{\bullet}$
- ✓ $HO_2^{\bullet} + H^+ + TiO_2(e^-_{BC}) \rightarrow H_2O_2 + TiO_2$
- ✓ $H_2O_2 + TiO_2(e^-_{BC}) \rightarrow OH^{\bullet} + OH^- + TiO_2$
- ✓ $(BM^{\bullet+}) + O_2^{\bullet-} \rightarrow \text{produits de dégradation}$
- ✓ $(BM^{\bullet+}) + HO_2^{\bullet} \text{ (ou } OH^{\bullet}) \rightarrow \text{produits de dégradation ou de minéralisation}$

La **Figure IV-11** montre les différentes étapes de la réaction de dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène. Etant donné la structure chimique développée du colorant BM (**Figure IV-11**), ce colorant subit une N-désalkylation qui consiste en une cassure du cycle de BM avec libération des groupes « alkylamine auxochromique » (c'est l'action auxochromique du groupe amino dans les colorants azoïque), cette décomposition est la première étape important de la dégradation photocatalytique en solution aqueuse. Au fur et à mesure que le temps de réaction avance, la couleur de la solution de Bleu de Méthylène devient

moins intense (couleur plus claire) lorsqu'une partie des groupes méthyle se dégrade grâce à une N-déméthylation. En parallèle, un changement hypochrome de coloration de la solution se produit. Par conséquent, la N-déméthylation du Bleu de Méthylène se produit comme décrit par les travaux [10,12] qui mentionnent que le colorant BM se détériore en H_2O , CO_2 et en autres molécules inorganiques de nature minérale d'où l'appellation de « réaction de minéralisation du colorant » [10,12].

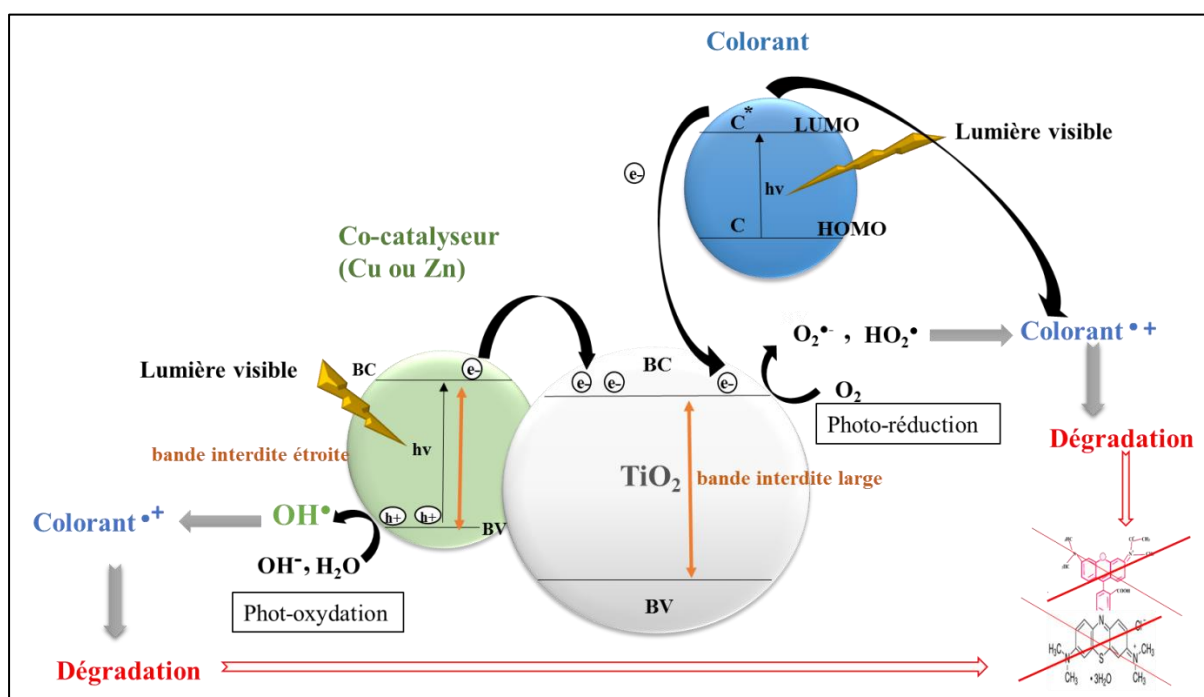


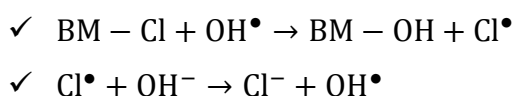
Figure IV-11 : Mécanisme général montrant la bande interdite et la sensibilisation au colorant BM en présence d'une nanoparticule de TiO_2 excitée sous une lumière visible [25].

IV.4. Minéralisation obtenue après dégradation photocatalytique totale du Bleu de Méthylène en solution aqueuse et analyses des résidus.

- **Minéralisation totale du Bleu de Méthylène.**

La minéralisation complète du colorant BM est l'ultime étape recherchée dans notre procédé de décoloration. Comme il a été précisé précédemment, la non-sélectivité des radicaux hydroxyles générés lors de l'irradiation de nos nanomatériaux permet de détruire une très large gamme de composés organiques intermédiaires issues de la décomposition de la molécule organique Bleu de Méthylène.

La minéralisation du colorant BM conduit à une conversion de tout le carbone des chaînes aliphatique et des cycles aromatiques en CO₂ et produits secondaires minéraux. Après une série de transformation que subit le colorant BM soumis à une radiation lumineuse, la minéralisation est obtenue après l'attaque du dernier intermédiaire instable par des radicaux OH• [26], cette étape est appelée la déaromatisation [1]. Lorsque l'ouverture du cycle aromatique du BM a lieu, les intermédiaires se forment et représentent des dérivés phénoliques et quinoniques. Cette ouverture du cycle conduit donc à la formation de composés aliphatiques [27,28] puis les atomes chlores (halogènes) contenus dans la formulation chimique du colorant BM sont libérés sous forme d'anions chlorures. Cette déchloration est intéressante d'un point de vue toxicologique, en effet la minéralisation dégagerait une toxicité dans l'eau ainsi, le dégagement du chlore est source d'une augmentation du potentiel toxique vis-à-vis du colorant. De plus, suite à cette minéralisation, de nombreux composés chlorés restent persistants est peuvent s'accumuler dans l'environnement [29]. Cette libération des ions chlorures à partir de la minéralisation totale d'une molécule BM a été proposée par les auteurs [11,30], selon le mécanisme suivant :



L'azote inclus dans la formulation chimique du composé organique BM est transformé essentiellement en ions nitrate et/ou en ammonium. L'état d'oxydation final de l'azote dépend de plusieurs facteurs. En plus des conditions expérimentales (pH, concentration en oxygène dissous, temps d'irradiation), le degré d'oxydation de l'azote contenu dans le BM est important [31,32]. De plus, la formation des ions NH_4^+ sera favorisée pour des atomes d'azote avec un degré d'oxydation faible (comme dans le cas des groupements amine du BM) [30]. Pour d'autres colorants possédant que des groupements nitro, la quantité d'ions NO_3^- sera plus importante dans un colorant favorisé par des atomes d'azote ayant un degré d'oxydation élevé. Cependant, quelle que soit la nature du colorant, on peut tomber sur un mélange $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ selon la littérature [11], car cela dépend de la voie de transformations oxydatives et réductrices de l'azote et sa réaction en milieu réactionnel photocatalytique. Cette libération de l'azote à partir d'une molécule BM a été proposée comme suit [11] :

- ✓ $\text{BM}(-\text{N}-) + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{produit} - \text{intemediaire} + \text{NH}_2^\bullet$
- ✓ $\text{NH}_2^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{NH}_3$
- ✓ $\text{NH}_3 + \text{H}^+(\text{provenant de H}_2\text{O}) \rightarrow \text{NH}_4^+$

Une molécule de BM contient un atome de soufre qui après libération du cycle se transformera en ions sulfates. Il a été montré par [14], que cette désulfatation du BM conduit à la formation d'ions SO_4^{2-} . Les sulfates sont susceptibles de rester adsorbés à la surface du photocatalyseur, pouvant conduire à une inhibition partielle de la réaction [1, 11]. L'équation de la minéralisation totale du bleu de méthylène est donnée comme suit :



Par ailleurs, il est important de faire une analyse de « Demande chimique en Oxygène » (abréviation : DCO) après la minéralisation totale du colorant BM. La DCO permet d'estimer la concentration en matières organiques, dissoutes ou en suspension, à travers la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale [33].

- **Analyse chimique des résidus en solution aqueuse après minéralisation du BM.**

Dans cette partie, nous avons réalisé les dosages des différentes espèces minérales obtenues après minéralisation totale du BM. Les méthodes d'analyses des nitrates, des sulfates,

chlorure et DCO sont résumées dans le *Tableau IV-2*. Ces analyses ont été réalisées par le laboratoire de contrôle de qualité (CP2K) de la division PCE du Centre d'Expertise en Analyse Environnementale de la région de Skikda (Algérie).

Les prises d'essais ont été effectuées sur les solutions récupérées en fin des tests photocatalytique réalisés sur toute la série des échantillons au cuivre et au zinc et également avec le support α -TiO₂ comme référence. Les prises d'essais ont été prélevées après une réaction de minéralisation obtenue au bout de 04 heures sous irradiation visible-NIR.. Les prises d'essais (solutions) à analyser ont subi une filtration pour éliminer tout résidus solide, cette filtration a été réalisée grâce à des membranes micro-filtre d'épaisseur de 0,20 μ m (méthode : filtration sur une membrane). Afin de détecter les résidus minéraux, tous les dosages ont été suivis par chromatographie HPLC et spectrophotométrie UV-visible afin de quantifier les minéraux aqueux de la minéralisation totale et afin de déterminer la Demande Chimique en Oxygène (DCO).

Tableau IV-2 : Dosages utilisés pour déterminer les types de minéraux formés lors de la dégradation totale du Bleu de Méthylène.

Analyse des espèces et anions	Méthodes
Nitrates	ASTM D992-71 (spectroscopie UV-Vis)
Sulfates	HPLC
Chlorures	Méthode volumétrique
Consommation de l'oxygène dans l'eau	DCO (dosage volumétrique)

Pour chaque expérimentation sur une solution récupérée après les tests photocatalytiques des catalyseurs, le protocole de dosage est répété de la même façon (mêmes conditions). Les dosages élaborés ont nécessité l'utilisation de méthodes de calculs, dont les formules sont décrites comme suit :

- **Sulfates extractibles des prises d'essais provenant de la minéralisation du BM :**

L'expérience de dilution consiste à placer 20 mL de la solution-échantillon (récupéré après 04 heures de réaction photocatalytique et après étape de filtration sur une membrane) dans une fiole de 100mL et d'y ajouter 50 mL d'une solution de HCl (1N) de façon à obtenir un 1/10 de dilution. Le pH atteint une valeur comprise entre 2 et 3. Nous avons agité lentement le contenu de la fiole, car il est possible qu'il y ait un dégagement gazeux. Enfin nous avons bouché la fiole et nous l'avons placé sur un agitateur mécanique pour agitation pendant 30 minutes à une vitesse d'environ 200 agitations par minute.

Deux méthodes de quantification ont été élaborées comme suit :

1. Nous avons procédé (grâce à un appareil auto-titreur) à un dosage volumétrique en ajoutant 25 mL d'acétone sous agitation et quelques gouttes d'indicateur Diméthylsulfanazo (DSA). La coloration obtenue est rouge-violet puis nous avons titré avec du perchlorate de baryum BaClO_4 (0,1N) jusqu'à l'obtention de la coloration bleue.
2. Nous avons dilué 1,0 mL prélevé du contenu de la fiole par un facteur de 20, avant de l'injecter dans le chromatographe HPLC.

Le chromatographe HPLC a donné des pics chromatographiques avec aires et temps de retentions et la quantification consiste à transformer les aires des courbes en concentrations exprimées en ppm grâce au logiciel de l'appareil. Tandis que les calculs du dosage volumétrique pour détecter la concentration des sulfates ont été réalisés comme suit :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{V(\text{ml}) \text{ de BaClO}_4 \times 9,6 \times (F \times 1000)}{\text{Volume de la solution}}, \text{ avec } F \times 1000 \text{ est un facteur de dilution.}$$

F égale à 1,04 et la concentration en sulfates est exprimée en mg/L et la valeur 9,6 est le rapport stœchiométrique entre le SO_2 et le SO_4 .

- **Analyse des ions chlorure par la méthode volumétrique :**

L'expérience de dilution consiste à prélever 25 mL de l'échantillon expérimental liquide et le transvaser dans un erlenmeyer de 250 mL. Puis nous avons ajouté 2 à 3 mL de chromate de potassium et nous avons titré cette solution avec du nitrates d'argent à 0,1 N (avec un appareil auto-titreur). Lorsque le point équivalent du dosage volumétrique est atteint, solution est devenue rouge-brique, ce qui indique la formation des chromates d'argent AgCrO_4 . Les calculs du dosage volumétrique ont été réalisés comme suit :

On a introduit 1,0 mL de AgNO_3 (0,1N) qui sert à doser 3,5453 mg d'ion chlorure Cl^- , la concentration en chlorures est donc :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V \text{ (ml) de AgNO}_3 \times 0,1 \times (F \times 3,5453 \times 1000)}{\text{Volume de la solution}}$$

La concentration en chlorures est exprimée en mg/L et le facteur de dilution avec F égale à 1,04.

- **Demande Chimique en Oxygène (DCO) :**

Dans cette expérience, nous avons transvasé 20 mL de l'échantillon expérimental liquide dans un erlenmeyer de 300 mL et procédé à une dilution dans une fiole de 100mL avec ajout d'eau distillée. Un volume de 10 mL d'une solution de H_2SO_4 diluée (0,5N) a été ajouté à la solution précédente puis une masse de 1,0g de sulfates d'argent a été ajoutée et l'ensemble est maintenu sous agitation vigoureuse. L'agitation a été stoppée et la nouvelle solution est abandonnée pour repos de quelques minutes à l'abri de l'air et de la lumière pour s'assurer de bien atteindre l'équilibre final de la réaction. Ensuite un volume de 10 mL de KMnO_4 (de concentration 1/40 N) est ajouté à la solution précédente mais sans aucune agitation magnétique de cette dernière. La fiole est placée dans un bain-marie bouillant pendant 30 minutes. Puis 10 mL d'une solution d'oxalate de sodium (concentration fixée par le laboratoire CP2K) ont été ajoutés et un titrage (avec un appareil auto-titreur) a été réalisé avec une solution de KMnO_4 de concentration 1/40 N pour obtenir un volume équivalent en KMnO_4 (noté V_{eq}). Au point équivalent de la neutralisation, la solution devient légèrement violette ce qui indique la fin du dosage. Les calculs ont été réalisés comme suit :

La DCO exprimée en mg/L est donnée par la formule :

$$\text{DCO} = \frac{(b-a) \times (F \times 0,2 \times 1000)}{\text{Volume de la solution}}$$

Avec « b » est le volume total en mL de la solution KMnO_4 utilisée pour le titrage, et « a » est le volume en mL de la solution KMnO_4 utilisée pour le test à blanc (10 mL d'une solution d'oxalate de sodium + 10mL d'une solution KMnO_4 de 1/40N). Le volume de la solution correspond au volume d'essai de l'appareil auto-titreur et F égal à 0,88 est le facteur de dilution de la solution de KMnO_4 .

- **Analyse des ions nitrates par méthode ASTM D992-71(1978) :**

La méthode ASTM D992-71(1978) est répertoriée dans les data-bases standards de « ASTM » (un organisme de normalisation qui rédige et produit des normes techniques concernant les matériaux et produits) sous le numéro D992-71. Cette méthode apparaît aussi dans l'article scientifique "Method of Test for Nitrate Ion in Water (Withdrawn 1983)" (édition protégée et introuvable).

Les ions nitrates NO_3^- sont formés lors de la décomposition photocatalytique du Bleu de Méthylène, en effet, nous avons déjà vu précédemment que l'atome azote est inclus dans la structure du composé organique BM. La possibilité de formation des ions ammonium NH_4^+ est envisageable aussi en solution aqueuse et une augmentation du pH est attendue. Nous savons que l'ion nitrates NO_3^- réagit avec la brucine en présence d'une solution d'acide sulfurique assez concentrée pour l'obtention d'une solution de couleur jaune. La concentration des nitrates est déterminée par spectroscopie UV-Vis et elle est proportionnelle à l'intensité de l'absorption. Selon les concentrations de nos solutions expérimentales, nous nous attendons à une concentration optimale de nitrates comprise dans la gamme 0-50 ppm détectable à une longueur d'onde de 410 nm.

Pour le mode opératoire, nous avons transvasé 5 mL de la solution expérimentale photocatalytique dans un bécher de 50 mL et nous avons ajouté 1,0 mL de la solution de brucine sulfurique (dans un rapport respectivement de 500/75). Dans un bécher de 10mL prélever un volume d'acide sulfurique (volume et concentration fixés par le laboratoire CP2K). Le contenu des deux béchers est mélangé dans un bécher plus grand puis un mixage est répété 6 fois (à l'aide d'un agitateur manuel en téflon). Ensuite, le mélange est laissé pour un repos de 10 minutes à l'abri de l'air et de la lumière. Une nouvelle coloration plus claire apparaît dès qu'on ajoute 10 mL d'eau distillée dans ce bécher et après un intervalle de temps de 10 minutes, on

ajoute de nouveau 10 mL d'eau distillée et un mixage de 06 fois l'aide d'un agitateur manuel en téflon. La solution diluée et légèrement réchauffée par l'étape de mixage est abandonnée à l'abri de l'air et de la lumière pour un refroidissement durant 20-30 minutes. Enfin, les cuves du spectromètre UV-Vis sont remplies avec cette solution pour effectuer une analyse spectral à 410 nm. Les absorbances maximales sont converties en concentrations ppm.

Les analyses ont été effectuées sur la série de cuivre la plus active (3Cu/a-TiO₂, 3Cu-P123/a-TiO₂(Ar), 3Cu-P123/a-TiO₂(air), 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar) et 3Cu-X100/a-TiO₂(air)) et avec le support a-TiO₂ pris comme référence. Le **Tableau IV-3** présente les résultats des dosages de différentes espèces chimiques recherchées. Le **Tableau IV-4** regroupe les résultats des dosages de différentes espèces chimiques obtenues avec la série de zinc.

Nous avons également effectuée des mesures sur l'eau distillée utilisée pour la dilution des solutions expérimentales et des mesures ont été réalisées aussi sur le test photocatalytique réalisé sans catalyseur en présence du BM et l'oxydant H₂O₂ seulement (voir § IV.2.b.).

Tableau IV-3 : Concentrations des minéraux obtenues en analysant la minéralisation totale du Bleu de Méthylène avec la série de cuivre. * : test photocatalytique de dégradation du BM sans catalyseur. ** : inférieur à la limite de détection et donc assimilé à zéro.

Catalyseurs	Espèce chimique◆					
	Nitrates NO ₃ ⁻ (mg/L)	Chlorures Cl ⁻ (mg/L)	Sulfates SO ₄ ²⁻ (mg/L)	DCO (oxygène)	pH	Conductivité ionique à 17°C (µs.cm)
Eau distillée	0,00**	2,95	49,92	1,79	6,80	7,9
Sans catalyseur*	0,52	2,94	49,95	3,16	6,46	117,8
a-TiO ₂ (Support)	0,38	7,37	99,84	0,00**	6,40	46,0
3Cu/a-TiO ₂	0,00**	5,12	120,35	0,00**	6,10	212,0
3Cu-P123/a-TiO ₂ (Ar)	0,23	1,50	49,90	0,00**	5,47	42,5
3Cu-P123/a-TiO ₂ (air)	0,00**	1,47	99,84	0,00**	5,80	50,7
3Cu-X100/a-TiO ₂ (Ar)	0,20	1,47	49,91	0,00**	6,00	37,7
3Cu-X100/a-TiO ₂ (air)	0,00**	2,90	49,93	0,00**	5,74	47,3

◆ : L'erreur expérimentale sur la mesure est estimée inférieure à ±5 %.

Tableau IV-4 : Concentrations des minéraux obtenues en analysant la minéralisation totale du Bleu de Méthylène avec la série de zinc. * : test photocatalytique de dégradation du BM sans catalyseur. ** : inférieur à la limite de détection et donc assimilé à zéro.

Catalyseurs	Espèce chimique◆					
	Nitrates NO ₃ ⁻ (mg/L)	Chlorures Cl ⁻ (mg/L)	Sulfates SO ₄ ²⁻ (mg/L)	DCO (oxygène)	pH	Conductivité ionique à 17°C (μs.cm)
Eau distillée	0,00**	2,95	49,92	1,79	6,80	7,9
Sans catalyseur*	0,52	2,94	49,95	3,16	6,46	117,8
a-TiO ₂ (Support)	0,38	7,37	99,84	0,00**	6,40	46,0
3Zn/a-TiO ₂	0,38	2,95	249,60	0,44	6,51	65,5
3Zn-P123/a-TiO ₂ (air)	40,83	2,94	149,76	175,73	6,11	55,1
3Zn-P123/a-TiO ₂ (Ar)	34,15	2,96	199,68	62,30	5,74	49,7
3Zn-X100/a-TiO ₂ (air)	46,66	2,95	149,92	134,81	6,12	61,8
3Zn-X100/a-TiO ₂ (Ar)	32,93	4,42	99,84	83,68	6,14	68,4

◆ : L'erreur expérimentale sur la mesure est estimée inférieure à ±5 %.

On observe sur les deux tableaux (*Tableau IV-3* et *Tableau IV-4*), que les conductivités ioniques augmentent en présence de catalyseurs au cuivre et zinc ; en effet, plus la conductivité est grande, plus il existe un nombre plus important d'ions minéraux restants en solution.

- **Exploitation des résultats des analyses chimiques avec la série de cuivre :**

Les valeurs des analyses chimiques présentées dans le *Tableau IV-3* montrent manifestement, pour toute la série au cuivre, l'absence d'oxygène (des taux de DCO nuls) et l'absence d'azote (taux de nitrates NO₃⁻). Ce résultat nous permet d'extraire l'information suivante sur la base de l'étude bibliographique menée dans le paragraphe §.IV.4 de ce chapitre IV ; en effet, la formation ions NO₃⁻ et NH₄⁺ [33] n'a pas été favorisée en présence de nanoparticules de cuivre et ceci quelque soit la méthode de préparation utilisée et quel que soit le traitement thermique (sous air ou Ar) employé ainsi que la présence d'un mélange NH₄⁺/NO₃⁻ supposé par la littérature [11] est exclue dans le cas de nos échantillons au cuivre en raison de l'absence de l'azote et d'oxygène dans les analyses du *Tableau IV-3*. Nous pensons

fortement qu'il y a eu dégagement de CO₂ et N₂ lors de la minéralisation du BM en présence des nanoparticules de cuivre, ce qui expliquerait les valeurs nulles de ces deux tests.

Le taux de chlorures est plus élevé avec le support et le catalyseur 3Cu/a-TiO₂ et moins élevé avec les solides préparés par émulsion (3Cu-P123/a-TiO₂(Ar), 3Cu-P123/a-TiO₂(air), 3Cu-X100/a-TiO₂(Ar) et 3Cu-X100/a-TiO₂(air)), nous pensons que les espèces chlorures issues de la dégradation totale du Bleu de Méthylène pourraient être adsorbées à la surface des quatre solides préparés par émulsion en raison d'une probable présence de lacunes électroniques de surface (charge positive en surface).

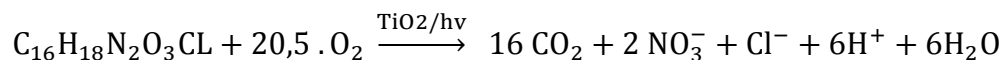
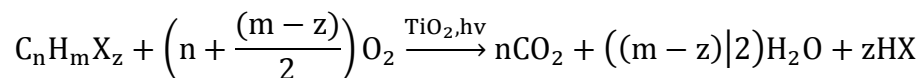
En présence des solides préparés par émulsion, le taux de sulfates est quasi-constant et similaire au taux obtenu avec une eau distillée ou avec un test photocatalytique élaboré sans catalyseur. Ce résultat est étroitement lié à l'hypothèse élaborée pour les chlorures, nous pensons aussi que les ions sulfates SO₄²⁻ se sont adsorbés à la surface de ces catalyseurs ce qui pourrait être la cause de l'augmentation de l'activité photocatalytique ces catalyseurs préparés par émulsion, en effet les sulfates sont d'excellents espèces réactives en photocatalyse.

- **Exploitation des résultats des analyses chimiques avec la série de Zinc :**

Sur nos échantillons au zinc, les valeurs des concentrations chimiques (*Tableau IV-4*) se sont avérées complètement différentes de celles des échantillons au cuivre. Pour ces solides au zinc ; les taux en oxygène, en azote (nitrates) et en sulfates SO₄²⁻ sont très élevés, nous pensons qu'il n'y a pas d'adsorption de ces espèces minérales à la surface des catalyseurs, ce résultat est probablement dû à la morphologie des photocatalyseurs au zinc (voir §.III.5. du chapitre III). En revanche, dans l'ensemble le taux de chlorures est quasi-constant et similaire à celui de l'eau distillée et du test photocatalytique sans catalyseur, ce qui indique que les chlorures se sont probablement adsorbés à la surface de la série de catalyseurs au zinc.

Comme conclusion générale de ces analyses, le colorant Bleu de Méthylène est un composé organique aromatique, lorsqu'il est soumis à une dégradation partielle, il se transforme d'abord en composés intermédiaires et ensuite après dégradation totale ou minéralisation, il donne des espèces minérales détectables en solution aqueuse sous forme de résidus de réaction. Mais dans certains cas, la réaction est plus complexe et peut aboutir à une condensation de composés minéraux à la surface du catalyseur. La dégradation du BM conduit à des espèces minérales

simples et aussi au composé organique CO₂ gazeux. La réaction de minéralisation de forme générale adaptée au colorant BM, s'écrit comme suit :



Les résultats des tableaux *Tableau IV-3* et *Tableau IV-4* indiquent effectivement la formation d'ions nitrates dans le milieu réactionnel. La formation des ions nitrites est également possible mais dépend du milieu réactionnel étudié, ces ions sont rapidement transformés en ions nitrate. Les concentrations des hétéroatomes des espèces recherchées sont assez faibles par rapport à leur concentration avant le début de la réaction. L'adsorption des espèces minérales formées sur le TiO₂ peut en être une cause. La présence d'entités chimiques minérales qui n'ont pas été introduite initialement montre que les molécules étudiées se minéralisent au cours de leur dégradation [7].

IV.5. Réaction de photo-oxydation du méthanol en présence de la Rhodamine-B comme sensibilisateur.

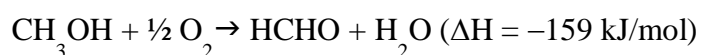
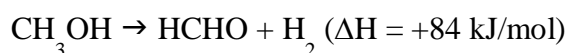
La photo-oxydation catalytique du méthanol pour donner du formaldéhyde a été choisie comme réaction modèle dans ce présent travail, le suivi de la cinétique s'est fait directement par technique de spectrométrie UV-visible. L'utilisation de colorants organiques comme sensibilisateurs dans une réaction photocatalytique est une voie appropriée qui permet d'étendre la photo-réponse du semi-conducteur TiO₂ dans la région visible plus spécialement dans le spectre de la lumière du soleil [34-37], car il est connu que TiO₂ opère habituellement dans un domaine ultraviolet. Par ailleurs, il est connu que les molécules d'un colorant permettent l'absorption élevée de la lumière du soleil (majoritairement rayonnements visible avec une partie de rayonnements UV) et ont la capacité de transférer des électrons au dioxyde de titane [34-37].

Le colorant Rhodamine-B (noté RhB), choisi pour notre étude, a reçu une attention particulière au cours de ces dernières années ; en effet d'un double point de vue, plusieurs

travaux de recherche [38-42] ont démontré que ce colorant peut être utilisé comme un photosensibilisateur dans un domaine spectral visible pour activer l'oxyde de titane. Afin de mieux comprendre le choix de ce colorant, les principales caractéristiques de la molécule de Rhodamine B [38] ont été détaillées dans le chapitre-I (§I.4.2.adu chapitre I « analyse bibliographique »).

En parallèle, d'autres travaux [43], ont été menés sur l'oxydation du méthanol dans l'eau comme modèle de production de formaldéhyde qui est l'unique produit sélectif de cette réaction. Par ailleurs, quelques informations sont exposées dans des revues industrielles qui mentionnent que le formaldéhyde est utilisé actuellement pour la fabrication des polymères et des résines et dans la synthèse du butanediol et également utilisé pour la fabrication de composants monomères tels que le MDI (Méthylène DiphénylIsocyanate) qui rentre dans la composition de la mousse de polyuréthane. Le formaldéhyde présente également un intérêt pour l'industrie pharmaceutique [44-46] puisque c'est un excellent antimicrobien et un agent désinfectant de stérilisation utilisé dans les : (1) détergents, (2) shampoings et (3) dispensaires médicaux.

Au cours de ces dernières années, un grand nombre d'études ont étudié l'oxydation partielle du méthanol pour la production de formaldéhyde via la catalyse hétérogène, l'électrocatalyse, la photocatalyse et des procédures d'électro-photocatalyse [44, 47,48]. Comme décrit par la société Metadynea (groupe METAFRAX, leader de la production de formaldéhyde en Russie) [49] qui mentionne une production de formaldéhyde en phase gazeuse et en présence d'un catalyseur à base de cristaux d'argent métallique (Ag^0) fonctionnant à haute température (600-720°C) et ne dépassant pas la température de fusion du métal. Deux réactions peuvent être écrites pour expliquer la transformation du méthanol en formaldéhyde :



La première réaction est endothermique et produit du formaldéhyde et de l'hydrogène gazeux, tandis que la seconde réaction est hautement exothermique et elle se déroule en présence d'un gaz/diluant inerte (en concentration adéquate) avec beaucoup de précautions car cette dernière réaction nécessite la présence du dioxygène O_2 (un oxydant dangereux à haute température). Cette deuxième réaction donne pratiquement le formaldéhyde dissous dans l'eau.

En outre, I.E. Wachs et R.J. Madix [50] ont étudié la réaction de la transformation du méthanol deutéré en formaldéhyde (à des températures programmées) en présence d'un catalyseur d'argent métallique noté Ag(110). Le méthanol deutéré, utilisé par les auteurs, est un composé chimique de formule CH₃OD, il s'agit de l'isotopologue du méthanol CH₃OH dont un seul atome d'hydrogène « H » est remplacé par le deutérium ²H (isotope stable de l'hydrogène ¹H) symbolisé par « D », les auteurs ont observé qu'à température élevée (250, 300 et 340 K), le formaldéhyde chimisorbé n'a pas un temps de séjour suffisant sur la surface du catalyseur Ag(110) pour permettre la réaction de condensation nécessaire à l'obtention du formate de méthyle et cette espèce méthylate était l'intermédiaire de surface qui se décomposait en H₂CO et en hydrogène; puis les auteurs expliquent qu'en réalité le H₂CO adsorbé a également réagi avec le CH₃O formé et adsorbé à la surface du catalyseur Ag(110) pour former du H₂COOCH₃ qui a été ensuite transformé en HCOOCH₃ et en hydrogène. Alors qu'à basse température, le CH₃OD a été sélectivement oxydé en CH₃O par adsorption à la température de 180 K en donnant du D₂O (isotopologue de H₂O) qui a été également détecté comme fortement adsorbé à la surface du catalyseur Ag(110). Ce mécanisme consiste en deux sites proches sur la surface Ag⁰, l'un sert à la formation de groupes intermédiaires (tel R-O-CH₃) et le second pour la formation du formaldéhyde.

Actuellement, dans l'industrie pétrochimique, le formaldéhyde est synthétisé par une voie facile et rapide qui consiste en l'oxydation catalytique directe (en phase gazeuse) du méthanol en présence du catalyseur hétérogène FeMoO₄ de type oxyde. Ce processus est considéré comme procédé non-propre, tandis que l'oxydation photocatalytique du méthanol en formaldéhyde qui se déroule en solution aqueuse (que nous proposons dans ce travail de recherche) est considérée actuellement comme un processus propre en raison de piégeage du formaldéhyde dans l'eau. Des travaux réalisés par N. Tabaja et A. Davidson [51] décrivent le mécanisme de photo-oxydation partielle du méthanol en formaldéhyde et démontrent qu'il peut être accompagné de réactions parallèles et/ou compétitives avec la formation au final de composés à un carbone 1C comme le formaldéhyde (HCHO), le dioxyde de carbone dissous dans l'eau (CO₂) et l'acide formique (HCOOH) ou la formation finale d'un composé à deux carbones 2C tel le méthyle formate (HCOOCH₃). De nombreuses études expérimentales [43, 52-55] ont été menées sur la réaction photocatalytique du méthanol en présence d'un photocatalyseur à base de TiO₂ et mentionnent le même mécanisme que [51]. Par ailleurs, les expériences photocatalytiques sur TiO₂ les plus intéressantes et concluantes ont été réalisées en présence de la forme allotropique rutile du TiO₂ [56] ou en présence de TiO₂ de type Degussa-

P25 provenant de la société allemande Evonik Degussa GmbH (Degussa AG), celui-ci est un mélange d'anatase et de rutile avec des proportions ~80% anatase et ~20% rutile [57]. L'oxyde TiO_2 de forme allotropique anatase (100% anatase) a été rarement étudié en littérature, c'est l'une des raisons qui nous a motivés à l'utiliser dans cette présente étude.

Cette réaction de photo-oxydation du méthanol en présence du colorant Rhodamine B (pris comme photo-sensibilisateur) a été photo-activée par une lumière visible-NIR dans le but d'optimiser nos catalyseurs au cuivre et zinc supportés sur un dioxyde de titane de type anatase avec un mélange de cristallinité. Les paramètres suivants ont été ciblés: (1) le choix de la phase métallique active (cuivre ou zinc) en présence du support élaboré ($\alpha\text{-TiO}_2$) pour une même méthode de préparation fixée comme étant la méthode d'imprégnation, (2) la relation entre l'énergie de la band-gap du dioxyde de titane et l'activité photocatalytique après deux dispersions de nanoparticules cuivre ou zinc sur le support (3) la corrélation entre la surface spécifique des catalyseurs et la réactivité des solides. Ces conditions ont été retenues pour la décomposition photocatalytique de la Rhodamine B dans la transformation du méthanol en formaldéhyde. Dans cette partie, la variation de la réactivité en fonction : **(i)** des différentes concentrations massiques de RhB (en solution), **(ii)** de l'effet de la présence/absence d'un catalyseur en milieu réactionnel et **(iii)** des différentes masses d'un catalyseur utilisées pour la réaction, a été étudiée. Par contre, l'influence du pH de la solution n'a pas été étudiée en raison de la complexité de cette réaction. En effet, étant donné la présence du méthanol et de la Rhodamine-B ensemble en solution aqueuse, il est très difficile de varier les concentrations des deux composés pour une étude de pH.

IV.5.a/ Influence de la concentration initiale du colorant sur la dégradation photocatalytique de RhB.

L'influence de la concentration initiale du colorant RhB introduite sur l'activité photocatalytique a été étudiée en présence du support $\alpha\text{-TiO}_2$ et sous irradiation d'une lumière visible-NIR. La gamme de concentrations en RhB choisie est comprise entre 5 et 30 ppm (ppm=g/L). Au cours de cette expérience, le rapport de la masse du catalyseur $\alpha\text{-TiO}_2$ sur le volume de la solution expérimentale qui représente la concentration de $\alpha\text{-TiO}_2$ a été fixé comme étant $m/v=1,0$ g/L. Le pH de la solution expérimentale a été mesuré grâce à un pH-mètre à température ambiante (24°C) et la valeur affichée est de 5,0 (domaine des acides faibles).

Les résultats sont présentés sur la *Figure IV-12* et montrent l'évolution des différentes concentrations 5, 10, 20 et 30 ppm de RhB en fonction du temps de réaction durant 60 min. la différence observé au cours du temps entre les concentrations 5, 10, 20 et 30 ppm représente le changement de vitesse de réaction. On peut facilement constater que l'activité de la dégradation photocatalytique diminue à mesure que la concentration initiale du colorant RhB augmente. En effet, avec une concentration du colorant RhB plus faible (5 ou 10 ppm), les sites sont plus réactifs à l'irradiation en surface du catalyseur. Cette concentration est le facteur responsable de l'absorption des photons et de la production de paires électron/trou (e^-/h^+) ; tandis que le catalyseur fourni la surface pour l'adsorption du colorant RhB et pour le processus de dégradation. Au fur et à mesure que la concentration de RhB augmente (20 ou 30 ppm), une partie de ces sites fonctionnels serait recouverte par les molécules RhB adsorbées. De plus, comme la RhB est une molécule organique chromatique, une concentration de RhB élevée réduirait la transmittance de la suspension réactionnelle et pourrait disperser l'irradiation de la lumière interceptant ainsi les photons de l'irradiation lumineuse avant qu'ils n'atteignent la surface du catalyseur, et compromettrait ainsi la réaction photocatalytique autrement dit empêchant son bon déroulement en bon accord avec la littérature [7].

Comme remarque importante, nous avons choisis la concentration de 10 ppm en RhB pour le reste de nos expériences pour respecter la même concentration en Bleu de Méthylène précédemment introduite dans le mélange réactionnel de la première réaction élaborée (solution de Bleu de Méthylène à pH=3,55 et à 23,5°C). Nous avons également réutilisé la même lampe Halogène (source lumineuse excitatrice) en photo-oxydation du méthanol en présence de la Rhodamine B que celle utilisée en photo-décoloration du Bleu de méthylène.

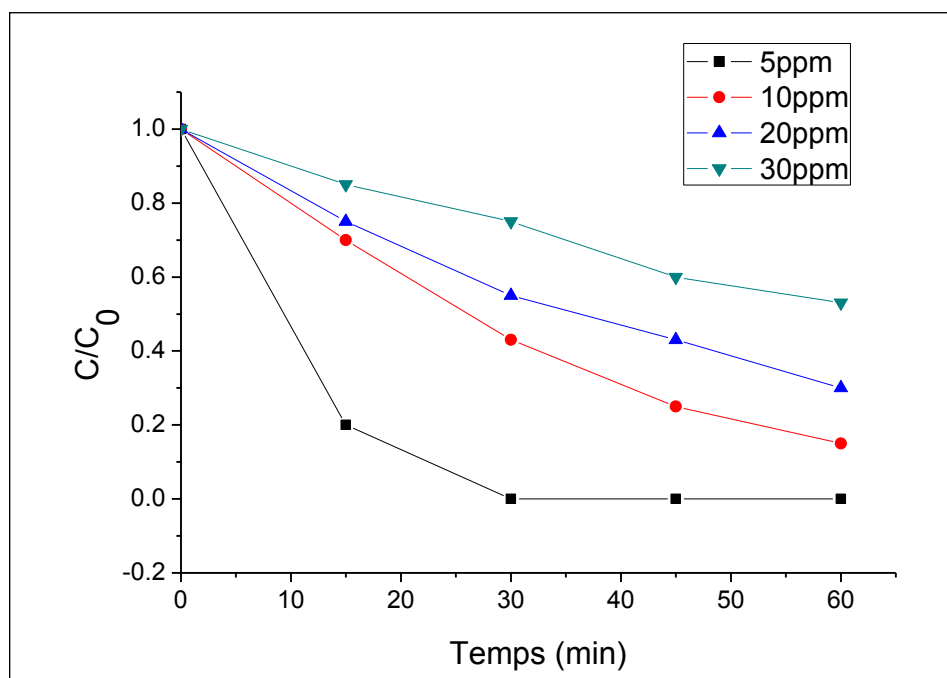


Figure IV-12 : Influence la concentration initiale de RhB sur l'activité photocatalytique de décomposition de la Rhodamine B.

IV.5.b/ Effet de la quantité massique d'un photocatalyseur sur l'activité photocatalytique de la Rhodamine-B seule.

Pour déterminer l'effet de la quantité massique du support α -TiO₂ sur les propriétés photocatalytiques de la RhB seule, nous avons étudié différentes concentrations en photocatalyseur fixées comme étant : 0 ; 0,5 ; 1,0 et 2,5 g/L (pour un même pH initial de 5). Le rapport (m/v) de la masse de ce catalyseur (m) sur le volume de la solution expérimentale (v) représente la concentration du photocatalyseur exprimée en g/L (v=200 mL et m=0, 100, 200 et 500 mg). La **Figure IV-13** montre que pour un temps de réaction donné, la photo-dégradation du colorant RhB est plus importante lorsque la concentration en dioxyde de titane est plus élevée dans le lit photocatalytique. Cette figure montre également que la photo-décoloration du colorant RhB sans photocatalyseur (concentration 0,0 g/L en dioxyde de titane) se stabilise au bout de 150 minutes de réaction et atteint un pourcentage de 20% de dégradation sous l'influence uniquement de la lampe halogène. En revanche, pour une concentration en TiO₂ élevée (1,0 et 2,5g/L), les produits intermédiaires formés au cours de la réaction semblent s'oxyder à une vitesse très rapide et donner une dégradation optimale et quasi-totale du colorant

RhB ($\approx 99\%$ de dégradation au bout de 150 minutes), ceci est due probablement à un plus grand nombre de sites actifs à la surface du photocatalyseur α -TiO₂ qui seraient responsables de l'activation de la photo-dégradation entre 70 et 150 minutes de réaction.

Sur la *Figure IV-13*, on remarque également que les concentrations en α -TiO₂ égales à 1,0 et 2,5 g/L font apparaître des valeurs C/C_0 voisines entre 20 et 150 minutes de réaction ; ce résultat a été également souligné par la littérature [7]. D'après cette activité, le pourcentage de C/C_0 augmente manifestement lorsque la dose massique du catalyseur passe de 0,5 à 2,5 g/L, cela montre que la vitesse de réaction est proportionnelle à la masse du catalyseur, ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation des sites réactifs à l'irradiation lumineuse visible-NIR lorsque la masse du catalyseur augmente. Cependant, pour la concentration de 2,5 g/L, les nanoparticules du catalyseur α -TiO₂ augmenteraient probablement l'opacité de ce système catalytique et donc pourraient conduire à une suspension (un trouble), conduisant ainsi à une faible pénétration des photons lumineux dans le milieu réactionnel aqueux et empêchant ainsi leurs dispersions à la surface du catalyseur en inhibant ainsi l'absorption de la lumière visible ; en parfait accord avec les conclusions de la littérature qui semblent constater les mêmes résultats que les nôtres [58].

Pour le reste des expérimentations, nous avons fixé la concentration de 1,0g/L, soit une masse de 0,2 gramme (α -TiO₂) pour un volume de 200 mL (solution introduite en milieu réactionnel) pour respecter les mêmes conditions opératoires utilisées dans la réaction précédente de décoloration photocatalytique du Bleu de Méthylène.

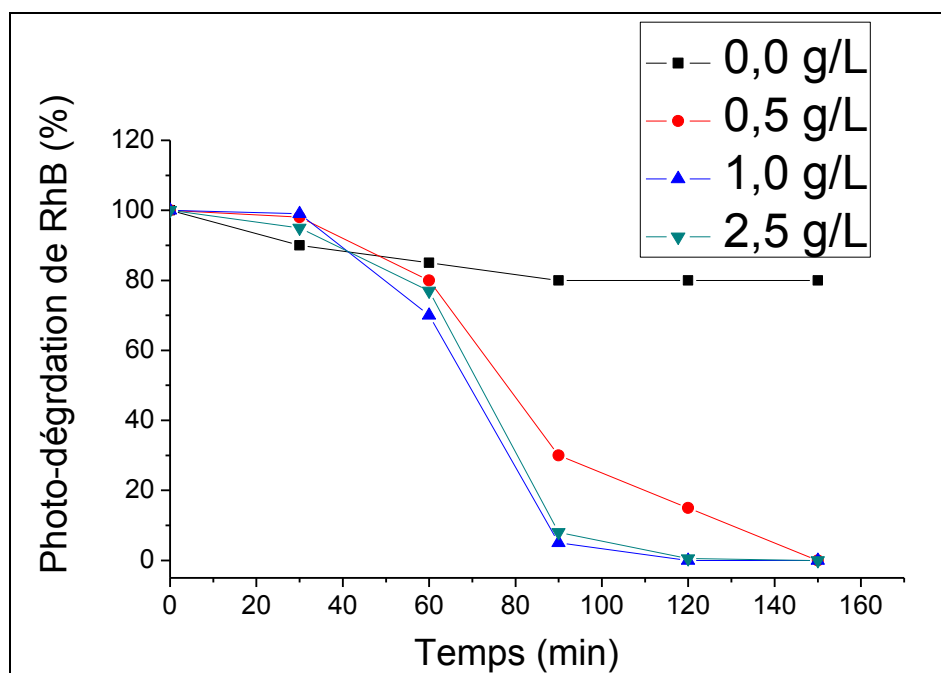


Figure IV-13 : Effet de la quantité massique du catalyseur α -TiO₂ sur la photo-dégradation de la RhB seule (T =23,5°C, pH initial \approx 5).

IV.5.c/ Réactivité dans la photo-oxydation du méthanol en présence du colorant RhB et en l'absence de photocatalyseur.

Dans cette étude, le rôle et l'implication du catalyseur a été mis en évidence dans la réaction de photo-oxydation du méthanol en présence de RhB sous irradiation lumineuse visible par l'absence du catalyseur en lui-même. La réaction a été réalisée sans catalyseur et en présence d'une solution contenant la Rhodamine-B et le méthanol. Ce mélange comporte 100 mL d'une solution RhB de concentration 10 ppm (ou $2,0976 \cdot 10^{-5} \approx 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de RhB à pH=4,11) et 100mL d'une solution de méthanol de concentration $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce mélange réactionnel est placé sous l'excitation de la lampe Halogène (source lumineuse visible-NIR) pour une durée de 150 minutes de réaction. Les résultats sont présentés sur la **Figure IV-14**.

Au bout de 150 minutes de réaction sous irradiation lumineuses visible-NIR, la réaction a donné un très faible rendement n'excédant pas les 10% de photo-décomposition de la Rhodamine-B. Par ailleurs, en l'absence de catalyseur et dans nos conditions expérimentales,

la bande spectroscopique principale du méthanol (*Fig.IV-14*) est faiblement intense, tandis que la bande de la Rhodamine-B est fortement présente avec une intensité deux fois plus importante que celle du méthanol. Ce résultat est surprenant car la nouvelle concentration du méthanol devient $\approx 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (dans 200 mL de mélange réactionnel aqueux) et elle est dix fois plus importante que la concentration de la Rhodamine-B ($\approx 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans 200 mL). En effet, le colorant Rhodamine-B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3^+$, Cl^-) est un composé organique qui présente un haut degré de conjugaison (voir la structure développée de la *Figure II-23* du §II.5.2. chapitre II), ce n'est pas le cas du méthanol (CH_3OH) et nous savons que plus un système chimique est conjugué plus il absorbe mieux dans les régions visible et ultraviolette du spectre électromagnétique. La possibilité de formation d'un ester entre le colorant Rhodamine-B possédant une fonction $-\text{COOH}$ acide et l'alcool méthanol CH_3OH possédant un groupement $-\text{OH}$ est exclue car aucun composé d'estérification n'est détecté par spectroscopie UV-Vis, ce qui prouve que la condensation des groupements acide carboxylique avec les groupements alcool ne forme pas d'ester ou autre composé, ce résultat reste surprenant. Par ailleurs, nous verrons plus loin que la présence du méthanol seul permet d'obtenir une réponse ou un signal spectroscopique assez intense par spectroscopie UV-Vis. Nous pensons donc que la présence des deux composés ensemble favorise plus une meilleure détection spectroscopique du colorant RhB.

Sur la *Figure IV-14*, le faible signal de CH_3OH correspond certainement à la transition électronique $n \rightarrow \sigma^*$ de la position à $\lambda_{\text{max}}=210 \text{ nm}$ (bande principale du méthanol), car les interactions absorbatives des radiations ultraviolet-visible avec la molécule organique méthanol privilégie la transition électronique prédominante $n \rightarrow \sigma^*$ sur les deux autres transitions électroniques secondaires $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{\text{max}}=512 \text{ nm}$). En outre, un très faible signal centré à $\lambda_{\text{max}}=305 \text{ nm}$ (transition électronique $n \rightarrow \pi^*$) correspond probablement au composé formaldéhyde formé suite à une très faible photo-oxydation du méthanol en absence de catalyseur, mais ce signal est à peine détectable et son identification reste non-concluante.

En conclusion, le catalyseur confère une surface à la réaction qui se déroule grâce à une chimisorption des molécules réactives (méthanol et RhB) et la présence de ce catalyseur joue un rôle fondamental et primordial dans les processus réactionnel photocatalytique.

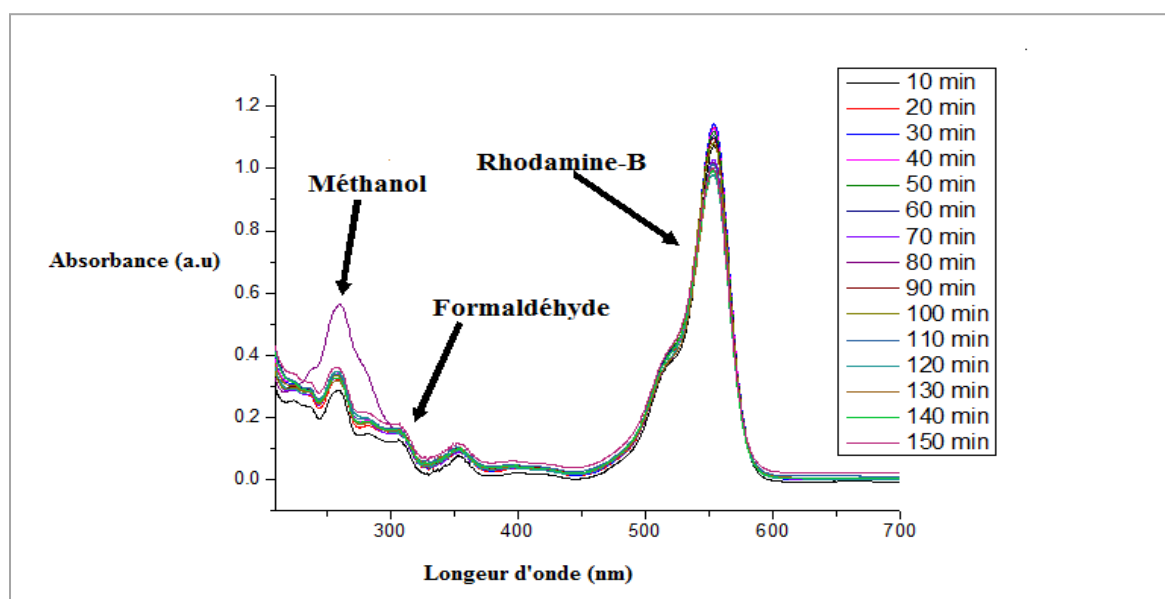


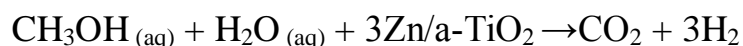
Figure IV-14 : Oxydation photocatalytique du méthanol assistée par RhB et sans catalyseur.

IV.5.d/ Oxydation photocatalytique du méthanol en absence du photo-sensibilisateur RhB et en présence d'un catalyseur.

Ce test préliminaire a pour objectif d'accéder à la vitesse chimique d'un catalyseur et de monter à la fois le rôle principal du photo-sensibilisateur dans la réaction élaborée dans ce travail. La **Figure IV-15** représente l'oxydation photocatalytique du méthanol (alcool méthylique $\approx 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) menée sur le catalyseur 3Zn/a-TiO_2 et en l'absence du photo-sensibilisateur Rhodamine-B.

L'analyse spectroscopique UV-Vis a révélé qu'en absence des molécules RhB en milieu réactionnel, l'irradiation du méthanol adsorbé à la surface du catalyseur 3Zn/a-TiO_2 n'a pas conduit à la formation de formaldéhyde (unique bande centrée à $\lambda_{\text{max}}=305 \text{ nm}$), seules la bande principale (200-300 nm) et la bande secondaire (500-700 nm) du méthanol sont observées, (attribuées respectivement aux transitions électroniques $n \rightarrow \sigma^*$ et $n \rightarrow \pi^*$). Rappelons qu'historiquement (en 1923), le chimiste allemand Matthias Pier (travaillant pour l'industrie BASF) avait développé un procédé pour convertir un mélange de monoxyde et dioxyde et d'hydrogène en méthanol en utilisant le chromate de zinc comme catalyseur ce qui exigeait des conditions de pression extrêmes allant de 30 à 100 MPa et des températures de l'ordre de

400 °C ; cependant, de nos jours, la production moderne du méthanol a été rendue plus efficace grâce à l'utilisation de catalyseurs à base de cuivre capables d'agir à basse pression. Nous pensons dans notre cas, qu'il est possible que la réaction de décomposition à la fois totale et rapide du méthanol en milieu aqueux sous l'effet de la radiation émise par la lampe visible (source de chauffage) pourrait conduire au mécanisme suivant :



Thermodynamiquement, dans un système binaire méthanol/eau en phase liquide, le méthanol est très miscible dans l'eau et la décomposition thermodynamique de chaque phase à l'équilibre peut se faire à température et pression et fraction molaire des grandeurs triplet (T, P, X) bien spécifiques. Les molécules de l'alcool méthylique peuvent donc se décomposer brutalement sous l'action d'un choc ou d'une élévation brusque d'une température pouvant, dans notre cas, provenir du déclenchement et fonctionnement de la lampe lumineuse visible-NIR au cours du temps. La décomposition de l'alcool méthylique libère ainsi du dioxyde de carbone CO_2 et de l'hydrogène H_2 gazeux en milieu aqueux. En effet, il est possible qu'un rayonnement infrarouge ou infrarouge-proche possède une énergie de photons assez élevée par rapport à celle du visible et peut conduire à cette décomposition car la molécule méthanol pourrait stocker cette énergie sous forme chimique ce qui engendrerait la cassure brusque des différentes liaisons de CH_3OH .

D'autre part, nous supposons aussi que les radicaux OH^\bullet induits par le catalyseur 3Zn/a-TiO_2 (selon : $3\text{Zn/a-TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$) suite à la décomposition des molécules H_2O sous l'effet de la lampe visible-NIR (selon : $\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^\bullet$), pourraient également être responsables de la décomposition totale du méthanol.

En conclusion, l'exposition du méthanol à la lumière excitatrice visible-NIR en présence du catalyseur 3Zn/a-TiO_2 et en absence du photo-sensibilisateur RhB, montre le rôle important de ce colorant RhB dans la transformation oxydante du méthanol pour produire du formaldéhyde.

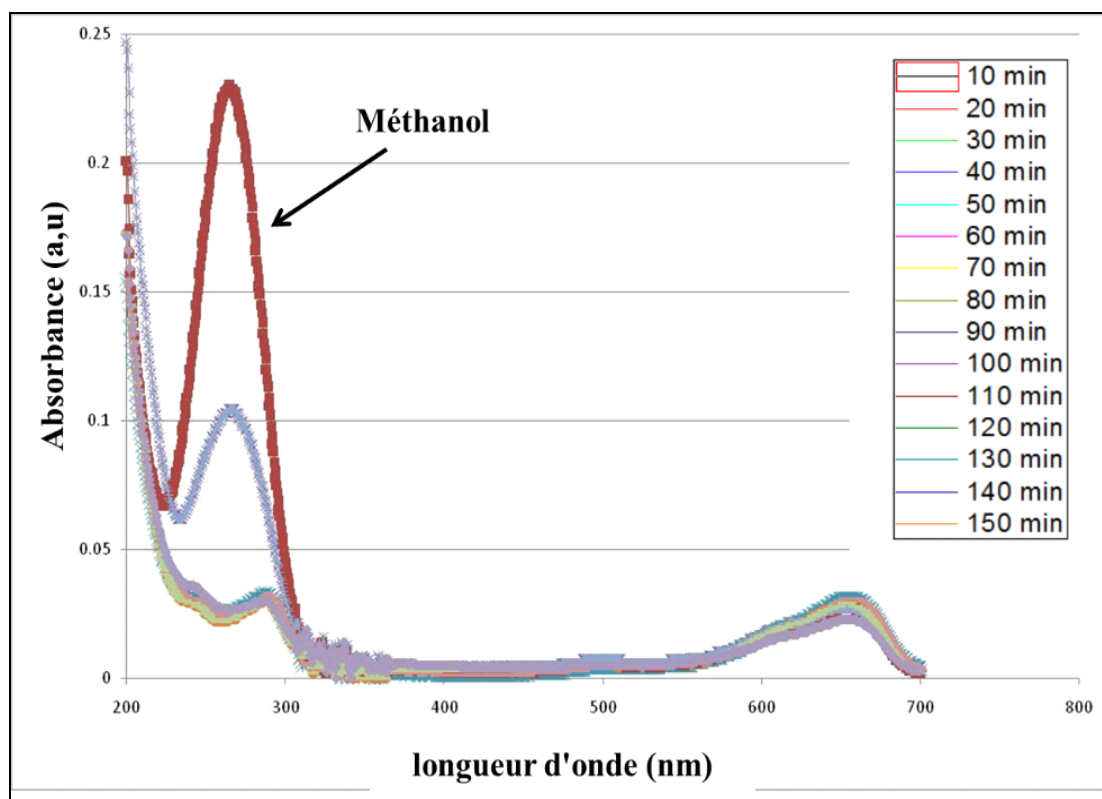


Figure IV-15 : Oxydation photocatalytique du méthanol avec le 3Zn/a-TiO₂ et en l'absence de RhB.

IV.5.e/ Activité photocatalytique du précurseur commercial et du support

Les Figures *IV-16* et *IV-17* regroupent les réponses spectroscopiques de la réaction en présence respectivement du précurseur commercial Millennium-PC500 et support a-TiO₂. On peut constater qu'à l'exception d'une bande secondaire de méthanol centrée à 620 nm, la bande principale du méthanol n'a pas été observée sur l'ensemble des spectres ; par conséquent, le méthanol ne peut pas être quantifié. Comme on peut le voir sur ces figures, l'intensité du spectre diminue avec le temps, indiquant une réduction de la concentration de substances absorbant la lumière dans la solution.

Avec les deux solides Millennium-PC500 et a-TiO₂, le pic d'absorbance maximale caractéristique du RhB centré à la position spectrale $\lambda_{\text{max}} = 554$ nm ne subit aucun décalage avec a-TiO₂ (il reste constant), en revanche, pour le Millennium-PC500, le pic d'absorbance maximale s'est déplacé légèrement vers 540 nm. Ce décalage de position de la bande de RhB a

été observé au cours du temps, indiquant une possible transformation ou dégradation partielle des molécules RhB en un ou plusieurs produits dérivés. En effet, Al-Kahtani [59] avait mentionné dans ses travaux que le colorant RhB ($C_{28}H_{31}N_2O_3^+$, Cl^-) peut se dégrader en plusieurs produits cycliques grâce à une oxydation partielle de RhB, selon les étapes suivantes : (1) par une N-déséthylation sans étape de clivage et (2) par une oxydation totale (étape de minéralisation) avec passage par une étape de clivage. L'auteur [59] avait proposé le mécanisme suivant par ces deux possibilités :

Dégradation partielle :

$RhB \rightarrow N\text{-déséthylation} \rightarrow CH_2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2(OH) + \text{intermédiaires (clivage)}$

Dégradation totale :

$RhB \rightarrow N\text{-déséthylation} \rightarrow \text{clivage} \rightarrow CO_2 + H_2O + NO_3 + NH_4^+ + Cl^- \text{ (minéralisation)}$

Dans un travail antérieur [60], chaque réaction de N-déséthylation était associée à un décalage hypsochromique du maximum de la bande principale de la RhB ; ce décalage pouvait engendrer une différence de position $\Delta\lambda = 15$ nm entre la position réelle du signal et la position décalée (conditions opératoires : solution 10 ppm de Rhodamine-B dans 120 mL d'eau à pH=4,7). Les résultats de [60] sont compatibles avec le déplacement de position de notre bande de RhB observée sur les figures *IV-16* et *IV-17*. Notre décalage de position est estimé à $\Delta\lambda \approx +10$ nm et son attribution est associée à une seule N-déséthylation de la Rhodamine-B (dégradation partielle) en présence des échantillons Millennium-PC500 et a-TiO₂ avec la possibilité de formation d'intermédiaires assez stables. Ces intermédiaires issus de la N-déséthylation de la Rhodamine-B (symbolisés par Vi : très intense, Mi : modérément intense, i : intense, Fi : faiblement intense sur les figures *IV-16* et *IV-17*) sont des produits de clivage de la réaction de dégradation partielle citée précédemment. Les produits intermédiaires de clivage tel $CH_2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2(OH)$ sont plus prononcés avec le Millennium-PC500 qu'avec le support a-TiO₂ ce qui pourrait expliquer la meilleure activité du support.

D'après les intensités des bandes de RhB (figures *IV-16* et *IV-17*) exprimées en absorbances mais pouvant être converties en concentrations (ppm) grâce à la courbe de d'étalonnage de RhB (voir chapitre II) ; il semblerait que le catalyseur a-TiO₂ soit plus actif que

le Millennium-PC500. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où le catalyseur a-TiO₂ et le Millennium-PC500 ont révélé par analyse RPE à température ambiante (voir §III.3 du chapitre III), la présence des espèces paramagnétique Ti³⁺ très réactifs et présentes dans un volume de surface ; cependant d'après les intensités des signaux RPE, les espèces de coordination +III de l'ion de titane sont plus nombreux à la surface de a-TiO₂ en comparaison au Millennium-PC500, ainsi un nombre élevé d'espèces Ti³⁺ pourrait conduire à une exaltation de l'activité photocatalytique.

En conclusion, la comparaison de l'évolution de la réactivité du catalyseur a-TiO₂ et du Millennium-PC500 montre une fois de plus un effet promoteur de l'échantillon a-TiO₂ sur l'amélioration de l'activité photocatalytique, nous rappelons que l'échantillon a-TiO₂ a été préparé après modification thermique du Millennium-PC500 (moins actif).

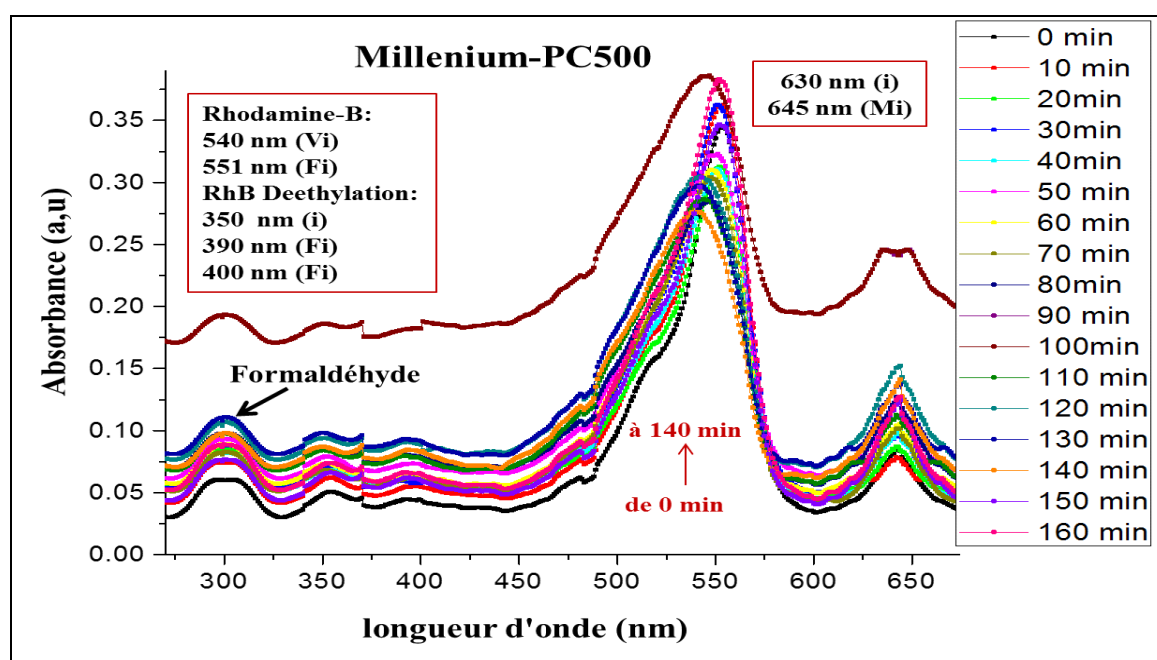


Figure IV-16. Spectres UV-vis de la photo-dégradation du RhB avec formation de formaldéhyde en présence du Millenium- PC500 (Vi : très intense, Mi : modérément intense, i : intense, Fi : faiblement intense).

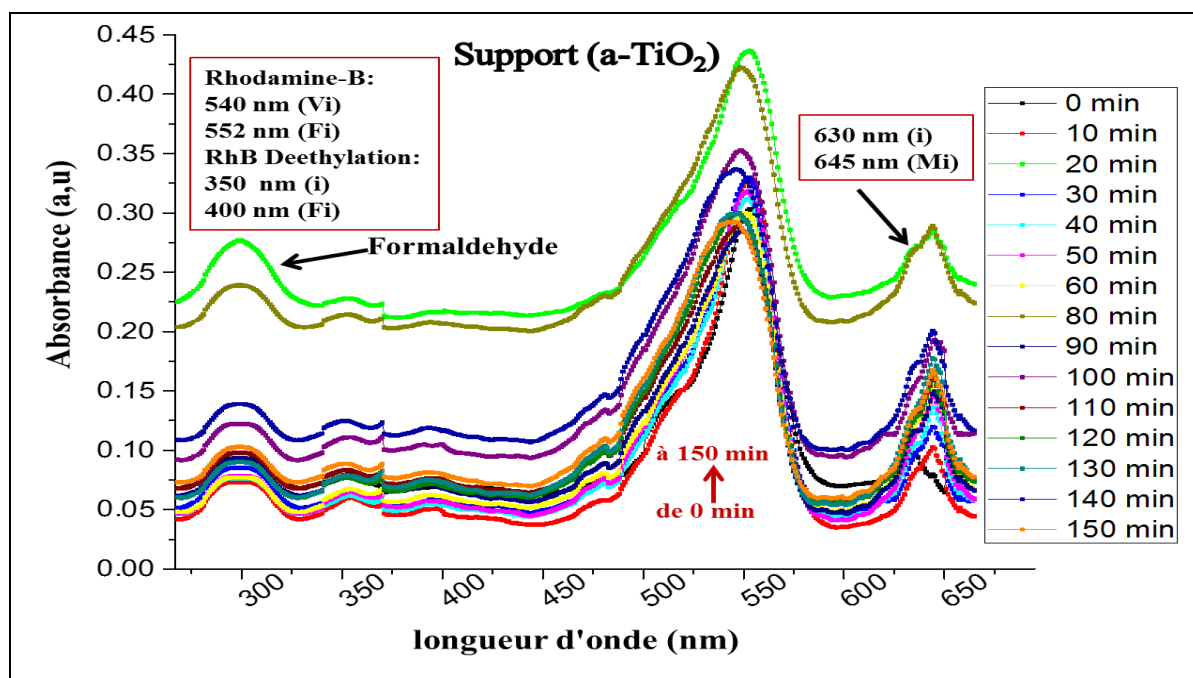


Figure IV-17 : Spectres UV-vis de la photo-dégradation du RhB avec formation de formaldéhyde en présence du support (α -TiO₂) (Vi : très intense, Mi : modérément intense, i : intense, Fi : faiblement intense).

IV.5.f/ Réactivités photocatalytiques des catalyseurs au Cu et Zn dans la photo-oxydation du méthanol assistée par la Rhodamine-B.

Les performances photocatalytiques des catalyseurs 3Zn/ α -TiO₂ et 3Cu/ α -TiO₂ (préparés par méthode d'imprégnation) ont été examinés dans les conditions d'obscurité puis sous lumière visible-NIR. Dans l'obscurité, l'adsorption de 100 mL d'une solution aqueuse de 10 ppm de RhB (pH = 4,11) a été effectuée pour atteindre un équilibre d'adsorption pendant une durée de temps de 60 min. Après cet équilibre d'adsorption, 100 mL d'une solution méthanol (molarité : $2,1 \cdot 10^{-4}$ M) ont été introduits dans le réacteur photocatalytique en même temps du déclenchement de la lampe visible-NIR. Dans nos conditions expérimentales, la concentration en méthanol change dans le nouveau volume total réactionnel de 200 mL, et l'activité photocatalytique de transformation du méthanol en formaldéhyde en présence du colorant RhB a été déterminée en fonction du temps de réaction qui se traduit directement par le rendement de la décomposition photocatalytique du sensibilisateur RhB.

L'évolution temporelle (de 0–150 min) des spectres UV-vis enregistrés durant la décomposition photocatalytique sous irradiation visible du RhB en suspension, est présentée sur les figures *IV-18* et *IV-19*. Ces signaux spectraux regroupent les réponses spectroscopiques en présence respectivement des photocatalyseurs 3Zn/a-TiO₂ et 3Cu/a-TiO₂ obtenus par imprégnation. Les spectres qui ont été enregistrés lors de cette dégradation de la Rhodamine-B produite avec 3Zn/a-TiO₂ et 3Cu/a-TiO₂ (*Figures IV-18* et *IV-19*) montrent des bandes attribuables au formaldéhyde plus distinctes et plus intenses que celles obtenues avec le support a-TiO₂ seul (*Figure IV-17*). La bande principale du formaldéhyde est observée à un nombre d'onde centré au maximum de 301 nm et nous l'avons comparé avec la calibration faite en chapitre-II qui consiste en la détection de la molécule de formaldéhyde seule (voir *FigureII-23* du §II.5.2, chapitre II) ; nous constatons que le maximum de cette bande en nombre d'onde est le même, il n'existe aucun décalage de la bande principale du formaldéhyde indiquant que ce composé aldéhyde a absorbé correctement les rayonnements UV à la position de $\lambda=301$ nm sans la présence d'aucune interférence, par exemple, les molécules restantes de RhB et méthanol se trouvant dans le milieu réactionnel hétérogène. Par ailleurs, en présence des deux catalyseurs 3Zn/a-TiO₂ et 3Cu/a-TiO₂, la longueur d'onde maximale de la bande de RhB est constante et centrée à 554 nm et ne présente aussi aucun décalage de position (en accord avec la même position observée avec la molécule RhB seule : *FigureII-23* du §II.5.2, chapitre II).

Dans nos conditions expérimentales (concentration du catalyseur $m/v=1,0$ g/L et lampe halogène visible-NIR), l'évolution de l'activité photocatalytique a été suivie par spectroscopie UV-vis et la variation du pourcentage (%) de photo-dégradation du sensibilisateur RhB en fonction du temps de réaction montre que le catalyseur au cuivre conduit à une dégradation plus rapide des molécules RhB en comparaison au support et catalyseur 3Zn/a-TiO₂. Les performances améliorées du catalyseur 3Cu/a-TiO₂ peut être attribuées à la formation d'une hétéro-structure particulière entre les nanoparticules de Cu(+II) et la surface du support a-TiO₂ qui peut retarder la recombinaison des charges porteurs photo-excités.

Les intermédiaires donnés par la dégradation partielle du sensibilisateur RhB (encadrés en rouge sur les figures *IV-18* et *IV-19*) sont identifiés aux positions « λ » de 350 ou 400 nm, nous expliquons ce résultats par la formation de produits issus de une, deux, trois ou quatre N-déséthylations successives et ne sont pas introduits dans le mécanisme de dégradation cité précédemment. L'intermédiaire le plus prédominant serait probablement le radical intermédiaire mono-dééthylé $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ (issu de la première N-déséthylation) identifié par sa position spectrale à 350 nm. Sur la surface catalytique du

catalyseur 3Cu/a-TiO₂ nous avons observé une absorption maximale détectée en spectroscopie UV-Vis au bout de 150 min de réaction, ce qui explique son activité optimale (le plus actif) dans la dégradation photocatalytique du sensibilisateur RhB.

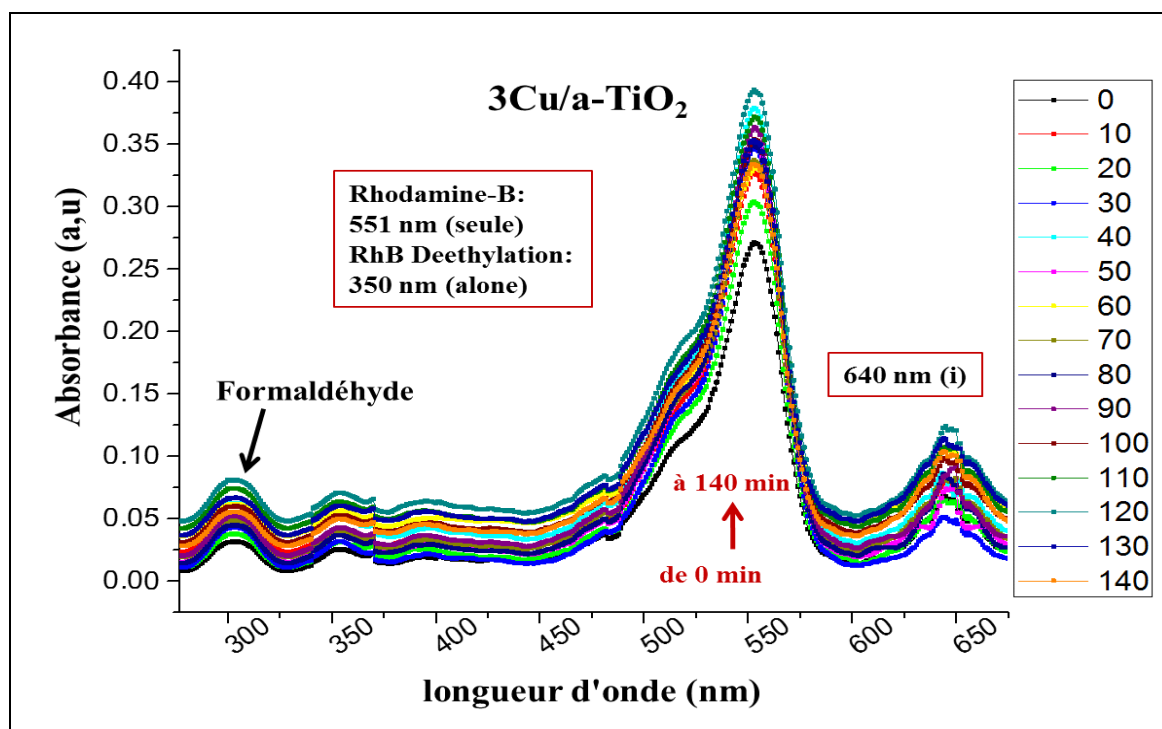


Figure-IV-18 : Spectres UV-vis de la photo-dégradation du RhB avec formation de formaldéhyde en présence du catalyseur 3Cu/a-TiO₂ (Vi : très intense, Mi : modérément intense, i : intense, Fi : faiblement intense).

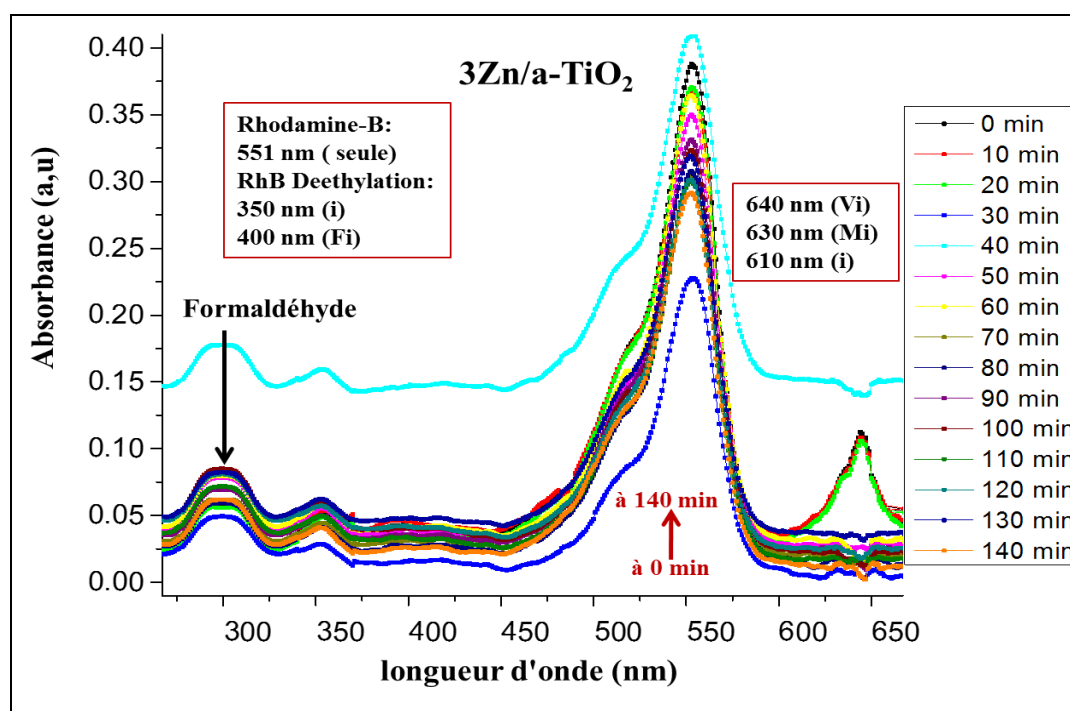


Figure-IV-19 : Spectres UV-vis de la photo-dégradation du RhB avec formation de formaldéhyde en présence du catalyseur 3Zn/a-TiO₂ (Vi : très intense, Mi : modérément intense, i : intense, Fi : faiblement intense).

IV.5.g/ Comparaison des activités photocatalytiques après 20 et 150 min de réaction.

Les résultats des cinétiques de notre réaction sont présentés sur la *Figure IV-20*, et montrent l'évolution du pourcentage de photo-dégradation du sensibilisateur RhB en fonction du temps de réaction et sous lumière visible-NIR dans l'unique but d'exécuter la photo-oxydation du méthanol en formaldéhyde promue par le support a-TiO₂ et sur les deux catalyseurs 3Cu/a-TiO₂ et 3Zn/a-TiO₂. En plus, les valeurs des pourcentages de dégradation de RhB après 20 et 150 min d'illumination visible-NIR et la capacité d'adsorption dans des conditions d'obscurité sont reportées dans le *Tableau IV-4*.

D'après les résultats du *Tableau IV-4* et ceux de la *Figure IV-20*, il semble que le catalyseur 3Cu/a-TiO₂ soit le plus actif dans la réaction photocatalytique de dégradation du RhB quelque soit le temps de réaction considéré (20 ou 150 minutes) au début ou en fin de la cinétique

étudiée, en outre, le Millennium-PC500 atteint 30,4% après 150 min d'exposition à la lumière visible et est donc il est le moins actif.

En début de cinétique c.-à-d. après 20 min d'éclairage, les pourcentages de décomposition de RhB varient dans l'ordre suivant :

87,8% (3Cu/a-TiO₂) > 86,9%(3Zn/a-TiO₂) > 68,6%(a-TiO₂) > 9,5%(Millennium-PC500)

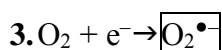
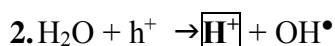
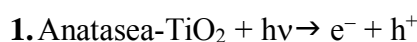
Cette décomposition en présence des quatre échantillons montre que le mécanisme réagi soit par une étape de N-déséthylation partielle ou par une étape de minéralisation (décomposition totale). Cependant, avec l'avancement de la réaction après 50 min sous irradiation à la lumière visible, une anomalie peut être observée dans les comportements des deux catalyseurs 3Cu/a-TiO₂ et 3Zn/a-TiO₂ ; en effet, une diminution brusque du pourcentage de photo-dégradation vers les 50 minutes de réaction a été observée, puis au-delà de ces 50 min, la cinétique de photo-dégradation remonte en pentepourde nouveaux pourcentages de décomposition de RhB. La première explication supposée est liée à une possible diminution du nombre de photons lumineux visibles absorbés ($h\nu$) après 50 minutes de réaction, ainsi la concentration de RhB augmente parce-que la longueur du trajet des photons générés dans la solution diminue. La deuxième explication pourrait être liée à une possibilité de désorption d'un certain nombre de molécules de RhB déjà adsorbées auparavant sur les deux catalyseurs sous l'effet de l'excitation par la lumière visible continue (non-interrompue). De plus, dans l'obscurité, le catalyseur au cuivre 3Cu/a-TiO₂ a montré la valeur la plus élevée de la capacité « q_e » d'adsorption des molécules de RhB (14,51 mg.g⁻¹) comparée aux autres échantillons (Millennium-PC500, a-TiO₂ et 3Zn/a-TiO₂), ceci pourrait être, à l'avance, une indication de sa meilleure activité attendue par photocatalyse. En comparant l'adsorption et la photocatalyse chacune au bout de 60 min de durée de réaction, on constate que la disparition du colorant RhB à 60 min sous l'illumination de lumière visible est sept fois plus élevée par rapport à la disparition de RhB après 60 min d'adsorption dans le noir. Ce résultat montre l'efficacité et la rapidité de la réaction photocatalytique, et nous savons que les processus rapides sont les plus intéressants pour une reproduction à l'échelle industrielle.

Au fil du temps de réaction, la décoloration de la RhB a été clairement observée démontrant ainsi qu'une réaction de surface entre le catalyseur solide et le colorant RhB s'est produite. Lors de l'excitation à la lumière visible, il est possible qu'une molécule de RhB soit excitée et agit comme un donneur d'électron, par conséquent, un électron « e^- » se déplace ou transite dans les orbitales moléculaires inoccupées les plus basses de RhB pour donner des radicaux « $RhB^{+\bullet}$ ».

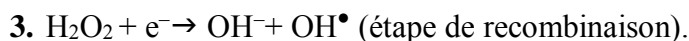
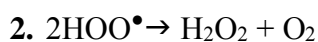
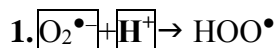
En présence de plusieurs molécules RhB, on aura plusieurs électrons « e⁻ » qui participeront à la transformation du méthanol en formaldéhyde. La photo-dégradation progressive du sensibilisateur RhB adsorbé en surface du catalyseur est un processus qui dépend donc des trous « h⁺ » si ces derniers n'étaient pas accessibles dans la bande de valence de l'oxyde de titane TiO₂.

Pour le catalyseur au cuivre 3Cu/a-TiO₂, l'élimination de la solution aqueuse des molécules RhB sensibilisatrices donne une indication sur l'implication photocatalytique des molécules RhB dans la transformation du méthanol en formaldéhyde. Par ailleurs, il est possible également qu'un électron « e⁻ » de LUMO soit transféré dans la bande de conduction de l'oxyde de titane pour donner des molécules de H₂O₂ qui participeront probablement à la transformation du méthanol en formaldéhyde, en bon accord avec le mécanisme de formation de H₂O₂ en réaction photocatalytique proposé par la littérature [61,62]. Selon ces mêmes auteurs [61, 62], les trous « h⁺ » de la bande de valence sont des espèces hautement réactives qui peuvent également réagir avec le méthanol pour former un groupement méthylate stable en présence de la lampe halogène visible puis ce groupement conduira au formaldéhyde via une étape rapide. Le mécanisme par lequel sont formées les molécules de H₂O₂, est donné par les deux étapes suivantes [63] :

Première étape :



Deuxième étape :



Lors de la photo-excitation de la surface prédominante du support anatase a-TiO₂ par une énergie lumineuse supérieure à l'énergie de la bande interdite, il ya création d'une paire d'électron/trou notée e⁻/h⁺ résultante du passage d'un électron e⁻ de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi un site d'oxydation (h⁺) et un site de réduction (e⁻). Les trous h⁺ réagissent avec les donneurs d'électrons tels l'eau du milieu réactionnel pour former des

protons H^+ et des radicaux hydroxydes OH^\bullet , ces derniers sont adsorbés à la surface de l'anatase $a-TiO_2$, tandis que les électrons (e^-) réagissent avec des accepteurs d'électrons tel le dioxygène dissous dans l'eau pour former des radicaux superoxydes qui réagissent à leur tour avec les protons pour donner le radical HO_2^\bullet . Puis l'hypothèse veut que la dismutation-photolytique de deux radicaux HO_2^\bullet donne le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 qui réagira directement avec le méthanol pour former le formaldéhyde car lorsque le H_2O_2 rencontre une molécule organique tel le méthanol CH_3OH il ne peut que réagir avec elle compte tenu du pouvoir oxydant élevé de H_2O_2 , et par conséquent, l'étape de recombinaison $H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + OH^\bullet$ ne se produira pas.

Au bout de 150 minutes, nous avons constaté que le pourcentage de dégradation photocatalytique de la RhB observé dépend de la surface spécifique. Nous rappelons que la surface spécifique varie dans l'ordre suivant :

$$\underline{S_{BET}}: 50,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} (a-TiO_2) < 80,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} (3Zn/a-TiO_2) < 84,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} (3Cu/a-TiO_2)$$

Comme le comportement photocatalytique varie, après 150 min d'éclairage, dans l'ordre suivant :

$$97,7\%(3Cu/a-TiO_2) > 74,3\%(3Zn/a-TiO_2) > 71,5\%(a-TiO_2) > 30,4\%(\text{Millennium-PC500})$$

D'après ces deux variations, l'évolution du classement de la dégradation photocatalytique du colorant RhB après 150 min d'éclairage visible est proportionnel à la variation surface spécifique et suit la même tendance indiquant une relation étroite entre le comportement photocatalytique et la surface spécifique du catalyseur. En effet, nous pensons qu'il existe un effet synergique entre l'imprégnation du support anatase $a-TiO_2$ par le cuivre ou par le zinc, donc le dépôt selon la nature de l'élément métallique a son importance et joue un rôle dans l'augmentation légère ou large de la surface spécifique. La dispersion du cuivre sur le support anatase arrive à inhiber la dégradation photocatalytique du colorant RhB par rapport à la dispersion au zinc.

De plus, la bande interdite (band gap BG) varie dans l'ordre suivant de la valeur minimale à la valeur maximale :

$$BG(a-TiO_2) = 3,52 \text{ eV} < BG(3Cu/a-TiO_2) = 3,49 \text{ eV} < (3Zn/a-TiO_2) = 3,47 \text{ eV}$$

Nous constatons que plus l'énergie band-gap BG est petite plus le catalyseur supporté est actif dans la dégradation photocatalytique du RhB.

Par ailleurs, le meilleur catalyseur du point de vue activité photocatalytique en dégradation de RhB pourrait également dépendre de la quantité d'atomes d'oxygène de surface. En effet, nous ont observé un nombre d'espèces oxygénées par EDS avec 3Cu a-TiO₂ (78,9% O_K) plus élevé qu'avec le catalyseur 3Zn/a-TiO₂ (61,2% O_K). Certains auteurs [24] ont démontré d'après leur proposition d'un mécanisme de photocatalyse, que lorsque les espèces réactives de l'oxygène sont plus importantes à l'interface d'un catalyseur, une capture d'électrons plus élevée par ces espèces soit possible étant donné le nombre de sites d'oxygène, et pourrait donc faciliter efficacement la photo-dégradation de la molécule organique réactive.

Pour conclure, nous savons que la vitesse de transformation du méthanol en formaldéhyde après 150 min d'éclairage visible se traduit directement par le pourcentage de photo-dégradation de RhB, plus la dégradation de RhB photocatalytique est importante plus la transformation du méthanol en formaldéhyde le sera également.

Tableau IV-5 : Capacité d'adsorption dans l'obscurité et pourcentage d'élimination du RhB ($\lambda_{\text{Max}} = 554 \text{ nm}$) lors de la réaction photocatalytique.

Catalyseur	Millennium-PC500	a-TiO ₂	3Zn/a-TiO ₂	3Cu/a-TiO ₂
“q _e ” capacité d'adsorption de la Rhodamine-B (mg/g) (a)	13,6	14,11	13,07	14,51
Pourcentage d'élimination de la Rhodamine-B (%) (b)	9,5	68,6	86,9	87,8
Pourcentage d'élimination de la Rhodamine-B (%) (c)	30,4	71,5	74,3	97,7

a : Pendant 60 min dans l'obscurité ; **b** : à 20 min de réaction. ; **c** : à 150 min de réaction.

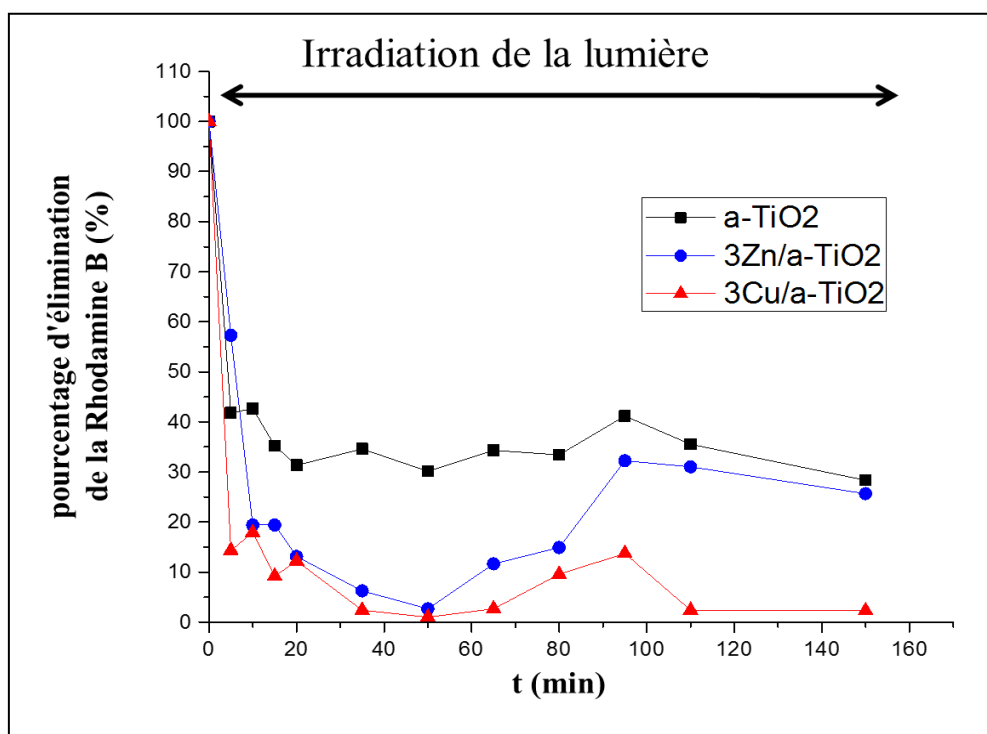


Figure IV-20 : Photo-dégradation de RhB sous lumière visible impliquant l'oxydation photocatalytique du méthanol promue par le support et les catalyseurs au 3Cu/a-TiO₂ et 3Zn/a-TiO₂

IV.5.h/ Productivité en formaldéhyde

Les bandes de formaldéhyde des échantillons sont identifiées à la longueur d'onde centrée à la position spectrale de 301 nm et attribuée aux transitions électroniques $n \rightarrow \pi^*$ du formaldéhyde. Nous avons choisi de calculer les productivités et les concentrations de formaldéhyde (respectivement %P et C (ppm) de CH₂O) enregistrées au bout de 2 h de réaction photocatalytique pour une estimation à vitesse courte de réaction. Cette productivité en formaldéhyde a été corrélée à la taille des cristallites des plans cristallographiques principaux (101) détectées par DRX, en effet, plus les pics sont intenses plus les tailles des cristallites sont significatives. L'évolution de la productivité en formaldéhyde en fonction des tailles des cristallites de (101) et des catalyseurs est représentée sur la *Figure IV-21*.

Rappelons que la productivité en formaldéhyde a été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\%P = \frac{C_{\text{formaldéhyde}}}{C_{\text{méthanol}}} \times 100$$

Où “ $C_{\text{méthanol}}$ ” (3,37 ppm) est la concentration de méthanol (ppm) introduit dans le réacteur photocatalytique et “ $C_{\text{formaldéhyde}}$ ” est la concentration de formaldéhyde (ppm) obtenue par échantillonnage analysé par spectroscopie UV-vis.

D'après la *Figure IV-21*, les échantillons a-TiO₂ et Millennium-PC500 semblent plus sensibles à la formation de formaldéhyde et seules les tailles cristallites supérieures à >130nm, c.-à-d. les deux échantillons imprégnés 3Cu/a-TiO₂ et 3Zn/a-TiO₂, sont plus favorables à une formation de l'aldéhyde à la surface. La productivité du formaldéhyde varie dans l'ordre :

$$\mathbf{a\text{-TiO}_2(6.2\%) > \text{Millennium-PC500}(4.9\%) > 3\text{Zn/a-TiO}_2(3.8\%) \approx 3\text{Cu/a-TiO}_2(3.7\%)}$$

Nous constatons que les concentrations et les productivités des deux catalyseurs contenant des nanoparticules métalliques dispersées à la surface de l'anatase sont proches entre eux mais cependant les productivités sont inférieures à celle du support. Ces différences sont cohérentes avec meilleures propriétés d'oxydation observées avec des espèces métalliques permettant une meilleure propriété d'oxydation avec 3Cu-TiO₂ et 3Zn-TiO₂ car le formaldéhyde est en outre oxydé pour donner de l'acide formique et/ou probablement du CO₂, une étude poussée aurait dû être normalement envisagée pour détecter les traces d'acide formique et/ou CO₂ par HPLC, nous garderons cette suggestion pour les perspectives de ce travail.

En conclusion de notre hypothèse, les catalyseurs au cuivre et au zinc ont donné moins de formaldéhyde montant ainsi que le support présente la meilleure sélectivité en formaldéhyde mais pas la meilleure activité (pourcentage de dégradation). Nos suggestions mènent à dire que les éléments Cu et Zn dispersés sous forme de nanoparticules d'oxydes ou hydroxydes de Cu ou Zn dans les premières couches de la surface de l'anatase dioxyde de titane (comme déjà vu en caractérisations EDS et FX), ont favorisé le mécanisme de photo-oxydation et photo-déshydrogénation du méthanol respectivement en formaldéhyde et en acide formique et/ou CO₂, (selon les réactions : CH₃OH → CHO → CO₂ (rapide) ou (CH₃OH → CHO → CH₂COOH → CO₂ (avec un intermédiaire)) ce qui pourrait expliquer plus d'activité avec le cuivre connu pour être plus conducteur que le zinc, tandis que le support et le

précurseur Millennium-PC500 ont conduit uniquement à la photo-déshydrogénation de méthanol (selon $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CHO}$).

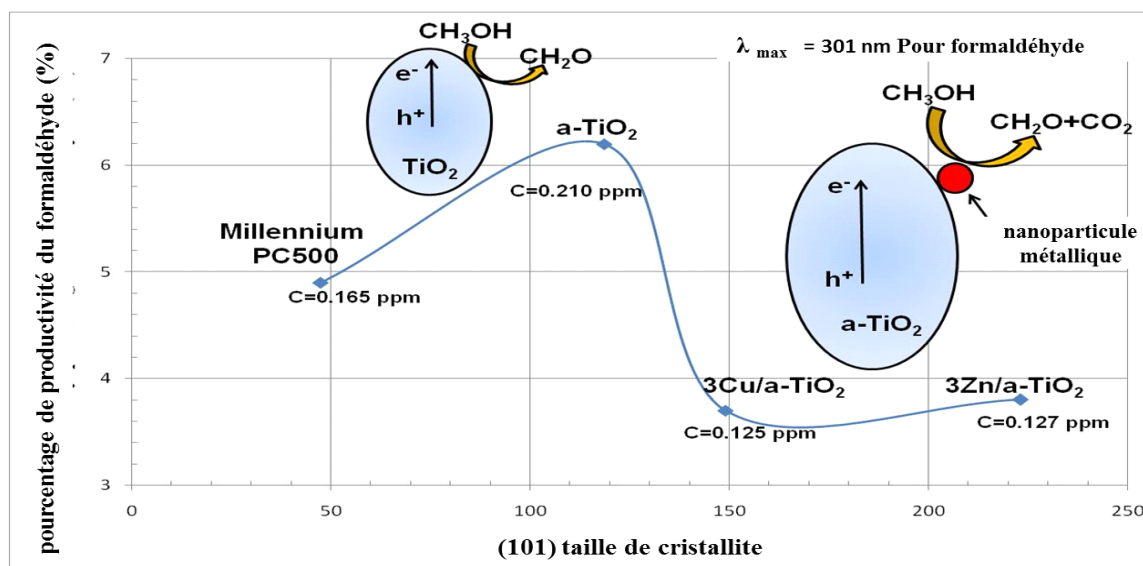


Figure IV-21 : Concentrations (C) et productivité de formaldéhyde (%) calculées à partir des valeurs d'absorbance CH_2O ($\lambda_{\text{max}}=301\text{nm}$, masse molaire = $30,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) après 2,5 h (150 min) de réaction photocatalytique.

IV.6. Mécanisme proposé pour la photo-dégradation du colorant Rhodamine-B.

La *Figure IV-22* illustre un mécanisme que nous avons proposé dans nos conditions expérimentales et utilisé dans notre article scientifique [64]. Nous avons vu que pour le support anatase a-TiO_2 et les deux catalyseurs au cuivre et zinc qui ont gardé la même empreinte anatase dans leurs structures, le pic d'absorbance de RhB reste constant à la position spectrale de 554 nm, tandis que pour le Millennium-PC500 ce même pic d'absorbance maximale s'est déplacé légèrement vers 540 nm ce qui correspond à un décalage hypsochromique. Les décalages hypsochromiques des bandes d'absorption résultent de la formation d'une série de RhB sous forme N-déséthylés qui se produitissent via plusieurs étapes. On sait que la décomposition photocatalytique des molécules RhB dans l'eau sous lumière visible répond aux trois

processus : (1) la N-déséthylation de RhB, (2) le clivage des chromophores et (3) la minéralisation des chromophores. La N-déséthylation est responsable de la zone d'absorption décalée vers la couleur bleue (décalage de la bande de RhB vers les longueurs d'ondes inférieures à de 554 nm) et également ce décalage est accompagné d'un élargissement de la bande de RhB, tandis que le clivage et la minéralisation des chromophores se remarque par une diminution de l'intensité de l'intensité de la bande RhB à $\lambda_{\max} = 554$ nm.

Au stade de début de photo-dégradation de RhB (approximativement dans le domaine 0-100 min), la N-déséthylation domine les deux autres processus (clivage et minéralisation). Le décalage observé avec le support anatase α -TiO₂ et les deux catalyseurs au cuivre et zinc (en début de photo-dégradation de RhB) montre selon la littérature [65], une transformation photocatalytique du colorant RhB (initialement détectée $\lambda_{\max} = 554$ nm) en un premier dérivé de Rhodamine-B de structure CH₂(OH)-CH(OH)-CH₂(OH) et détecté à $\lambda_{\max} \approx 498$ nm ; puis le second dérivé correspondrait au composé N,N,N'-triéthyl-Rhodamine-B détecté à $\lambda_{\max} \approx 539$ nm, et le troisième dérivé de structure N,N'-diéthyl-Rhodamine-B est détecté à $\lambda_{\max} \approx 522$ nm et enfin le quatrième intermédiaire N-éthyl-Rhodamine-B est détecté à $\lambda_{\max} \approx 510$ nm, selon les étapes décrites par [65]. Après ≈ 100 minutes de réaction sous irradiation visible la nouvelle bande spectrale observée reste inchangée (pas de décalage ni de diminution d'intensité) et indiquerait la fin de la N-déséthylation et le passage à l'étape de clivage [66]. L'étape de clivage des intermédiaires et l'ouverture du cycle (début de la minéralisation chromophore de la Rhodamine-B commence approximativement après une durée de temps dépassant les 100 min d'irradiation selon la littérature [67,68], puis la dernière étape de minéralisation de RhB donne CO₂ et H₂O et autres molécules inorganiques simples [67,68].

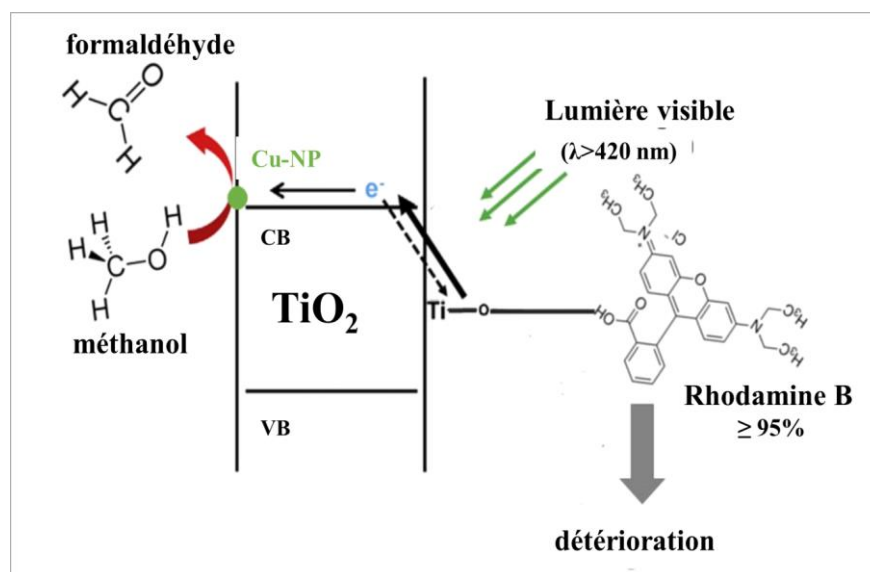


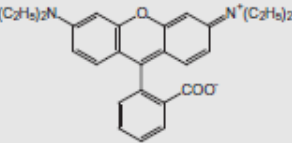
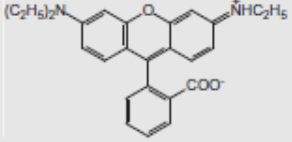
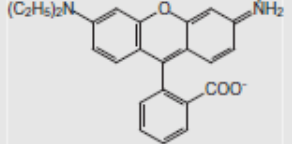
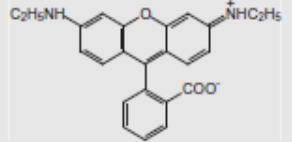
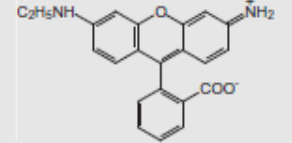
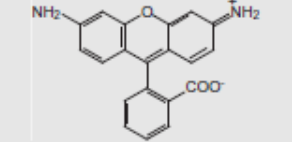
Figure IV-22 : Mécanisme montrant les deux réactions photo-activées en présence du catalyseur au cuivre sous la lumière visible (Cu-NPS : nanoparticules de Cu) [64].

Nous présentons, dans le tableau *Tableau-IV-5*, l'identification détaillée des intermédiaires de la décomposition photocatalytique de la RhB établie par la littérature [69] grâce à des analyses couplées par spectroscopie UV-vis, chromatographie HPLC et analyse spectroscopique de masse LC-MS. On constate que le pic d'absorption UV-vis centré à une longueur d'onde maximale de 502 nm correspond à une molécule RhB entièrement N-déséthylé qui est noté R(110). Alors que l'absorption détecté aux positions maximales λ_{\max} : 541, 527, 531 et 514 nm correspondent à la décomposition RhB en produits intermédiaires (voir *Tableau-IV-5*) avec une perte d'un groupement éthyle, ou deux groupements éthyle et d'un atome azote, en effet, le groupement éthyle lié à chaque azote (deux éthyle combinés) et trois éthyles liés à deux azote combinés se dissocient de la molécule grâce à une étape de N-déséthylation de RhB.

De manière plus approfondie, le mécanisme de la *Figure IV-23* [35, 37,70] de la photo-dégradation sensibilisée au colorant RhB est basé sur l'absorption de la lumière visible pour exciter un électron de l'orbitale moléculaire la plus occupée (HOMO) à la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) de RhB. Ainsi, la molécule RhB excitée transfère les électrons de RhB à la bande de conduction de l'anatase dioxyde de titane, tandis que le colorant RhB sera

converti en son radical cationique $\text{Rh}^{\bullet+}$. En réalité d'après le mécanisme de la *Figure IV-23*, le support TiO_2 sert uniquement de médiateur pour transférer (en surface) les électrons du sensibilisateur RhB au substrat TiO_2 accepteurs d'électrons sans affecter la bande de valence du support TiO_2 . Dans LUMO, les électrons provenant des molécules du colorant RhB se retrouvent à la surface de l'oxyde de titane où ils seront piégés par l'oxygène moléculaire pour former un radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ et le radical peroxyde d'hydrogène $\bullet\text{OOH}$ [35, 37,70].

Tableau-IV-6 : Identification détaillée des intermédiaires de la décomposition photocatalytique de la RhB [69] (* : m/z est le rapport masse/charge (position d'identification) sur un spectromètre de masse LC-MS et** : les numéros de I à V sont les pics identifiés par ordre de temps de rétention sur le chromatographe HPLC, *** : produits identifiés par spectroscopie UV-vis).

Numéros des pics par HPLC **	λ_{\max} (nm) ***	m/z *	Intermédiaires Chromophores	structures
RB	556	443.8	Rhodamine B	
I	541	415.7	<i>N,N</i> -diethyl- <i>N'</i> -ethylrhodamine	
II	527	388.3	<i>N,N</i> -diethylrhodamine	
III	531	388.3	<i>N</i> -ethyl- <i>N'</i> -ethylrhodamine	
IV	514	359.5	<i>N</i> -ethylrhodamine	
V	502	331.7	Rhodamine 110	

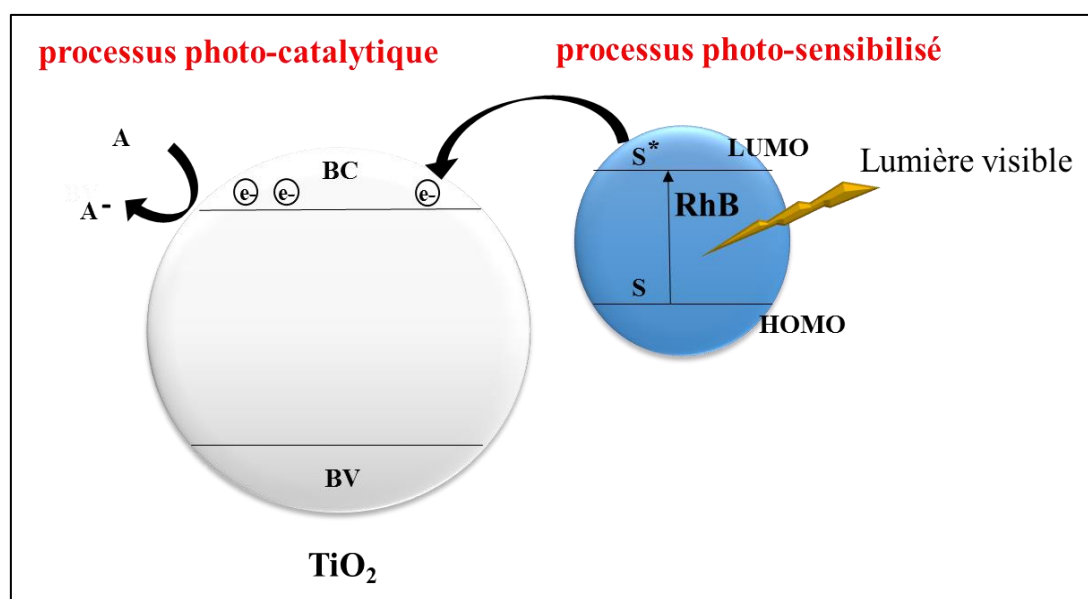


Figure IV-23 : Photo-dégradation sensibilisée à la RhB sous lumière visible montrant l'excitation de l'orbitale moléculaire HOMO vers l'orbitale moléculaire LUMO [35, 37,70].

IV.7.Conclusion

Les tests photocatalytiques sur les systèmes élaborés dans cette étude, ont permis de mettre en évidence les conclusions suivantes :

- 1) Dans la photo-dégradation de la RhB ou du BM, l'augmentation de la concentration en catalyseur entraîne une augmentation de la surface active donc un nombre de sites actifs plus disponibles. Cette augmentation devrait permettre d'accroître le taux de dégradation des produits étudiés, cependant la réalité est toute autre, les fortes concentrations en catalyseur rendent le milieu dense (présence de suspension) empêchant ainsi une bonne pénétration de la lumière excitatrice réactionnelle.
- 2) Dans l'étude de la réaction de dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène, certains facteurs principaux peuvent influencer l'efficacité de dégradation de cette molécule organique par ce procédé de photo-dégradation en lui-même. Les résultats obtenus font ressortir que l'utilisation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) seul ne peut

pas dégrader le Bleu de Méthylène, car son pouvoir oxydant n'est pas assez suffisant. L'efficacité du procédé est liée à la coexistence des nanoparticules de cuivre et zinc en contact avec le support a-TiO₂ anatase. Le taux maximal de dégradation de ce colorant est de 99,5% en présence de catalyseur au cuivre préparé par méthodes d'émulsion et traité sous argon. La réaction de photo-dégradation de ce colorant avec toutes les configurations suivent une cinétique du pseudo-premier ordre, avec une constante apparente de vitesse qui augmente généralement avec l'augmentation de l'activité du procédé photocatalytique.

- 3) Dans le cas de l'étude de l'activité photocatalytique de dégradation de la RhB utilisée comme photo-sensibilisateur, les nanoparticules cuivre dispersées (par imprégnation) à la surface du support anatase dioxyde de titane optimisent plus le processus photocatalytique en comparaison aux : catalyseur au zinc, support et précurseur commercial Millenium-PC500. Les résultats de nos tests ont montré que le composé 3Cu/a-TiO₂ basé sur la combinaison d'oxydes métalliques de cuivre possède une bande interdite étroite avec TiO₂ (l'énergie E_{BG} du catalyseur 3Cu/a-TiO₂ est plus petite que celle du support), ce qui influe sur l'augmentation de l'activité photocatalytique. Les catalyseurs au cuivre et au zinc ont donné moins de formaldéhyde montant ainsi que le support présente la meilleure sélectivité en formaldéhyde mais pas la meilleure activité (pourcentage de dégradation). Les meilleures propriétés d'oxydation observées avec 3Cu/a-TiO₂ et 3Zn/a-TiO₂ permettant une meilleure transformation formaldéhyde pour donner de l'acide formique et/ou probablement du CO₂,

Nos matériaux synthétisés dans ce travail de thèse, par l'intermédiaire du système catalytique TiO₂ en présence d'une lumière visible-NIR et dépendant de plusieurs facteurs, ont été largement appliqués en tant que photocatalyseurs pour accélérer l'activité photocatalytique dans la dégradation des deux colorants BM et RhB dans le but de les utiliser comme photo-sensibilisateurs dans d'autres réactions d'oxydation de composés organiques à forte valeur ajoutée.

Références bibliographiques :

- [1] J.M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, *J. Cataly. Today*, 53 (1) (1999), 115-129.
- [2] N. Serpone, “Applied Heterogeneous Photocatalysis with Semiconductor Materials: Photo-catalyzed Detoxification of Wastewaters and Air”, (Invited Article), in the Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley-Interscience, New York, 18 (1996), 820-837.
- [3] T. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J. Zhao, N. Serpone, “Photooxidative Ndemethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation”, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 140 (2001), 163–172.
- [4] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends”, *J. Cataly. Today*, 147 (2009), 1-59.
- [5] M.N. Chong, B. Jin, W.K. Christopher, S.C. Chow, “Recent developments in photocatalytic water treatment technology”, *J. Water. Res.* (2010), 1-31.
- [6] A. Rosset, “Synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse solaire”, Thèse de doctorat en Sciences de l'ingénieur, Perpignan. (2017).
- [7] G. Djaneye-Boundjou, L.M. Bawa, Y. Boukari, K. Dovi, “Photodégradation de la rhodamine B et du bleu de méthylène en solution aqueuse”. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, 11 (2001), 75-94.
- [8] B. Ginovska, D-M. Camaioni, M. Dupuis, “The H₂O₂+OH⁻→HO₂[•]+H₂O reaction in aqueous solution from a charge-dependent continuum model of solvation”, *J. Chem. Phys.* 129 (1) (2008), 014506.
- [9] T. Zhang, X. Lan, Z. Qiao, R. Wang, X. Yu, Q. Xu, Z. Wang, L. Jin, Z. Wang, “Role of (H₂O)_n (n =1-3) Cluster on the HO₂[•]+HO⁻→3O₂+2H₂O. Reaction: Mechanistic and Kinetic Study” *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018), 8152-8165.
- [10] M.R. Patil, V.S. Shrivastava, “Photocatalytic degradation of carcinogenic methylene blue dye by using polyaniline–nickel ferrite nano–composite”, *J. Der. Chemica. Sinica*, 5 (2) (2014), 8-17.
- [11] Meguedad Karima, “dégradation photocatalytique de colorants sur TiO₂Dégussa p25 et argile pontée au titane”, thèse de doctorat, Université de Lyon, (2012).

- [12] R.S. Dariani, A. Esmaeili, A. Mortezaali, S. Dehghanpour, "Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles", *J. Optik*, 127 (18) (2016), 7143-7154.
- [13] N. Bouanimba, " Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂". Thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2014).123.
- [14] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J-M. Herrmann, "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water", *J. Appl. Catal., B* 31 (2001), 145–157.
- [15] M. Salehi, H. Hashemipour, M. Mirzaee, "Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue with TiO₂ Nanopowder", *Am. J. Environ. Eng.*, 2(1) (2012), 1-7.
- [16] G. Jayakumar, A.A. Irudayaraj, AD. Raj, "Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Nickel Oxide Nanoparticles". *J. Mater. Today* 4 (11) (2017), 11690–11695.
- [17] C. Liang, C. Liu, F. Li, F. Wu, "The effect of praseodymium on the adsorption and photocatalytic degradation of Azo-dye in aqueous Pr³⁺-TiO₂ suspension". *J. Chem. Eng.*, 147(2-3) (2009), 219-225.
- [18] L.B. Ali, M. Dakkach, M. Khaddor, A. Atlamsani, M. Soussi El Begrani, "Dégradation photochimique de la colorante alizarine par des nanomatériaux à base de TiO₂ ou ZnO tous seuls ou modifiés avec le Pr³⁺ préparés en milieu polyol (Photochemical degradation of alizarin dye using nanomaterials based on TiO₂ or ZnO alone or modified with Pr³⁺ prepared by polyol method)", *J. Mater. Environ. Sci.*, 5 (2014), 2113-2121.
- [19] Y. Huo, J. Zhang, M. Miao, Y. Jin, "Solvothermal synthesis of flower-like BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic performances", *J. Appl. Catal. B Environ.* 111-112 (2012) 334–341.
- [20] Z.S. Liu, B.T. Wu, D.H. Xiang, Y.B. Zhu, "Effect of solvents on morphology and photocatalytic activity of BiOBr synthesized by solvothermal method", *J. Mater. Res. Bull.* 47 (2012), 3753–3757.
- [21] R. Ren, Z. Wen, S. Cui, Y. How, X. Guo, J. Chen, "Controllable synthesis and tunable photocatalytic properties of Ti³⁺-doped TiO₂", *J. Sci. Reports.* 5 (2015), 10714.
- [22] F. Z. Saidi, " Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée", Thèse Doctorat, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen (Algérie), (2013).

- [23] L. Huang, W. Fang, Y. Yang, J. Wu, H. Yu, X. Dong, T. Wang, Z. Liu, B. Zhao, “Three-dimensional MoO₃nanoflowers assembled with nanosheets for Rhodamine B degradation under visible light”, *J. Mater. Res. Bull.* 108 (2018), 38–45.
- [24] Y. Nosaka, A.Y. Nosaka, “Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis”, *Chem. Rev.* 117 (17) (2017), 11302–11336.
- [25] M.M. Mahlambi, C.J. Ngila, B.B. Mamba, B.Bhekhe, “recent developments in environmental photocatalytic degradation of organic pollutants: the case of titanium dioxide nanoparticles—a review”, *J. Nanomate.* 2015 (2015), 5.
- [26] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide“, *J. Progr. Solid .State. Chemi.* 32 (2004), 33-177.
- [27] C. Guillard, “Photocatalytic degradation of butanoic acid: Influence of its ionisation state on the degradation pathway: Comparison with O₃/UV process” *J. Photochem. Photobio.Chem.*,135 (2000), 65-75.
- [28] S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Caceres, C. Guillard, J.M. Herrmann, A.R.Fernandez-Alba, “Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale”, *J. Appl. Cataly B. Envir.* 42 (4) (2003), 349-357.
- [29] A.G. Smith, S.D. Gangolli, “Organochlorine chemicals in seafood: occurrence and health concerns”, *J. Food .Chem. Toxicology.* 40 (2002), 767-779.
- [30] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi , E. Elaloui, C. Guillard, J. Herrmann, “Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania”, *J. Appl. Cataly B. Environ.* 39 (2002), 75–90.
- [31] E. Pelizzetti, C. Minero, “Claudio. Role of oxidative and reductive pathways in the photocatalytic degradation of organic compounds”, *J. Colloids.Surfaces A. Phys. Eng. Aspects.* 151 (1999), 321-327.
- [32] M. Karmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, “Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the Azo group to nitrogen”, *J. Appl.Cataly B. Envir.* 51 (2004), 183-194.
- [33] H. Iboukhoulf, “Traitement des margines des huileries d’olive par les procédés d’oxydation avancée basés sur le système Fenton-Like (H₂O₂)”, Thèse de doctorat en Chimie des matériaux, 2014, Université de Tizi-Ouzou.
- [34] S.N. Ahmed, W. Haider, “Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review”, *J. Nanotechn.* 29(34)(2018), 342001.79.

- [35] A. Truppi, F. Petronella, T. Placido, M. Striccoli, A. Agostiano, M.L. Curri, R. Comparelli, "Visible-light-active TiO₂-based hybrid nanocatalysts", *Environ. Appl. Cataly.* 7 (4) (2017), 100-80.
- [36] V. Scuderi, G. Amiard, Guillaume, R. Sanz, S. Boninelli, G. Impellizzeri, V. Privitera, "TiO₂ coated CuO nanowire array: Ultrathin p-n heterojunction to modulate cationic/anionic dye photo-degradation in water", *J. Appl. Surf. Sci.* 416 (2017), 885-890.
- [37] S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar, "Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active", *J. Hazard. Mater.* 170(2-3), (2009), 560-569.
- [38] J.M. Chem, "Recent advances in dye-sensitized semiconductor systems for photocatalytic hydrogen production", *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 4 (2016), 2365-2402.
- [39] E. Yoshioka, S. Kohtani, T. Jichu, T. Fukazawa, T. Nagai, A. Kawashima, Y. Takemoto, H. Miyabe, "Aqueous-medium carbon-carbon bond-forming radical reactions catalyzed by excited Rhodamine B as a metal-free organic dye under visible light irradiation", *J. Org. Chem.* 81 (2016), 7217-7229.
- [40] M. Yin, Z. Li, J. Kou, Z. Zou, "Mechanism investigation of visible light-induced degradation in a heterogeneous TiO₂/eosin Y/Rhodamine B system", *J. Environ. Sci. Technol.* 43 (2009), 8361-8366.
- [41] Y. Bu, Z. Chen, "Effect of oxygen-doped C₃N₄ on the separation capability of the photo-induced electron-hole pairs generated by O-C₃N₄@TiO₂ with quasi-shell-core nanostructure", *J. Electrochim. Acta.* 144 (2014), e42-e49.
- [42] J. He, J. Wang, Y. Chen, J. Zhang, D. Duan, Y. Wang, Z. Yan, "A dye-sensitized Pt@UiO-66(Zr) metal-organic framework for visible-light photocatalytic hydrogen production", *J. Chem. Commun.* 50 (2014), 7063-7066.
- [43] Z. Li, A. Ivanenko, X. Meng, Z. Zhang, "Photocatalytic oxidation of methanol to formaldehyde on bismuth-based semiconductors", *J. Hazard Mater.* 380 (2019), 120822.
- [44] A.C. Lausche, J.S. Hummelshøj, F. Abild-pedersen, F. Studt, J.K. Nørskov, "Application of a new informatics tool in heterogeneous catalysis: analysis of methanol dehydrogenation on transition metal catalysts for the production of anhydrous formaldehyde", *J. Catal.* 291 (2012), 133-137.
- [45] L.E. Heim, H. Konnerth, M.H.G. Pechtl, "Future perspectives for formaldehyde: pathways for reductive synthesis and energy storage", *J. Green Chem.* 19 (2017), 2347-2355.

- [46] M.H. Peyrovi, N. Parsafard, H. Hasanpour, "Catalytic study of the partial oxidation reaction of methanol to formaldehyde in the vapor phase", *J. Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 13 (2018), 520–528.
- [47] H.Y. Kim, H.M. Lee, H. Metiu, "Oxidative dehydrogenation of methanol to formaldehyde by a vanadium oxide cluster supported on rutile TiO₂(110): which oxygen is involved", *J. Phys. Chem. C* 114 (2010), 13736–13738.
- [48] T.J. Yang, J.H. Lunsford, "Partial oxidation of methanol to formaldehyde oxide on silica over molybdenum", *J. Catal.* 103 (1987), 55–64.
- [49] société Metadynea (groupe METAFRAX, leader de la production de formaldéhyde en Russie).
- [50] I.E. Wachs, R. J. Madix, "The selective oxidation of CH₃OH to H₂CO on a silver (110) catalyst", *Surface Science*, 76 (1978), 531-558.
- [51] N. Tabaja, S. Casale, D. Brouri, A. Davidson, H. Obeid, J. Toufaily, T. Hamieh, "Quantum-dots containing Fe/SBA-15 silica as "green" catalysts for the selective photocatalytic oxidation of alcohol (methanol, under visible light)", *J. ComptesRendus-Chim.* 18 (2015), 358–367.
- [52] L. Sun, J.R. Bolton, "Determination of the quantum yield for the photochemical generation of hydroxyl radicals in TiO₂ suspensions", *J. Phys. Chem.* 100 (2002), 4127–4134.
- [53] K. Kořcí, I. Troppov'a, M. Edelmannov'a, J. Starostka, L. Mat'ejov'a, J. Lang, M. Reli, H. Drobn'a, A. Rokici'nska, P. Ku'strowski, L. Čapek, "Photocatalytic decomposition of methanol over La/TiO₂ materials", *J. Environ. Sci. Pollut. Res.* 25 (2018), 34818–34825.
- [54] Q. Shi, G. Ping, X. Wang, H. Xu, J. Li, J. Cui, H. Abroshan, H. Ding, G. Li, "CuO/TiO₂ heterojunction composites: an efficient photocatalyst for selective oxidation of methanol to methyl formate", *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019), 2253–2260.
- [55] S. Goldstein, D. Behar, J. Rabani, "Mechanism of visible light photocatalytic oxidation of methanol in aerated aqueous suspensions of carbon-doped TiO₂", *J. Phys. Chem. C* 112 (2008), 15134–15139.
- [56] Q. Yuan, Z. Wu, Y. Jin, L. Xu, F. Xiong, Y. Ma, W. Huang, "Photocatalytic cross-coupling of methanol and formaldehyde on a rutile TiO₂(110) surface", *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013), 5212–5219.

- [57] T.S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, “Enhanced direct sunlight photocatalytic oxidation of methanol using nanocrystalline TiO₂ calcined at different temperature”, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014).
- [58] Y. Qiao, “Preparation, Characterization, and Evaluation of Photocatalytic Properties of a Novel NaNbO₃/Bi₂WO₆ Heterostructure Photocatalyst for Water Treatment”, these de doctorat, Université de Ottawa, Japan, (2018).
- [59] A.A. Al-kahtani, “Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye in wastewater using gelatin/CuS/PVA nanocomposites under solar light irradiation”, *J. Biomaterials Nanobiotechnol.* 8 (2017), 66–82,
- [60] B. Bharti, S. Kumar, H. Lee, R. Kumar, “Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment”, *J. Nat. Publ. Gr.* (2016), 1–12.
- [61] Ritika, M. Kaur, A. Umar, S.K. Mehta, S.K. Kansal, BiF “octahedrons: a potential natural solar light active photocatalyst for the degradation of Rhodamine B dye in aqueous phase”, *J. Mater. Res. Bull.* 112 (2019), 376–383.
- [62] L. Huang, W. Fang, Y. Yang, J. Wu, H. Yu, X. Dong, T. Wang, Z. Liu, B. Zhao, “Three-dimensional MoO₃ nanoflowers assembled with nanosheets for Rhodamine B degradation under visible light”, *J. Mater. Res. Bull.* 108 (2018), 38–45.
- [63] Sihem Belaidi “dégradation des diméthylphénols (xylenols) par des chromophores photoconducteurs en solution aqueuse”, thèse de doctorat, Université des frères Mentouri de Constantine, Algérie, (2015).
- [64] W. Chettah, S. Barama, M.S. Medjram, M. Selmane, D. Montero, A. Davidson, J.C. Védrine, “Anatase titania activated by Cu (II) or Zn (II) nanoparticles for the photooxidation of methanol assisted by Rhodamine-B”, *J. Mater. Chem. Phys.* 257 (2021), 123741.
- [65] X. Meng, Z. Li, H. Zeng, J. Chen, Z. Zhang, “MoS₂ quantum dots-interspersed Bi₂WO₆ heterostructure for visible light-induced detoxification and disinfection”, *J. Appl. Catal. B.* 210 (2017), 160–172.
- [66] Y. Qiao, X. Meng, Z. Zhang, “A new insight into the enhanced visible light-induced photocatalytic activity of NaNbO₃/Bi₂WO₆ type-II heterostructure photocatalysts”, *J. Appl. Surf. Sci.* 470 (2018), 645–657.

- [67] T.S. Natarajan, M. Thomas, K. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, “Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye”, *J. Chem. Eng.* 169 (2011), 126–134.
- [68] L. Hu, G. Deng, W. Lu, S. Pang, X. Hu, “Deposition of CdS nanoparticles on MIL-53(Fe) metal-organic framework with enhanced photocatalytic degradation of RhB under visible light irradiation”, *J. Appl. Surf. Sci.* 410 (2017), 401–413.
- [69] P. Wang, M. Cheng, Z. Zhang, “On different photodecomposition behaviors of rhodamine B on laponite and montmorillonite clay under visible light irradiation”, *J. Saudi Chem. Soc.* 18(4) (2014), 308–316.
- [70] X. Zhang, T. Peng, S. Song, “Recent advances in dye-sensitized semiconductor systems for photocatalytic hydrogen production”, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 4 (2016), 2365–2402.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait comme objective une étude prospective sur la conception de catalyseurs potentiels destinés pour la dégradation photocatalytique du colorant Bleu de Méthylène sous lumière visible ainsi que la photo-dégradation sous lumière visible du colorant Rhodamine-B qui servira de photo-sensibilisateur pour l'oxydation photocatalytique du méthanol en formaldéhyde. Nous nous étions fixés pour ce travail de recherche, d'élaborer trois méthodes de dépôt de nanoparticules de cuivre et zinc sur un dioxyde de titane via les techniques de préparation par : **(1)** imprégnation classique, **(2)** émulsion par tensioactif Triton-X100, **(3)** émulsion par copolymère Triblock-P123 (ou Pluronic-P123).

Le précurseur commercial choisi pour cette étude est un oxyde de titane anatase commercialisé sous le nom de Millennium-PC500 (Degussa); en effet, ce choix a été établi suite à une fine et minutieuse étude de la bibliographie que nous avons réalisé, qui a montré que la bande interdite d'un TiO_2 type anatase est supérieure à celle d'un TiO_2 type rutile ou d'un TiO_2 type brookite ; de plus, l'anatase est un matériau qui possède une densité ($3,90 \text{ g.cm}^{-3}$) plus faible que les deux autres formes allotropiques, c'est pourquoi, l'anatase améliore le processus de dispersion des nanoparticules métalliques et reste le plus intéressant. La préparation de notre support noté a- TiO_2 (a : anatase) consiste à broyer 80% de Millennium-PC500 non-calciné et 20% de Millennium-PC500 activé par calcination à 500°C (5°C.min^{-1}).

D'après nos recherches bibliographiques très larges, la phase active oxyde CuO dispersée sur un dioxyde de titane donne un potentiel élevé en activité photocatalytique car elle possède des propriétés similaires à l'oxyde d'or (Au_2O_3) et l'oxyde d'argent en raison de sa configuration cubique à faces centrées (FCC) et de l'emplacement des atomes Cu dans le réseau cristallin. C'est pourquoi, nous l'avons choisi ainsi que le zinc avec qui on peut s'attendre à un comportement photocatalytique comparable. Nous avons donc préparé par imprégnation classique, des dépôts de Zn (0,5 ; 1 ; 3 et 5% en masse) et de Cu (3 et 5% en masse) sur l'anatase TiO_2 . En revanche, pour les catalyseurs préparés par les deux méthodes d'émulsion, seul le pourcentage 3% a été fixé. Les catalyseurs préparés par émulsion ont subi deux traitements thermiques : **(i)** sous air (calcination à 500°C) et **(ii)** sous Ar (à 500°C). Les huit catalyseurs préparés par émulsion ont été notés comme suit : **(A)** 3Cu /a- TiO_2 et 3Zn /a- TiO_2 pour l'imprégnation ; **(B)** 3Cu-T100/a- $\text{TiO}_2(\text{Ar})$, 3Zn-T100/a- $\text{TiO}_2(\text{Ar})$, 3Cu-T100/a- $\text{TiO}_2(\text{Air})$, 3Zn-T100/a- $\text{TiO}_2(\text{Air})$ pour l'émulsion par tensioactif Triton-X100 ; **(C)** 3Cu-P123/a- $\text{TiO}_2(\text{Ar})$, 3Zn-P123/a- $\text{TiO}_2(\text{Ar})$, 3Cu-P123/a- $\text{TiO}_2(\text{Air})$, 3Zn-P123/a- $\text{TiO}_2(\text{Air})$ pour l'émulsion par copolymère.

Conclusion générale

Chaque catalyseur a été caractérisé par : Diffraction des Rayons-X (DRX), Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), Microscopie couplée MEB-EDS, Cartographie-EDS, Fluorescence des Rayons-X (FX), Spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-Vis) et comme complément par analyse de la surface spécifique BET et porosité. Différentes conclusions peuvent être tirées à partir de nos caractérisations physico-chimiques :

- Quelque soit la méthode de préparation (imprégnation, émulsions), les résultats DRX du support, Millennium-P500 commercial et des catalyseurs au zinc et cuivre ont révélé la présence d'une seule phase anatase TiO_2 (ICDD#021-1272). Aucune phase correspondante à l'oxyde de cuivre CuO (ICDD#003-1018) ou à l'oxyde de zinc ZnO (ICDD#036-1431) n'a été détectée. La présence du cuivre et zinc a été observée par d'autres méthodes physicochimiques comme le MEB-EDS et FX, par conséquent, cette absence de raies en DRX dans l'ensemble du domaine 2θ pourrait être liée à la présence de phases CuO et ZnO en très faibles pourcentages atteignant la limite de détection de la DRX (phase < 5% en poids).
- Pour le support α - TiO_2 et le précurseur Millennium PC500, l'analyse RPE a révélé l'existence de différentes raies caractéristiques du couplage spins des ions Ti^{3+} et les spins des ions O_2 . Pour les raies de Ti^{3+} , la présence des deux composantes « parallèle » et « perpendiculaire » du facteur « g » met en évidence l'anisotropie du site dans lequel se trouve l'atome de titane. Avec l'application d'un champ magnétique de 0,14mT, le dédoublement du signal des ions O_2 est observé et indique deux types de sites, celles-ci se traduisent l'apparition d'une raie supplémentaire. L'apparition d'un signal large pour les ions Ti^{3+} dans le support α - TiO_2 en comparaison au spectre du précurseur peut être expliqué par l'agglomération d'une partie des particules dans la morphologie du support.
- En comparant tous les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB), on constate que le cliché du catalyseur 3Cu-P123/ α - TiO_2 (Ar) traité sous Ar à 500°C est particulièrement plus intéressant, en effet, les nanoparticules Cu sont parfaitement sphériques et très bien dispersées à la surface de l'oxyde de titane α - TiO_2 et les tailles de ces particules de Cu sont beaucoup plus importantes dans cet échantillon par rapports aux autres catalyseurs, ceci pourrait expliquer le meilleur comportement de ce catalyseur, le plus actif en dégradation photocatalytique du colorant Bleu de Méthylène sous lumière visible.

Conclusion générale

- En analyse par spectroscopie UV-vis, le catalyseur Cu/a-TiO₂ préparé par imprégnation se distingue par une bande située dans la plage 500-1000 nm et attribuée à des nanoparticules d'oxyde ou d'hydroxyde de Cu non détectables par DRX et appartenant à une transition de type d-d correspondante aux liaisons intra-métallique entre ions Cu²⁺ dans un champ cristallin octaédrique qui possède une répartition électronique de (t_{2g})⁶(e_g)³ sur 05 d'orbitales. En comparant tous les catalyseurs, il a été suggéré que les meilleurs catalyseurs correspondent à une forte connexion entre les cations Cu²⁺ et Ti³⁺ observée par spectroscopie UV-vis. Les calculs de Kubelka-Munk à partir des courbes de réflectance (spectroscopie UV-vis) ont montré que l'énergie bande-gap augmente avec la nature de l'élément métallique incorporé (plus élevé avec le Cu) et que la méthode de préparation utilisée (imprégnation ou émulsion) n'a aucune influence sur la variation de l'énergie BG. Il a été bien noté que toutes les valeurs de la largeur de la bande interdite que nous avons trouvées avec la présence des particules de ZnO sont inférieures à celles des catalyseurs contenant des particules CuO et inférieures à celle du support anatase. Nous soutenons l'hypothèse que des lacunes en oxygène (notés O-vacants) peuvent être présentes en nombre important dans les catalyseurs au zinc ; en effet, l'oxygène du réseau peut être délocalisé ainsi 02 électrons peuvent être stabilisés (neutralisés) par les charges des ions Ti³⁺ (identifiés par RPE) qui sont positionnées proches et à proximité des ions Zn(II) plus volumineux.
- Par analyse EDS, l'échantillon 3Zn/a-TiO₂ a montré le plus faible pourcentage (%) en poids en oxygène confirmant ainsi la présence de lacunes d'oxygène plus importantes que dans l'échantillon. Par ailleurs, on peut remarquer en étape d'imprégnation que la valeur de la bande interdite de 3Cu/a-TiO₂ est plus grande que celle de 3Zn/a-TiO₂ donc le catalyseur au Cu peut permettre une plus grande absorption du visible léger que le catalyseur au zinc et le support et donc peut fournir un électron photo-généré plus efficace et prétendument peut améliorer les performances photocatalytiques sous irradiation d'une lumière visible. Les analyses EDS couplées au MEB, ont révélé des pourcentages atomiques de 0,67%, 2,77% et 5,16% en Zn respectivement pour les deux catalyseurs 0,5Zn/a-TiO₂, 3Zn/a-TiO₂ et 5Zn/a-TiO₂ préparés par méthode d'imprégnation. Ce résultat indique que toute la charge atomique du zinc (introduit lors de la préparation) se situe en surface des deux catalyseurs au Zn. En revanche, pour le catalyseur au cuivre préparé par imprégnation, nous avons noté un pourcentage atomique de 2,74% pour le catalyseur 3Cu/a-TiO₂ indiquant aussi comme son homologue 3Zn/a-TiO₂ que la charge atomique du cuivre est focalisée essentiellement en

Conclusion générale

surface. D'autre part, les rapports atomiques O/Ti obtenu par EDS sur 3Zn/a-TiO₂ et 3Cu/a-TiO₂, indiquent que la surface de 3Cu/a-TiO₂ est plus riche en espèces oxygénées que celle du 3Zn/a-TiO₂. Nous pensons que les oxydes de Cu et Zn sont nucléés à la surface des particules d'oxyde de titane TiO₂. La technique EDS a permis la détection du cuivre et du zinc déposés sur les particules TiO₂ indiquant ainsi une dispersion des cations Cu²⁺ et Zn²⁺ dans les couches superficielles supérieures et non dans la matrice de l'anatase.

- Afin de restreindre le champ d'investigations des caractérisations physicochimiques, nous avons choisi d'analyser la surface spécifique BET d'uniquement le précurseur, le support et les deux catalyseurs (3% en masse) préparés par méthode d'imprégnation. Le précurseur commercial Millennium-PC500 a révélé une surface BET plus élevée (287 m²/g) comparée à celles du support a-TiO₂ (50,1 m²/g) et catalyseurs 3Zn/a-TiO₂ (80 m²/g) et 3Cu/a-TiO₂ (84,4 m²/g). La diminution de la surface S_{BET} en passant du précurseur au support pourrait être liée à une pré-agglomération des grains du Millennium-PC500 durant l'étape de préparation du support a-TiO₂ en relation avec une augmentation de la taille des cristallites observée par DRX. La surface S_{BET} varie dans l'ordre suivant : a-TiO₂ < 3Zn/a-TiO₂ < 3Cu/a-TiO₂ suggérant ainsi que la surface spécifique a augmenté après le processus d'imprégnation et l'étape de calcination, ceci pourrait être lié à la présence de nanoparticules d'oxyde de Cu et de Zn dans la couche superficielle des catalyseurs, car l'insertion de ces derniers dans la matrice de a-TiO₂ seraient responsables de cette augmentation.

Le comportement des photocatalyseurs sous lumière visible dans la dégradation photocatalytique du Bleu de Méthylène et la photo-dégradation du colorant Rhodamine-B sensibilisant l'oxydation photocatalytique du méthanol en formaldéhyde, a permis de mettre en évidence les conclusions suivantes :

- Les limites optimales de fonctionnements des deux dégradations photocatalytiques des deux colorants sous irradiation visible ont été établies en : (1) absence d'oxydant, (2) absence de catalyseur, (3) absence de rayonnement (adsorption dans le noir), (4) variant la masse du catalyseur (5) fonction de la méthode de préparation et (6) fonction de la durée de réaction (cinétique de réaction).
- La dégradation photocatalytique sous irradiation visible du Bleu de Méthylène en présence de l'oxydant H₂O₂ et l'ensemble des catalyseurs préparés a été discutée avec

Conclusion générale

corrélations entre les propriétés structurales et optiques des catalyseurs et les performances photocatalytiques, notamment la relation entre l'énergie de la bande de valence E_{BG} et l'activité photocatalytique. Les principaux résultats montrent que les modifications de TiO_2 anatase par dispersion de Cu et par traitement sous argon permettent de réduire la bande interdite TiO_2 en améliorant sa réponse optique dans la région de la lumière visible engendrant une meilleure activité photocatalytique et donc une meilleure dégradation du BM. La meilleure activité a été enregistrée avec le catalyseur Cu préparé par émulsion au tensio-actif TritonX100 traité sous argon se stabilise au bout de 250 minutes (04 heures de réaction) sous irradiation visible pour atteindre une dégradation de 99,6%, ce résultat est dû probablement à la présence d'un carbone conducteur dans les échantillons traités sous argon mais amorphe (carbone non-déTECTABLE en DRX). L'utilisation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) seul ne peut pas dégrader le Bleu de Méthylène, car le pouvoir oxydant de H_2O_2 n'est pas assez suffisant pour pouvoir dégrader ce colorant. Donc, l'efficacité du procédé est liée à la coexistence d'espèces réactives d'oxygène. En prenant la référence des effluents réels, la minéralisation du Bleu de Méthylène a conduit à plusieurs sels minéraux dans l'eau, tels que NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4 et Na_2CO_3 ; nous avons analysé ces sels après tests photocatalytiques en présence de 3Cu/a- TiO_2 , 3Cu-T100/a- TiO_2 et 3Cu-P123/a- TiO_2 et les résultats ont révélé une DCO=0 nulle et l'absence de nitrates dans les solutions. Pour les sulfates ou l'élément S qui se trouve dans le cycle phénylique d'une molécule BM, les analyses chimiques ont montré un pourcentage de sulfates qui varie comme suit : 3Cu/a- TiO_2 (120,35 ppm) > a- TiO_2 (99.8 ppm) \approx 3Cu-P123/a- TiO_2 (99.84 ppm) > 3Cu-T100/a- TiO_2 (49.92 ppm), indiquant une meilleure minéralisation avec le catalyseur 3Cu/a- TiO_2 préparé par imprégnation. Ce résultat indique que certains catalyseurs favoriseraient plus le dégagement de CO_2 que d'autres. Les nanoparticules de Cu ont révélé une forte photo-absorption de la lumière visible car leurs plasmons de surface présentent une absorbance à environ 580 nm (observée par spectroscopie UV-vis). Ces plasmons seraient responsables de la stabilité chimique plus importante des nanoparticules de cuivre donc la meilleure activité est obtenue avec les photocatalyseurs plasmoniques au cuivre.

- Pour la dégradation de la Rhodamine-B (photo-sensibilisant) sous d'excitation d'une lumière visible en présence des deux catalyseurs 3Cu/a- TiO_2 et 3Zn/a- TiO_2 , la transformation photocatalytique du méthanol en formaldéhyde a montré que le catalyseur 3Cu/a- TiO_2 s'est avéré le meilleur catalyseur présentant un excellent

Conclusion générale

rendement en formaldéhyde par rapport au 3Zn/a-TiO₂. La transformation de la Rhodamine-B en un radical mono-déséthylé stable a été démontrée sur les spectres et engendre une protection des trous h⁺ formé avec le titane. Ces trous sont nécessaires pour activer la photo-oxydation du méthanol. L'élimination photocatalytique de la Rhodamine-B en solution aqueuse, après 150 min d'irradiation visible, atteint 97,7% pour 3Cu/a-TiO₂, contre 74,3% et 71,5% avec respectivement 3Zn/a-TiO₂ et a-TiO₂. Dans cette étude photocatalytique, les nanoparticules de cuivre dispersées (par imprégnation) à la surface du support anatase dioxyde de titane optimisent plus le processus photocatalytique en comparaison aux catalyseurs au zinc et support et Millenium-PC500. Les résultats de nos tests ont montré que le composé 3Cu/a-TiO₂ basé sur la combinaison d'oxydes métalliques de cuivre possède une bande interdite étroite avec TiO₂ (l'énergie E_{BG} du catalyseur 3Cu/a-TiO₂ est plus petite que celle du support), ce qui influe sur l'augmentation de l'activité photocatalytique. Les catalyseurs au cuivre et zinc ont donné moins de formaldéhyde montant ainsi que le support présente la meilleure sélectivité en formaldéhyde mais pas la meilleure activité (pourcentage de dégradation). Les meilleures propriétés d'oxydation observées avec 3Cu/a-TiO₂ et 3Zn/a-TiO₂ permettant une meilleure transformation formaldéhyde pour donner de l'acide formique et/ou probablement du CO₂.

Les matériaux synthétisés dans ce travail de thèse confèrent une morphologie particulière aux cristallites de l'anatase TiO₂ par l'intermédiaire des nanoparticules métalliques de cuivre et zinc. Cette morphologie a permis plus aux nanoparticules de cuivre et en présence d'une lumière visible-NIR d'accélérer l'activité photocatalytique dans la dégradation des deux colorants BM et RhB dans le but de les utiliser tous deux comme photo-sensibilisateurs dans d'autres réactions d'oxydation de composés organiques à forte valeur ajoutée.



Annexes

Annexe III : Tableaux des Fiches JCPDS

L'identification des phases a été faite par comparaison avec les cartes standards ICDD (ou JCPDS).

III.1. TiO₂

Pattern : 00-021-1272		Radiation = 1.540600				Quality : High
TiO ₂		2θ	i	h	k	l
Titanium Oxide Anatase, syn		25.281	100	1	0	1
		36.947	10	1	0	3
		37.801	20	0	0	4
		38.576	10	1	1	2
		48.050	35	2	0	0
		53.891	20	1	0	5
		55.062	20	2	1	1
		62.121	4	2	1	3
		62.690	14	2	0	4
		68.762	6	1	1	6
		70.311	6	2	2	0
		74.031	2	1	0	7
		75.032	10	2	1	5
		76.020	4	3	0	1
		80.727	2	0	0	8
		82.139	2	3	0	3
		82.662	6	2	2	4
		83.149	4	3	1	2
		93.221	2	2	1	7
		94.182	4	3	0	5
		95.143	4	3	2	1
		98.319	2	1	0	9
		99.804	2	2	0	8
		101.221	2	3	2	3
		107.448	4	3	1	6
		108.963	4	4	0	0
		112.841	2	3	0	7
		113.861	2	3	2	5
		114.909	2	4	1	1
		118.439	4	2	1	9
		120.104	2	2	2	8
		121.725	2	4	1	3
		122.336	2	4	0	4
		131.036	2	4	2	0
		135.998	2	3	2	7
		137.391	4	4	1	5
		143.888	2	3	0	9
		150.039	4	4	2	4
		152.634	2	0	0	12
Lattice : Body-centered tetragonal S.G. : I41/amd (141) a = 3.78520 c = 9.51390 Z = 4		Mol. weight = 79.90 Volume [CD] = 136.31 Dx = 3.893 Mcor = 3.30				
Color: Colorless Additional pattern: See ICSD 9852 (PDF 01-071-1166). Sample source or locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. General comments: Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. General comments: Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional pattern: Validated by calculated pattern. Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C. Data collection flag: Ambient.						

III.2. CuO :

PDF Number : 01-080-1916 View Quality : Calculated ICSD Number : 069757

CuO
Copper Oxide

Cell Parameters

Latt.: Base-centered monoclinic
S.G.: Cc (9)
a: 4.6927 alpha:
b: 3.4283 beta: 99.546
c: 5.137 gamma:
a/b: 1.36881 Z: 4
c/b: 1.49841

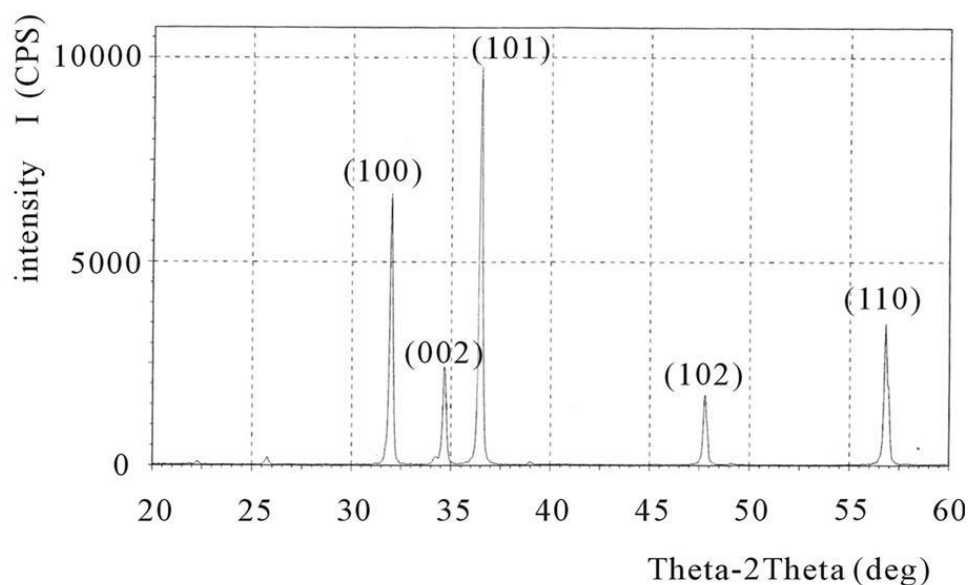
Crystal Data

Molecular weight : 79.55
Volume [CD] : 81.50
Dx : 6.483
Dm :
I/locr: 3.88

Cu: 1.5406

d (Å)	l	h	k	i	Comments
2.75473	72	1	1	0	
2.52703	954	-1	1	1	
2.32563	999	1	1	1	Strongest line.
2.31386	286	2	0	0	
1.96363	20	-1	1	2	
1.86972	280	-2	0	2	
1.77909	13	1	1	2	
1.71415	96	0	2	0	
1.62371	8	0	2	1	
1.58265	135	2	0	2	
1.50750	182	-1	1	3	
1.41962	134	0	2	2	
1.41160	135	-3	1	1	
1.38023	84	1	1	3	
1.37737	146	2	2	0	
1.36363	4	-2	2	1	
1.31726	3	-3	1	2	
1.30550	59	3	1	1	
1.29709	3	2	2	1	
1.26647	50	0	0	4	
1.26351	76	-2	2	2	
1.20296	2	0	2	3	
1.19775	18	-2	0	4	
1.17145	39	-3	1	3	
1.16282	34	2	2	2	
1.15693	32	3	1	2	
1.15693	32	4	0	0	Line with multiple indexes.
1.12523	13	-4	0	2	
1.12301	7	-2	2	3	
1.10985	1	1	1	4	
1.10985	1	1	3	0	Line with multiple indexes.
1.09287	44	-1	3	1	

I.3 ZnO :



ZnO la fiche ICDD

Annexe IV :

IV.1. Evolution spectrale du colorant BM en fonction de la longueur d'onde pour les catalyseurs préparé par émulsion.

