



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE TLEMCEEN
Faculté des Sciences
Département de chimie



THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Option : Catalyse

Présentée par :

M^{me} DJENNAS Née CHAKER HANANE

**Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂
mésoporeux : Application à la dégradation de polluants organiques**

Soutenu devant le jury composé de :

Président : Mr. Abderrahim Choukchou Braham	Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen
Examineurs : Mr. Abdelkader Bengueddach	Professeur à l'Université Es-Sénia d'Oran
Mme. Malika Mokhtari	Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen
Mme. Rachida Hamacha	Professeur à l'Université Es-Sénia d'Oran
Directrice de thèse : Mme. Leïla. Chérif – Aouali	Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen
Co-directrice de thèse Mme. Sophie Fourmentin	Professeur à l'ULCO (Dunkerque)

2015-2016

DEDICACES

*A toute ma famille
Et à tous ceux qui me sont chers...*

Hanane

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un accord programme PHC Maghreb entre le laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen et l'Unité de chimie environnementale et interactions sur le vivant (UCEIV), de l'Université du Littoral-Côte d'Opale (France).

Je voudrais tout d'abord remercier vivement le Professeur **Redouane Bachir** Professeur à l'Université de Tlemcen pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique.

Mes sincères remerciements s'adressent à Mme **Leïla. Chérif - Aouali** Professeur à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de superviser ce travail en m'acceptant comme l'une de ses doctorantes, et qui n'a pas hésité à engager toute son expérience, ses compétences, mais aussi ses qualités humaines et son enthousiasme, ainsi que son suivi attentif et régulier de l'évolution de ce travail. J'ai profondément apprécié la recherche scientifique sous sa direction.

Je remercie également Mme **Sophie Fourmentin** Professeur de l'Université du Littoral-Côte d'Opale pour avoir codirigé ce travail de thèse, pour tout ce qu'elle m'a appris durant mon séjour au laboratoire, pour sa présence et son soutien, pour sa bonne humeur et ses conseils.

Je remercie Monsieur **Abderrahim Choukchou-Braham**, Professeur à l'université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de thèse.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur A.Bengueddach et Madame **Rachida Hamacha**, Professeurs à l'université d'ES-Sénia d'Oran, qui ont bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.

Je remercie vivement Madame **Malika Mokhtari**, Professeur à l'Université de Tlemcen qui a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur **Abdelkader Bengueddach**, Professeur à l'université d'Oran pour les caractérisations DRX et BET de mes matériaux au sein de son laboratoire. Son aide est grandement appréciée.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) ainsi que tous les membres de l'Unité de chimie environnementale et interactions sur le vivant (UCEIV).

Je ne pourrai oublier de remercier finalement ma chère amie Nawel Ameer pour sa présence et son soutien inestimable, avant et pendant la réalisation de ce travail, merci Nawel.

« Tout nous paraît impossible, jusqu'à ce qu'on le fasse... »

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3
Chapitre I : Mise au point bibliographique	
I.1. Introduction	4
I.2. Les semiconducteurs	4
<i>I.2.1. Le dioxyde de titane (TiO₂)</i>	<i>5</i>
<i>I.2.1.a. Les différentes formes de TiO₂</i>	<i>5</i>
<i>I.2.1.b TiO₂ mésoporeux</i>	<i>9</i>
<i>I.2.1.c Modification de TiO₂</i>	<i>10</i>
I.3. La photocatalyse	11
<i>I.3.1. Le principe de la photocatalyse</i>	<i>11</i>
<i>I.3.1.a. La photocatalyse en présence des rayonnements UV</i>	<i>11</i>
<i>I.3.1.b. La photocatalyse dans le visible</i>	<i>15</i>
<i>I.3.1.c. Influence des différents paramètres en photocatalyse hétérogène</i>	<i>17</i>
I.4. Méthodes de préparation de TiO₂ dopé par les métaux nobles (Au,Pd,Ag)	20
<i>I.4.1. Préparation des matériaux à base d'or</i>	<i>20</i>
<i>I.4.1.a. Propriétés physiques et chimiques de l'or</i>	<i>20</i>
<i>I.4.1.b. Méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or</i>	<i>22</i>
<i>i. Précipitation-déposition à l'urée ou dépôt précipitation homogène (DPH)</i>	<i>24</i>
<i>ii. Imprégnation</i>	<i>25</i>
<i>iii. Déposition-précipitation</i>	<i>25</i>
<i>iv. Déposition-précipitation par ajustement du pH</i>	<i>26</i>
<i>v. Adsorption ionique</i>	<i>26</i>
<i>I.4.2. Préparation des matériaux à base de palladium</i>	<i>27</i>
<i>I.4.3. Préparation des catalyseurs à base d'argent</i>	<i>29</i>
I.5. Conclusion	31
Références bibliographiques	32

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Préparation des matériaux	42
<i>II.1.1. Produits utilisés</i>	42
<i>II.1.2. Préparation de TiO₂ mésoporeux</i>	42
<i>II.1.3. Préparation de TiO₂ mésoporeux dopé par des métaux nobles</i>	43
<i>II.1.3.a. Préparation des catalyseurs à base d'or</i>	43
<i>II.1.3.b. Préparation des catalyseurs à base d'Argent</i>	44
<i>II.1.3.c. Préparation des catalyseurs à base de palladium</i>	44
II.2. Techniques de caractérisations des matériaux	44
<i>II.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)</i>	45
<i>II.2.1. a. Principe</i>	45
<i>II.2.1. b. Appareillage et modes opératoires</i>	46
<i>II.2.2. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)</i>	47
<i>II.2.2.a. Appareillage et modes opératoires</i>	48
<i>II.2.2.b. Réflexion diffuse</i>	48
<i>II.2.2.c. Déconvolution</i>	50
<i>II.2.3. Adsorption physique sur les solides</i>	50
<i>II.2.3. a. Phénomène d'adsorption</i>	50
<i>II.2.3. b. Microporosité</i>	53
<i>II.2.3. c. Mésoporosité</i>	53
<i>II.2.3.d Méthode BET</i>	54
<i>II.2.3.e. Appareillage et modes opératoires</i>	55
<i>II.2.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)</i>	56
<i>II.2.4.a. Définition</i>	56
<i>II.2.4.b. Appareillage et modes opératoires</i>	57
II.3. La dégradation des polluants organiques par photocatalyse	58
<i>II.3.1. Test photocatalytique</i>	58
<i>II.3.2. La photodégradation des polluants organiques par les UV</i>	58
<i>II.3.3. Photodégradation des polluants organiques sous simulateur solaire</i>	60
Références bibliographiques	62

Chapitre III : Caractérisation des matériaux à base de TiO₂ mésoporeux dopé par un métal noble (Au, Ag, Pd)	
III.1 Introduction	63
III.2 Caractérisation des catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde de Titane mésoporeux (Au/TiO₂)	63
<i>III.2 .1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)</i>	63
<i>III.2 .2. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)</i>	65
<i>III.2 .3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)</i>	69
<i>III.2.4. Caractérisation par adsorption d'azote</i>	70
III.3. Caractérisation des catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde de titane mésoporeux (Ag/TiO₂)	73
<i>III.3.1 Catalyseurs à base d'argent préparés par imprégnation à humidité naissante</i>	73
<i>III.3 .1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)</i>	73
<i>III.3 .1.2 Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)</i>	74
<i>III.3 .1.3 Caractérisation par adsorption d'azote</i>	78
<i>III.3.2 Les catalyseurs à base d'argent préparés par réduction d'AgNO₃ par le citrate trisodique</i>	81
<i>III.3 .2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)</i>	81
<i>III.3 .2.2 Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)</i>	82
<i>III.3 .2.3 Caractérisation par adsorption d'azote</i>	85
III.4 Caractérisation des catalyseurs à base de palladium supportés sur oxyde de Titane mésoporeux (Pd/TiO₂)	88
<i>III.4.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)</i>	88
<i>III.4.2 Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)</i>	89
<i>III.4.3 Caractérisation par adsorption d'azote</i>	93
III.5 Comparaison entre les caractéristiques de TiO₂ mésoporeux synthétisé et le TiO₂ P25 commercial	96
<i>III.5.1 Caractérisation par DRX</i>	96
<i>III.5.2 Caractérisation par UV-Vis</i>	97
<i>III.5.3. Caractérisation par BET</i>	99
III.6. Conclusion	101
Références bibliographiques	102

Chapitre IV. Dégradation photocatalytique : A . Du méthyle orange & B . D'une eau usée

IV.A. Photodégradation du méthyle orange	104
<i>IV.A.1. Introduction</i>	<i>104</i>
<i>IV.A.2. Photodégradation du méthyle orange par des catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde de titane mésoporeux (Ag/TiO₂)104</i>	
<i>IV.A.2.1. Performances photocatalytiques des catalyseurs à base d'argent préparés par réduction d'AgNO₃ par le citrate trisodique</i>	<i>104</i>
<i>IV.A.2.2. Performances photocatalytiques des catalyseurs à base d'argent préparés par imprégnation à humidité naissante</i>	<i>109</i>
<i>IV.A.3. Photodégradation du méthyle orange par des catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde de titane mésoporeux (Au/TiO₂)</i>	<i>112</i>
<i>IV.A.4. Photodégradation du méthyle orange par des catalyseurs à base de palladium supportés sur oxyde de titane mésoporeux (Pd/TiO₂)</i>	<i>116</i>
<i>IV.A.5. Influence de la nature du métal noble sur la photodégradation du méthyle orange</i>	<i>119</i>
IV.B. Photodégradation des polluants organiques d'une eau usée réelle	121
<i>IV.B.1. Les principales caractéristiques de l'eau usée</i>	<i>121</i>
<i>IV.B.2. Photodégradation des polluants organiques d'une eau usée réelle par des catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde de titane mésoporeux (Ag/TiO₂)</i>	<i>123</i>
<i>IV.B.3. Influence de la nature du métal noble sur la photodégradation des polluants organiques d'une eau usée</i>	<i>125</i>
<i>IV.B.4. Conclusion</i>	<i>128</i>
Références bibliographiques	130
Conclusion générale et perspectives	132

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur et tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce. Avec le développement de nos sociétés ces derniers siècles, la consommation et les besoins en eau douce augmentent rapidement et le manque d'eau se fait déjà ressentir dans beaucoup de pays. Selon l'ONU et le conseil mondial de l'eau, une crise de l'eau affectera près de la moitié de la population mondiale d'ici 2030. Les causes sont la quantité limitée en eau douce dans la nature mais surtout la pollution et la dégradation progressive des ressources en eau douce. Il est donc impératif de traiter les eaux polluées avant de les rejeter dans la nature. Bien que les technologies d'épuration des eaux aient fortement progressé, elles se heurtent toujours à certaines molécules difficilement dégradables telles que les pesticides, les colorants et autres résidus industriels ou agricoles. Des progrès dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques biologiquement récalcitrants ; dans ce contexte on peut citer les Procédés d'Oxydation Avancés (POA)[1, 2]. Ces procédés reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en CO₂ et H₂O. Ces POA regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via souvent des procédés photocatalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. Un de ces procédés d'oxydation est la photocatalyse à base de TiO₂ en milieu hétérogène et qui repose sur la photoexcitation du catalyseur suivi du transfert de charges vers les molécules adsorbées en surface. Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus approprié pour la photocatalyse dans un but de dépollution grâce à sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique[3-6]. L'utilisation de TiO₂ mésoporeux permet d'allier d'une part les propriétés spécifiques de TiO₂ et d'autre part les avantages d'une mésostructure en particulier une grande surface spécifique qui conduit souvent à une activité plus importante grâce à une dispersion accrue des sites actifs.

Les rayonnements UV qui représentent 5 % de la lumière solaire sont les seuls à pouvoir activer le photocatalyseur TiO₂. Plusieurs travaux ont permis de montrer que le dopage de TiO₂ avec les éléments métalliques et non métalliques [7-9] permet d'étendre son activité dans le visible ce qui permet donc d'élargir le domaine d'application. La photocatalyse solaire va s'imposer progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau notamment dans les pays à fort taux d'ensoleillement comme c'est le

cas de notre pays ; elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable.

C'est dans cette optique que s'inscrit ce travail dont la première partie concerne la préparation des catalyseurs à base de métaux nobles (Pd, Ag, Au) supportés sur TiO₂ mésoporeux. Nous avons étudié l'évolution structurale et texturale des catalyseurs en fonction de la nature teneur du métal noble et de sa teneur.

La deuxième partie concerne la mise en œuvre des catalyseurs préparés dans la photodégradation d'une part d'une molécule modèle un colorant azoïque le méthyle orange et d'autre part de polluants organiques contenus dans un échantillon d'une eau usée issue d'une station d'épuration située au Nord-Pas-de-Calais. L'activité photocatalytique a été évaluée sous UV (UVC, UVB et UVA) et sous simulateur solaire.

Ce travail est structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre de ce mémoire est consacré aux rappels bibliographiques sur les polluants organiques en particulier les colorants azoïques, sur le dioxyde de titane, ses propriétés physico-chimiques et ses différentes voies de synthèses et enfin sur le processus photocatalytique et les différents paramètres qui l'affectent.

Le chapitre II décrit les différentes techniques expérimentales utilisées.

Le troisième chapitre concerne la préparation et la caractérisation des catalyseurs Me/TiO₂ mésoporeux (Me : Pd, Ag, Au).

Le chapitre IV concerne l'étude de l'activité photocatalytique des matériaux synthétisés en utilisant une molécule modèle le méthyle orange et une eau usée.

Références bibliographiques

- [1] S.W. Verbruggen, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 24 (2015) 64-82.
- [2] S. Joseph, B. Mathew, Materials Science and Engineering: B 195 (2015) 90-97.
- [3] Y.J. Li, X.D. Li, J.W. Li, J. Yin, Water Research 40 (2006) 1119-1126.
- [4] X. Chen, S.S. Mao, Chemical Reviews 107 (2007) 2891-2959.
- [5] N.H.A. Barudin, S. Sreekantan, M.T. Ong, C.W. Lai, Food Control 46 (2014) 480-487.
- [6] B. Xue, T. Sun, J.-k. Wu, F. Mao, W. Yang, Ultrasonics Sonochemistry 22 (2015) 1-6.
- [7] A. Khanna, V.K. Shetty, Solar Energy 99 (2014) 67-76.
- [8] A. Bumajdad, M.M. . Physical Chemistry Chemical Physics 16 (2014) 7146-7158.
- [9] J. Dai, J. Yang, X. Wang, L. Zhang, Y. Li, Applied Surface Science 349 (2015) 343-352.

Chapitre I.

Mise au point bibliographique

I.1. Introduction :

L'industrie qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante dans le milieu aquatique avec des rejets fortement contaminés par des polluants organiques. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur. Le fait que ces polluants ne soient pas facilement biodégradables en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux contenant ces polluants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact négatif qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits). Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques, etc.) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse.

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancés (POA) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une minéralisation totale des polluants en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Ces procédés reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en CO_2 et H_2O . Un de ces procédés d'oxydation est la photocatalyse à base de TiO_2 en milieu hétérogène ; le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus approprié pour la photocatalyse dans un but de dépollution grâce à sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique [1].

I.2. Les semiconducteurs :

Un semiconducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence égale à $(h\nu_0)$. Dans les réactions de photocatalyse, les semiconducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photocatalyseurs ». Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

- ❖ Etre photoactif.
- ❖ Etre en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible.
- ❖ Etre biologiquement et chimiquement inerte.
- ❖ Etre photostable (non photocorrosif).

- ❖ Etre peu couteux et non toxique.

Pour qu'un semiconducteur soit photochimiquement actif, le potentiel redox des trous photogénérés de la bande de valence, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux OH^{\bullet} pouvant oxyder le polluant organique ciblé et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en surface, en anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ [2]. Le **Tableau I.1** donne l'énergie et la position de la bande gap de certains photocatalyseurs.

Tableau I.1 : Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs [2].

Photocatalyseurs	Energie de la bande gap (eV)	Photocatalyseurs	Energie de la bande gap (eV)
Si	1,1	ZnO	3,2
TiO ₂ (rutile)	3,0	TiO ₂ (anatase)	3,2
WO ₃	2,7	CdS	2,4
ZnS	3,7	SrTiO ₃	3,4
SnO ₂	3,5	WSe ₂	1,2
Fe ₂ O ₃	2,2	α -Fe ₂ O ₃	3,1

I.2.1. Le dioxyde de titane (TiO₂) :

Industriellement, le dioxyde de titane est généralement utilisé comme pigment dans l'industrie alimentaire, les peintures ou les crèmes solaires. Mais la forte augmentation de sa consommation par l'industrie du pigment a entraîné la multiplication de son prix par trois entre 2010 et 2013.

I.2.1.a. Les différentes formes de TiO₂ :

Le dioxyde de titane est caractérisé par trois structures cristallines : rutile, anatase et brookite et plus rarement la variété bronze (TiO₂-B). Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications photocatalytiques, la brookite n'étant jamais employée du fait de sa rareté. Le **Tableau I.2** ci-dessous présente les principales caractéristiques structurales et physicochimiques de ces différentes phases. Les structures des trois formes cristallines du TiO₂ sont présentées sur les **Figures I.1, I.2 et I.3**. Dans le rutile, les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti^{4+} occupent la moitié des sites

octaédriques. Les octaèdres TiO_6 s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets, les cristaux de l'anatase et rutile ne diffèrent que par les distorsions et l'arrangement des octaèdres[3]. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile, [4] et 1,93Å dans l'anatase, [5]. La brookite [6] possède un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes. Le **Tableau I.2** montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile > brookite > anatase. L'anatase est la moins compacte des trois formes [7].

Tableau I.2: Principales caractéristiques des formes cristallines de TiO_2

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Paramètres de maille (nm)			
a	0,4587	0,3782	0,9184
b	-	-	0,5447
c	0,2954	0,9502	0,5145
Masse volumique (g/cm^3)	4,23	3,79	4,12
Indice de réfraction	2,605 - 2,903	2,561 – 2,488	2,583 – 2,7
Energie de la bande interdite (eV)	3,00	3,20	3,14

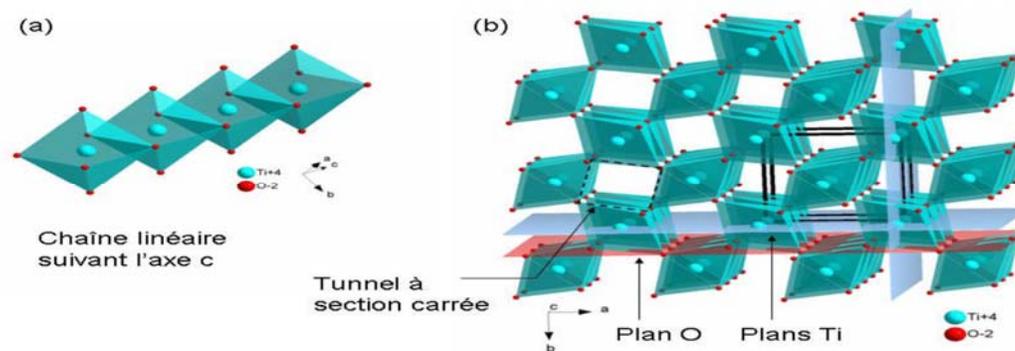


Figure I.1. Structure du rutile, (a) chaîne linéaire suivant l'axe c, (b) maille faisant apparaître les plans O et les plans Ti ainsi que les tunnels de section carrée.

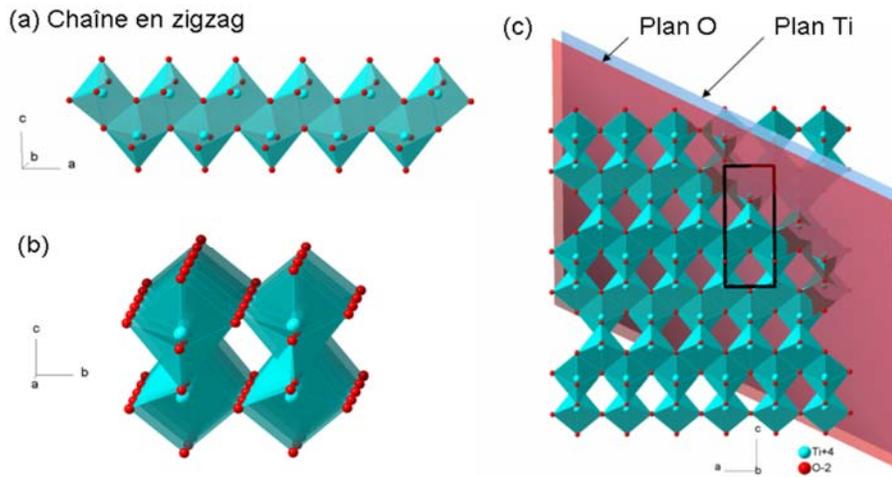


Figure I.2. Structure de l'anatase : (a) chaîne en zig-zag, (b) association suivant b de deux chaînes en zig-zag, (c) structure dans le plan [010].

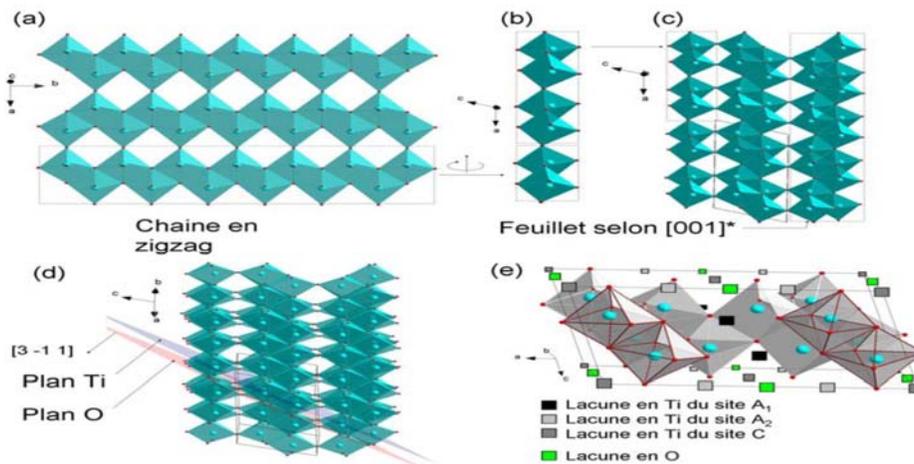


Figure I.3. Structure de TiO₂ brookite : (a) et (d) chaîne en zigzag, (b) et (e) Feuillet selon [001].

Thermodynamiquement, les deux formes l'anatase et le rutile peuvent initier des réactions d'oxydation photocatalytique. Cependant, dans de nombreux travaux la variété anatase a été identifiée comme étant la variété la plus efficace des deux en photocatalyse [8, 9]. Cette différence entre les deux variétés sur l'efficacité photocatalytique peut être attribuée à différents paramètres tels que : la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH[•] de la

surface, l'adsorption des polluants à dégrader, l'absorption des photons UV. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO₂ sous l'impact des photons.

Les paires électron-trou (e^- , h^+) se recombinent plus rapidement dans le rutile que dans l'anatase mais la durée de vie de ses derniers est plus élevée dans la phase anatase. Cette recombinaison est un handicap en photocatalyse hétérogène, elle empêche la formation des espèces oxydants OH• nécessaires à la dégradation des polluants organiques adsorbées sur la surface du photocatalyseur ce qui ralentit la réaction photocatalytique. Cependant le rutile a une faible capacité à adsorber l'oxygène, par conséquent le piégeage d'électrons est moins efficace, ce qui entraîne une faible activité photocatalytique [10].

La vitesse de formation des paires électron-trou dépend de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. La vitesse de diffusion des charges vers la surface du semi-conducteur est déterminante pour la formation des radicaux OH• et donc pour la vitesse de dégradation du polluant.

Plusieurs paramètres affectent l'activité photocatalytique des polluants organiques. Ces paramètres sont plutôt structuraux : la composition allotropique, la cristallinité, la taille des cristallites et le taux de dopage ionique. Ces différences de structure entraînent des caractéristiques particulières sur leur capacité à adsorber l'oxygène[11].

Les caractéristiques des phases anatase et rutile sont données dans le **Tableau I.3**.

Tableau I.3: Caractéristique des phases anatase et rutile [7].

Anatase	Rutile
Métastable thermodynamiquement	Stable thermodynamiquement
Faible énergie de surface (si nanocristallin)	Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Grande vitesse de nucléation	Transformation de l'anatase facile à T > 600°C et si anatase nanostructuré
Nanostructuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles (Davantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite : Eg = 3,2 eV	Eg = 3,0 eV
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus actif en photocatalyse	Moins actif en photocatalyse

I.2.1.b TiO₂ mésoporeux :

L'oxyde de titane TiO₂ est un semi-conducteur ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes notamment dues à sa grande stabilité chimique en milieu basique et à son activité photo-catalytique ; Les chercheurs se sont donc orientés vers la synthèse de matériaux alliant les propriétés structurales et texturales des MTS (Mésoporeux aux Tensioactifs Structurants) et les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titane.

Stuck et al. [12] furent les premiers à décrire la synthèse de MTS à base d'oxyde de titane avec un tensioactif non ionique le tri-bloc copolymère le P123 (PO₂₀EO₇₀PO₂₀) en 1998[13] ; l'utilisation de TiCl₄ comme précurseur en milieu alcoolique acide forme un gel. Après une période de maturation à 40°C, une calcination à 400°C pendant 5h engendre la formation d'un oxyde de titane mésoporeux de 205 m²/g de surface spécifique comportant la phase anatase. En utilisant le tensioactif P123 en milieu alcoolique avec Ti(OiPr)₄, Yu et al. [14] obtiennent des oxydes de titane mésoporeux. En fonction de la température de calcination (400, 500 et 600°C pendant 3h), ils observent une décroissance de la surface spécifique de 137 à 54 m²/g ainsi qu'une augmentation de la taille des grains (9 à 21 nm). Si les solides sont traités avec H₃PO₄, la surface spécifique passe de 301 à 168 m²/g, le volume poreux de 0,58 à 0,47 ml/g et la taille des grains reste sensiblement la même (6,5 nm).

Comme pour les MTS siliciques de type SBA-15, l'utilisation de tensioactif tri-bloc copolymère permet de contrôler la taille des pores en fonction de la température de synthèse ; il en est de même avec les MTS à base de TiO₂[15]. Sanchez et al.[16, 17] ont utilisé divers alcoxydes de titane en présence de nombreux tensioactifs non-ioniques en milieu alcoolique acide. Les matériaux obtenus n'excédant pas 250 m²/g de surface spécifique et présentent une mésophase de type vermiculaire. Les différentes caractéristiques des MTS à base de TiO₂ synthétisés en présence de tensioactifs non-ioniques tels que le P123 et le P103 sont représentées dans le **Tableau I.4.** ci-dessous.

Tableau I.4. Les différents oxydes de titane synthétisés avec des agents structurants non-ioniques

Précurseur	Tensioactif	Traitement Hydrothermal	Libération porosité	S _{BET} m ² /g	V poreux ml/g	D pore nm	Phase	Ref.
TiCl ₄	P123	Non	400°C/5H	205	0,18	6,5	Hex	[18]
Ti(BuO) ₄	P103	50°C/7j	500°C/1H	603	~ 1,0	6,9	Hex	[19]
Ti(EtO) ₄	P123	80-180°C/1j	350°C/4H	204-159	0,31-0,36	5,5-7,0	Verm	[20]
Ti(EtO) ₄	P123	80-180°C/1j	500°C/4H	157-134	0,30-0,33	6,2-8,0	Verm	[20]

Li Zhao et al. [21] ont synthétisé TiO₂ mésoporeux en utilisant la SBA-15 comme agent structurant, cette méthode a conduit à la formation des nanoparticules de titane bien dispersées. L'oxyde de titane mésoporeux est un catalyseur potentiel dans les réactions photocatalytiques et dans l'oxydation des hydrocarbures [22, 23].

I.2.1.c Modification de TiO₂ :

Afin d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂ des recherches ont été effectuées sur la modification de TiO₂ dans le but de séparer les charges photo induites mais aussi d'élargir la gamme spectrale d'irradiation lors de l'utilisation du soleil comme source d'irradiation. La déposition de métaux nobles tels que Au, Ag, Pd, Rh et Pt sur la surface de TiO₂ améliore son activité photocatalytique [24-26]. D'une part, les clusters/nanoparticules métalliques agissent comme capteurs des électrons et améliorent la séparation de charges, ils agissent alors comme des pièges à électrons et des séparateurs de charges. D'autre part il existe une action synergique entre le TiO₂ et les propriétés catalytiques propres du métal.

Les nanoparticules dopées avec de l'or (Au/TiO₂) de façon équivalente à l'Ag/TiO₂ ont des applications intéressantes pour la production d'H₂ [27, 28] car elles absorbent dans le domaine du visible vers 450 nm grâce au « surface plasmon resonance » propres aux nanoparticules d'or et d'argent [29]; un déplacement de l'absorption du dioxyde de titane vers le visible est observé puisque des niveaux d'énergie sont créés dans la bande interdite du semi-conducteur. Des transitions électroniques à des longueurs d'ondes du domaine du visible ont donc lieu entre la bande de la valence du semi-conducteur et ces niveaux. De ce fait plusieurs

chercheurs ont mis en évidence une adsorption de la lumière dans le domaine de 450 à 750 nm pour Pd-TiO₂ et de 430 à 700 nm pour Au-TiO₂. Une réduction de 0,3 eV de la bande interdite a été rapportée par Sun et al. après dopage d'une poudre de rutile par le platine à un taux de 6% [30]. Sen et al [31] ont dopé un sol de TiO₂ par Ag(NO₃) à des pourcentages atomiques allant de 9 à 23% et l'absorption de la lumière observée correspond à une bande interdite de plus faible énergie (1,9 à 3,1 eV).

La présence des métaux nobles dans la charpente de TiO₂ modifie le transfert de charge entre TiO₂ et son environnement, renforçant ainsi l'activité photocatalytique de TiO₂ [32-35].

I.3. La photocatalyse :

La photocatalyse est devenue une science majeure, une discipline à part entière dans le domaine de la catalyse hétérogène et de la chimie physique. Outre ses propres congrès internationaux elle figure désormais parmi les thématiques officielles des grands congrès de Catalyse. Les applications de la photocatalyse sont nombreuses : production d'hydrogène, chimie fine, décontamination, traitement de l'air et de l'eau, matériaux autonettoyants, etc. [36-39]

I.3.1. Le principe de la photocatalyse :

I.3.1.a. La photocatalyse en présence des rayonnements UV :

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation d'un semiconducteur (TiO₂ généralement utilisé) par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à environ 400 nm, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite ; cette irradiation génère des paires électron-trou. En quittant la bande de valence pour la bande de conduction les électrons laissent des trous dans la bande de valence ; ces trous en réagissant avec l'eau ou les ions hydroxyles vont former des radicaux hydroxyles qui sont de puissants oxydants pouvant minéraliser les polluants organiques (**Figure I.4**).

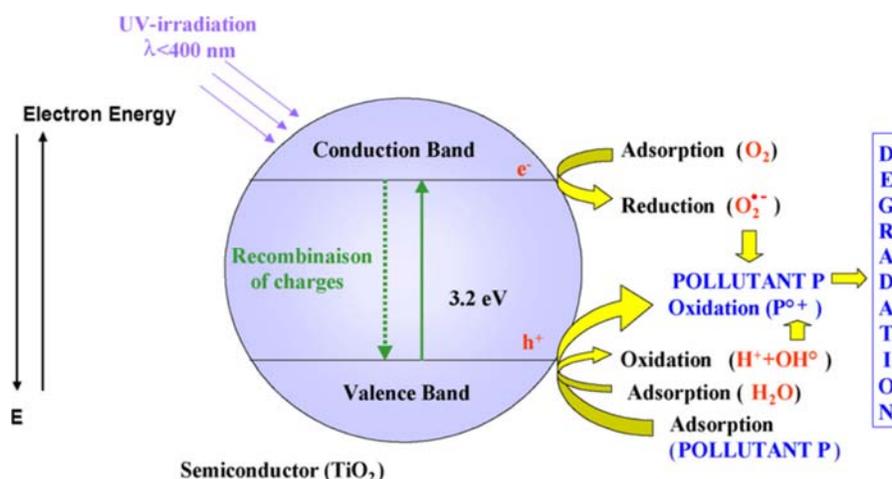


Figure I.4. Le processus photocatalytique généralement adopté par la littérature critiqué par Herrman [40, 41]

Herrman a critiqué le schéma du processus photocatalytique dans de nombreux travaux[40, 41]. Tout en proposant un autre diagramme plus explicite que celui adopté par la littérature, il considère que ce n'est pas logique ni homogène de présenter la molécule de TiO₂ dans un diagramme de bande énergétique. Cette représentation est erronée car elle mélange la géométrie de la particule avec le diagramme des bandes énergétiques. Une telle représentation ne peut pas être comprise par un lecteur non-initié. En outre, un modèle moins esthétique mais plus réaliste est donné dans la **Figure I.5** avec un diagramme de l'énergie des électrons en fonction de la distance à partir de la surface à la masse de dioxyde de titane.

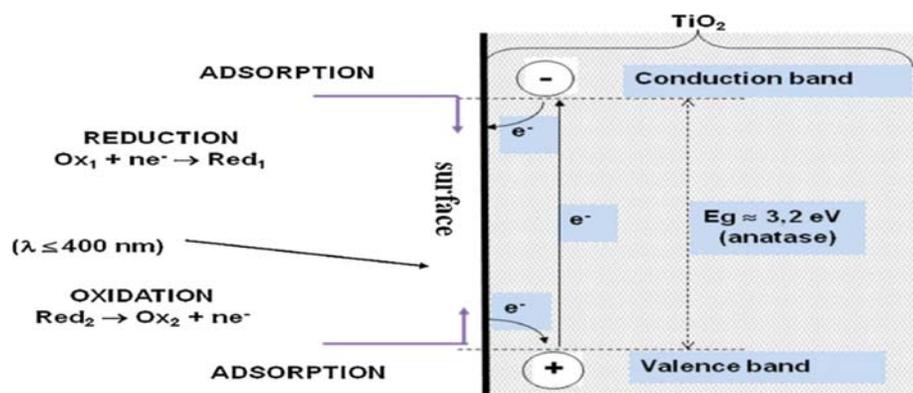


Figure I.5. Principe de la photocatalyse dans le cas d'un semi-conducteur TiO₂ (anatase) proposé par Herrmman[40, 41].

Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes consécutives qui influencent de manière plus ou moins importante la vitesse globale de la transformation. Ces cinq étapes sont [40]:

- i. Diffusion des réactifs de la phase fluide vers la surface du photocatalyseur
- ii. Adsorption d'au moins un réactif à la surface du photocatalyseur.
- iii. Réaction photocatalytique en phase adsorbée.
- iv. Désorption du ou des produit(s).
- v. Diffusion des produits de l'interface solide / fluide vers la phase fluide.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion.

Les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite.

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs. L'activation photo induite permet la formation de paires électrons-trous ; les électrons (e^-) de la bande de valence (BV) du TiO_2 passent vers la bande de conduction (BC), laissant une charge positive ou trou noté h^+ (hole) dans la BV selon la **réaction I.1**. Ces paires électron/trou peuvent se recombiner en libérant de la chaleur (**réaction I.2**), ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu.

Dans un milieu aquatique, les trous peuvent réagir avec des donneurs d'électrons (H_2O , OH^-) pour produire des espèces oxydantes comme les radicaux hydroxyles OH^\bullet (potentiel d'oxydation 2,8V) selon la **réaction I.3**.

En présence d'un polluant en solution aqueuse, ce dernier peut céder un électron à un trou h^+ et s'oxyder sous la forme primaire d'un radical cation. L'oxydation de cette dernière espèce se poursuivra jusqu'à minéralisation complète grâce notamment aux espèces actives de l'oxygène (HO^\bullet , HO_2^\bullet , H_2O_2) générées par les **réactions I.3 à I.9**.

Les réactions peuvent être décrites comme suit [2] :

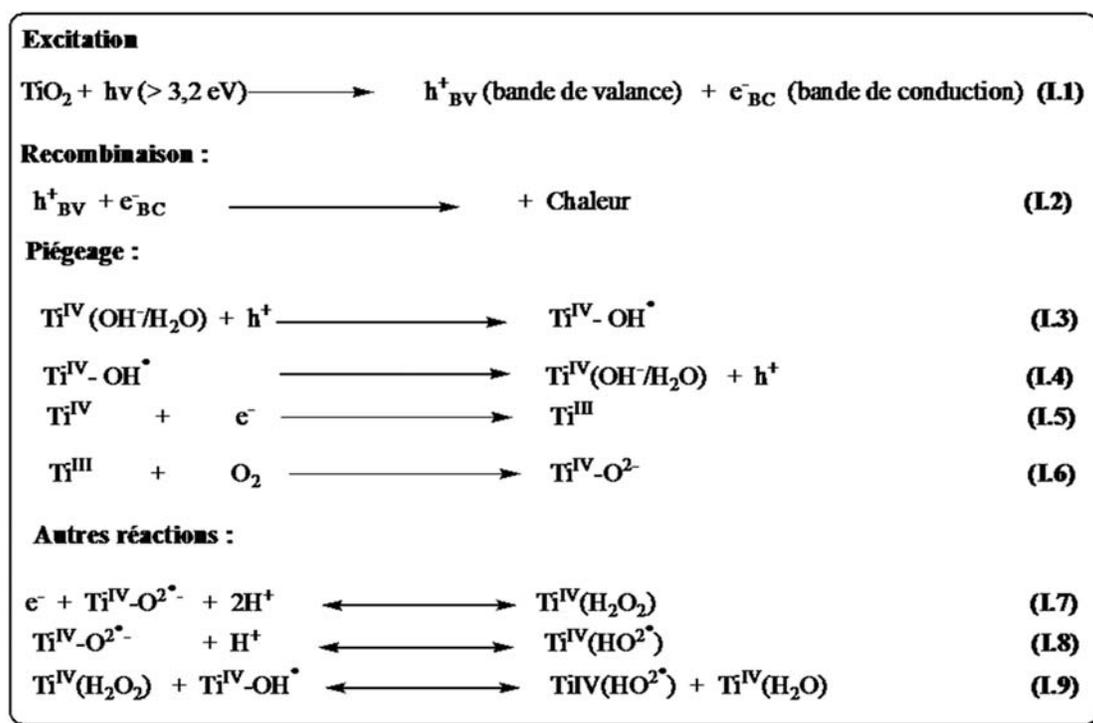
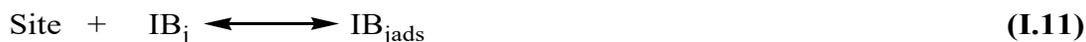


Figure I.6. Les différentes étapes de la réaction photocatalytique sur l'oxyde de titane

L'adsorption de polluants organiques (P) et la photogénération des intermédiaires (IB_j) se font selon[42] :



Les radicaux hydroxyles attaquent les intermédiaires générant d'autres intermédiaires :



La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons (réaction I.1) dépend principalement de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. Si l'intensité lumineuse est trop importante, il a été montré qu'un phénomène de recombinaison électron-trou se produisait, inhibant le phénomène photocatalytique, l'optimum apparaît pour un flux de 250W/m² [43].

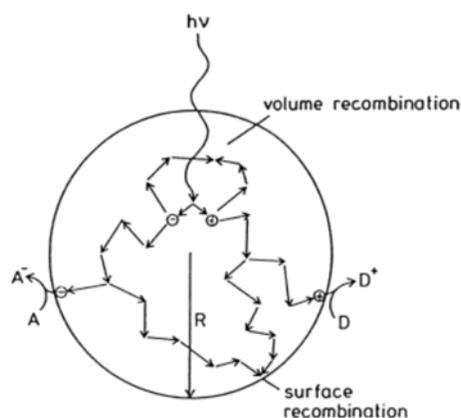


Figure I.6. Sort des électrons et des trous dans une particule sphérique de l'oxyde de titane en présence des molécules accepteur (A) et donneur (D) [43].

I.3.1.b. La photocatalyse dans le visible

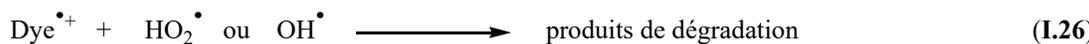
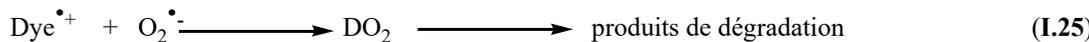
En raison du gap du semiconducteur relativement important, le TiO₂ est incapable d'absorber dans le visible. Il est seulement activé par la lumière ultraviolette de longueur d'onde inférieure à 400 nm, ce qui ne représente qu'environ 3-5% du spectre solaire ce qui limite son utilisation dans la dépollution par l'énergie solaire des eaux usées réfractaires[44-46]

Le développement de nouveaux photocatalyseurs à base de TiO₂, qui absorbent dans le visible serait d'une grande importance. Dans ce contexte des photocatalyseurs dopés par des ions métalliques[30, 47] ou des espèces non métalliques comme l'azote, carbone, soufre, bore, phosphore, fluor, iode[48-52] ont été développés.

Plusieurs travaux portant sur la dégradation des colorants dans le visible [53-56] ou sous irradiation solaire [57-59] ont été reportés et le mécanisme de dégradation le plus adopté est mentionné par [60] :



- i. La molécule du colorant est excitée par la lumière visible donnant ainsi une molécule à l'état d'excitation singulier ou triplet, suivi d'un transfert d'électron de la molécule excitée à la bande de conduction du semiconducteur (TiO_2) ; le colorant converti en radical cationique ($\text{Dye}^{\bullet+}$) subit une dégradation pour donner des sous-produits de la dégradation.
- ii. L'électron injecté peut réduire la molécule d'oxygène chimisorbée à la surface du semiconducteur pour former l'espèce oxydante similaire à celle prévue par irradiation UV. Ces radicaux réactifs peuvent entraîner la photodégradation



I.3.1.c. Influence des différents paramètres en photocatalyse hétérogène :

La vitesse de la réaction photocatalytique dépend des paramètres réactionnels (pH de la solution, concentration initiale du composé organique, intensité de la lumière, masse du catalyseur, température) et des paramètres liés aux caractéristiques du photocatalyseur (surface spécifique, gap, taille des cristallites...).

Herrmman a étudié les cinq principaux paramètres qui influencent le processus photocatalytique, lesquels sont présentés dans la **Figure I.7**

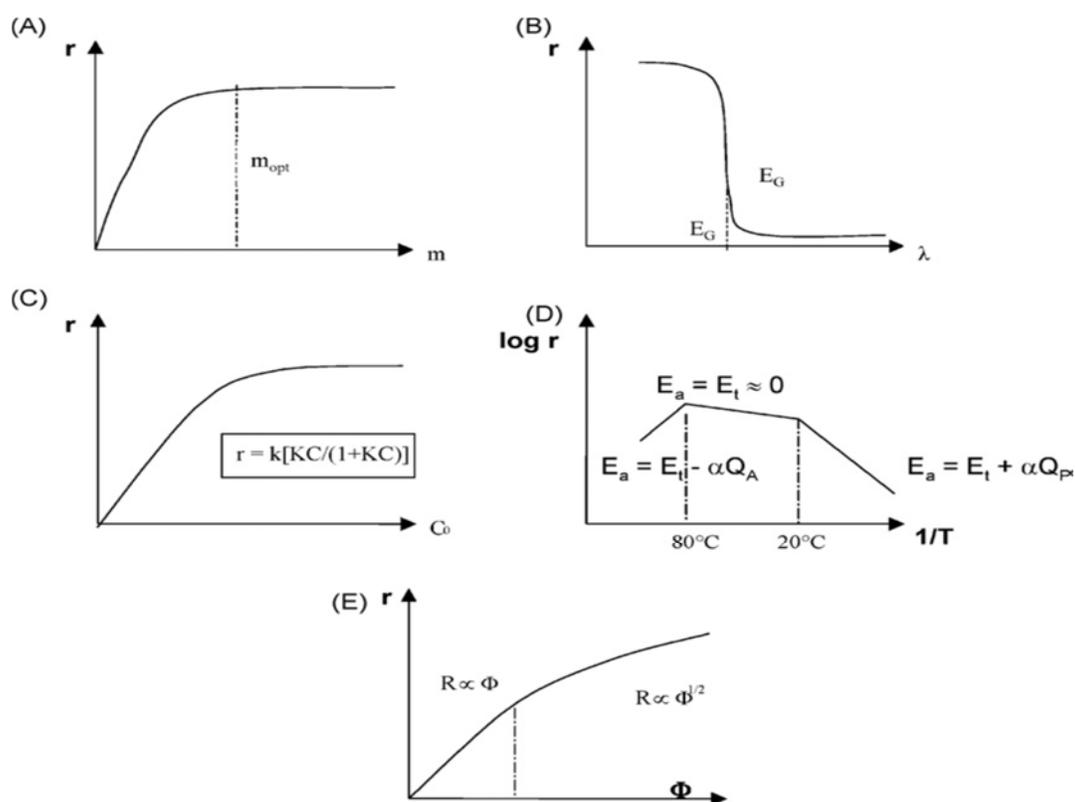


Figure I.7. Influence des cinq paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction (**A** : masse de photocatalyseur ; **B** : longueur d'onde ; **C** : concentration initiale du réactif ; **D** : température ; **E** : flux photonique)[40, 41].

i. La masse de photocatalyseur (A) :

La masse du photocatalyseur est corrélée avec la concentration des paires électron-trous (générées lors du processus), et se traduit directement sur la vitesse de la réaction. Cette dernière augmente avec la masse du catalyseur jusqu'à atteindre un palier correspondant à l'absorption totale ; la masse optimale est fonction de la géométrie du réacteur et des conditions expérimentales. En effet, jusqu'à une certaine quantité de photocatalyseur, toute la surface photocatalytique est exposée au rayonnement UV. Au-delà de cette quantité, certaines particules font écran à leurs voisines, empêchant ainsi leur activation.

ii. La longueur d'onde (B) :

La vitesse initiale de réaction est évidemment dépendante de la longueur d'onde du rayonnement incident. Afin de créer des paires électrons-trous, il faut irradier le semiconducteur avec des photons d'une énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite, soit $\lambda < 400$ nm environ dans le cas de TiO_2 . Cette valeur de longueur d'onde limite est observable sur le graphique B et au-delà de laquelle on constate une chute brutale de la vitesse initiale de la réaction jusqu'à s'annuler. L'énergie peut s'exprimer en longueur d'onde du photon à partir de l'équation suivante :

$$E = \frac{h C}{\lambda}$$

Où

λ :représente la longueur d'onde du photon en nm.

E :_{BG} l'énergie de la bande interdite du semiconducteur en eV.

C : la vitesse des photons ($c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

h : la constante de Planck $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Il convient de vérifier enfin que les réactifs n'absorbent pas une partie du rayonnement sans quoi la réaction ne sera pas uniquement photocatalytique[61].

iii. La concentration initiale en réactif (C) :

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est le plus utilisé pour la modélisation du phénomène d'adsorption des polluants sur le catalyseur[62].

En réalité, de nombreux mécanismes cinétiques sont proposés dans la littérature mais la plupart s'accordent sur le fait que la vitesse est proportionnelle à la concentration initiale jusqu'à une certaine valeur (cinétique d'ordre 1) puis en devient indépendante et constante (cinétique d'ordre 0).

Il convient néanmoins d'être prudent quant à l'interprétation des données cinétiques déterminées en faisant évoluer la concentration initiale. En effet, Ohtani souligne que certains articles concluent à la fois à des mécanismes type L-H et des cinétiques de premier ordre en utilisant la concentration de l'espèce en solution [63]. Le problème alors est que dans le cas d'une réaction en phase hétérogène, l'ordre cinétique ne peut être déterminé qu'à partir de la concentration de l'espèce en surface et non de celle en solution. Lorsque la concentration en solution est faible, l'isotherme de Langmuir montre qu'il existe une relation linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration en solution ; d'où une relation linéaire entre la vitesse initiale et la concentration de l'espèce en solution. La constante de vitesse de premier ordre doit alors être prise avec précaution.

De même, toujours d'après Ohtani[63], il est possible de donner une autre explication au pseudo premier ordre observé dans la littérature en mesurant la concentration de l'espèce en solution et non celle en surface : la réaction peut être limitée par la diffusion. En effet, dans ce cas, la concentration en surface est toujours proche de zéro puisque l'espèce qui arrive « difficilement » à la surface réagit alors immédiatement. Or il est bien connu que la vitesse de diffusion est effectivement proportionnelle à la concentration en solution, ce qui tend à expliquer les différentes observations expérimentales.

En conclusion, il convient donc d'être très prudent avec l'interprétation des données cinétiques mesurées expérimentalement.

iv. La température (D) :

La température affecte également le processus photocatalytique; ce dernier n'est pas activé thermiquement mais par l'énergie lumineuse ce qui permet notamment de travailler à température ambiante. Il faut noter qu'une augmentation de la température augmente la recombinaison (h^+ , e^-) et la désorption des réactifs entraînant ainsi une diminution de l'activité photocatalytique [64].

v. Le flux photonique (E) :

La concentration des paires électrons-trous dans le semiconducteur est proportionnelle aux flux de photons (Φ) ce qui confirme que le processus photocatalytique est purement photo induit. Pour un flux modéré la vitesse de la réaction est proportionnelle à Φ par contre au-delà d'une valeur optimale la vitesse devient proportionnelle à $\Phi^{1/2}$ [40, 41].

I.4. Méthodes de préparation de TiO₂ dopé par les métaux nobles (Au,Pd,Ag):

L'interaction métal-support est un phénomène observé sur les catalyseurs à base d'oxyde métallique réductible (CeO₂, ZrO₂ et TiO₂...) imprégné par un métal noble. Cette interaction a un effet remarquable sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. Il a été observé que le TiO₂ a une propriété unique comme support concernant la dispersion et la stabilisation des particules des métaux nobles tels que le Pd et l' Au sur la surface du solide[65, 66]. Lorsque le support possède une grande surface spécifique tel est le cas des oxydes métalliques mésoporeux, il est rare qu'il n'y ait aucune interaction entre le support et la phase active.

Plusieurs méthodes de préparation ont été proposées dans la littérature pour la synthèse de catalyseurs à base de métal noble supporté sur TiO₂, on peut citer la coprécipitation, l'imprégnation, la méthode de dépôt-précipitation, la sol-gel, l'échange ionique... etc

Au cours de notre travail de thèse, des catalyseurs à base d'or, de palladium et d'argent supportés sur TiO₂ mésoporeux ont été préparés par plusieurs méthodes. L'objectif était d'obtenir une très bonne dispersion des particules métalliques.

I.4.1. Préparation des matériaux à base d'or**I.4.1.a. Propriétés physiques et chimiques de l'or**

L'or est de tous les métaux celui qui a le plus fasciné l'homme par son aspect jaune et brillant, sa rareté et son inaltérabilité. A l'état brut, il se trouve sous forme de poudre (sables aurifères) ou de grains plus ou moins gros (les pépites). Il existe aussi, plus rarement, sous forme de minerais (calavérite ou krennérite AuTe₂). Ses propriétés les plus utilisées dans l'industrie sont sa malléabilité, sa réflectivité, sa résistance à la corrosion et ses bonnes conductivités thermique et électrique. Quelques-unes de ses propriétés physiques sont rassemblées dans le **Tableau I.5.** ci-dessous.

Tableau I.5. Propriétés physiques de l'or

Numéro atomique	79
Masse atomique (u.m.a)	196,9665
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Structure cristalline	Cfc
Paramètre de maille (nm)	0,408
Rayon métallique (nm)	0,14420
Densité (g cm⁻³)	19,32
Température de Tamman (°C)	420
Température de fusion (°C)	1064
Température d'ébullition (°C)	2808
Enthalpie de sublimation (kJ mol⁻¹)	343±11
Première énergie d'ionisation (kJ mol⁻¹)	890

Chimiquement, l'or massif est très peu réactif. Il appartient à la catégorie des métaux nobles qui comprend aussi l'argent et le platine. L'or est le plus électronégatif des métaux. Il possède une très grande affinité électronique, supérieur à celle de l'oxygène. Ses états d'oxydation sont +1 et +3 et permettent l'obtention de complexes où il est tétra coordonné. On observe aussi des états d'oxydation moins communs : -1 dans le cas de CsAu, RbAu, KAu et (CH₃)₄NAu ; +2 dans le cas de [AuXe₄](Sb₂F₁₁)₂ ou encore +5 dans [AuF₆]⁻. Ses composés les plus stables sont les chlorures. C'est le seul métal d qui n'a pas d'oxyde stable.

Dans les années 70, Bond et Sermon ont découvert que, sous la forme de petites particules nanométriques dispersées sur un support de SiO₂ ou de Al₂O₃, l'or pourrait catalyser la réaction d'hydrogénation des alcènes linéaires à des températures modérées[67, 68]. Toujours à la même époque, Parravano et al. ont constaté que les nanoparticules d'or dispersées sur MgO et Al₂O₃ sont actives pour les réactions de transfert d'hydrogène et d'oxygène[69, 70]. Cependant, les activités catalytiques mesurées pour ces réactions d'hydrogénation et d'oxydation étaient très en dessous de celles obtenues avec d'autres métaux nobles, c'est pourquoi les études sur l'or restaient peu nombreuses dans le domaine de la recherche en catalyse. Cette situation a changé lorsque Haruta a démontré que les nanoparticules d'or supportées sur des oxydes métalliques étaient, en fait, des catalyseurs très actifs pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO). Les nanoparticules d'or de taille inférieure à 5 nm,

supportées sur des oxydes réductibles (TiO_2 , Fe_2O_3), sont si actives qu'elles peuvent catalyser la réaction d'oxydation du CO même au-dessous de la température ambiante (à 200 K)[71, 72]. Son activité est meilleure que celle du platine [73] et sa variation en fonction de la taille est très différente. En effet, le TOF (Turn Over Frequency), qui mesure la vitesse de conversion du CO en CO_2 par seconde et par atomes de surface, est stable pour le platine, voire diminue quand la taille des nanoparticules décroît. En revanche, pour les nanoparticules d'or, la diminution du diamètre au-dessous de 5 nm entraîne une forte augmentation du TOF. Depuis lors, une activité et une sélectivité inhabituelle des nanoparticules d'or supportées ont été rapportées pour diverses réactions notamment la synthèse du méthanol à partir de CO_2 [74], la réduction du NO par H_2 , la réaction de « water gas shift »[75], l'époxydation du propène[76], l'hydrogénation du CO et du CO_2 [77], l'oxydation du méthane[78]ou des composés organiques volatils [79], des réactions impliquant les halogènes[80, 81] ainsi que d'autres réactions[82, 83].

Le point crucial pour la production de catalyseurs performants à l'or est l'obtention de nanoparticules très bien dispersées. Pour cela, la méthode de préparation est essentielle. Beaucoup de méthodes proposées dans la littérature sont basées essentiellement sur la précipitation du précurseur d'or à pH basique sur un oxyde minéral. L'obtention de nanoparticules n'est pas une tâche facile à cause de la tendance de l'or métallique à fritter. La préparation de catalyseurs performants nécessite le contrôle de nombreux paramètres et la compréhension du mode d'interaction entre l'or et le support.

I.4.1.b. Méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or

Il est difficile de déposer des nanoparticules d'or sur des oxydes métalliques par les méthodes classiques d'imprégnation. La raison principale réside dans le bas point de fusion de l'or, celui-ci est donc plus mobile et le phénomène de coalescence en est facilité (**Tableau I.6**).

Tableau I.6. Températures de fusion

Métal	Température de fusion [59] (°C)
Or	1064
Platine	1768
Palladium	1555

D'autre part, l'or se caractérise par une plus faible affinité pour les oxydes métalliques que le platine et le palladium qui sont les métaux les plus utilisés en catalyse de dépollution. Une autre raison provient du précurseur d'or qui est dans la grande majorité des cas l'acide tetrachloroaurique (HAuCl_4). Lors de la calcination, les ions chlorures favorisent le frittage des particules d'or, conduisant ainsi à la formation de particules supérieures à 10 nm et dès lors inactives. Néanmoins, à l'aide de l'hydrolyse de l'acide tétrachloroaurique et de rinçages successifs, il est possible de diminuer suffisamment la concentration en chlorure.

Jusqu'à la fin des années 80, les catalyseurs à base d'or étaient peu étudiés, probablement parce que la méthode de préparation employée qui est l'imprégnation ne permettait pas d'obtenir des matériaux à base d'or ayant des petites particules de taille inférieure à 5 nm [67, 68, 84]. L'utilisation d'une nouvelle méthode de préparation, le dépôt précipitation (DP) a permis à Huruta et al. [71] d'obtenir des catalyseurs ayant de très petites particules d'or (<4 nm), et possédant des propriétés catalytiques uniques.

Les méthodes de préparations peuvent être classées selon le **Tableau I.7** :

Tableau.I.7. Techniques de préparations de catalyseurs à nanoparticules d'or[85].

Catégories	Techniques de préparation	Support	Références
Préparation de précurseurs mixtes d'or et du métal composant le support	Coprécipitation	$\text{Be}(\text{OH})_2$, TiO_2 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , ZnO , In_2O_3 , SnO_2	[72, 86, 87]
	Alliage amorphe	ZrO_2	[88]
	Copulvérisation (Cosputtering) en présence de O_2	Co_3O_4	[89]
	Précipitation-déposition (HAuCl_4 en solution aqueuse)	$\text{Mg}(\text{OH})_2$, Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , Ti-SiO_2	[90]

Forte Interaction entre le précurseur d'or et le support	Greffage en phase liquide (complexe organo-aurique en solvant organique)	TiO ₂ , MnO _x , Fe ₂ O ₃	[91, 92]
	Greffage en phase gazeuse (complexe organo aurique)	Tout type, incluant SiO ₂ , Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , et charbon actif	[93, 94]
Mélange d'or colloïdal avec le support		TiO ₂ , charbon actif	[95]
Catalyseurs modèles sur supports monocristaux	Déposition sous vide (à basses températures)	MgO, SiO ₂ , TiO ₂	[96-98]

Les méthodes de préparations les plus simples et les plus utilisées font généralement appel aux précurseurs chlorés de l'or et majoritairement à H₂AuCl₄. Les techniques les plus employées sont :

i. Précipitation-déposition à l'urée ou dépôt précipitation homogène (DPH)

Le dépôt précipitation à l'urée (DPU) est la méthode la plus utilisée [99-101] : elle consiste à préparer des nanoparticules d'or supportées sur oxyde métallique, son principe est l'adsorption des anions d'or (AuCl₄⁻) qui sont hydrolysés par une augmentation du pH de la solution pour former Au(OH)₃ isolable dans l'eau et déposé sur le support [102, 103].

En accord avec le mécanisme de la déposition précipitation la surface idéale du support doit contenir une grande quantité de groupes hydroxyles et une surface spécifique large pour obtenir une dispersion élevée des particules d'or.

L'hydrolyse de l'urée est l'un des paramètres le plus bénéfique pour la formation des particules métalliques possédant des tailles réduites et cela est dû à l'hydrolyse lente de cette base à une température de 80°C selon l'équation suivante :



Le temps de maturation pour le DPU est de quelques heures au moins quatre heures contre 2 heures pour le DP NaOH [29, 104]. Le DPU permet également d'éliminer le maximum de chlorure ; moins de 200-300 ppm de chlore se trouvent dans le catalyseur, la taille des nanoparticules d'or obtenue après réduction à 400 °C est de l'ordre de 2 nm ; indépendamment de la teneur en or et de la nature de support [104].

ii. Imprégnation

Cette méthode consiste en une imprégnation du support avec la solution du sel précurseur soit par remplissage des pores du support avec la solution, soit par suspension du support dans une grande quantité de la solution, ensuite évaporée. L'échantillon est séché puis parfois réduit. L'interaction entre le support et le précurseur de la phase active est faible et le support réagit seulement comme la surface mère. Le précurseur d'or le plus utilisé est l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) [105, 106]. Les autres précurseurs d'or utilisés sont le chlorure d'or (AuCl_3) [107], l'acétate d'or ($\text{Au}(\text{OAc})_3$) [108], l'aurocyanure de potassium ($\text{KAu}(\text{CN})_2$) [70, 109], le complexe chlorure d'éthylènediamine d'or ($\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$) [109-111] et le 2-éthylhexanoate d'or ($\text{Au}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3$) [112]. Les préparations par imprégnation permettent d'avoir un taux de dépôt presque total mais conduisent à la formation de grosses particules d'or de 10 à 35 nm possédant en général de faibles activités catalytiques.

iii. Dépôt-précipitation

Cette méthode de préparation est la méthode la plus utilisée. Elle consiste à faire précipiter le sel du métal sous forme d'hydroxyde sur la surface du support en variant le pH [113]. La surface du support joue le rôle d'agent nucléique en stabilisant le précurseur déposé. Dans ce cas l'or n'est pas enterré dans la structure du support et la phase active bien dispersée reste à la surface du support. Pour les catalyseurs à base d'or, la méthode a été mise au point par Haruta et al. [114].

Cette méthode peut être appliquée pour des supports qui ont un pH au point de charge nulle (pHPCN) supérieur à 5 comme TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO , Al_2O_3 , Co_3O_4 . Elle est inefficace dans le cas de SiO_2 ou des charbons actifs [115].

iv. Déposition-précipitation par ajustement du pH

En résumé, le support est mis en suspension dans la solution du précurseur d'or. La suspension est maintenue à des températures entre 60 °C et 80 °C et le pH est ajusté à des valeurs entre 7 et 8 par addition goutte à goutte d'une solution de base (par exemple NaOH). Le mélange est ensuite filtré puis lavé avec de l'eau distillée chauffée à 60°C pour éliminer les ions Cl⁻ et Na⁺. Les solides ainsi obtenus sont ensuite placés à l'étuve à 80°C pendant 24 heures. Enfin ces solides sont soumis à un traitement thermique sous air[116, 117]. Plusieurs paramètres influencent la formation des nanoparticules: l'ajout du support avant ou après l'ajustement du pH de la solution du précurseur ; la valeur du pH ; la température de la solution pendant le contact entre le support et la solution de précurseur ; le temps de contact; la température de calcination ... Wolf et al.[118] étudièrent l'influence des paramètres de synthèse sur l'activité des catalyseurs : Au/TiO₂ ; Au/Co₃O₄ ; Au/ Al₂O₃ ; Au/ ZrO₂ et Au/SiO₂ dans l'oxydation totale du monoxyde de carbone. Ces catalyseurs ont été préparés par la méthode déposition précipitation. Les résultats obtenus montrent que : l'ajustement du pH de la solution de HAuCl₄ avant ou après l'ajout du support n'a pas d'influence significative sur l'activité catalytique. L'utilisation d'autres bases (NH₄OH ou NaOH) au lieu de Na₂CO₃ pour l'ajustement du pH n'a pas non plus d'influence significative. Le changement du temps de maturation de 2 h à 12 h ne conduit à aucun changement au niveau du taux de dépôt de l'or ou de la taille des particules d'or formées. La variation de la température de synthèse entre la température ambiante et 70°C n'améliore que légèrement l'activité catalytique. Par contre la valeur du pH et la température de calcination influencent beaucoup l'activité catalytique. Pour les catalyseurs or supportés sur TiO₂ obtenus à différents pH compris entre 5 et 10, l'activité catalytique dans l'oxydation de CO augmente avec l'augmentation du pH entre 5 et 8 puis atteint un maximum entre 8 et 9. Le taux de dépôt est maximum à pH inférieur à 8 (environ 60%) et baisse aux pH supérieurs à 8.

v. Adsorption ionique

➤ Adsorption cationique

Dans ce cas, le support est mis en contact avec la solution du précurseur d'or. Le précurseur d'or, s'il est sous forme d'un complexe chargé positivement, peut interagir avec les groupements chargés négativement à la surface du support et s'adsorber. Le pH de la solution doit pour cela être supérieur au p_{HPCN} du support. C'est une méthode essentiellement

appliquée aux zéolites [119], dans laquelle les protons ou d'autres cations ou anions à la surface ou dans la structure du support sont remplacés par ceux de la phase active.

Le complexe l'éthylènediamine d'or ($[\text{Au}(\text{H}_2\text{N}-\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)_2]^{3+}$) est utilisé pour l'échange cationique[120] alors que $[\text{AuCl}_4]^-$ est utilisé pour l'échange anionique[121]. Cette méthode est cependant peu utilisée.

➤ Adsorption anionique

Cette méthode est analogue à l'adsorption cationique. Cette fois ci, le précurseur d'or sous la forme d'un complexe chargé négativement peut interagir avec les groupements chargés positivement à la surface du support. Le pH de la solution doit pour cela être inférieur au pHPCN du support. Au final, le solide est séparé de la solution, lavé et séché avant traitement thermique.

➤ Echange cationique

Cette méthode repose sur le remplacement (échange) d'espèces cationiques (cations, protons) présentes à la surface du solide par des espèces cationiques du précurseur d'or. Le solide est ensuite récupéré puis prétraité. Le complexe cationique ($[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$) a été utilisé pour préparer des catalyseurs or sur mordenite (rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 15 et 206)[122].

I.4.2. Préparation des matériaux à base de palladium :

L'étude bibliographique a montré que les propriétés des catalyseurs à base de palladium peuvent être différentes selon le mode de dépôt du palladium et selon le précurseur utilisé. Shen et al.[123-125] ont étudié l'activité et la stabilité des catalyseurs à base de Pd préparés selon deux différentes méthodes de dépôt dans l'oxydation du méthanol. Ils ont montré que de grandes quantités de Pd^{2+} sont présentes à la surface de l'échantillon préparé par la méthode de dépôt- précipitation, même après réduction sous hydrogène à 500°C. Par conséquent, le catalyseur

Pd/ CeO_2 préparé par la méthode d'imprégnation s'est avéré être plus actif que celui préparé par dépôt-précipitation. Aires et al. [126] ont montré que l'activité et la stabilité catalytique des solides à base de Pd sont même influencées par le milieu, aqueux ou anhydre. Le choix du milieu dépend aussi de la nature du support. Roth et al. [127] ont également étudié l'influence des précurseurs utilisés sur les propriétés

catalytiques des solides Pd/alumine dans l'oxydation totale du méthane. Ils ont montré que le catalyseur préparé avec $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ a une activité plus élevée que celui préparé par PdCl_2 . Ils ont aussi montré que la présence de l'élément Cl a un effet négatif sur l'activité. Sciré et al.[128] ont effectué une étude sur la désactivation de différents supports imprégnés par Pd et ont montré que le précurseur de palladium utilisé a un effet sur la désactivation des catalyseurs et que la présence de l'élément Cl conduit à une désactivation plus rapide.

K. Bendahou lors de sa thèse de doctorat a montré que la présence des particules de palladium déposés par imprégnation par voie humide à la surface de la SBA-15 et chromosilicates mésoporeux exaltent l'activité de ces oxydes mésoporeux dans la réaction d'oxydation du toluène et que ces matériaux sont très sélectifs vers la formation de CO_2 et H_2O [129]. Mais en dopant les supports par l'aluminium ou du lanthane une inhibition de l'activité est remarquée ce qui peut être attribué à la forte interaction entre le métal (Al ou La) et le support laquelle modifie la densité électronique du métal (Pd) [129].

T.Barakat et al. [130] ont testé l'activité de catalyseurs Pd/ TiO_2 préparés par dépôt-précipitation et imprégnation en utilisant deux précurseurs PdCl_2 et $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. dans l'oxydation totale du toluène. Les résultats obtenus montrent que le catalyseur préparé par imprégnation par voie humide en utilisant le précurseur nitrate présente la meilleure activité ; par la suite, la synthèse des catalyseurs à base de palladium a été effectuée par la méthode d'imprégnation en phase aqueuse, en utilisant $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (pureté 99,9%) comme précurseur.

Plus récemment, H. Azzi dans son travail de thèse a préparé des catalyseurs à 1% en palladium supportés sur ZrO_2 , Ce- ZrO_2 et Co_3O_4 mésoporeux en employant l'imprégnation comme méthode de préparation[101]. L'analyse élémentaire de ces catalyseurs a révélé la présence de plus de 94% de palladium sur les supports à base de zirconium et 86% sur l'oxyde de cobalt. Ces matériaux ont été testés dans la réaction d'oxydation de toluène et ont montré des activités importantes et qui dépendent du support employé. Le catalyseur Pd/ Co_3O_4 a montré une meilleure activité que les catalyseurs Au-Pd/ Co_3O_4 et Au/ Co_3O_4 , et le catalyseur Pd/ ZrO_2 est plus actif que les catalyseurs Au-Pd/ ZrO_2 et Au/ ZrO_2 . Enfin, le catalyseur Pd/Ce- ZrO_2 est plus actif que Au/Ce- ZrO_2 .

I.4.3. Préparation des catalyseurs à base d'argent

L'argent n'est pas spécialement reconnu pour la force de son pouvoir catalytique en comparaison avec d'autres métaux nobles comme l'or, le platine, le palladium... etc. Pourtant son coût plus faible a incité les chercheurs à l'utiliser dans diverses réactions catalytiques.

Il est assez ductile et malléable, sa résistance mécanique est améliorée par addition de cuivre. Il a une excellente conductivité, propriété utilisée en électronique. Les sels d'argent sont photosensibles et sont utilisés en photographie. Le **Tableau I.8** présente les propriétés physiques et chimiques de l'argent.

Tableau I.8. Propriétés physiques et chimiques de l'argent métal

Numéro atomique	47
Masse atomique	107,87
Configuration électronique	[Xe] 4d ¹⁰ 5s ¹
Structure	Cfc
Rayon métallique (nm)	0,153
Densité (g cm⁻³)	10,5
Température de fusion (K)	1235,43
Température d'ébullition (K)	2485
Première énergie d'ionisation (kJ mol⁻¹)	758

Récemment, plusieurs équipes de recherche [131-137] se sont intéressées à l'étude des catalyseurs à base d'argent vu les propriétés que ce métal peut offrir dans de nombreuses réactions.

Il est généralement connu que l'activité des catalyseurs à base d'argent dépend principalement de la taille des particules [83, 138-141] de l'état d'oxydation et surtout de l'interaction avec le support [137, 142-144].

D'après la littérature [145-150] la méthode de dépôt-précipitation permet de former des nanoparticules de métal qui sont responsables de l'activité catalytique élevée de ces solides comparés à celle des solides préparés par d'autres types de méthodes par exemple l'imprégnation.

Une méthode chimique simple a été développée par B. Naik et al. pour la préparation de nanoparticules d'Ag dispersées uniformément sur une matrice mésoporeuse silicatée SBA-15 et ceci en utilisant le citrate trisodium comme agent réducteur de AgNO_3 [151].

Ismail a rapporté que l'activité photocatalytique de Ag/ TiO_2 est exaltée quand la taille des nanoparticules d'Ag diminue [152].

Chen et al. [135] ont montré pour les catalyseurs à base d'argent supportés que la nature des espèces d'argent formées dépend de la nature du support et influe beaucoup sur l'activité catalytique dans la réaction d'oxydation du formaldéhyde. Ils ont montré que la quantité et la dispersion des espèces dépendent également du support utilisé. Les catalyseurs avec des particules de Ag^0 de diamètre compris entre 8 et 10 nm donnent une meilleure activité catalytique.

Kundakovic et al. [138] ont montré que les particules d'argent de grande dimension (10 nm) sont plus efficaces dans la réaction d'oxydation du méthane. Les petites particules d'argent (<5nm) ont une faible activité. Ceci est dû aux différents types d'oxygène adsorbé à la surface sur les espèces d'argent. Certaines de ces espèces d'oxygène sont responsables de la combustion partielle et d'autres de la combustion totale. Ces espèces forment des oxydes d'argent (Ag_2O , AgO). Les petites particules sont monocristallines par contre les grosses sont polycristallines et favorisent la formation des espèces Ag—O.

Plusieurs travaux ont été menés [32, 153, 154] dans la dégradation des colorants azoïques par les nanoparticules d'argent supportées sur l'oxyde de titane. Ils ont trouvé que l'apport de l'argent au TiO_2 améliore l'activité photocatalytique de ce dernier dans la dégradation des colorants azoïques.

I.5. Conclusion :

Il ressort de cette étude bibliographique que le dopage par les métaux nobles du dioxyde de titane exalte son activité photocatalytique et permet d'étendre son activité dans le visible ce qui permet donc d'élargir le domaine d'application. L'utilisation de TiO₂ mésoporeux permet d'allier d'une part les propriétés spécifiques de TiO₂ et d'autre part les avantages d'une mésostructure en particulier une grande surface spécifique ce qui pourrait conduire à une meilleure dispersion des métaux nobles comparativement au P25. L'obtention de nanoparticules de métaux nobles très bien dispersées est souvent cruciale pour la production de catalyseurs performants à base de métaux nobles.

Ce travail concerne la préparation des catalyseurs à base de métaux nobles (Pd, Ag, Au) supportés sur TiO₂ mésoporeux. Les catalyseurs sont testés dans la photodégradation d'une part d'une molécule modèle un colorant azoïque le méthyle orange et d'autre part de polluants organiques contenus dans un échantillon d'une eau usée.

Références bibliographiques :

- [1] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chemical Reviews* 95 (1995) 69-96.
- [2] Bhantkhande, Pangarkar, *J. chem Technol Biotechnol* 77 (2001) 102-116.
- [3] Amy L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *95* (1995) 735-758.
- [4] S. Andersson, A.D. Wadsley, *Nature* 211 (1966) 581-591.
- [5] D.T.Cromer, K.Herrington, *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955) 4708-4709.
- [6] E.P. Meagher, G.A. Lager, *Can. Mineral* 17 (1979) 77-85.
- [7] C. Sarantopoulos, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
- [8] Y. Ku, R.M. Leu, K.C. Lee, *water research* 30 (1996) 2569-2578.
- [9] M.Maeda, T.Watanabe, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 9309-9312.
- [10] N. S.Lewis, M.L. Rosenbluth, *Wiley Interscience: New York* (1989) 45-121.
- [11] F.Y. Wang, Y.P. Wang, L.M. Lin, *Photocat. Purif. Treat. D.F. Ollis and H Al-Ekabi* (Editors), Elsevier Science Publishers B.V (1993).
- [12] Q.Huo, D.I.Margolese, U.Ciesla, P.Feng, T.E.Gier, P.Sieger, R.Leon, P.M.Petroff, G.D.Stucky, *Nature* 368 (1994) 317.
- [13] P.Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Nature* 396 (1998) 152-155.
- [14] J.C.Z. Yu, L.Z. Zheng, J.Zhao., *Chem. Mater* 15 (2003) 2280-2286.
- [15] Y. Yue, Z. Gao, *Chemical Communication* (2000) 1755-1756.
- [16] A.A. Soler-Illia, E. Sclan, A. Louis, P.-A. Albouy, C. Sanchez, *New J. Chemistry* 25 (2001) 156-165.
- [17] G.J.d, A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, *New J.Chemistry* 24 (2000) 493-499.

- [18] F. Leroux, P.J. Dewa, M.Intissar, G. Ouvrard, L.F. Nazar, J. Mater.Chemistry 12 (2002) 3245-3253.
- [19] T.V. Anuradha, S. .Ranganathan, NanoStruct Mater 12 (1999) 1063-1069.
- [20] Y. Wang, SG .Chen, X. .Tang, O. .Palchik, A. .Zaban, Y. Kolytyn, A. .Gedanken, J. Mater. Chemistry 11 (2001) 521-526.
- [21] L. .Zhao, J. Yu, B. Cheng, J solid state chemistry 178 (2005) 1721-2178.
- [22] D. Andreeva, T. Tabakove, L. Ilivea, A. Naydenov, D. Mehanjiev, M.V. Abrashev, Appl. Catal. A: Gen 209 (2001) 291.
- [23] M.P. Kapoor, Y. Ichihashi, K. Kuraoka, Y. Matsumura, J. Mol, , Catal. A: Chemical 198 (2003) 303.
- [24] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, L. Robben, V. Yarovy, M. Wark, Chemistry of Materials 22 (2010) 108-116.
- [25] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 5784-5791.
- [26] Z. Xiong, J. Ma, W.J. Ng, T.D. Waite, X.S. Zhao, Water Research 45 (2011) 2095-2103.
- [27] M.-S. Park, M. Kang, Materials Letters 62 (2008) 183-187.
- [28] J. Fang, S.-W. Cao, Z. Wang, M.M. Shahjamali, S.C.J. Loo, J. Barber, C. Xue, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 17853-17861.
- [29] R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, Journal of Catalysis 222 (2004) 357-367.
- [30] S. Kim, S.J. Hwang, W. Choi, The journal of physical chemistry 109 (2005) 24260-24267.
- [31] S. Sen, S. Mahanty, S. Roy, O. Heintz, S. Bourgois, D. Chaumont, Thin Solid Films 474 (2005) 245-249.
- [32] N.N. Binitha, Z. Yaakob, M.R. Reshmi, S. Sugunan, V.K. Ambili, A.A. Zetty, Catalysis Today 147, Supplement (2009) S76-S80.
- [33] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, Green Chemistry 13 (2011) 428-435.

- [34] S. Padikkaparambil, B. Narayanan, Z. Yaakob, S. Viswanathan, S.M. Tasirin1, *International Journal of Photoenergy* (2013).
- [35] M.M. Khan, J. Lee, M.H. Cho, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1584-1590.
- [36] A. FUJISHIMA, K. HONDA, *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [37] C. Guillard, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 135 (2000) 65-75.
- [38] J.M.Poyatos, M.M. Muñio, M.C.Almecija, J.C.Torres, D.Jocilene, E.Hontoria, F.Osorio, *Water, Air, and Soil Pollution* 205 (2010) 187-204.
- [39] G. Ghasemzadeh, M. Momenpour, F. Omid, M.R. Hosseini, M. Ahani, A. Barzegari, *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 8 (2014) 471-482.
- [40] J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 461-468.
- [41] J.-M. Herrmann, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2010) 85-93.
- [42] D.Chebli, *Thèse de Doctorat* (2010).
- [43] J.-M. Herrmann, *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129.
- [44] K. Wang, J. Zhang, L. Lou, S. Yang, Y. Chen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165 (2004) 201-207.
- [45] J. Sun, X. Wang, J. Sun, R. Sun, S. Sun, L. Qiao, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 260 (2006) 241-246.
- [46] J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 99 (1996) 57-66.
- [47] Y.J. Li, X.D. Li, J.W. Li, J. Yin, *Water Research* 40 (2006) 1119-1126.
- [48] K. Yamada, H. Nakamura, S. Matsushima, H. Yamane, T. Haishi, K. Ohira, K. Kumada, *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006) 788-793.

- [49] C.J. Tredwin, G. Georgiou, H.-W. Kim, J.C. Knowles, *Dental Materials* 29 (2013) 521-529.
- [50] D. Méndez, R. Vargas, C. Borrás, S. Blanco, J. Mostany, B.R. Scharifker, , *Applied Catalysis B: Environmental* (2015) 529-534.
- [51] T. Mukoyama, N. Shimoda, S. Satokawa, *Fuel Processing Technology* 131 (2015) 117-124.
- [52] M.J. Sampaio, C.G. Silva, A.M.T. Silva, L.M. Pastrana-Martínez, C. Han, S. Morales-Torres, J.L. Figueiredo, D.D. Dionysiou, J.L. Faria, *Applied Catalysis B: Environmental* (2015) 74-82.
- [53] K. Vinodgopal, D.E. Wynkoop, P.V. Kamat, *environmental science and technology* 30 (1996) 1660-1666.
- [54] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140 (2001) 87-92.
- [55] Y. Chen, K. Wang, L. Lou, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (2004) 281-287.
- [56] C. Wang, A. Yediler, D. Lienert, Z. Wang, A. Kettru, *Chemosphere* 52 (2003) 1225-1232.
- [57] V. Augugliaro, C. Baiocchi, A.B. Prevot, E. García-López, V. Loddo, S. Malato, G. Marci, L. Palmisano, M. Pazzi, E. Pramauro, *Chemosphere* 49 (2002) 1223-1230.
- [58] I. Oller, S. Malato, J.A. Sánchez-Pérez, W. Gernjak, M.I. Maldonado, L.A. Pérez-Estrada, C. Pulgarín, *Catalysis Today* 122 (2007) 150-159.
- [59] C. Karunakaran, R. Dhanalakshmi, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008) 588-593.
- [60] I.K. Konstantinou, V.A. Sakkas, T.A. Albanis, *Applied Catalysis B: Environmental* 34 (2001) 227-239.

- [61] A. Hegazy, E. Prouzet, *Chemistry of Materials* 24 (2012) 245-254.
- [62] G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa, *Edition Lavoisier* (1996) 431.
- [63] B. Ohtani, *Chemistry Letters*
37 (2008) 216-229.
- [64] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1.
- [65] L. Ilieva, J.W. Sobczak, M. Manzoli, B.L. Su, D. Andreeva, *Appl. Catal. A: Gen* 291 (2005) 85.
- [66] C.K. Costello, J.H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J.N. Lin, L.D. Marks, M.D. Kung, H. Kung, *Appl. Catal. A: Gen* 243 (2003) 15.
- [67] G.C.Bond, P.A.Sermon, G.Webbe, D.A.Buchanan, P.B. Wells, *Chemical communication* (1973) 444.
- [68] P.A.Sermon, G.C.Bond, P.B. Wells, *journal of chimecal society faraday Trans* 75 (1979) 385.
- [69] D.Y.Cha, G. Parravano, *J. Catal.* 18 (1979) 200.
- [70] S.Galvano, G. Parravano., *J. Catal.* 55 (1978) 178.
- [71] M. Haruta, T.Cobayashis, H.Sanon, N.Yamada, *journal of chimecal letters* 2 (1987) 405.
- [72] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J.Catal.* 115 (1989) 301.
- [73] G. R.Bamwenda, S.Tsubota, T. Nakamura, M.Haruta, *Catal. Lett* 44 (1997) 83.
- [74] H.Sakurai, M. Haruta., *Catal. Today* 29 (1996) 361.
- [75] H. Sakurai, A. Ueda, T. Kobayashi, M. Haruta., *Chem. Commun.* 3 (1997) 271.
- [76] T.Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta., *J. Catal.* 178 (1998) 566.
- [77] H. Sakurai, S. Tsubota, M. Haruta, *Appl. Catal:A* 102 (1993) 125.
- [78] R.J.H. Grisel, P.G.Kooyman, B.E. Nieuwenhuys, *J. Catal.* 191 (2000) 430.

- [79] R. Bonelli, C. Lucarelli, T. Pasinia, L.F. Liotta, S. Zacchinie, S. Albonetti, *Appl. Catal: A* 400 (2011) 54.
- [80] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catal., Rev.-Sci. Eng.* 41 (1999) 319.
- [81] M. Haruta, E.R.Savinova, C.G. Vayenas, M. Dekker, *Catalysis and Electrocatalysis on Nanoparticles*, A.Wieckowsk (2003) 645.
- [82] Y.-J. Huang, K.L. Ng, H-Y.Huang, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 23 (2011) 15203–15211.
- [83] M. Wang, D. Tian, P. Tian, L. Yuan, *Applied Surface Science* 283 (2013) 389-395.
- [84] D.A.Buchanan, G.Webbe, *journal of chimecal society faraday Trans* 71 (1975) 134.
- [85] M. Haruta, *Gold Bulletin* 37 (2004) 27.
- [86] R.M.T. Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.* 168 (1997) 125.
- [87] H. Kageyama, N. Kamijo, T. Kobayashi, M. Haruta, , *Physica B: Condensed Matter* 158 (1989) 183.
- [88] M. Shibata, N. Kuwata, T. Matsumoto, H. Kimura, *Chem Lett*, 11 (1985) 1605.
- [89] T. Kobayashi, M. Haruta, S. Tsubota, H. Sano, B. Delmon, *Sensor, Actuat.B: Chem* 1 (1990) 222.
- [90] W. Vogel, D.A.H. Cunningham, K. Tanaka, M. Haruta, *Catal. Lett, Catal. Lett* 40 (1996) 175.
- [91] Y. Yuan, A.P. Kozlova, K. Asakura, H. Wan, K. Tsai, Y. Iwasawa, *J.Catal*, 170 (1997) 191.
- [92] M. Okumura, M. Haruta, *Chem.Lett* 29 (2000) 396.
- [93] M. Okumura, S. Tsubota, M. Iwamoto, M. Haruta, *Chem. Lett* 27 (1997) 315.
- [94] M. Okumura, K. Tanaka, A. Ueda, M. Haruta, *Solid State Ionics* 95 (1997) 143.
- [95] J.-D. Grunwaldt, D. Kiener, C. Wogerbauer, A. Baiker, *J.Catal*, 181 (1999) 223.

- [96] W.T. Wallace, R.L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10964.
- [97] K. Kishi, M. Date, M. Haruta, *Surf. Sci* 486 (2001) 475.
- [98] M. Valden, S. Pak, X. Lai, D.W. Goodman, *Catal. Lett* 56 (1998) 7.
- [99] Z. Bailiche, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie. (2013).
- [100] N. Aneur, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie. (2014).
- [101] H. Azzi, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie. (2014).
- [102] J.W. Geus, J.A.R. van Veen, *Catalysis: An Integrated Approach*, Second Ed. 123 (1999) 459-485.
- [103] M. Haruta, *Gold Bulletin* 37 (2004) 27-36.
- [104] A. Hugon, N.E. Kolli, C. Louis, *Journal of Catalysis* 274 (2010) 239-250.
- [105] P.A. Sermon, G.C. Bond, P.B. Wells., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 75 (1979) 385.
- [106] N.J. Ossipoff, N.W. Cant, *Topics in Catalysis* 8 (1999) 161.
- [107] S.D. Lin, M. Bollinger, M.A. Vannice, *Catal. Lett.* 17 (1993) 245.
- [108] H.-S. Oh, J.H. Yang, C.K. Costello, Y.M. Wang, S.R. Bare, H.H. Kung, M. C.Kung, *J. Catal.* 210 (2002) 375.
- [109] W.N. Delgass, M. Boudart, G. Parravano, *J. Phys. Chem. B* 72 (1968) 3563.
- [110] S. Galvagno, G. Parravano, *J. Catal.* 55 (1978) 178.
- [111] J.Y. Lee, J. Schwank, *J. Cat.*, 102 (1986) 207.
- [112] M.A. Bollinger, M.A. Vannice, *App. Cat. B* (1996) 417.
- [113] M. Che, L. Bonneviot, in T. Inui (Editor), *Successful Design of Catalysts* (1988) 147.
- [114] S. Tsubota, M. Haruta, T. Kobayashi, A. Ueda, Y. Nakahara, P.E. V, in *Preparation of catalysts* (1991) 695.
- [115] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catalytic science series: Catalysis by Gold* 6 (2006) 80.

- [116] G. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Catal. Let.* 44 (1983) 1.
- [117] Y.J. Chen, C.T. Yeh, *J. Catal.* 200 (2001) 59.
- [118] A. Wolf, F. Schüth, *Appl. Catal. A: Genl.A* 226 (2002) 1-13.
- [119] V. Ponec, G.C. Bond, , *Catalysis by Metals and Alloys*, Elsevier, Amsterdam (1996).
- [120] G. Riahi, D. Guillemot, M. Polisset-Thfoin, A.A. Khodadadi, J. Fraissard, *Catal.Today* 72 (2002) 115.
- [121] Y.-M. Kang, B.-Z. Wan, *Appl.Catal: A* 128 (1995) 53.
- [122] I. Tuzovskaya, N. Bogdanchikova, A. Simakov, V. Gurin, A. Pestryakov, M. Avalos, M. H.Farías, *Chem. Phys* 338 (2007) 23-32.
- [123] J. Shen, Y. Matsumura, *J. Mol, Catal. A: Chem.* 153 (2000) 165.
- [124] Y. Matsumura, W.-J. Shen, Y. Ichihashi, H. Ando, *Catalysis Letters* 68 (2000) 181.
- [125] W.-J. Shen, Y. Matsumura, *Phys. Chem. Chem. Phys* 2 (2000) 1519.
- [126] F.J.C.S. Aires, I. Kurzina, G.G. Cervantes, J.C. Bertoliui, *Catal. Today* 117 (2006) 518.
- [127] D. Roth, P. Gélin, M. Primet, E. Tena, 37., *Appl. Catal. A: Gen* 203 (2000) 37.
- [128] S. Scirè, S. Miuico, C. Crisafulli, *Appl. Catal. A* 235 (2002) 21.
- [129] Karima.Bendahou, *Thèse de Doctorat* (2008).
- [130] T.Barakat, *Thèse de Doctorat en France, université de littorale cote d'opale* (2012).
- [131] S. Imamura, H. Yamada, K. Utani, *Applied Catalysis A: General* 192 (2000) 221-226.
- [132] X. Tang, J. Chen, Y. Li, Y. Li, Y. Xu, W. Shen, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 119-125.
- [133] N. Li, F. Gaillard, A. Boréave, *Catalysis Communications* 9 (2008) 1439-1442.
- [134] L. Zhang, C. Zhang, H. He, *Journal of Catalysis* 261 (2009) 101-109.
- [135] D. Chen, Z. Qu, S. Shen, X. Li, Y. Shi, Y. Wang, Q. Fu, J. Wu, *Catalysis Today* 175 (2011) 338-345.

- [136] A. Chongterdtoonskul, J.W. Schwank, S. Chavadej, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 358 (2012) 58-66.
- [137] Z. Qu, F. Yu, X. Zhang, Y. Wang, J. Gao, *Chemical Engineering Journal* 229 (2013) 522-532.
- [138] L. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Applied Catalysis A: General* 183 (1999) 35-51.
- [139] L. Jin, K. Qian, Z. Jiang, W. Huang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 274 (2007) 95-100.
- [140] X. Zhang, Z. Qu, J. Jia, Y. Wang, *Powder Technology* 230 (2012) 212-218.
- [141] W.G. Menezes, V. Zielasek, K. Thiel, A. Hartwig, M. Bäumer, *Journal of Catalysis* 299 (2013) 222-231.
- [142] K. Shimizu, M. Hashimoto, J. Shibata, T. Hattori, A. Satsuma, *Catalysis Today* 126 (2007) 266-271.
- [143] C.E. Volckmar, M. Bron, U. Bentrup, A. Martin, P. Claus, *Journal of Catalysis* 261 (2009) 1-8.
- [144] X. Zhou, C. Hu, X. Hu, T. Peng, *Journal of Hazardous Materials* 219–220 (2012) 276-282.
- [145] A.R. González-Elípe, J. Soria, G. Munuera, *Journal of Catalysis* 76 (1982) 254-264.
- [146] S. Rojluechai, S. Chavadej, J.W. Schwank, V. Meeyoo, *Catalysis Communications* 8 (2007) 57-64.
- [147] D.Y. Yoon, J.-H. Park, H.-C. Kang, P.S. Kim, I.-S. Nam, G.K. Yeo, J.K. Kil, M.-S. Cha, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 275-282.
- [148] S.G. Aspromonte, R.M. Serra, E.E. Miró, A.V. Boix, *Applied Catalysis A: General* 407 (2011) 134-144.
- [149] H. Wei, C. Gomez, J. Liu, N. Guo, T. Wu, R. Lobo-Lapidus, C.L. Marshall, J.T. Miller, R.J. Meyer, *Journal of Catalysis* 298 (2013) 18-26.
- [150] X. Guo, R. Wang, X. Wang, J. Hao, *Catalysis Today* 93–95 (2004) 211-216.

[151] B. Naik, V.S. Prasad, N.N. Ghosh, Powder Technology 199 (2010) 197-201.

[152] Ismail.AA, Microporous and Mesoporous Materials 149 (2012) 69-75.

[153] L.G. Devi, K.M. Reddy, Applied Surface Science 256 (2010) 3116–3121.

[154] S. Joseph, B. Mathew, Materials Science and Engineering: B 195 (2015) 90-97.

Chapitre II.

Techniques expérimentales

II.1. Préparation des matériaux

II.1.1. Produits utilisés

Les produits employés au cours de cette étude ainsi que leurs propriétés sont récapitulés dans le **Tableau II. 1**.

Tableau II. 1. Caractéristiques des différents produits chimiques.

Produits	Fournisseurs	Pureté	Caractéristiques
Isopropoxide de titane	Aldrich	97%	M=284,22g/mol D=0,96
Acide acétique	Sigma-Aldrich	≥ 99%	-
Pluronique (P123)	Aldrich	80%	-
AgNO₃	FLUKA	≥ 99%	-
Pd(NO₃)₂	Sigma-Aldrich	-	-
HAuCl₄	Aldrich	-	-
NaBH₄	Riedel-de Haen	99%	M= 46 g/mol, d=0,790
Urée (CH₄ON₂)	Riedel-de Haen	95%	-
Ethanol (C₂H₆O)	Biochem	99%	M=60g/mol
Méthyle orange	Acros organics	Pure	M=327,33 g/mol

II.1.2. Préparation de TiO₂ mésoporeux

Le TiO₂ mésoporeux a été préparé selon le protocole suivant [1] : 5 g d'isopropoxide de titane ont été ajoutés goutte à goutte à 30 ml d'une solution aqueuse d'acide acétique (20%), la solution est maintenue sous agitation pendant 4 heures pour l'obtention de la solution 1. La solution 2 a été obtenue en dissolvant 3 g de tribloc copolymère (Pluronic P123) dans 20 ml d'éthanol. La Solution 2 a été rajoutée goutte à goutte à la solution 1. La suspension obtenue est maintenue sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Finalement on transvase la solution obtenue dans un autoclave en téflon et on la met dans une étuve à 100 °C pendant 48 h. Après refroidissement à température

ambiante, le solide a été filtré, lavé avec de l'eau distillée à plusieurs reprises et séché pendant une nuit dans une étuve à 80°C et calciné sous air à 500 ° C (1 ° C / min) pendant 4 h.

II.1.3. Préparation de TiO₂ mésoporeux dopé par des métaux nobles

II.1.3.a. Préparation des catalyseurs à base d'or

Les catalyseurs à base des particules d'or sont préparés par dépôt précipitation à l'urée (DPU) à trois teneurs en or : 0,5%, 1,5% et 3%. La préparation des catalyseurs par cette variante est réalisée dans un réacteur à double paroi (**Figure II.1**).

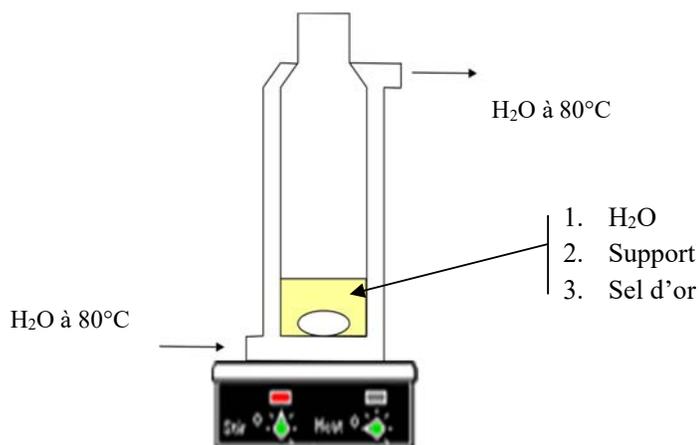


Figure II.1. Réacteur employé pour la préparation des catalyseurs à base d'or.

En premier lieu, 1g de support est mis en suspension avec 200 mL d'eau distillée et chauffée à 80°C. Ensuite, on ajoute 139 mL d'une solution aqueuse d'acide tétrachloroaurique (HAuCl₄) (3,65 x10⁻⁴ M) à la solution du support. Une solution aqueuse d'urée (3,65 x10⁻³ M) en excès a été ajoutée successivement et la solution a été chauffée sous agitation à 80°C pour la décomposer. La température est maintenue jusqu'à obtention du pH à 6-7, le mélange est fermé et maintenu sous agitation pendant 16 h. Après réaction, le mélange a été filtré et lavé avec de l'eau déminéralisée à 60°C à plusieurs reprises afin d'éliminer les ions Cl⁻ et NH₄⁺. Le catalyseur est séché pendant 24h à 80°C puis calciné sous air à 400°C pendant 4 h. Les catalyseurs sont nommés X %Au/ TiO₂ où X correspond au pourcentage massique en or.

La présence des chlorures et celle de l'or dans le filtrat et les solutions des lavages ont été vérifiées respectivement avec AgNO₃ et NaBH₄.

II.1.3.b. Préparation des catalyseurs à base d'Argent

i. Préparation des matériaux Ag/TiO₂ par imprégnation à humidité naissante

1g de TiO₂ est dispersé dans 100 mL d'une solution aqueuse de nitrate d'argent (AgNO₃). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 1 h dans un évaporateur rotatif à 60 °C puis la solution est évaporée sous vide. Le solide est séché durant 24 h à 80 °C puis calciné sous air à 400 °C (1°C/min) pendant 4 h.

ii. Préparation des matériaux Ag/TiO₂ en utilisant un agent réducteur

Les nanoparticules d'Ag dispersées sur TiO₂ mésoporeux ont été préparées par un procédé chimique simple développé par Naik et al. [2]; AgNO₃ est réduit par le citrate trisodique. On chauffe 10 mL d'une solution aqueuse d'AgNO₃ à 80 °C pendant 20 minutes dans un ballon à fond rond. 0,95 g de TiO₂ mésoporeux ont été ensuite ajoutées à cette solution ; le mélange obtenu est maintenu sous agitation pendant 30 mn. 10 mL d'une solution aqueuse 0,2 M de citrate trisodique a été ensuite ajoutée goutte à goutte à cette dernière. On maintient la solution finale sous agitation pendant 1 h, la solution a été refroidie à température ambiante, filtrée, lavée avec de l'eau distillée à 60 °C à plusieurs reprises et séchée à 60 °C pendant 60 h dans une étuve à vide.

II.1.3.c. Préparation des catalyseurs à base de palladium

1g de TiO₂ est dispersé dans 100 mL d'une solution aqueuse de nitrate de palladium ((Pd(NO₃)₂). Le mélange est maintenu sous agitation pendant 1 h dans un évaporateur rotatif à 60 °C puis la solution est évaporée sous vide. Le solide est séché durant 24 h à 80 °C puis calciné sous air à 400 °C (1°C/min) pendant 4 h.

II.2. Techniques de caractérisations des matériaux :

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par différentes techniques :

- ⊕ Diffraction des rayons X (DRX).
- ⊕ Analyse par spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD).
- ⊕ Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).
- ⊕ Adsorption d'azote.

II.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) :

La DRX est une technique d'analyse qui permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leurs tailles et leurs orientations dans le plan. Elle permet aussi d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un solide.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la « diffusion élastique », ou « diffusion de Rayleigh ».

II.2.1. a. Principe :

Lorsque les rayons X se projectent sur un morceau de matière, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), ces interférences vont être constructives dans certaines directions (c'est à dire les ondes s'additionnent), et sont destructives dans d'autres directions (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction

Si l'on détermine les directions pour lesquelles on observe un signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans « distance interréticulaire », alors les interférences sont constructives si $2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$

Où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X (nous rappelons que nous travaillons en rayonnement monochromatique). C'est la loi de Bragg (**Figure II. ure II.2**).

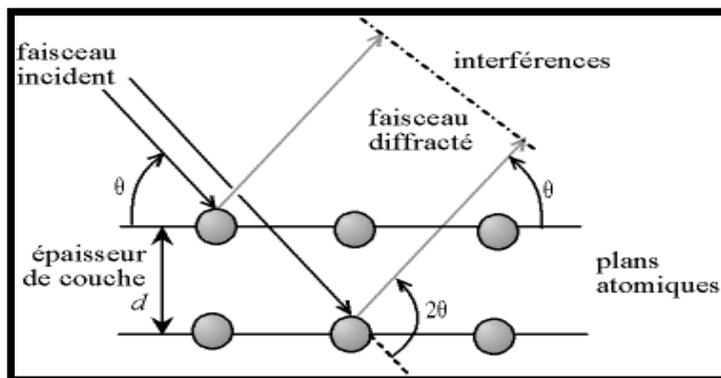


Figure II. 2. Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance interréticulaire d .

II.2.1. b. Appareillage et modes opératoires :

L'appareil utilisé pour enregistrer les diffractogrammes est un diffractomètre Bruker D5005 de géométrie θ - θ équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement $K\beta$ et de la fluorescence éventuelle (**Figure II.3**).

La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est déposée sur un porte échantillon. L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte-échantillon tourne autour d'un axe vertical afin d'augmenter les possibilités de diffraction. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle d'incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus [3].

Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 20° et 80° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 2 s. Les analyses ont été effectuées à l'université d'Oran.



Figure II. 3. Diffractomètre D5005 (Bruker) [3].

II.2.2. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD) :

La spectroscopie électronique concerne les sauts des électrons de valence des ions entre orbitales moléculaires. Les valeurs de l'énergie des niveaux électroniques d'une espèce chimique A quelconque sont quantifiées par l'équation de Schrödinger [4]:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1)$$

Elles forment une suite ordonnée $E_0, E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$. L'espèce A doit absorber de l'énergie pour passer de l'état E_n à l'état E_{n+1} . L'émission a lieu sous forme d'énergie électromagnétique

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu \quad (2)$$

L'envoi d'un photon de fréquence ν pourra provoquer la variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique. L'énergie totale de l'espèce comprend plusieurs termes :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{translation}} + E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{électronique}} \quad (3)$$

A l'exception des valeurs mises en jeu ($50000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$), les niveaux d'énergie électronique se situent dans la partie UV - visible du spectre électromagnétique. Pour cette raison, la spectroscopie électronique est appelée spectroscopie UV - visible. Elle correspond aux changements dans la répartition des électrons de valence (les électrons moins liés) et ces sauts entre diverses orbitales moléculaires. Elle ne concerne pas les électrons des couches internes trop fortement liés et pour lesquels des énergies très grandes sont nécessaires pour provoquer un changement dans leur répartition. Les unités de longueur d'onde λ sont les nanomètres (nm) [4].

Les transitions électroniques peuvent être classées en plusieurs groupes, selon la nature des sauts électroniques [4].

- ❖ Les transitions $d - d$ se rencontrent dans le cas des ions des métaux de transition
- ❖ Les transferts de charge impliquent un transfert d'électrons d'une orbitale occupée à une orbitale non occupée.
- ❖ Les transitions $\pi - \pi^*$ et $n - \pi^*$ impliquent les sauts d'électrons π ou d'électrons n entre orbitales moléculaires des molécules organiques

Donc :

Absorption = Atome fondamental + $h\nu$ absorbé \longrightarrow Atome excité

II.2.2.a. Appareillage et modes opératoires :

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchiée par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur varient avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchiée i doit être comparée à l'intensité incidente i_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).

II.2.2.b. Réflexion diffuse :

La réflexion diffuse sert à la mesure des spectres de réflexion diffuse pour des échantillons sous forme de poudres ou de pâtes (car position horizontale du porte échantillon). La réflexion est constituée de deux composantes : spéculaire et diffuse. La réflectance spéculaire (R_s) est la réflexion-miroir de la surface de l'échantillon. La réflectance diffuse (R_d) a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnant à la surface un aspect mat.

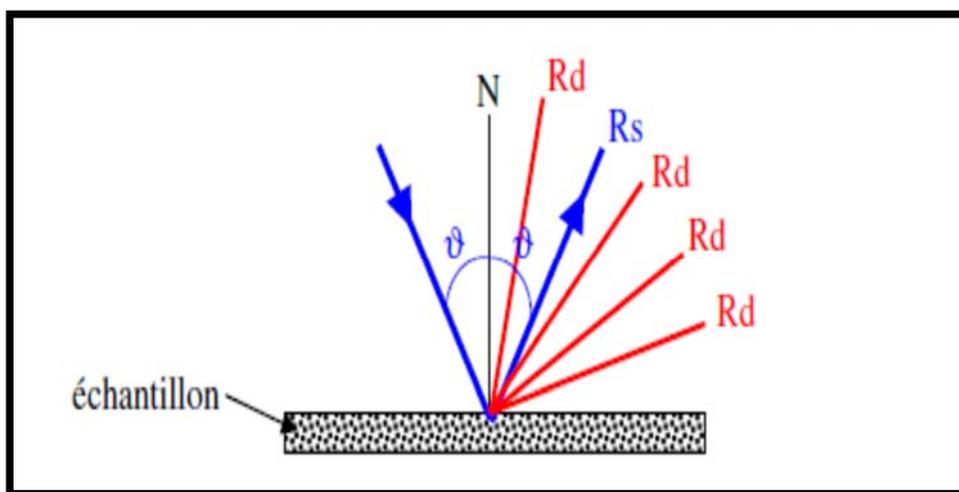


Figure II. 4. Les deux composantes de réflexion :spéculaire(R_s) et diffuse(R_d).

La lumière est projetée sur l'échantillon en position horizontale, la lumière réfléchie est collectée pour 20% de la surface de la sphère par deux larges miroirs hémisphériques positionnés au-dessus du chemin optique de la mante religieuse :

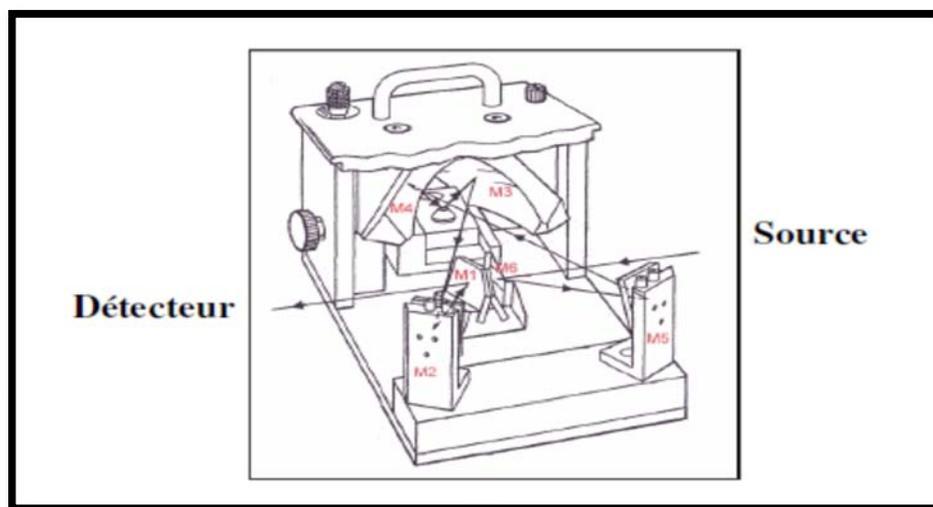


Figure II. 5. Schéma du système utilisant la réflexion diffuse [5].

Le faisceau est envoyé d'abord sur les deux miroirs plats M1 puis M2, puis sur un des miroirs elliptique (M3) (**FigureII.5**) qui le focalise sur l'échantillon. La seconde ellipse collecte alors la réflexion diffuse de l'échantillon. Les deux ellipses étant décalées, la partie spéculaire est réfléchi derrière l'ellipse collectrice. Puis le faisceau est réfléchi sur les deux autres miroirs plats M5 puis M6 et envoyé sur le détecteur.

Comme référence nous avons utilisé BaSO_4 qui est un matériau hautement diffusant et un peu absorbant, il réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de I arrivant au détecteur. Le pourcentage de réflexion de l'échantillon est comparé à celui du composé standard, blanc dans un grand domaine de longueur.

Les mesures ont été réalisées au sien du laboratoire ULCO en France « Dunkerque » sur un spectrophotomètre « Cary 100 UV-Vis » entre 200 et 800 nm avec un temps d'intégration de 0,96 s, une vitesse de balayage de 60 nm/min et une fente de 2 nm.

II.2.2.c. Déconvolution :

Plusieurs logiciels de traitement de données permettent de trouver la composition des échantillons à partir des spectres expérimentaux [6]. L'une des méthodes connues utilise le PeakFit comme logiciel pour la séparation et l'analyse des pics obtenus par spectroscopie et chromatographie.

Le PeakFit mène à détecter, séparer et à quantifier les pics présents sur chaque spectre. Ce logiciel donne les intensités, les aires, les centres et également la largeur de chaque pic. Cependant, il existe plusieurs méthodes pour la déconvolution des spectres, nous avons choisi la méthode Gaussian (**Figure II. 6**).

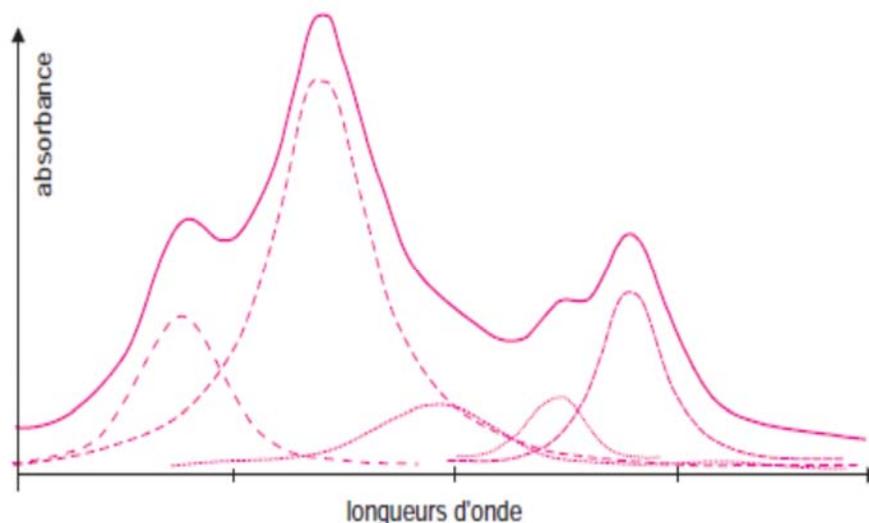


Figure II.6. Déconvolution d'une courbe spectrale d'un composé [6].

II.2.3. Adsorption physique sur les solides :

II.2.3. a. Phénomène d'adsorption :

A l'interface solide-gaz, les molécules provenant de la phase gazeuse peuvent soit rebondir sur la surface du solide, conformément au modèle simple de la théorie des gaz, soit se fixer à la surface pendant un temps plus ou moins long entraînant une surconcentration ou une quantité en excès à la surface du solide. Lorsque les forces mises en jeu ne font intervenir que des forces intermoléculaires du type Van der Waals, il s'agit d'adsorption physique. Dans

ce cas, l'énergie d'interaction « E_a » entre le solide (adsorbant) et la molécule adsorbée (adsorbat) est légèrement supérieure à l'énergie de liquéfaction « E_l » de l'espèce gazeuse.

Généralement, les équilibres d'adsorption sont représentés par des courbes isothermes qui représentent la quantité adsorbée (isotherme d'adsorption) ou désorbée (isotherme de désorption) en fonction de la pression « P » d'équilibre du gaz au-dessus du solide. En pratique, on utilise la pression relative P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de mesure ($\approx 77\text{K}$ dans le cas d'azote) [5].

Les isothermes peuvent être classées en 6 catégories d'après la classification de l'IUPAC [7]. La **Figure II.7** représente les différentes courbes d'isothermes d'adsorption pouvant être rencontrées :

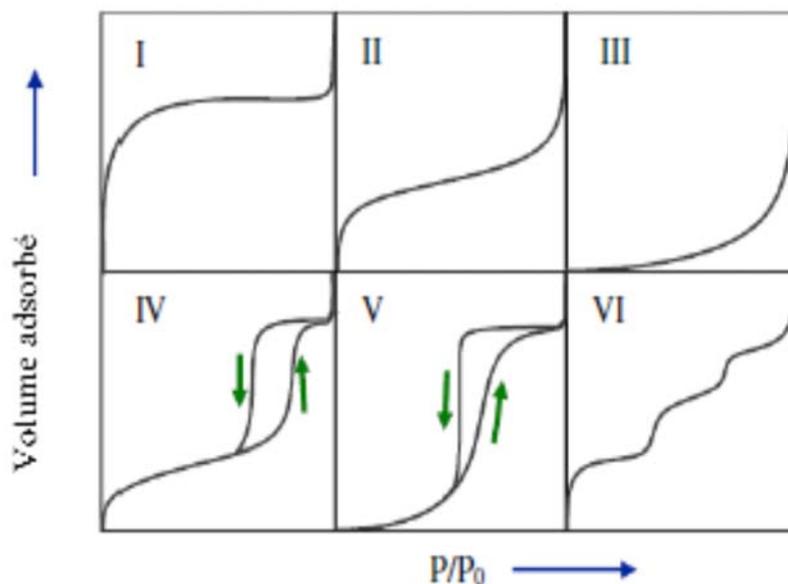


Figure II. 7. Les différentes courbes d'isothermes d'adsorption [7].

L'isotherme d'adsorption du type I est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

L'isotherme d'adsorption du type II est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption du type IV est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

La **Figure II.8** présente les 4 types de boucles d'hystérésis [5].

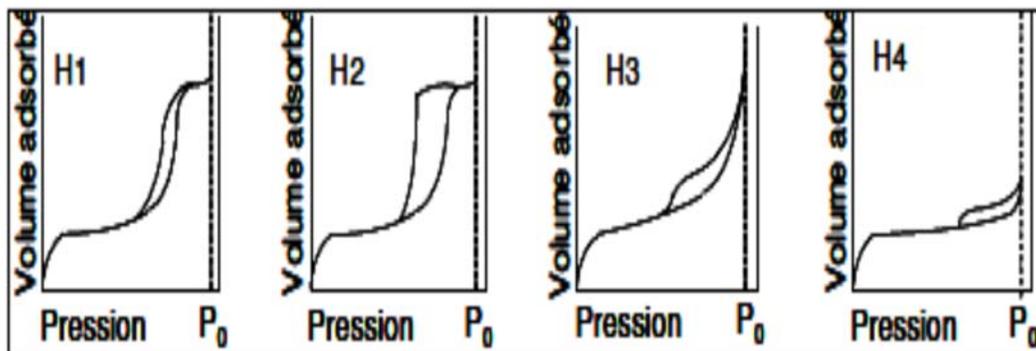


Figure II. 8. Les quatre types de boucles d'hystérésis.

- ☑ Type H1 est souvent associé à des solides constitués d'agglomérats (particules fortement liées les unes aux autres) conduisant à des distributions étroites de tailles des pores.
- ☑ Type H2 correspond à des solides poreux dont la distribution en tailles et dont les formes des pores ne sont pas uniformes et pour lesquels les effets de réseaux (blocage des pores) jouent un rôle important (cas des agrégats où les particules sont peu liées entre elles)

- ☑ Type H3 et H4 sont observés pour les agrégats générant des pores en fentes de tailles non uniformes (H3) et uniformes (H4).

II.2.3. b. Microporosité :

Des solides microporeux possèdent des pores de taille inférieure à 2 nm (zéolithes, charbons actifs, argiles...). Donc, la dimension des pores est du même ordre que celle des molécules adsorbées. Lors de l'adsorption, le remplissage de ces micropores s'effectue pour des pressions relatives très faibles (remplissage brutal en raison de la forte interaction adsorbat surface). Une fois les micropores remplis l'adsorption se poursuit à l'extérieur des micropores, sur la surface externe. Dans ce cas, les hypothèses de l'adsorption multicouches ne sont plus applicables.

En conséquence, l'équation BET ne peut plus être valablement utilisée pour mesurer l'aire spécifique. En fait, dans la pratique et pour des raisons de commodité, on continue toujours à caractériser un solide microporeux par son aire BET, car elle permet une comparaison et un classement rapide entre les divers échantillons. Plusieurs méthodes d'exploitation des isothermes d'adsorption permettent d'obtenir des informations quantitatives sur la microporosité. Ainsi une isotherme « t-plot » permet d'accéder au volume microporeux « V_{micro} » et à la surface externe « S_{ext} » simultanément. Elle considère que l'augmentation du volume adsorbé correspond à l'accroissement d'un film physisorbé d'épaisseur $t = f(P/P_0)$ sur la surface externe non poreuse.

L'épaisseur t de ce film peut être reliée de manière semi-empirique à P/P_0 par différentes isothermes modélisant l'adsorption sur un solide non-poreux de même nature [5].

II.2.3. c. Mésoporosité :

Dans le cas des solides mésoporeux, l'adsorbat se condense dans les mésopores pour des pressions inférieures à la pression de vapeur saturante P_0 . De même, lors de la désorption, l'évaporation du liquide hors des pores s'effectue à des pressions plus faibles que P_0 et la courbe de désorption ne suit pas celle de l'adsorption. Cet écart est attribuable à la pression capillaire qui empêche le gaz condensé de se désorber à la même pression que lors de l'adsorption. L'équation de Kelvin renseigne sur la tension de vapeur P régnant à la surface d'un liquide dans un capillaire. Elle peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\ln P/P_0 = f \cdot \gamma \cdot V_m / r_p \cdot R \cdot T$$

V_m : volume molaire du liquide.

r_p : rayon du ménisque.

γ : tension superficielle.

T : température absolue.

R : constante des gaz parfaits.

f : facteur dépendant de la forme des pores.

Cette relation indique que dans un pore de rayon r , la vapeur se condense à une pression inférieure à la pression saturante P_0 lors de l'adsorption et que lors de la désorption, le liquide ne commence à s'évaporer que si la pression devient égale à P . Il ne faut cependant pas oublier que la paroi va se recouvrir avant que la condensation ne se produise. Elle aura lieu pour un rayon apparent plus faible que le rayon réel r_p , la différence entre ces valeurs étant l'épaisseur de la monocouche adsorbée t . Dès lors, l'équation de Kelvin devient :

$$\ln P/P_0 = f \cdot \gamma \cdot V_m / r(p-t) \cdot R \cdot T$$

La méthode de Barrett, Joyner et Halenda ou méthode BJH est la plus utilisée pour calculer la distribution de la taille des pores. Elle est appliquée à la branche de désorption de l'isotherme et est basée sur l'équation de Kelvin. Cette méthode suppose l'existence de pores cylindriques ouverts aux deux extrémités et tient compte de la variation de l'épaisseur de la couche d'adsorption dans les grands pores. Elle permet de relier, pour un rayon de pore calculé, le volume adsorbé pour une pression P ; la dérivée du volume par rapport au rayon de pore en fonction de ce dernier donne l'allure de la distribution de la taille de pores ($dV/dr = f(r)$) [5].

II.2.3.d Méthode BET :

L'aire spécifique représente la surface accessible par unité de masse ($m^2 \cdot g^{-1}$). La technique utilisée est la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller) qui s'appuie sur l'équation BET suivante [5] :

$$X/V_a(1-X)=1/(V_m.C)+X*(C-1)/V_m.C$$

X: pression relative comprise entre 0,05 et 0,35.

V_a: volume adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

V_m : volume adsorbé correspondant à la monocouche par unité de masse d'adsorbant.

C : constante d'adsorption du gaz utilisé.

A partir de cette équation, on peut déterminer les valeurs C et V_m. Donc, on peut ainsi obtenir l'aire S_{BET} en multipliant le nombre de molécules adsorbées par la valeur s de la surface occupée par une molécule de l'adsorbant. Dans le cas de l'azote ($\delta_{N_2} = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$), cas le plus courant, l'aire spécifique S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est calculée selon l'équation suivante :

$$S_{BET} = 4,37 \cdot 10^6 * V_m$$

II.2.4. Appareillage et modes opératoires :

Les mesures ont été effectuées au niveau de notre laboratoire « LCSCO », à l'aide d'un appareil NOVA 1000e (Qantachrome instrument) (**Figure. II. 9**). L'échantillon est introduit dans la cellule de mesure et est mis dans la partie « **A** », il subit un dégazage sous vide à 250 °C, pendant deux heures et trente minutes. Ensuite, la cellule est placée dans la partie « **B** » pour effectuer les mesures, et en même temps le dewar est rempli par l'azote liquide. Après la mise sous vide du système, le dewar monte automatiquement pour couvrir toute la cellule qui contient l'échantillon et l'analyse est lancée ; le temps de l'analyse dépend de la nature de chaque matériau, ainsi que la masse introduite dans la cellule.



Figure II. 9. Appareil NOVA 1000° employé pour les mesures BET.

II.2.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La caractérisation des matériaux préparés par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) a pour objectif : la détermination de la nature des fonctions chimiques établies à la surface de chaque échantillon ; et par analyse IRTF ces fonctions vont générer des bandes d'absorption.

II.2.4.a. Définition :

Dans les conditions normales (CNTP), les atomes et les groupements fonctionnels qui constituent la matière sont animés par des mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à des rayonnements électromagnétiques dont leurs fréquences sont proches de leurs propres vibrations, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie du faisceau incident ; il y a alors absorption de l'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types de vibrations (d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [8] :

- ✦ Proche infrarouge (de 4000 à 14000 cm^{-1}).
- ✦ Moyen infrarouge (de 400 à 4000 cm^{-1}).
- ✦ Lointain infrarouge (de 400 à 200 cm^{-1}).

II.2.4.b. Appareillage et modes opératoires :

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse en utilisant un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine (4000 à 500 cm^{-1}) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Agilent Technologies Cary 640 série IRTF) au LCSCO (**Figure. II.10**) [9].

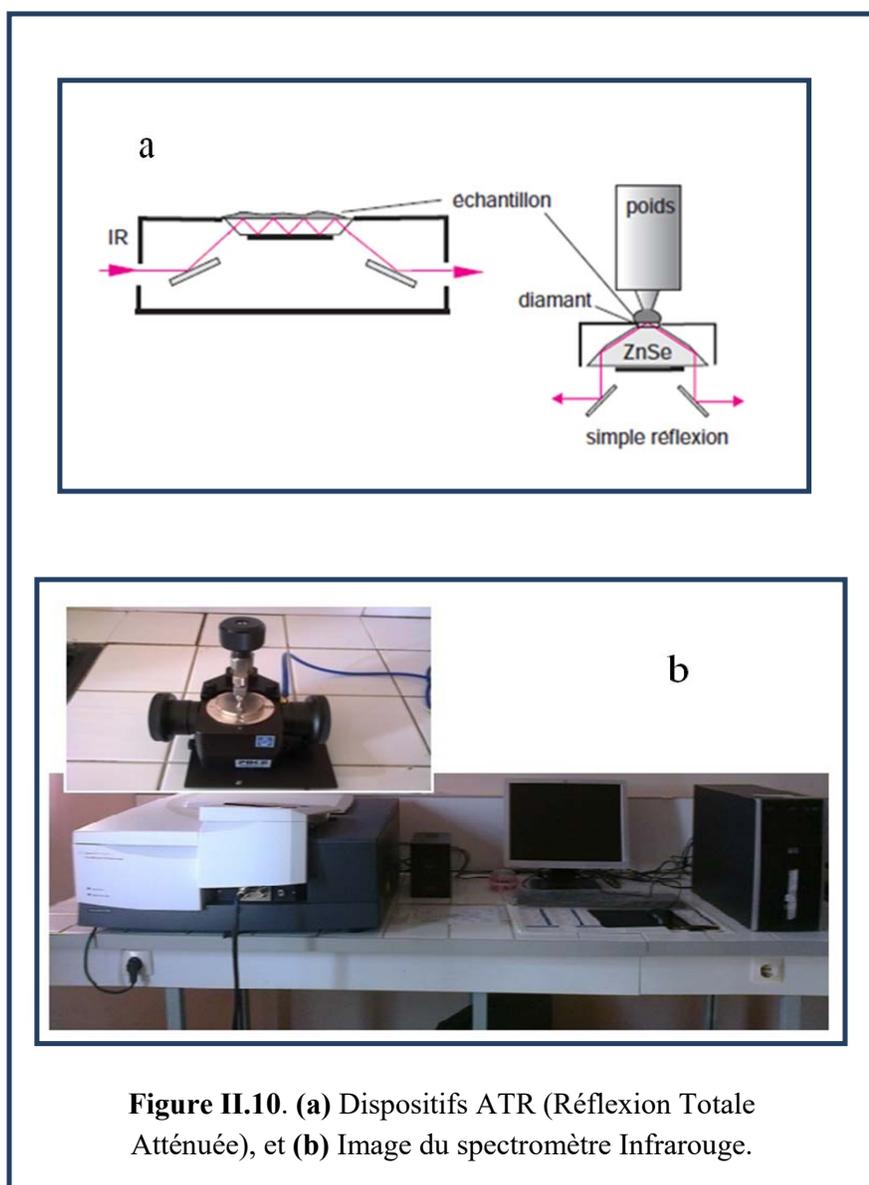


Figure II.10. (a) Dispositifs ATR (Réflexion Totale Atténuée), et (b) Image du spectromètre Infrarouge.

II.3. La dégradation des polluants organiques par photocatalyse :

II.3.1. Test photocatalytique :

Les performances catalytiques de chacun des matériaux préparés (TiO₂ mésoporeux pur et TiO₂ mésoporeux dopé par les métaux nobles) ainsi que TiO₂ P25 sont systématiquement évaluées dans la réaction de minéralisation de méthyle orange et d'un échantillon d'une eau usée réelle.

La formule semi développée de méthyle orange ainsi que sa structure sont présentées en **Figure II.11**.

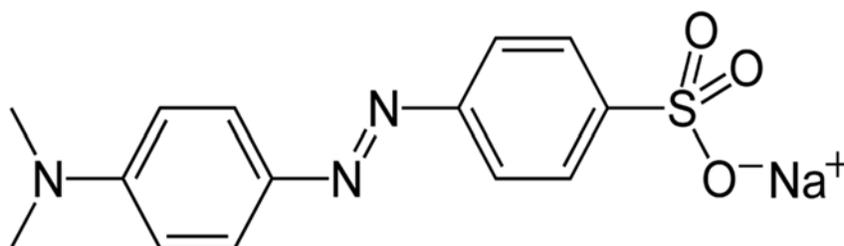


Figure II.11. Structure de la molécule de méthyle orange.

II.3.2. La photodégradation des polluants organiques par les UV :

L'expérience photocatalytique a été réalisée dans un photoréacteur Multirays (Heliosquartz, Italie) équipé de dix lampes échangeables UV (UVC, UVB ou UVA, 15 W chacune) (**Figure II.12**).



Figure II.12: Photoréacteur Multirays (Heliosquartz, Italie)

10 mg de catalyseur ont été ajoutés à 30 ml d'une solution de méthyle orange (20 ppm) contenue dans un réacteur en quartz. On maintient la suspension sous agitation dans l'obscurité pendant 30 minutes jusqu'à ce que l'équilibre adsorption / désorption soit atteint.

Un échantillon a été prélevé à la fin de la période d'adsorption sous obscurité ; juste après la lumière a été allumée. Des échantillons ont été prélevés à un intervalle de 30 minutes puis filtrés pour éliminer le catalyseur. La concentration de MO dans le filtrat a été obtenue en mesurant son absorbance à $\lambda = 463$ nm avec un spectromètre Perkin Elmer Lambda 2S (**Figure II.13**). Chaque essai a été effectué trois fois.

La photodégradation de méthyle orange et celle de l'eau usée ont été également effectuées sans catalyseur.



Figure II.13. Spectromètre Perkin Elmer Lambda 2S

A la fin de l'expérience, le carbone organique total (COT) a été mesuré avec un analyseur Shimadzu TOC-VCSH (**Figure II.14**). Le catalyseur a été séché à 80 ° C dans un four avant de le réutiliser pour tester sa stabilité.



Figure II.14. Analyseur Shimadzu TOC-VCSH.

II.3.3. Photodégradation des polluants organiques sous simulateur solaire :

Les expériences ont été effectuées avec un simulateur solaire LS1000 (Solar Light Company) (**Figure II.15**). Le mode opératoire est le même que celui décrit pour les expériences sous irradiation UV, à l'exception que les échantillons ont été prélevés à des intervalles de 1 heure.



Figure II.15. Simulateur solaire LS1000 (Solar Light Company)

Le taux d'abattement du carbone organique total est calculé par la relation suivante :

$$Conversion(\%) = 100 * (C_0 - C_t / C_0)$$

Où

C_0 : la concentration initiale à l'instant « t_0 ».

C_t : la concentration finale à l'instant « t ».

Références bibliographiques :

- [1] J. Liu, T. An, G. Li, N. Bao, G. Sheng, J. Fu . *Microporous and Mesoporous Materials* 124 (2009) 197–203.
- [2] B.Naik , V.S. Prasad , N.N Ghosh, *Powder Technology*, 199 (2010) 197–201
- [3] D. Lahcene, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, Université de Poitiers, France. 2013.
- [4] S.Ivanova, thèse de doctorat, Université Louis Paster de Strasbourg, France. 2004.
- [5] M. Hosseini, Thèse de doctorat, Université Du Littoral - cote d'opale, France. 2008.
- [6] A.R. Francis Rouessac, Daniel Cruché, *analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6^e édition, Paris, 2004.
- [7] A. IUPAC, *Manual of Symbols and Terminologie, Part 1 Colloid and Surface Chemistry*, *Pure. Appl. Chem.* 1972, 31, 578.
- [8] A. Hakkoum, Mémoire de magister, Université de Tlemcen, Algérie. 2010
- [9] S. Korso, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie. 2013.

Chapitre III.

*Caractérisation des matériaux
à base de TiO_2 mésoporeux dopé
par un métal noble (Au, Ag, Pd)*

III.1 Introduction

A l'aide de plusieurs techniques (DRX, UV-Vis en RD, IR et adsorption d'azote) nous avons étudié l'évolution structurale et texturale de TiO₂ mésoporeux en fonction de la nature du métal dopant (Au, Pd, Ag), de sa teneur (pourcentage massique : 0,5, 1,5 et 3%) et de son mode d'introduction dans le cas de l'argent.

III.2 Caractérisation des catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde de Titane mésoporeux (Au/TiO₂)

Trois catalyseurs à 0,5, 1,5 et 3% en poids d'or supportés sur TiO₂ mésoporeux ont été préparés par DPU et calcinés à 400°C. Les catalyseurs sont nommés X% Au/TiO₂ où X est le pourcentage en poids de l'or.

III.2 .1. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation par DRX permet de déterminer les différentes phases cristallines présentes dans chaque catalyseur, ainsi que la taille des cristallites d'or déposées sur l'oxyde de titane.

Les diffractogrammes de TiO₂ et des catalyseurs 0,5, 1,5 et 3% Ag supportés sur TiO₂ mésoporeux (**Figure III.1**) montre la présence des raies à $2\theta=25,22^\circ$, $37,72^\circ$, $48,08^\circ$, $53,81^\circ$, $54,61^\circ$, $62,57^\circ$, $69,56^\circ$, et $70, 21^\circ$ et qui correspondent respectivement aux faces (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116) et (220) de la phase anatase de l'oxyde de titane. La comparaison de ces diffractogrammes montre que la structure de TiO₂ est maintenue après introduction de l'or et après calcination et ceci quel que soit le pourcentage massique en or utilisé.

Il est à noter que les échantillons dopés à l'or sont mieux cristallisés que TiO₂ pur. A pH de l'ordre de 6,4 [1, 2] on assiste à une substitution des ions Cl⁻ par les OH⁻ dans la sphère de coordination de l'or, on peut suggérer que les espèces hydroxylées de l'or catalysent au cours du traitement thermique la recristallisation de TiO₂. Costello et al. [3] ont également trouvé que TiO₂ est mieux cristallisé après dépôt de l'or et/ou de palladium. Il est également à noter que pour des teneurs en or de 0,5 et 1,5%, les raies caractéristiques de l'or sont invisibles et ceci en raison de la petite taille des cristallites et/ou l'or est en trop faible quantité pour être détecté. Par contre pour une teneur en or de 3%, la raie de l'or à $2\theta= 44,5^\circ(200)$ est

détectée (la raie de l'or à $2\theta=38^\circ(111)$ coïncide avec celle de TiO₂) ; ceci montre que les particules d'or sont moins bien dispersées que celles des catalyseurs à 0,5 et 1,5%, en or. Une caractérisation par microscopie électronique est indispensable pour confirmer ce résultat car l'apparition de la raie pourrait être attribuée au fait que la teneur en or est plus importante. Notons que les raies sont déplacées vers les petits angles pour les teneurs en or de 0,5 et 1,5% ce qui traduit une augmentation du paramètre de maille ; ceci pourrait s'expliquer par le fait que les cations d'or Au³⁺ plus larges (rayon ionique 0.85 Å) ont été incorporés dans les positions tétraédriques de Ti(IV) (rayon ionique 0.67 Å). A l'inverse pour une teneur de 3% les raies sont déplacées vers les grands angles ce qui traduit une diminution du paramètre de maille ce qui pourrait s'expliquer par une densification de la mésostructure de TiO₂ à teneur élevée en or. Li et al. en reporté que les ions Ag⁺ catalysent la densification de la mésostructure de TiO₂ [4].

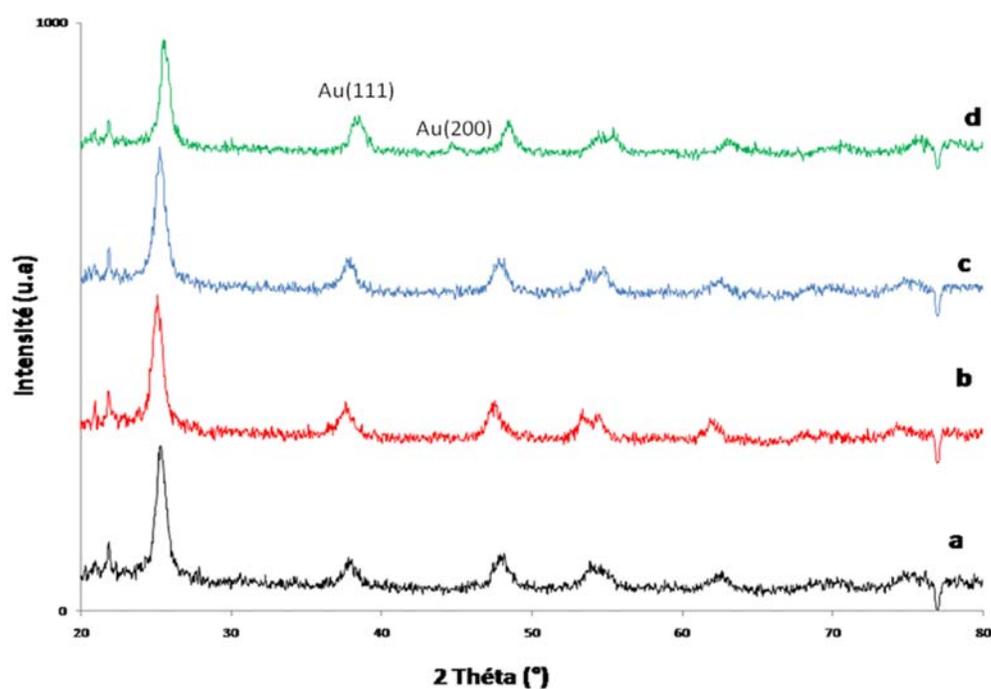


Figure III.1. Diffractogrammes RDX des matériaux : (a) TiO₂, (b) 0,5%Au/TiO₂, (c) 1,5%Au/TiO₂ et (d) 3%Au/TiO₂.

III.2 .2. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)

Les analyses UV-Vis en réflexion diffuse ont été effectuées sur TiO₂ mésoporeux et TiO₂ mésoporeux dopé à l'or à différentes teneurs 0,5, 1,5 et 3%. Les spectres sont reportés sur la **Figure III.2**. La zone spectrale 200 à 350 nm correspond à la structure du support [5]. Après ajout de l'or on observe d'une part que l'intensité de l'absorption dans cette zone a baissé ce qui pourrait s'expliquer par l'interaction entre le métal et le support [6] et d'autre part l'apparition d'une large bande entre 500 et 700 nm pour des teneurs en or de 1,5 et 3% . Cette bande est caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'or métallique. Il est important de noter que pour une teneur en or de 3%, on observe un élargissement de la bande ce qui est attribué à une plus grande taille de particules d'or ce qui est en accord avec les résultats DRX.

La déconvolution des spectres (**Figure III.3**) montre que la bande du phénomène de résonance du plasmon de surface est centrée à 529 nm pour le catalyseur 0,5%Au/TiO₂ et est caractéristique des particules d'or métallique de forme sphérique. En effet, Eustis et al. [7] ont rapporté que les particules d'or sphériques montrent une bande de résonance autour de 550 nm, alors que les particules non sphériques montrent deux bandes de résonance l'une autour de 550 nm et l'autre vers 620 nm. Les bandes à 429 et 572 nm visibles sur le spectre déconvolué du catalyseur à 1,5% en or sont attribuées respectivement aux clusters d'or ($1 < Au_n < 10$) et aux particules d'or sphériques [8].

Pour le catalyseur à 3% en or, les bandes à 430, 593 et 684 nm sont visibles sur le spectre déconvolué et sont attribuées respectivement aux clusters d'or [8], aux particules d'or sphériques et aux particules d'or non sphérique [7].

La **Figure III.4** montre l'effet de la forme des nanoparticules d'or sur la bande résonance plasmon ; la bande plasmon des nanoparticules d'or est composée de deux bandes d'absorption dont les positions correspondent aux fréquences d'oscillation du mode transversal et du mode longitudinal [7, 9, 10].

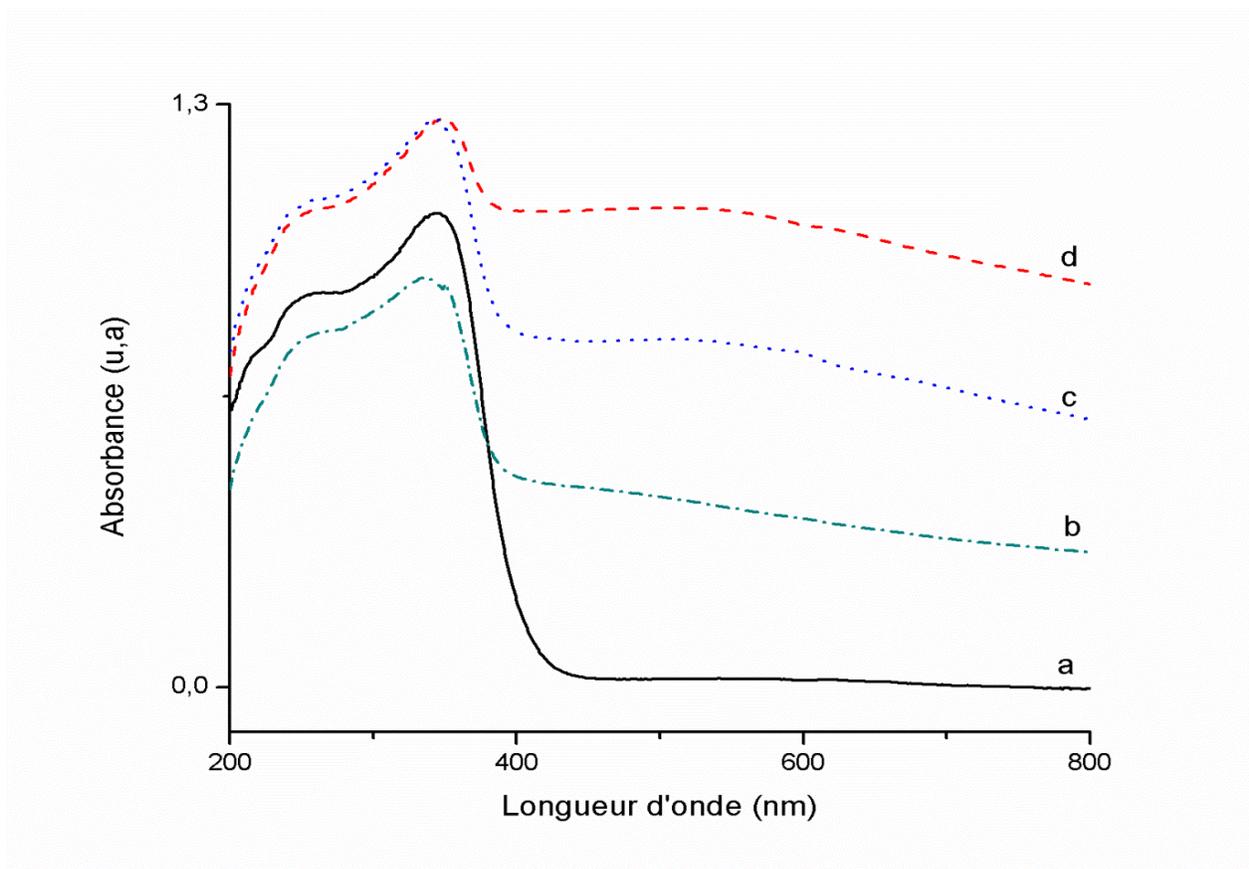
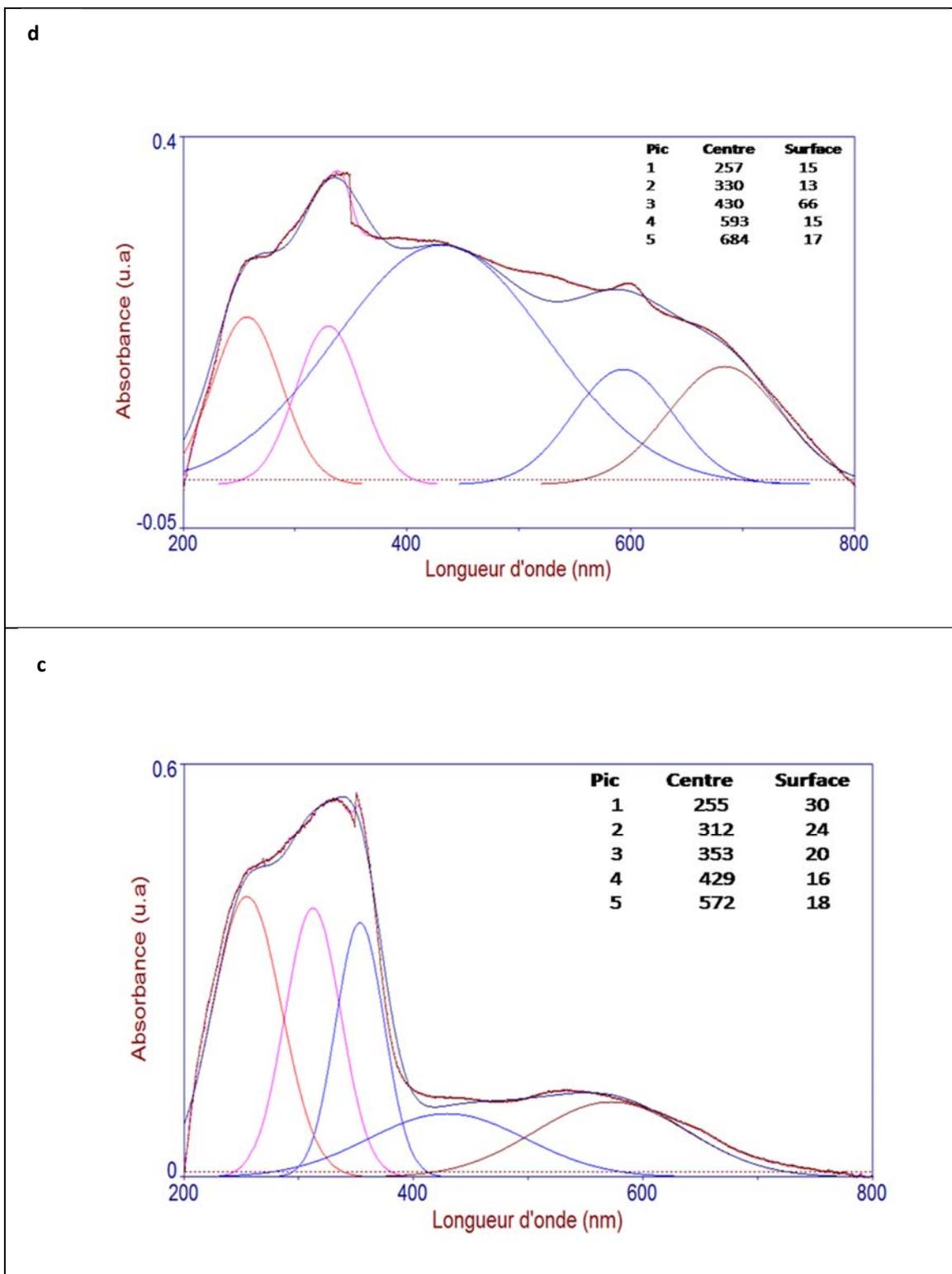


Figure III. 2. Caractérisation par UV-Vis en RD des matériaux : (a) TiO_2 , (b) 0,5%Au/ TiO_2 , (c) 1,5%Au/ TiO_2 et (d) 3%Au/ TiO_2 .



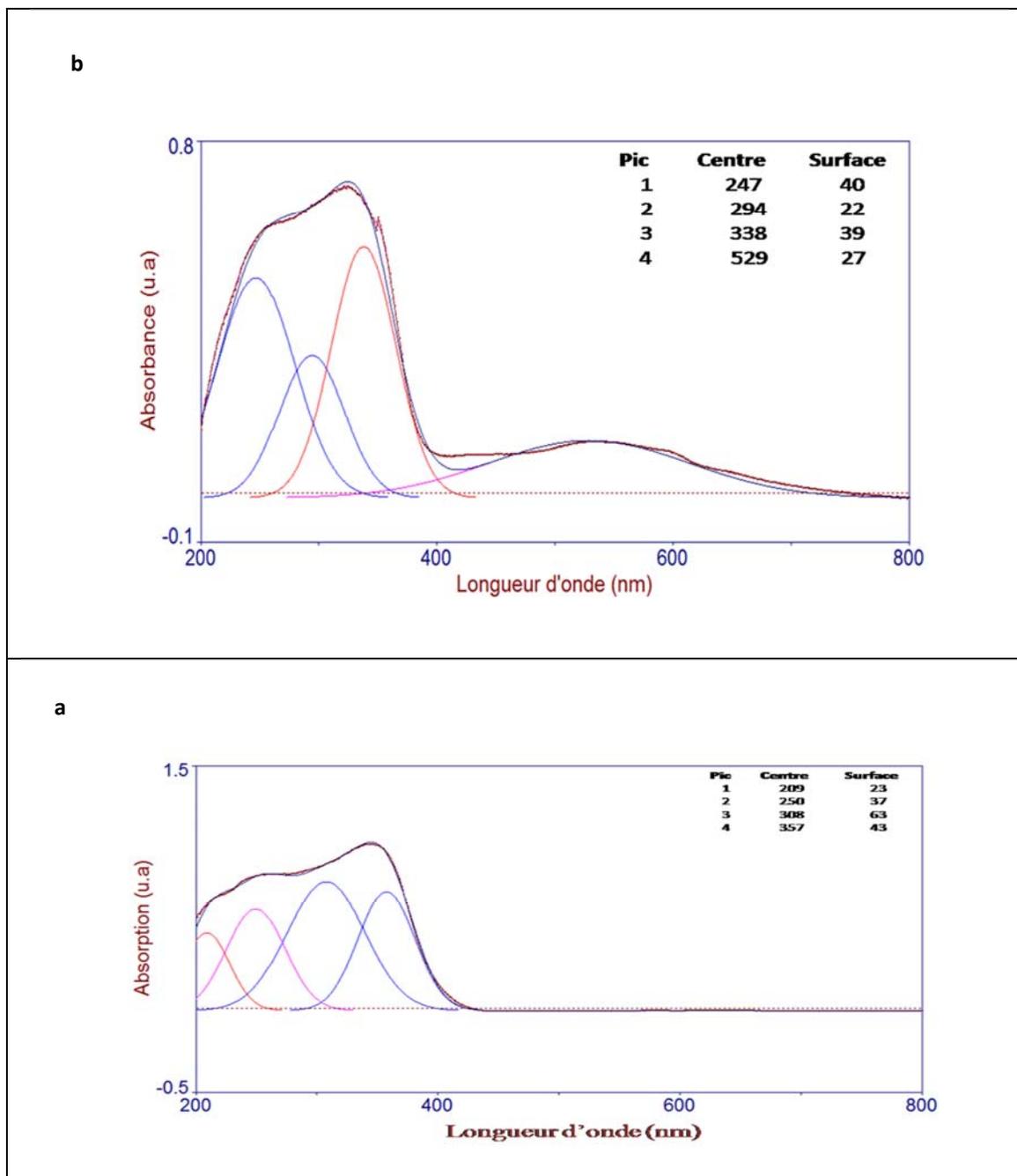


Figure III. 3. Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des matériaux (a) TiO_2 , (b) $0,5\% \text{Au/TiO}_2$, (c) $1,5\% \text{Au/TiO}_2$ et (d) $3\% \text{Au/TiO}_2$.

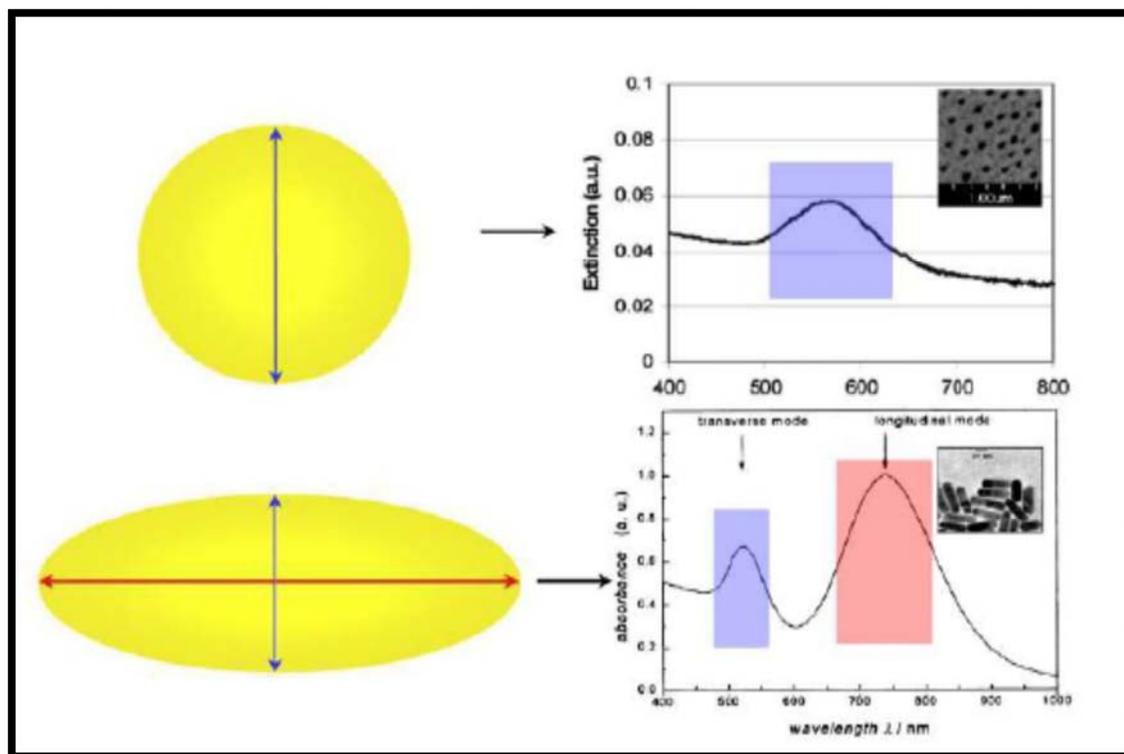


Figure III. 4. Effet de la forme des nanoparticules d'or sur la bande résonance plasmon[7, 9, 10].

III.2 .3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR de TiO₂ mésoporeux et TiO₂ mésoporeux dopé à l'or à différentes teneurs 0,5, 1,5 et 3% sont représentés sur la **Figure III. 5**.

La **Figure III. 5** montre pour TiO₂ la présence d'une bande vers environ 600 cm⁻¹ attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Ti-O de la phase anatase de l'oxyde de titane [11, 12]. Outre la présence de cette bande, une bande de faible intensité apparaît aux environs de 2330 cm⁻¹ attribué aux particules de CO confinées dans les pores[13]. La présence de CO dans les pores montre que l'agent structurant n'a pas été totalement oxydé lors de la calcination à 500°C sous air pendant 4h. Un résultat similaire a été reporté par Li et al.[4] qui ont montré par XPS la présence du carbone résiduel dans TiO₂ mésoporeux dopé à l'argent, suite à une combustion incomplète du surfactant lors de la calcination.

Il est à noter la présence de deux nouvelles bandes de faible intensité aux environs de 1367 cm⁻¹ et 1734 cm⁻¹ après introduction de l'or et attribuées à la vibration de la molécule d'eau adsorbée physiquement (vibration de la liaison H-O-H) [11].

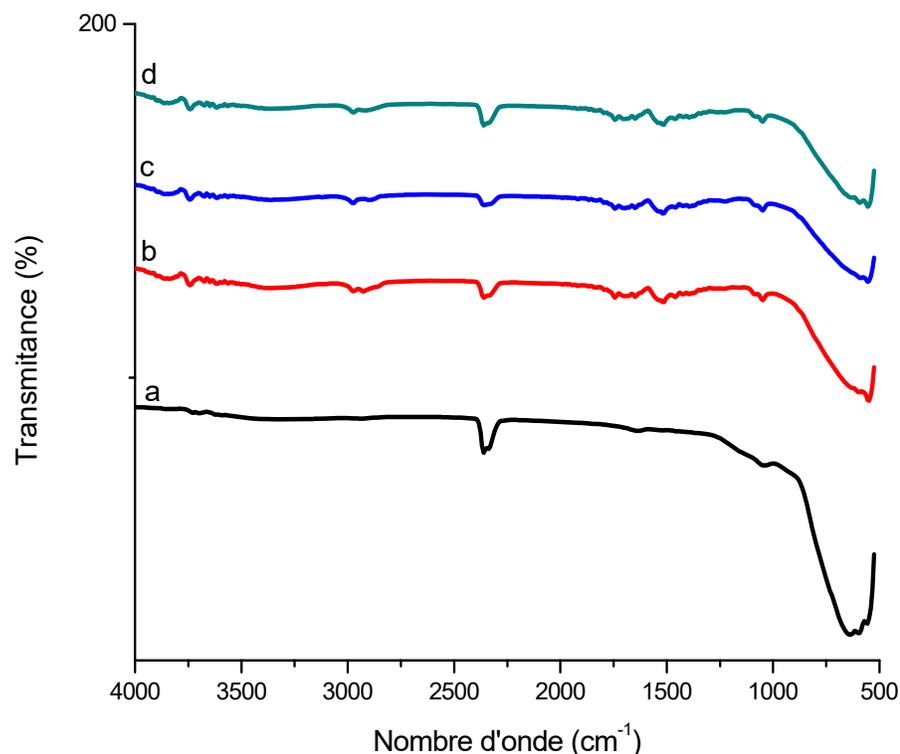


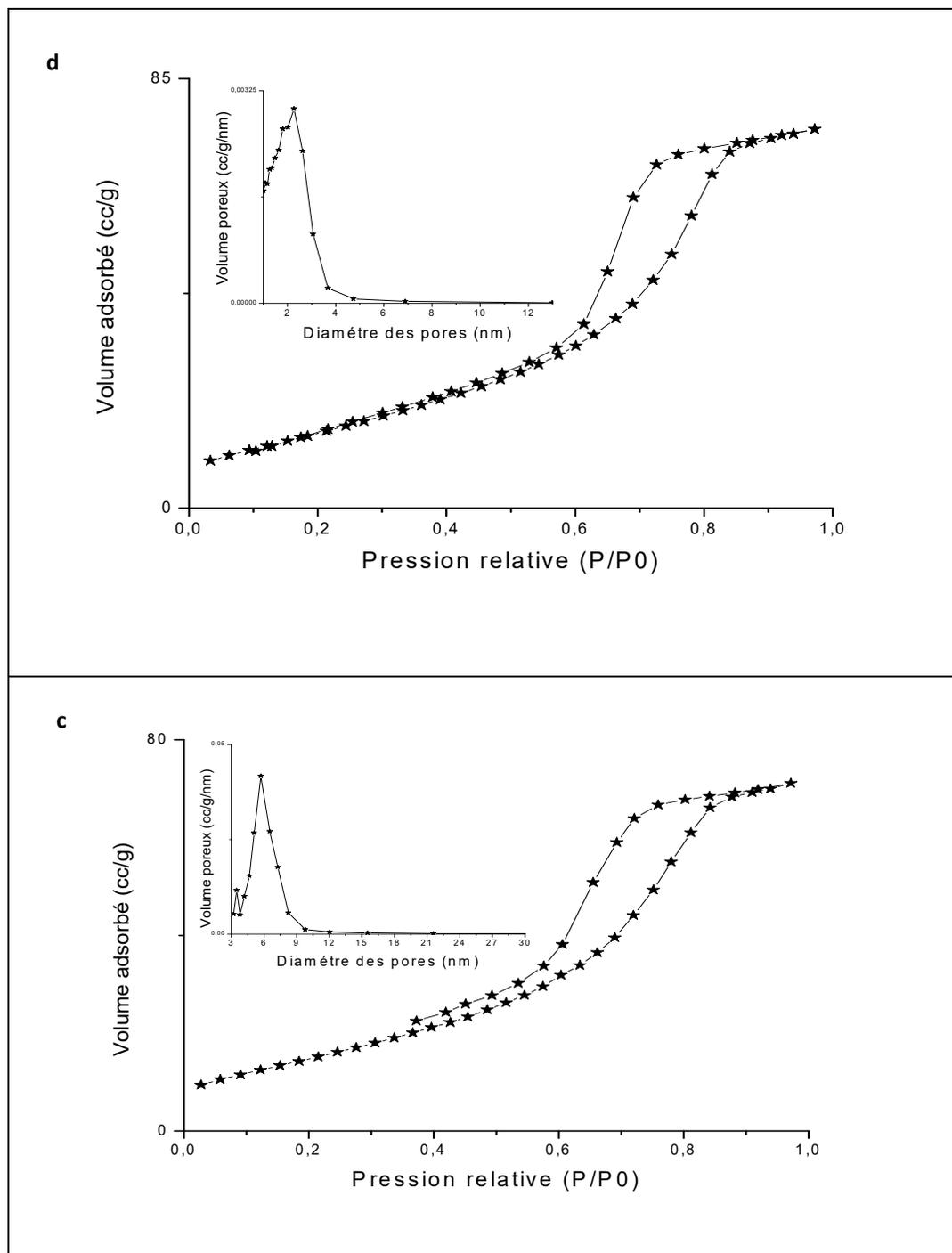
Figure III. 5. Caractérisation par IR des matériaux à base d'or :**(a)** TiO_2 , **(b)** 0,5% Au/TiO_2 ,
(c) 3% Au/TiO_2 .

III.2.4. Caractérisation par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 de TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé à l'or à différentes teneurs 0,5, 1,5 et 3% sont représentées sur la **Figure III.6**. En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [14] les isothermes sont de type IV, ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux; ceci indique que la structure mésoporeuse de TiO_2 est retenue après ajout de l'or et ceci quelle que soit la teneur en or utilisée. La **Figure.III.6** montre que les distributions de la taille des pores pour les teneurs en or de 0,5 et 1,5% sont similaires à celle de TiO_2 pur ; elle est légèrement plus large pour une teneur en or de 3%.

Les surfaces spécifiques des matériaux dopés à l'or sont plus faibles que celle de TiO_2 pur (**Tableau III.1**) ; cette diminution de la surface spécifique peut s'expliquer par l'obstruction partielle des mésopores par les particules d'or. Notons que la diminution de la

surface spécifique est plus importante pour une teneur en or de 3% ce qui pourrait s'expliquer, en accord avec les résultats DRX, par la plus grosse taille des particules d'or dans ce matériau.



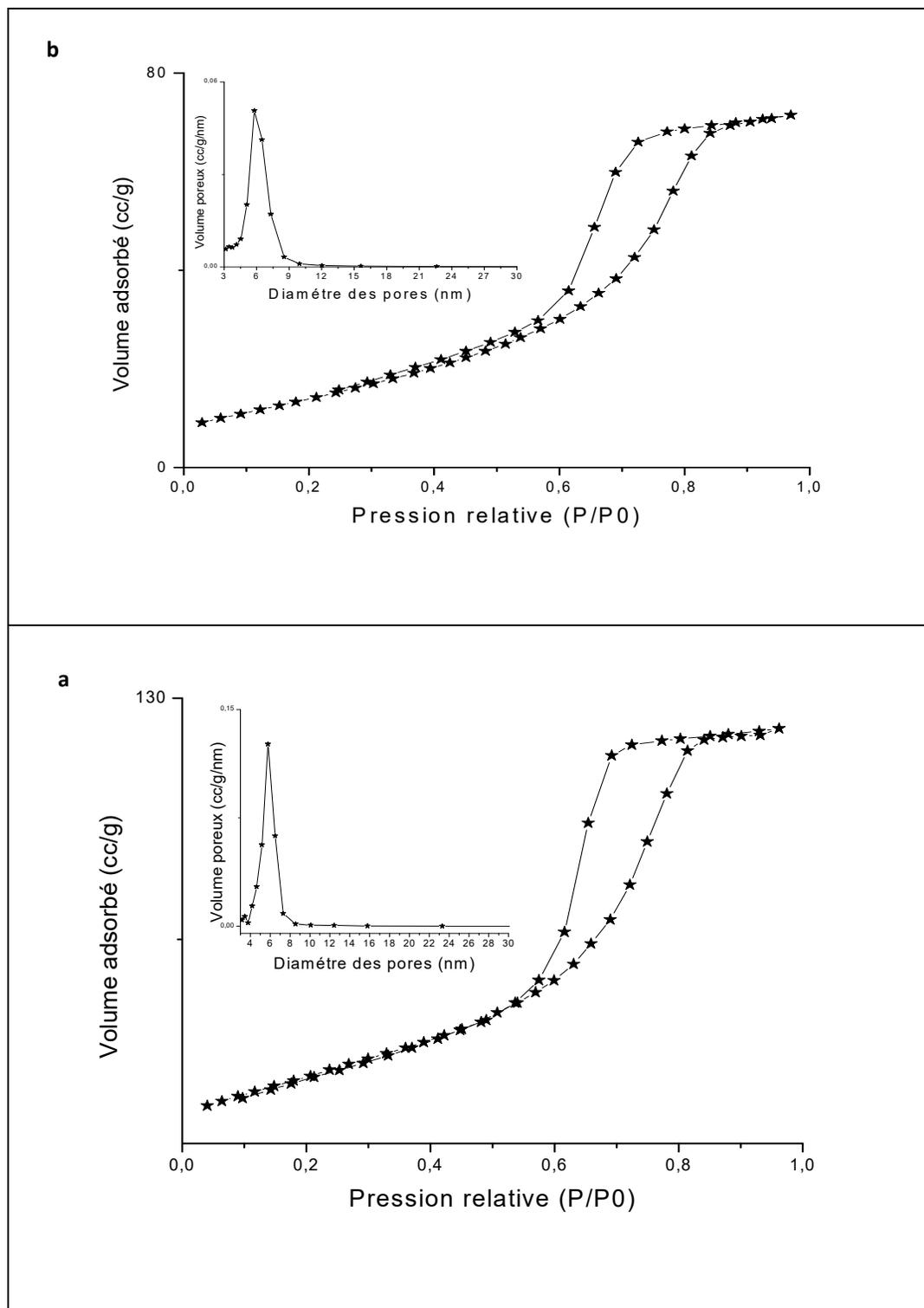


Figure III. 6. Isothermes d'adsorption-désorption et distribution de tailles des matériaux : (a) TiO_2 , (b) 0,5%Au/ TiO_2 , (c) 1,5%Au/ TiO_2 et (d) 3%Au/ TiO_2 .

Tableau III. 1. Propriétés texturales des catalyseurs X%Au/TiO₂.

Matériaux	S _{BET} (m ² /g)	Volume des pores (cc/g)	Diamètre principal des pores (nm)
TiO ₂	102	0,202	5,7
0,5%Au/TiO ₂	55	0,118	5,7
1,5%Au/TiO ₂	57,5	0,113	5,7
3%Au/TiO ₂	58	0,116	2,3

III.3 Caractérisation des catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde de titane mésoporeux (Ag/TiO₂)

III.3.1 Catalyseurs à base d'argent préparés par imprégnation à humidité naissante

III.3 .1.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La comparaison des diffractogrammes de TiO₂ et des catalyseurs 0,5, 1,5 et 3% Ag supportés sur TiO₂ mésoporeux (**Figure III.7**) montre que la structure de la phase anatase de TiO₂ est maintenue après introduction de l'argent et après calcination et ceci quel que soit le pourcentage massique en argent utilisé. Il est à noter que les échantillons dopés à l'argent tout comme ceux dopés à l'or sont mieux cristallisés que TiO₂ pur. Il est également à noter que quelle que soit la teneur en argent utilisée, les raies caractéristiques de l'argent sont invisibles et ceci en raison de la petite taille des cristallites et/ou l'argent est en trop faible quantité pour être détecté. Rappelons que pour les catalyseurs dopés à l'or, la raie caractéristique de l'or est visible pour une teneur de 3%. Notons que les raies sont déplacées vers les grands angles pour une teneur en argent de 3% comme cela a été observé pour le catalyseur dopé à 3% en or ce qui traduit une diminution du paramètre de maille ce qui pourrait s'expliquer par une densification de la mésostructure de TiO₂ à teneur élevée en argent [4].

Pour les teneurs en argent de 0,5 et 1,5%, le déplacement des raies n'est pas observé contrairement à ce qui a été observé pour les catalyseurs à base d'or ayant les mêmes teneurs.

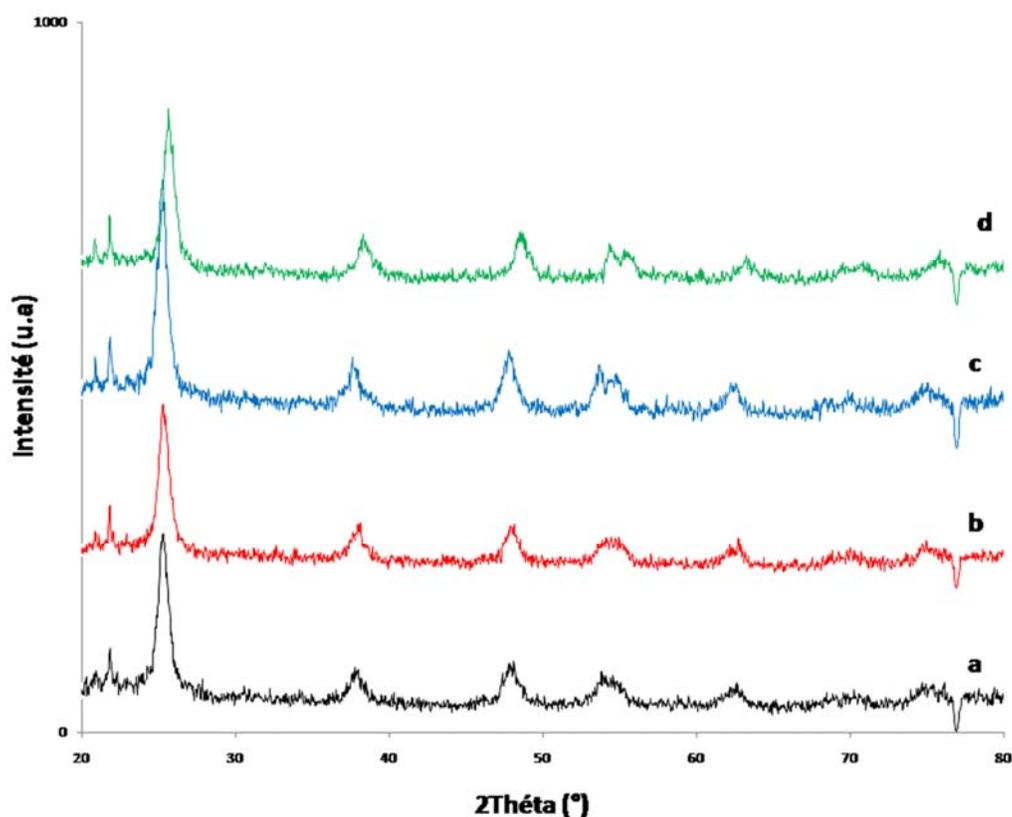


Figure III.7. Diffractogrames DRX des catalyseurs : (a) TiO_2 , (b) 0,5%Ag/ TiO_2 , (c) 1,5%Ag/ TiO_2 et (d) 3%Ag/ TiO_2 .

III.3 .1.2 Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)

Les analyses UV-Vis en réflexion diffuse ont été effectuées sur TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé à l'argent à différentes teneurs 0,5, 1,5 et 3%. Les spectres sont reportés sur la Figure III.8. La zone spectrale 200 à 350 nm correspond à la structure du support [5]. Après ajout de l'argent on observe que l'intensité de l'absorption dans cette zone a changé ce qui pourrait s'expliquer par l'interaction entre le métal et le support[6].

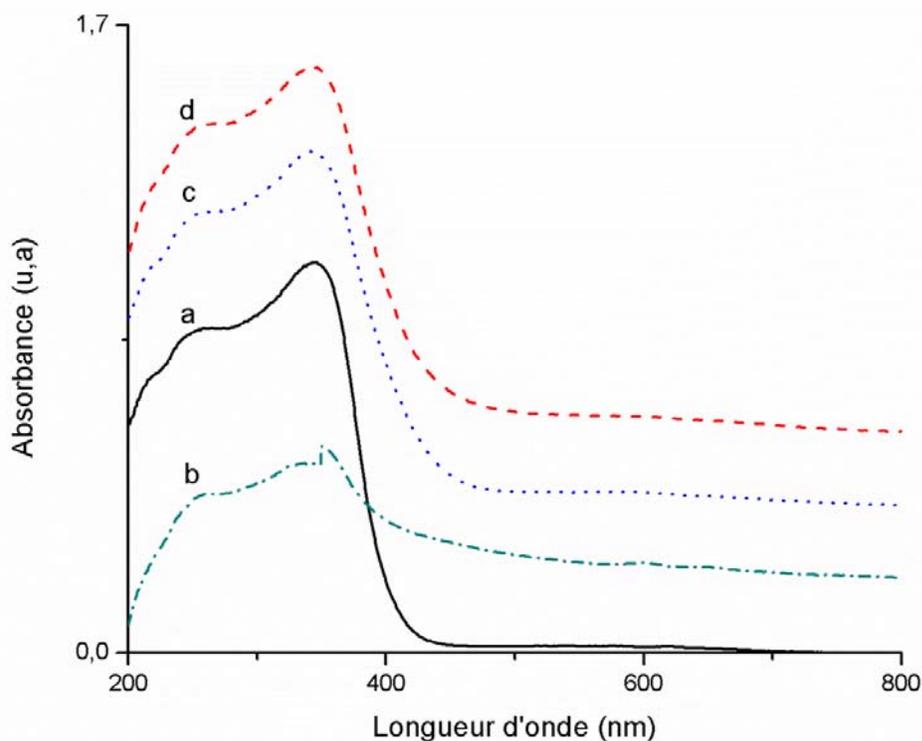
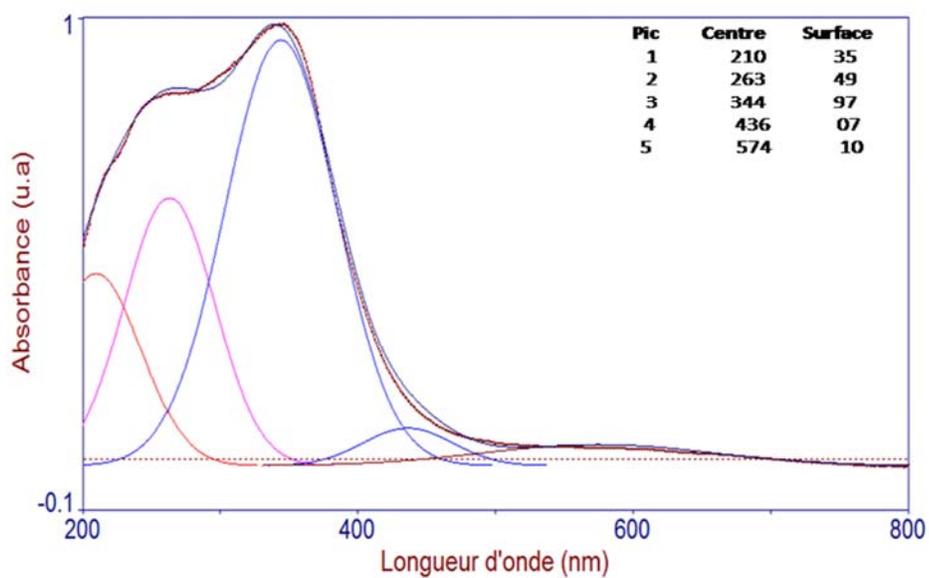


Figure III. 8. Spectres UV-Vis en RD des matériaux à base d'argent : (a) TiO_2 , (b) 0,5%Ag/ TiO_2 , (c) 1,5%Ag/ TiO_2 et (d) 3%Ag/ TiO_2 .

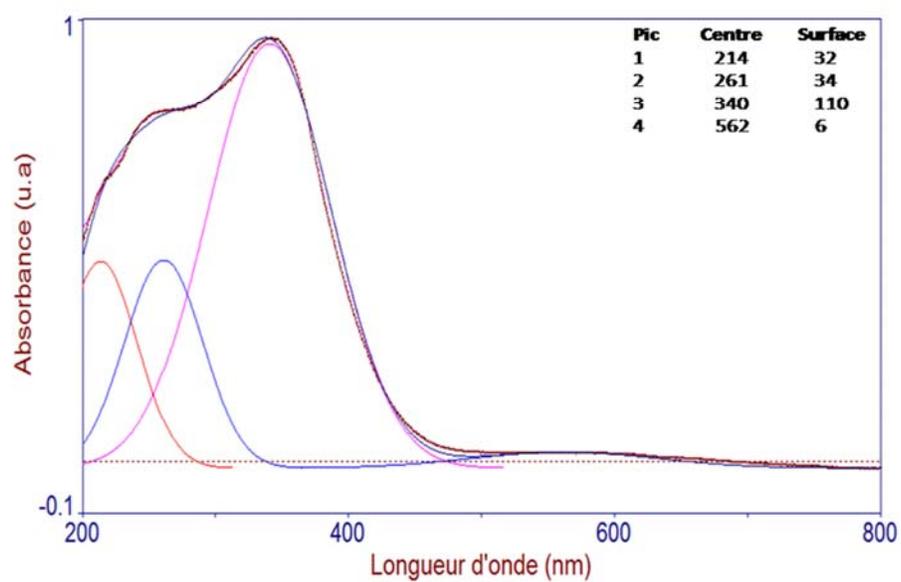
La déconvolution des spectres (**Figure III.9**) montre la présence de deux autres bandes centrées à 406 et 591nm, et à 450 et 574 nm respectivement pour les catalyseurs 0,5 et 3% Ag attribuées respectivement aux clusters d'argent et à la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'argent métallique [7, 15, 16].

Pour le catalyseur à 1,5% en argent, il est important de noter d'une part l'absence de la bande caractéristique des clusters d'argent et d'autre part l'aplatissement de la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'argent métallique ; ceci est attribué à la présence de très petites particules ; en effet de très petites particules d'argent (<2 nm) ne montrent pas la bande du phénomène de résonance du plasmon de surface [17, 18]

d



c



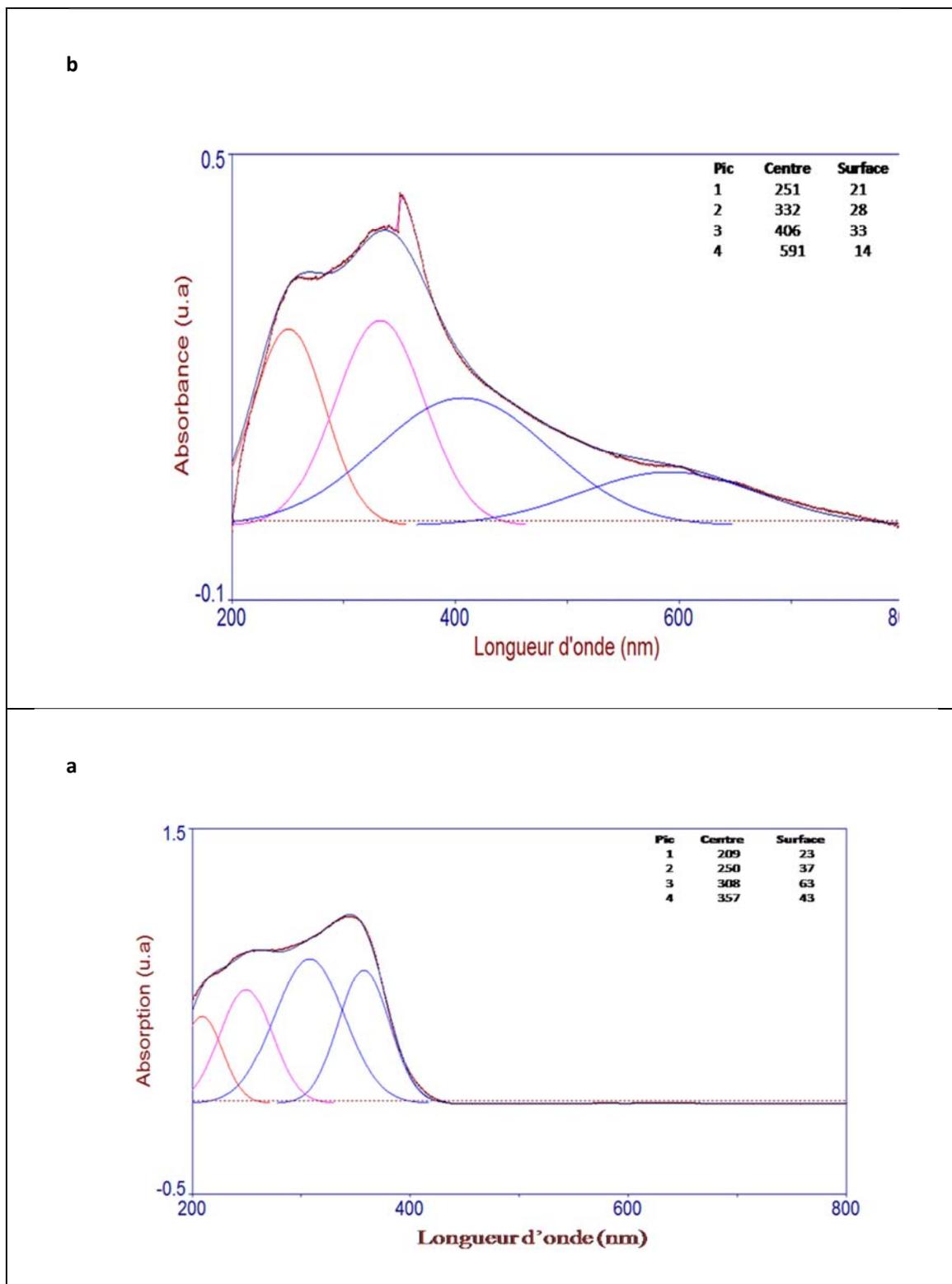


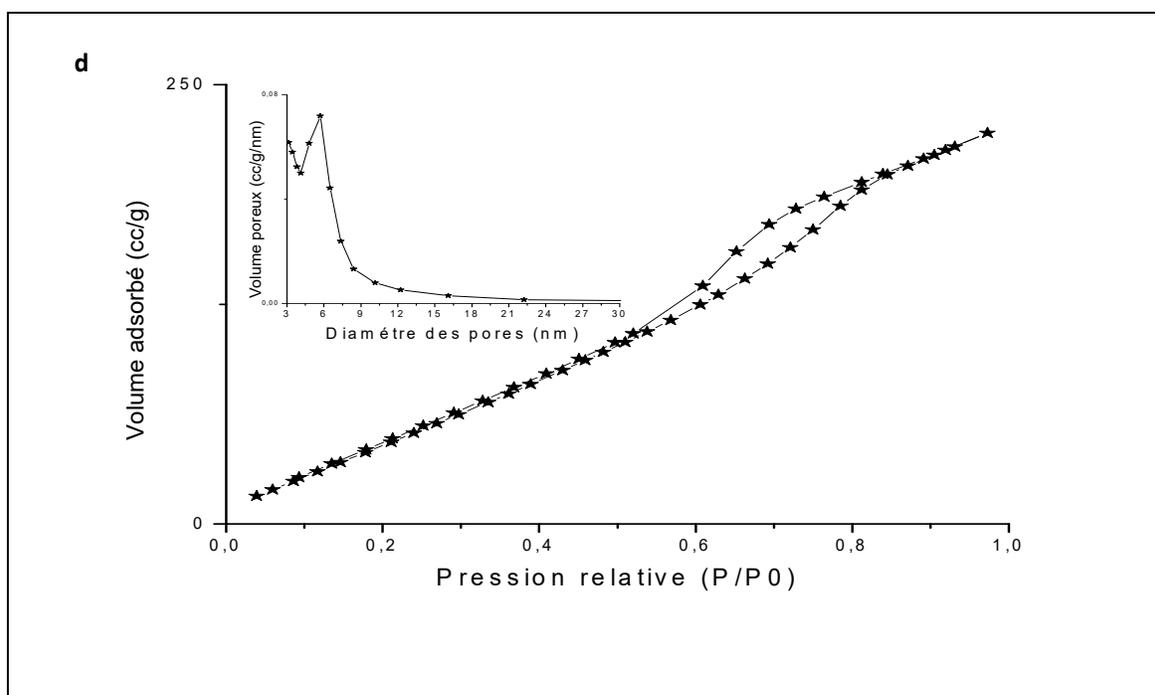
Figure III.9. Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des matériaux à base d'argent : (a) TiO_2 , (b) 0,5%Ag/ TiO_2 , (c) 1,5%Ag/ TiO_2 et (d) 3%Ag/ TiO_2 .

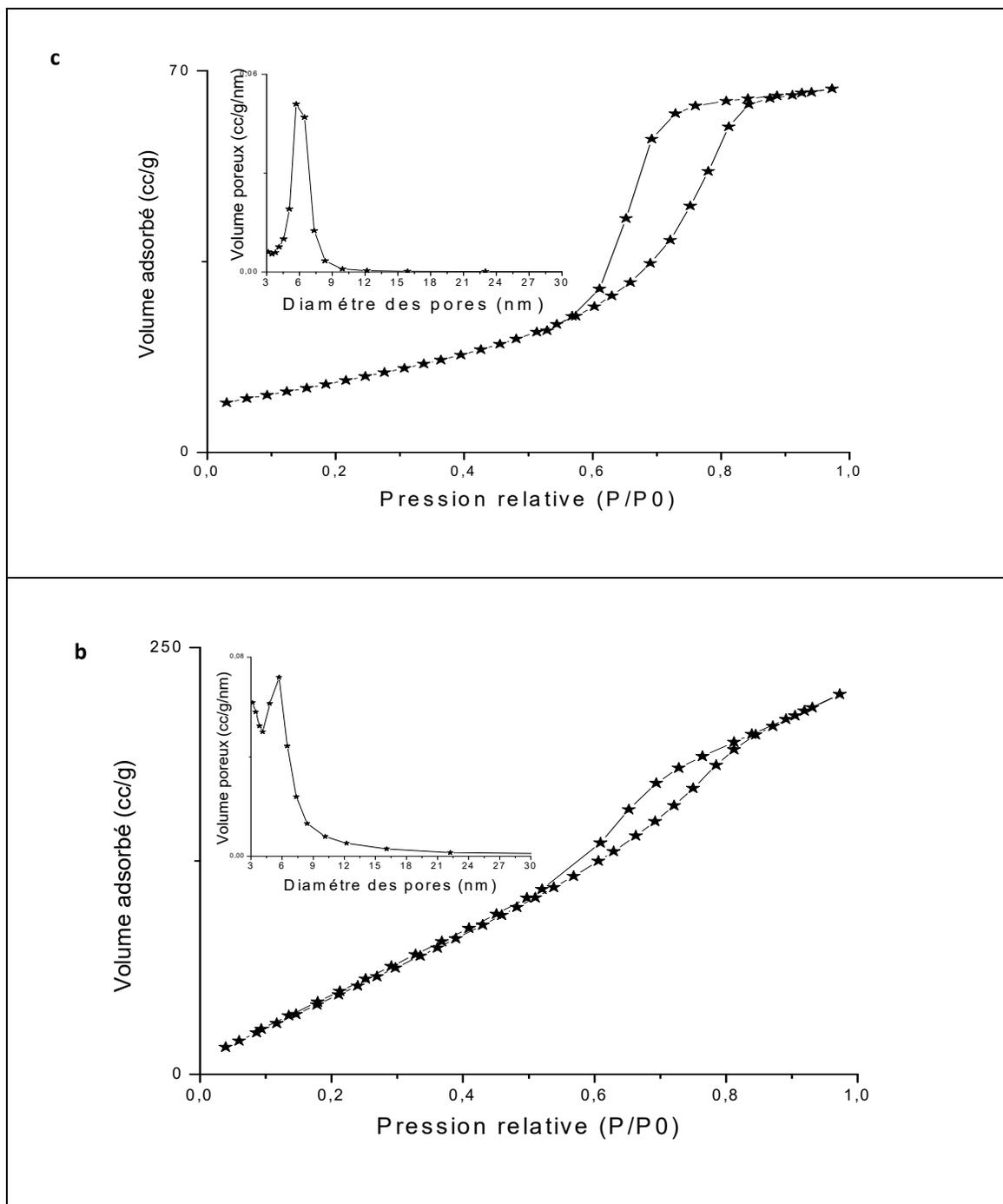
III.3 .1.3 Caractérisation par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ de TiO₂ mésoporeux et TiO₂ mésoporeux dopé à l'argent à différentes teneurs 0,5, 1,5 et 3% sont représentées sur la **Figure III.10**.

La comparaison des isothermes montre que la structure mésoporeuse est retenue après dopage à l'argent et ceci quelle que soit la teneur en Argent utilisée.

D'autre part la **Figure III.10** montre que pour TiO₂ pur et 1,5%Ag/TiO₂, le saut de condensation capillaire est très abrupt, signifiant des tailles de pores très homogènes ce qui est clairement montré par la distribution étroite de la taille des pores (**Figure III.10**). Par contre pour 0,5% Ag/TiO₂ et 3%Ag/TiO₂ le saut de condensation capillaire n'est plus aussi prononcé (**Figure III.10**) indiquant des tailles de pores moins homogènes ; les distributions poreuses de ces deux matériaux (**Figure III.4**) le confirment, elles sont plus larges que celle de TiO₂ ; ces distributions poreuses sont centrées à 5,7 nm pour TiO₂, 0,5% Ag/TiO₂, 1,5%Ag/TiO₂ et 3%Ag/TiO₂.





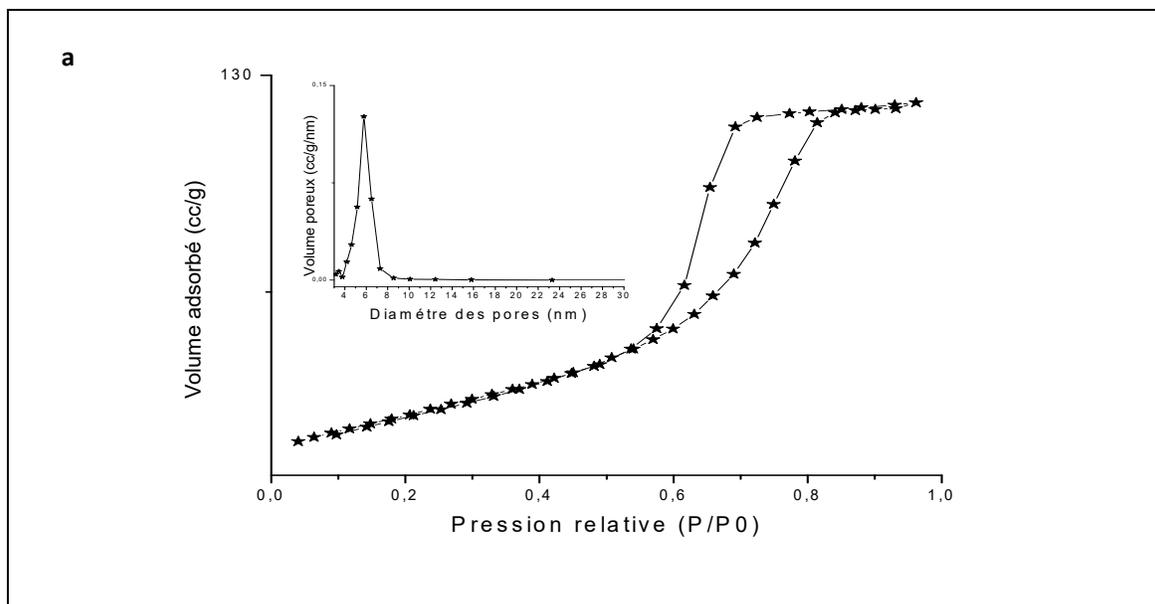


Figure III.10. Isothermes d'adsorption-désorption et distribution de tailles des matériaux : (a) TiO₂, (b) 0,5%Ag/TiO₂, (c) 1,5%Ag/TiO₂ et (d) 3%Ag/TiO₂.

Les surfaces spécifiques des matériaux dopés à 0,5% et 3% en argent sont plus élevées que celle de TiO₂ pur (**Tableau III.2**) ; ceci laisse penser que l'argent participe dans l'adsorption pour obtenir la mesure de la surface spécifique ce qui est en accord avec les résultats publiés par d'autres auteurs [4, 19]. A l'inverse pour une teneur en argent de 1,5% la surface spécifique est plus faible ce qui pourrait s'expliquer par une localisation différente des particules d'argent.

Tableau III. 2. Propriétés texturales des catalyseurs X%Ag/TiO₂ préparés par imprégnation à humidité naissante.

Matériaux	S _{BET} (m ² /g)	Volume des pores (cc/g)	Diamètres des pores (nm)
TiO ₂	102	0,202	5,7
0,5%Ag/TiO ₂	170	0,274	5,7
1,5%Ag/TiO ₂	183	0,238	5,7
3%Ag/TiO ₂	263	0,336	5,7

III.3.2 Les catalyseurs à base d'argent préparés par réduction d'AgNO₃ par le citrate trisodique

III.3 .2.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La comparaison des diffractogrammes de TiO₂ et des catalyseurs 0,5, 1,5 et 3% Ag supportés sur TiO₂ mésoporeux (**Figure III.11**) montre tout comme pour les matériaux imprégnés que la structure de la phase anatase de TiO₂ est maintenue après introduction de l'argent et après calcination et ceci quel que soit le pourcentage massique en argent utilisé. Il est à noter que les échantillons dopés à 1,5 et 3% en argent sont mieux cristallisés que TiO₂ pur ; rappelons que les matériaux imprégnés tout comme ceux dopés à l'or sont mieux cristallisés que TiO₂ pur quelle que soit la teneur en métal noble utilisée. Il est également à noter que quelle que soit la teneur en argent utilisée, les raies caractéristiques de l'argent sont invisibles comme cela a été observé pour les matériaux préparés par imprégnation et ceci en raison de la petite taille des cristallites et/ou l'argent est en trop faible quantité pour être détecté. Une caractérisation par MET est nécessaire pour déterminer la taille des particules d'argent et ainsi voir l'influence du mode de préparation sur leur dispersion.

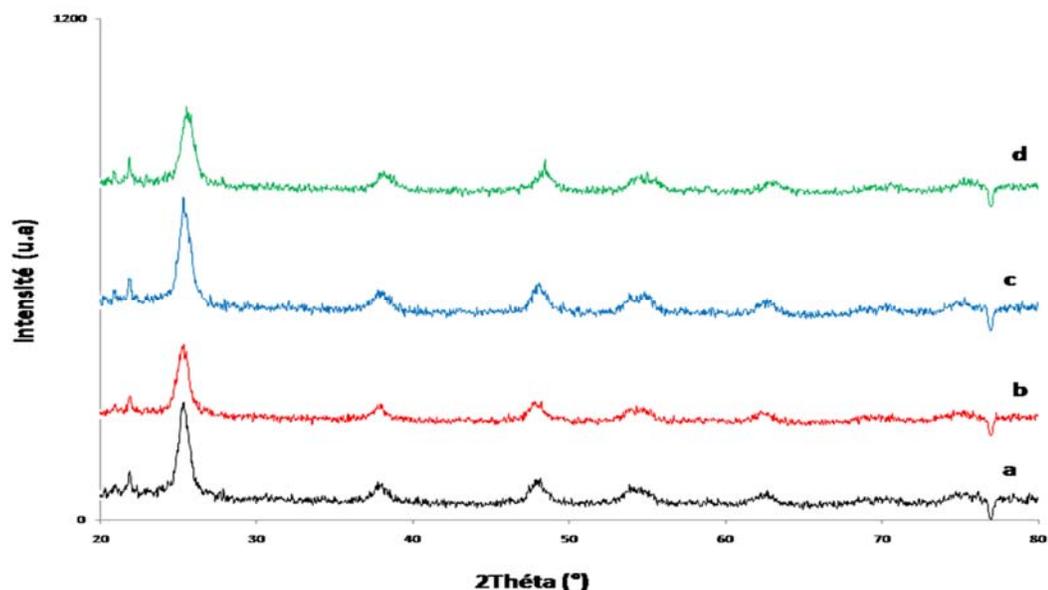


Figure III.11. Caractérisation par DRX des matériaux : (a) TiO₂, (b) 0,5%Ag/TiO₂, (c) 1,5%Ag/TiO₂ et (d) 3%Ag/TiO₂.

III.3 .2.2 Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)

Les analyses UV-Vis en réflexion diffuse ont été effectuées sur TiO₂ mésoporeux et TiO₂ mésoporeux dopé à l'argent à différentes teneurs 0,5, 1,5 et 3%. Les spectres sont reportés sur la **Figure III.12** et **III.13**.

La déconvolution des spectres (**Figure III.13**) montre outre les bandes caractéristiques de TiO₂, la présence d'une bande centrée à 463 nm pour le catalyseur 0,5%Ag/TiO₂ et qui est caractéristique des clusters Ag_n (n<10) [15]. Notons pour ce matériau l'absence de la bande caractéristique du phénomène de résonance du plasmon de surface des nanoparticules d'argent métallique contrairement à ce qui a été observé pour le matériau imprégné et ayant la même teneur en argent ; ceci est attribué à la présence de très petites particules (< 2nm) [17, 18].

Les matériaux à 1,5% et 3% en Ag montrent deux bandes l'une aux environs de 500-581 et l'autre aux environs de 600-677 nm et qui sont attribuées aux particules Ag⁰ non sphériques comme cela a été montré dans la **Figure III. 4** [7, 9, 10]. Rappelons que pour les matériaux imprégnés, il a été mis en évidence l'absence des clusters d'argent et la présence de très petites particules (< 2nm) pour le catalyseur à 1,5% en argent tandis que pour le catalyseur à 3% en argent les clusters d'argent et les nanoparticules Ag⁰ sphériques ont été mis en évidence ; ces résultats montrent clairement l'influence de la stratégie de synthèse sur la dispersion des particules Ag⁰ ainsi que sur leur morphologie.

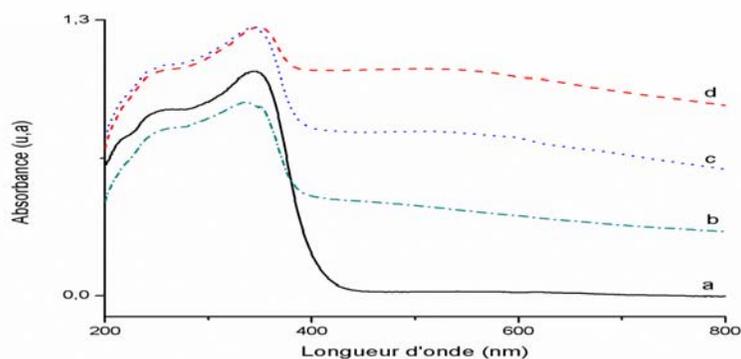
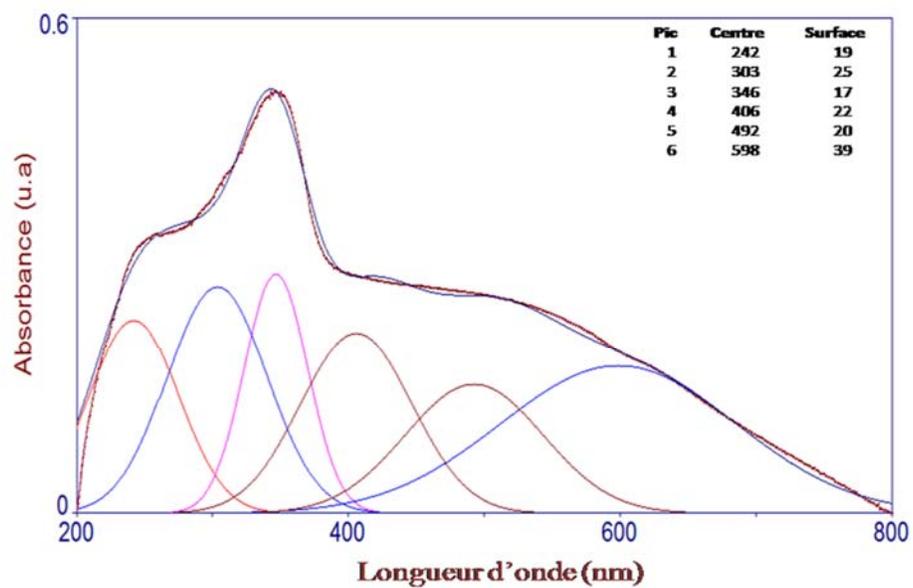
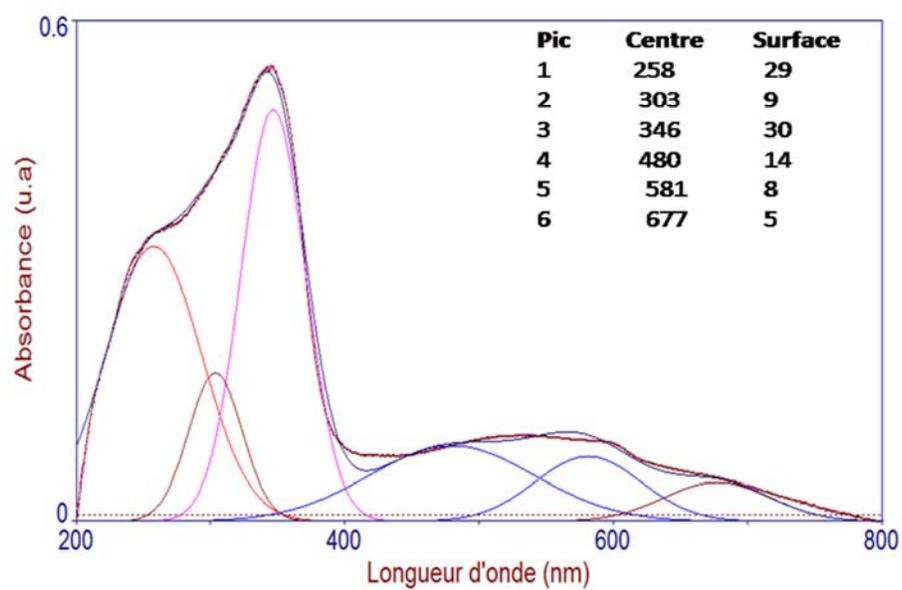


Figure III.12. Caractérisation par UV-Vis en RD des matériaux : (a) TiO₂, (b) 0,5%Ag/TiO₂, (c) 1,5%Ag/TiO₂ et (d) 3%Ag/TiO₂.

d



c



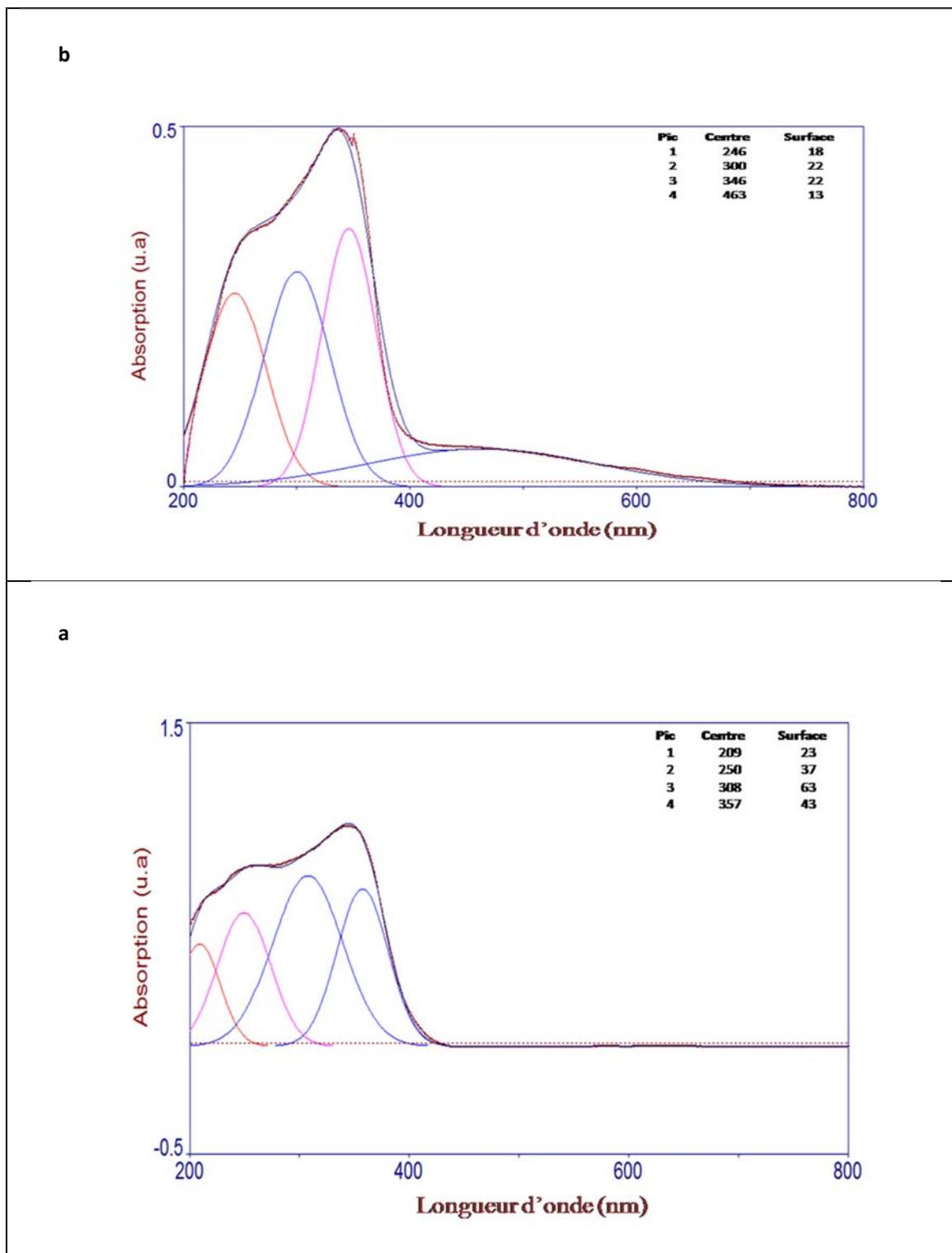
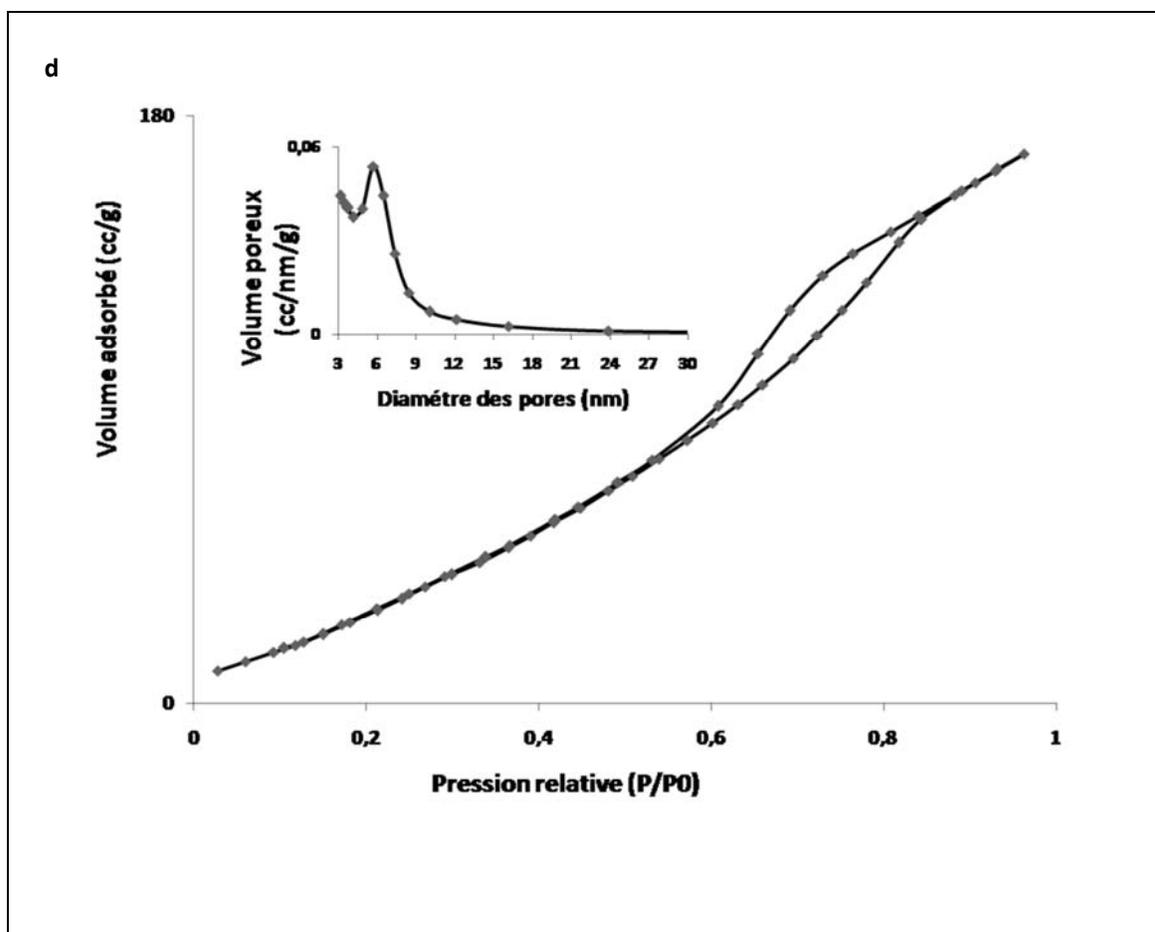


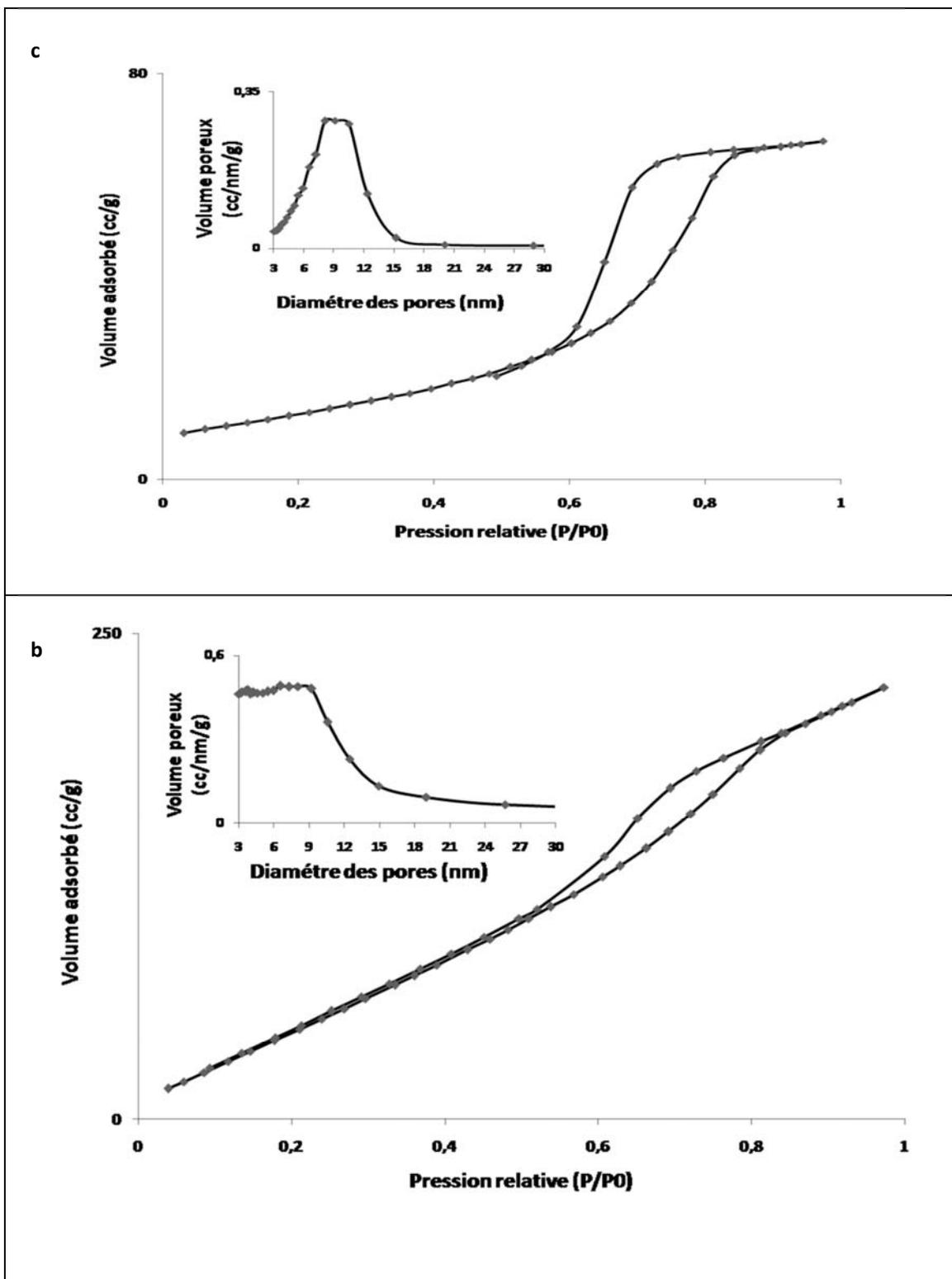
Figure III. 13. Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des matériaux : (a) TiO_2 , (b) 0,5%Ag/ TiO_2 , (c) 1,5%Ag/ TiO_2 et (d) 3%Ag/ TiO_2 .

III.3 .2.3 Caractérisation par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ de TiO₂ mésoporeux et TiO₂ mésoporeux dopé à l'argent à différentes teneurs 0,5, 1,5 et 3% sont représentées sur la **Figure III.14**.

La comparaison des isothermes montre que la structure mésoporeuse est retenue après dopage à l'argent et ceci quelle que soit la teneur en Argent utilisée. Il est important de noter que l'évolution texturale des matériaux en fonction de la teneur en argent est analogue à celle des matériaux préparés par imprégnation. En effet la distribution poreuse est plus large notamment pour le 3%Ag/TiO₂ (**Figure III.14**) et Les surfaces spécifiques des matériaux dopés à l'argent sont plus élevées que celle de TiO₂ pur (**Tableau III.3**) ; ceci laisse penser que l'argent participe dans l'adsorption pour obtenir la mesure de la surface spécifique [4, 19].





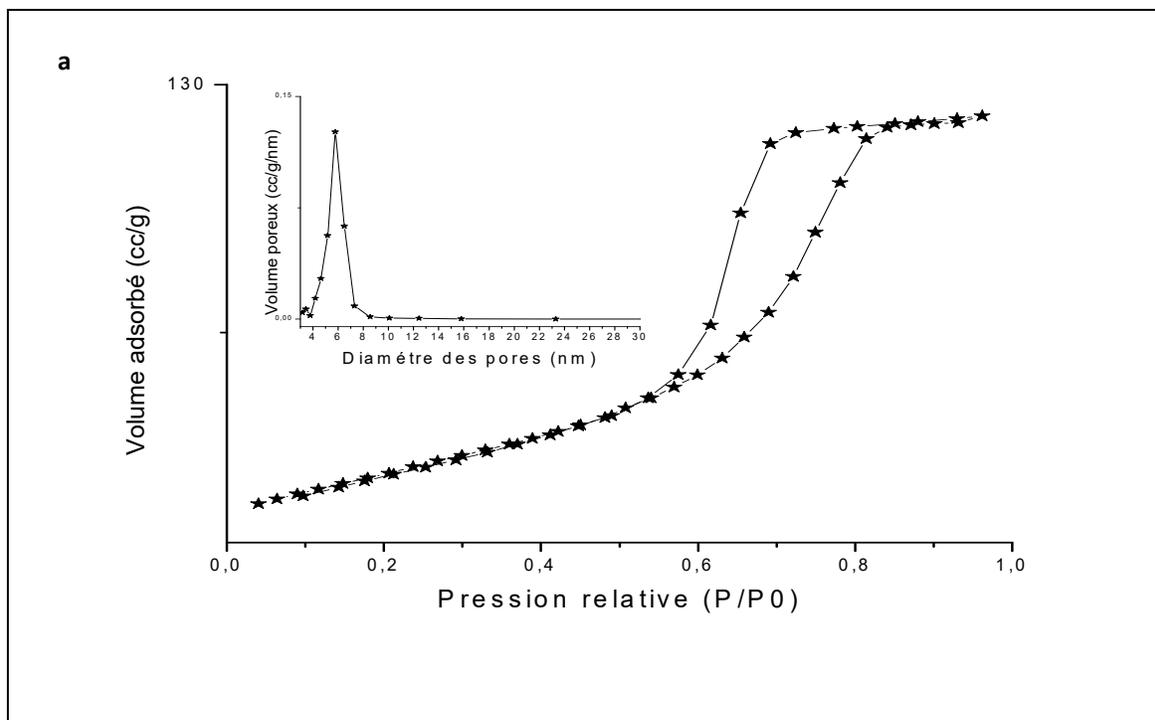


Figure III.14. Isothermes d'adsorption-désorption et distribution de tailles des matériaux : (a) TiO₂, (b) 0,5%Ag/TiO₂, (c) 1,5%Ag/TiO₂ et (d) 3%Ag/TiO₂.

Tableau III.3. Propriétés texturales des catalyseurs à X%Ag/TiO₂.

Matériaux	S _{BET} (m ² /g)	Volume des pores (cc/g)	Diamètre principal des pores (nm)
TiO ₂	102	0,202	5,7
0,5%Ag/TiO ₂	156	0,27	6
1,5%Ag/TiO ₂	233	0,30	9
3%Ag/TiO ₂	254	0,33	9

III.4 Caractérisation des catalyseurs à base de palladium supportés sur oxyde de Titane mésoporeux (Pd/TiO₂)

III.4.1 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La comparaison des diffractogrammes de TiO₂ et des catalyseurs 0,5 et, 1,5% Pd supportés sur TiO₂ mésoporeux (**Figure III.15**) montre que la structure de la phase anatase de TiO₂ est maintenue après introduction du palladium et après calcination et ceci quel que soit le pourcentage massique en palladium utilisé. Il est important de noter que les échantillons dopés au palladium, tout comme ceux dopés à l'or ou à l'argent, sont mieux cristallisés que TiO₂ pur. Costello [3] et Hosseini [20] ont également trouvé que TiO₂ est mieux cristallisé après dépôt de l'or et/ou de palladium.

Il est également à noter que quelle que soit la teneur en palladium utilisée, les raies caractéristiques de palladium sont invisibles et ceci en raison de la petite taille des cristallites et/ou le palladium est en trop faible quantité pour être détecté [21]. Rappelons qu'un comportement analogue est observé pour les catalyseurs à base d'argent synthétisés selon deux voies de synthèse et que pour les catalyseurs dopés à l'or, la raie caractéristique de l'or n'est visible que pour une teneur de 3%.

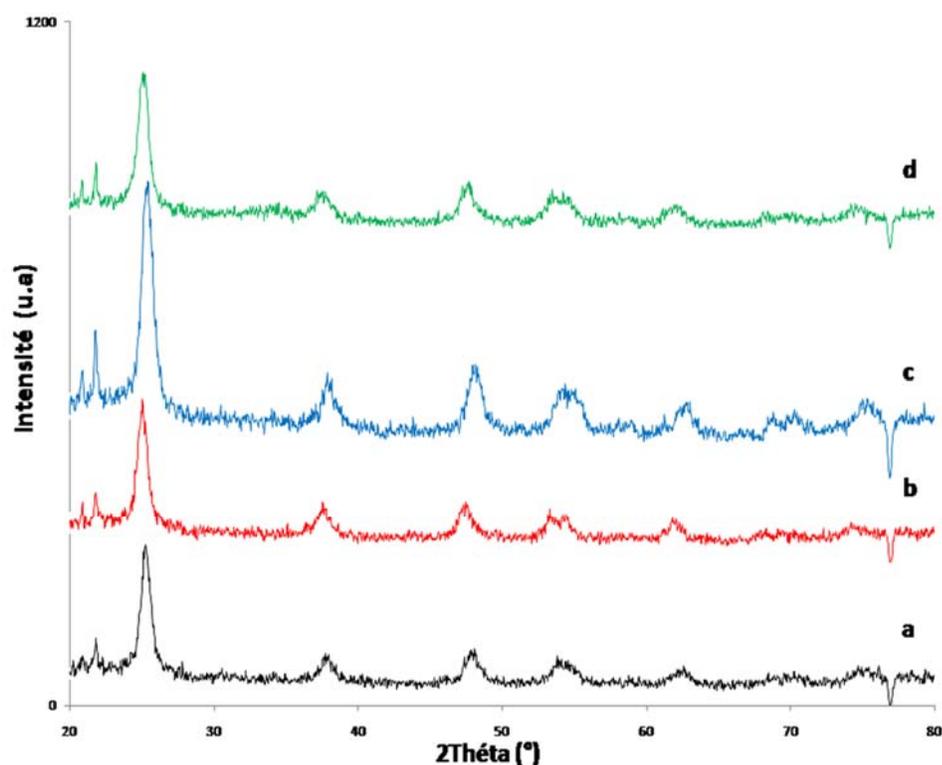


Figure III. 15. Caractérisation par DRX des matériaux : (a) TiO₂, (b) 0,5%Pd/TiO₂ et (c) 1,5%Pd/TiO₂, (d) 1,5%Pd/TiO₂.

III.4.2 Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)

Les analyses UV-Vis en réflexion diffuse ont été effectuées sur TiO₂ mésoporeux et TiO₂ mésoporeux dopé au palladium à différentes teneurs 0,5 et 1,5%. Les spectres sont reportés sur la **Figure III.16** et **III.17**.

La déconvolution des spectres (**Figure III.17**) montre outre les bandes caractéristiques de TiO₂, la présence de deux bandes situées à 419 et 542 nm. La première bande appartient à PdO et est attribuée à la transition d-d des ions Pd²⁺ isolés et liés aux atomes d'oxygène de surface du support [22]. La deuxième bande est attribuée à PdO qui n'est pas en interaction avec le support [22].

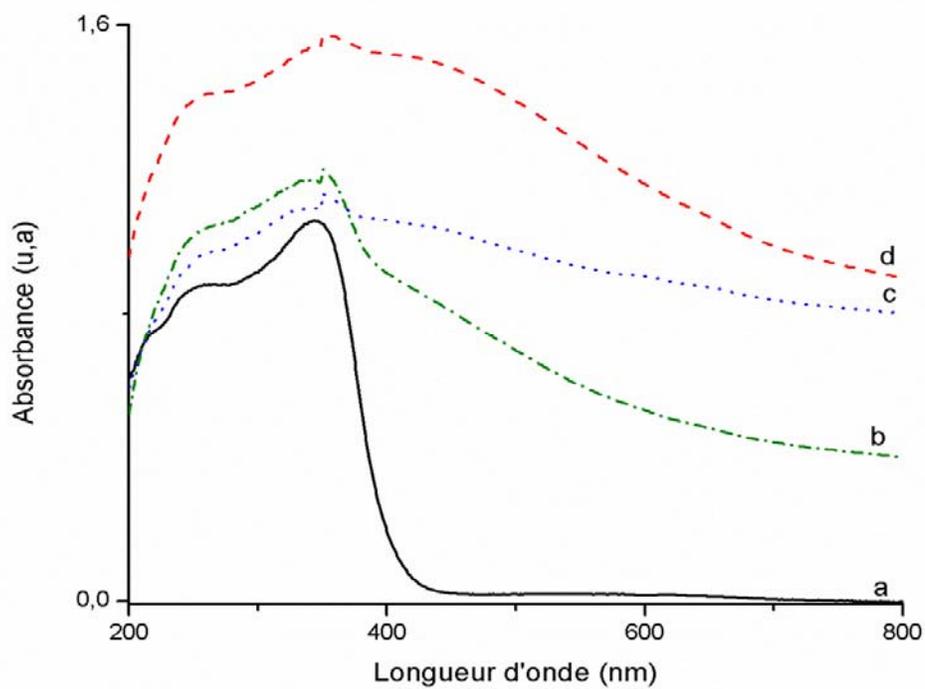
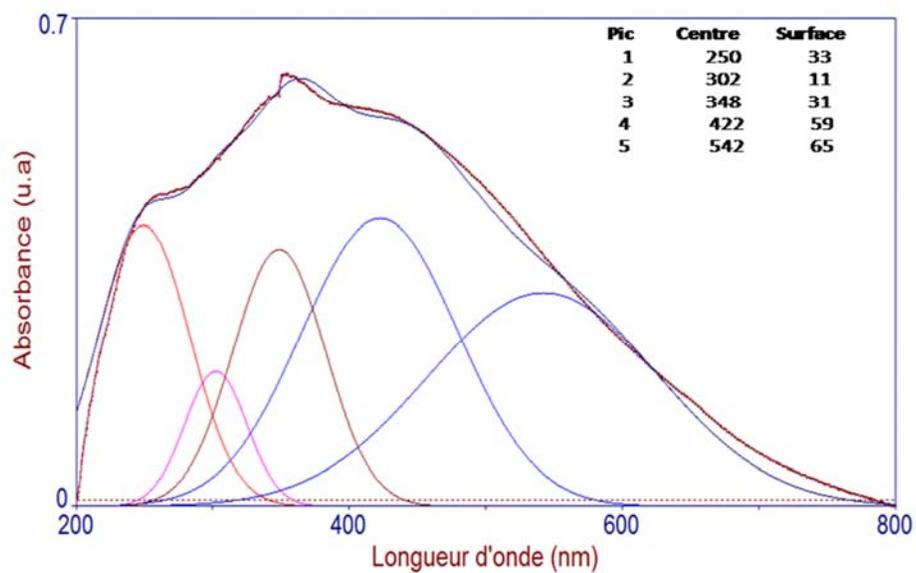
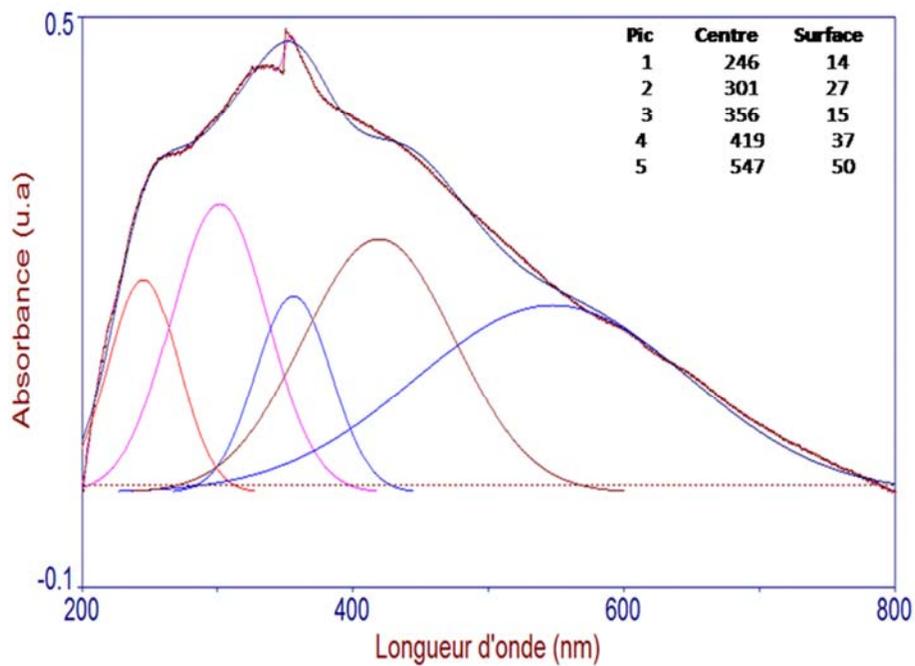


Figure III. 16. Caractérisation par UV-Vis des matériaux : (a) TiO_2 , (b) 0,5%Pd/ TiO_2 , (c) 1,5%Pd/ TiO_2 et (d) 3%Pd/ TiO_2 .

d



c



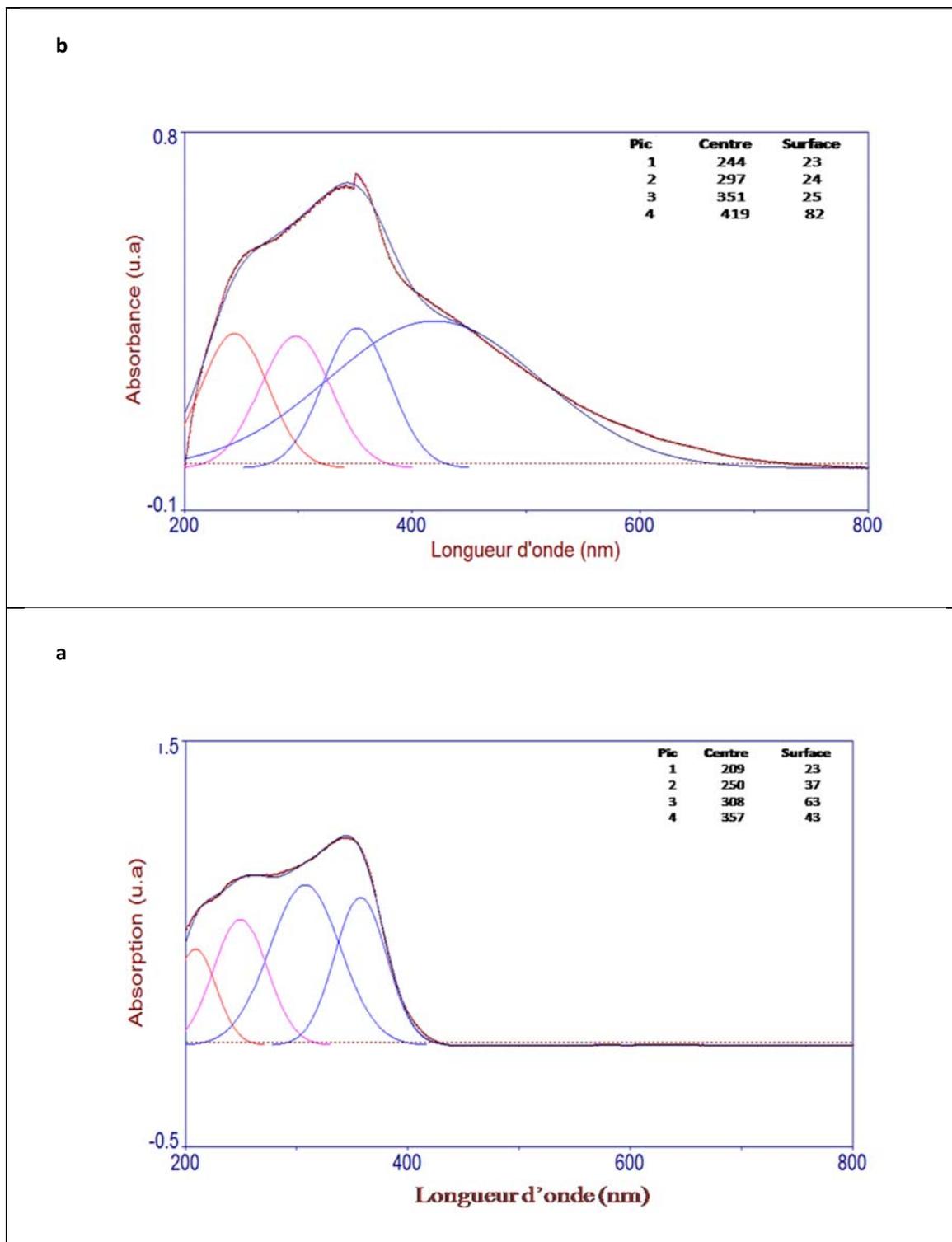
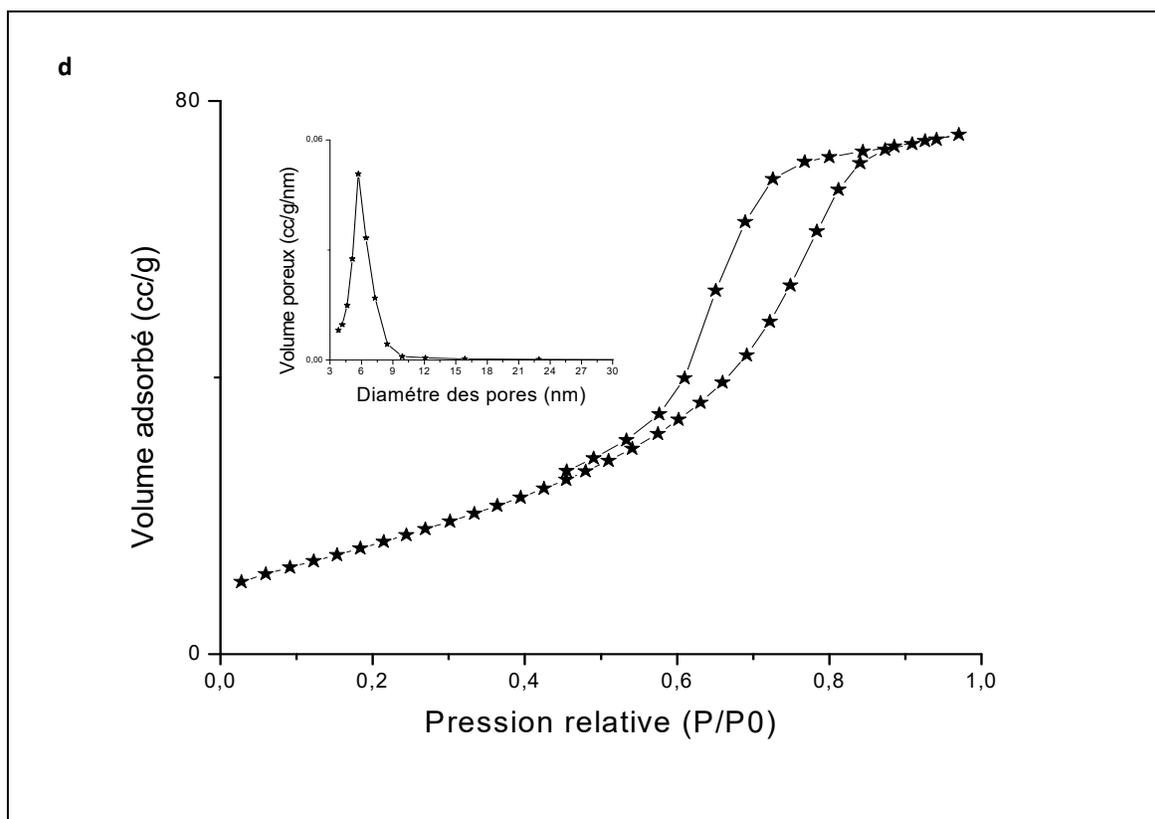


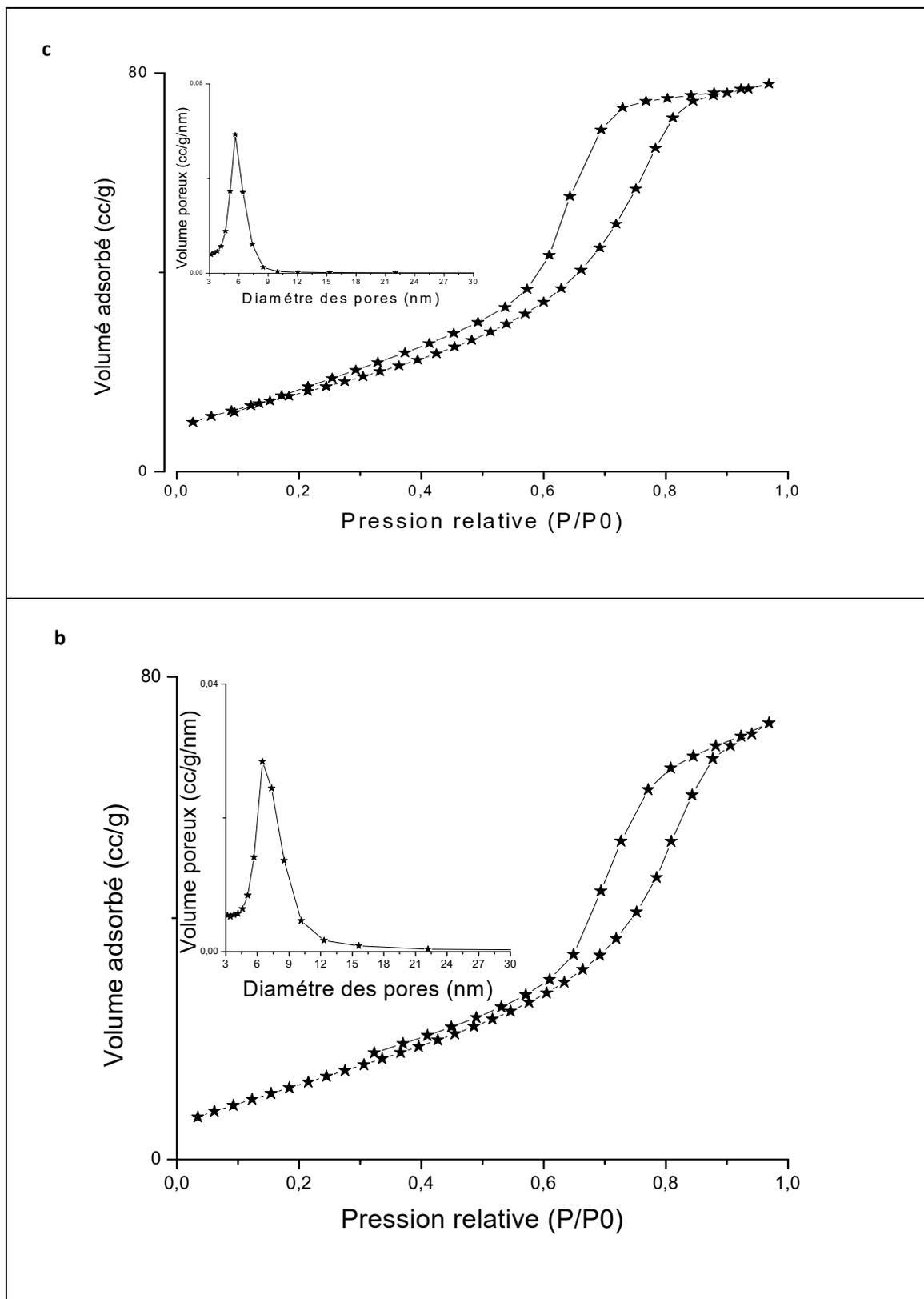
Figure III .17. Déconvolution des spectres UV-Vis des matériaux : (a) TiO_2 , (b) $0,5\%Pd/\text{TiO}_2$ et (c) $1,5\%Pd/\text{TiO}_2$, (d) $1,5\%Pd/\text{TiO}_2$.

III.4.3 Caractérisation par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ de TiO₂ mésoporeux et TiO₂ mésoporeux dopé au palladium à différentes teneurs 0,5 et 1,5% sont représentées sur la **Figure III.18**. Notons que la structure mésoporeuse de TiO₂ est retenue après ajout du palladium et ceci quelle que soit la teneur en palladium utilisée et que les distributions de la taille des pores sont similaires à celle de TiO₂ pur.

Les surfaces spécifiques des matériaux dopés au palladium, tout comme celles des catalyseurs dopés à l'or et contrairement à celles des catalyseurs dopés à l'argent, sont plus faibles que celle de TiO₂ pur (**Tableau III.4**) ; cette diminution de la surface spécifique peut s'expliquer par l'obstruction partielle des mésopores par les particules de palladium.





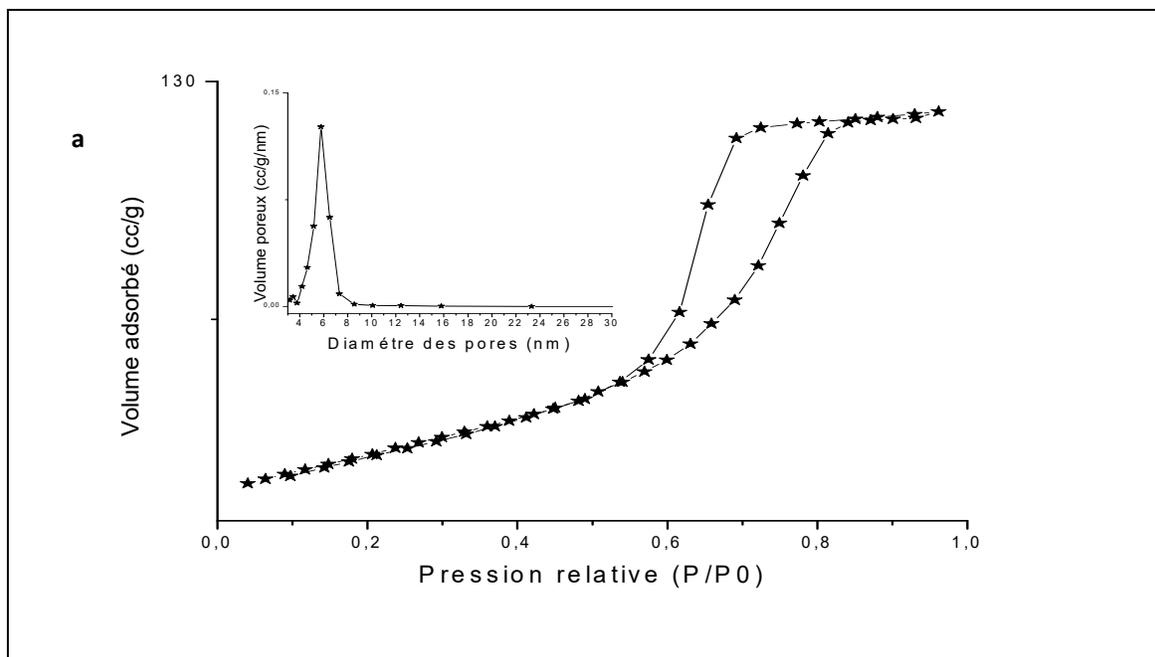


Figure III. 18. Isothermes d'adsorption-désorption et distribution de tailles des matériaux :
 (a) TiO₂, (b) 0,5%Pd/TiO₂ et (c) 1,5%Pd/TiO₂, (d) 3%Pd/TiO₂.

Tableau III.4. Propriétés texturales des catalyseurs X%Pd/ TiO₂.

Matériaux	S _{BET} (m ² /g)	Volume des pores (cc/g)	Diamètres des pores (nm)
TiO ₂	102	0,202	5,7
0,5%Pd/TiO ₂	51	0,114	6,4
1,5%Pd/TiO ₂	62	0,127	5,6
3% Pd /TiO ₂	61	0,177	5,7

III.5 Comparaison entre les caractéristiques de TiO_2 mésoporeux synthétisé et le TiO_2 P25 commercial

III.5.1 Caractérisation par DRX

La caractérisation par DRX entre TiO_2 synthèse et commercial (P25) est montré dans la **Figure III.19**. Nous constatons la présence des raies caractéristiques à la phase anatase dans les deux échantillons et qui se trouve principalement pour l'oxyde synthétisé à $2\theta=25,22^\circ$, $37,72^\circ$, $48,08^\circ$, $53,81^\circ$, $54,61^\circ$, $62,57^\circ$, $69,56^\circ$, et $70,21^\circ$ correspondent respectivement aux faces (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116) et (220). La phase anatase dans le TiO_2 P25 se trouve à $2\theta=25,28^\circ$ (101), $37,01^\circ$ (103), $37,76^\circ$ (004), $38,58^\circ$ (112), $48,06^\circ$ (200), $53,90^\circ$ (105) et $55,06^\circ$ (211).

Alors que la phase rutile ne se présente que pour le TiO_2 P25, cette phase donne des raies à $2\theta=27,40^\circ$ (110), $36,07^\circ$ (101) et $41,25^\circ$ (111).

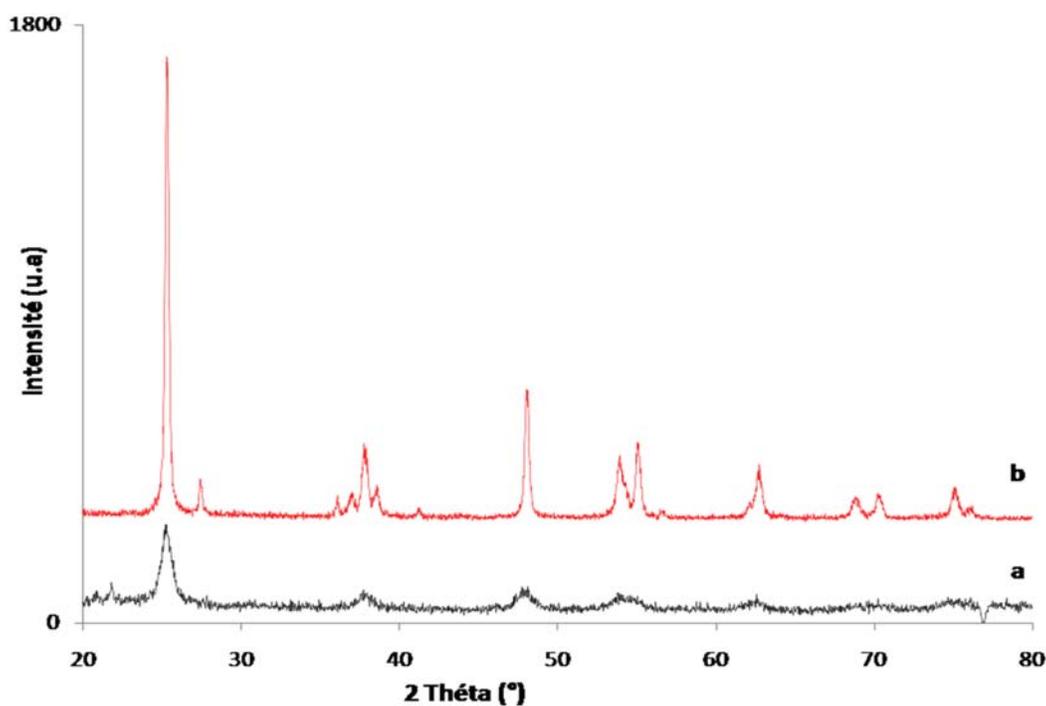


Figure III.19. Caractérisation par DRX des matériaux : (a) TiO_2 synthétisé et (b) TiO_2 commercial (P25).

III.5.2 Caractérisation par UV-Vis

La **Figure III.20** présente la caractérisation par UV-Vis des oxydes de titane préparé et commercial. Nous apercevons que les deux oxydes présentent une forte absorption dans la partie UV du spectre (<400 nm), en revanche dans la partie visible aucune bande n'est observée.

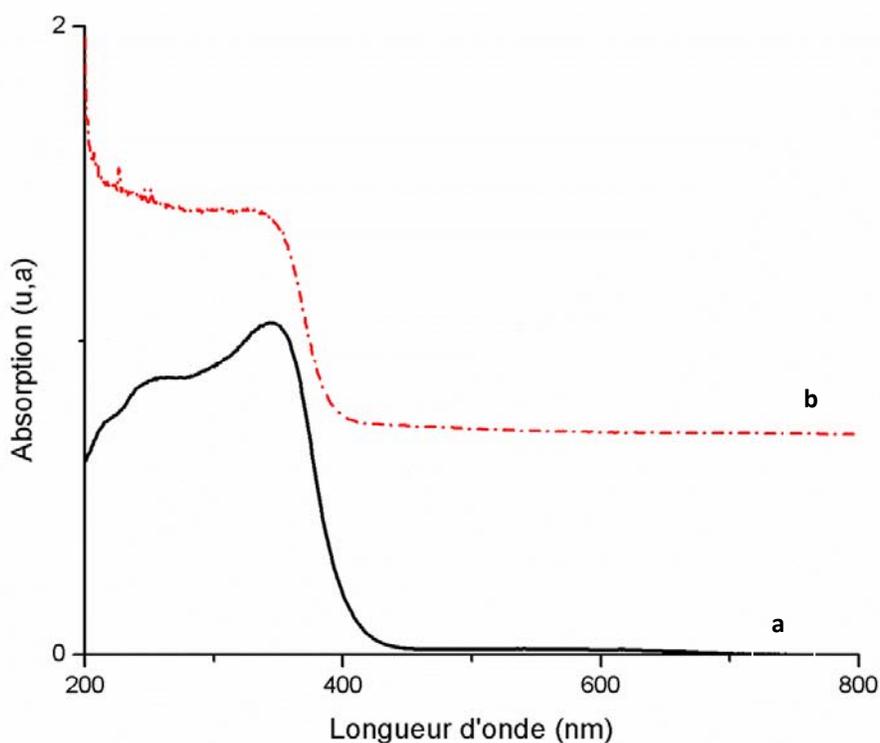


Figure III.20. Caractérisation par UV-Vis des matériaux : (a) TiO₂ synthétisé et (b). TiO₂ commercial (P25).

Les spectres UV-Vis déconvolués sont montrés dans la **Figure.III.21**. Nous remarquons que les deux spectres UV-Vis montrent les mêmes bandes correspondantes aux espèces de titane avec un très faible décalage.

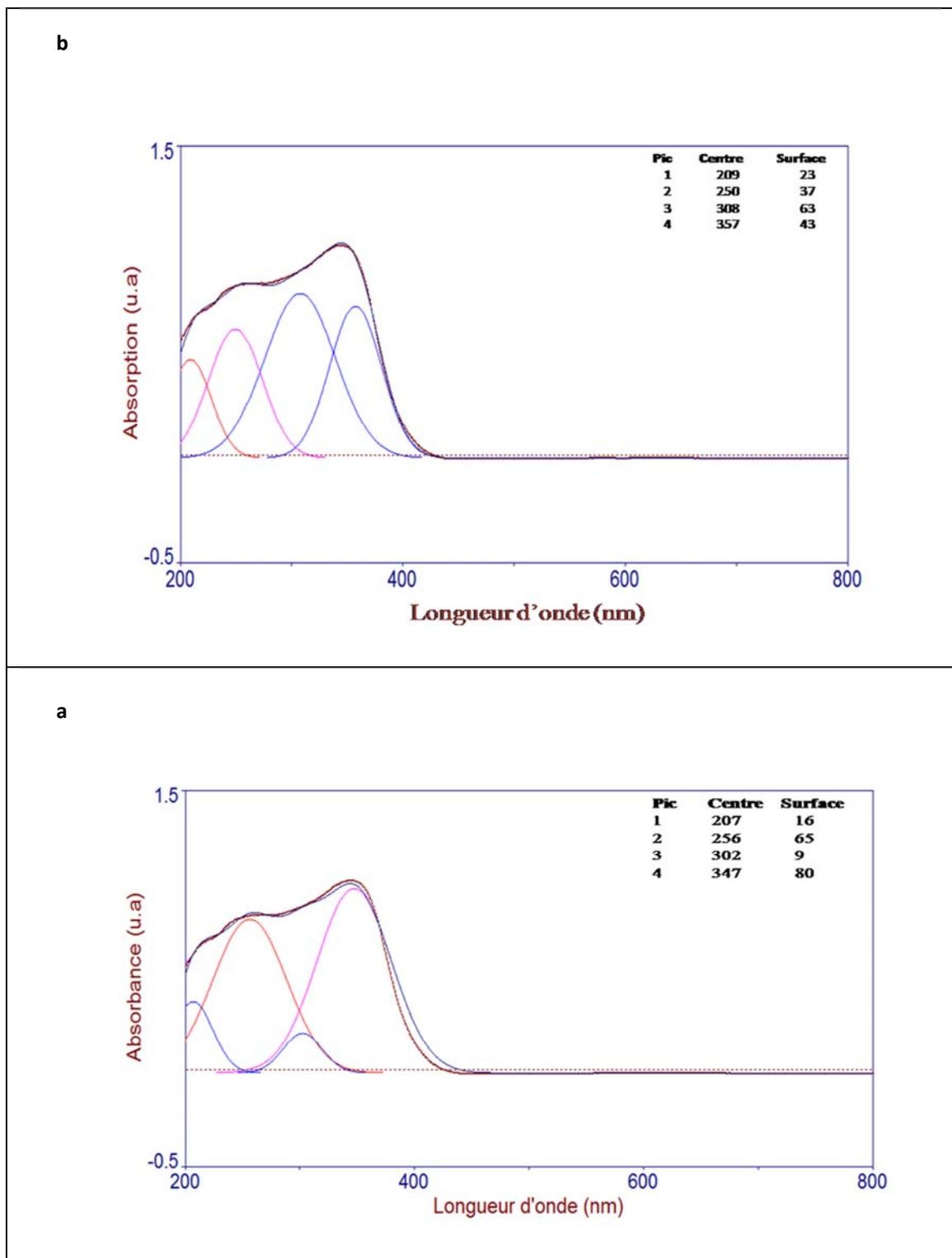
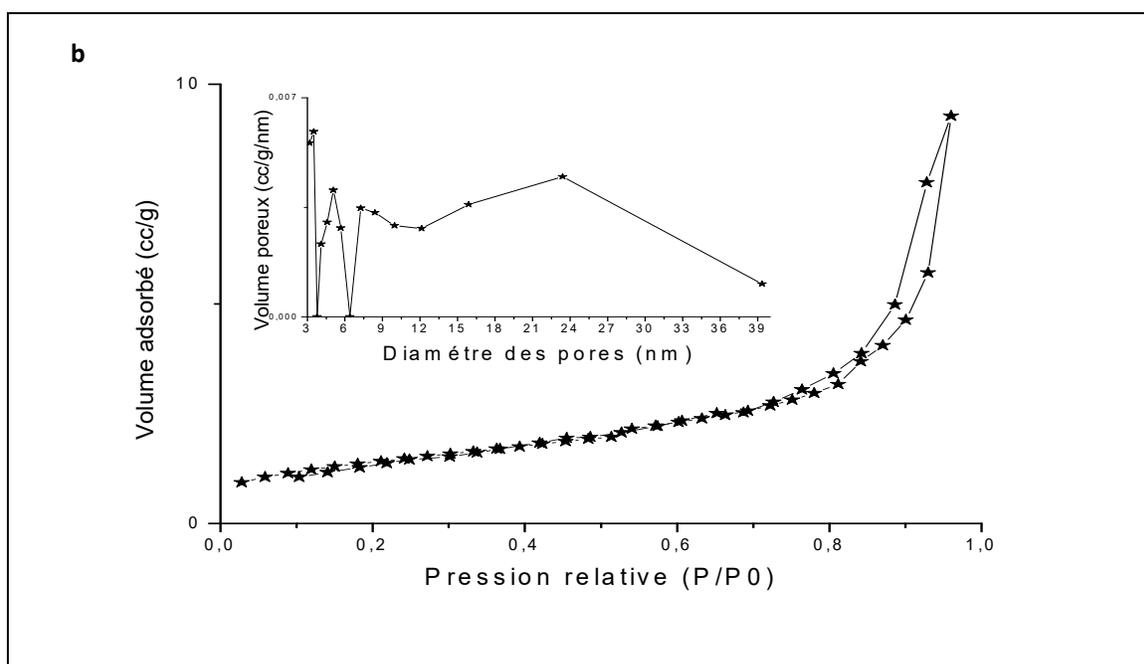


Figure III.21. Déconvolution des spectres UV-Vis des matériaux : (a) TiO_2 synthétisé et (b) TiO_2 commercial (P25).

III.5.3. Caractérisation par BET

La **Figure III.22** regroupe les isothermes des matériaux à base de TiO_2 (préparé et commercial). En accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC, les isothermes d'adsorption et de désorption sont du type IV [11]; qui correspondent aux adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La boucle hystérésis pour le TiO_2 P25 ($0,7 < P/P_0 < 0,9$) est de type H3 qui est observée pour les agrégats générant des pores en fentes de taille non uniforme (H3)[20].

Alors que la boucle hystérésis pour TiO_2 synthétisé est de type H2 ; qui correspond à des solides poreux dont la distribution des tailles et la forme des pores ne sont pas uniformes et pour lesquels les effets de réseaux (blocage des pores) jouent un rôle important (cas des agrégats où les particules sont peu liées entre elles)[20].



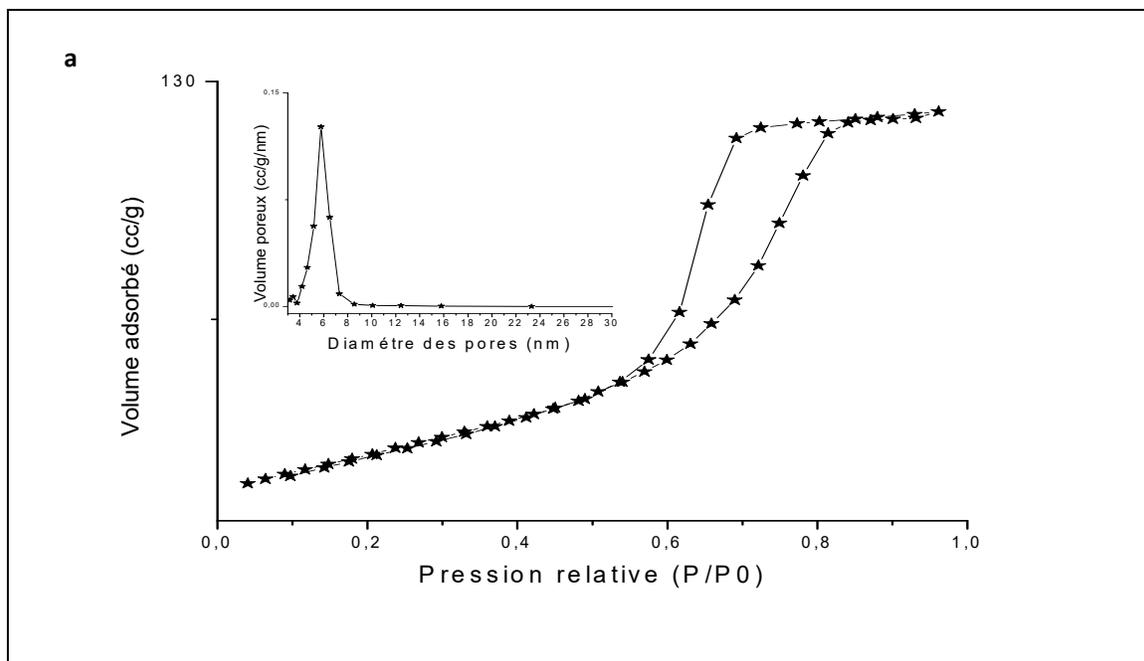


Figure III.22. Caractérisation par BET des matériaux : (a) TiO_2 synthétisé et (b) TiO_2 commercial (P25) .

Le **Tableau III.5.** nous montre les propriétés texturales de chacun de ces deux matériaux. L'oxyde de titane préparé présente une distribution des pores plus homogène et une surface BET plus importante par rapport au TiO_2 P25.

Tableau III.5. Propriétés texturales des oxydes de titane.

Matériaux	S_{BET} (m^2/g)	Volume des pores (cc/g)	Diamètres des pores (nm)
TiO_2 mésoporeux	102	0,202	5,7
TiO_2 P25	41	0,11	3,5

III.6. Conclusion

Ce chapitre a concerné la synthèse et la caractérisation des catalyseurs à base d'or, d'argent ou de palladium supportés sur TiO₂ mésoporeux. Nous avons utilisé différentes techniques ((DRX, UV-Vis en RD, IR et adsorption d'azote)) pour étudier l'évolution structurale et texturale de TiO₂ mésoporeux en fonction de la nature du métal dopant (Au, Pd, Ag), de sa teneur (pourcentage massique : 0,5, 1,5 et 3%) et de son mode d'introduction dans le cas de l'argent (par imprégnation ou par réduction par le citrate trisodique). Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que :

- ✓ L'oxyde de titane est sous forme anatase et est mésoporeux,
- ✓ TiO₂ est mieux cristallisé après dépôt de l'or, de l'argent ou du palladium et ceci quelle que soit la teneur en métal noble à l'exception pour le catalyseur à 0,5% en argent préparé par réduction par le citrate trisodique pour lequel la cristallinité de TiO₂ reste inchangée après dopage,
- ✓ Les raies caractéristiques des métaux nobles étudiés sont invisibles sur les diffractogrammes quelle que soit la nature du métal noble et quelle que soit la teneur utilisée à l'exception pour le catalyseur à 3% en or. Ceci traduit que les particules métalliques sont bien dispersées,
- ✓ Pour les catalyseurs dopés à l'or, la morphologie des nanoparticules d'or dépend de la teneur en or ; pour les teneurs en or de 0,5% et 1,5% les nanoparticules sont sphériques tandis que pour 3% les nanoparticules sphériques et non sphériques coexistent,
- ✓ Pour les catalyseurs dopés à l'argent, la dispersion des particules Ag⁰ ainsi que leur morphologie dépendent de la stratégie de synthèse,
- ✓ Pour les catalyseurs dopés au palladium, la présence de PdO en interaction avec le support et également celle de PdO sans interaction avec le support sont observées,
- ✓ L'évolution texturale de TiO₂ dépend de la nature du métal dopant ; en effet Les surfaces spécifiques des matériaux dopés à l'or, tout comme celles des catalyseurs dopés au palladium et contrairement à celles des catalyseurs dopés à l'argent, sont plus faibles que celle de TiO₂ pur.

Références bibliographiques :

- [1] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, *Applied Catalysis A: General* 267 (2004) 191-201.
- [2] S. Ivanova, V. Pitchon, Y. Zimmermann, C. Petit, *Applied Catalysis A: General* 298 (2006) 57-64.
- [3] C.K. Costello, J.H. Yang, H.Y. Law, Y. Wang, J.N. Lin, L.D. Marks, M.C. Kung, H.H. Kung, *Applied Catalysis A: General* 243 (2003) 15-24.
- [4] X.S. Li, G.E. Fryxell, C. Wang, M.H. Engelhard, *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 639-642.
- [5] J.A. Tossell, *Lunar Planet. Sci* 10 (1979) 1236-1238.
- [6] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B.E. Nieuwenhuys, *Journal of Catalysis* 232 (2005) 96-101.
- [7] Susie Eustis, M.A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev* 35 (2006) 209-217.
- [8] Kátia R. Souza, Adriana F.F. de Lima, L.G. Fernanda F. de Sousa, Appel, *Applied Catalysis A: General* 340 (2008) 133-139.
- [9] M. B. Mohamed, V. Volkov, S. Link, M.A. El-Sayed, *Chemical Physics Letters* 317 (2000) 517-523.
- [10] A. S. Reddy, C-Y. Chen, C-C. Chen, S-H. Chien, C-J. Lin, K-H. Lin, C-L. Chen, S.-C. Chang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 318 (2010) 60-67.
- [11] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* 98 (1994) 13669.
- [12] Ahmed MA, El-Katori EE, G. ZH., *Journal of Alloys and Compounds* 553 (2013) 19-29.
- [13] A. Zukal, C.O. Arean, M.R. Delgado, P. Nachtigall, A. Pulido, J. Mayerová, J. Čejka, *Microporous and Mesoporous Materials* 146 (2011) 97-105.
- [14] A. IUPAC Manual of Symbols and Terminologie, Part 1 Colloid and Surface, C.P.A.C. 578.
- [15] R. Zanella, S. Giorgio, C.-H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 357-367.
- [16] A. Ledo, F. Martínez, M.A. López-Quintela, J. Rivas, *Physica B: Condensed Matter* 398 (2007) 273-277.
- [17] G.C. Papavassiliou, *Progress in Solid State Chemistry* 12 (1979) 185-271.
- [18] U. Kreibitz, M. Gartz, A. Hilger, H. Hövel, M. Quinten, D. Wagner, H. Dittlbacher, in: R. Kassing, P. Petkov, W. Kulisch, C. Popov (Eds.), *Functional Properties of Nanostructured Materials*, Springer Netherlands, 2006, pp. 75-110.

- [19] S. Mogal, V. Gandhi, M. Mishra, S. Tripathi, T. Shripathi, P. Joshi, D. Shah, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 5749-5758.
- [20] M. Housseini, Thèse de doctorat, UNIVERSITE DU LITTORAL - COTE D'OPALE, France (2008).
- [21] A. HUGON, Thèse de doctorat, UNIVERSITE DE PIERRE ET MARIE CURIE, France (2008).
- [22] A.A. Vedyagin, A.M. Volodin, V.O. Stoyanovskii, I.V. Mishakov, D.A. Medvedev, A.S. Noskov, *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 397-403.

Chapitre IV.

Dégradation photocatalytique

A. du méthyle orange

B. D'une eau usée

IV.A.I. Introduction

Ce chapitre concerne la mise en œuvre des catalyseurs à base de TiO₂ mésoporeux dopé par les métaux nobles (Ag, Au, Pd) à différentes teneurs dans la photodégradation d'une part d'une molécule modèle un colorant azoïque le méthyle orange et d'autre part de polluants organiques contenus dans un échantillon d'une eau usée issue d'une station d'épuration située au Nord-Pas-de-Calais. L'activité photocatalytique a été évaluée sous UV (UVC, UVB et UVA) et sous simulateur solaire.

IV.A.2. Photodégradation du méthyle orange par des catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde de titane mésoporeux (Ag/TiO₂)

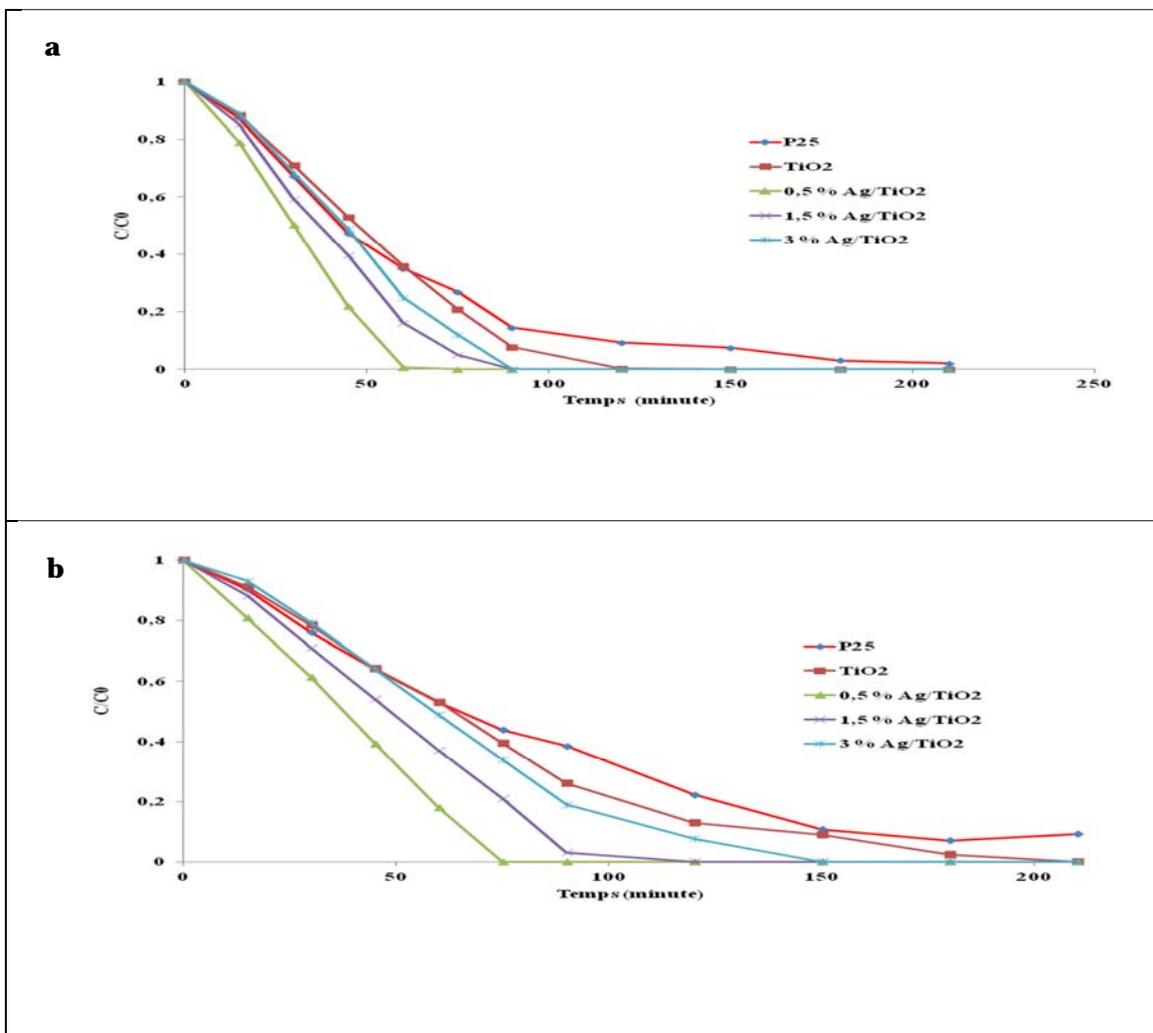
IV.A.2.1. Performances photocatalytiques des catalyseurs à base d'argent préparés par réduction d'AgNO₃ par le citrate trisodique :

Un test à blanc (sans catalyseur) a été réalisé pour montrer l'effet de la photolyse à la longueur d'onde des lampes utilisées ; la dégradation n'est que de 2% après 300 min d'irradiation, la photolyse du MO est donc négligeable comme il a été reporté par d'autres auteurs [1, 2].

La **Figure IV.A.1** montre la dégradation photocatalytique du MO en fonction du temps en présence de TiO₂ mésoporeux, P25 et Ag/TiO₂ à différentes teneurs en Ag sous irradiation UVC (**Figure IV.A.1.a**), UVB (**Figure IV.A.1.b**), UVA (**Figure IV.A.1.c**) et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire (**Figure IV.A.1.d**). Le temps 0 correspond au début de l'exposition aux radiations. Notons qu'il existe une faible diminution de la concentration du MO avant irradiation et qui correspond à l'adsorption du MO sur la surface des catalyseurs (**Tableau IV.A.1**) ; en effet le **Tableau IV.A.1** montre que la quantité adsorbée n'excède pas 2,5% et elle est corrélée à la surface spécifique pour TiO₂ mésoporeux et Ag/ TiO₂ mésoporeux.

Tableau IV.A.1 : Adsorption du MO en présence de TiO₂ et X%Ag/ TiO₂ préparés en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur

Catalyseurs	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Q%
P25	41	1,0
TiO ₂	140	0,8
0,5%Ag/TiO ₂	182	2,1
1,5%Ag/TiO ₂	160	1,7
3%Ag/TiO ₂	230	2,3



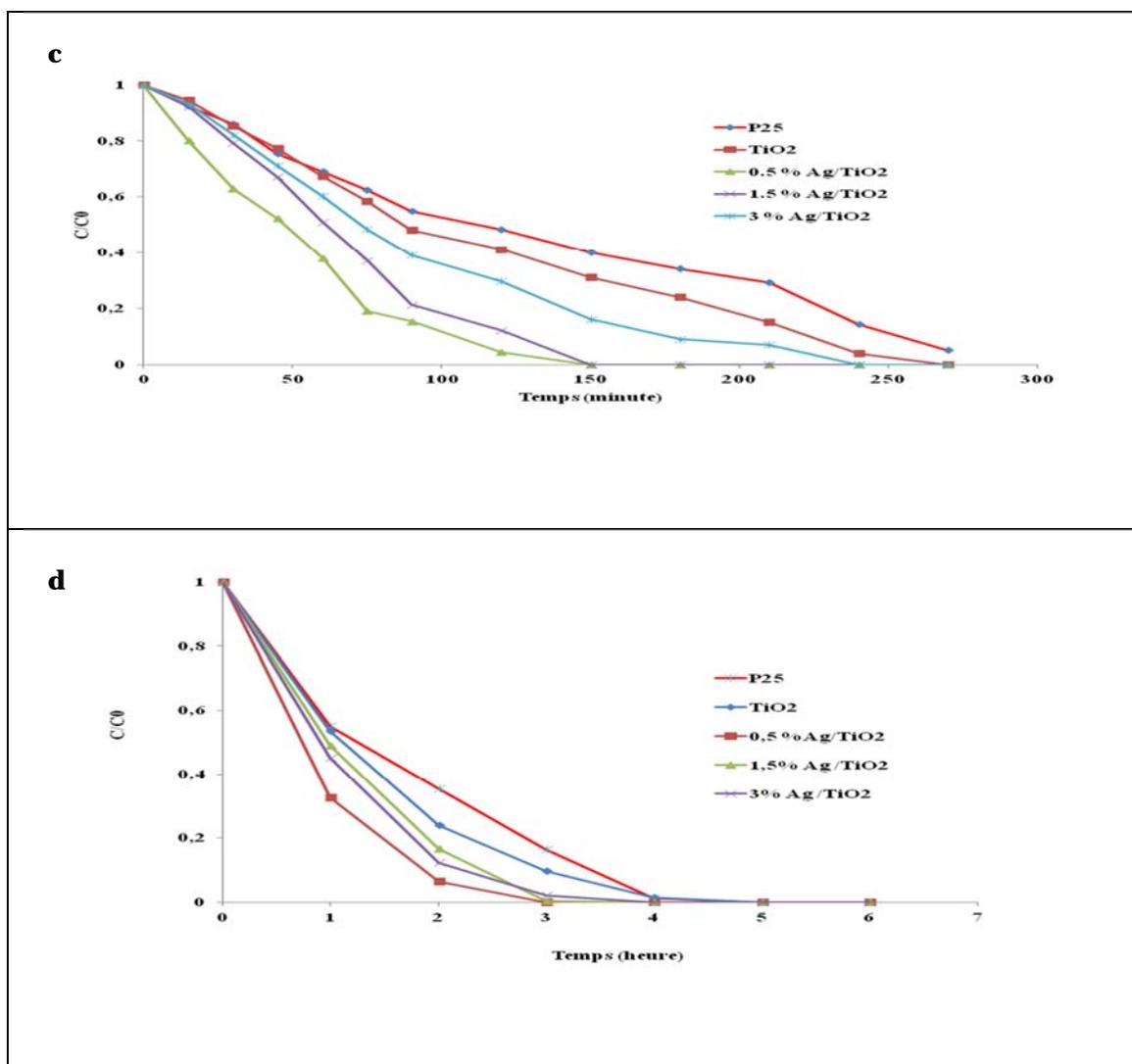


Figure IV.A.1. Photogradation du MO sur les catalyseurs : TiO₂ P25, TiO₂ mésoporeux et X%Ag/TiO₂ préparés en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur par (a) UVC, (b) UVB, (c) UVA, (d) simulateur solaire.

La **Figure IV.A.1** montre clairement d'une part l'efficacité du système photocatalytique à dégrader le MO par rapport à la photolyse et d'autre part l'exaltation de la photodégradation du MO en présence de Ag ; les catalyseurs Ag/ TiO₂ sont plus performants que TiO₂ pur et le P25 et ceci quelle que soit la source de la lumière utilisée. L'activité photocatalytique des échantillons sous irradiation UV et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire varie selon l'ordre décroissant suivant :

$$0,5\%Ag/TiO_2 > 1,5\%Ag/TiO_2 > 3\%Ag/TiO_2 > TiO_2 > P25.$$

IL est à noter que pour tous les catalyseurs étudiés, la dégradation du MO est plus rapide sous irradiation UVC et dépend de l'énergie de la source de lumière ((UVC>UVB>UVA>lumière du simulateur solaire.

Les photocatalyseurs doivent permettre la dégradation rapide du MO, tout en évitant la formation de nouvelles espèces toxiques ou difficiles à éliminer. L'objectif final est d'arriver à sa minéralisation totale. La disparition de la coloration de MO ne suffit pas à prouver sa minéralisation ; seule la mesure du carbone organique total (COT) peut le prouver[3] .

Les taux d'abattement de COT (**Tableau IV.A.2**) atteint par les catalyseurs préparés sont plus élevés que celui obtenu par le P25 ce qui indique que même si le MO est totalement dégradé sur tous les catalyseurs étudiés (**Figure IV.A.1**), son taux de minéralisation est le plus faible sur le P25. Il est important de noter que les taux d'abattement de COT sont nettement plus importants pour les catalyseurs dopés à l'argent. Le meilleur taux d'abattement est de 99% pour le catalyseur 0.5%Ag/TiO₂ ; sur ce catalyseur la conversion est totale et la minéralisation est quasi-totale après 2h sous UVC et 3h sous lumière visible (**Tableau IV.A.2**). Ces résultats indiquent que le dopage de TiO₂ à l'argent exalte son activité photocatalytique et son efficacité de minéralisation. Notons que l'activité plus élevée obtenue par TiO₂ mésoporeux pourrait être corrélée à sa structure et à sa texture ; en effet TiO₂ mésoporeux se présente sous la forme anatase tandis que le P25 est composé de 75% de la phase anatase et 25% de la phase rutile. Ce résultat est en accord avec celui publié par d'autres auteurs dans l'oxydation du cyclohexène [4]. En outre le TiO₂ mésoporeux possède une surface spécifique plus importante que celle du P25, 102 m².g⁻¹ contre 41 m².g⁻¹ ; une très grande surface spécifique conduit souvent à une plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs et des capacités d'adsorption élevées.

L'amélioration de l'activité photocatalytique de TiO₂ après dopage à l'argent pourrait être attribuée à la forte inhibition de la recombinaison (e⁻ - h⁺) en raison de la formation de la barrière de Schottky à l'interface Ag/TiO₂ ; les métaux affectent l'état surfacique des semiconducteurs en se constituant comme une barrière qui joue le rôle de piège d'électrons photogénérés libérant ainsi les trous pour les processus de photooxydation. Xiong et al. ont reporté que la recombinaison (e⁻ - h⁺) décroît à faible teneur en argent et augmente à teneur élevée en argent[5] ; ceci pourrait expliquer les meilleures performances obtenues avec le catalyseur à plus faible teneur en argent (0,5%). Le **Tableau IV.A.2** montre que l'activité

des catalyseurs dopés à l'argent est corrélée à l'énergie de gap, l'activité est exaltée quand l'énergie de gap diminue. Le meilleur taux d'abattement obtenu pour le catalyseur 0,5%Ag/TiO₂ pourrait être attribué à la plus faible taille des particules (< 2 nm) (**Tableau IV.A.2**). Ismail [6] a reporté que l'activité photocatalytique des films de TiO₂ dopés à l'argent augmente quand la taille des nanoparticules d'Ag diminue ce qui est en accord avec nos résultats. L'agglomération des espèces d'Ag quand la teneur en argent augmente pourrait conduire à de gros clusters de Ag⁰ à la surface bloquant ainsi l'accès aux sites actifs ce qui réduit l'activité photocatalytique [7]. Plusieurs études ont reporté la photodégradation de MO par TiO₂ et TiO₂ dopé à l'argent synthétisés via d'autres stratégies, sous irradiation UV et sous celle d'un simulateur solaire sous différentes conditions opératoires[2,8]; la photodégradation de MO rapportée est plus faible que celle obtenue par nos catalyseurs.

Tableau IVA.2. Taux d'abattement du COT (%COT) pour la photodégradation du MO par TiO₂ et X%Ag/ TiO₂ préparés en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur, après 2h d'irradiation sous la lumière UV et 3h d'irradiation sous la lumière visible

Catalyseurs	%COT Irradiation UVC	%COT Irradiation UVB	%COT Irradiation UVA	%COT Lumière visible	Taille des particules d'argent (nm)	S _{BET} (m ² /g)	Egap (eV)
P25	68	52	47	53	-	41	3
TiO ₂	80	69	56	90	-	102	2,95
0,5%Ag/TiO ₂	99 (1 ^{er} cycle) 97(2 ^{ème} cycle) 98(3 ^{ème} cycle)	95	84	97	< 2 nm (UV-Vis)	156	2,6
1,5%Ag/TiO ₂	88	93	75	93	Raie de Ag invisible (DRX)<5nm	233	2,7
3%Ag/TiO ₂	84	85	67	91	Raie de Ag invisible (DRX)<5nm	254	2,8

(Masse de catalyseur=10 mg, [MO]=20 ppm, pH= 6,4).

La désactivation des catalyseurs pendant la réaction est un aspect très important. Elle se traduit par une perte d'activité et/ou de sélectivité en cours de réaction. L'étude de la stabilité du catalyseur a été effectuée sur le catalyseur 0,5%Ag / TiO₂ mésoporeux, catalyseur le plus performant. Les meilleures performances étant obtenues sous UVC, Le catalyseur 0,5% Ag / TiO₂ est testé au cours de trois cycles successifs avec un séchage des catalyseurs à 80°C entre les différents cycles. Le **Tableau IV.A.2.** montre que le taux d'abattement du COT reste pratiquement constant après trois cycles de réutilisation, montrant ainsi la grande

stabilité de ce catalyseur. L. Chérif et al.[9] ont montré que le catalyseur GaSBA-15 est beaucoup plus stable que la zéolithe H-BEA dans la réaction d'acylation de l'anisole et ils expliquent cela par les mésopores qui permettent une meilleure diffusion des réactifs et des produits réduisant considérablement les réactions secondaires conduisant au coke.

Il ressort de cette étude que le catalyseur 0,5% Ag / TiO₂ est un candidat potentiel pour la photodégradation du MO.

IV.A.2.2. Performances photocatalytiques des catalyseurs à base d'argent préparés par imprégnation à humidité naissante

L'activité photocatalytique des catalyseurs à base d'argent préparés par imprégnation à humidité naissante a été évaluée sous UVC et sous simulateur solaire.

La **Figure IV.A.2** montre la cinétique de photodégradation de MO en présence de TiO₂ mésoporeux, P25 et Ag/TiO₂ à différentes teneurs en Ag sous irradiation UVC (**Figure IV.A.2.a**) et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire (**Figure IV.A.2.b**). Le temps 0 correspond au début de l'exposition aux radiations. Notons qu'il existe une faible diminution de la concentration du MO avant irradiation et qui correspond à l'adsorption du MO sur la surface des catalyseurs (**Tableau IV.A.3**). Le Tableau IV.A.3 montre que la quantité adsorbée n'excède pas 2,5% et elle est corrélée à la surface spécifique pour TiO₂ mésoporeux et Ag/ TiO₂ mésoporeux comme ce qui a été observé sur les catalyseurs préparés par réduction de Ag(NO₃) par le citrate trisodique.

Tableau IV.A.3 : Taux d'Adsorption du MO en présence de TiO₂ et X%Ag/ TiO₂ préparées par imprégnation à humidité naissante

Catalyseurs	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Q%
P25	41	1,0
TiO ₂	102	0,8
0,5%Ag/TiO ₂	170	1,9
1,5%Ag/TiO ₂	183	2,1
3%Ag/TiO ₂	263	2,3

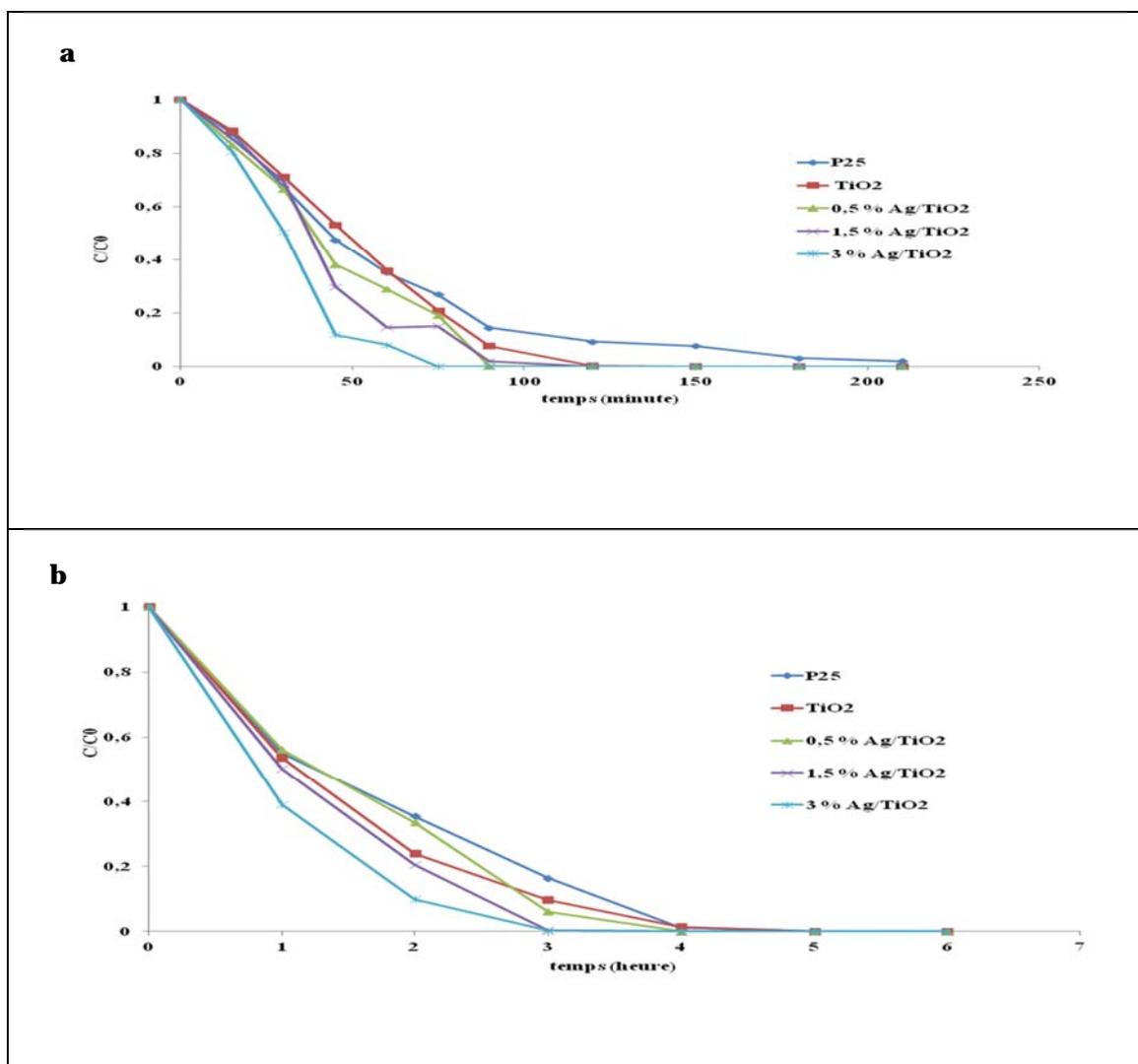


Figure IV.A.2. Photodégradation du MO sur les catalyseurs : TiO₂ P25, TiO₂ mésoporeux et X%Ag/TiO₂ préparés par imprégnation à humidité naissante par (a) les UVC et par (b) la lumière visible

La **Figure IV.A.2** et le **Tableau IV.A.4** montre l'exaltation de la photodégradation du MO en présence de Ag et ceci d'autant plus que la teneur en Ag est plus élevée contrairement à ce qui a été observé pour les catalyseurs dopés à l'argent préparés en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur et également par d'autres auteurs [6]. Une caractérisation plus approfondie par XPS et MET est nécessaire pour permettre d'expliquer ces résultats ; rappelons que la caractérisation par DRX n'a pas révélé la présence des raies caractéristiques de l'argent métallique est des oxydes d'argent ce qui indique que ces espèces sont bien dispersées ou en trop faible quantité pour être observées.

Notons que pour les deux stratégies de synthèse les catalyseurs Ag/ TiO₂ sont plus performants que TiO₂ pur et le P25 et ceci quelle que soit la source de la lumière utilisée (UVC ou lumière visible). L'activité photocatalytique des échantillons sous irradiation UV et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire varie selon l'ordre décroissant suivant :

$$3\%Ag/TiO_2 > 1,5\%Ag/TiO_2 > 0,5\%Ag/TiO_2 > TiO_2 > P25$$

IL est à noter que pour tous les catalyseurs étudiés, la dégradation du MO est plus rapide sous irradiation UVC.

Comme pour la première stratégie de synthèse les taux d'abattement de COT (**Tableau IV.A.4**) atteint par les catalyseurs Ag/ TiO₂ sont plus élevés que ceux obtenus par le P25 et TiO₂ mésoporeux. Il est important de noter que les taux d'abattement de COT sont d'autant plus importants que la teneur en Ag est plus élevée. Le meilleur taux d'abattement est de 97% pour le catalyseur 3%Ag/TiO₂. Ces résultats indiquent que le dopage de TiO₂ à l'argent par les deux stratégies de synthèse exalte son activité photocatalytique et son efficacité de minéralisation. Le **Tableau IV.A.4** montre d'une part que l'activité des catalyseurs dopés à l'argent est corrélée à l'énergie de gap comme pour la première stratégie de synthèse et d'autre part qu'elle n'est pas corrélée à la surface spécifique.

Les meilleures performances étant obtenues sous UVC, Le catalyseur 3%Ag/ TiO₂ est testé au cours de trois cycles successifs avec un séchage des catalyseurs à 80°C entre les différents cycles. Le **Tableau IV.A.4.** montre que le taux d'abattement du COT reste pratiquement constant après trois cycles de réutilisation, montrant ainsi la grande stabilité de ce catalyseur.

Tableau IV.A.4. Taux d'abattement du COT (%COT) pour la photodégradation du MO par TiO₂ et X%Ag/ TiO₂ préparés par imprégnation à humidité naissante après 2h d'irradiation sous UVC et 3h d'irradiation sous la lumière visible.

Catalyseurs	%COT Irradiation UVC	%COT La lumière visible	Taille des particules d'argent (nm)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Egap(eV)
P25	68	53	-	41	3
TiO ₂	80	72	-	102	2,95
0,5%Ag/TiO ₂	86	85	Raie de Ag invisible (DRX)<5nm	170	2,54
1,5%Ag/TiO ₂	94	92	Raie de Ag invisible	183	

(Masse de catalyseur=10 mg, [MO]=20ppm, pH= 6,4)

IV.A.3. Photodégradation du méthyle orange par des catalyseurs à base d'or supportés sur oxyde de titane mésoporeux (Au/TiO₂)

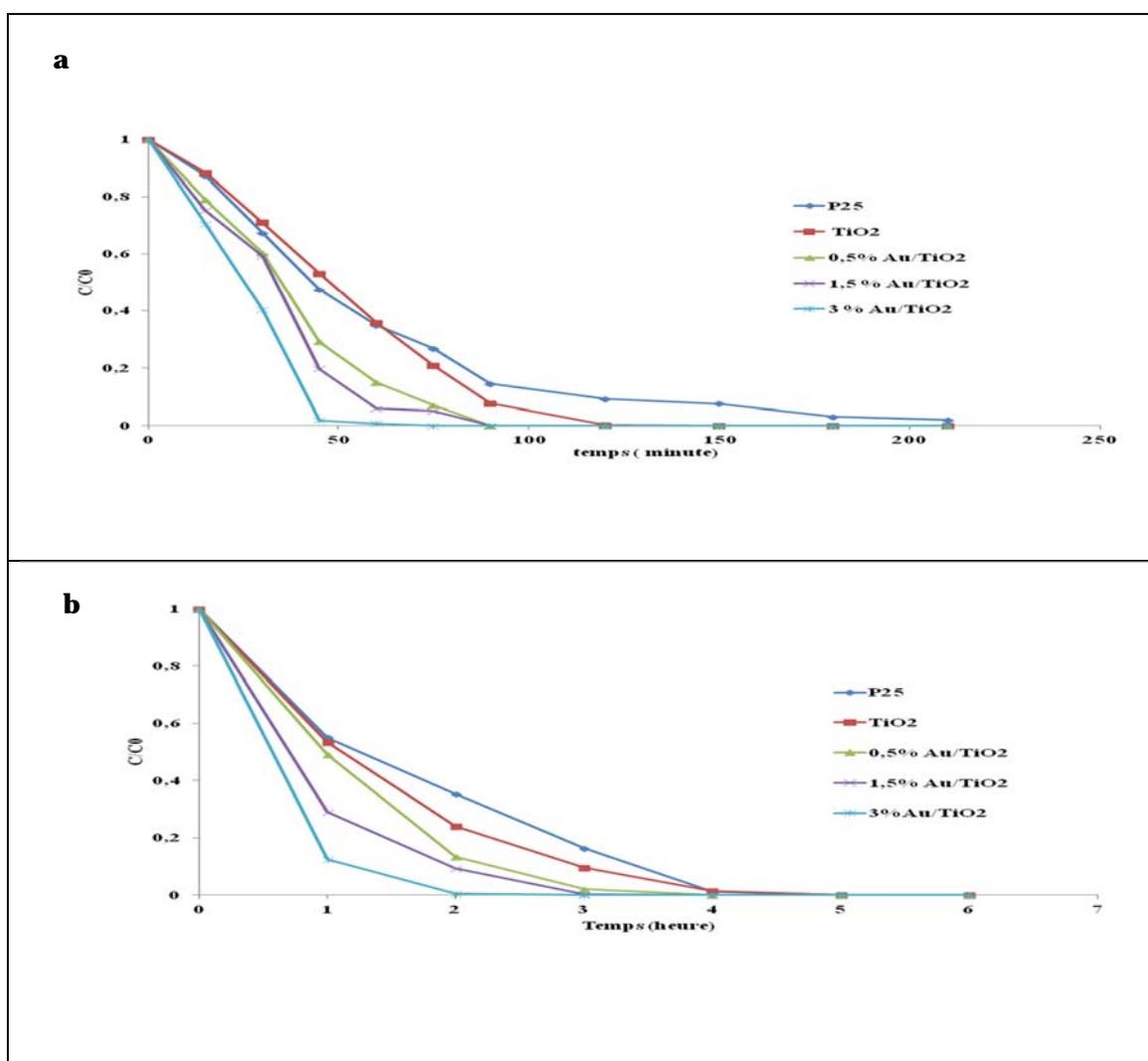
L'activité photocatalytique des catalyseurs à base d'or préparés par dépôt précipitation à l'urée a été évaluée sous UVC et sous simulateur solaire.

La **Figure IV.A.3** montre la cinétique de photodégradation de MO en présence de TiO₂ mésoporeux, P25 et Au/TiO₂ à différentes teneurs en or sous irradiation UVC (**Figure IV.A.3.a**) et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire (**Figure IV.A.3.b**).

Le temps 0 correspond au début de l'exposition aux radiations. Notons qu'il existe une faible diminution de la concentration du MO avant irradiation et qui correspond à l'adsorption du MO sur la surface des catalyseurs (**Tableau IV.A.5**). Le Tableau IV.A.5 montre que les quantités adsorbées sont encore plus faibles que celles adsorbées sur les catalyseurs dopés à l'argent et elles n'excèdent pas 1,5%.

Tableau IV.A.5. Adsorption du MO en présence de TiO₂ et X%Au/ TiO₂

Catalyseurs	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Q%
P25	41	1
TiO ₂	102	0,8
0,5%Au/TiO ₂	55	1
1,5%Au/TiO ₂	57,5	1
3%Au/TiO ₂	58	1,2

Figure. IV.A.3. Photodégradation du MO en présence de TiO₂ mésoporeux, P25 et les catalyseurs X%Au/TiO₂ par (a) UVC et (b) la lumière visible

La **Figure IV.A.3** et le **Tableau IV.A.6** montre que la photodégradation du MO est exaltée en présence de Au et ceci d'autant plus que la teneur en Au est plus élevée comme ce qui a été observé par les catalyseurs dopés à l'argent préparés par imprégnation et contrairement à ce qui a été observé pour les catalyseurs dopés à l'argent préparés en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur. Mansoob Khan et al.[10] ont étudié la dégradation de deux colorants azoïques (le méthyle orange et le bleu de méthylène) et Sakthivel et al. [11] ont étudié la dégradation d'un colorant azoïque (Acid Green 16) en présence des nanoparticules d'Au supportées sur le TiO₂; en accord avec nos résultats, ils ont reporté que la présence de Au améliore l'activité photocatalytique de TiO₂. Padikkaparambil et al.[12] ont étudié la dégradation photocatalytique d'une variété de colorants azoïques y compris le MO sur des catalyseurs à base d'or à différentes teneurs en or; ils ont reporté que l'activité photocatalytique est exaltée quand la teneur en or augmente ce qui est en accord avec nos résultats.

L'activité photocatalytique des échantillons sous irradiation UV et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire varie selon l'ordre décroissant suivant :

$$3\%Au/TiO_2 > 1,5\%Au/TiO_2 > 0,5\%Au/TiO_2 > TiO_2 > P25.$$

Il est à noter que pour tous les catalyseurs étudiés, la dégradation du MO est plus rapide sous irradiation UVC.

Comme pour les catalyseurs dopés à l'argent les taux d'abattement de COT (**Tableau IV.A.6**) atteint par les catalyseurs Ag/ TiO₂ sont plus élevés que ceux obtenus par le P25 et TiO₂ mésoporeux. Il est important de noter que les taux d'abattement de COT sont d'autant plus importants que la teneur en Au est plus élevée. Le meilleur taux d'abattement sous UV et lumière visible est de 99% pour le catalyseur 3%Au/TiO₂. Ces résultats indiquent que le dopage de TiO₂ à l'or exalte son activité photocatalytique et son efficacité de minéralisation. Le **Tableau IV.A.6** montre d'une part que l'activité des catalyseurs dopés à l'or est corrélée à la teneur en or et d'autre part à l'énergie de gap comme pour les catalyseurs dopés à l'argent; l'activité est exaltée quand la teneur en or augmente en accord avec Padikkaparambil et al.[12] et quand l'énergie de gap diminue.

Il est difficile d'établir une corrélation entre la surface spécifique et l'activité des catalyseurs dopés à l'or dans la mesure où la plus faible surface spécifique observée pour le

catalyseur à 3% Au pourrait être attribuée au blocage des pores par de plus grosses particules (raies de l'or visibles par DRX).

La caractérisation par DRX (**Tableau IV.A.6**) n'a pas révélé la présence des raies caractéristiques de l'or métallique pour les catalyseurs à 0,5% et 1,5% Au ce qui indique que ces espèces sont bien dispersées ou en trop faible quantité pour être observées, il est donc difficile d'établir une corrélation entre l'activité catalytique et la taille des particules métalliques. Une caractérisation plus approfondie par XPS et MET est nécessaire pour permettre d'expliquer ces résultats.

Les meilleures performances étant obtenues sous UVC, Le catalyseur 3%Au / TiO₂ est testé au cours de trois cycles successifs avec un séchage des catalyseurs à 80°C entre les différents cycles. Le **Tableau IV.A.6.** montre que le taux d'abattement du COT reste pratiquement constant après trois cycles de réutilisation, montrant ainsi la grande stabilité de ce catalyseur.

Tableau IV.A.6 : Taux d'abattement du COT (%COT) pour la photodégradation du MO par TiO₂ et X%Au/ TiO₂ après 2h d'irradiation sous UVC et 3h d'irradiation sous la lumière visible.

Catalyseurs	%COT Irradiation UVC	%COT La lumière visible	Taille des particules d'or (nm)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	E _{gap} (eV)
P25	68	53	-	41	3
TiO ₂	80	72	-	102	2,95
0,5%Au/TiO ₂	90	88	Raie de Au invisible (DRX)<5nm	55	2,70
1,5%Au/TiO ₂	96	93	Raie de Au invisible (DRX)<5nm	57	2,65
3%Au/TiO ₂	99 (1 ^{er} cycle) 99(2 ^{ème} cycle) 97(3 ^{ème} cycle)	99	Raie de Au visible	58	-

(Masse de catalyseur=10 mg, [MO]=20 ppm, pH= 6,4)

IV.A.4. Photodégradation du méthyle orange par des catalyseurs à base de palladium supportés sur oxyde de titane mésoporeux (Pd/TiO₂)

L'activité photocatalytique des catalyseurs à base de palladium été évaluée sous UVC et sous simulateur solaire.

La **Figure IV.A.4** montre la cinétique de photodégradation de MO en présence de TiO₂ mésoporeux, P25 et Pd/TiO₂ à différentes teneurs en Pd sous irradiation UVC (**Figure IV.A.4.a**) et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire (**Figure IV.A.4.b**).

Le temps 0 correspond au début de l'exposition aux radiations. Notons qu'il existe une faible diminution de la concentration du MO avant irradiation et qui correspond à l'adsorption du MO sur la surface des catalyseurs (**Tableau IV.A.7**). Le Tableau IV.A.7 montre que les quantités adsorbées sont très faibles et de même ordre grandeur que celles adsorbées sur les catalyseurs dopés à l'or.

Tableau IV.A.7 : Adsorption du MO en présence de TiO₂ et X%Pd/ TiO₂

Catalyseurs	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Q(%)
P25	41	1,0
TiO ₂	102	0,8
0,5%Pd/TiO ₂	51	1,0
1,5%Pd/TiO ₂	62	1,0
3%Pd/TiO ₂	61	1,1

La **Figure IV.A.4** et le **Tableau IV.A.8** montre une amélioration de la photodégradation du MO en présence de Pd et ceci d'autant plus que la teneur en Pd est plus élevée comme ce qui a été observé pour les catalyseurs dopés à l'or et ceux dopés à l'argent préparés par imprégnation et contrairement à ce qui a été observé pour les catalyseurs dopés à l'argent préparés en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur. Su [13] et Maicu[14] ont étudié la dégradation du phénol sous irradiation UV sur des catalyseurs

Pd/TiO₂ respectivement à 0,75 % et 1,3 % en Pd ; ils ont reporté une amélioration de la photodégradation du phénol en présence de Pd ce qui est en accord avec nos résultats.

L'activité photocatalytique des échantillons sous irradiation UV et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire varie selon l'ordre décroissant suivant :

$$3\% \text{ Pd/TiO}_2 > 1,5\% \text{ Pd/TiO}_2 > 0,5\% \text{ Pd/TiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{P25}.$$

IL est à noter que pour tous les catalyseurs étudiés, la dégradation du MO est plus rapide sous irradiation UVC.

Comme pour les catalyseurs dopés à l'argent et à l'or les taux d'abattement de COT (**Tableau IV.A.8**) atteints par les catalyseurs Pd/ TiO₂ sont plus élevés que ceux obtenus par le P25 et TiO₂ mésoporeux. Il est important de noter que les taux d'abattement de COT sont d'autant plus importants que la teneur en Pd est plus élevée. Les meilleur taux d'abattement sous UV et lumière visible sont respectivement de 97% et 95% pour le catalyseur 3wt% Pd/TiO₂. Ces résultats indiquent que le dopage de TiO₂ au palladium exalte son activité photocatalytique et son efficacité de minéralisation. Le **Tableau IV.A.8** montre d'une part que l'activité des catalyseurs dopés au palladium est corrélée à la teneur en palladium et d'autre part que le dopage au palladium entraîne une diminution de l'énergie de gap ce qui explique l'amélioration de l'activité photocatalytique de TiO₂ comme pour les catalyseurs dopés à l'argent et à l'or ; l'activité est exaltée quand la teneur en palladium augmente.

Il est difficile d'établir une corrélation entre la surface spécifique et l'activité des catalyseurs dopés au palladium dans la mesure les surfaces spécifiques sont de même ordre de grandeur.

La caractérisation par DRX (**Tableau IV.A.8**) n'a pas révélé la présence des raies caractéristiques du Pd métallique pour tous les catalyseurs ce qui indique que ces espèces sont bien dispersées ou en trop faible quantité pour être observées, il est donc difficile d'établir une corrélation entre l'activité catalytique et la taille des particules métalliques. Une caractérisation plus approfondie par XPS et MET est nécessaire pour permettre d'expliquer ces résultats.

Les meilleures performances étant obtenues sous UVC, Le catalyseur 3%Pd/TiO₂ est testé au cours de trois cycles successifs avec un séchage des catalyseurs à 80°C entre les différents cycles. Le **Tableau IV.A.8**. montre que le taux d'abattement du COT reste

pratiquement constant après trois cycles de réutilisation, montrant ainsi la grande stabilité de ce catalyseur.

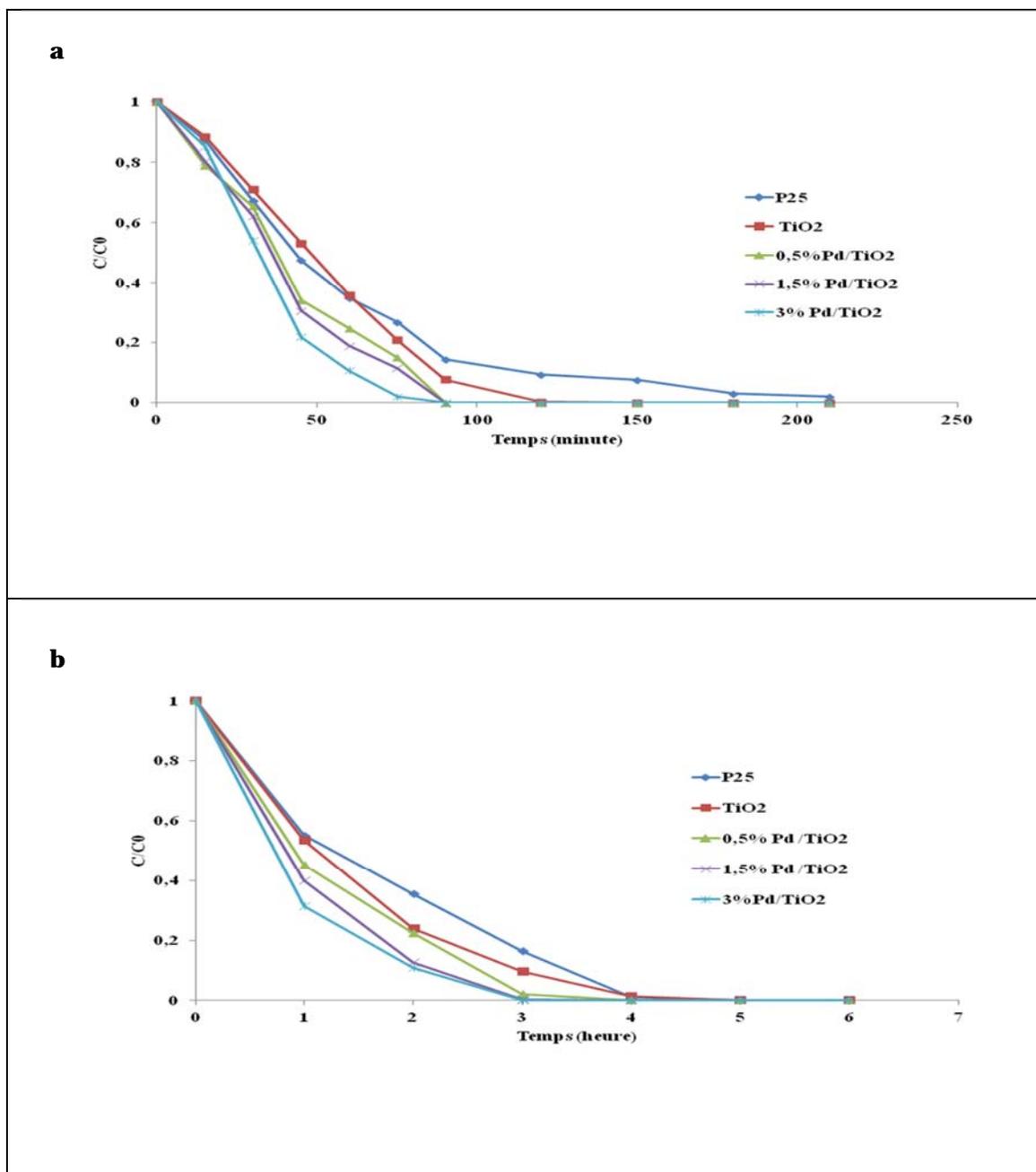


Figure IV.A.4. Photodégradation du MO sur les catalyseurs : TiO₂ P25, TiO₂ mésoporeux et X%Pd/TiO₂ (a) UVC et (b) la lumière visible.

Tableau IV.A.8 : Taux d'abattement du COT (%COT) pour la photodégradation de MO par TiO₂ et X% Pd/ TiO₂ après 2h d'irradiation sous UVC et 3h d'irradiation sous la lumière visible

Catalyseurs	%COT Irradiation UVC	%COT La lumière visible	Taille des particules de palladium (nm)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Egap(eV)
P25	68	53	-	41	3
TiO ₂	80	72	-	102	2,95
0,5%Pd/TiO ₂	90	83	Raie de Pd invisible (DRX)<5nm	51	2,1
1,5%Pd/TiO ₂	96	93	Raie de Pd invisible (DRX)<5nm	62	-
3%Pd/TiO ₂	97 (1 ^{er} cycle) 95(2 ^{ème} cycle) 97(3 ^{ème} cycle)	95	Raie de Pd invisible (DRX)<5nm	61	-

(Masse de catalyseur=10 mg, [MO]=20 ppm, pH= 6,4)

IV.A.5. Influence de la nature du métal noble sur la photodégradation du méthyle orange

Le **Tableau IV.A.8.** montre l'influence de la nature et de la teneur du métal noble sur le Taux d'abattement du COT pour la photodégradation du MO. Les performances des catalyseurs Ag/ TiO₂ dans la photodégradation du MO sous UVC et lumière visible dépendent de la stratégie de synthèse et de la teneur en métal ; en effet le catalyseur 0,5%Ag/TiO₂ préparé par réduction de AgNO₃ est plus performant que le catalyseur 0,5%Ag/TiO₂ préparé par imprégnation quelle que soit la source d'irradiation (UV ou lumière visible). Le taux d'abattement de 0,5%Ag/TiO₂ préparé par réduction de AgNO₃ est quasi-total (99%), il est supérieur aux taux d'abattement des autres catalyseurs qui contiennent la même quantité de métal dans la charpente de TiO₂. Pour les catalyseurs à 1,5% en métal noble, les catalyseurs dopés à l'or et au palladium présentent le même taux d'abattement du COT sous UV qui est supérieur à celui du catalyseur dopé à l'argent préparé par imprégnation et qui est supérieur à celui dopé par le même métal préparé par réduction de AgNO₃ par le citrate trisodique. Sous Irradiation de la lumière visible, les taux d'abattement sont équivalents.

Pour les catalyseurs à 3% en métal noble, le meilleur taux d'abattement est obtenu par le catalyseur dopé à l'or. Les résultats obtenus montrent que la minéralisation de MO sur les catalyseurs préparés dépend de la teneur en métal, sa nature et la stratégie de son dépôt.

Tableau IV.A.8 : Influence de la nature du métal noble sur le Taux d'abattement du COT pour la photodégradation du MO

Catalyseurs	Méthode de dépôt du métal	%COT Irradiation UVC	%COT Lumière visible
P25	-	68	53
TiO ₂	-	80	72
0,5%Ag/TiO ₂	Réduction par le citrate trisodique	99	97
1,5%Ag/TiO ₂	Réduction par le citrate trisodique	88	93
3%Ag/TiO ₂	Réduction par le citrate trisodique	84	91
0,5%Ag/TiO ₂	Imprégnation	86	85
1,5%Ag/TiO ₂	Imprégnation	94	92
3%Ag/TiO ₂	Imprégnation	97	95
0,5%Au/TiO ₂	DPU	90	88
1,5%Au/TiO ₂	DPU	96	93
3%Au/TiO ₂	DPU	99	99
0,5%Pd/TiO ₂	Imprégnation	90	83
1,5%Pd/TiO ₂	Imprégnation	96	93
3%Pd/TiO ₂	Imprégnation	97	95

IV.B. Photodégradation des polluants organiques d'une eau usée réelle

IV.B.1. Les principales caractéristiques de l'eau usée :

Les caractéristiques de l'échantillon d'eau usée récupéré à la sortie de la station d'épuration et qui a été soumis au traitement par photocatalyse sont consignées dans le **Tableau IV.B.1**. Ces valeurs donnent une idée générale des charges de cette eau usée. On y constate que le procédé de traitement par photocatalyse a été soumis à une vaste gamme de charges. Cette eau usée contient des éléments métalliques, des COVs, des substances médicamenteuses, etc.

Tableau IV.B.1 : Les principales caractéristiques de l'eau usée mesurées en entrée et en sortie de la station d'épuration.

Composés	Entrée de la station	Sortie de la station
<i>p</i> -crésol	4,81 10 ⁻²	3,74 10 ⁻²
Bis(Oct-3-yl) phthalate	1,19 10 ⁻¹	1,05 10 ⁻²
Phtalate de diéthyle	3,6510 ⁻²	-
Phtalate de dibutyle	-	-
Acide phtalique	-	-
Acide tétradécanoïque	-	-
Acide dodécanoïque	-	-
Caféine	6,92 10 ⁻³	3,68 10 ⁻³
Carbamazépine	1,14 10 ⁻³	1,07 10 ⁻³
Cholestérol	32,58	-
Toluène	-	-
1,3,5-triméthylbenzène	1,8 10 ⁻³	-
Plomb	7,6	2
Zinc	188,9	64,5
Nickel	7,3	3,8
Chrome	2,5	0,9
Cuivre	20,2	5,1
pH	7,83	7,38
Conductivité	1,63	1,42
COT	165	9,72
DCO	556	30

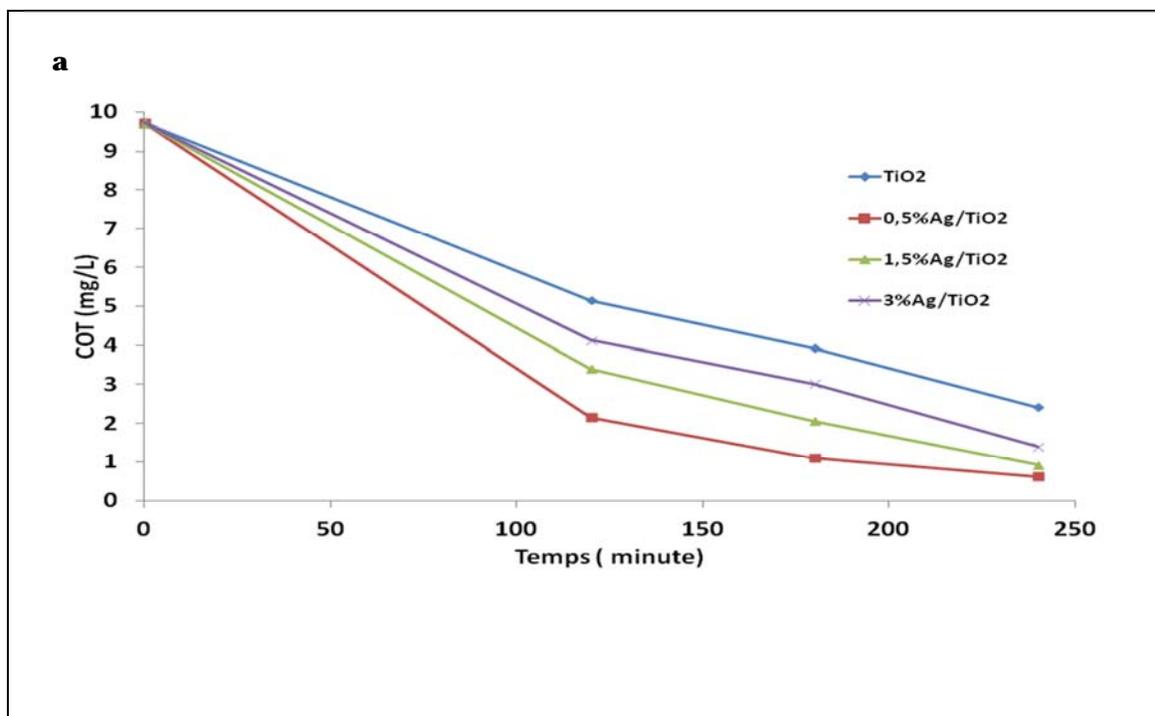
Les concentrations en polluants organiques sont exprimées en (µg/L), conductivité (mS/cm), DCO (mg d'O₂/L), COT (Carbone Organique Total) COT (Carbone Organique Total) (mg/L).

IV.B.2. Photodégradation des polluants organiques d'une eau usée réelle par des catalyseurs à base d'argent supportés sur oxyde de titane mésoporeux (Ag/TiO₂)

Dans la dégradation du méthyle orange par les catalyseurs dopés à l'argent, les meilleures performances ont été obtenues par les catalyseurs préparés en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur, nous avons donc choisi de tester ces derniers catalyseurs dans la dégradation de polluants organiques contenus dans l'échantillon d'eau usée.

L'activité photocatalytique des catalyseurs à base d'argent a été évaluée sous UVC et sous simulateur solaire.

La **Figure IV.B.1** montre la photodégradation des polluants organiques en fonction du temps sous irradiation UVC (**Figure IV.B.1.a**) et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire (**Figure IV.B.1.b**).



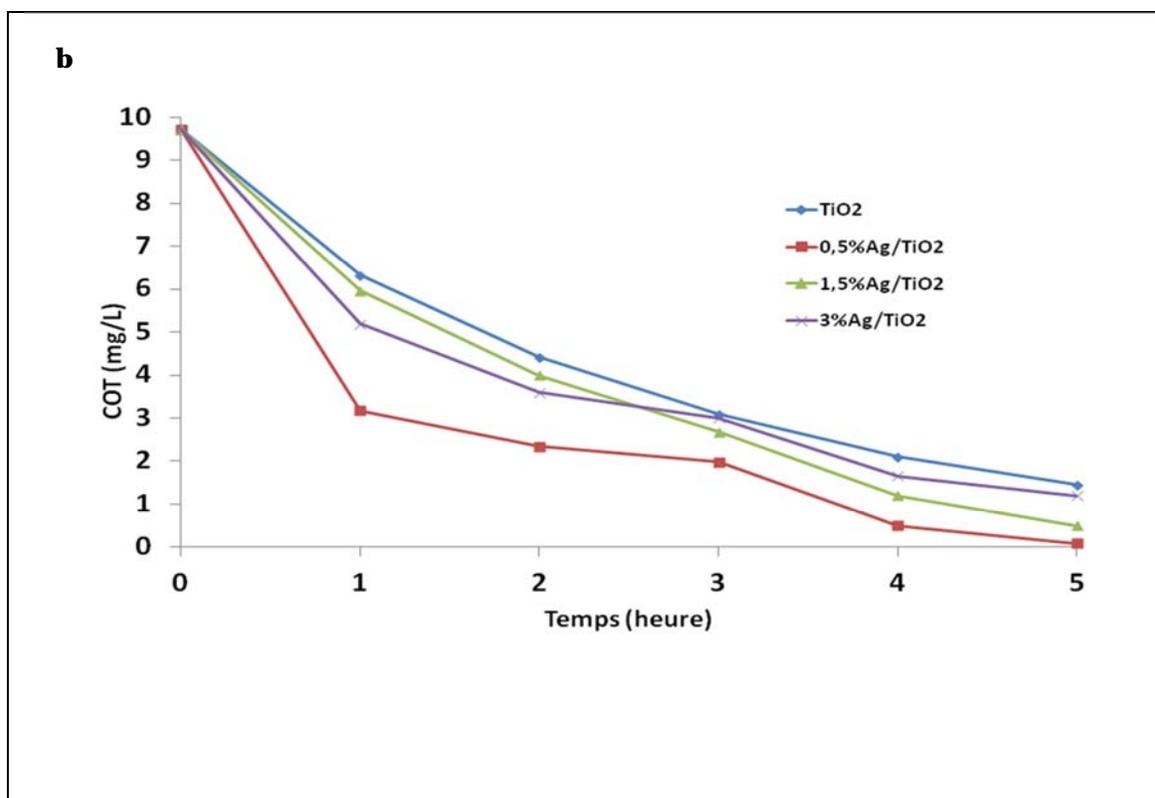


Figure IV.B.1. Photodégradation des polluants organiques d'une eau usée par les catalyseurs : TiO₂ mésoporeux et X% Ag/TiO₂ en présence (a) des UVC et (b) de la lumière visible

La **Figure IV.B.1** montre clairement l'exaltation de la photodégradation des polluants organiques en présence de Ag ; les catalyseurs Ag/ TiO₂ sont plus performants que TiO₂ pur et ceci quelle que soit la source de la lumière utilisée. L'activité photocatalytique des échantillons sous irradiation UVC et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire varie selon l'ordre décroissant suivant :

$$0,5\%Ag/TiO_2 > 1,5\%Ag/TiO_2 > 3\%Ag/TiO_2 > TiO_2 > P25.$$

IL est à noter que pour tous les catalyseurs étudiés, la dégradation des polluants organiques est plus rapide sous irradiation UVC. Rappelons que ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans la photodégradation d'une molécule modèle le méthyle orange. Il est important de noter que le taux d'abattement est quasi total (99%) pour le catalyseur 0.5wt%Ag/TiO₂ après 5h de traitement sous lumière visible (**Tableau IV.B.2.**). Ces résultats indiquent que le dopage de TiO₂ à l'argent exalte son efficacité de minéralisation et ceci même en présence d'un échantillon d'eau usée réel de composition très complexe (**Tableau**

IV.B.1). Il faut cependant noter que les taux d'abattement sont obtenus après un traitement photocatalytique de durée plus importante que celle utilisée pour MO et ceci à cause de la présence de polluants organiques plus récalcitrants que MO.

Tableau IV.B.2. Taux d'abattement du COT pour la photodégradation des polluants organiques par TiO₂ et X%Ag/ TiO₂ préparés en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur, après 4h d'irradiation sous UVC et 5h d'irradiation sous la lumière visible

Catalyseurs	% COT Irradiation UVC	% COT Irradiation lumière visible	Taille des particules d'argent (nm)	E gap (eV)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
TiO ₂	75	85	-	2,95	102
0,5%Ag/TiO ₂	93	99	<2nm (UV-Vis)	2,6	156
1,5%Ag/TiO ₂	90	94	Raie de Ag invisible (DRX)< 5nm	2,7	233
3%Ag/TiO ₂	85	87	Raie de Ag invisible (DRX)< 5nm	2,8	254

(Masse de catalyseur=10 mg, [eau usée]=9,72 ppm, pH= 7,38).

IV.B.3. Influence de la nature du métal noble sur la photodégradation des polluants organiques d'une eau usée :

Le catalyseur à 0,5% en Ag étant le plus performant dans la dégradation des polluants organiques d'un échantillon d'une eau usée, nous avons choisi de comparer son activité photocatalytique à celle des catalyseurs à 0,5% en Au et 0,5% en Pd supportés sur TiO₂ mésoporeux. L'activité photocatalytique a été évaluée sous UVC et sous simulateur solaire.

La **Figure IV.B.2** montre la cinétique de photodégradation des polluants organiques en présence de TiO₂ mésoporeux, Ag/TiO₂, Au/TiO₂, Pd /TiO₂ sous irradiation UVC (**Figure IV.B.2.a**) et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire (**Figure IV.B.2.b**).

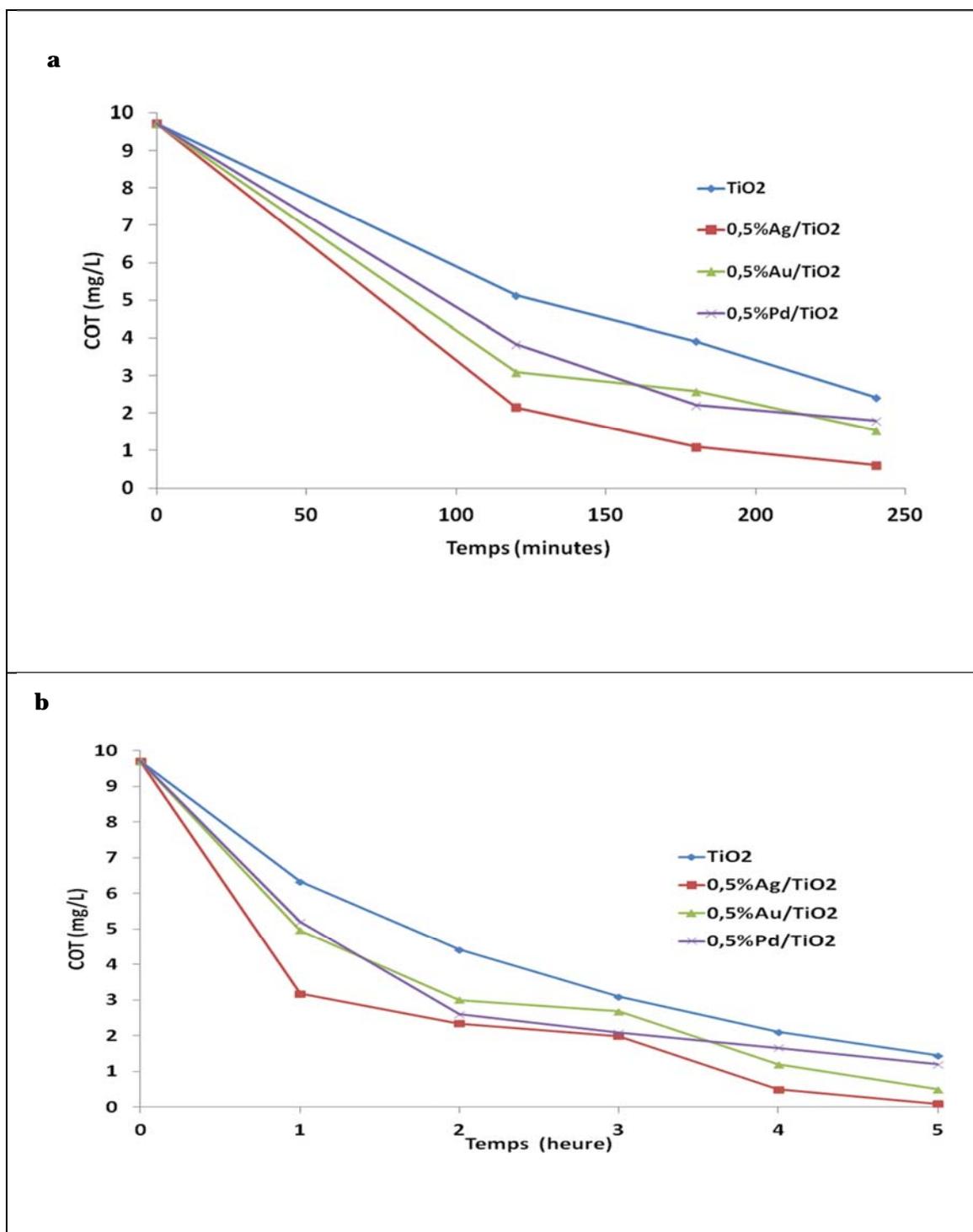


Figure IV.B.2. Photodégradation des polluants organiques d'une eau usée par les catalyseurs : TiO₂ mésoporeux , Ag/TiO₂, Au/TiO₂, Pd/TiO₂ en présence des (a) UVC et (b) la lumière visible

La **Figure IV.B.2** montre que le dopage de TiO₂ par Ag, Au ou Pd accélère la photodégradation des polluants organiques et ceci quelle que soit la source de la lumière utilisée. L'activité photocatalytique des échantillons sous irradiation UVC et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire varie selon l'ordre décroissant suivant :



IL est à noter que quelle que soit la nature du métal noble, la dégradation des polluants organiques est plus rapide sous irradiation UVC. L'amélioration de l'activité photocatalytique de TiO₂ après dopage par les métaux nobles est attribuée à la forte inhibition de la recombinaison ($e^- - h^+$) [7,10, 15-19]. Les nanoparticules métalliques agissent comme capteurs des électrons et améliorent la séparation de charges. En outre, il existe une action synergique entre le TiO₂ et les propriétés catalytiques propres du métal. Notons que la réactivité de TiO₂ dopé par Ag ou Au sous irradiation de la lumière visible est attribuée à la résonance de plasmon de surface des nanoparticules d'argent ou d'or [20-22].

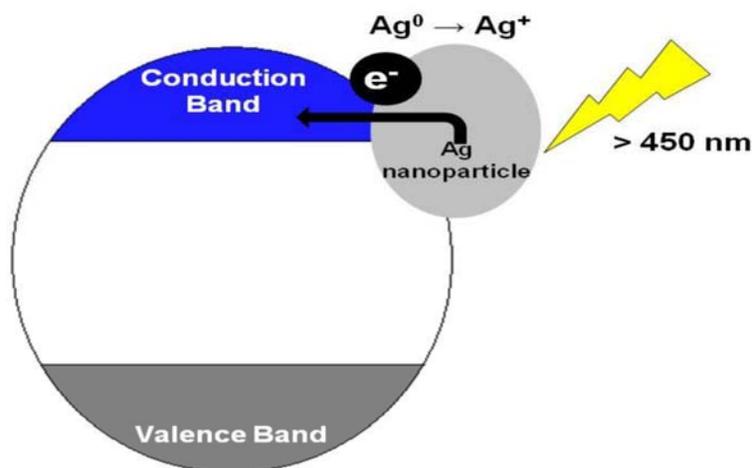


Figure IV.B.3. Mécanisme proposé pour la photocatalyse en présence des métaux nobles[22].

Le **Tableau IV.B.3** montre que le meilleur taux d'abatement du COT obtenu pour le catalyseur 0,5%Ag/TiO₂ pourrait être attribué à la plus faible taille des particules (< 2 nm) et ceci en raison de sa surface spécifique nettement plus importante que celle de 0,5%Au/TiO₂ et 0,5%Pd/TiO₂. Il est important de noter que le plus faible taux d'abatement du COT est obtenu pour le catalyseur 0,5% Pd/TiO₂ et ceci en dépit d'une plus faible énergie de gap. La

caractérisation de ce catalyseur par UV a montré la présence de PdO ce qui pourrait expliquer sa plus faible activité ; en effet Xie et al. [23] et Arana et al. [24] ont montré que l'activité de Pd/TiO₂ est améliorée avec le Pd métallique et diminue avec le PdO.

Tableau IV.B.3. Taux d'abattement du COT pour la photodégradation des polluants organiques par TiO₂ et TiO₂ dopé par les métaux nobles, après 4h d'irradiation sous UVC et 5h d'irradiation sous la lumière visible

Catalyseurs	% COT Irradiation UVC	% COT Irradiation lumière visible	Taille des particules d'argent (nm)	E gap (eV)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
TiO ₂	75	85	-	2,95	102
0,5%Ag/TiO ₂	93	99	<2nm (UV-Vis)	2,6	156
0,5%Au/TiO ₂	84	94	Raie de Au invisible (DRX)<5nm	2,70	55
0,5%Pd/TiO ₂	81	88	Raie de Pd invisible (DRX)<5nm	2,1	51

(Masse de catalyseur=10 mg, [eau usée]=9,72 ppm, pH= 7,38).

IV.B.4. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié la photodégradation, d'une part d'une molécule modèle un colorant azoïque le méthyle orange et d'autre part de polluants organiques contenus dans un échantillon d'une eau usée, sur des catalyseurs à base de TiO₂ mésoporeux dopé par les métaux nobles (Ag, Au, Pd) à différentes teneurs. L'activité photocatalytique a été évaluée sous UV (UVC, UVB et UVA) et sous simulateur solaire. Les résultats exposés dans ce chapitre montrent que :

- Les catalyseurs sont plus actifs sous UV et ceci quelle que soit la nature du polluant (MO ou eau usée),
- Le dopage par Ag, Au ou Pd exalte l'activité photocatalytique de TiO₂ sous irradiation UV et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire,

- Les performances des catalyseurs Ag/TiO₂ dans la photodégradation du MO sous UVC et lumière visible dépendent de la stratégie de synthèse ; en effet le catalyseur 0,5%Ag/TiO₂ préparé par réduction de AgNO₃ est plus performant que le catalyseur 3%Ag/TiO₂ préparé par imprégnation, catalyseur le plus performant dans la série des catalyseurs préparés par imprégnation,
- Les performances des catalyseurs Me/TiO₂ (Me : Ag, Au, Pd) dans la photodégradation du MO sous UVC et lumière visible dépendent de la teneur en métal ; l'amélioration de la photoréactivité de TiO₂ après dopage est d'autant plus importante que la teneur, en Pd, en or et en argent pour les catalyseurs préparés par imprégnation, est plus élevée contrairement à ce qui est observé pour les catalyseurs dopés à l'argent préparés en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur.
- Les catalyseurs dopés par les métaux nobles sont très stables et ceci quelle que soit la nature du métal noble
- La dépollution d'une eau usée chargée de polluants organiques par TiO₂ dopé à 0,5% par Ag, Au et Pd a montré que l'activité photocatalytique des échantillons sous irradiation UVC et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire varie selon l'ordre décroissant suivant : Ag/TiO₂ > Au/TiO₂ > Pd/TiO₂ > TiO₂. Le meilleur taux d'abattement du COT obtenu pour le catalyseur 0,5%Ag/TiO₂ pourrait être attribué à la plus faible taille des particules (< 2 nm) et ceci en raison de sa surface spécifique nettement plus importante que celle de 0,5%Au/TiO₂ et 0,5%Pd/TiO₂ tandis que le plus faible taux d'abattement du COT obtenu pour le catalyseur 0,5% Pd/TiO₂ pourrait être attribué à la présence de PdO,
- Il ressort de cette étude que le catalyseur 0,5% Ag / TiO₂ préparé est un candidat potentiel pour la dépollution des eaux usées chargées de polluants organiques par photocatalyse solaire et ceci d'autant plus que c'est le métal le moins onéreux et il est plus actif à plus faible teneur ; le prix du catalyseur ne doit pas être un fardeau pour un procédé catalytique donné. La photocatalyse solaire va s'imposer progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau notamment dans les pays à fort taux d'ensoleillement comme c'est le cas de notre pays ; elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable.

Références bibliographiques:

- [1] N.H.A. Barudin, S. Sreekantan, M.T. Ong, C.W. Lai, *Food Control* 46 (2014) 480-487.
- [2] C. Girginov, P. Stefchev, Vitanov, H. Dikov, *JOURNAL OF Engineering Science and Technology Review* 5 (2012) 14 - 11 17.
- [3] J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 461-468.
- [4] N. Ameer, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie (2014).
- [5] Z. Xiong, J. Ma, W.J. Ng, T.D. Waite, X.S. Zhao, *Water Research* 45 (2011) 2095-2103.
- [6] Ismail.AA, *Microporous and Mesoporous Materials* 149 (2012) 69-75.
- [7] S. Mogal, V. Gandhi, M. Mishra, S. Tripathi, T. Shripathi, P. Joshi, D. Shah, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 5749-5758.
- [8] R. Nainani, P. Thakur, M. Chaskar, *Journal of Materials Science and Engineering B* 2 (2012) 52-58.
- [9] F.Z. ElBerrichi, L. Chérif, O.Orsen, J.P.Tessonier, B.Louis, J.Fraissard, M.J.Ledoux, C.Pham-Huu, *Appl.Catal. A: General* 298 (2006) 194.
- [10] M.M. Khan, J. Lee, M.H. Cho, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 1584-1590.
- [11] S. Sakthivel, M.V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D.W. Bahnemann, V. Murugesan, *Water Research* 38 (2004) 3001-3008.
- [12] S. Padikkaparambil, B. Narayanan, Z. Yaakob, S. Viswanathan, S.M. Tasirin1, *International Journal of Photoenergy* (2013).
- [13] R. Su, R. Tiruvalam, Q. He, N. Dimitratos, L. Kesavan, C. Hammond, J.A. Lopez-Sanchez, R. Bechstein, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, F. Besenbacher, *ACS Nano* 6 (2012) 6284-6292.
- [14] M. Maicu, M.C. Hidalgo, G. Colón, J.A. Navío, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 217 (2011) 275-283.

- [15] F.B. Li, X.Z. Li, *Chemosphere* 48 (2002) 1103-1111.
- [16] L. Chia-Hsin, H. Yung-Hsu, C. Wan-Ting, L. Chin-Chuan, K. Chao-Lang, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 148-151.
- [17] A.O. Ibadon, G.M.Greenway, Y.Yue, *Catal. Commun.* 9 (2008) 153-157.
- [18] A. Bumajdad, M.M. . *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 7146-7158.
- [19] S. Joseph, B. Mathew, *Materials Science and Engineering: B* 195 (2015) 90-97.
- [20] Y.Tian, T.Tatsuma, *chem.commun* 0 (2004) 1810-1811.
- [21] C. Gunawan, W.Y. Teoh, C.P. Marquis, J. Liffa, R. Amal, *Small* 5 (2009) 341–344.
- [22] N.T. Nolan, M.K. Seery, S.J. Hinder, L.F. Healy, S.C. Pillai, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13026-13034.
- [23] B. Xie, Y. Xiong, R. Chen, J. Chen, P. Cai, *Catalysis Communications* 6 (2005) 699-704.
- [24] J. Araña, C.G.i. Cabo, J.M.D.-R.g. uez, O.G.l.-D.a. z, J.A. Herrera-Melián, J.Pérez-Peña, *Applied Surface Science* (2004) 60-71.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse est divisé en deux volets. Le premier volet concerne la préparation des catalyseurs à base de métaux nobles (Pd, Ag, Au) supportés sur TiO₂ mésoporeux afin de développer une application dans la dépollution de l'eau. A l'aide de plusieurs techniques (DRX, UV-Vis en RD, IR et adsorption d'azote) nous avons étudié l'évolution structurale et texturale de TiO₂ mésoporeux en fonction de la nature du métal dopant (Au, Pd, Ag), de sa teneur (pourcentage massique : 0,5, 1,5 et 3%) et de son mode d'introduction dans le cas de l'argent. Les résultats obtenus ont montré que :

- ✓ L'oxyde de titane est sous forme anatase et est mésoporeux,
- ✓ TiO₂ est mieux cristallisé après dépôt de l'or, de l'argent ou du palladium et ceci quelle que soit la teneur en métal noble à l'exception pour le catalyseur à 0,5% en argent préparé par réduction par le citrate trisodique pour lequel la cristallinité de TiO₂ reste inchangée après dopage,
- ✓ les particules métalliques d'argent, de palladium et d'or sont bien dispersées et ceci en raison de la grande surface de TiO₂ mésoporeux ; les principaux avantages des solides poreux par rapport aux solides massiques sont leur très grande surface spécifique qui conduit à une dispersion accrue des sites actifs et des capacités d'adsorption élevées,
- ✓ Pour les catalyseurs dopés à l'or, la morphologie des nanoparticules d'or dépend de la teneur en or ; pour les teneurs en or de 0,5% et 1,5% les nanoparticules sont sphériques tandis que pour 3% les nanoparticules sphériques et non sphériques coexistent,
- ✓ Pour les catalyseurs dopés à l'argent, la dispersion des particules Ag⁰ ainsi que leur morphologie dépendent de la stratégie de synthèse,
- ✓ Pour les catalyseurs dopés au palladium, la présence de PdO en interaction avec le support et également celle de PdO sans interaction avec le support sont observées,
- ✓ L'évolution texturale de TiO₂ dépend de la nature du métal dopant ; en effet Les surfaces spécifiques des matériaux dopés à l'or, tout comme celles des catalyseurs dopés au palladium et contrairement à celles des catalyseurs dopés à l'argent, sont plus faibles que celle de TiO₂ pur, l'argent participe à la surface spécifique

Le deuxième volet concerne la mise en œuvre des catalyseurs préparés dans la photodégradation d'une part d'une molécule modèle un colorant azoïque le méthyle orange et d'autre part de polluants organiques contenus dans un échantillon d'une eau usée issue d'une station d'épuration située au Nord-Pas-de-Calais. L'activité photocatalytique a été évaluée

sous UV (UVC, UVB et UVA) et sous simulateur solaire. Les résultats obtenus ont montré que :

- Les catalyseurs sont plus actifs sous UV et ceci quelle que soit la nature du polluant (MO ou eau usée),
- Le dopage par Ag, Au ou Pd exalte l'activité photocatalytique de TiO₂ sous irradiation UV et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire,
- Les performances des catalyseurs Ag/ TiO₂ dans la photodégradation du MO sous UVC et lumière visible dépendent de la stratégie de synthèse ; en effet le catalyseur 0,5%Ag/TiO₂ préparé par réduction de AgNO₃ est plus performant que le catalyseur 3%Ag/TiO₂ préparé par imprégnation, catalyseur le plus performant dans la série des catalyseurs préparés par imprégnation,
- Les performances des catalyseurs Me/ TiO₂ (Me : Ag, Au, Pd) dans la photodégradation du MO sous UVC et lumière visible dépendent de la teneur en métal ; l'amélioration de la photoréactivité de TiO₂ après dopage est d'autant plus importante que la teneur, en Pd, en or et en argent pour les catalyseurs préparés par imprégnation, est plus élevée contrairement à ce qui est observé pour les catalyseurs dopés à l'argent préparés en utilisant le citrate trisodique comme agent réducteur.
- La dépollution d'une eau usée chargée de polluants organiques par TiO₂ dopé à 0,5% par Ag, Au et Pd a montré que l'activité photocatalytique des échantillons sous irradiation UVC et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire varie selon l'ordre décroissant suivant: Ag/TiO₂> Au/TiO₂>Pd/TiO₂> TiO₂, le meilleur taux d'abattement du COT obtenu pour le catalyseur 0,5%Ag/TiO₂ pourrait être attribué à la plus faible taille des particules (< 2 nm) et ceci en raison de sa surface spécifique nettement plus importante que celle de 0,5%Au/TiO₂ et 0,5%Pd/TiO₂ tandis que le plus faible taux d'abattement du COT obtenu pour le catalyseur 0,5% Pd/TiO₂ pourrait être attribué à la présence de PdO.

Il ressort de cette étude que le catalyseur 0,5%Ag/TiO₂ préparé est un candidat potentiel pour la dépollution des eaux usées chargées de polluants organiques par photocatalyse solaire et ceci d'autant plus que c'est le métal le moins onéreux et il est plus actif à plus faible teneur.

Ce travail met en perspective plusieurs points fondamentaux. Les résultats obtenus avec le catalyseur 0,5%Ag/TiO₂ dans la dégradation des polluants chimiques dans l'eau, nous

laisse envisager de le tester d'une part dans la dégradation des polluants bactériologiques dans l'eau et d'autre part dans la dépollution de l'air.

Comme perspectives, nous envisageons également de doper TiO_2 avec les non métaux tels que l'azote et le soufre et de synthétiser ZnO mésoporeux et de le doper à l'argent et avec les non métaux afin de développer une application dans la dépollution de l'air et de l'eau.

Résumé :

Ce travail de thèse est divisé en deux volets.

Le premier volet est une contribution à l'étude de matériaux nanostructurés présentant un potentiel principalement dans le domaine de la dépollution de l'eau. Notre objectif était la synthèse de TiO_2 mésoporeux dopé avec différentes teneurs par les métaux nobles (Ag, Au, and Pd). Cette étude montre clairement que les propriétés structurales et texturales de ces matériaux dépendent de la nature du métal noble.

Le deuxième volet a concerné la mise en œuvre des catalyseurs préparés dans la photodégradation d'une part d'une molécule modèle un colorant azoïque le méthyle orange et d'autre part de polluants organiques contenus dans un échantillon d'une eau usée réelle. L'activité photocatalytique a été évaluée sous irradiation UV et celle d'un **simulateur solaire**. Les résultats obtenus montrent l'exaltation de l'activité photocatalytique de TiO_2 dopé sous UV et **sous simulateur solaire**. La dégradation des polluants organiques est plus rapide sous UV et dépend de la nature du métal noble et de sa teneur ; la meilleure activité de **0,5%Ag/TiO₂** pourrait être attribuée à la plus faible taille des particules (< 2 nm). De plus ce catalyseur est très stable après trois cycles de réutilisation ce qui en fait un candidat potentiel pour la dépollution des eaux usées chargées de polluants organiques par photocatalyse **solaire**

Mots clés : TiO_2 mésoporeux, métaux nobles, photocatalyse, eau usée, méthyle orange.

Abstract:

This work is divided in two main topics. The first part is devoted to the study of nanostructured materials which presents a real potential in water pollution treatment. The objective is the synthesis of mesoporous TiO_2 doped with precious metals (Ag, Au, and Pd) and with various metal loadings. The study clearly shows that the structural and textural properties of these materials depend on the nature of noble metals.

The second part deals with the evaluation of photocatalytic activities of doped and undoped mesoporous TiO_2 in both case under ultraviolet and simulated solar light irradiation on methyl orange and with a real wastewater effluent. The results show the enhanced photocatalytic activity of doped mesoporous TiO_2 under ultraviolet and simulated solar light irradiation. The degradation of pollutants is faster under UV irradiation and depends on the nature of noble metal and its content; the highest activity of 0.5wt%Ag/ TiO_2 could be ascribed to the smallest size of the Ag particles (< 2 nm). Moreover, this catalyst is very stable after three cycles of reuse; therefore, it is of much interest as a potential catalyst for the treatment of wastewater under solar light.

Keywords: mesoporous TiO_2 , noble metals, photocatalysis, wastewater, methyl orange.

المخلص

هذا العمل من الأطروحة هو اسهام في الربط بين المواد النانومشكلة المعتمدة على المعادن النبيلة و المحملة على ثاني اكسيد التيتانيوم الميزوبور واستعمالها في مجال التنقية.

هذا العمل ينقسم الى قسمين الاول يعتني باعداد المحفزات المعتمدة على المعادن النبيلة (الذهب الفضة و البلديوم) و المحملة على التيتانيوم الميزوبور ولقد درسنا التغيرات التركيبية للحواجز بالنسبة للمعادن النبيلة و القسم الثاني متعلق بدراسة تدهور جزيء مثل الملون الازوبيك و هو الميثيل البرتقالي و ملوثات عضوية اخرى موجودة في عينة من مياه الصرف الماخودة من مركز التنقية الموجود في شرق فرنسا.

النشاط التحفيزي الضوئي درس بتطبيق الاشعة فوق البنفسجية و تحت الشمس المحاكى.

اظهرت النتائج ان وجود المعادن النبيلة على التيتانيوم الميزوبور تسمح له بالنشاط التحفيزي في المنطقة الضوئية و ان القدرات التحفيزية تتعلق بطبيعة المعدن و نسبته و طبيعة الاشعاعات.

الكلمات المفتاحية: المعادن النبيلة - ثاني اكسيد التيتانيوم - مياه الصرف - الميثيل البرتقالي