

Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

---

Présentée et soutenue par :

M. OMAR LAKBITA

le vendredi 16 décembre 2016

Titre :

Photocatalyseurs à base de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  déposés par voie humide (sol-gel, précipitation) et sèche (mécanosynthèse) sur des supports argileux d'origine naturelle

---

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

M. FRANCIS MAURY

M. BENAÏSSA RHOUTA

Rapporteurs :

M. IHYA AIT-ICHOU, UNIVERSITE IBNOU ZOHR AGADIR  
Mme JOCELYNE BRENDLE, UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE

Membre(s) du jury :

M. RACHID HAKKOU, UNIVERSITE DE CADI AYYAD MARRAKECH, Président  
M. ABDERRAHIM SOLHY, UNIVERSITE POLYTECHNIQUE MOHAMMED VI, Membre  
M. BENAÏSSA RHOUTA, UNIVERSITE DE CADI AYYAD MARRAKECH, Membre  
M. FRANCIS MAURY, INP TOULOUSE, Membre  
M. VINCENT GOETZ, UNIVERSITE DE PERPIGNAN, Membre

\*\*\*\*\*

## **THÈSE**

Présentée à la Faculté des Sciences Semlalia pour obtenir le grade de :

**Docteur**

CED : Sciences et Techniques et Ingénierie

Spécialité : Chimie et Développement

**PHOTOCATALYSEURS A BASE DE  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ET  $\text{TiO}_2$  DEPOSES PAR VOIES HUMIDE (SOL-GEL, PRECIPITATION) ET SECHE (MECANOSYNTHESE) SUR DES SUPPORTS ARGILEUX D'ORIGINE NATURELLE**

par :

**Omar LAKBITA**

Master sciences et techniques Spécialité : Matériaux pour l'énergie

Soutenue le : Vendredi 16 Décembre 2016 devant la commission d'examen :

Rachid HAKKOU	PES	FST, Marrakech, Maroc	Président
Jocelyne BRENDLE	Professeur	Université de Haute Alsace, Mulhouse, France	Rapporteur
Ihya AIT-ICHOU	PES	Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc	Rapporteur
Abderrahim SOLHY	PES	Université Polytechnique Mohammed VI Ben Guérir, Maroc	Rapporteur
Vincent GOETZ	Directeur de Recherche	CNRS-PROMES, Perpignan, France	Examineur
Francis MAURY	Directeur de Recherche	CNRS-CIRIMAT, Toulouse, France	Directeur de thèse
Benaïssa RHOUTA	PES	FST-Marrakech, Maroc	Directeur de thèse

## FICHE PRÉSENTATIVE DE LA THÈSE

**Auteur :** LAKBITA Omar

**Intitulé du travail :** Photocatalyseurs à base de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et  $\text{TiO}_2$  déposés par voies humide (sol-gel, précipitation) et sèche (mécanosynthèse) sur des supports argileux d'origine naturelle.

### **Encadrants :**

- **Benaissa RHOUTA**, PES, Laboratoire de Matière Condensée et Nanostructures (LMCN), FST de Marrakech-Maroc.
- **Francis MAURY**, Directeur de recherche, CIRIMAT-ENSIACET-INP, Toulouse, France.

### **Lieux de réalisation des travaux:**

1. Laboratoire de Matière Condensée et Nanostructures (LMCN), FST de Marrakech-Maroc.
2. Centre Interuniversitaire de Recherches et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT). Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Art Chimique Et Technologique (ENSIACET). Institut National Polytechnique (INP). Toulouse, France.
3. Laboratoire PROCédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES), Perpignan, France.

**Période de réalisation du travail de thèse :** Janvier 2012 - Novembre 2016.

### **Rapporteurs autres que l'encadrant :**

Jocelyne BRENDLE	Professeur des Universités	Université de Haute Alsace, Mulhouse, France.
Ihya AIT-ICHOU	PES	Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc.
Abderrahim SOLHY	PES	Université Polytechnique Mohammed VI, Ben Guérir, Maroc.

### **Cadres de coopération (ou de soutien) :**

- Projet d'action intégrée : Volubilis MA/14/303 (Campus France 30339QC), (2014-2016).
- Projet d'action concertée : Chimie 04 CNRST/CNRS (2014-2015).

Ce travail a donné lieu aux résultats suivants :

### **Brevets internationaux :**

- [1] F. MAURY, F. SENOCQ, **O. LAKBITA**, B. RHOUTA, M. AMJOURD, L. DAOUDI. 2016. Method for preparing photocatalysts made from titanium dioxide supported on natural clay and applications in photocatalysis. **WO2016146943 (A1)** filed March 16, 2016, and issued September 22, 2016. (Applicants: CNRS, INPT and UCAM).
- [2] F. MAURY, F. SENOCQ, **O. LAKBITA**, B. RHOUTA, M. AMJOURD, L. DAOUDI. 2016. Method for preparing materials made from sulfur-doped titanium dioxide, materials obtained and applications in photocatalysis. **WO2016146944 (A1)** filed March 16, 2016, and issued September 22, 2016. (Applicants: CNRS, INPT and UCAM).

### **Brevets déposés en France :**

- [1] F. MAURY, F. SENOCQ, **O. LAKBITA**, B. RHOUTA, M. AMJOURD, L. DAOUDI. 2016. Method for preparing photocatalysts made from titanium dioxide supported on natural clay and applications in photocatalysis. **FR 15 52287 filed March 19, 2015, and issued September 23, 2016. (Applicants: CNRS, INPT and UCAM).**
- [2] F. MAURY, F. SENOCQ, **O. LAKBITA**, B. RHOUTA, M. AMJOURD, L. DAOUDI. 2016. Method for preparing materials made from sulfur-doped titanium dioxide, materials obtained and applications in photocatalysis. **FR 15 52288 filed March 19, 2015, and issued September 23, 2016. (Applicants: CNRS, INPT and UCAM).**

### **Publications avec comité de lecture :**

- [1] **O. Lakbita**, B. Rhouta, F. Maury, F. Senocq, M. Amjoud, A. Jada, Supported Photocatalyst Based on CuO–TiO<sub>2</sub>/Palygorskite Nanocomposite Material for Wastewater Treatment, **J. Colloid Sci. Biotechnol.** **5 (2016) 1–7.**

- [2] B. Rhouta, E. Zatile, L. Bouna, **O. Lakbita**, F. Maury, L. Daoudi, et al., Comprehensive physicochemical study of dioctahedral palygorskite-rich clay from Marrakech High Atlas (Morocco), **Phys. Chem. Miner.** **40** (2013) 411–424.

#### **Communication orale :**

- [1] Synthèse, caractérisations et tests photocatalytiques dans le visible d'un matériau nanocomposite Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Palygorskite. **Lakbita O.**, Rhouta B., Maury F., Amjoud M., Senocq F., colloque n°11, Matériaux Poreux, Granulaires et à Grande Aire Spécifique, 24-28 Novembre 2014, Montpellier, France.

#### **Communications par affiches :**

- [1] Solar Photoactivity of TiO<sub>2</sub>-Palygorskite Nanocomposite Photocatalyst. **O. Lakbita**, B. Rhouta, F. Maury, G. Plantard, V. Goetz, 9th European meeting on Solar chemistry and Photocatalysis : Environmental Applications (SPEA 9), 13-17 Juin **2016**, Strasbourg.
- [2] Synthesis, characterizations and photocatalytic activity of CuO-TiO<sub>2</sub>/ Palygorskite nanocomposite material. **Lakbita O.**, Rhouta B., Maury F., Amjoud M., Senocq F.; International Meeting on Materials for Electronic Applications, IMMEA 2015, Marrakech, 9 –12 September **2015**.
- [3] Préparation des nanocomposites Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Palygorskite et évaluation de leur activité photocatalytique pour l'élimination du colorant Orange G (OG) du milieu aqueux **Lakbita, O**, Rhouta, B., Maury, F., Amjoud, M., Senocq, F. Colloque TRAMP **2014** : 4-6 juin 2014, Marrakech.

## Remerciements

La bonne réalisation de cette thèse n'a été rendue possible que grâce à l'aide, l'encouragement et au concours d'un grand nombre de personnes auxquelles je tiens à exprimer mes vifs remerciements.

Ma première pensée est dirigée vers mes directeurs de thèse, sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. Ils n'ont ménagé aucun effort pour me trouver un financement et me proposer un sujet intéressant afin que je puisse poursuivre les études doctorales. De manières différentes mais complémentaires, ils ont su guider et cadrer ce travail de recherche :

- ❖ **Mr. Benaïssa RHOUTA**, Professeur à Faculté des Sciences et Techniques, a dirigé avec dynamisme, abnégation et dévouement les travaux de ma thèse. Je le remercie vivement pour le choix du sujet de ma thèse, pour sa disponibilité tout au long de la période de la réalisation de mes travaux de thèse, du temps et de l'intérêt qu'il leur a accordés, des efforts qu'il a déployés dans la supervision du déroulement des manipulations, de sa contribution substantielle dans l'analyse et l'interprétation des résultats, des corrections du manuscrit, des encouragements et des conseils « **de père à son fils** » qu'il n'a cessés de me prodiguer.
  
- ❖ **Mr Francis MAURY**, Directeur de Recherche au CIRIMAT. Je voudrais lui exprimer mes vifs et sincères remerciements de m'avoir accueilli dans le laboratoire CIRIMAT et de m'avoir inscrit en cotutelle à l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT). De plus, je voudrais le remercier infiniment pour la confiance qu'il a placée en moi et d'avoir facilité mon intégration au sein de son équipe de recherche. Je ne manquerais pas de lui exprimer mes remerciements vis-à-vis de tous les efforts qu'il a déployés au cours de la codirection de ce travail et également des moyens qu'il a mis à ma disposition tout au long de mon séjour à Toulouse.

Je voudrais exprimer ma gratitude et mes remerciements à **Mr Vincent GOETZ**, Directeur de Recherche au PROMES, de m'avoir accueilli au laboratoire: PROMES de Perpignan, pour sa disponibilité à animer avec moi des discussions particulièrement pertinentes autour de mon sujet, ayant abouti à l'enrichissement de mes connaissances scientifiques ainsi que pour les différents moyens disponibles qu'il a mis à ma disposition lors de mes multiples séjours dans son laboratoire.

Mes remerciements s'adressent aussi aux personnels du PROMES, du CIRIMAT et aux membres de l'équipe SURF en particulier.

Je voudrais aussi remercier la responsable du service du 3ème cycle, Madame **Najat ABOUCHOUKR** pour sa réactivité, sa patience et son merveilleux travail.

De même, je voudrais remercier **Mr Rachid HAKKOU** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et de présider le jury de ma thèse.

Mme **Jocelyne BRENDLÉ**, Professeur à l'Université Haute Alsace de Mulhouse, Directrice de l'Ecole Nationale de Chimie de Mulhouse, **Mrs Ihya AIT-ICHOU**, Professeur et Doyen de la Faculté des Sciences d'Agadir, et **Abderrahim SOLHY**, Professeur à l'Université Polytechnique Mohammed VI de Ben Guérir, ont accepté à rapporter mon manuscrit de thèse et à siéger au jury, et ce malgré leurs nombreuses occupations. Je tiens à leur exprimer mes sincères et vifs remerciements pour leurs efforts, leurs remarques pertinentes et les discussions fructueuses autour des différents volets de la thèse qu'ils ont animées lors de la soutenance.

Je voudrais également remercier **Mr M'barek AMJOUR**, Professeur à la FST de Marrakech pour son aide continue, pour l'intérêt qu'il a manifesté envers mes travaux de thèse et pour ses remarques et suggestions pertinentes. Je voudrais également remercier **Mr Lahcen DAOUDI** Professeur à la FSTG de Marrakech, pour son aide et pour les connaissances qu'il m'a inculquées dans la partie de géologie des argiles de ce travail.

Mes remerciements vont également à mes amis et collègues **Lahcen BOUNA**, **Ahmed AIT AGHZZAF**, **Mohammed SROUT**, **Omar BENJELLOUN**, **Omar SAADANI HASSANI**, **Abdelilah ELABBASSI**, **Mohamed ILSOUK**, **Siham DOUBAJI**, **Nabila SAADAOU**, **Imane BOUALI**, **Hanaa HAJJOU**, **Wafae MISRAR**, **Khawla ZRIKEM**, **Ilham BIZA**, **Abdelghani HAJLANE**, **Hicham LARHLIMI**, **Mohamed LOUTOU** et **Karima BENHAMOU** de la FST et FSSM. Qu'ils trouvent ici, toute ma reconnaissance pour leur présence et pour les moments de peine et de bonheur partagés.

Je tiens à remercier vivement mon très cher père **Si Abdelaziz LAKBITA** et ma très chère mère **Lalla SAADIA SELFOUH**, mes chers frères et mes sœurs et tous mes proches qui m'ont encouragé, aidé et soutenu.

Un merci très SPECIAL pour la **famille COURTEHOUX**, et surtout Madame **Corinne COURTEHOUX** pour m'avoir soutenu, plusieurs fois pendant mes séjours à Nancy. Enfin, je terminerai en remerciant ma fiancée **Cécilia COURTEHOUX** qui m'a soutenu durant ces dernières années de thèse. Je voudrais qu'elle sache que cette thèse est en quelque sorte la sienne.

---

## Sommaire

Introduction générale.....	6
REFERENCES .....	11
Chapitre I : Revue bibliographique .....	17
I.1. Les argiles .....	16
I.1.1. Structure des phyllosilicates.....	16
I.1.2. Types structuraux et classification des minéraux argileux.....	16
I.1.2.1. Selon le type de feuillets .....	17
I.1.2.2. Selon la charge globale du feuillet.....	18
I.1.3. Argiles fibreuses.....	18
I.2. Photocatalyse hétérogène : principes et généralités .....	19
I.2.1. Définition .....	19
I.2.2. Choix de $\text{TiO}_2$ .....	22
I.2.3. Caractéristiques de $\text{TiO}_2$ .....	23
I.2.4. Stabilité des phases cristallines .....	24
I.2.5. Mode d'action photocatalytique de $\text{TiO}_2$ .....	25
I.2.6. Comparaison de l'efficacité photocatalytique.....	27
I.2.7. $\text{TiO}_2$ en suspension ou supporté.....	27
I.3. Photocatalyse solaire .....	28
I.4. Dopage du dioxyde de titane.....	31
I.4.1. Utilisation des colorants photosensibles .....	32
I.4.2. Dopage cationique.....	32
I.4.3. Dopage anionique.....	32
I.5. Photocatalyseurs mixtes .....	36
I.6. Photocatalyseurs à base de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .....	37
REFERENCES .....	39
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales.....	48
II.1. Matériaux .....	48
II.1.1. Argile brute PK.....	48
II.1.2. Argile purifiée Pal.....	49
II.2. Méthodes de synthèse .....	50
II.2.1. Voie sèche : Mécanosynthèse .....	50

---

II.2.1.1. Définition .....	50
II.2.1.2. Appareillage .....	52
II.2.1.1. Préparation de photocatalyseurs par mécanosynthèse .....	54
II.2.2. Voie humide : .....	55
II.2.2.1. Préparation par sol-gel de CuO-TiO <sub>2</sub> / Pal .....	55
II.2.2.2. Préparation par précipitation de photocatalyseurs à base d'Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	56
II.3. Méthodes de caractérisations .....	57
II.3.1. Diffraction des Rayons X (DRX) .....	57
II.3.2. Spectroscopie RAMAN .....	58
II.3.3. Spectroscopie infrarouge .....	59
II.3.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	59
II.3.5. Microscopie Electronique à Transmission (MET) .....	60
II.3.6. Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T. ....	61
II.3.7. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) .....	61
II.4. Essais de photocatalyse (CIRIMAT-Toulouse et LMCN-Marrakech) .....	62
II.4.1. Banc d'essai .....	62
II.4.2. Déroulement du test de photocatalyse .....	63
II.4.3. Mesure du carbone organique total (COT) .....	64
II.5. Démarches vers la photocatalyse solaire .....	65
II.5.1. Concentrations optimales des photocatalyseurs .....	65
II.5.2. Tests photocatalytiques avec le simulateur solaire .....	66
II.5.2.1. Dispositif expérimental .....	66
II.5.2.2. Vérification des concentrations optimales de photocatalyseurs .....	67
II.5.3. Photocatalyse solaire en extérieur .....	68
II.6.1. Préparation des revêtements par la méthode « doctor blading » .....	69
II.6.2. Pilote de photocatalyse fonctionnant en régime permanent .....	71
II.6.3. Bilans d'un réacteur ouvert parfaitement agité (ROPA) .....	72
II.7. Polluants modèles étudiés en photocatalyse .....	73
II.7.1. Oronge G (OG) .....	73
II.7.2. Rouge neutre (RN) .....	74
II.8. Effet de l'adsorption sur la performance photocatalytique en continu .....	75
REFERENCES .....	76
Chapitre III : Photocatalyseurs à base d'oxydes mixtes CuO et TiO <sub>2</sub> supportés sur fibres de palygorskite .....	79

---

II.1. Identification des phases .....	79
III.2. Caractérisations microstructurales.....	81
III.3. Activité photocatalytique.....	85
III.4. Conclusion.....	90
REFERENCES .....	91
Chapitre IV : Photocatalyseurs à base de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ supporté sur fibres de palygorskite .....	92
IV.1. Présentation des résultats.....	91
IV.1.1. Caractérisations structurales.....	91
IV.1.1.1. Identification des phases .....	91
IV.1.1.2. Evaluation de la proportion de la phase $\text{H}\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$ .....	93
IV.1.1.3. Influence de la température sur la structure de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .....	95
IV.1.1.3. Influence du vieillissement sur la structure de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .....	102
IV.1.2. Caractérisations microstructurales .....	106
IV.1.3. Activité photocatalytique .....	111
IV.1.3.1. Etude de la photoactivité du nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h sous UV et dans le visible.....	111
IV.1.3.2. Etude comparative de l'activité photocatalytique dans le visible des différents échantillons.....	113
IV.1.3.3. Etude de l'influence de la proportion de la phase $\text{H}\beta$ dans le nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h sur l'activité photocatalytique.....	116
IV.2. DISCUSSION .....	119
IV.2.1. Influence de la palygorskite sur la formation de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .....	119
IV.2.2. Influence de la palygorskite sur la germination-croissance de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .....	121
IV.2.3. Estimation de la teneur limite en $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ permettant le revêtement total des fibres de palygorskite.....	125
IV.2.4. Effet du traitement thermique.....	130
IV.2.5. Effet de la nature des phases $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ immobilisées sur la palygorskite sur l'activité photocatalytique. ....	131
IV-3 Conclusion .....	131
REFERENCES .....	134
Chapitre V : Photocatalyseurs à base de $\text{TiO}_2$ dopé au soufre et $\text{TiO}_2$ supporté sur palygorskite élaborés par mécanosynthèse.....	136
V.1. Photocatalyseurs à base de $\text{TiO}_2$ dopé au soufre .....	136
V.1.1. Caractérisations .....	136

---

V.1.1.1. Etude structurale .....	136
V.1.1.2. Etude microstructurale.....	142
V.1.1.3 Etude spectroscopique .....	146
V.1.1.4 Etude texturale.....	150
V.1.1.5 Caractérisation de surface.....	152
V.1.1.6. Etude des propriétés optiques .....	161
V.1.2 Etude de l'activité photocatalytique .....	165
V.1.2.1 Dans le domaine des UV .....	165
V.1.2.2 Dans le domaine du visible.....	167
V.1.3. Confirmation de la dégradation de polluants par oxydation photocatalytique.....	169
V.1.4 Avancement de la minéralisation de la solution d'OG.....	170
V-1.5 Photocatalyse sur des revêtements de TiO <sub>2</sub> -S.....	171
V.2. Photocatalyseurs à base de TiO <sub>2</sub> supporté sur la palygorskite .....	173
V.2.1 Caractérisations.....	173
V.2.1.1 Etude structurale .....	173
V.2.1.2 Etude microstructurale.....	177
V.2.2 Etude de l'activité photocatalytique sous UV .....	182
V.3. Conclusion .....	184
REFERENCES .....	186
Chapitre VI : Etude de la dégradation de polluants modèles par photocatalyse hétérogène solaire .....	190
VI.1. Concentration optimale des photocatalyseurs en suspension.....	190
VI.2. Photocatalyse en « batch » avec le simulateur solaire sur dispersions de poudres ..	192
VI.2.1. Vérification de la concentration optimale par la méthode cinétique.....	192
VI.2.2. Influence de l'intensité d'irradiation sur l'efficacité photocatalytique .....	195
VI.2.3. Aspect cinétique et modélisation de la photodégradation solaire .....	196
VI.2.3.1. TiO <sub>2</sub> -Pal.....	197
VI.2.3.2. TiO <sub>2</sub> -S.....	200
VI.2.3.1. TiO <sub>2</sub> -P25.....	202
VI.2.4. Comparaison des photocatalyseurs .....	203
VI.3. Photocatalyse en continu avec un bâti solaire en extérieur sur dispersions de poudres .....	205
VI.3.1. Suivi de la photodégradation du colorant l'OG.....	206
VI.3.2. Validité du modèle cinétique.....	208

---

VI.4. Photocatalyse en mode continu sur revêtements TiO <sub>2</sub> -P25 et TiO <sub>2</sub> /Pal.....	208
VI.4.1. Influence de intensité d'irradiation sur la photodégradation de l'OG.....	209
VI.4.2. Influence du débit d'écoulement.....	212
VI.4.3. Modélisation de la dégradation d'OG en mode continu.....	214
VI.4.3.1. Modélisation à débit variable.....	215
VI.4.3.2. Modélisation à intensité d'irradiation variable.....	216
VI.4.4. Validation du modèle.....	217
VI.5. Etude du couplage adsorption-photocatalyse sur des revêtements TiO <sub>2</sub> -P25 et TiO <sub>2</sub> /Pal dans un réacteur en continu.....	220
VI.6. Conclusion.....	224
RÉFÉRENCES.....	226
Conclusions générales et perspectives.....	228
Abstract.....	235
Résumé.....	237

## **Introduction générale**

La question de l'eau, problématique récurrente, est l'une des plus stratégiques de notre temps et des plus difficiles parce qu'elle est associée à la vie et qu'elle n'est pas le produit de l'homme. A cet effet, l'Assemblée Générale de l'Organisation des Nations Unies a reconnu en 2010 que le droit à l'eau et à l'assainissement est un droit de l'homme et fait partie à ce titre des droits économiques et sociaux. Ces deux aspects jouent un rôle fondamental dans la protection de la santé de l'homme et de l'environnement. Comme plusieurs milliards de personnes n'ont pas d'accès à l'eau potable et à l'assainissement de base, plus de 1,8 million de personnes meurent chaque année de maladies diarrhéiques selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). Ces chiffres édifiants illustrent bien la situation très délicate de l'eau et de sa gestion. L'augmentation de notre consommation en eau mais également de la pollution des ressources ont engendré une diminution des réserves en eau potable. Cette pollution est due principalement au rejet de composés chimiques dangereux peu ou non biodégradables.

Afin de traiter ces polluants chimiques dangereux, deux pistes radicalement différentes sont envisageables, soit leur stockage sur des matériaux adsorbants, soit leur minéralisation. Actuellement, le procédé le plus utilisé demeure l'intégration dans la chaîne de traitement l'adsorption des polluants organiques sur des adsorbants solides, comme par exemple le charbon actif (CA) [1]. Si cette méthode permet d'aboutir à des performances épuratoires satisfaisantes, il n'en demeure pas moins qu'elle présente l'inconvénient de seulement transférer les polluants organiques à une autre phase, i.e. l'adsorbant, accentuant ainsi le coût élevé de sa régénération thermique périodique [2].

Ces dernières décennies ont vu émerger de nouvelles techniques, les procédés d'oxydation avancée (POA), très intéressantes et efficaces pour la dégradation, voire la minéralisation de molécules non biodégradables. Parmi ces POA, la photocatalyse hétérogène s'est largement développée comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées [3]. Depuis trente ans, cette technique a montré son efficacité quant à la dégradation complète en phase aqueuse ou gazeuse de la majorité des polluants de type organiques. Via la formation d'espèces radicalaires résultant de l'action de catalyseurs photosensibles, les polluants organiques sont minéralisés et transformés en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et autres composés minéraux (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, etc.).

Le principe de cette technique consiste à activer par irradiation UV un matériau semi-conducteur en engendrant, selon le modèle « bande gap » la création de la paires électron-trou)) qui génèrent des radicaux hydroxyles. En raison de leur pouvoir oxydant très élevé, ces derniers permettent la minéralisation des polluants organiques adsorbés sur la surface du photocatalyseur.

La majorité des catalyseurs utilisés dans la photodégradation sont des oxydes de métaux de transition [4,5]. Ils sont classés selon leur stabilité, leur réactivité et leur mise en forme. En effet, un bon photocatalyseur est celui qui reste stable dans le temps pour éviter une perte d'efficacité. La réactivité dépend des propriétés du semi-conducteur et de la cinétique de production des radicaux. Les catalyseurs solides peuvent être utilisés sous la forme de poudre nanométrique mise en suspension [6] ou sous forme de dépôt sur un support solide [7].

Pratiquement, parmi les oxydes semi-conducteurs utilisés,  $\text{TiO}_2$  sous forme d'anatase est unanimement reconnu comme le plus prometteur en raison de son activité, stabilité et faible coût [8,9]. Seulement, son utilisation sous forme de poudre, notamment du composé commercialement disponible sous le nom de  $\text{TiO}_2$ -Degussa P25 constitué de 80% d'anatase et 20% de rutile, pose des problèmes d'agglomération de ses particules ultrafines en larges particules, ce qui en engendre une diminution de l'activité photocatalytique [10] ainsi que la nécessité d'utiliser une microfiltration coûteuse en vue de sa séparation des eaux traitées [11].

Pour s'affranchir de tels problèmes, des efforts ont été déployés pour synthétiser  $\text{TiO}_2$  immobilisé sur un support inerte tel que des tubes ou des fibres de verres [12,13] ou d'acier inoxydable [14,15]. Néanmoins, il s'est avéré que l'immobilisation de  $\text{TiO}_2$  sur de tels supports réduit l'efficacité de tout le processus du fait que la surface spécifique du photocatalyseur irradiée est plus faible. A présent, des études sont menées sur de nouveaux supports. C'est ainsi que des matériaux poreux tels que le gel de silice [16], les zéolites [17] et les argiles [18–21] ont été envisagés.

Les minéraux argileux, en l'occurrence ceux de la famille des minéraux fibreux (palygorskite et sépiolite), ont récemment requis un intérêt particulier en raison de leurs propriétés d'adsorption et de rétention des polluants [22] ainsi que de la possibilité de modification de leur structure grâce à leurs propriétés d'échange cationique et surtout à la présence sur les bords de leurs particules de groupes silanols (Si-OH) très réactifs [21].

Hormis ses bonnes propriétés semi-conductrices, le dioxyde de titane sous sa forme essentiellement anatase n'absorbe qu'une petite fraction (3 à 5%) de la lumière solaire qui atteint la surface de la terre [23]. Cette fraction représente les rayonnements UV du spectre de la lumière solaire. D'un point de vue énergétique, l'obtention d'une activité photocatalytique d'un matériau sous uniquement ces rayonnements n'est donc pas rentable et par souci d'économie, le photocatalyseur doit être cherché de sorte à ce qu'il puisse être activé par des rayonnements du domaine du visible qui constituent une bonne proportion d'une énergie écologique, abondante et gratuite, qui est l'énergie solaire. Cette énergie renouvelable reste la seule alternative pour rentabiliser le procédé photocatalytique. Pour atteindre cet objectif, le développement d'une nouvelle génération de photocatalyseurs actifs dans le visible s'impose. Cela passe à travers trois approches :

- l'utilisation des nouveaux matériaux semi-conducteurs de basse énergie de gap comme par exemple les composés à base d'argent AgX où (X = I, Cl, Br) [24–27], Ag<sub>2</sub>O [28], Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> [29] et Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [30,31]. Récemment, le semi-conducteur à base du carbonate d'argent Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de structure monoclinique, d'énergie de gap de 2,46 eV [32], a montré une forte activité photocatalytique sous la lumière visible vis-à-vis de la dégradation de divers types de colorants, en l'occurrence la Rhodamine B (RhB), l'orange de méthyle (MO) et le bleu de méthylène (BM) [33,34];
- le dopage de TiO<sub>2</sub> en vue de diminuer son énergie de gap et/ou y introduire des niveaux discrets d'énergie. En effet, de nombreux travaux ont été effectués sur le dopage du TiO<sub>2</sub> avec de l'azote [35–38], du carbone [39–43] ou du soufre [44–50]. Ce dopage vise de façon globale à augmenter le rendement photocatalytique du dioxyde de titane.
- le couplage entre TiO<sub>2</sub> et un autre matériau semi-conducteur doté d'un gap d'énergie plus faible que celui de TiO<sub>2</sub>, tel que par exemple CdS ( $E_g = 2,4$  eV) ou CuO ( $E_g = 1,2$  eV), de sorte à ce qu'ils forment une hétérojonction. Ainsi, le matériau de faible gap d'énergie jouera le rôle de sensibilisateur (« sensitizer ») en s'excitant le premier et en induisant par la suite l'excitation de TiO<sub>2</sub> par le passage des photoélectrons de sa bande de conduction à celle de TiO<sub>2</sub>.

L'élaboration des différents matériaux photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> dopé [51] ou non [52,53] est généralement accomplie par la voie humide sol-gel. A l'aide de cette méthode de synthèse, des photocatalyseurs supportés sur des argiles naturelles purifiées ont pu être obtenus [20]. Cependant, cette voie de synthèse est longue à mettre en œuvre, fastidieuse,

utilise des quantités importantes de solvants et ne permet pas de produire à moindre coût des grandes quantités. Dernièrement, la voie sèche de mécano-chimie a émergé comme une méthode de synthèse prometteuse pour l'obtention de photocatalyseur tel que  $\text{TiO}_2$  doté de bonnes propriétés catalytiques [54]. Elle se déroule seulement en deux étapes : une étape de broyage sans solvant et une étape de calcination. De ce fait, cette méthode est attrayante dans la mesure où elle permet d'obtenir une quantité notable en matériau photocatalytique et peut être ainsi transposable à l'échelle industrielle. Toutefois, il importe de signaler qu'il n'a jamais été reporté le dopage de  $\text{TiO}_2$  ou son immobilisation sur un support pulvérulent par cette méthode de synthèse.

L'objectif de cette étude est essentiellement la valorisation des argiles naturelles d'origine marocaine, en l'occurrence l'argile riche en palygorskite prélevée dans le plateau du Kik sis à environ 60 km de Marrakech, en explorant les possibilités de leur fonctionnalisation par un matériau photocatalyseur, et ce en vue de l'élaboration de matériaux photocatalyseurs supportés capables de dégrader efficacement, notamment sous irradiation solaire, des micropolluants organiques en milieux aqueux.

Après l'introduction générale, **le premier chapitre** reporte une synthèse bibliographique ayant trait à l'état de l'art sur la photocatalyse hétérogène, notamment sous irradiation solaire, les minéraux argileux et la mécanosynthèse, les photocatalyseurs à base soit de  $\text{TiO}_2$  pur ou dopé, soit de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

**Le deuxième chapitre** est consacré à la description des matériaux de départ (argile riche en palygorskite, les précurseurs de Ti et Ag) ayant servi à la synthèse de photocatalyseurs purs ou dopés ou supportés par voie humide de sol-gel ou sèche de mécano-chimie tout en détaillant la présentation des modes opératoires mis en jeu dans ces deux voies de synthèse. Ce chapitre se termine par une brève description des différentes techniques utilisées pour leur caractérisation ou les essais de photocatalyse, notamment des bancs de photocatalyse ayant servi à l'échelle du laboratoire ou en site extérieur sous irradiation solaire.

**Le troisième chapitre** présente les résultats issus des différentes caractérisations structurales, texturales et microstructurales, obtenues sur les différents nanocomposites à base d'oxydes mixtes  $\text{CuO}$  et  $\text{TiO}_2$  supportés sur la palygorskite qu'on désigne par  $\text{CuO-TiO}_2/\text{Pal}$  ainsi que leur discussion. Ces résultats sont ensuite corrélés avec ceux issus de

l'évaluation de leurs activités photocatalytiques vis-à-vis de l'élimination du colorant modèle l'orange G (OG) en milieu aqueux.

**Le quatrième chapitre** est consacré à la présentation et à la discussion des résultats issus des caractérisations multi-échelles effectuées sur des photocatalyseurs à base d'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> supporté sur la palygorskite. De même, il présente l'évaluation de l'activité photocatalytique des différents photocatalyseurs supportés Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/palygorskite vis-à-vis de l'élimination du polluant modèle OG sous UV mais surtout dans le visible

**Le cinquième chapitre** est dédié aux résultats de caractérisations ainsi que des tests photocatalytiques vis-à-vis de l'élimination de l'orange G du milieu aqueux de deux types de photocatalyseurs : TiO<sub>2</sub> dopé au soufre et TiO<sub>2</sub> supporté sur la palygorskite qui sont tous les deux élaborés par mécanosynthèse.

**Le sixième et dernier chapitre** porte sur l'évaluation de la performance photocatalytique sous rayonnement solaire, à l'aide notamment d'un simulateur solaire et d'un banc extérieur, des poudres de TiO<sub>2</sub> modifié par le soufre et TiO<sub>2</sub> supporté sur la palygorskite élaborées par mécanosynthèse ainsi que leurs revêtements sur des plaques de verre en les comparant avec celle d'un catalyseur commercial TiO<sub>2</sub> Degussa-P25.

Enfin, **la conclusion générale** de ce manuscrit apporte un récapitulatif global sur l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude à la fin de laquelle on dégage les principales perspectives ouvertes par ces travaux.

## REFERENCES

- [1] F. Bonvin, L. Jost, L. Randin, E. Bonvin, T. Kohn, Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent, *Water Res.* 90 (2016) 90–99.
- [2] K. KHATIB, Structure et réactivité des argiles organiques utilisées pour l'élimination des micropolluants en milieu aqueux, Institut National polytechnique de Lorraine, France, 1994.
- [3] M.G. Antoniou, C. Zhao, K.E. O'Shea, G. Zhang, D.D. Dionysiou, C. Zhao, et al., Chapter 1: Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants in Water: Process Optimization and Degradation Pathways, in: *The Royal Society of Chemistry*, 2016: pp. 1–34.
- [4] S. Tambat, S. Umale, S. Sontakke, Photocatalytic degradation of Milling Yellow dye using sol – gel synthesized CeO<sub>2</sub>, *Mater. Res. Bull.* 76 (2016) 466–472.
- [5] T. Saison, N. Chemin, C. Chanéac, O. Durupthy, V. Ruaux, L. Mariey, et al., Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiVO<sub>4</sub>, and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>: Impact of Surface Properties on Photocatalytic Activity under Visible Light, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 5657–5666.
- [6] J.-M. Herrmann, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine, S. Malato, et al., Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension, *Catal. Today.* 54 (1999) 255–265.
- [7] G. Plantard, V. Goetz, D. Sacco, TiO<sub>2</sub>-coated foams as a medium for solar catalysis, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 231–234.
- [8] E. Friehs, Y. AlSalka, R. Jonczyk, A. Lavrentieva, A. Jochums, J.-G. Walter, et al., Toxicity, phototoxicity and biocidal activity of nanoparticles employed in photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 29 (2016) 1–28.
- [9] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 1 (2000) 1–21.
- [10] M. Houari, M. Saidi, D. Tabet, P. Pichat, H. Khalaf, The Removal of 4-Chlorophenol and Dichloroacetic Acid in Water Using Ti/ Zr- and Ti/Zr-Pillared Bentonites as Photocatalyst, *Am. J. Appl. Sci.* 2 (2005) 1136–1140.

- [11] J. Liu, M. Dong, S. Zuo, Y. Yu, Solvothermal preparation of TiO<sub>2</sub>/montmorillonite and photocatalytic activity, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 156–159.
- [12] C. Sarantopoulos, A.N. Gleizes, F. Maury, Chemical vapor infiltration of photocatalytically active TiO<sub>2</sub> thin films on glass microfibers, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 9354–9358.
- [13] C. Sarantopoulos, E. Puzenat, C. Guillard, J.-M. Herrmann, A.N. Gleizes, F. Maury, Microfibrous TiO<sub>2</sub> supported photocatalysts prepared by metal-organic chemical vapor infiltration for indoor air and waste water purification, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 225–233.
- [14] F.-D. Duminica, F. Maury, R. Hausbrand, Growth of TiO<sub>2</sub> thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 9304–9308.
- [15] L. BAMOULID, Mise au point d'un nouveau photocatalyseur supporté sur un acier inoxydable pour la dépollution de l'eau, Université Paul Sabatier, 2007.
- [16] Z. Ding, X. Hu, G.Q. Lu, P.L. Yue, P.F. Greenfield, Novel silica gel supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst synthesized by CVD method, *Langmuir.* 16 (2000) 6216–6222.
- [17] J. Feng, X. Hu, P.L. Yue, H.Y. Zhu, G.Q. Lu, A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 679–685.
- [18] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, a. Jada, L. Daoudi, et al., Synthèse, caractérisations et tests photocatalytiques d'un matériau argileux d'origine naturelle à base de beidellite fonctionnalisée par TiO<sub>2</sub>, *Matériaux Tech.* 100 (2012) 241–252.
- [19] B. Rhouta, L. Bouna, F. Maury, F. Senocq, M.C. Lafont, A. Jada, et al., Surfactant-modifications of Na<sup>+</sup>-beidellite for the preparation of TiO<sub>2</sub>-Bd supported photocatalysts: II-Physico-chemical characterization and photocatalytic properties, *Appl. Clay Sci.* 115 (2015) 266–274.
- [20] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, M.C. Lafont, a. Jada, et al., Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> supported natural palygorskite microfibers, *Appl. Clay Sci.* 52 (2011) 301–311.

- [21] L. Bouna, B. Rhouta, F. Maury, Physicochemical Study of Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Supported Palygorskite Clay Mineral, 2013 (**2013**) 2–7.
- [22] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, a. Jada, F. Maury, L. Daoudi, et al., Correlation between eletrokinetic mobility and ionic dyes adsorption of Moroccan stevensite, *Appl. Clay Sci.* 48 (**2010**) 527–530.
- [23] N. Serpone, Is the band gap of pristine TiO<sub>2</sub> narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts. *J. Phys. Chem. B.* 110 (**2006**) 24287–24293.
- [24] L. Han, P. Wang, C. Zhu, Y. Zhai, S. Dong, Facile solvothermal synthesis of cube-like Ag-AgCl: a highly efficient visible light photocatalyst., *Nanoscale.* 3 (**2011**) 2931–2935.
- [25] Z. Lou, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, H. Cheng, Y. Liu, et al., One-step synthesis of AgCl concave cubes by preferential overgrowth along (111) and (110) directions., *Chem. Commun. (Camb).* 48 (**2012**) 3488–90.
- [26] C. Zeng, B. Tian, J. Zhang, Silver halide/silver iodide-silver composite with excellent visible light photocatalytic activity for methyl orange degradation., *J. Colloid Interface Sci.* 405 (**2013**) 17–21.
- [27] H. Cheng, B. Huang, P. Wang, Z. Wang, Z. Lou, J. Wang, et al., In situ ion exchange synthesis of the novel Ag/AgBr/BiOBr hybrid with highly efficient decontamination of pollutants., *Chem. Commun. (Camb).* 47 (**2011**) 7054–7056.
- [28] Z. Ji, X. Shen, J. Yang, Y. Xu, G. Zhu, K. Chen, Graphene Oxide Modified Ag<sub>2</sub>O Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013 (**2013**) 6119–6125.
- [29] L. Zhang, Y. He, P. Ye, Y. Wu, T. Wu, Visible light photocatalytic activities of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> loaded by Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> heterojunction composites, *J. Alloys Compd.* 549 (**2013**) 105–113.
- [30] Z. Yi, J. Ye, N. Kikugawa, T. Kako, S. Ouyang, H. Stuart-Williams, et al., An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation, *Nat. Mater.* 9 (**2010**) 559–564.

- [31] Z.-M. Yang, Y. Tian, G.-F. Huang, W.-Q. Huang, Y.-Y. Liu, C. Jiao, et al., Novel 3D flower-like  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  microspheres with highly enhanced visible light photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 116 (2014) 209–211.
- [32] H. Dong, G. Chen, J. Sun, C. Li, Y. Yu, D. Chen, A novel high-efficiency visible-light sensitive  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  photocatalyst with universal photodegradation performances: Simple synthesis, reaction mechanism and first-principles study, *Appl. Catal. B Environ.* 134–135 (2013) 46–54.
- [33] G. Dai, J. Yu, G. Liu, A new approach for photocorrosion inhibition of  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  photocatalyst with highly visible-light-responsive reactivity, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 15519–15524.
- [34] H. Dong, G. Chen, J. Sun, C. Li, Y. Yu, D. Chen, A novel high-efficiency visible-light sensitive  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  photocatalyst with universal photodegradation performances: Simple synthesis, reaction mechanism and first-principles study, *Appl. Catal. B Environ.* 134–135 (2013) 46–54.
- [35] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides., *Science.* 293 (2001) 269–71.
- [36] S. Liu, X. Chen, X. Chen, Preparation of N-doped visible-light response nanosize  $\text{TiO}_2$  photocatalyst using the acid-catalyzed hydrolysis method, *Chinese J. Catal.* 27 (2006) 697–702.
- [37] Q. Wu, W. Li, D. Wang, S. Liu, Preparation and characterization of N-doped visible-light-responsive mesoporous  $\text{TiO}_2$  hollow spheres, *Appl. Surf. Sci.* 299 (2014) 35–40.
- [38] H.M. Yates, M.G. Nolan, D.W. Sheel, M.E. Pemble, The role of nitrogen doping on the development of visible light-induced photocatalytic activity in thin  $\text{TiO}_2$  films grown on glass by chemical vapour deposition, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 179 (2006) 213–223.
- [39] G. Colón, M.C. Hidalgo, M. Macías, J. a. Navío, Enhancement of  $\text{TiO}_2/\text{C}$  photocatalytic activity by sulfate promotion, *Appl. Catal. A Gen.* 259 (2004) 235–243.
- [40] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga I Cabo, O. González-

- Díaz, J. a. Herrera-Melián, et al., TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as a support: Part I. Surface characterisation and decantability study, *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 161–172.
- [41] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga I Cabo, O. González-Díaz, J. a. Herrera-Melián, et al., TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as a support: Part II. Photoreactivity and FTIR study, *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 153–160.
- [42] D. Chen, Z. Jiang, J. Geng, Q. Wang, D. Yang, Carbon and Nitrogen Co-doped TiO<sub>2</sub> with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2741–2746.
- [43] M. a. Nawi, I. Nawawi, Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> coated with a thin carbon layer for enhanced photocatalytic activity under fluorescent lamp and solar light irradiations, *Appl. Catal. A Gen.* 453 (2013) 80–91.
- [44] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, a. Miyashita, S. Tanaka, T. Sumita, et al., Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies, *J. Appl. Phys.* 93 (2003)
- [45] W. Ho, J.C. Yu, S. Lee, Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO<sub>2</sub> with visible light photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1171–1176.
- [46] H. Li, X. Zhang, Y. Huo, J. Zhu, Supercritical preparation of a highly active S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for methylene blue mineralization., *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4410–4.
- [47] J.C. Yu, W. Ho, J. Yu, H. Yip, P.K. Wong, J. Zhao, Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania., *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1175–9.
- [48] J.-H. Xu, J. Li, W.-L. Dai, Y. Cao, H. Li, K. Fan, Simple fabrication of twist-like helix N,S-codoped titania photocatalyst with visible-light response, *Appl. Catal. B Environ.* 79 (2008) 72–80.
- [49] T. Sano, N. Mera, Y. Kanai, C. Nishimoto, S. Tsutsui, T. Hirakawa, et al., Origin of visible-light activity of N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Behaviors of N and S atoms in a wet N-doping process, *Appl. Catal. B Environ.* 128 (2012) 77–83.

- [50] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, *Appl. Catal. A Gen.* 265 (2004) 115–121.
- [51] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, Visible light induced photocatalytic activity of sulfur doped hollow TiO<sub>2</sub> nanoparticles, synthesized via a novel route., *Dalton Trans.* 43 (2014) 5526–34.
- [52] M.A. Alvarez Lemus, H. Monroy, T. López, E.N. De la Cruz Hernández, R. López-González, Effect of surface modification on the bioactivity of sol-gel TiO<sub>2</sub>-based nanomaterials, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91 (2016) 2148–2155.
- [53] C.B.D. Marien, C. Marchal, A. Koch, D. Robert, P. Drogui, Sol-gel synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: effect of Pluronic P123 on particle's morphology and photocatalytic degradation of paraquat, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2016).
- [54] M. Čaplovičová, P. Billik, L. Čaplovič, V. Brezová, T. Turáni, G. Plesch, et al., On the true morphology of highly photoactive anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals, *Appl. Catal. B Environ.* 117–118 (2012) 224–235.

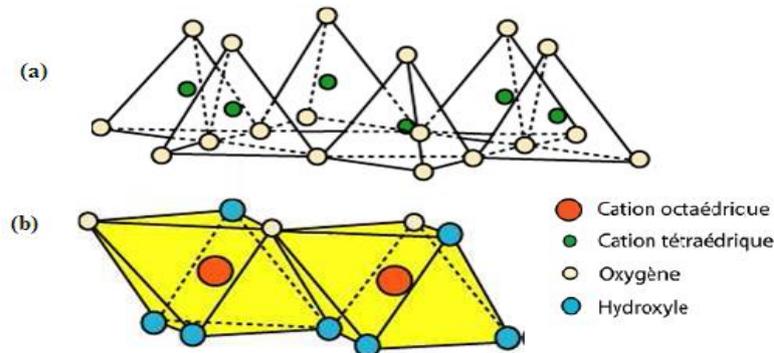
# **Chapitre I : Revue bibliographique**

Dans ce premier chapitre, en trois parties, nous avons passé exhaustivement en revue des données bibliographiques ayant trait aux argiles, à la photocatalyse hétérogène, à la photocatalyse solaire et aux différents photocatalyseurs actifs dans le visible. Dans la 1<sup>ère</sup> partie, nous avons rappelé les différents types de minéraux argileux en présentant leurs propriétés cristallographiques allant de la nanostructure à la macrostructure ainsi que leur organisation texturale à multi-échelle depuis le feuillet jusqu'à l'agrégat en mettant plus l'accent sur l'argile fibreuse de type palygorskite. Par ailleurs, nous avons défini en détail dans la 2<sup>ème</sup> partie les propriétés des matériaux semi-conducteurs en général et d'oxyde de titane en particulier, le principe de photocatalyse hétérogène ainsi que les différents paramètres qui influencent la réaction photocatalytique. Dans la 3<sup>ème</sup> partie, après avoir rappelé la composition du spectre solaire, nous avons abordé les possibilités de modification de TiO<sub>2</sub> par dopage (avec S ou C ou N) ou par couplage à un oxyde de gap d'énergie plus faible, et ce afin d'obtenir sa photoactivité dans le visible. Dans le même sens, nous avons reporté également des données relatives aux composés à base d'Ag qui manifestent une photoactivité dans le visible.

## I.1. Les argiles

### I.1.1. Structure des phyllosilicates

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ce sont des particules de taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$ . L'élément de base constituant la structure des phyllosilicates est un feuillet bidimensionnel silicaté qui résulte de l'empilement de couches tétraédriques et octaédriques (Figure I-1). Les sommets de la couche tétraédrique sont occupés par les ions  $\text{O}^{2-}$  alors que ceux de la couche octaédrique sont occupés par des ions  $\text{OH}^-$  mais dans des cas par des ions  $\text{F}^-$  [1].



**Figure I-1 : Représentation des couches de tétraèdres (a) et des octaèdres (b)**

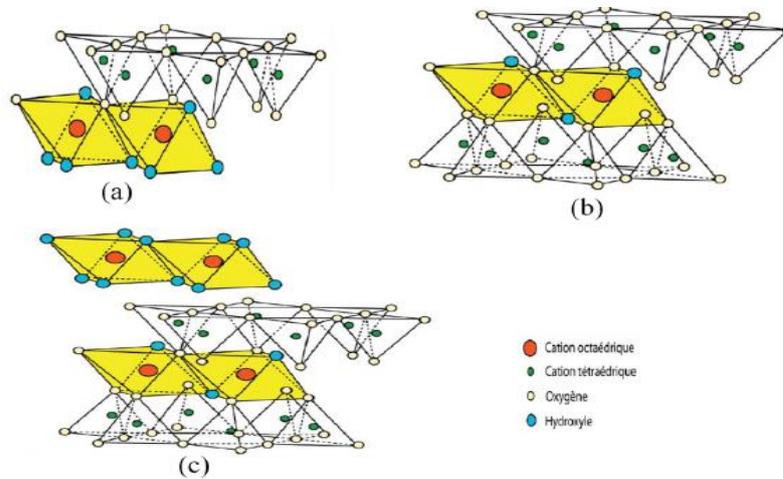
Dans les cavités des unités tétraédriques se logent des cations tétravalents en particulier  $\text{Si}^{4+}$ , fréquemment substitués par  $\text{Al}^{3+}$  et plus rarement par  $\text{Fe}^{3+}$ . Par ailleurs, la couche octaédrique peut être occupée soit par des cations  $\text{M}^{3+}$  ( $\text{Al}^{3+}$  par exemple), soit par des cations  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$  par exemple). Dans ce cas, lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $\text{Al}^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure est dite trioctaédrique.

### I.1.2. Types structuraux et classification des minéraux argileux

Les travaux de l'Association Internationale Pour l'Étude des Argiles (AIPEA) (1966-1972) [2] ont permis de classer les minéraux argileux selon trois critères à savoir : le type de feuillets, la charge globale du feuillet et la nature des cations interfoliaires.

### I.1.2.1. Selon le type de feuillets

On distingue ainsi quatre principaux groupes reportés sur la figure I-2 :



**Figure I-2 : Agencement des couches octaédriques et tétraédriques dans les phyllosilicates. Feuille de type 1:1 (a), feuille de type 2:1 (b) et feuille de type 2:1:1 (c)**

- Minéraux de type T : O ou 1:1

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O). Son épaisseur est d'environ 7 Å. C'est l'exemple de la kaolinite (Figure I-2 a).

- Minéraux de type T:O:T ou 2:1

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques prenant en sandwich une couche octaédrique. Son épaisseur est d'environ 10 Å (Figure I-2 b). Dans cette famille, on trouve les groupes du talc, des smectites, des vermiculites, de l'illite et des micas.

- Minéraux de type 2 :1 :1

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T entre lesquels réside une couche octaédrique qualifiée de ce fait d'interfoliaire. A ce type correspond le groupe du chlorite (Figure I-2 c).

- Minéraux à pseudo-feuillets

Cette classe de minéraux diffère de ceux de type 2:1 (smectites ou vermiculites) par le fait que la couche octaédrique est discontinue en engendrant ainsi des pseudo-feuillets 2:1.

Deux types de minéraux cristallisent dans ce type de structure, à savoir la palygorskite et la sépiolite.

### I.1.2.2. Selon la charge globale du feuillet

Les substitutions isomorphiques qui peuvent exister dans les couches tétraédriques ( $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) et /ou octaédriques ( $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , ou  $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$ ), entraînent un déficit de charge dans ces couches. Les travaux de McKenzie et Brindley [3,4] ont proposé une classification des phyllosilicates 2:1 qui repose sur la valeur de la charge permanente du feuillet résultant de ces substitutions (Tableau I-1).

**Tableau I-1: Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2 :1 selon la charge [3].**

Feuillet	Charge par maille	dioctaédriques	trioctaédriques
1 :1	0	Kaolinite (Si <sub>4</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	Antigorite (Si <sub>4</sub> )(Mg <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
	0		Berthierines (Si <sub>4-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sup>2+</sup> <sub>6-x</sub> M <sup>3+</sup> <sub>x</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>
	0	Pyrophyllite (Al <sub>4</sub> )(Si <sub>8</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Talc (Si <sub>8</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
2 :1	0,4 à 1,2	SMECTITES	
		Montmorillonite M <sup>y</sup> <sub>x</sub> (Si <sub>8</sub> )(Al <sub>4-y</sub> Mg <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Hectorite – Stevensite M <sup>x</sup> <sub>x</sub> (Si <sub>8</sub> )(Mg <sub>6-y</sub> Li <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
		Beidellite / M <sup>x</sup> <sub>x</sub> (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Al <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Saponite M <sup>x</sup> <sub>x</sub> (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
	1,2 à 1,8	Illites K <sup>+</sup> <sub>x-y</sub> (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Al <sub>4-y</sub> M <sup>2+</sup> <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Vermiculites M <sup>x-y</sup> <sub>x-y</sub> (Si <sub>8-x</sub> Al <sub>x</sub> )(Mg <sub>6-y</sub> M <sup>3+</sup> <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
	2	MICAS	
		Muscovite K <sup>+</sup> <sub>2</sub> (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Phlogopite K <sup>+</sup> <sub>2</sub> (Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>
4	Margarite Ca <sup>2+</sup> <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> )(Al <sub>4</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	Clintonite Ca <sup>2+</sup> <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> )(Mg <sub>6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	

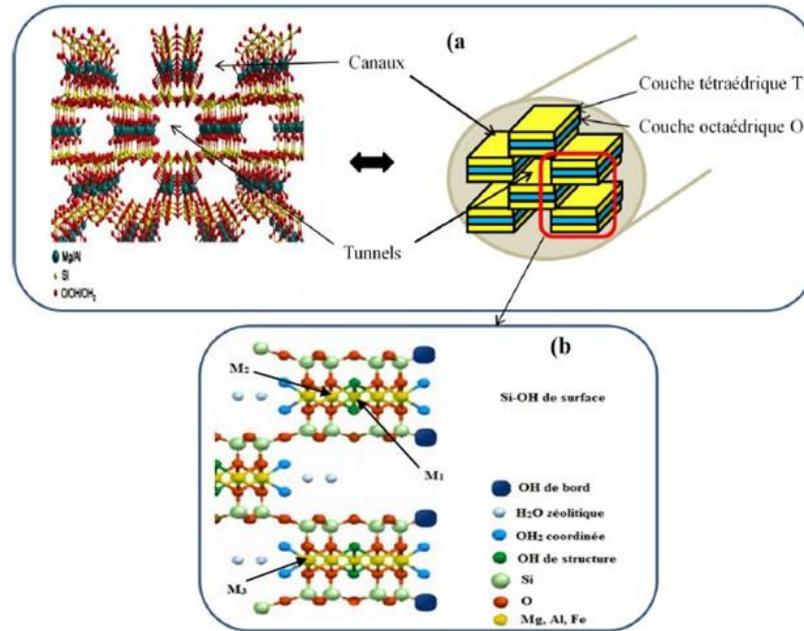
Le déficit de charge des feuillets des minéraux argileux est compensé par des cations alcalins ou alcalino-terreux placés dans leurs espaces interfoliaires.

Parmi toutes ces classes de minéraux argileux, nos travaux ont particulièrement mis en jeu des minéraux de types pseudo-feuillets dits fibreux dont nous détaillons ci-après la description.

### I.1.3. Argiles fibreuses

Ce sont des phyllosilicates de type 2:1 dont on distingue deux types : La sépiolite et la palygorskite qui diffèrent par leurs compositions chimiques et leurs données

crystallographiques (paramètres de maille, structure du pseudo-feuillet,...) [2,3]. Nous nous limiterons à la description de la palygorskite du fait que notre étude a porté sur ce minéral argileux. La palygorskite, connue industriellement sous le nom d'attapulgite, se distingue des autres phyllosilicates 2 :1 par sa structure en "pseudo-feuillets" ou "briques creuses" résultant d'une discontinuité du feuillet selon l'axe b. Cette discontinuité concerne la couche octaédrique (O) alors que la couche tétraédrique (T) est continue par le pont Si—O—Si (Figure I-3 a).



**Figure I-3: a) Représentation de la structure de la palygorskite et b) projection sur le plan (001).**

Cette discontinuité engendre la présence des canaux qui communiquent avec l'environnement extérieur et des tunnels confinés au sein de la structure. De même, il résulte de cette discontinuité la présence notable de sites silanols SiOH réactifs (Figure I-3 b) sur les surfaces externes des particules. Ces groupes silanols sont localisés sur les bords des canaux (Figure 3a).

## I.2. Photocatalyse hétérogène : principes et généralités

### I.2.1. Définition

Sur le plan fondamental, on considère un catalyseur comme un composé chimique capable d'exercer sur l'évolution d'une transformation thermodynamiquement possible un

---

effet accélérateur et un effet d'orientation .Il doit, de surcroit, se retrouver inaltéré à la fin de la réaction dont il ne peut, par conséquent, modifier l'équilibre thermodynamique. Lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, la catalyse impliquée est dite homogène. Lorsque le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle, la catalyse correspondante est qualifiée d'hétérogène. Dans la catalyse hétérogène, le catalyseur est un solide et c'est par contact avec ce solide que se transforment les réactifs gazeux ou liquides d'où l'expression de « catalyse par contact » que l'on utilise encore pour désigner la catalyse hétérogène.

En catalyse de contact, la réaction se déroule entre des réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation ; ces étapes sont les suivantes :

(i) diffusion des réactifs vers le catalyseur :

L'étape préalable à la dégradation par photochimie est le transfert des molécules des polluants vers la surface du catalyseur qui est le siège de la réaction. Ce transfert de masse exprime le transport d'un composé d'une région où il se trouve en forte concentration vers une région où il se trouve en faible concentration. Le flux transféré dépend du coefficient de transfert de matière qui peut être estimé par les corrélations de génie chimique à partir de la géométrie du système et du régime d'écoulement (laminaire ou turbulent). Bien que ce phénomène soit nécessairement présent dans le processus global de photocatalyse, dans les conditions opératoires étudiées (irradiation non-concentrée), celui-ci est généralement considéré comme un phénomène non-limitant.

(ii) Adsorption des réactifs sur le catalyseur :

L'adsorption décrit le processus de fixation de molécules, appelées adsorbats, à la surface d'un solide, la plus part du temps poreux, appelé adsorbant. La surface du solide comprend les surfaces externes et les surfaces internes développées par le réseau de pores. Cependant dans le cas du  $\text{TiO}_2$ , la surface interne est négligeable, il est donc possible de considérer que l'adsorption a lieu sur la surface externe du matériau. Les molécules des composés polluants peuvent se fixer selon deux modes à la surface du matériau :

- la chimisorption résulte d'une réaction chimique entraînant la formation de liaisons fortes de type covalent entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible.

- la physisorption est la fixation des molécules sur le solide par des forces de type Van der Waals. Ces liaisons électrostatiques et faiblement énergétiques sont facilement réversibles.

Lors du processus de photocatalyse, la dégradation des molécules initiales génère des sous-produits (produits intermédiaires) qui sont libérés dans la phase liquide. Le mode de fixation (physisorption et chimisorption) conditionne la réversibilité du processus d'adsorption et peut donc limiter la cinétique de dégradation du polluant en ralentissant la désorption des sous-produits[7].

(iii) Interaction en surface des réactifs adsorbés :

Le phénomène photo-induit d'excitation du catalyseur sous irradiation entraîne la production d'espèces oxydantes (radicaux par exemple). Ces espèces réactives vont dégrader les polluants adsorbés à proximité. La forte réactivité et faible durée de vie des radicaux impliquent que ces réactions se fassent dans un environnement proche. La réaction d'oxydation du polluant génère ensuite la formation des sous-produits. Ces produits intermédiaires peuvent être dégradés jusqu'à la minéralisation complète de la matière carbonée : c'est-à-dire sa conversion en dioxyde de carbone et eau uniquement.

(iv) Désorption des produits de la surface du catalyseur :

Les sous-produits ou les résidus minéralisés, issus de la réaction de dégradation, sont relargués dans la phase liquide. Cette désorption est générée soit par la rupture de liaisons libérant les produits intermédiaires, soit par le biais de compétition et d'affinité préférentielle avec les molécules.

(v) Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur :

Les sous-produits désorbés vont, par le biais des gradients de concentration dans la phase liquide, diffuser vers la phase liquide. Notons que ce cycle peut être perpétué jusqu'à la minéralisation complète ou l'arrêt de la réaction photochimique dans le cas où les sous-produits ne sont pas oxydables. Ce cycle correspond au schéma d'un mécanisme supposé et non complètement avéré. Ainsi, la nécessité du passage de la molécule de la phase liquide à la phase adsorbée pour être oxydée reste aujourd'hui encore une question d'actualité.

La réaction catalytique se produit lors de l'étape trois dont les mécanismes sont détaillés plus loin. Le terme activité catalytique décrit l'accélération d'une réaction catalytique. Elle est associée à la vitesse de la réaction. La définition correcte de la photocatalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une

radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur :

- a) si le processus de photo-excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photo-réaction catalysée.
- b) si la photo-excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée.

Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photo-sensibilisateur. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé photocatalyse et le matériau : photocatalyseur.

### I.2.2. Choix de $\text{TiO}_2$

Les propriétés électroniques de  $\text{TiO}_2$ , son faible coût économique, sa stabilité chimique, et sa non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie [8].

Le tableau I-2, résume les domaines d'applications dans lesquels  $\text{TiO}_2$  mis en jeu assure le rôle de photocatalyseur [9].

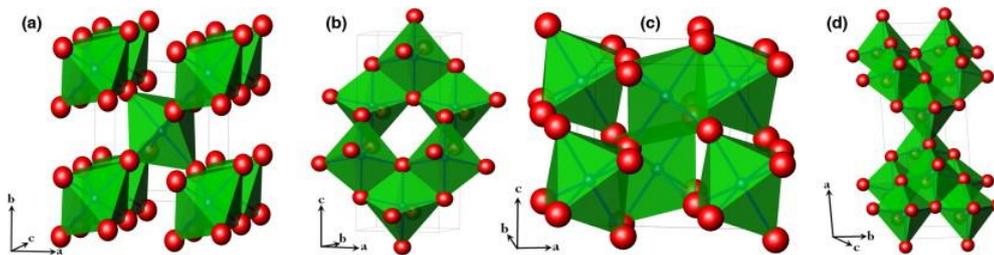
**Tableau I- 2 : Récapitulatif des applications de  $\text{TiO}_2$  en photocatalyse [9].**

Catégorie	Application	Propriétés
Matériaux de construction	Ciment, tuiles, vitre, tentes, feuilles de plastique, panneaux en aluminium, enduits, rideau	Autonettoyant, antibactérien
	papier peint, abat-jour de fenêtre	
	Murs insonorisés, enduits, panneaux signalétiques et réflecteurs, dépôt sur lampes de tunnels	
Système de purification d'effluents	Purificateur d'air, climatiseurs, système de purification pour l'eau usagée et eaux d'égout, système de purification pour des piscines	Purification de l'air, purification de l'eau
Hôpitaux	Carrelage, murs de salle d'opération, outils, uniformes	Stérilisation ( $\text{TiO}_2$ -Cu) Autonettoyant

### I.2.3. Caractéristiques de TiO<sub>2</sub>

Le TiO<sub>2</sub> existe sous différentes formes cristallines: le rutile, l'anatase, TiO<sub>2</sub>(B) (bronze) la brookite. Seuls le rutile, l'anatase et dernièrement la phase TiO<sub>2</sub>(B) jouent un rôle dans les applications de TiO<sub>2</sub> en photocatalyse hétérogène.

L'unité de base de la structure cristalline du TiO<sub>2</sub> est un octaèdre d'atomes dont l'oxygène occupe les sommets avec en son centre un atome de titane qui a donc pour formule (TiO<sub>6</sub>)<sup>2-</sup> (Figure I-4)



**Figure I-4 : Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres TiO<sub>6</sub> de chacune des trois variétés cristallines courantes de TiO<sub>2</sub> en plus de la phase peu fréquente TiO<sub>2</sub>(B): a) rutile, b) anatase, c)TiO<sub>2</sub>(B) (Bronze), d) brookite [10].**

Dans le rutile, les ions O<sup>2-</sup> forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact à faces centrées déformé. Dans les deux structures, les cations Ti<sup>4+</sup> occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO<sub>6</sub> s'enchaînent en partageant des arêtes dans l'anatase et des sommets dans le rutile. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile et de 1,930 Å dans l'anatase [11,12].

La phase métastable TiO<sub>2</sub> (B) de symétrie monoclinique est rare. Elle a été synthétisée pour la première fois en 1980 par Marchand et al. [13] et n'a été trouvée dans la nature qu'en 1991 par Banfield et al. [14]. Sa structure lamellaire est isomorphe des bronzes d'oxyde de titane, d'où sa dénomination «phase B». Elle représente un système de canaux infinis unidimensionnels en feuillets moléculaires qui suivent la direction (001) [15].

Le tableau I-3 présente quelques propriétés structurales et électrochimiques des différents polymorphes de TiO<sub>2</sub>. La comparaison des volumes d'espace occupés par une

unité formulaire  $\text{TiO}_2$  dans les quatre structures montre que la phase  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est la moins compacte[10,16].

**Tableau I-3 : Propriétés structurales et électrochimiques des différents polymorphes de  $\text{TiO}_2$  [16].**

Structure	Groupe d'espace	Densité ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Paramètres de maille	Energie de gap (ev)
Rutile	Quadratique $P4_2/mnm$	4,13	$a = 4,59$ ; $c = 2,96$	2,80-3,00
Anatase	Quadratique $I4_1/amd$	3,79	$a = 3,79$ ; $c = 9,51$	3,22 [17]
Brookite	Orthorhombique $Pbca$	3,99	$a = 9,17$ ; $b = 5,46$ $c = 5,14$	3,10
$\text{TiO}_2(\text{B})$ (Bronze)	Monoclinique $C2/m$	3,64	$a = 12,17$ ; $b = 3,74$ $c = 6,51$ ; $\beta = 107,30^\circ$	3,05 [17]

#### I.2.4. Stabilité des phases cristallines

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane dans les conditions standards. Toutefois, la stabilité respective des deux phases rutile et anatase peut s'inverser quand les cristaux sont de taille nanométrique (inférieure à 14 nm)[18]. En effet, à cet ordre de taille, l'influence de la tension de surface est considérable. De ce fait, l'énergie libre de formation du rutile devient positive favorisant ainsi la stabilisation de l'anatase [19]. L'anatase et la brookite se transforment en rutile à partir d'une température de  $670^\circ\text{C}$ [19].

La phase métastable  $\text{TiO}_2(\text{B})$  se transforme préférentiellement en anatase sous l'action de la température et/ou de la pression. Cette transformation peut être expliquée par la similitude structurale particulière existant entre les formes de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  et l'anatase. En effet, les structures idéales de l'anatase et de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  contiennent un empilement cubique à faces centrées mais la phase  $\text{TiO}_2(\text{B})$  comporte des lacunes d'oxygène (une lacune pour huit oxygènes). En revanche, les structures idéales de la brookite et du rutile contiennent un empilement hexagonal compact d'oxygènes[21].

La transition de phases anatase → rutile peut être affectée aussi par plusieurs autres facteurs comme la présence d'impuretés, la présence de gaz réactifs ou la méthode de synthèse [22].

### I.2.5. Mode d'action photocatalytique de TiO<sub>2</sub>

Le processus photocatalytique (Figure I-5) est basé sur l'excitation de TiO<sub>2</sub> par un rayonnement lumineux d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV)[23].

Un électron de la bande de valence est promu dans la bande de conduction avec formation dans la bande de valence d'un trou positif (h<sup>+</sup>) comme l'illustre la réaction (1).

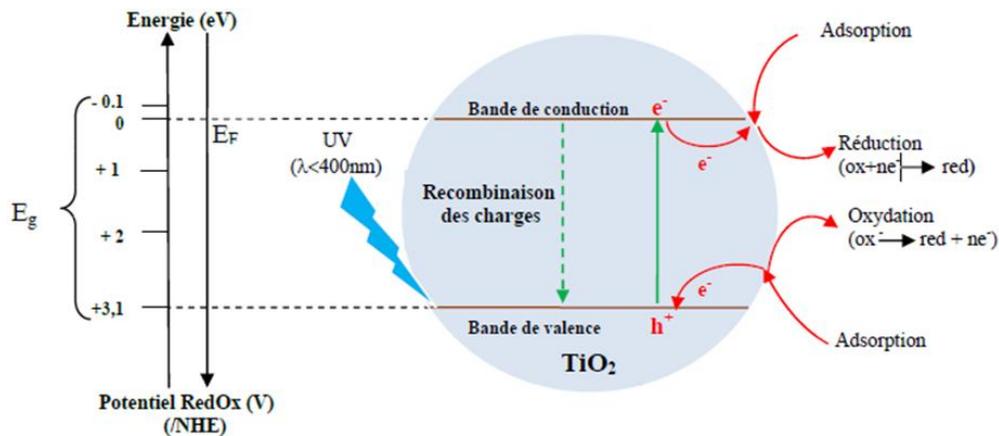
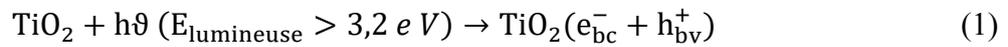
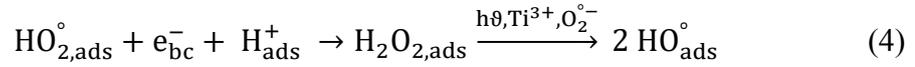
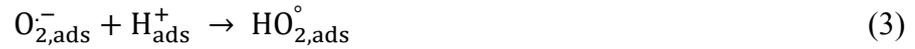


Figure I-5: Schéma synoptique du processus de photocatalyse sur une particule de TiO<sub>2</sub> [8].

Ce processus dépend de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur.

Les photoélectrons réagissent avec des substances susceptibles d'accepter des électrons, à savoir l'oxygène adsorbé (O<sub>2</sub>) selon la réaction (2) et par la suite la série de réactions (3) et (4) aboutissant à la fin à la formation de radicaux libres (HO<sup>•</sup>).



De leur côté, les trous réagissent avec des substances susceptibles de donner des électrons, à savoir l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de  $\text{TiO}_2$ , suivant la réaction (5) :



Les radicaux hydroxyles formés dans les réactions (4) et (5) sont dotés d'un pouvoir oxydant et participent donc également à la dégradation des polluants selon la réaction (6):



Il importe de considérer également la réaction de recombinaison électron-trou (7) donnée ci-dessous dans le volume de la particule ou sur la surface qui, lorsqu'elle survient, elle empêche l'acte photocatalytique de se produire :



La vitesse de diffusion des paires électrons ( $e^-$ ) et trou ( $h^+$ ) et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux : la composition allotropique, la cristallinité, la taille des cristallites et le taux de dopage ionique[7]. Ces facteurs ont par conséquent une influence sur l'activité photocatalytique également. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant, de sa diffusivité vers la surface des cristallites et de la complexité chimique de sa molécule.

---

### **I.2.6. Comparaison de l'efficacité photocatalytique**

D'un point de vue performances photocatalytiques, et malgré l'énergie de gap faible de la phase rutile (3 eV), la phase anatase présente habituellement le meilleur comportement. Cela est dû d'un côté au fait que la durée de vie des porteurs de charges, électrons et trous positifs, est plus élevée pour l'anatase et de l'autre côté, au fait que la mobilité des porteurs de charges dans la phase rutile est 89 fois plus faible que celle dans la phase anatase qui est reportée être de l'ordre de  $80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [24,25].

Par ailleurs, le mélange de nanocristaux d'anatase et de rutile dans des proportions bien définies possède une meilleure activité photocatalytique que l'anatase pure [26]. Un exemple bien connu est le matériau commercialement connu sous le nom de Degussa P25, qui est une poudre fine de  $\text{TiO}_2$  avec un rapport de phase anatase/rutile d'environ 80%. Ce phénomène a été largement étudié, et bien qu'il soit encore sujet à discussion, il a été attribué à l'effet du couplage ou de la formation d'hétérojonctions entre les deux types de particules semi-conductrices de l'anatase et du rutile [27].

D'une manière similaire à la phase rutile, il a été rapporté que l'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  (B) dans l'oxydation des composés organiques n'est pas aussi élevée que l'anatase, mais des mélanges bicristallins, avec un rapport de phase anatase/ $\text{TiO}_2$  (B) aux alentours de 74%, ont manifesté une importante efficacité photocatalytique [28,29].

### **I.2.7. $\text{TiO}_2$ en suspension ou supporté**

La photocatalyse hétérogène appliquée au traitement des eaux usées peut se faire en utilisant le catalyseur sous forme des particules en suspension ou supporté. Seulement, son utilisation sous forme de poudre pose des problèmes d'agglomération de ses particules ultrafines en larges particules en engendrant une diminution de l'activité photocatalytique [30] ainsi que la nécessité d'utilisation d'une microfiltration coûteuse en vue de sa séparation des eaux traitées [31].

Une des solutions à ce problème consiste à immobiliser le photocatalyseur sur un support inerte. C'est ainsi plusieurs supports sont proposés dans la littérature pour un seul but est le maintien du catalyseur dans le réacteur. Ainsi, la gamme et la nature des média supports développées s'étalent sur une gamme très large et vont des fibres de de verres [32,33], à des

---

support basés sur l'utilisation de l'alumine, l'acier inoxydable [34,35] jusqu'aux polymères [32].

Néanmoins, il s'est avéré que l'immobilisation de  $\text{TiO}_2$  sur de tels supports réduit l'efficacité de tout le processus du fait que la surface spécifique du photocatalyseur irradiée est plus faible. A présent, des études se mènent quant à la recherche de nouveaux supports. C'est ainsi que des matériaux tels que le gel de silice[36], les zéolites [37] et les argiles [38–41] ont été envisagés.

Les minéraux argileux, en l'occurrence la famille fibreuse, sont les matériaux les plus considérés en raison de leurs propriétés connues d'adsorption et de rétention des polluants [42] ainsi que la possibilité de modification de leur structure [41]. Bouna et al, ont trouvé que les photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  supportés sur la palygorskite manifestent une activité remarquablement deux fois plus élevée que celle de la poudre de  $\text{TiO}_2$  préparée dans les mêmes conditions mais en absence de minéraux argileux ainsi que celle de la poudre commerciale Degussa P25[40].

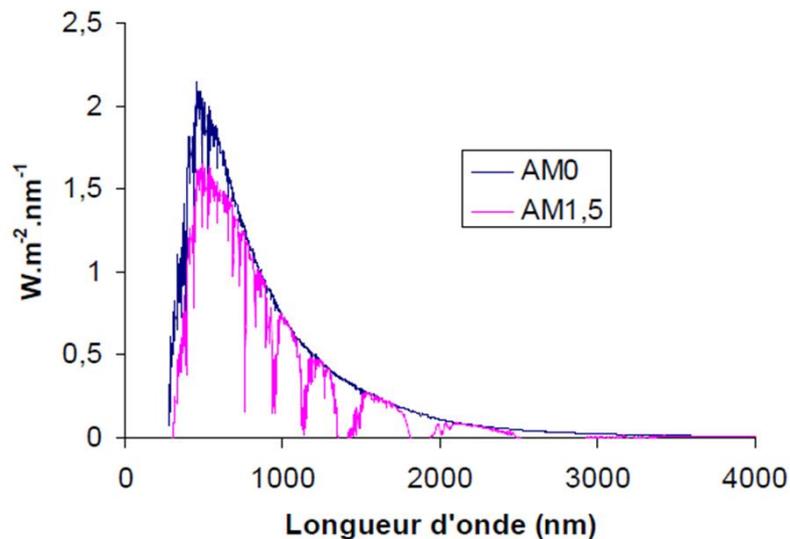
### **I.3. Photocatalyse solaire**

Le transfert de la technologie de la photocatalyse sous irradiation artificielle vers une utilisation de l'énergie solaire comme source d'UV est intéressante, notamment en terme de réduction des coûts et dans l'optique de développer un procédé propre. L'énergie reçue par an à la surface de la terre provenant de la source solaire représente 15000 fois la consommation d'énergie annuelle mondiale. L'énergie solaire est utile pour de nombreuses applications, aussi bien pour créer de la chaleur ou du froid mais également pour produire de l'électricité, développer la biomasse, traiter les eaux usées....

Une partie du spectre solaire est filtrée par différentes couches atmosphériques. Une certaine quantité de photons (particules élémentaires de la lumière) est absorbée ou bien diffusée. Finalement, le spectre solaire atteignant la surface de la terre est réduit à des longueurs d'onde allant de 280 à 3000 nm (Figure I-6). Le rayonnement solaire qui atteint la surface de la terre est appelé rayonnement global. Ce dernier est la somme du rayonnement direct et du rayonnement diffus. Le rayonnement direct atteint la surface de la terre sans avoir été dévié par des éléments présents dans l'atmosphère. Le rayonnement diffus est, à contrario, celui qui a subi des déviations au cours de son passage dans l'atmosphère. La part de chacun d'entre eux est fluctuante et dépend des conditions climatiques. Par exemple, dans

le cas d'un ciel très nuageux, la part du rayonnement diffus peut atteindre les 50% du rayonnement total alors que pour un ciel très dégagé, le rayonnement direct peut atteindre 90% du rayonnement global.

Dans des conditions optimales d'ensoleillement et sous réserve de travailler avec une orientation et une inclinaison adéquates, la densité de flux atteignant la surface de la terre est de  $1000 \text{ W.m}^{-2}$ .



**Figure I-6 : Spectre solaire avant et après pénétration dans l'atmosphère selon American Society for Testing and Materials (ASTM) (Air mass (AM) 0 et 1, 5).**

Selon les intervalles de longueur d'onde, le spectre solaire est divisé en trois domaines qui sont le rayonnement ultraviolet (UV), le rayonnement visible (VIS) et le rayonnement infrarouge (IR). Ils représentent respectivement 5% ( $50 \text{ W.m}^{-2}$ ), 40% ( $400 \text{ W.m}^{-2}$ ) et 55% ( $550 \text{ W.m}^{-2}$ ) du rayonnement atteignant la surface terrestre. Pour la photocatalyse, seule la partie UV et une très faible partie du visible sont utiles.

En effet, la photo-excitation du semi-conducteur dépend de ses propriétés et en particulier de son gap énergétique. Cela correspond au passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Pour la plupart des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse, notamment celui reconnu comme référence : le  $\text{TiO}_2$ , l'activation ne se réalise que par les rayonnements dont les longueurs d'ondes sont inférieures à 400 nm, soit ceux du domaine de l'UV.

Le rayonnement UV solaire couvre une plage allant de 200 à 400 nm. C'est la région à plus faible longueur d'onde du spectre solaire. Son domaine est divisé en trois parties : les  $\text{UV}_A$ ,  $\text{UV}_B$  et  $\text{UV}_C$ , chacune d'entre elles correspond à une plage de longueur d'onde.

L'absorption d'un photon UV par une molécule va entraîner une excitation électronique en son sein.

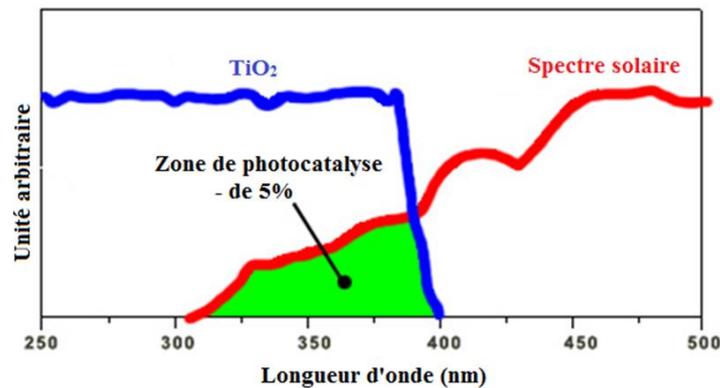
Plusieurs cas se présentent alors. On aboutit soit à une dissipation de l'énergie sous forme de chaleur, soit à une désexcitation électronique (retour de l'électron dans la bande de valence), soit l'électron peut être arraché de la liaison formée entre deux atomes. Dans ce cas, l'énergie portée par le photon correspond à l'énergie de rupture de la liaison dans la molécule. Dans ce cas, la molécule organique est dégradée par photolyse.

La plus grande part ( $\approx 95\%$ ) du rayonnement UV est du rayonnement UV<sub>A</sub>, dont la plage de longueur d'onde s'étend de 315 à 400 nm. Certaines liaisons chimiques telles que C-Cl (353 nm) ou bien C-C (344 nm) peuvent être rompues par un rayonnement UV<sub>A</sub>. Néanmoins, d'autres liaisons comme C-H ou C=C qui composent certains composés biorécalcitrants ne peuvent être rompues exclusivement par un rayonnement UV<sub>A</sub>, ce qui limite le phénomène de photolyse. La plage correspondant au domaine de l'UV<sub>B</sub> s'étend de 280 à 315 nm et représente 5% du domaine UV. Ces UV<sub>B</sub> permettent la rupture de la liaison C-H. Enfin, les UV<sub>C</sub> n'atteignent pas la surface terrestre, ils sont absorbés par la couche atmosphérique. Ils peuvent cependant être produits artificiellement par des lampes, notamment à des fins de désinfection des eaux : c'est une action bactéricide.

Le rayonnement visible s'étend de 400 à environ 700 nm. Celui-ci représente 40% du spectre solaire. De ce fait, de nombreuses études sur la photocatalyse ont été menées afin de rendre certains photocatalyseurs actifs dans le visible. Le dopage de TiO<sub>2</sub> fait partie de ces études.

#### I.4. Dopage du dioxyde de titane

À l'heure actuelle, la plupart des applications de la photocatalyse utilise le dioxyde de titane sous sa forme essentiellement anatase qui possède de très bonnes propriétés semi-conductrices. Toutefois, cette activité se résume à l'utilisation des rayonnements UV, qui représentent 3 à 5% (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**Figure I-7) de la lumière olaire atteignant la terre[43].



**Figure I-7 : Comparaison du spectre solaire avec le spectre d'absorption fondamentale du TiO<sub>2</sub>.**

Actuellement, la lumière ultraviolette dans les procédés photocatalytiques est générée à partir de l'énergie électrique avec une efficacité de conversion généralement inférieure à 20%. En outre, nous utilisons l'électricité générée par l'énergie de cette lumière pour la dégradation des polluants. L'utilisation efficace des photons dans l'UV n'excède pas les 5% [44–46]. Par conséquent, moins de 1% de l'énergie électrique est utilisée dans un système photocatalytique avec les UV. D'un point de vue énergétique, ces rayonnements ne sont pas rentables et par souci d'économie, ils doivent être remplacés par une énergie écologique, abondante, et gratuite, qui est l'énergie solaire comportant une bonne proportion des rayonnements dans le visible. Cette énergie renouvelable reste la seule alternative pour rentabiliser le procédé photocatalytique. Pour atteindre cet objectif, le développement d'une nouvelle génération de photocatalyseurs actifs dans le visible s'impose.

---

#### **I.4.1. Utilisation des colorants photosensibles**

Les premiers travaux réalisés pour atteindre cet objectif ont été basés sur l'adsorption des colorants photosensibles tel que le polypyridine au ruthénium sur une matrice de  $\text{TiO}_2$  [47–51]. En 1991, Grätzel et al., [52] ont rapporté une idée de construire une cellule solaire utilisant l'effet d'un colorant photosensible sur une électrode de dioxyde de titane. Cependant, ces systèmes basés sur l'adsorption des colorants photosensibles sur du  $\text{TiO}_2$  sont jugés généralement relativement instables thermiquement. De plus, sa composition chimique varie en fonction du flux lumineux.

#### **I.4.2. Dopage cationique**

Divers travaux ont été réalisés par Grätzel et al.[47], Hoffmann et al.,[53] toujours dans le but de développer des photocatalyseurs sensibles à la lumière visible basés sur l'incorporation de petites quantités de composants tels que des cations et des oxydes métalliques. Toutefois, ces premiers essais se sont avérés avoir des limitations[54].

A la fin de la dernière décade du XXème siècle, le groupe d'Anpo a découvert que l'implantation des ions de métaux de transition tels que V, Cr, Fe, Co, Ni dans un réseau cristallin de  $\text{TiO}_2$  pourrait permettre un grand changement dans la bande d'absorption de ce photocatalyseur vers les régions du visible, avec différents niveaux d'efficacité photocatalytique [55]. Mais, la majorité de ces travaux adhèrent avec le fait que cette modification augmente la recombinaison des charges (électrons et trous). En parallèle, Sato et al.[56] ont commencé à réaliser du dopage anionique.

#### **I.4.3. Dopage anionique**

De nombreux travaux ont été effectués sur le dopage du  $\text{TiO}_2$  avec de l'azote, du carbone, du soufre, du phosphore ou de certains halogénures comme le fluor. Ce dopage vise de façon globale à augmenter le rendement photocatalytique du dioxyde de titane. L'effet positif obtenu diffère selon la nature des dopants utilisés.

Le dopage du  $\text{TiO}_2$  par l'azote, le carbone, le soufre ou le bore permet un déplacement de la bande d'absorption vers la gamme spectrale du visible. En effet, lorsque ces éléments se lient au titane, des modifications au niveau orbitalaire apparaissent et entraînent une diminution de la largeur de la bande interdite du photocatalyseur.

### - Dopage par l'azote :

Asahi et al. [57] ont montré que l'insertion des atomes d'azote de façon à avoir la composition  $\text{TiO}_{2-2x}\text{N}_x$  avec  $x = 0,0075$  permettait un déplacement d'absorption dans le visible jusqu'à  $\lambda = 500$  nm. Lui et al., [58] ont préparé un photocatalyseur à base de  $\text{TiO}_2$  dopé à l'azote par la méthode d'hydrolyse en milieu acide de  $\text{TiCl}_4$ . La poudre obtenue a été calcinée dans une atmosphère de  $\text{NH}_3/\text{N}_2$ . Le dopage de  $\text{TiO}_2$  par l'azote a montré un faible effet sur la structure cristalline, la surface spécifique et la taille des cristaux. En revanche, les nouvelles liaisons chimiques Ti-O-N apparues ont étendu la limite d'absorption vers la région de la lumière visible (490-550 nm) d'une part et ont limité l'agglomération des monocristaux d'autre part. Par conséquent, ce matériau a exhibé une très bonne activité photocatalytique sous UV et dans le visible par rapport au  $\text{TiO}_2$  non dopé et  $\text{TiO}_2$  Degussa P25. La liaison chimique Ti-O-N, engendrée par le dopage par l'azote, a été observée aussi par Qiong et al., [59] et a été jugée être responsable du déplacement de la limite d'absorption vers le domaine rouge du visible « redshift ».

Malgré l'observation d'une amélioration de l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  dopé dans le visible, certains travaux montrent le contraire. Par exemple, l'élaboration par Yate et al., [60] de films de N- $\text{TiO}_2$  par la méthode CVD a montré que les dépôts ne présentent aucune activité photocatalytique apparente dans le visible. Ils ont constaté aussi la diminution de celle-ci sous UV malgré l'incorporation de l'azote dans le film de  $\text{TiO}_2$ . D'autres travaux sur les films N- $\text{TiO}_2$  déposés par CVD ont révélé une activité dans le visible et surtout que cette activité ne pourrait être obtenue qu'en réduisant le gap optique grâce au dopage tout en satisfaisant d'autres critères tels que le niveau de dopage et la taille des cristallites [61,62]

Dans la même optique d'augmentation de l'absorbance dans le visible et accroître l'activité de  $\text{TiO}_2$  vis-à-vis de la photodégradation de molécules organiques dans les eaux, le dopage avec le carbone, le phosphore et le soufre s'avère aussi intéressant.

### - Dopage par du carbone :

Le dopage avec du carbone peut être fait à partir d'une poudre de charbon actif (CA) que l'on incorpore dans un gel de  $\text{TiO}_2$  pendant sa synthèse par sol gel [63–65] ou l'utilisation d'un précurseur de carbone comme l'hydroxyde de tétrabutylammonium [66] en calcinant le matériau résultant à des températures élevées (400 à 700 °C). La présence du CA augmente la surface active par dispersion des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sur le CA. Il se forme par ailleurs des espèces carbonatées qui ont la propriété d'augmenter la vitesse d'adsorption de certaines

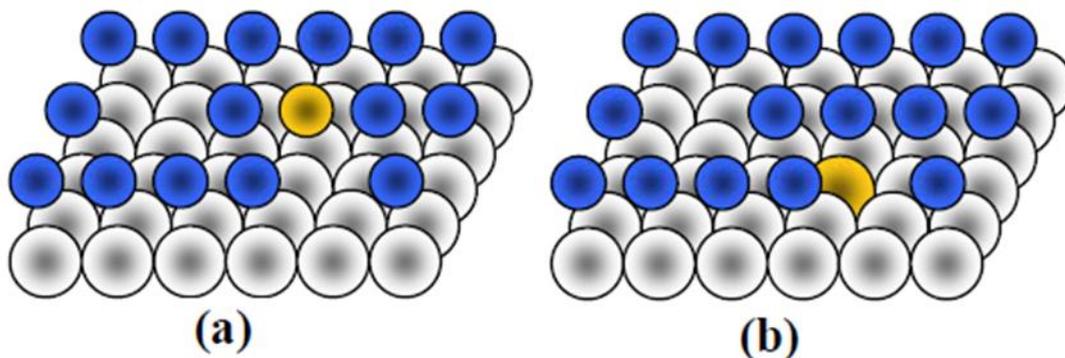
molécules comme le bleu de méthylène à la surface de TiO<sub>2</sub>. Les études ont montré aussi que le dopage avec le carbone augmente l'absorption de la lumière visible [64]. Arana et al.,[65] ont étudié la photoréactivité du dioxyde de titane dopé avec du carbone par la technique de spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier. Cette étude a montré que la présence du CA modifiait non seulement la surface active, la propriété acido-basique, le spectre d'absorption (déplacé dans le visible) mais aussi le comportement photocatalytique du catalyseur. En effet, le rendement de dégradation photocatalytique de l'acide salicylique et du p-aminophénol avoisine 100% avec un pourcentage de 7% et 13% en poids de CA respectivement dans TiO<sub>2</sub>.

Récemment, Nawi et al.,[67] ont réussi la synthèse de TiO<sub>2</sub> dopé au carbone en imprégnant des particules de TiO<sub>2</sub> dans une solution de caoutchouc naturel époxydé. Ils ont montré une amélioration de l'activité photocatalytique dans l'UV et dans le visible avec un optimum  $0.25 \pm 0.01\%$  en poids de C. cette activité peut atteindre 5,5 et 2 fois mieux que TiO<sub>2</sub> pure sous UV et dans le visible respectivement.

- **Dopage au soufre :**

La synthèse du dioxyde de titane dopé au soufre est largement étudiée dans la littérature. La forme ionique de S incorporé dans la structure cristalline de  $\text{TiO}_2$  dépend essentiellement des précurseurs de soufre utilisés et la méthode de préparation.

Umebayashi et al. [68] ont réussi la préparation des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopé au soufre en utilisant  $\text{TiS}_2$  comme précurseur. Ils ont constaté que le soufre est incorporé comme un anion en substitution à l'oxygène du réseau cristallin de  $\text{TiO}_2$  en assurant le dopage dit anionique (Figure I-8 a). Des travaux ultérieurs ont par ailleurs permis d'obtenir les mêmes résultats en utilisant  $\text{TiS}_2$  [69] et  $\text{CS}_2$  [70] comme sources de soufre. Ils ont montré aussi que la majeure partie du soufre dans  $\text{TiS}_2$  ou  $\text{CS}_2$  a été oxydée et le soufre résiduel serait resté naturellement sous sa forme anionique  $\text{S}^{2-}$  en remplaçant un atome d'oxygène dans le réseau O—T—O engendrant une diminution de l'énergie de gap  $E_g$ .

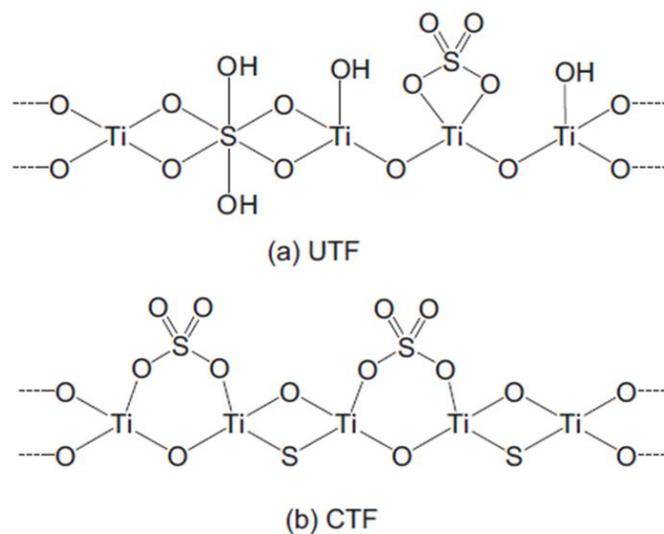


**Figure I-8 : dopage Anionique (a) et cationique (b) par le soufre d'une matrice  $\text{TiO}_2$ .**

**Ti : Cercles blancs ; O : cercles bleus et S : cercles jaunes**

En revanche, plusieurs auteurs [71–74] ont montré que l'utilisation de Thiourea ou de sulfate comme source de soufre pour préparer des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  dopé au soufre conduit à un dopage cationique dans lequel la substitution de  $\text{Ti}^{4+}$  par  $\text{S}^{6+}$  est chimiquement plus favorable que le remplacement de  $\text{O}^{2-}$  par  $\text{S}^{2-}$  (Figure I-8 b). D'autres études [75–77] ont montré la formation des deux formes ioniques ( $\text{S}^{2-}$  et  $\text{S}^{6+}$ ) en utilisant le précurseur de Thiourea comme source de S.

Dong et al., [78] ont préparé deux photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  dopés au soufre en utilisant du thiourea et du  $\text{CS}_2$  comme sources de soufre; les deux matériaux ainsi élaborés sont désignés UTF et CTF respectivement. L'échantillon UTF (Figure I-9 a) a montré un dopage cationique en remplaçant  $\text{Ti}^{4+}$  par  $\text{S}^{6+}$ . Cette insertion du soufre  $\text{S}^{6+}$  engendre un déséquilibre de charge dans  $\text{TiO}_2$  dopé qui sera compensé par la transformation des deux oxygènes voisins en groupements hydroxyles  $\text{OH}^-$ . En revanche l'échantillon CTF (Figure I-9 b) a révélé un dopage anionique en remplaçant partiellement cette fois-ci  $\text{O}^{2-}$  par  $\text{S}^{2-}$  dans la liaison  $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ . Dans les deux cas, on note la présence de soufre sous sa forme oxydée  $\text{SO}_4^{2-}$  qui résulte du processus de calcination.



**Figure I-9 : Structure de photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  dopé au soufre : (a) UTF et (b) CTF obtenus à partir de thiourea et  $\text{CS}_2$  comme sources de soufre respectivement [78].**

### I.5. Photocatalyseurs mixtes

Ce sont des photocatalyseurs préparés par couplage de deux semi-conducteurs. Ce couplage a pour but d'augmenter la séparation de charges, d'augmenter la durée de vie des photocharges créées et d'élargir la gamme de longueurs d'onde d'irradiation. On distingue deux cas différents selon l'intensité de l'énergie d'excitation :

(i) Energie d'excitation faible : un semi-conducteur de faible énergie de gap (SC1) absorbe les photons, le second semi-conducteur (SC2) n'est pas activé ( $E_{BC1} > E_{BC2}$ ) (Figure I-10 a). Le photo-trou ainsi formé reste dans la particule de SC1, alors que le photoélectron est transféré dans la bande de conduction du SC2.



dans le domaine de la lumière visible, tels que les matériaux AgX où (X = I, Cl, Br)[82–85], Ag<sub>2</sub>O [86], Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>[87] et Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [88,89].

Récemment, le semi-conducteur à base du carbonate d'argent Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> monoclinique, d'énergie de gap de 2,46 eV [90], a montré une forte activité photocatalytique sous la lumière visible vis-à-vis de la dégradation des colorants, tels que la Rhodamine B (RhB), l'orange de méthyle (MO) et le bleu de méthylène (BM) [91,92].

## REFERENCES

- [1] M.F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng, Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals, *Dev. Clay Sci.* 1 (2006) 19–86.
- [2] F. Bergaya, G. Lagaly, Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, *Dev. Clay Sci.* 1 (2006) 1–18.
- [3] R.C. Mackenzie, The Classification of Soil Silicates and Oxides, in: *Soil Components*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1975: pp. 1–25.
- [4] G.W. Brindley, Discussions and Recommendations Concerning the Nomenclature of Clay Minerals and Related Phyllosilicates, *Clays Clay Miner.* 14 (1966) 27–34.
- [5] A.K. Helmy, S.G. de Bussetti, The surface properties of sepiolite, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2008) 2920–2924.
- [6] E. García-romero, M. Suárez, Applied Clay Science Sepiolite – palygorskite : Textural study and genetic considerations, *Appl. Clay Sci.* 86 (2013) 129–144.
- [7] D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann, TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 398–406.
- [8] J. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today.* 53 (1999) 115–129.
- [9] A. Fujishima, X. Zhang, D. a. Tryk, TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–582.
- [10] V. Aravindan, Y.-S. Lee, R. Yazami, S. Madhavi, TiO<sub>2</sub> polymorphs in “rocking-chair” Li-ion batteries, *Mater. Today.* 18 (2015) 345–351.
- [11] S. Andersson, a. D. Wadsley, Crystallographic Shear and Diffusion Paths in Certain Higher Oxides of Niobium, Tungsten, Molybdenum and Titanium, *Nature.* 211 (1966) 581–583.
- [12] D.T. Cromer, D.T. Cromer, K. Herrington, K. Herrington, The Structures of Anatase and Rutile, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4708–4709.

- 
- [13] R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, TiO<sub>2</sub>(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub>, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 1129–1133.
- [14] J.F. Banfield, D.R. Veblen, D. Earth, T.J. Hopkinsuniversity, D.J. Smith, The identification of naturally occurring TiO<sub>2</sub> ( B ) by structure determination using high-resolution electron microscopy , image simulation , and distance-least-squares refinement, *Geology*. 76 (1991) 343–353.
- [15] G. Nuspl, K. Yoshizawa, T. Yamabe, Lithium intercalation in TiO<sub>2</sub> modifications, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2529–2536.
- [16] Z. Liu, Y.G. Andreev, A. Robert Armstrong, S. Brutti, Y. Ren, P.G. Bruce, Nanostructured TiO<sub>2</sub> (B): the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 23 (2013) 235–244.
- [17] D. Yang, H. Liu, Z. Zheng, Y. Yuan, J. Zhao, E.R. Waclawik, et al., An Efficient Photocatalyst Structure: TiO<sub>2</sub> (B) Nanofibers with a Shell of Anatase Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17885–17893.
- [18] Z. Hengzhong, F.B. Jillian, Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania, *Mater. Chem.* 8 (1998) 2073–2076.
- [19] A. a. Gribb, J.F. Banfield, Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, *Am. Mineral.* 82 (1997) 717–728.
- [20] S. Sankar, K.G. Gopchandran, P. Kuppusami, S. Murugesan, Spontaneously ordered TiO<sub>2</sub> nanostructures, *Ceram. Int.* 37 (2011) 3307–3315.
- [21] L. Brohan, A. Verbaere, M. Tournoux, G. Demazeau, La transformation TiO<sub>2</sub> (B) → anatase, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 355–361.
- [22] H. Zhang, J.F. Banfield, Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 3481–3487.
- [23] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 2042.
- [24] D.C. Hurum, K. a. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Recombination pathways in the degussa P25 formulation of TiO<sub>2</sub>: Surface versus lattice mechanisms, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 977–980.

- 
- [25] N. Kopidakis, E.A. Schiff, N.G. Park, A.J. Frank, Ambipolar diffusion of photocarriers in electrolyte-filled, nanoporous TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 3930–3936.
- [26] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knozinger, D. Panayotov, T.L. Thompson, et al., Light-induced charge separation in anatase TiO<sub>2</sub> particles, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 6061–6068.
- [27] D.C. Hurum, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Photoinitiated Reactions of 2, 4, 6 TCP on Degussa P25 Formulation TiO<sub>2</sub>: Wavelength-Sensitive Decomposition, *Society.* (2004) 16483–16487.
- [28] J. Zhu, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, Preparation of high photocatalytic activity TiO<sub>2</sub> with a bicrystalline phase containing anatase and TiO<sub>2</sub> (B), *Mater. Lett.* 59 (2005) 3378–3381.
- [29] D. Yang, H. Liu, Z. Zheng, Y. Yuan, J. Zhao, An Efficient Photocatalyst Structure: TiO<sub>2</sub> (B) Nanofibers with a Shell of Anatase Nanocrystals, 2 (2009) 17885–17893.
- [30] M. Houari, M. Saidi, D. Tabet, P. Pichat, H. Khalaf, The Removal of 4-Chlorophenol and Dichloroacetic Acid in Water Using Ti/ Zr- and Ti/Zr-Pillared Bentonites as Photocatalyst, *Am. J. Appl. Sci.* 2 (2005) 1136–1140.
- [31] J. Liu, M. Dong, S. Zuo, Y. Yu, Solvothermal preparation of TiO<sub>2</sub>/montmorillonite and photocatalytic activity, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 156–159.
- [32] C. Sarantopoulos, A.N. Gleizes, F. Maury, Chemical vapor infiltration of photocatalytically active TiO<sub>2</sub> thin films on glass microfibers, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 9354–9358.
- [33] C. Sarantopoulos, E. Puzenat, C. Guillard, J.-M. Herrmann, A.N. Gleizes, F. Maury, Microfibrous TiO<sub>2</sub> supported photocatalysts prepared by metal-organic chemical vapor infiltration for indoor air and waste water purification, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 225–233.
- [34] F.-D. Duminica, F. Maury, R. Hausbrand, Growth of TiO<sub>2</sub> thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 9304–9308.
- [35] L. BAMOULID, Mise au point d'un nouveau photocatalyseur supporté sur un acier

- 
- inoxydable pour la dépollution de l'eau, Université Paul Sabatier, **2007**.
- [36] Z. Ding, X. Hu, G.Q. Lu, P.L. Yue, P.F. Greenfield, Novel silica gel supported TiO<sub>2</sub> photocatalyst synthesized by CVD method, *Langmuir*. 16 (**2000**) 6216–6222.
- [37] J. Feng, X. Hu, P.L. Yue, H.Y. Zhu, G.Q. Lu, A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II, *Chem. Eng. Sci.* 58 (**2003**) 679–685.
- [38] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, a. Jada, L. Daoudi, et al., Synthèse, caractérisations et tests photocatalytiques d'un matériau argileux d'origine naturelle à base de beidellite fonctionnalisée par TiO<sub>2</sub>, *Matériaux Tech.* 100 (**2012**) 241–252.
- [39] B. Rhouta, L. Bouna, F. Maury, F. Senocq, M.C. Lafont, A. Jada, et al., Surfactant-modifications of Na<sup>+</sup>-beidellite for the preparation of TiO<sub>2</sub>-Bd supported photocatalysts: II-Physico-chemical characterization and photocatalytic properties, *Appl. Clay Sci.* 115 (**2015**) 266–274.
- [40] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, M.-C. Lafont, a. Jada, et al., Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> supported natural palygorskite microfibers, *Appl. Clay Sci.* 52 (**2011**) 301–311.
- [41] L. Bouna, B. Rhouta, F. Maury, Physicochemical Study of Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Supported Palygorskite Clay Mineral, 2013 (**2013**) 2–7.
- [42] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, a. Jada, F. Maury, L. Daoudi, et al., Correlation between eletrokinetic mobility and ionic dyes adsorption of Moroccan stevensite, *Appl. Clay Sci.* 48 (**2010**) 527–530.
- [43] N. Serpone, Is the band gap of pristine TiO<sub>2</sub> narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts, *J. Phys. Chem. B.* 110 (**2006**) 24287–24293.
- [44] D. Li, H. Haneda, Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 155 (**2003**) 171–178.
- [45] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *J. Phys. Chem.* 98 (**1994**) 13669–13679.

- 
- [46] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 108 (1997) 1–35.
- [47] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Cyclic Cleavage of Water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> by Visible Light with Coupled Redox Catalysts, *Angew. Chemie Int. Ed.* 18 (1979) 701–702.
- [48] Y. Tachibana, J.E. Moser, M. Grätzel, D.R. Klug, J.R. Durrant, Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 20056–20062.
- [49] A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L.P. Singh, R. Katoh, M. Yanagida, et al., Sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> film by ruthenium (II) diimine dithiolate complexes, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 145 (2001) 135–141.
- [50] P. V. Kamat, M.A. Fox, Photosensitization of TiO<sub>2</sub> colloids by Erythrosin B in acetonitrile, *Chem. Phys. Lett.* 102 (1983) 379–384.
- [51] E. Borgarello, J. Kiwi, M. Graetzel, E. Pelizzetti, M. Visca, Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2996–3002.
- [52] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films, *Nature.* 353 (1991) 737–740.
- [53] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemannt, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [54] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemannt, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, (1995) 69–96.
- [55] M. Anpo, V.K. Prashant, Environmentally Benign Photocatalysts, Springer New York, New York, NY, 2010.
- [56] S. Sato, Photocatalytic activity of NO<sub>x</sub>-doped TiO<sub>2</sub> in the visible light region, *Chem. Phys. Lett.* 123 (1986) 126–128.
- [57] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides., *Science.* 293 (2001) 269–71.
- [58] S. Liu, X. Chen, X. Chen, Preparation of N-doped visible-light response nanosize TiO<sub>2</sub> photocatalyst using the acid-catalyzed hydrolysis method, *Chinese J. Catal.* 27 (2006) 697–702.

- 
- [59] Q. Wu, W. Li, D. Wang, S. Liu, Preparation and characterization of N-doped visible-light-responsive mesoporous TiO<sub>2</sub> hollow spheres, *Appl. Surf. Sci.* 299 (2014) 35–40.
- [60] H.M. Yates, M.G. Nolan, D.W. Sheel, M.E. Pemble, The role of nitrogen doping on the development of visible light-induced photocatalytic activity in thin TiO<sub>2</sub> films grown on glass by chemical vapour deposition, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 179 (2006) 213–223.
- [61] C. Sarantopoulos, A.N. Gleizes, F. Maury, Chemical vapor deposition and characterization of nitrogen doped TiO<sub>2</sub> thin films on glass substrates, *Thin Solid Films.* 518 (2009) 1299–1303.
- [62] F.D. Duminica, F. Maury, R. Hausbrand, N-doped TiO<sub>2</sub> coatings grown by atmospheric pressure MOCVD for visible light-induced photocatalytic activity, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2007) 9349–9353.
- [63] G. Colón, M.C. Hidalgo, M. Macías, J. a. Navío, Enhancement of TiO<sub>2</sub>/C photocatalytic activity by sulfate promotion, *Appl. Catal. A Gen.* 259 (2004) 235–243.
- [64] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga I Cabo, O. González-Díaz, J. a. Herrera-Melián, et al., TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as a support: Part I. Surface characterisation and decantability study, *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 161–172.
- [65] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga I Cabo, O. González-Díaz, J. a. Herrera-Melián, et al., TiO<sub>2</sub> activation by using activated carbon as a support: Part II. Photoreactivity and FTIR study, *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 153–160.
- [66] D. Chen, Z. Jiang, J. Geng, Q. Wang, D. Yang, Carbon and Nitrogen Co-doped TiO<sub>2</sub> with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 2741–2746.
- [67] M. a. Nawi, I. Nawawi, Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> coated with a thin carbon layer for enhanced photocatalytic activity under fluorescent lamp and solar light irradiations, *Appl. Catal. A Gen.* 453 (2013) 80–91.
- [68] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, a. Miyashita, S. Tanaka, T. Sumita, et al.,

- 
- Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5156.
- [69] W. Ho, J.C. Yu, S. Lee, Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO<sub>2</sub> with visible light photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1171–1176.
- [70] H. Li, X. Zhang, Y. Huo, J. Zhu, Supercritical preparation of a highly active S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for methylene blue mineralization., *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 4410–4.
- [71] J.C. Yu, W. Ho, J. Yu, H. Yip, P.K. Wong, J. Zhao, Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania., *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1175–9.
- [72] J.-H. Xu, J. Li, W.-L. Dai, Y. Cao, H. Li, K. Fan, Simple fabrication of twist-like helix N,S-codoped titania photocatalyst with visible-light response, *Appl. Catal. B Environ.* 79 (2008) 72–80.
- [73] T. Sano, N. Mera, Y. Kanai, C. Nishimoto, S. Tsutsui, T. Hirakawa, et al., Origin of visible-light activity of N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Behaviors of N and S atoms in a wet N-doping process, *Appl. Catal. B Environ.* 128 (2012) 77–83.
- [74] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, *Appl. Catal. A Gen.* 265 (2004) 115–121.
- [75] J. a. Rengifo-Herrera, J. Kiwi, C. Pulgarin, N, S co-doped and N-doped Degussa P-25 powders with visible light response prepared by mechanical mixing of thiourea and urea. Reactivity towards E. coli inactivation and phenol oxidation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 205 (2009) 109–115.
- [76] G. Yang, Z. Jiang, H. Shi, M.O. Jones, T. Xiao, P.P. Edwards, et al., Study on the photocatalysis of F–S co-doped TiO<sub>2</sub> prepared using solvothermal method, *Appl. Catal. B Environ.* 96 (2010) 458–465.
- [77] G. Yan, M. Zhang, J. Hou, J. Yang, Photoelectrochemical and photocatalytic properties of N+S co-doped TiO<sub>2</sub> nanotube array films under visible light irradiation, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 553–557.

- 
- [78] D. Ma, Y. Xin, M. Gao, J. Wu, Fabrication and photocatalytic properties of cationic and anionic S-doped TiO<sub>2</sub> nanofibers by electrospinning, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 49–57.
- [79] N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 85 (1995) 247–255.
- [80] M. a. Behnajady, H. Eskandarloo, Silver and copper co-impregnated onto TiO<sub>2</sub>-P25 nanoparticles and its photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 1207–1213.
- [81] Y. Fang, R. Wang, G. Jiang, H.E. Jin, Y.I.N. Wang, X. Sun, CuO / TiO<sub>2</sub> nanocrystals grown on graphene as visible-light responsive photocatalytic hybrid materials, *Bull. Mater. Sci.* 35 (2012) 495–499.
- [82] L. Han, P. Wang, C. Zhu, Y. Zhai, S. Dong, Facile solvothermal synthesis of cube-like Ag-AgCl: a highly efficient visible light photocatalyst., *Nanoscale.* 3 (2011) 2931–2935.
- [83] Z. Lou, B. Huang, X. Qin, X. Zhang, H. Cheng, Y. Liu, et al., One-step synthesis of AgCl concave cubes by preferential overgrowth along (111) and (110) directions., *Chem. Commun. (Camb).* 48 (2012) 3488–90.
- [84] C. Zeng, B. Tian, J. Zhang, Silver halide/silver iodide-silver composite with excellent visible light photocatalytic activity for methyl orange degradation., *J. Colloid Interface Sci.* 405 (2013) 17–21.
- [85] H. Cheng, B. Huang, P. Wang, Z. Wang, Z. Lou, J. Wang, et al., In situ ion exchange synthesis of the novel Ag/AgBr/BiOBr hybrid with highly efficient decontamination of pollutants., *Chem. Commun. (Camb).* 47 (2011) 7054–7056.
- [86] Z. Ji, X. Shen, J. Yang, Y. Xu, G. Zhu, K. Chen, Graphene Oxide Modified Ag<sub>2</sub>O Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 6119–6125.
- [87] L. Zhang, Y. He, P. Ye, Y. Wu, T. Wu, Visible light photocatalytic activities of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> loaded by Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> heterojunction composites, *J. Alloys Compd.* 549 (2013) 105–113.

- 
- [88] Z. Yi, J. Ye, N. Kikugawa, T. Kako, S. Ouyang, H. Stuart-Williams, et al., An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation, *Nat. Mater.* 9 (2010) 559–564.
- [89] Z.-M. Yang, Y. Tian, G.-F. Huang, W.-Q. Huang, Y.-Y. Liu, C. Jiao, et al., Novel 3D flower-like  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  microspheres with highly enhanced visible light photocatalytic activity, *Mater. Lett.* 116 (2014) 209–211.
- [90] H. Dong, G. Chen, J. Sun, C. Li, Y. Yu, D. Chen, A novel high-efficiency visible-light sensitive  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  photocatalyst with universal photodegradation performances: Simple synthesis, reaction mechanism and first-principles study, *Appl. Catal. B Environ.* 134–135 (2013) 46–54.
- [91] G. Dai, J. Yu, G. Liu, A new approach for photocorrosion inhibition of  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  photocatalyst with highly visible-light-responsive reactivity, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 15519–15524.
- [92] H. Dong, G. Chen, J. Sun, C. Li, Y. Yu, D. Chen, A novel high-efficiency visible-light sensitive  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  photocatalyst with universal photodegradation performances: Simple synthesis, reaction mechanism and first-principles study, *Appl. Catal. B Environ.* 134–135 (2013) 46–54.

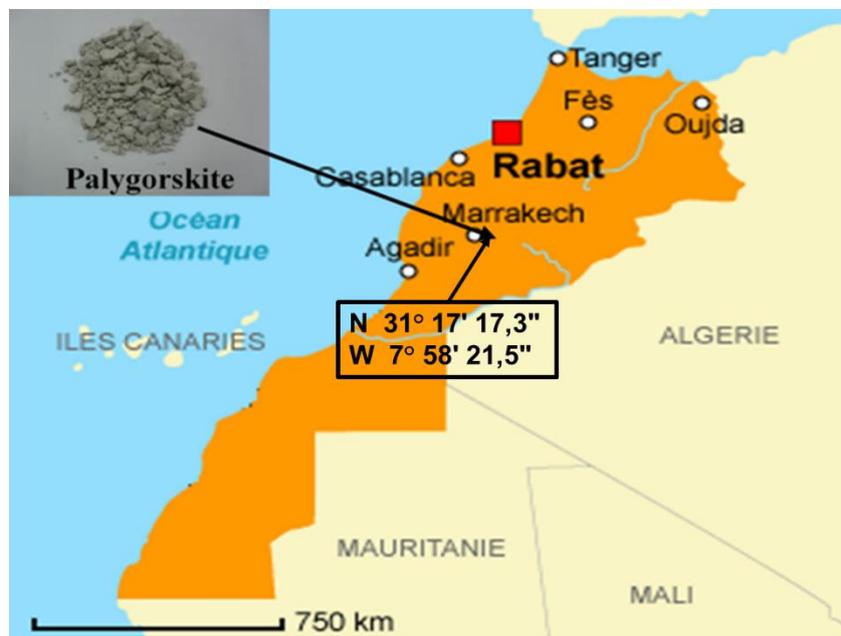
## **Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales**

Ce **chapitre** est consacré à la description de l'argile considérée dans cette étude et aux méthodes de synthèse par voies humide (sol-gel, précipitation) et sèche (mécanosynthèse) ayant permis d'obtenir des photocatalyseurs de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  supportés sur la palygorskite ou  $\text{TiO}_2$  dopé au soufre. Ensuite, nous avons décrit avec maîtrise et pertinence la panoplie de techniques instrumentales dont nous nous servons pour caractériser, analyser et étudier les différents matériaux élaborés ainsi que les conditions dans lesquelles les mesures et/ou les analyses ont été effectuées. De même, nous avons présenté les différents et variés montages (banc optique, bancs de laboratoire, simulateur solaire et pilote solaire extérieur) utilisés pour étudier l'activité photocatalytique des différents matériaux élaborés sous forme de poudres ou de revêtements.

## II.1. Matériaux

### II.1.1. Argile brute PK

L'argile naturelle brute utilisée dans cette étude est d'origine marocaine. Elle est prélevée dans le Haut Atlas, précisément dans la localité d'Asni à 45 Km au sud de la ville de Marrakech (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** II-1). Elle est désignée par PK7 par référence au plateau du Kik (PK) et à la 7<sup>ème</sup> strate de laquelle elle a été échantillonnée. L'occurrence de cette argile a été reportée pour la première fois par Daoudi et al [1] et a fait ensuite l'objet de caractérisations exhaustives par Rhouta et al [2,3].



**Figure II-1 : Carte géographique montrant la localisation du site de prélèvement de l'argile faisant l'objet de cette étude.**

L'argile naturelle brute contient en général, en plus de la fraction argileuse nommée aussi fraction fine dont la taille des particules est inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , d'autres composés dits accessoires, en l'occurrence le quartz, les carbonates.... Ces derniers présents à un taux de 30% dans l'argile brute considérée dans cette étude, existent sous deux formes : la calcite ( $\text{Mg}_{0,03}\text{Ca}_{0,97}\text{CO}_3$ ) et l'ankérite ( $\text{Ca}_{1,01}\text{Mg}_{0,45}\text{Fe}_{0,54}(\text{CO}_3)_2$ ).

## II.1.2. Argile purifiée Pal

La procédure de purification de l'argile brute PK adoptée dans cette étude est la même que celle décrite par Rhouta et al [4] et Bouna et al [5]. Elle consiste en une série d'opérations expliquées exhaustivement ci-dessous et appliquées sur une quantité initiale d'échantillon d'argile brute de 20g.

- 1<sup>ère</sup> opération : le broyage

Il ne doit pas aboutir à une poudre trop fine, afin de pouvoir préserver entièrement la fraction argileuse ( $< 2 \mu\text{m}$ ) que l'on veut extraire. On utilise un mortier en agate. La poudre ainsi broyée est ensuite tamisée à  $20 \mu\text{m}$ .

- 2<sup>ème</sup> opération : la décarbonatation

L'attaque acide est appliquée pour éliminer les carbonates (calcite et ankérite). On utilise HCl 1N : Un volume de 100mL dans 1L d'eau est progressivement ajouté à la suspension sous agitation. Durant cette opération, le pH du milieu est judicieusement contrôlé de sorte à ce qu'il ne baisse pas en dessous de 4 afin de ne pas altérer l'intégrité structurale de la fraction des minéraux argileux. Enfin, on procède à un lavage intensif de la poudre d'argile en vue d'éliminer les traces d'acide.

- 3<sup>ème</sup> opération : l'homoionisation

L'homoionisation sodique est un échange cationique par  $\text{Na}^+$  ce qui permet d'obtenir une bonne dispersion de l'argile. Dans notre cas, 20g d'argile tamisée et attaquée par HCl ont été mélangés sous agitation avec 0,5L de la solution de NaCl (2M) pendant 24h. A l'issue de cette opération, la suspension est laissée décanter, le surnageant est éliminé et la solution de NaCl est renouvelée (0,5L). Cette opération est répétée trois fois pour assurer un échange le plus complet possible des ions interfoliaires par des ions  $\text{Na}^+$ . A l'issue de ce traitement, la poudre d'argile est récupérée par décantation et ensuite remise en suspension aqueuse pour procéder à son lavage.

- 4<sup>ème</sup> opération : le lavage

Cette opération permet de débarrasser la suspension d'argile issue de l'opération d'homoionisation des traces de sels excédentaires. Cette opération permet d'obtenir la défloculation des argiles indispensable au prélèvement de la fraction fine ( $< 2 \mu\text{m}$ ) riche en minéraux argileux. Pour cela, on centrifuge plusieurs fois les suspensions à 4000 tr/min durant 20 min jusqu'à l'obtention d'une dispersion stable de l'argile reconnaissable à l'aspect trouble du surnageant. Afin de s'assurer de l'élimination de l'excès de  $\text{Cl}^-$ , un test avec le nitrate d'argent est effectué. En effet, l'absence d'un dépôt blanc (chlorure d'argent) lors de

l'ajout de nitrate d'argent au surnageant confirme l'élimination quasi complète des ions chlorures  $\text{Cl}^-$ .

- 5<sup>ème</sup> opération : la microhomogénéisation

Cette opération permet de désagréger les particules d'argile et donc d'améliorer leur stabilité en suspension. Pour cela, la suspension a été placée dans un récipient conique et agitée pendant 3 min à l'aide d'une tige entraînée par un moteur.

- 6<sup>ème</sup> opération : la sédimentation

La suspension d'argile homoionisée a été placée dans une éprouvette graduée de 2 L. La fraction fine ( $< 2 \mu\text{m}$ ), riche en minéraux argileux, a été prélevée par sédimentation en appliquant la loi de Stokes [6] donnée par la relation (II-1):

$$t = 190 x / d^2 \quad (\text{II-1})$$

Où  $t$  (en min) correspond au temps au bout duquel  $x$  (cm) de la suspension des particules de diamètre  $d$  ( $\mu\text{m}$ ) (dans notre cas  $2 \mu\text{m}$ ) est prélevée. A titre d'exemple, on prélève 30 cm après une durée de 24 h.

La suspension de la fraction argileuse fine ( $< 2 \mu\text{m}$ ) homoionisée par  $\text{Na}^+$  ainsi prélevée est récupérée à l'issue de la centrifugation à 4000 tours / min pendant 40 mn. Elle est désignée par  $\text{Na}^+$ -Pal.

La fraction argileuse extraite de l'argile  $\text{Na}^+$ -Pal, constituant 98 % en poids, se compose de 95% de palygorskite et 5% de sépiolite, à laquelle s'associe quasiment 2% de carbonates sous forme d'ankérite et du quartz qui n'ont pas pu être éliminés lors de la purification de l'argile. La capacité d'échange cationique, la surface spécifique BET et le volume poreux total de cette argile Pal ont sont d'environ 21,2 meq/100 g, 116  $\text{m}^2/\text{g}$ , et 0,458  $\text{cm}^3/\text{g}$  respectivement.

## II.2. Méthodes de synthèse

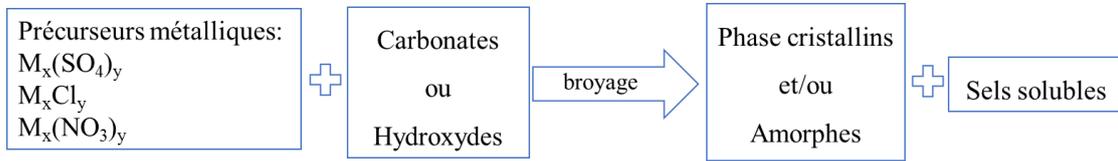
### II.2.1. Voie sèche : Mécanosynthèse

#### II.2.1.1. Définition

La mécanosynthèse (MA, mechanical alloying en anglais) est définie comme un procédé de broyage à haute énergie dans lequel les grains des réactifs, de taille variant de 1 à 200  $\mu\text{m}$ , sont soumis d'une façon répétitive à des opérations de soudage, de fracturation et resoudage par des moyens mécaniques. La poudre obtenue en final est homogène[7,8]. Cette technique

permet la synthèse de plusieurs oxydes[9] y compris les oxydes utilisés dans le domaine de la photocatalyse hétérogène [10].

D'une manière générale une réaction de mécanosynthèse peut se faire selon le schéma de la figure II-2 :



**Figure II-2 : Schéma général d'une réaction mise en jeu au cours du procédé de mécanosynthèse.**

Dans notre cas, le précurseur métallique utilisé est le titanyl de sulfate  $\text{TiOSO}_4$ . Ce précurseur, qui peut être extrait à partir de minerais d'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ) par voie sulfurique [11] ou par broyage [12], a été utilisé pour la première fois dans les années 1930[13], pour produire de l'anatase et du rutile plus tard. Selon les conditions réactionnelles appliquées, des matériaux catalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  ont été obtenus à partir de  $\text{TiOSO}_4$  avec un caractère acide plus ou moins fort. Ce précurseur peut régir avec les carbonates présents dans l'argile PK comme minéraux accessoires.

Toutefois, plusieurs autres types de précurseur de titane peuvent être considérés. Le tableau II-1 regroupe les principaux précurseurs de Ti utilisés en mécanosynthèse.

**Tableau II-1 : Types de précurseurs commerciaux de titane utilisés en mécanosynthèse.**

Distributeurs	Précurseurs de Ti	Etat physique
Acros	Sulfure de titane $TiS_2$	solide
Aldrich	Sulfate de titanyl : $TiOSO_4, xH_2O$	Solide ou liquide
	Sulfate de titane (III) : $Ti_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$	liquide
	$TiS_2$	solide
Alfa	Sulfate de titanyl: $TiOSO_4, xH_2O + H_2SO_4$	liquide
	Sulfate de titane (III) : $Ti_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$	liquide
	Sulfure de titane $TiS_2$	solide
	Bis (mércaptocyclohexane) tétrachlorure de titane : $(C_6H_{11}SH)_2 TiCl_4$	liquide
	Bis(mercaptocyclopentane) tétrachlorure de titane: $(C_5H_9SH)_2 TiCl_4$	liquide
American elements	Sulfate de titane (IV) : $Ti(SO_4)_2 + H_2O/H_2SO_4$	liquide
	Nitrate de Titane (IV) $Ti(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$	solide

### II.2.1.2. Appareillage

La littérature rapporte plusieurs types d'équipements de broyage à haute énergie utilisés pour élaborer des poudres par mécanosynthèse. Ils diffèrent par leur capacité, efficacité de broyage et accessoires supplémentaires pour le refroidissement, le chauffage, .... etc. Une description détaillée des différents équipements de mécanosynthèse est donnée par Suryanarayana [14] dont le choix dépend de diverses considérations expliquées ci-après :

#### a. Masse d'échantillon

La masse des réactifs qu'il faut mettre dans la jarre diffère selon le type du broyeur. Les broyeurs vibrateurs sont utilisés pour obtenir de faibles masses de poudre fine. Cependant, les broyeurs planétaires et attriteurs sont utilisés pour produire d'importantes masses de poudre broyée. Le tableau II-2 présente l'ordre de grandeur des masses de poudre du produit obtenu selon le type de broyeur utilisé dans le procédé de mécanosynthèse.

**Tableau II-2 : Capacité typique de quelques types de broyeurs.**

Types de broyeurs	Masse des réactifs	Références
Attriteurs	0,5 à 100 kg	[15]
Broyeur planétaire	Jusqu'à 4x 250 g	
Broyeur vibreur	Jusqu'à 2x 20 g	
Broyeur à bille unique	Jusqu'à 4 x 2 Kg	
SPEX shaker mills	0,2 à 10g	[16]

### b. Rapport masse bille/masse poudre

Il influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier entre 1/1[17] jusqu'à 220/1[18]. L'augmentation de ce rapport permet de réduire le temps de la réaction et l'obtention du produit final. Billik et al.,[19–21] ont réussi l'élaboration de  $\text{TiO}_2$  à partir d'un mélange de  $\text{TiOSO}_4$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  avec un rapport massique bille/poudre de 20 :1.

### c. vitesse de rotation

Elle est considérée comme le paramètre le plus important pour déterminer l'énergie mécanique globale du système. Elle dépend du type de broyeur. En principe, une énergie élevée (vitesse élevée) conduit à une obtention plus rapide du produit final[22].

La valeur de la vitesse de broyage varie entre 50 et 3500 révolutions par minute (rpm) selon le type de broyeurs.

L'ajout de 10% en poids de soufre à une quantité de poudre de  $\text{TiO}_2$  dans un broyeur planétaire à bille (Pulverisette-7, Fritsch, Idar-Oberstein, Germany) à une vitesse de 700 rpm sous air, a donné, pour de courtes durées de broyage (20 min), du  $\text{TiO}_2$  sous sa forme anatase. En revanche, pour des temps de broyage entre 1h et 4h, le  $\text{TiO}_2$  a été obtenu sous forme de rutil [23]. Dans une autre étude [24], ces mêmes auteurs ont par ailleurs réussi la synthèse de  $\text{TiO}_2$  dopé à l'azote sous la forme d'un mélange d'anatase et de rutil avec une vitesse de broyage de 700 rpm.

Billik et al.,[19–21] ont réussi la formation de  $\text{TiO}_2$  sous sa forme anatase en broyant une quantité de  $\text{TiOSO}_4$  et une quantité de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans un broyeur planétaire à billes avec

une vitesse de 880 rpm pendant 30 min. Le tableau II-3 reporte l'ordre de grandeur des vitesses utilisées selon le type de broyeur.

**Tableau II-3 : Ordre de vitesse de rotation utilisée selon le type de broyeur utilisé.**

Types de broyeurs	Vitesse de rotation	Références
attriteurs	Jusqu'à 250 rpm	[8]
broyeur planétaire	50-3500 rpm	<a href="http://www.fritschmilling.com/uploads/tx_downloads/e_ProductOverview_SAMPLE_PREPARATION.pdf">http://www.fritschmilling.com/uploads/tx_downloads/e_ProductOverview_SAMPLE_PREPARATION.pdf</a>
broyeur vibrateur	Vitesse variable	[25]
SPEX shaker mills	875 rpm	<a href="http://www.spexsampleprep.com/equipment-and-accessories/equipment_product/5">http://www.spexsampleprep.com/equipment-and-accessories/equipment_product/5</a>

#### d. Temps de broyage

C'est le paramètre qui décrit la durée de broyage nécessaire pour obtenir le produit final. Il dépend du type de broyeur utilisé, de sa vitesse et la température mise en jeu au cours de la réaction [7]. Pour la même durée, le broyage peut conduire à l'obtention d'un produit différent selon s'il est continu ou séquentiel.

Il est intéressant de souligner que, selon le choix des conditions expérimentales, une phase amorphe, quasi-cristalline ou cristalline peut se produire. Cette phase formée dépend de l'intensité du broyage et de sa température (poudre – broyeur).

#### II.2.1.1. Préparation de photocatalyseurs par mécanosynthèse

##### - $\text{TiO}_2$ modifié par le soufre :

Une quantité de 50 g de la poudre d'oxysulfate de titane hydraté  $\text{TiOSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  est introduite dans la jarre d'un broyeur planétaire à billes d'alumine d'un diamètre de 20 mm (6 billes). Le broyage de l'oxysulfate de titane hydraté est réalisé à une vitesse de rotation de 500 rpm pendant 30 minutes. L'échantillon brut de broyage est calciné sous air pendant 1h à différentes températures. L'échantillon issu de la calcination est nommé  $\text{TiOSO}_4\text{-B30-V500-Tx-1h}$ . B30 et V500 désignent le temps et la vitesse de broyage en respectivement tandis que, Tx indique la température de calcination.

---

À titre comparatif, un échantillon de  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est calciné sous air à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1h sans qu'il subisse une étape de broyage. Il est nommé  $\text{TiOSO}_4\text{-600-1h}$ .

- **Photocatalyseur à base de  $\text{TiO}_2$  supporté sur la palygorskite :**

La poudre d'argile PK et une quantité de précurseur de dioxyde de titane (oxysulfate de titane hydraté  $\text{TiOSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) sont introduits dans la jarre d'un broyeur planétaire à billes d'alumine d'un diamètre de 20 mm (6 billes). Les quantités de chaque réactif sont choisies de telle façon que la masse totale soit 50 g pour des rapports massiques PK/ $\text{TiOSO}_4$  de 0,6/1 et 3,3/1.

Le rapport massique PK/ $\text{TiOSO}_4$  de 0,6/1 est adopté pour que la réaction entre les carbonates et le précurseur de titane soit stœchiométrique, tandis que le rapport massique 3,3/1 est choisi pour préparer un échantillon avec la même quantité de  $\text{TiO}_2$  que celui élaboré par la méthode Sol-Gel dans les travaux de Bouna et al., [26].

Le mélange est broyage à une vitesse de rotation de 500 rpm. Pendant un une durée donnée. Le mélange broyé est ensuite calciné sous air en lit fixe pendant 1 heure.

Les échantillons sont nommés PK- $\text{TiOSO}_4$ -Bxxx-V500-Txxx-1h. Bxxx et V500 désignent le temps et la vitesse de broyage en respectivement tandis que, Txxx indique la température de calcination.

## II.2.2. Voie humide :

### II.2.2.1. Préparation par sol-gel de $\text{CuO-TiO}_2$ / Pal

Cette préparation a mis en jeu les deux étapes suivantes :

- la première étape décrite par Bouna et al [26–28] consiste en général à développer par sol-gel, à partir de l'isopropoxyde de titane, des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  sur des fibres de palygorskite. Cette méthode a été appliquée à la fraction fine homoionisée ( $\text{Na}^+$ -Pal) issue de la purification de l'argile brute par attaque à l'acide HCl (1M).
- la deuxième étape consiste à préparer  $\text{CuO-TiO}_2$ /Palygorskite par la méthode d'imprégnation chimique du nanocomposite  $\text{TiO}_2$ -palygorskite préalablement préparé par  $\text{Cu}^{2+}$ .

#### a. Préparation des nanocomposites argiles- $\text{TiO}_2$

A une dispersion de 2g de la fraction argileuse Na<sup>+</sup>-Pal dans 18g d'isopropanol, on ajoute 10 mL d'isopropoxyde de titane Ti(OiPr)<sub>4</sub> dispersé dans 10 mL d'isopropanol. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 h à la température ambiante. Ensuite, on y ajoute goutte à goutte l'eau distillée pour permettre l'hydrolyse et la condensation du précurseur de Ti. Après l'ajout d'environ 3 mL d'eau, nous avons obtenu la formation spontanée d'un gel. Le gel obtenu a été séché dans l'étuve à 60 °C pendant 2 jours puis calciné à 600 °C sous air pendant 1h.

### **b. Préparation d'oxyde mixte sur les fibres de palygorskites : CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal**

Les photocatalyseurs à base des argiles fonctionnalisées par des oxydes mixtes de CuO et TiO<sub>2</sub> sont préparés par la méthode d'imprégnation chimique décrite dans la littérature[28]. On a dispersé 1g de TiO<sub>2</sub>-Pal préalablement calciné à 600 °C pendant 1 h dans une solution aqueuse de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Le mélange est laissé sous agitation pendant 48 h à la température ambiante afin de permettre la pénétration des ions Cu<sup>2+</sup> dans la matrice du nanocomposite TiO<sub>2</sub>-Pal. Ensuite, on procède à l'évaporation du surnageant par chauffage du mélange à 100 °C pendant 24 h. Le produit obtenu est calciné sous air à 550 °C pendant 5 h.

#### **II.2.2.2. Préparation par précipitation de photocatalyseurs à base d'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

Globalement cette préparation consiste à faire réagir en présence de la palygorskite, les nitrates d'argent (AgNO<sub>3</sub>) avec du carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) dans des conditions stœchiométriques selon la réaction de précipitation suivante (1) :



Ainsi, 1g de la fraction argileuse de la palygorskite (Na<sup>+</sup>-Pal) a été tout d'abord dispersée sous ultrasons pendant 15 min dans 20mL d'une solution d'AgNO<sub>3</sub> de concentration 0,01M. Ensuite, on y ajoute goutte à goutte et sous agitation un volume de 40 mL d'une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de concentration 0,125 M. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 h à la température ambiante et à l'abri de la lumière. On obtient un précipité jaune. Ce précipité a subi une série d'opérations de lavage et de filtration dont deux fois par eau et une fois par éthanol afin d'éliminer les sous-produits de la réaction. Enfin, Le produit obtenu a été séché dans l'étuve à 60 °C pendant 2 jours. Le composite final obtenu est nommé Pal-57%Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Afin d'investiguer l'effet de la palygorskite sur la nature des phases d'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, d'autres composites à différentes teneurs massiques (10, 20, 42, 68 et 80%) en Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ont été synthétisés.

L'effet de la maturation sur la stabilité des phases a été enquêtée en faisant varier la durée d'agitation de la solution obtenue après l'ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entre 1h min et 24 h. Les matériaux composites obtenus sont référencés Pal-X%Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-t où X désigne le pourcentage en masse de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et t le temps en h de la maturation.

- le nanocomposite Pal-57%Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-1h (1h de digestion des réactifs) fraîchement synthétisé selon le **protocole 1** contenant environ 32% pds de la phase hexagonale métastable β et 68 % de la phase monoclinique stable de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Tableau IV-2),
- le nanocomposite Pal-57%Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-24h (24h de digestion des réactifs) élaboré selon le **protocole 2** et comportant 100% de phase monoclinique Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et enfin,
- le nanocomposite Pal-57%Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-1h-6mois synthétisé selon le **protocole 3** qui consiste d'abord en la synthèse d'un échantillon nanocomposite selon le protocole 1 qu'on vieillit ensuite pendant 6 mois avant de lui faire subir un traitement thermique sous CO<sub>2</sub> à 200°C suivi d'un refroidissement à l'ambiante. Ce dernier échantillon contient 100 % d'hexagonal β-Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### II.3. Méthodes de caractérisations

#### II.3.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de connaître la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés dans un ordre à grande distance selon des plans cristallins spécifiques. Les paramètres de la maille des cristaux formés pourront également être déterminés ainsi qu'une estimation de leurs tailles.

Dans le cadre de nos études, les analyses à la température ambiante ont été effectuées sur un diffractomètre (Bruker D8). Le rayonnement incident est engendré par la raie K<sub>α</sub> du cuivre ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ). La divergence du faisceau est d'environ 0,2° alors que son épaisseur est de l'ordre de 1 mm et sa largeur de l'ordre de 10 mm.

Par ailleurs, si on fait l'approximation de nanoparticules sphériques, sans contraintes, la formule de Scherrer permet d'obtenir une approximation de la taille apparente moyenne des cristallites L dans la direction cristallographique (hkl) selon la relation II-3 :

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{H \cos \theta} \quad \text{II-3}$$

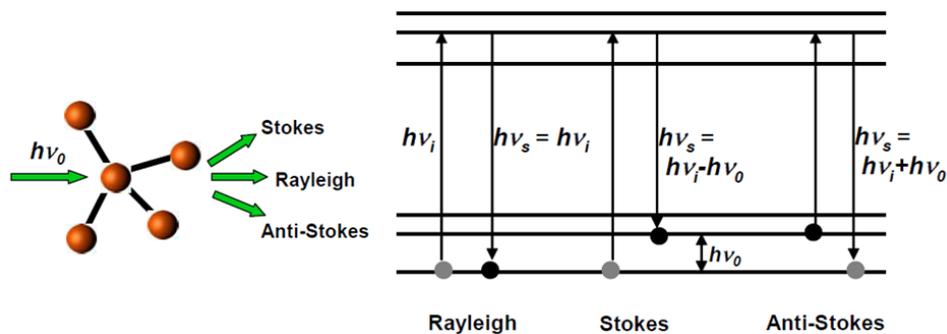
Où  $k$  est un facteur géométrique pris égal à 0,89 ;  $\lambda$  est la longueur d'onde utilisée,  $\theta$  est l'angle de Bragg et  $H$  est la largeur à mi-hauteur du pic, corrigée en soustrayant l'élargissement instrumental de l'appareil selon la relation II-4 :

$$H^2 = H_{\text{mesuré}}^2 - H_{\text{instrument}}^2 \quad \text{II-4}$$

Où  $H_{\text{mesuré}}$  est la largeur à mi-hauteur mesurée et  $H_{\text{instrument}}$  est la largeur à mi-hauteur instrumentale. Celle-ci est mesurée en fonction de  $\theta$  grâce à un échantillon étalon  $\text{LaB}_6$  pour lequel l'élargissement dû à la taille de grain est nul.

### II.3.2. Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie RAMAN est une technique non destructive dont le principe consiste à irradier un échantillon par une lumière monochromatique intense (laser) de fréquence  $\nu_i$  (Figure II-4). Une bonne partie de la lumière est diffusée élastiquement, c'est-à-dire sans changement de fréquence. Il s'agit de la diffusion Rayleigh.



**Figure II-4 : Schéma de principe de la diffusion Raman.**

Une autre partie est diffusée inélastiquement avec un changement de longueur d'onde, c'est la diffusion Raman. Les changements de fréquences observés sont principalement liés à la création ou l'annihilation d'une vibration atomique (phonon dans un cristal). Ce processus est appelé diffusion Stokes dans le cas où la fréquence du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident et diffusion anti-Stokes dans le cas contraire.

Les spectres Raman sont obtenus en mesurant l'intensité de la diffusion Raman en fonction de la longueur d'onde. Dans le cas de la spectroscopie Raman, les longueurs d'onde des rayonnements incident et diffusé se situent dans le domaine du visible ou proche de

l'infrarouge. Statistiquement et thermodynamiquement, la population du niveau énergétique le plus bas est la plus grande. Ainsi, les raies Stokes sont celles utilisées dans la détection Raman puisqu'elles sont plus intenses et donc plus faciles à détecter.

Les spectres FT-Raman ont été effectués sur un microscope Confocal RAMAN HR 800 Horiba, équipé d'un laser 633 nm en tant que lumière incidente, qui permet d'analyser une zone d'échantillon avec un diamètre inférieur à 1 mm.

### II.3.3. Spectroscopie infrarouge

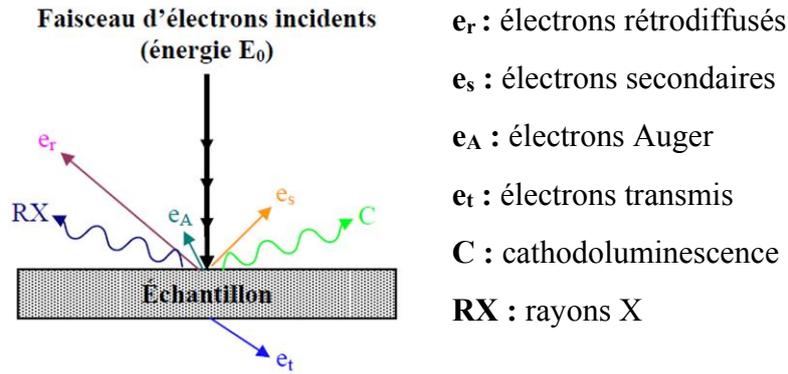
Le principe de base de la spectrométrie infrarouge (IR) repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique IR avec la matière à différentes fréquences. Dans le spectre général des rayonnements électromagnétiques, le domaine du rayonnement IR est compris entre 12800 et 10  $\text{cm}^{-1}$  et il se décompose en trois parties : le proche, le moyen et le lointain IR. Nous nous intéressons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge (MIR) qui correspond à l'intervalle de nombres d'onde [4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ].

Les spectres FTIR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre FTIR-NIR - Perkin Elmer. L'acquisition des spectres s'est faite par accumulation de 64 scans, avec une résolution nominale de 2  $\text{cm}^{-1}$  sur une plage de longueur d'onde de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse des échantillons est réalisée en transmission avec des pastilles (300mg). Chaque pastille est préparée en mélangeant environ 1 % de masse d'échantillon dans du KBr conservé dans une étuve à 80°C. Le mélange est intimement broyé dans un mortier en agate puis déposé dans un moule à pastiller de 13 mm de diamètre que l'on place dans une presse à pastiller. La pression appliquée est de 8T/ $\text{cm}^2$ .

### II.3.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électron engendré par un "canon à électrons" et une matrice cristalline ou non. Il en résulte un faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétrodiffusés et les rayonnements X, qui en quittant la surface, sont attirés par des collecteurs adéquats (Figure II-5) **Erreur ! Source du envoi introuvable.Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Chaque élément donne des informations bien précises.



**Figure II-5 : Interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon**

Les électrons secondaires sont de faibles énergies et proviennent de la surface externe de l'échantillon. Ainsi, ils donnent des informations sur la topographie de l'échantillon. Plus la surface de l'échantillon contient du relief, plus il y a d'électrons secondaires (Effet de bord).

Les électrons rétrodiffusés, provenant d'une profondeur sous la surface un peu plus importante, sont beaucoup plus énergétiques que les électrons secondaires. Ils apportent une cartographie du contraste chimique selon le numéro atomique  $Z$  et donc de l'homogénéité chimique de l'échantillon.

Enfin les rayonnements X permettent une analyse chimique élémentaire.

Les micrographies MEB ont été obtenues avec un appareil Jeol JSM 6400 équipé d'un canon à émission de champ et d'un système d'analyse EDAX de type Oxford (détecteur Si-Li, programme MK).

Les poudres ont été d'abord collées sur du scotch conducteur de carbone à double-face, ensuite métallisées en déposant un film superficiel d'argent par la méthode de pulvérisation cathodique au moyen d'un métalliseur de type "EdwardsS150B". La tension d'accélération des électrons est entre 5 et 15 kV, le grandissement peut atteindre  $\times 100\ 000$  et la résolution théorique de l'appareil est de 4,5 nm.

### II.3.5. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électron beaucoup plus puissant que dans le cas du MEB, engendré par un canon à électrons et une lame mince du matériau à analyser.

Le faisceau d'électrons transmis à travers la lame mince est orienté vers le détecteur, moyennant un ensemble de lentilles, pour donner une image ou une image à l'infini correspondant au diagramme de diffraction [29]. Ainsi, la technique de MET permet de recueillir, en plus des informations sur la morphologie (taille et forme) et sur la composition chimique de l'échantillon, des informations à caractère cristallographique.

Les images de la microstructure des particules des différents échantillons d'argile fonctionnalisés ainsi que les clichés de diffraction électronique correspondants ont été effectués sur un microscope JEOL JEM 2010 dont le canon thermoélectronique est équipé d'une cathode LaB<sub>6</sub>, et d'un analyseur EDAX «Tracor» couplé complète l'appareillage. Ce microscope a une tension accélératrice de 200 kV. Il est installé dans l4UMS Castaing.

Ce microscope offre la possibilité de travailler dans l'espace réel en mode image mais également dans l'espace réciproque en mode diffraction par sélection d'aire (SAED = Selected Area Electron Diffraction).

Pour préparer les lames minces des différents échantillons argileux, une petite quantité des poudres fines des échantillons d'argile avant et après fonctionnalisation, est mise en suspension dans de l'éthanol et dispersée dans un bac à ultrasons. Une ou plusieurs gouttes de cette suspension sont déposées sur une grille de cuivre cylindrique de 3 mm de diamètre, recouverte d'un film de carbone amorphe. Après séchage, la lame est introduite dans le porte-objet et observée au MET.

### **II.3.6. Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T**

La surface spécifique des poudres a été déterminée au CIRIMAT à partir de la mesure d'isothermes d'absorption- désorption de l'azote (N<sub>2</sub>) en utilisant la théorie établie par Brunauer–Emmett–Teller (B.E.T) sur un appareillage Micromeritics ASAP 2010. Après un dégazage à 300°C sous vide pendant 2 h, les échantillons ont été refroidis et soumis à l'analyse d'adsorption-désorption.

### **II.3.7. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)**

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse de surface non destructive. Les éléments des couches superficielles sont excités par des photons X émis par une source monochromatique de Mg ou Al. Les photoélectrons émis par chaque élément sont caractéristiques de leur environnement chimique.

Seules quelques dizaines d'angström (Å) de profondeur dans l'échantillon sont analysées, compte tenu du faible parcours moyen des photoélectrons émis. Afin d'analyser les solides plus en profondeur et/ou de nettoyer l'échantillon de sa couche de contamination organique en surface, un décapage ionique au moyen d'ions  $\text{Ar}^+$  peut être réalisé.

Les analyses XPS sont réalisées au CIRIMAT au moyen d'un spectromètre K-alpha de Thermo Scientific à l'aide d'une anticathode  $\text{Al K}\alpha$  à 1486,6 eV. Les spectres sont recalés par rapport au carbone libre servant de référence ( $284,7 \pm 0,1$  eV). Des analyses semi-quantitatives ont pu être également réalisées.

## II.4. Essais de photocatalyse (CIRIMAT-Toulouse et LMCN-Marrakech)

### II.4.1. Banc d'essai

Un banc de test de la photocatalyse en solution a été construit au CIRIMAT et dupliqué au LMCN de Marrakech. Il comprend :

1- Une lampe UV (Philips HPN) de 125 W, dont le spectre d'émission est donné à la Figure II-6.

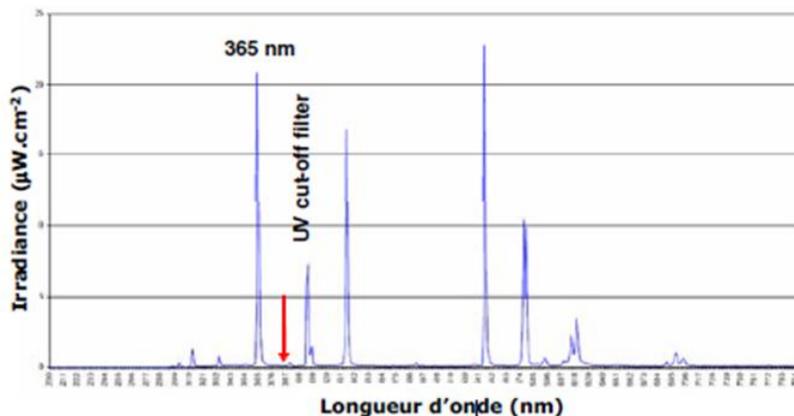
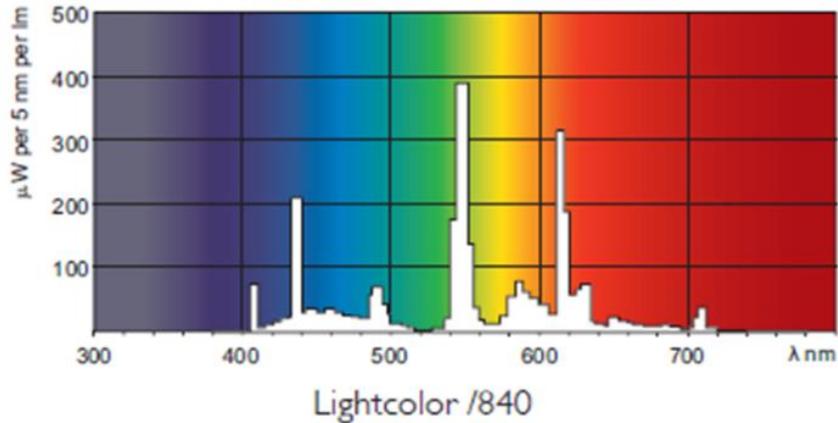


Figure II-6 : Spectre d'émission de la lampe UV en fonction de la longueur d'onde.

Sa radiation principale dans le domaine UV est à 365 nm, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de 3,4 eV. Cette énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite de l'anatase (3,2 eV). Elle permettra donc d'activer le matériau par génération de paires électron-trou. Son intensité peut être ajustée en jouant sur la distance source d'irradiation - réacteur. La puissance a été fixée à  $1,05 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  afin de simuler l'intensité des UVA du spectre solaire sur terre[30].

2- Une lampe émettrice dans le domaine visible (Lumilux Cool White de Philips - 52 W, 4000K, dont le spectre d'émission est reporté sur la figure II-7 entourée par un filtre UV (420 nm) est utilisée pour tester l'activité des échantillons dans le visible.



**Figure II-7 : Spectre d'émission de la lampe visible en fonction de la longueur d'onde**

3- Le réacteur utilisé est une cuve rectangulaire en quartz de volume 28,8 mL ( $40 \times 20 \times 36$  mm<sup>3</sup>), transparent aux longueurs d'ondes supérieures à 290 nm, qui contient la solution (25 mL) à dégrader. Un couvercle en Téflon non étanche limite l'évaporation de la solution au cours des essais de photocatalyse. L'échantillon, se présentant sous la forme de poudre, est dispersé sous agitation dans la solution du colorant tandis que celui, lorsqu'il se présentant sous la forme d'un revêtement, est orienté de telle façon que la face sur laquelle se trouve le dépôt de TiO<sub>2</sub> soit dirigée vers la lampe.

4- Un agitateur magnétique pour homogénéiser la solution à dégrader et faciliter l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface du catalyseur.

5- L'ensemble du réacteur / agitateur / lampe se trouve dans une enceinte climatique à température constante (25°C) qui sert à maintenir l'échantillon aux conditions expérimentales imposées et à protéger l'expérimentateur du rayonnement UV.

6- Le suivi de la réaction photocatalytique se fait par photolorimétrie en prélevant 2-3 mL de la solution et en l'analysant à l'aide d'un spectrophotomètre UV / Vis / NIR.

#### II.4.2. Déroulement du test de photocatalyse

Dans un banc de test photocatalytique, on suit la concentration du polluant en solution aqueuse (orange G) en fonction du temps d'irradiation (UV, Visible) à l'aide d'un spectrophotomètre UV / Vis / NIR. Le choix du polluant OG est justifié, comme l'a montré Bouna et col [5], par le fait qu'il est anionique et ne manifeste pas de ce fait une affinité

---

d'adsorption vis-à-vis des minéraux argileux chargés négativement (répulsion électrostatique).

25 mg de la poudre TiO<sub>2</sub>/argile et 25 mL de la solution du colorant (Orange G), soit un rapport d'environ 1g/L, ont été placés dans un réacteur en quartz (40 × 20 × 36 mm<sup>3</sup>) à l'abri de la lumière et sous agitation pendant une heure afin de permettre à l'équilibre d'adsorption des espèces sur la surface des particules des minéraux argileux (même si c'est négligeable) de s'établir. La quantité de photocatalyseur ainsi mise en suspension dans la solution de l'OG correspondant à 1g/L représente la concentration optimale permettant d'éviter l'excès du catalyseur susceptible d'engendrer l'effet d'écrantage et d'assurer en conséquence une absorption efficace des photons [31]. Après 30 minutes, la lampe, de puissance 125 W et émettant principalement à 365 nm, atteint son intensité maximale et l'ensemble catalyseur - polluant est irradié sous un flux constant de photons. La température à l'intérieur du banc est maintenue à 25°C à l'aide d'un système de vortex et des panneaux Peltier de l'enceinte.

La concentration a été déterminée en mesurant l'absorbance (densité optique) de la solution d'orange G à 480 nm en utilisant un spectrophotomètre et en appliquant la loi de Beer – Lambert. Les courbes de cinétique ont été tracées en mesurant la concentration sur des prélèvements de 2,5 à 3 mL de solution, effectués à des temps précis, à l'aide d'une seringue. La quantité de solution prélevée est introduite dans la cellule de mesure. Pendant la durée de l'analyse, la cuve en quartz est placée à l'abri de la lumière. Une fois l'analyse effectuée, la solution prélevée est réinjectée dans la cuve afin de maintenir le volume initial et continuer le test.

#### **II.4.3. Mesure du carbone organique total (COT)**

. Le carbone peut être présent dans le milieu réactionnel sous plusieurs formes : le carbone organique correspondant aux composés organiques dissous dans l'eau (CO) et le carbone inorganique ou minéral (IC) constitué d'hydrogénocarbonates et de carbonates dissous dans l'eau. Au sein du carbone organique on distingue le carbone organique total (COT) et le carbone organique non volatil (NPOC). Le carbone total (TC) correspond à la somme du COT et de l'IC. La mesure du TC et de l'IC nous permet donc de déterminer le COT. Le TC est déterminé par la mesure du CO<sub>2</sub> formé lors de la combustion de l'échantillon à 680°C en présence d'air pur sous un débit de 150 ml.min<sup>-1</sup>. L'IC est déterminé par la mesure du CO<sub>2</sub>

---

formé lors de l'acidification par l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) de l'échantillon. La mesure du  $CO_2$  est réalisée par spectrométrie infrarouge. La calibration du COT mètre pour la mesure du TC a été réalisée avec une solution d'hydrogéné-phtalate de potassium ( $KHC_8H_4O_4$ ) et l'IC avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium ( $NaHCO_3$ ).

Le COT-mètre utilisé au laboratoire pour réaliser ces analyses est de marque SHIMADZU et de référence TOC-V CSH.

## **II.5. Démarches vers la photocatalyse solaire**

### **II.5.1. Concentrations optimales des photocatalyseurs**

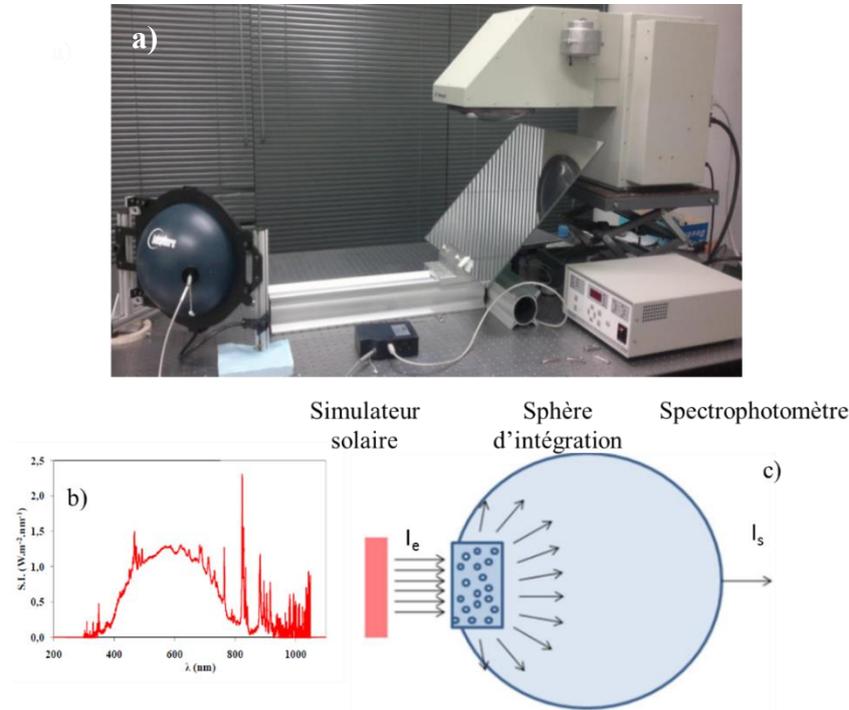
Dans le domaine de la photocatalyse, les photons mis en jeu sont considérés comme « carburant » du processus photocatalytique. La quantité de photons absorbée réellement par un photocatalyseur sera donc un paramètre fondamental pour évaluer la performance d'un matériau photocatalytique.

L'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. L'appareil couramment usité pour effectuer des mesures d'absorbance est le spectrophotomètre, qui permet de mesurer uniquement un flux dont les rayonnements sont quasiment parallèles. Or les poudres en général, engendrent des phénomènes de diffraction et de diffusion du flux photonique incident. Pour remédier à ce problème, un banc optique constitué d'une source lumineuse qui simule une irradiation solaire et d'un spectrophotomètre associé à une sphère d'intégration a été utilisé.

La sphère d'intégration (ou sphère d'Ulbricht) est un composant optique consistant en une cavité creuse dont l'intérieur est revêtu d'un matériau, souvent du sulfate de baryum  $BaSO_4$ , possédant un facteur de réflexion diffuse élevé et possédant des ports d'entrée et de sortie relativement petits. Les faisceaux lumineux, provenant de n'importe quel point de la surface interne de la sphère, sont distribués, en raison des multiples réflexions diffuses, de façon égale à tous les autres points de la sphère et ceci indépendamment de la direction de propagation initiale de la lumière.

Le principe de la mesure du spectre d'absorbance repose sur l'association d'une sphère d'intégration et d'un spectrophotomètre (Figure II-8 a). Le rayonnement, issu de la source lumineuse qui simule l'irradiation solaire (Figure II-8 b), pénètre via une ouverture calibrée à l'intérieur de la sphère après avoir traversé la cuve contenant la suspension de

photocatalyseur, cette dernière étant placée à l'entrée de la sphère (Figure II-8 c). Le rayonnement à mesurer est collecté en sortie de la sphère d'intégration par une fibre optique (diamètre de 600  $\mu\text{m}$ ) puis analysé par un spectrophotomètre Ocean optique HR4000.



**Figure II-8 : a) Photographie du banc optique ;b) Spectre d'émission du simulateur solaire ( $1000\text{W}/\text{m}^2$ , AM1.5) et c) Schéma représentant l'effet de la suspension sur le rayonnement incident et la mesure réalisée par la sphère d'intégration.**

Une calibration du duo fibre optique /spectrophotomètre s'effectue avant chaque série de mesures par l'intermédiaire d'une lampe de calibration connectée directement sur l'entrée de la fibre optique. La gamme spectrale analysable avec le spectrophotomètre s'étend de 250 à 1100 nm. Celle-ci ne représente pas en totalité le spectre solaire, mais permet néanmoins d'étudier le domaine de l'UV, du visible et du proche IR.

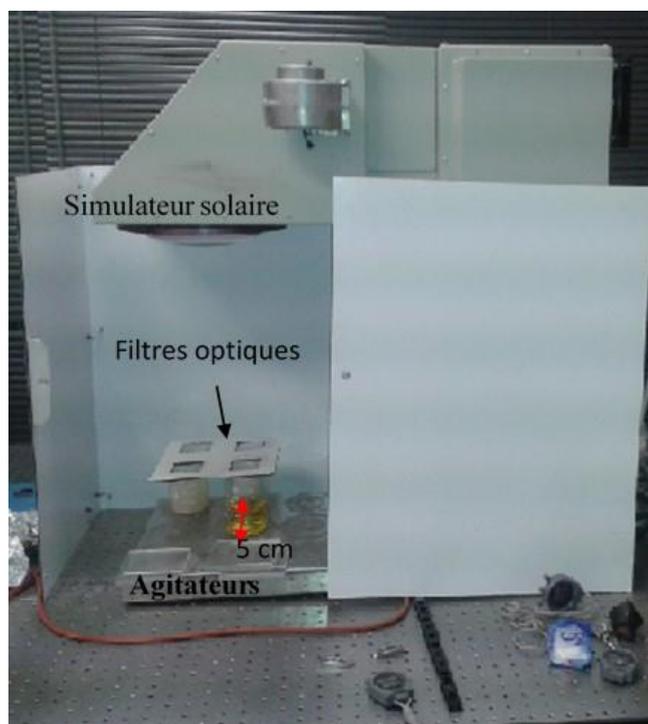
## II.5.2. Tests photocatalytiques avec le simulateur solaire

### II.5.2.1. Dispositif expérimental

Le banc photocatalytique (Figure II-9) utilisé dans cette étude est constitué :

- 1) d'une source lumineuse qui simule l'irradiation solaire, dont le spectre d'émission est donné dans la Figureb. Il fournit une énergie de  $1000\text{ W}/\text{m}^2$  ;

- 2) d'un réacteur correspondant à un bécher qui contient une solution de 150 mL (5cm de hauteur) d'OG à décomposer. Un couvercle en PMMA permet de limiter l'évaporation de la solution au cours des essais ;
- 3) d'un agitateur pour homogénéiser la solution à dégrader et faciliter l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface du catalyseur.



**Figure II-9 : Banc photocatalytique du simulateur solaire**

Après que le simulateur solaire atteigne son intensité maximale au bout de 30min après sa mise en marche, le cache est retiré et l'ensemble catalyseur / polluant est irradié sous un flux constant de photons.

Le suivi de la réaction photocatalytique se fait par photocolorimétrie en prélevant, à des intervalles de temps réguliers, 2 mL de la suspension catalyseur/solution de l'OG. Les particules du catalyseur ont été éliminées avec un filtre en membrane PTFE dont le seuil de coupure est de 0.2  $\mu\text{m}$  et le surnageant récupéré est analysé par le biais d'un spectrophotomètre UV / Vis / NIR.

#### **II.5.2.2. Vérification des concentrations optimales de photocatalyseurs**

Il s'agit de déterminer la concentration optimale du photocatalyseur pour laquelle la totalité du rayonnement incident entrant à l'intérieur du réacteur est absorbée. Par le biais du banc

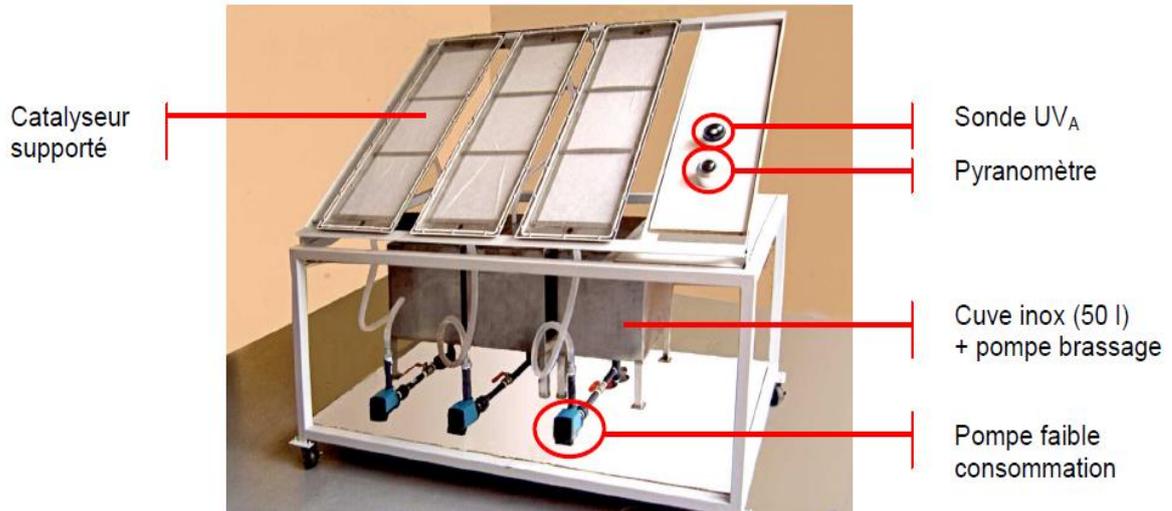
optique décrit ci-dessus, des mesures d'absorbance ont été effectuées avec une cuve de 2 cm d'épaisseur sur les poudres suivantes : Degussa P-25, T35-600-1h et PT35-600-1h. La gamme de concentration étudiée s'étend de 0,01 g.L<sup>-1</sup> à 3 g.L<sup>-1</sup> pour le TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 et de 0,1 à 4 g.L<sup>-1</sup> pour les autres échantillons. Toutes les suspensions sont agitées afin d'éviter une décantation du catalyseur avant la mesure. Ensuite, on représente la transmittance, définie par le rapport de l'intensité transmise  $I_s$  sur l'intensité incidente  $I_i$ , en fonction de la concentration du catalyseur en suspension. A partir des courbes obtenues, on détermine la concentration optimale de chaque catalyseur correspondant à 90% d'absorption de la lumière comme expliqué en détails dans la partie des résultats correspondante.

### **II.5.3. Photocatalyse solaire en extérieur**

Il s'agit d'un pilote solaire (Figure II-10) mis en place au laboratoire PROMES dans le cadre du doctorat de Thomas Janin[34,37]. Il est orienté plein sud et la surface exposée est inclinée de 42° par rapport à l'horizontale. Il comporte :

- trois réacteurs plans en acier inoxydable, d'une largeur de 30 cm, d'une longueur de 100 cm et une épaisseur de 2 cm. Chaque réacteur est hermétique grâce à une plaque de PMMA (polyméthacrylate de méthyle) d'une épaisseur de 8 mm (fournie par ThyssenKrupp Cadillac Plastic), traitée spécialement afin de laisser passer les UV. L'étanchéité entre le réacteur en inox et la plaque de PMMA est réalisée via un joint plat en téflon qui se colle sur une face.
- un réservoir en acier inoxydable de 50L, équipé d'une pompe de brassage (marque Koralia, puissance de 5W) afin d'assurer l'homogénéité de l'effluent.
- des pompes de relevage (marque New-Jet) de puissance 55W afin d'assurer la circulation d'effluent en circuit fermé entre le réservoir et le réacteur. Ce type de pompe étant très sensible aux pertes de charge, le débit est directement lié à la hauteur d'eau à remonter. Le débit maximal atteint pour remonter environ 1,5 m est de 13 L.min<sup>-1</sup>.
- des tubes rigides en PVC permettent de connecter le réservoir avec la pompe. Cette dernière est liée au réacteur par des tubes flexibles en téflon.
- deux sondes placées dans le même plan des réacteurs. Un pyranomètre, dont le domaine de longueur d'onde s'étend de 380 à 2800 nm, permet l'acquisition des données sur le rayonnement global tandis qu'une sonde UVA (dans la gamme 310-400 nm) collecte les mesures sur le rayonnement UVA.

- un logiciel Labview permet l'acquisition des données. Une mesure est réalisée toutes les 30 secondes. Les droites d'étalonnage données par le constructeur permettent de déterminer le flux UV en  $W.m^{-2}$ .



## II.6. Photocatalyse hétérogène en régime permanent appliquée pour des revêtements de poudre sur de plaques de verre.

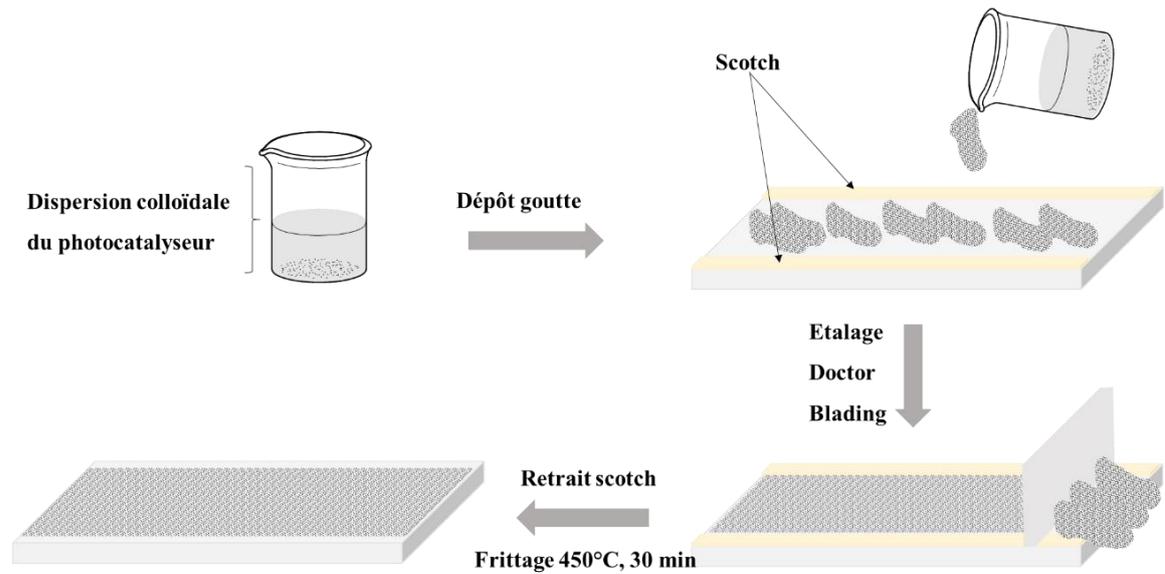
L'objectif de cette étude, vise l'évaluation de l'efficacité photocatalytique vis-à-vis de l'OG d'un revêtement de  $TiO_2$  P25 sur une plaque de verre, en régime permanent, en fonction des principaux paramètres opératoires qui régissent le processus de photocatalyse hétérogène : la densité de flux d'irradiation et le débit d'écoulement dans le réacteur.

### II.6.1. Préparation des revêtements par la méthode « doctor blading »

Cette méthode vise le dépôt d'une « pâte » visqueuse de photocatalyseurs sur un substrat de verre selon la méthode développée par Zukalova et al., [34].

Une quantité de 0,3 g de la poudre du photocatalyseur, est mélangée sous agitation dans un mortier avec 0,8 mL d'une solution aqueuse à 10% d'acétylacétone. Ensuite, un volume de 0,8 mL d'une solution aqueuse à 4% d'hydroxypropyl cellulose est ajouté. Finalement, et toujours sous agitation, un volume de 0,4 mL d'une solution aqueuse de 10% de Triton-X100 est également ajouté.

Afin d'obtenir un dépôt d'une épaisseur minimale de photocatalyseur avec une bonne adhérence, on utilise un substrat de verre assez dépoli sur lequel sont collées deux bandes de scotch parallèles (Figure II-11).

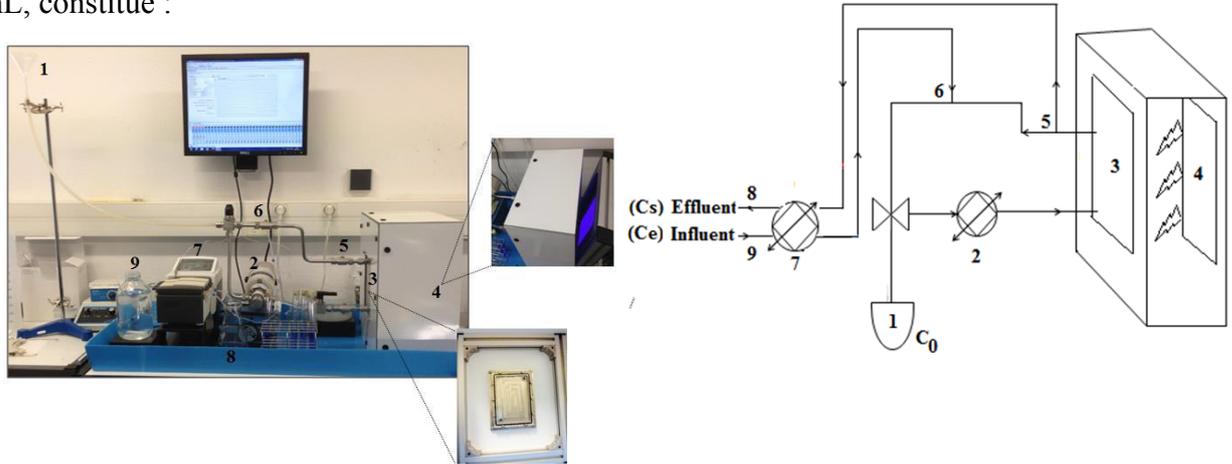


**Figure II-11 : Représentation schématique du mode opératoire visant à l'obtention des revêtements par la méthode « doctor blading » à partir d'une dispersion colloïdale du photocatalyseur.**

On dépose alors la dispersion colloïdale préparée, en bord de la plaque de verre, puis on l'étale à l'aide d'une lame de verre. Après séchage et une fois les bandes de scotchs enlevées, la couche est alors prête à subir l'étape de calcination. Il s'agit d'un traitement thermique sous air à 450°C pendant 30 min. Ce traitement thermique favorise l'adhésion du photocatalyseur sur la plaque de verre en décomposant la matière organique ayant servi à confectionner la pâte.

## II.6.2. Pilote de photocatalyse fonctionnant en régime permanent

Des essais photocatalytiques sont réalisés avec un pilote fonctionnant en régime permanent (Figure II-12). Le pilote est une boucle de traitement d'un volume total de 250 mL, constitué :



**Figure II-12 : Réacteur ouvert parfaitement agité : apparence (a) ; schéma du circuit (b) : bac de remplissage du circuit (1), pompe centrifuge (2), photo-réacteur plan (3), panneau de LED UV (4), soutirage fluide (5), alimentation (6), pompe péristaltique (7), bac de récupération du fluide (8), bac d'alimentation du fluide (9).**

- d'un photoréacteur : c'est un parallélépipède d'une largeur de 10 cm, d'une longueur de 15 cm et d'une épaisseur de 1 cm. Assimilable à un réacteur plan, il possède un fond en acier inoxydable sur lequel on fixe la plaque de verre par un scotch double face couvert en face avant d'une plaque de PMMA transparente aux irradiations UV (à 90 %). Afin de l'isoler de toute source de lumière externe, le réacteur est monté à l'intérieur d'une enceinte fermée exposée au panneau de diodes LEDs UVA.
- d'un panneau de LED UV : il se compose de 280 LED distribuées en 16 rangées,  $\lambda$  centrée à 365 nm. La densité de flux d'irradiation émise par le panneau lumineux est modulable entre quelques  $\text{mW}/\text{m}^2$  à  $170 \text{ W}/\text{m}^2$  avec un pas de variation de 256 niveaux. La surface et le volume utiles irradiés obtenus sont ainsi de  $0,015 \text{ m}^2$  et  $0,15 \text{ L}$  respectivement, soit une surface volumique de  $0,1 \text{ m}^2 \cdot \text{L}^{-1}$  ( $10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ). Le panneau est interfacé avec un PC.
- des pompes d'alimentation et soutirage : le réacteur est alimenté en entrée par la solution de l'OG contenue dans le réservoir d'alimentation à un débit  $D$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) donné. Simultanément, la même quantité de solution est soutirée en sortie du réacteur à un même débit afin de garder un volume de fluide constant dans le système. Les débits d'alimentation/soutirage sont contrôlés par la pompe péristaltique multicanaux (Watson Marlow 205 CA).

- Une pompe centrifuge : elle permet d'assurer l'homogénéité de la solution dans la boucle de traitement. Le débit de la pompe centrifuge est fixé pour toutes les expérimentations. Son débit est cependant 10 à 100 fois plus élevé que le débit de la pompe péristaltique (ou d'alimentation).
- un réservoir d'alimentation : il contient la solution d'OG.

Les différentes caractéristiques du montage expérimental tels que le volume total de fonctionnement ( $V_T$ ), le volume du réacteur ( $V_r$ ), le rapport du volume irradié par le volume total ( $V_r/V_T$ ), la surface irradiée du réacteur ( $S_r$ ) la plage de densités de flux d'irradiation disponible ( $I$ ) et la gamme des débits sont résumées dans le Tableau II-4:

**Tableau II-4 : Caractéristiques géométriques et de fonctionnement du pilote.**

$10^{-3}.V_T$ (m <sup>3</sup> )	$10^{-3}.V_r$ (m <sup>3</sup> )	$V_r/V_T$	$10^{-3}.S_r$ (m <sup>2</sup> )	$I$ (W.m <sup>-2</sup> )	$10^{-8}.D$ (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
0,21	0,11	0,52	12,6	10-50	1,7-12,5

### II.6.3. Bilans d'un réacteur ouvert parfaitement agité (ROPA)

Le réacteur ouvert parfaitement agité (ROPA) se caractérise, à chaque instant, par une concentration  $C$  uniforme du polluant dans tout le volume  $V$ . C'est-à-dire que la concentration du polluant en sortie est égale à celle dans le réacteur.

Pour un réactif donné, le bilan général s'écrit :

$$\text{Entrée} = \text{sortie} + \text{disparition} + \text{accumulation}$$

$$D \cdot C_e = D \cdot C_s + V_R \cdot r + V_T \cdot \frac{dC_s}{dt} \quad (\text{II-5})$$

Où  $r$  est la vitesse de dégradation de l'OG,  $D$  est le débit d'écoulement ;  $C_e$  et  $C_s$  sont les concentrations à l'entrée et à la sortie du réacteur.

Le bilan de matière s'écrit différemment suivant les conditions dans lesquelles le réacteur ouvert est placé :

- Irradiation  $I$  nulle : pas de réaction de chimique

$$DC_e = D \cdot C_s + V_T \cdot \frac{dC_s}{dt} \quad (\text{II-6})$$

- Régime permanent : lorsque la concentration dans le réacteur a atteint la concentration d'équilibre. La concentration à la sortie ne dépend plus du temps.

$$\frac{dC_S}{dt} = 0$$

Ce bilan permet alors de calculer les vitesses de dégradation du polluant grâce aux résultats expérimentaux.

$$D \cdot C_e = D \cdot C_{S,\text{équilibre}} + V_R \cdot r \quad (\text{II-7})$$

D'où :

$$r_{\text{exp}} = \frac{D \cdot (C_e - C_{S,\text{éq}})}{V_R} \quad (\text{II-8})$$

## II.7. Polluants modèles étudiés en photocatalyse

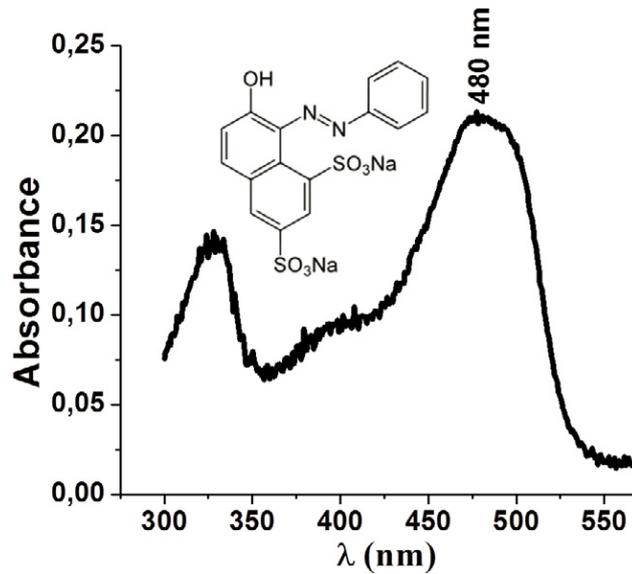
### II.7.1. Oronge G (OG)

Les différentes caractéristiques de ce colorant, connu d'après la nomenclature sous le nom d'acide 7-Hydroxy-8-(phenylazo)-1,3-naphthalenedisulfonic, sel de disodium, sont consignées dans le tableau II-5.

**Tableau II-5 : Caractéristiques du colorant Rouge neutre (OG).**

Nom du colorant	Masse molaire g/mol	Formule moléculaire	pKa
Orange G	452,38	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	11,5

La figure II-12 montre la formule développée du colorant OG et son spectre d'absorption. L'absorbance maximale de ce colorant est à 480 nm.



**Figure VI-12 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse (4,5 mg/L) du colorant Orange G (OG) et sa formule développée.**

Le choix de ce colorant anionique est justifié, par son adsorption négligeable sur les minéraux argileux en raison des répulsions électrostatiques entre les particules argileuses chargées négativement et les entités anioniques du colorant [5].

### II.7.2. Rouge neutre (RN)

Le rouge neutre connu par sa charge positive s'adsorbe sur la surface de ses photocatalyseurs. Alors que l'OG ne s'adsorbe pas.

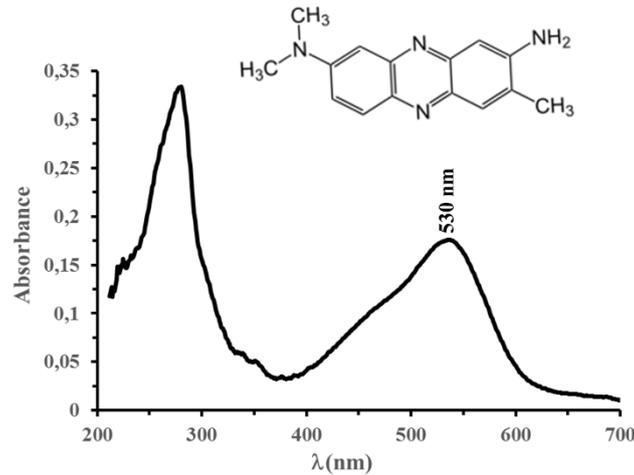
Les différentes caractéristiques de ce colorant, connu d'après la nomenclature sous le nom chlorure de 3-amino-7-diméthylamino-2-méthylphénazine, sont consignées dans le tableau II-6.

**Tableau II-6 : Caractéristiques du colorant Rouge neutre (RN).**

Nom du colorant	Masse molaire g/mol	Formule moléculaire	pKa
Rouge neutre	288,8	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> CIN <sub>4</sub>	7,1

La figure II-13 montre la formule développée du colorant RN et son spectre d'absorption.

L'absorbance maximale de ce colorant est à 530 nm. Le choix de ce colorant cationique est justifié, par son adsorption sur les minéraux argileux en raison des attractions électrostatiques entre les particules argileuses chargées négativement et les entités cationiques du colorant.



**Figure VI-13 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse (4mg/L) du colorant Rouge neutre (RN) et sa formule développée.**

## II.8. Effet de l'adsorption sur la performance photocatalytique en continu

En guise d'investiguer l'effet de l'adsorption sur la performance photocatalytique de couples (revêtement de photocatalyseur déposé sur une plaque de verre : polluant), nous avons réalisé des tests photocatalytiques en continu sur 4 couples (photocatalyseur : polluant) comme le montre le tableau II-7.

**Tableau II-7 : Couples (photocatalyseur : polluant)**

photocatalyseur	polluant
TiO <sub>2</sub> -P25/PV	Orange G (OG)
TiO <sub>2</sub> -P25/PV	Rouge neutre (RN)
TiO <sub>2</sub> -PK/PV	Orange G (OG)
TiO <sub>2</sub> -PK/PV	Rouge neutre (RN)

---

## REFERENCES

- [1] L. Daoudi, J. Deconinck, Contrôles paléogéographique et diagénétique des successions sédimentaires argileuses du Bassin Atlasique au Crétacé (Haut-Atlas Occidental, Maroc), *J. African Earth Sci.* 18 (1994) 123–134.
- [2] L. Daoudi, A. Knidiri, B. Rhouta, Structure , properties and genesis of Moroccan palygorskite, 25 (2009) 855–862.
- [3] B. Rhouta, E. Zatile, L. Bouna, O. Lakbita, F. Maury, L. Daoudi, et al., Comprehensive physicochemical study of dioctahedral palygorskite-rich clay from Marrakech High Atlas (Morocco), *Phys. Chem. Miner.* 40 (2013) 411–424.
- [4] B. Rhouta, H. Kaddami, J. Elbarqy, M. Amjoud, L. Daoudi, F. Maury, et al., Elucidating the crystal-chemistry of Jbel Rhassoul stevensite (Morocco) by advanced analytical techniques, *Clay Miner.* 43 (2008) 393–403.
- [5] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, a. Jada, F. Maury, L. Daoudi, et al., Correlation between eletrokinetic mobility and ionic dyes adsorption of Moroccan stevensite, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 527–530.
- [6] T. Holtzapffel, *Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination*, Société géologique du Nord, 1985.
- [7] C. Suryanarayana, Recent developments in mechanical alloying, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 18 (2008) 203–211.
- [8] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184.
- [9] a. C. Dodd, a. J. McKinley, M. Saunders, T. Tsuzuki, Effect of Particle Size on the Photocatalytic Activity of Nanoparticulate Zinc Oxide, *J. Nanoparticle Res.* 8 (2006) 43–51.
- [10] K. Ralphs, C. Hardacre, S.L. James, Application of heterogeneous catalysts prepared by mechanochemical synthesis., *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7701–18.
- [11] M.A.. A.K. Ahmed, H. FJELLVAG, A. KJEKSHUS, synthese and crystal structures of titanium oxide sulfates, *Acta Chem. Scand.* 50 (1996) 275–283.
- [12] N.J. Welham, D.J. Llewellyn, Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite, *Miner. Eng.* 11 (1998) 827–841.

- 
- [13] H.B. Weiser, W.O. Milligan, X-ray Studies on the Hydrous Oxides. IV. Titanium Dioxide, *J. Phys. Chem.* 38 (1933) 513–519.
- [14] C. Suryanarayana, Powder metal technologies and applications, in: *ASM Handb.*, ASM International, Materials Park, 1998: pp. 80–90.
- [15] G. Creston, mechanical alloying, *Met. Powder Rep.* 48 (1993) 36–38.
- [16] R.G. Blair, K. Chagoya, S. Biltek, S. Jackson, A. Sinclair, A. Taraboletti, et al., The scalability in the mechanochemical syntheses of edge functionalized graphene materials and biomass-derived chemicals, *Faraday Discuss.* 170 (2014) 223–233.
- [17] Z.-H. Chin, T.P. Perng, Amorphization of Ni-Si-C Ternary Alloy Powder by Mechanical Alloying, *Mater. Sci. Forum.* 235–238 (1997) 121–126.
- [18] M. Kis-Varga, D.L. Beke, Phase Transitions in Cu-Sb Systems Induced by Ball Milling, *Mater. Sci. Forum.* 225–227 (1996) 465–470.
- [19] P. Billik, G. Plesch, V. Brezová, L. L’Kuchta, M. Valko, M. Mazúr, Anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals prepared by mechanochemical synthesis and their photochemical activity studied by EPR spectroscopy, *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 1112–1116.
- [20] P. Billik, G. Plesch, Mechanochemical synthesis of anatase and rutile nanopowders from TiOSO<sub>4</sub>, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1183–1186.
- [21] M. Čaplovičová, P. Billik, Ľ. Čaplovič, V. Brezová, T. Turáni, G. Plesch, et al., On the true morphology of highly photoactive anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals, *Appl. Catal. B Environ.* 117–118 (2012) 224–235.
- [22] C.C. Koch, J.D. Whittenberge, Mechanical milling / alloying of intermetallics, *Intermetallics.* 4 (1996) 339–355.
- [23] Q. Zhang, J. Wang, S. Yin, T. Sato, F. Saito, Synthesis of a Visible-Light Active TiO<sub>2-x</sub>S<sub>x</sub> Photocatalyst by Means of Mechanochemical Doping, *Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1161–1163.
- [24] S. Yin, K. Ihara, M. Komatsu, Q. Zhang, F. Saito, T. Kyotani, et al., Low temperature synthesis of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>y</sub> powders and films with visible light responsive photocatalytic activity, *Solid State Commun.* 137 (2006) 132–137.
- [25] T. Yokoyama, K. Tamura, Numerical Analysis of Movement of Balls in a Vibration Mill in Relation with Its Grinding Rate  $t$ , *Kona.* (1993) 179–190.
- [26] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, M.-C. Lafont, a. Jada, et al., Synthesis,

- characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> supported natural palygorskite microfibers, *Appl. Clay Sci.* 52 (2011) 301–311.
- [27] B. Rhouta, L. Bouna, F. Maury, F. Senocq, M.C. Lafont, A. Jada, et al., Surfactant-modifications of Na<sup>+</sup>-beidellite for the preparation of TiO<sub>2</sub>-Bd supported photocatalysts: II—Physico-chemical characterization and photocatalytic properties, *Appl. Clay Sci.* 115 (2015) 266–274.
- [28] J. Araña, C. Fernández Rodríguez, O. González Díaz, J. a. Herrera Melián, J. Pérez Peña, Role of Cu in the Cu-TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of dihydroxybenzenes, *Catal. Today.* 101 (2005) 261–266.
- [29] J.E. Kogel, Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Chemical Analysis by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (ICP-MS), *Clays Clay Miner.* 49 (2001) 387–392.
- [30] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis : fundamentals and applications*, Tokyo, Japan, 1999.
- [31] J. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today.* 53 (1999) 115–129.
- [32] T. Janin, V. Goetz, S. Brosillon, G. Plantard, Solar photocatalytic mineralization of 2,4-dichlorophenol and mixtures of pesticides: Kinetic model of mineralization, *Sol. Energy.* 87 (2013) 127–135.
- [33] V. Goetz, J.P. Cambon, D. Sacco, G. Plantard, Modeling aqueous heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutants with immobilized TiO<sub>2</sub>, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 48 (2009) 532–537.
- [34] M. Zukalova, M. Kalbac, L. Kavan, M. Zukalová, M. Kalbáč, I. Exnar, et al., Pseudocapacitive lithium storage in TiO<sub>2</sub> (B), *Chem.* 17 (2005) 1248–1255.

**Chapitre III : Photocatalyseurs à base  
d'oxydes mixtes CuO et TiO<sub>2</sub>  
supportés sur fibres de palygorskite**

Ce chapitre est consacré d'abord, à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes caractérisations structurales, texturales et microstructurales, obtenues sur les différents nanocomposites à base d'oxydes mixtes CuO et TiO<sub>2</sub> supportés sur la palygorskite qu'on désigne par CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal. Ensuite, nous exposons les résultats d'évaluation des activités photocatalytiques de ces différents nanocomposites photocatalyseurs vis-à-vis de l'élimination de l'OG en milieu aqueux. Pour rappel, la synthèse de ces photocatalyseurs composites a été décrite au chapitre II, §II.2.1.

## II.1. Identification des phases

La diffraction des rayons X a été effectuée sur l'argile de palygorskite purifiée et saturée par des ions de Na<sup>+</sup> (Na<sup>+</sup>-Pal), sur du nanocomposite TiO<sub>2</sub>/Pal, sur une poudre de CuO pure, et sur des oxydes mixtes à base de CuO et TiO<sub>2</sub> supportés sur la palygorskite (CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal) à différentes teneurs en CuO. Les diffractogrammes obtenus sont superposés dans la figure III-11.

En parfait accord avec Bouna et al., [1] et Rhouta et al., [2], le diffractogramme des rayons X obtenu pour l'échantillon Na<sup>+</sup>-Pal révèle des pics aux positions angulaires en 2θ avec les distances réticulaires correspondantes à environ 8,36° (10,56 Å), 13,54° (6,51 Å), 16,30° (5,42 Å), 19,76° (4,47 Å), 20,80° (4,27 Å) et 21,30° (4,20 Å). Ces distances réticulaires sont similaires à celles reportées pour la palygorskite d'autres provenances [3,4]. On observe également la présence du quartz en tant qu'impureté associée à la palygorskite comme le prouve la détection du pic correspondant à environ 26,6° en 2θ (3,34 Å) (fiche JCPDS 03-065-0466). Toutefois, il importe de noter l'absence de toute réflexion correspondant aux carbonates ; ce qui confirme l'efficacité de la méthode de purification mise en jeu visant à les éliminer. Par ailleurs, il importe de noter que parmi toutes les raies de la palygorskite observées dans l'échantillon de départ (Na<sup>+</sup>-Pal), seules quelques réflexions harmoniques sont à peine observées à 2θ d'environ 19,76° (4,47 Å) et 27,53° (3,23 Å) dans les nanocomposites à base de TiO<sub>2</sub>/Pal et de CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal. Pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>/Pal, des réflexions observées à environ 25,42° (3,50 Å), 37,95° (2,37 Å), 48,38° (1,88 Å), 53,96° (1,70 Å) et 55,22° (1,66 Å) correspondent à la phase anatase de TiO<sub>2</sub> (fiche JCPDS 99-201-5379) ; ce qui dénote la formation seulement de cette phase cristalline dans ce nanocomposite en parfait accord avec Bouna et al. [1]. Toutes ces réflexions de TiO<sub>2</sub> anatase sont également rencontrées dans les trois échantillons d'oxydes mixtes CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal de composition différente. Les diffractogrammes de ces nanocomposites montrent également la présence de réflexions supplémentaires aux valeurs de 2θ d'environ 35,50° (2,53 Å), 38,76° (2,32 Å) et 48,76° (1,86 Å). Ces raies sont aussi observées dans le diagramme de DRX de la poudre pure de CuO ; ce qui signifie qu'elles peuvent être attribuées exclusivement à la phase de CuO. Ces résultats indiquent la coexistence des oxydes CuO et TiO<sub>2</sub> dans tous les nanocomposites synthétisés à base de CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal. L'intensité des réflexions de CuO apparaissent augmenter avec l'augmentation de la quantité de CuO dans

les composites CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal. Cette augmentation pourrait se corrélérer à une augmentation soit du nombre ou de la taille des cristallites de CuO lorsque la quantité du précurseur de cuivre, mise en jeu dans la procédure de la synthèse de ces composites, augmente.

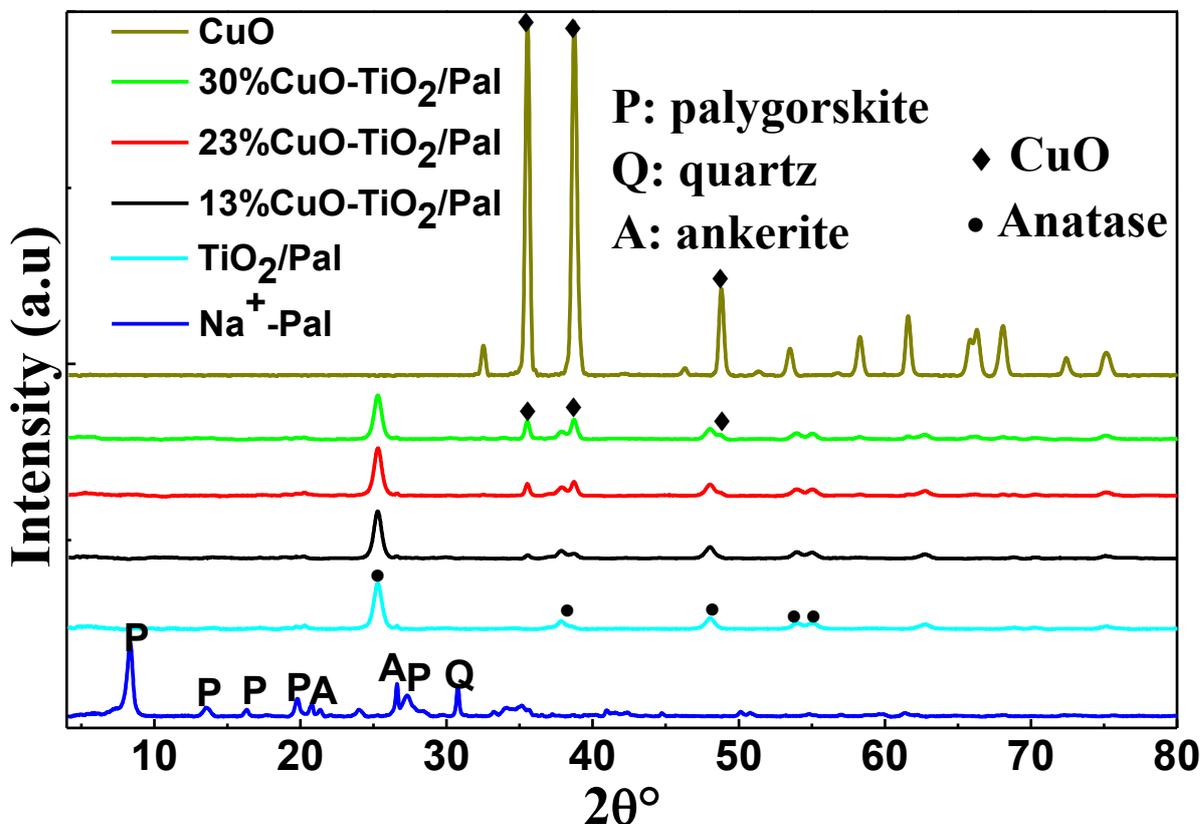


Figure III-12 : Superposition des diagrammes des RX enregistrés à température ambiante des échantillons correspondant du bas en haut à: Na<sup>+</sup>-Pal, TiO<sub>2</sub>/Pal, nanocomposites d'oxydes mixtes CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal à des teneurs molaires croissantes en CuO (13%, 23%, et 30%) et CuO pur.

La taille moyenne des cristallites d'anatase et de CuO est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies (101) de l'anatase et (111) du CuO selon l'équation de Scherrer. Le tableau III-1 regroupe les différentes valeurs estimées de la taille des cristallites de l'anatase et de CuO dans les différents échantillons étudiés. Ces résultats révèlent que la taille moyenne des cristallites de TiO<sub>2</sub> est environ 8,4 nm dans le cas du composite TiO<sub>2</sub>/Pal, ce qui est légèrement plus grand que celle estimée aux alentours de 6,5 nm dans le cas des nanocomposites mixtes CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal. De plus, pendant que la taille moyenne des cristallites de TiO<sub>2</sub> reste pratiquement constante à environ 7 nm pour des teneurs en CuO ≤

23%mol, elle diminue sensiblement au-delà de 23%mol pour atteindre environ 5 nm en augmentant la teneur en CuO à 30% mol. Cette diminution de la taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> peut être due à la mise en jeu vraisemblable des effets stériques et de compétition entre les croissances des deux oxydes CuO et TiO<sub>2</sub>. A cet effet, les nanoparticules de CuO sont susceptibles d'empêcher la croissance des cristallites de TiO<sub>2</sub>. En revanche, la taille des cristallites de CuO demeure sensiblement constante dans les composites mixte CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal quelle que soit la teneur en CuO. De ce fait, l'augmentation remarquable des pics de DRX de la phase CuO évoquée ci-dessus est vraisemblablement essentiellement due à une augmentation du nombre des cristallites de CuO plutôt que de leur taille moyenne. Ce résultat est important dans la mesure où il indique que la probabilité de former des interfaces ou des joints de grains est plus grande entre des fines particules que des grosses. Ainsi, la probabilité de former des hétérojonctions entre les deux oxydes semi-conducteurs augmenterait de manière significative.

**Tableau III-1 : Tailles moyennes des cristallites de TiO<sub>2</sub> anatase et de CuO évaluées à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de RX (101) et (111) de TiO<sub>2</sub> et CuO respectivement.**

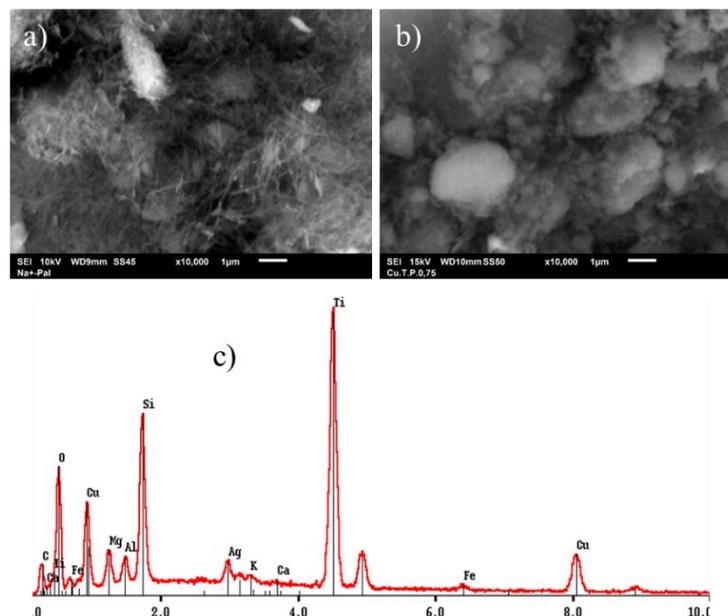
Echantillons	Taille moyenne des cristallites	
	TiO <sub>2</sub> (nm)	CuO (nm)
TiO <sub>2</sub> /Pal	8,4	-
13%CuO-TiO <sub>2</sub> /Pal	6,9	10,1
23%CuO-TiO <sub>2</sub> /Pal	7,1	10,7
30%CuO-TiO <sub>2</sub> /Pal	5,0	10,1

### III.2. Caractérisations microstructurales

La figure III-2 présente la micrographie MEB de la palygorskite purifiée et saturée (homoionisée) avec des ions de Na<sup>+</sup> (Na<sup>+</sup>-Pal) et la micrographie MEB couplée au spectre d'analyse EDX obtenus sur le composite mixte contenant à 30 mol % de CuO (30%CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal).

La micrographie MEB réalisée sur l'échantillon Na<sup>+</sup>-Pal (Figure III-2a) montre la présence d'un paquet de fibres confirmant le caractère fibreux de ce minéral argileux de palygorskite. Comme décrit ailleurs par Rhouta et al., [2], les fibres apparaissent soit bien séparées et individualisées soit sous forme d'un enchevêtrement de plusieurs fibres présentant une longueur moyenne d'environ 1 µm et un diamètre variant de 10 à 50 nm. Ces fibres sont également observées dans le composite mixte 30% CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal (Figure III-2b), mais avec une forme plus irrégulière et une longueur réduite en raison vraisemblablement des opérations d'agitation et de centrifugation que l'échantillon a dû subir lors de sa synthèse. Les fibres de la palygorskite apparaissent dispersées entre des agrégats nodulaires dont la taille moyenne est comprise entre 0,5 et 3 µm.

L'analyse EDX effectuée sur l'échantillon composite 30% CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal (Figure III-2c) révèle la détection, en plus des hétéro-éléments (Si, Mg, Al) entrant dans la composition de la palygorskite, d'un pic très intense de titane et un pic relativement moins intense du cuivre. Ce résultat confirme parfaitement la coexistence en plus de la palygorskite, des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et de CuO dans le composite mixte CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal.

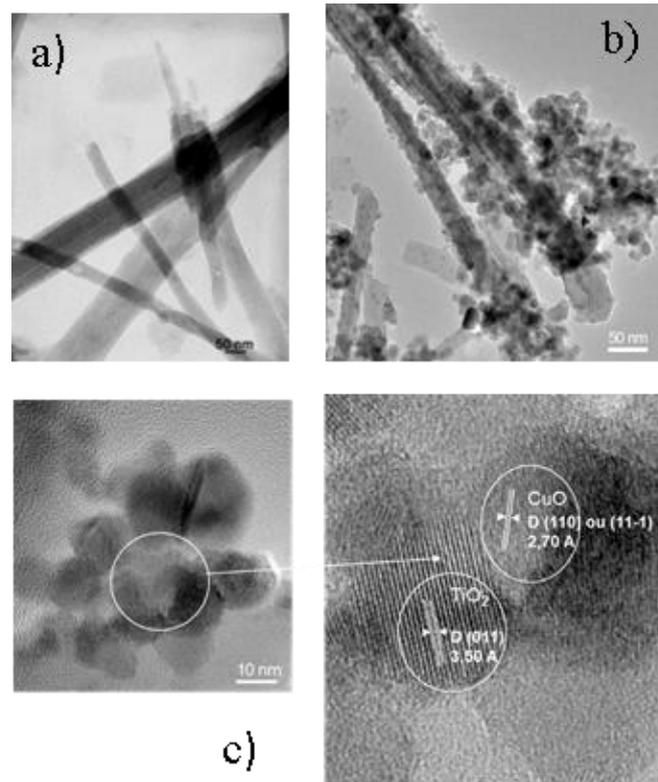


**Figure III-13 : Micrographies MEB de (a) (Na<sup>+</sup>-Pal), (b) composite mixte 30%CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal et (c) spectre EDX de l'échantillon 30%CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal (le pic d'Ag est dû à la métallisation de l'échantillon).**

La formation des cristallites d'anatase et de CuO sur des fibres de palygorskite est davantage confirmée par des observations au MET. La figure III-3 reporte les micrographies obtenues sur la palygorskite initiale (Na<sup>+</sup>-Pal) (figure III-3a)) et sur le nanocomposite mixte dérivé 30% CuO-TiO<sub>2</sub>/pal (Figure III-3b)).

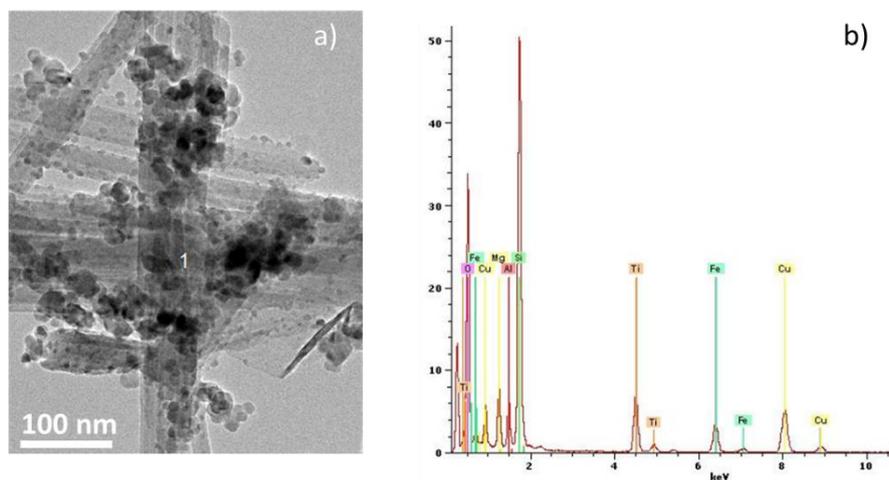
Les observations au MET effectuées sur la fraction argileuse purifiée de palygorskite Na<sup>+</sup>-Pal (Figure III-3a) révèlent plus nettement la microstructure fibreuse du minéral argileux. Les fibres sont en moyenne de 1 µm de long et de 10 à 50 nm de diamètre. Les fibres de palygorskite, paraissant nues dans la palygorskite de départ Na<sup>+</sup>-Pal, sont cependant, dans le cas du composite mixte CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal, revêtues et enrobées de nodules de nanoparticules exhibant une taille moyenne variant d'environ 5 à 12 nm (Figure III-3b) en parfait accord avec les déterminations de diffraction des RX (Tableau III-1). Les nanoparticules sphériques dont la croissance s'est produite directement sur la surface des fibres de palygorskite forment un revêtement couvrant de manière conforme. En revanche, les nanoparticules qui se sont développées par germination homogène dans les espaces libres forment des agrégats.

La présence de ces particules d'oxyde sous formes d'agrégats et sous forme de revêtement tapissant les fibres de la palygorskite aurait écranté les fibres sous-jacentes du minéral argileux et serait probablement l'une des causes de la disparition des réflexions de la palygorskite signalée ci-dessus dans les diffractogrammes aussi bien dans le cas du composite TiO<sub>2</sub>-Pal que des différents composites d'oxydes mixtes CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal (Figure III-1). Une autre raison de cette disparition des raies de la palygorskite pourrait être la réduction de la longueur de ses fibres en conséquence de la procédure de la synthèse susmentionnées (Figure III-2b) : elles se sont brisées par effet mécanique ou leur structure cristalline s'est dégradée suite au traitement thermique de conversion des phases précurseurs de Ti (-600°C, 1 h) ou de Cu (550°C, 5 h) en oxydes correspondants. Par ailleurs, il importe de noter que la taille des nanoparticules qui forment des agglomérats au voisinage des fibres de la palygorskite apparaît plus importante avec une distribution de taille plus étroite en comparaison avec celles qui sont directement déposées sur les fibres du minéral argileux. Cette observation confirme une fois de plus le résultat rapporté par Bouna et al. [1]. En effet, ces auteurs ont montré que dans le cas du matériau nanocomposite TiO<sub>2</sub>/Pal, la croissance des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> anatase par nucléation hétérogène sur des fibres de la palygorskite limite considérablement leur taille qui reste en dessous d'une taille critique (≈ 30 nm); ce qui empêche leur transformation en la phase TiO<sub>2</sub> rutile relativement moins photoactive.



**Figure III-14: Micrographies MET des échantillons (a) (Na<sup>+</sup>-Pal), (b) nanocomposite 30%CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal et micrographie électronique à haute résolution (HRTEM) de l'échantillon 30%CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal montrant deux nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et CuO qui forment une hétérojonction.**

Les analyses EDX effectuées sur des fibres de palygorskite garnies de nanoparticules ont montré des pics de Ti, de Cu et des éléments Si, Mg, Al et Fe, composant la palygorskite. (*Figure III-4*).



**Figure III-4: (a) Micrographies MET et (b) analyse EDX correspondante de l'échantillon nanocomposite 30%CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal.**

La présence de l'anatase polycristalline et de la structure CuO est davantage confirmée par microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) (Figure III.3d) qui montre des cristallites présentant une distance réticulaire aux alentours de 0,35 nm et 0,27 nm correspondant aux réflexions respectivement {101} d'anatase et {110} ou {11-1} de CuO. En outre, les micrographies haute résolution (Figure III.3c et III.3d) ont montré d'une part que les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> et/ou de CuO présentent une morphologie quasi sphérique avec une taille nanométrique de leurs cristallites et d'autre part qu'elles établissent entre elles des hétérojonctions mises en évidence par la figure III.3c.

### III.3. Activité photocatalytique

La photodégradation de l'OG sous irradiation UV a été étudiée pour les différents échantillons argileux avant (Na<sup>+</sup>-Pal) et après fonctionnalisation par TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>/Pal) ainsi que pour les composites oxydes mixtes CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal présentant différentes teneurs en CuO (Figure III-5).

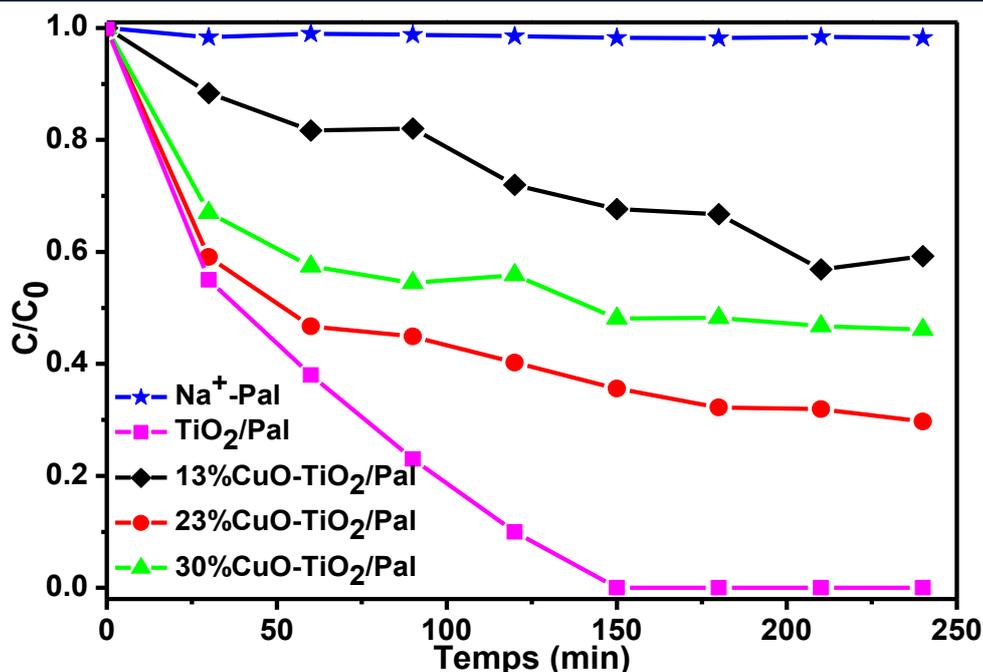


Figure III-5 : Variation de la concentration d'OG (où  $C_0$  et  $C$  désignent les concentrations d'OG à l'instant initial  $t = 0$ , et après un temps  $t$  écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation UV des échantillons : Na<sup>+</sup>-Pal, TiO<sub>2</sub>/Pal, nanocomposites d'oxydes mixtes CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal à des teneurs croissantes en CuO (13%, 23%, et 30%).

En présence de l'échantillon de palygorskite homoionisée de départ (Na<sup>+</sup>-Pal), la concentration de l'OG ne subit pas de diminution significative et par conséquent l'argile initiale ne manifeste aucune activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation de l'OG comme prévu en raison de l'absence de composé doté de telle propriété. De même, ce résultat indique que l'adsorption de ce polluant modèle anionique est négligeable sur le minéral argileux chargé négativement à cause des répulsions entre leurs entités en bon accord avec les travaux de Bouna et al. [5]. En revanche, le matériau nanocomposite TiO<sub>2</sub>/Pal présente une activité photocatalytique très élevée vis-à-vis de la dégradation de l'OG comme le prouve la valeur nulle de la concentration de l'OG dans le surnageant après environ 150 minutes d'irradiation UV.

Les différents nanocomposites d'oxydes mixtes CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal développés manifestent une activité photocatalytique notable comme clairement mise en évidence par la diminution de la concentration de l'OG au cours du temps sous irradiation UV. Néanmoins,

ces photocatalyseurs supportés à base de nanocomposites CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal paraissent premièrement moins actifs que celui à base du nanocomposite TiO<sub>2</sub>/Pal. Deuxièmement, les courbes de dégradation de l'OG correspondant à ces nanocomposites d'oxydes mixtes supportés sur la palygorskite tendent vers un plateau et ne parviennent pas à la dégradation entière du polluant OG, même après 4 h sous irradiation UV. Il importe enfin de noter qu'il n'y a pas une corrélation claire et simple entre l'évolution de ces courbes de dégradation de l'OG et une caractéristique spécifique des photocatalyseurs supportés à base d'oxydes mixtes CuO-TiO<sub>2</sub> telle que leur composition ou leur microstructure.

Le tableau III-2 regroupe des données évaluant l'efficacité photocatalytique, à savoir les taux d'abattement d'OG après 120 et 240 min ainsi que la constante de vitesse calculée à partir de la pente à l'origine. Aussi bien la masse de chaque composant d'oxyde dans les nanocomposites testés que leurs caractéristiques microstructurales, en l'occurrence la taille moyenne des cristallites de chaque oxyde déterminée à partir de DRX (Figure III-1) sont consignées dans ce tableau III-2.

En effet, la figure III-4 et les données du tableau III-2 confirment qu'il n'y a pas de corrélation simple entre l'activité photocatalytique et les caractéristiques, en termes de taille des cristallites et de composition, des nanocomposites d'oxydes mixtes étudiés. Bien que le monoxyde de cuivre CuO soit un semi-conducteur connu pour son activité photocatalytique (moindre cependant que celle de l'anatase), il se peut que les nanoparticules de CuO élaboré dans le présent travail ne soient pas actives en photocatalyse en raison de leur mauvaise cristallinité ou de leur contamination incontrôlée.

**Tableau III-2 : Différentes données photocatalytiques déduites de la figure III-4, la quantité des oxydes dans 25 mg des composites utilisée dans les tests photocatalytiques et la taille moyenne des cristallites de TiO<sub>2</sub> anatase et de CuO évaluée à partir de la FWHM de pics de DRX (101) et (111) de TiO<sub>2</sub> et CuO respectivement.**

Échantillon	Données photocatalytiques			Masse d'oxyde dans 25mg du photocatalyseur		Taille moyenne des cristallites	
	Vitesse de dégradation à l'origine (min <sup>-1</sup> )	Taux d'abattement d'OG après 120 min (%)	Taux d'abattement d'OG après 240 min (%)	Masse de TiO <sub>2</sub> (mg)	Masse de CuO (mg)	TiO <sub>2</sub> (nm)	CuO (nm)
TiO <sub>2</sub> /Pal	0,010	90	100	14,2	-	8,4	-
13%CuO-TiO <sub>2</sub> /Pal	0,003	28	40	13,2	1,9	6,9	10,1
23%CuO-TiO <sub>2</sub> /Pal	0,009	59	70	12,2	3,7	7,1	10,7
30%CuO-TiO <sub>2</sub> /Pal	0,007	44	52	11,4	5,1	5,0	10,1

Ainsi, en supposant que le présent CuO développé ne présente pas d'activité photocatalytique intrinsèque significative et que l'activité globale observée est donc induite principalement par les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, nous devrions nous attendre à une amélioration de l'activité photocatalytique en augmentant la teneur en TiO<sub>2</sub>. Or, comme le révèlent les résultats obtenus (Figure III-4 et Tableau III-2), le nanocomposite le plus riche en TiO<sub>2</sub> est trouvé pratiquement le moins actif en photocatalyse. En fait, la teneur en TiO<sub>2</sub> dans cette série de nanocomposites mixtes élaborés ne varie pas réellement d'une manière significative. Par conséquent, cette hypothèse d'attribuer l'importance de l'activité photocatalytique au contenu du nanocomposite mixte en TiO<sub>2</sub> ne peut pas être soutenue. Ce qui signifie que la teneur en TiO<sub>2</sub> à elle seule ne peut pas être un paramètre clé pour expliquer les différents comportements, en particulier, l'écart important d'activité photocatalytique entre les différents nanocomposites mixtes.

Parmi les trois nanocomposites d'oxydes mixtes CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal élaborés, celui dont la teneur massique est intermédiaire (23% CuO), correspondant à 12,2 mg de TiO<sub>2</sub> et 3,7 mg

de CuO, est le plus actif. Pour ce photocatalyseur d'oxydes mixtes supportés, la constante de vitesse de dégradation de l'OG est de l'ordre de  $9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ; elle est proche de celle rapportée dans la littérature pour le photocatalyseur CuO pur ( $16 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) pour la dégradation du même polluant [6]. Cela constitue un élément de preuve que CuO joue un rôle dans les propriétés photocatalytiques de ces matériaux composites. A cet effet, en augmentant la teneur en CuO de 13% à 23%, le taux d'abattement au bout de 120 min de l'OG augmente de 28% à 59% respectivement. A cet égard, il importe de remarquer que la masse de TiO<sub>2</sub> est presque identique (13,3 mg et 12,2 mg respectivement). De même, les tailles moyennes des cristallites de TiO<sub>2</sub> ( $7,0 \pm 0,1 \text{ nm}$ ) et de CuO ( $10,4 \pm 0,3 \text{ nm}$ ) n'ont pas changé (voir le tableau III-2).

Une augmentation supplémentaire de la teneur en CuO de 23% à 30% n'a pas d'effet positif sur l'activité photocatalytique. Au contraire, elle engendre une diminution du taux d'abattement de l'OG de 59% à 44% respectivement pour une durée d'irradiation de 120 min. Dans ce cas, la masse de TiO<sub>2</sub> est quasiment la même dans les deux essais photocatalytiques (12,2 et 11,4 mg). De même, la taille des cristallites de CuO est identique dans les deux photocatalyseurs ( $\approx 10,7 \text{ nm}$ ). En revanche, l'augmentation de la teneur de CuO de 23% à 30% cause vraisemblablement une dégradation de la cristallinité des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>, puisque la taille moyenne des cristallites de TiO<sub>2</sub> diminue de 7,1 à 5 nm, ce qui pourrait se répercuter en causant la détérioration de la propriété photocatalytique. En effet, il est établi que lorsque la taille des cristallites d'un semi-conducteur est très faible et inférieure à une valeur critique (nanométrique), la structure de surface influence fortement leur structure cristalline qui serait de plus en plus désordonnée suite à la reconstruction de la surface et aux défauts qui en résultent. Ceci favoriserait la recombinaison des porteurs de charges et détruirait les propriétés photoinduites du semi-conducteur.

Par ailleurs, le fait qu'il y ait une composition optimale pour les deux oxydes fonctionnels dans les nanocomposites mixtes supportés CuO-TiO<sub>2</sub>/Pal démontre que ces deux oxydes semi-conducteurs interagissent entre eux et contribuent tous les deux à l'activité photocatalytique sous UV à travers probablement la formation d'hétérojonctions entre eux, comme mis en évidence par les observations MET (Figure III-3). Un tel mécanisme engendre des synergies comme cela a été déjà évoqué dans la littérature [7].

### **III.4. Conclusion**

Le présent chapitre rapporte l'immobilisation des oxydes mixtes de CuO et TiO<sub>2</sub> sur les fibres de la palygorskite naturelle d'origine marocaine dont le but est de développer des photocatalyseurs supportés actifs sous irradiation visible. Le développement de tels photocatalyseurs supportés a été effectué par une voie humide de Sol-Gel. Un résultat remarquable obtenu est la formation des cristallites d'anatase et de CuO sur des fibres de palygorskite, confirmée par des observations au MET. La croissance des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> anatase par nucléation hétérogène sur des fibres de la palygorskite limite considérablement leur taille qui reste en dessous d'une taille critique ( $\approx 30$  nm), ce qui empêche leur transformation en la phase TiO<sub>2</sub> rutile relativement moins photoactive.

## REFERENCES

- [1] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, M.-C. Lafont, a. Jada, et al., Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> supported natural palygorskite microfibers, *Appl. Clay Sci.* 52 (2011) 301–311.
- [2] B. Rhouta, E. Zatile, L. Bouna, O. Lakbita, F. Maury, L. Daoudi, et al., Comprehensive physicochemical study of dioctahedral palygorskite-rich clay from Marrakech High Atlas (Morocco), *Phys. Chem. Miner.* 40 (2013) 411–424.
- [3] C.L. Christ, J.C. Hernawav, P.B. Hostnrlens, Palygorskite: new X-Ray DATA, *Am. Mineral.* 54 (1969) 198–205.
- [4] N. Frini-Srasra, E. Srasra, Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd(II) from aqueous and phosphoric acid solutions, *Desalination.* 250 (2010) 26–34.
- [5] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, a. Jada, F. Maury, L. Daoudi, et al., Correlation between eletrokinetic mobility and ionic dyes adsorption of Moroccan stevensite, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 527–530.
- [6] M. Umadevi, A. Jegatha Christy, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CuO nanoflowers, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 109 (2013) 133–137.
- [7] M. a. Behnajady, H. Eskandarloo, Silver and copper co-impregnated onto TiO<sub>2</sub>-P25 nanoparticles and its photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 1207–1213.

# **Chapitre IV : Photocatalyseurs à base de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ supporté sur fibres de palygorskite**

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats issus des caractérisations multi-échelles effectuées sur des photocatalyseurs à base d'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> supporté sur palygorskite. Il relate comment le protocole de synthèse, le mode de traitement thermique sous atmosphère de CO<sub>2</sub> décrits en détails dans le chapitre II (Matériaux et procédures expérimentales) et le rôle des fibres du minéral argileux influencent la variété structurale sous laquelle Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> cristallise et se développe, à savoir la phase stable monoclinique (m) ou la forme métastable hexagonale (H<sub>β</sub>), avec des conséquences sur la microstructure de ce composé (taille et distribution des particules). Ces différences ont été imputées au mécanisme de nucléation et croissance par voies homogène ou hétérogène par lequel s'opère, selon le cas, la formation d'Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en présence de palygorskite. De même, ces différences ont été ensuite corrélées avec l'activité des différents photocatalyseurs supportés Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/palygorskite vis-à-vis de l'élimination sous UV et tout particulièrement dans le visible du colorant modèle Orange G.

## IV.1. Présentation des résultats

### IV.1.1. Caractérisations structurales

#### IV.1.1.1. Identification des phases

La Figure présente la superposition des diffractogrammes RX de la palygorskite homoionisée de départ  $\text{Na}^+$ -Pal, de l'échantillon  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur et des échantillons composites contenant 57 %pds de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (désignés Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) synthétisés selon deux protocoles se différenciant par la durée de digestion (c'est-à-dire murissement, maturation ou vieillissement) des solutions de  $\text{AgNO}_3$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en présence de la dispersion de palygorskite comme expliqué dans le chapitre II (Matériaux et procédures expérimentales). Le composite issu du protocole 1 a subi 1 h de digestion et est ainsi désigné Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h tandis que celui engendré par le protocole 2 est obtenu au terme de 24 h de digestion et est de ce fait référencé Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -24h.

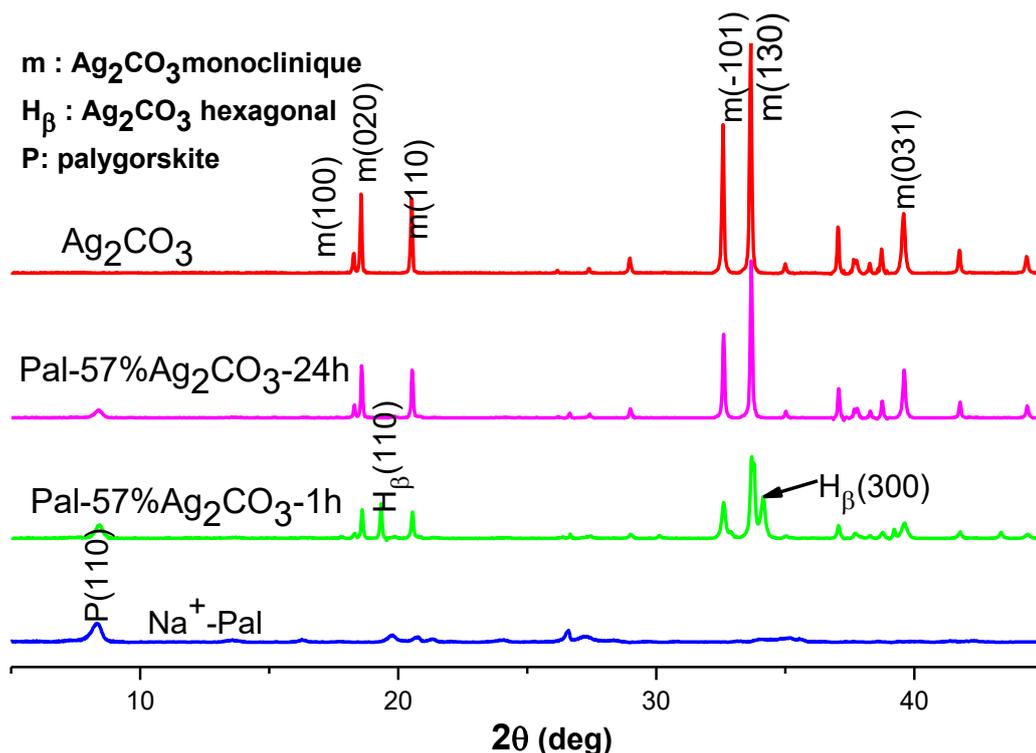
L'échantillon  $\text{Na}^+$ -Pal présente une série de pics caractéristiques de la palygorskite comme l'ont rapporté Rhouta et al.[1] dont les positions angulaires, les distances réticulaires correspondantes ainsi que leurs attributions sont consignées dans le tableau IV-1.

**Tableau IV-1 : Positions angulaires, distances réticulaires et attributions des pics de diffraction observés dans l'échantillon  $\text{Na}^+$ -Pal.**

$2\theta^\circ$	d (Å)	(hkl)
8,36	10,56	(110)
13,6	6,51	(200)
16,34	5,42	(130)
19,83	4,47	(400)
20,8	4,27	(121)
24	3,70	(221)
33,3	2,69	(411)
45,5	1,99	(402)

La réflexion la plus intense à  $8,36^\circ$  (10,56 Å) correspond à la réflexion basale (110) de la palygorskite. Il importe de remarquer l'absence de toute réflexion relative aux phases

accessoires de carbonates, ce qui prouve l'efficacité du traitement de purification préalable de l'argile brute par attaque avec HCl (2M) décrite dans le chapitre II. Cependant, certaines réflexions de faibles intensité, en l'occurrence la raie à environ  $26.63^\circ$  ( $3.34 \text{ \AA}$ ) correspondant au quartz (fiche ICDD N° 03-065-0466) demeurent observables; ce qui indique que cette phase n'a pas pu être complètement éliminée à cause de sa résistance au traitement acide d'une part et à la finesse de la taille de ses particules ( $< 2 \mu\text{m}$ ) [1] qui les font subsister avec les particules du minéral argileux d'autre part.



**Figure IV-1 : Superpositions des diagrammes RX enregistrés à la température ambiante de la palygorskite ( $\text{Na}^+$ -Pal), des composites Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h (protocole 1), Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -24h (protocole 2) et  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur.**

Par ailleurs, on constate que les pics correspondant à la palygorskite sont également identifiés dans les deux types d'échantillons Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Cela indique que la structure fibreuse de la palygorskite n'a pas été altérée au cours de la synthèse de ces deux composites.

Pour ce qui concerne le composé  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur, le diffractogramme correspondant révèle la présence des réflexions intenses aux positions angulaires  $2\theta$  de  $18,32^\circ$  ( $4,85 \text{ \AA}$ ),  $18,54^\circ$  ( $4,78 \text{ \AA}$ ),  $20,50^\circ$  ( $4,32 \text{ \AA}$ ),  $32,60^\circ$  ( $2,74 \text{ \AA}$ ),  $33,70^\circ$  ( $2,66 \text{ \AA}$ ),  $37,07^\circ$  ( $2,42 \text{ \AA}$ ) et  $39,60^\circ$  ( $2,27 \text{ \AA}$ ). Ces réflexions peuvent être indexées sur la base de la structure monoclinique stable (fichier ICDD N° 00-026-0339) décrite en chapitre I (Revue bibliographique). Ces pics sont

également identifiés dans les deux types de composites Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  indiquant la cristallisation de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dans ces deux échantillons sous la structure monoclinique stable. Toutefois, il importe de noter que le composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h synthétisé selon le protocole 1, c'est-à-dire après une digestion des réactifs pendant 1 h, présente des réflexions supplémentaires à  $19,41^\circ$  (4,59 Å) et  $33,67^\circ$  (2,65 Å) qui peuvent être indexées sur la base de la structure hexagonale  $\beta$  métastable de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (fichier ICDD N° 00-031-1236) dont les caractéristiques sont données dans le chapitre I. Ces pics ne sont pas cependant observés dans le cas du composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -24h préparé selon le protocole 2 où la digestion des réactifs était de 24 h, ce qui dénote l'absence de cette phase métastable de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dans cet échantillon composite.

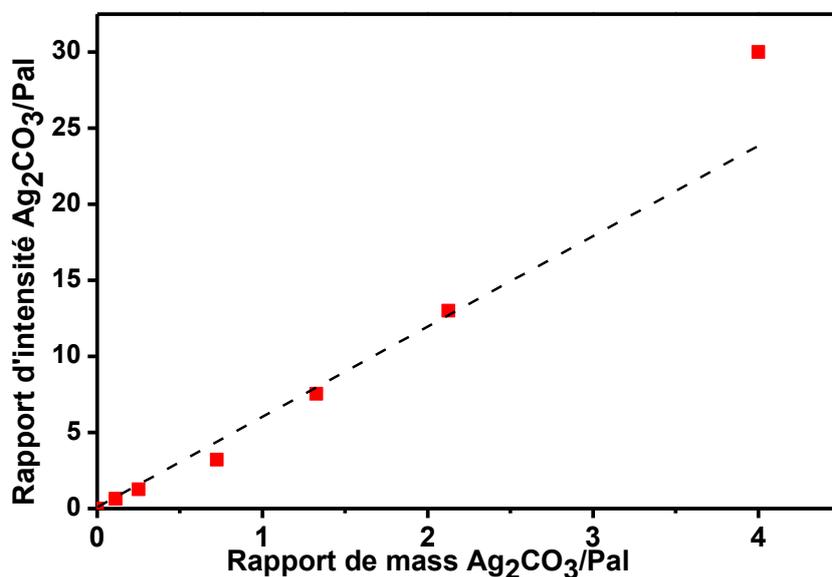
On retiendra que le résultat le plus marquant est la coexistence à la température ambiante de la phase hexagonale métastable  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et de la phase monoclinique stable (dite également normale) dans le composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  élaboré en faisant subir aux réactifs 1 h de digestion (protocole 1). En revanche, lorsque  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  est formé dans le composite préparé selon le protocole 2 (24 h de digestion des réactifs), ainsi qu'à l'état pur, il cristallise exclusivement sous la forme monoclinique. Ces disparités soulèvent la question suivante : *la présence de la palygorskite et le protocole de synthèse jouent-ils un rôle dans la stabilisation de la phase hexagonale ?*

#### IV.1.1.2. Evaluation de la proportion de la phase $\text{H}\beta$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$

Afin de répondre à cette interrogation concernant le rôle de l'interface  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ /palygorskite sur la stabilisation de la phase hexagonale  $\beta$   $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , une série d'échantillons a été élaborée selon les conditions du protocole 1 (Pal-X% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h) en faisant varier la proportion X de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  de 10 à 80% pds pour une masse constante de palygorskite de 0,5 g.

La composition des phases coexistantes (Pal,  $\text{H}\beta$  et m) dans cette série est déterminée à partir des réflexions de diffraction des RX les plus intenses de chaque phase, à savoir les réflexions (110) pour la palygorskite et (130) pour la phase monoclinique (m) et (300) pour la phase hexagonale  $\text{H}\beta$  de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . La validité de cette méthode a été vérifiée par la bonne linéarité entre le rapport des intensités relatives  $[(m(130) + \text{H}\beta(300)]/\text{Pal}(110)$  et le rapport massique  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Pal}$  utilisé dans la synthèse des différents composites Pal-X% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (Figure IV-2). Cette variation linéaire confirme que l'intensité relative des pics de diffraction

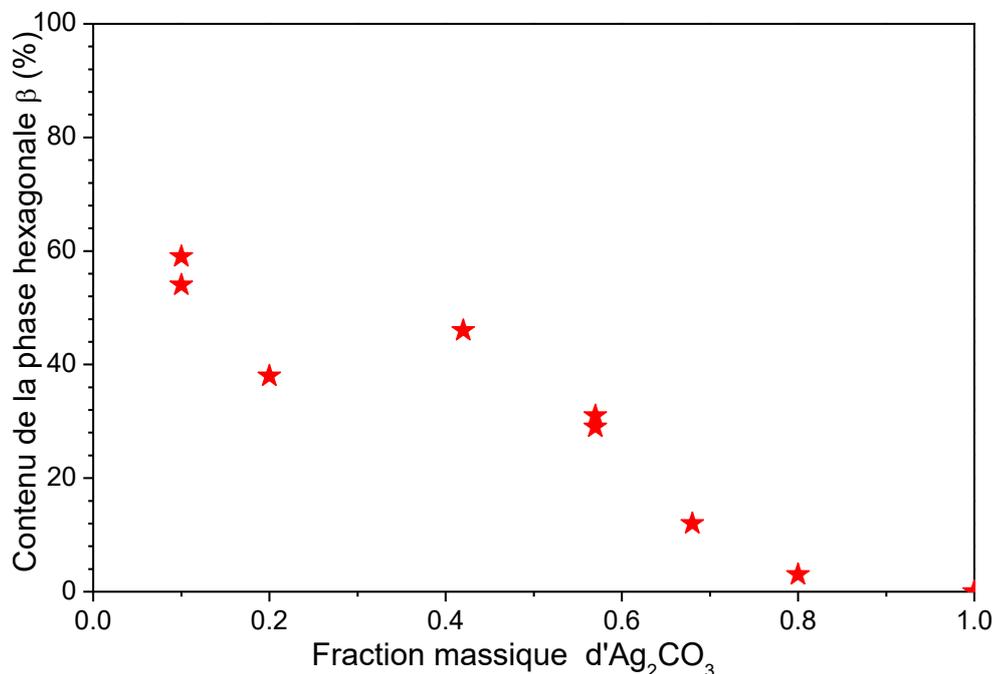
RX est proportionnelle à la masse de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pour des rapports massiques inférieurs à 4. Ce résultat est exploité comme courbe d'étalonnage pour déterminer la proportion de la phase hexagonale  $\beta$ .



**Figure IV-2 : Variation du rapport d'intensités relatives  $[(m(130) + H_\beta(300)]/\text{Pal}(110)$  mesuré en diffraction RX en fonction du rapport massique  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Pal}$  dans le composite.**

La proportion de la phase  $H_\beta$  formée dans ces composites par rapport au carbonate d'argent total, définie par  $H_\beta(300)/[H_\beta(300) + m(130)]$  est rapportée sur la figure IV-3 en fonction de la fraction massique de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dans le composite définie par le rapport des masses  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/(\text{Ag}_2\text{CO}_3 + \text{Pal})$ . Cette figure IV-3 montre que pour les faibles teneurs en  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dans les composites, la proportion de phase hexagonale  $\beta$  formée est élevée. Au-delà d'une composition totale de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  d'environ 80%, ce dernier cristallise presque complètement sous la forme monoclinique stable. Ainsi, la proportion relative de la phase métastable hexagonale  $\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$  formée dans le composite est d'autant plus élevée que la teneur totale en poids de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dans le composite est faible, c'est-à-dire lorsque la contribution de la surface de la palygorskite apparaît de plus en plus dominante dans le composite. Toutefois, il importe de noter que l'évolution de la proportion de la phase  $H_\beta$  atteint un plateau à environ 60 % pds pour les composites dont la teneur totale en  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  est inférieure à 60 % pds. En somme, ces résultats montrent la possibilité de stabiliser à la température ambiante une proportion significative de phase métastable  $H_\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$  dans le composite  $\text{Pal-Ag}_2\text{CO}_3$  seulement en optimisant la durée de digestion des réactifs et sans

avoir recours à un traitement spécifique ultérieur. Ce qui signifie que les surfaces des fibres de palygorskite jouent vraisemblablement un rôle clé dans l'achèvement de la stabilisation remarquable de cette phase métastable.



**Figure IV-3 : Proportion relative de  $\text{H}_\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$  formée dans le composite Pal-X% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  par rapport au carbonate d'argent total, définie par  $\text{H}_\beta(300)/[\text{H}_\beta(300) + \text{m}(130)]$  en fonction de la fraction massique  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/(\text{Ag}_2\text{CO}_3 + \text{Pal})$ . La masse de la palygorskite a été fixée à 0,5 g.**

Dans un souci de reproductibilité, il convient de noter que les estimations de la proportion de la phase  $\text{H}_\beta$  formée ont été effectuées deux fois pour les composites Pal-10% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et de Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et les valeurs trouvées sont quasiment les mêmes (Figure IV-3). Ceci confirme par conséquent une bonne reproductibilité et fiabilité de ces déterminations.

#### IV.1.1.3. Influence de la température sur la structure de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$

En vue de mettre au point un traitement spécifique susceptible de favoriser davantage la stabilisation de la phase hexagonale  $\beta$  métastable de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , les différents échantillons ont subi des analyses DRX in situ en fonction de la température sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  ( $P = 1\text{atm}$ ).

---

**❖  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur**

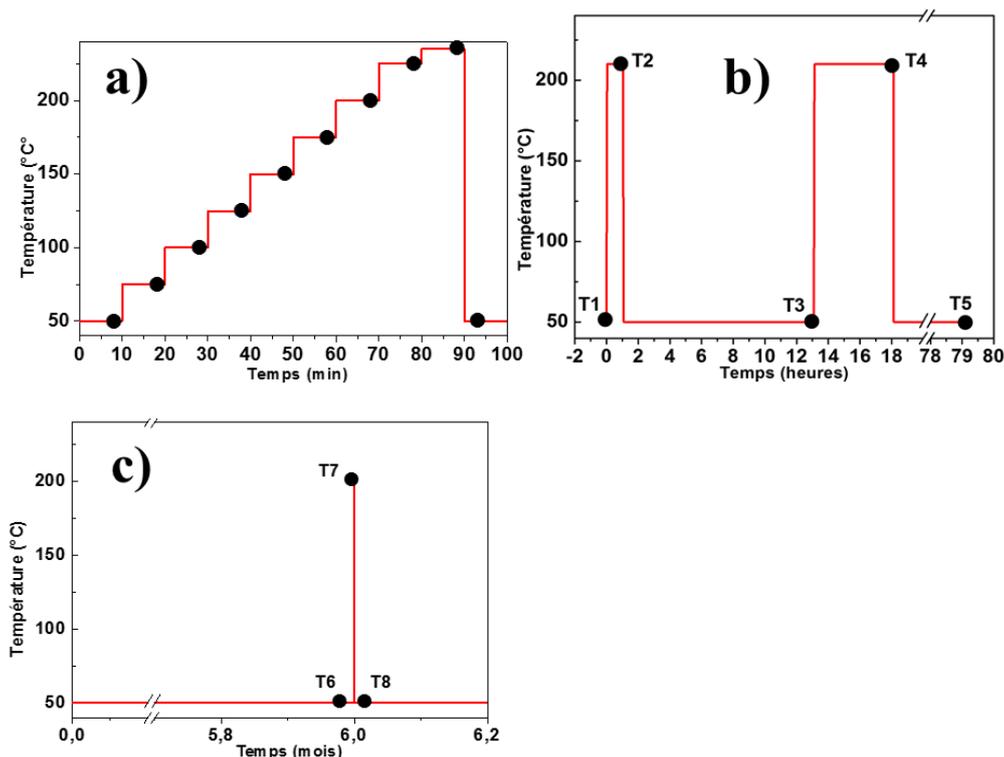
Dans le cas de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur, les analyses DRX in situ ont été réalisées en fonction de la température sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  ( $P = 1\text{atm}$ ) selon les conditions schématisées dans la figure IV-4 a). Les diagrammes ont été enregistrés toutes les  $25\text{ }^\circ\text{C}$  dans la plage de température  $50\text{-}235\text{ }^\circ\text{C}$  et dans l'intervalle angulaire  $2\theta = 18 - 40^\circ$ . Un diagramme RX a été également enregistré après retour à l'ambiante.

Le composé pur  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  initial est constitué à 100% de phase monoclinique (Figure IV-5). Cette phase reste stable jusqu'à  $175\text{ }^\circ\text{C}$  comme le confirme la détection de plusieurs pics correspondants dans le domaine de  $2\theta$  étudié. À  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , on note à peine l'apparition d'un pic à environ  $2\theta \approx 33,67^\circ$ , qui pourrait être attribué à la structure métastable  $\beta$ -hexagonale. La détection de ce pic témoigne qu'un début de transformation structurale de la phase monoclinique en phase hexagonale  $\beta$  prend place aux alentours de  $180^\circ\text{C}$  comme reporté dans la littérature [2–7]. Parallèlement, des pics à environ  $2\theta \approx 19,5 ; 30,0 ; 33,0 ; 34,0^\circ$  et  $34,2^\circ$  correspondant à la phase  $\alpha$ -hexagonale sont clairement observés à partir de  $200^\circ\text{C}$ .

Le fait de ne pas avoir pu observer plusieurs réflexions caractéristiques de la phase  $H_\beta$  pourrait être dû au fait que les diagrammes sont enregistrés tous les  $25^\circ\text{C}$ . De ce fait, dans le diffractogramme enregistré à  $175^\circ\text{C}$ , la transformation  $m \rightarrow H_\beta$  ne s'est pas encore produite pour des raisons cinétiques [2–7] et dans celui obtenu juste après à  $200^\circ\text{C}$ , comme reporté par plusieurs auteurs [2–7], la phase  $H_\beta$ -hexagonale n'est plus stable et elle se transforme en phase  $\alpha$ -hexagonale.

La transformation  $m \rightarrow H_\beta$  est davantage confirmée en remarquant que le pic à  $2\theta \approx 32,50^\circ$  correspondant au plan (-101) de la structure monoclinique se déplace progressivement au cours du chauffage vers les petits angles avant de disparaître.

Dans les diffractogrammes enregistrés au-delà de  $200^\circ\text{C}$ , on constate, en plus des raies de la phase  $H_\alpha$ , l'émergence de réflexions autour de  $19,54 ; 32,78$  et  $37,98^\circ$  qui peuvent être attribuées à l'oxyde  $\text{Ag}_2\text{O}$  (Fiche ICDD 01-072-2108). Cela prouve la décomposition d'une certaine proportion de la phase  $\alpha$ -hexagonale à environ  $210^\circ\text{C}$  comme reporté par la littérature [2-6]. Cette décomposition a été signalée même sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  à  $210^\circ\text{C}$  [4] et sous air à température relativement inférieure [2–6].



**Figure IV- 4 : Traitements thermiques appliqués à  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur et au composite  $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Pal}$  : a) traitement thermique sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur de 50 à 235°C à la vitesse de 1°/s avec maintien isotherme de 10 min chaque 25° suivi d'une trempe à température ambiante. b) Cycles thermiques réalisés sous  $\text{CO}_2$  sur le composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h. Les traitements (T) indiquent les températures auxquelles les diffractogrammes ont été enregistrés in situ. c) Recuit sous  $\text{CO}_2$  du composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  à 200°C après un vieillissement de 6 mois. Les ronds pleins (●) indiquent les températures auxquelles les diffractogrammes RX ont été enregistrés in situ.**

Après retour à la température ambiante, le diagramme RX révèle d'une part la présence de la phase monoclinique  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  régénérée par les transformations réversibles  $\text{H}_\alpha \rightarrow \text{H}_\beta \rightarrow \text{m}$  et d'autre part la subsistance de traces de  $\text{Ag}_2\text{O}$  formées par décomposition du carbonate à  $T > 200^\circ\text{C}$  (Figure IV-5). Ces résultats montrent notamment que même sous atmosphère de  $\text{CO}_2$ , la phase hexagonale métastable  $\beta$  n'a pas pu être stabilisée à la température ambiante dans l'échantillon  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur.

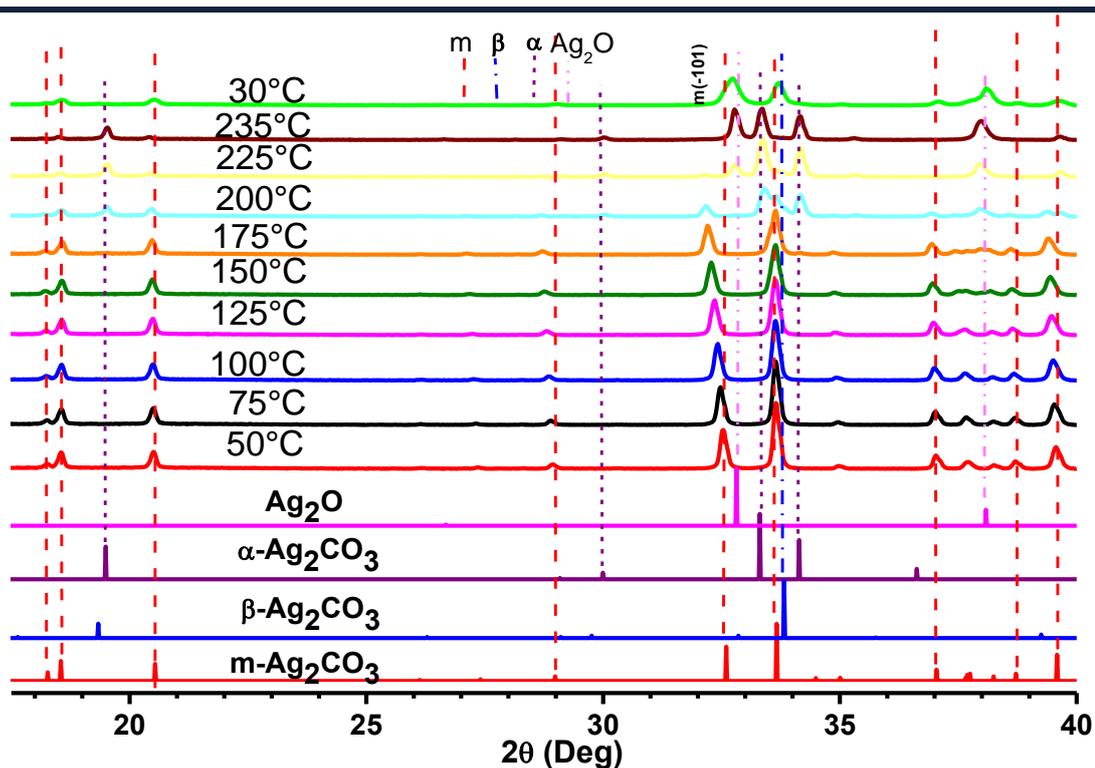


Figure IV-5: DRX in situ de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur contenant 100 % de la phase monoclinique en fonction de la température sous une atmosphère de  $\text{CO}_2$  (1 atm) montrant les transformations au cours du chauffage de la phase stable monoclinique (m) en phase métastable hexagonale- $\beta$  aux alentours de  $180^\circ\text{C}$  qui à son tour se convertit en phase hexagonale- $\alpha$  stable à haute température ( $\approx 200^\circ\text{C}$ ) et enfin la décomposition d'une partie de cette dernière phase en  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Le diffractogramme enregistré au terme du refroidissement à la température ambiante, montrant la présence de la phase monoclinique et  $\text{Ag}_2\text{O}$ , prouve la réversibilité des transformations  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow m$ .

#### ❖ Composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$

Dans le composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , constitué de 43 % pds de palygorskite et 57 % pds de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , et élaboré selon le protocole 1,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  a cristallisé à la fois sous forme monoclinique et dans une proportion remarquable sous la forme hexagonale métastable  $\beta$ , sans avoir recours à aucun traitement spécifique. De ce fait et afin de tenter d'augmenter la teneur en cette phase  $\beta$  dans le composite, des analyses DRX in situ ont été réalisées en fonction de la température sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  ( $P = 1 \text{ atm}$ ) selon les conditions schématisées dans figure IV-4 b). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV- 6) en se limitant à la zone angulaire  $2\theta = 15\text{-}25^\circ$  qui comporte uniquement les réflexions  $\beta(110)$ ,  $m(020)$  et  $m(110)$  pour les phases hexagonale et monoclinique respectivement. Il

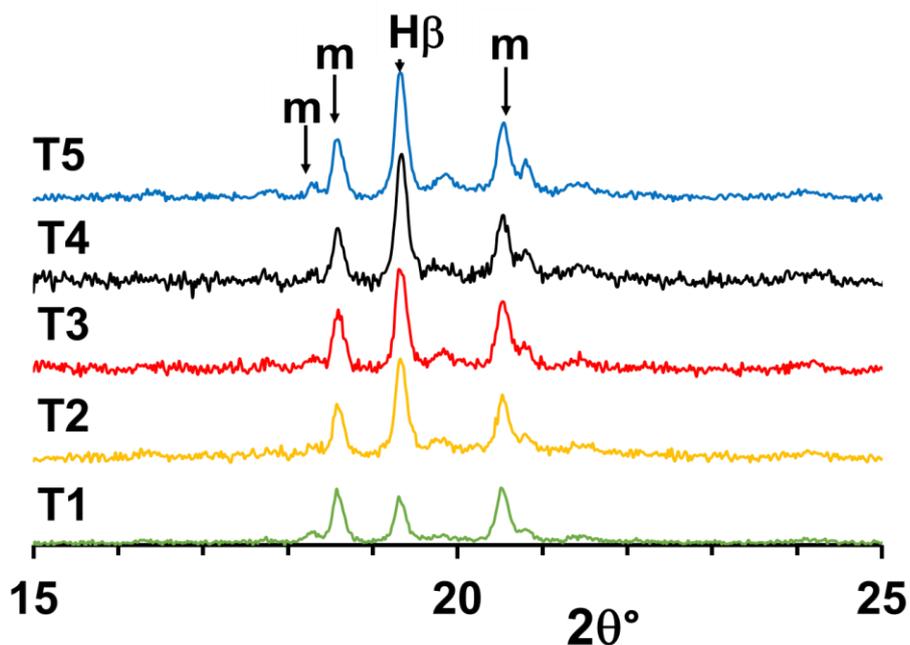
s'en suit que la détermination des proportions de chaque phase dans cette série sera faite à partir de l'intensité relative de ces pics de diffraction.

Le diagramme enregistré à la température ambiante (position T1 dans la figure IV-4 b)) révèle la présence d'un pic à  $2\theta = 19,32^\circ$  (0,459 nm ; plan (110)) correspondant à la phase métastable  $\beta$ -hexagonale de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (ICDD fiche N°00-031-1236) ainsi que des pics aux positions angulaires en  $2\theta$  à 18,55 et 20,54° (0,478 et 0,432 nm ; plans (020) et (110) respectivement) caractéristiques de la structure monoclinique de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (ICDD fiche N°00-026-0339). Ces deux phases coexistent donc en plus de la palygorskite. Les teneurs relatives des phases  $\beta$ -hexagonale et monoclinique de sont de l'ordre de 18% et 39% en poids respectivement dans le composite.

Après avoir chauffé l'échantillon sous atmosphère de  $\text{CO}_2$ , le diffractogramme enregistré in situ à 210°C après un maintien d'1 h à cette température (T2 dans la figure IV-4b), on constate que l'intensité relative du pic correspondant à la phase  $H_\beta$  augmente au détriment de celle des réflexions de la phase monoclinique. Au retour à l'ambiante (T3 dans la figure IV-4b), les intensités de ces pics ne varient pas. En revanche, lors d'un nouveau chauffage sous  $\text{CO}_2$  jusqu'à 210°C et maintien à cette température de 5 h (T4 dans la figure IV- 4b), on remarque que l'intensité du pic de la phase hexagonale  $\beta$  croît davantage au détriment de celles de la phase monoclinique. Après un refroidissement à la température ambiante, le diffractogramme enregistré au terme de 60 h de vieillissement ((T5 dans la figure IV- 4b) révèle que les intensités des pics correspondant aux deux phases  $\beta$  et m demeurent quasiment inchangées. Ces résultats dénotent à priori que le traitement du composite sous  $\text{CO}_2$  à haute température (210°C) favorise la formation supplémentaire de phase hexagonale métastable  $\beta$  par conversion d'une partie de la phase monoclinique. Une proportion de phase  $\beta$  serait donc rajoutée à celle existant initialement à chaque cycle thermique et cela de manière quasiment irréversible.

La proportion de phase hexagonale  $H_\beta$  par rapport au carbonate d'argent total est donnée directement par le rapport d'intensité des pics de diffraction  $(110)H_\beta / [(020)m + (110)H_\beta]$  et la composition pondérale du composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h est déduite de la méthode décrite plus haut et de la calibration donnée par la figure IV-2. Les résultats consignés dans le tableau IV-2 ont été obtenus à partir des diagrammes de la figure IV- 6.

La première remarque est de constater que la proportion de  $\text{H}_\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$  par rapport au carbonate d'argent total est d'environ 32 % dans le composite brut d'élaboration (traitement T1 de la figure IV-2), puis elle augmente à environ 50 % à l'issue du maintien pendant 1 h à 210°C (T2) et reste pratiquement constante lors refroidissement suivi d'un vieillissement de 12 h à la température ambiante (T3).



**Figure IV- 6 : Diffractogrammes RX enregistrés in situ en fonction de la température sur un composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  (1 atm), selon les traitements donnés dans la figure IV-4 b) (conditions identifiées sur chaque figure par T suivi d'un numéro).**

La deuxième remarque est de souligner la stabilité remarquable de cette phase  $\text{H}_\beta$  après le retour à température ambiante. La fraction de cette phase métastable croît encore considérablement pour atteindre 70 % au cours du 2<sup>ème</sup> cycle de traitement thermique et maintien à 210°C pendant une durée relativement plus élevée de 5 h (T4). Cependant, lors du refroidissement et après un vieillissement de 60 h à l'ambiante (T5), la quantité de phase  $\text{H}_\beta$  qui s'était formée lors du traitement T4 se retransforme en phase monoclinique ce qui maintient à environ 50 % la phase  $\text{H}_\beta$ . Toutefois, cette proportion de phase  $\text{H}_\beta$  stabilisée à presque 50% en présence de palygorskite demeure considérable d'une part par rapport à celle contenue dans le composite brut d'élaboration (32%) et d'autre part par rapport au composé

pur  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pour lequel aucune stabilisation de la phase  $\text{H}_\beta$  a été possible par ce même traitement.

Ces résultats très intéressants démontrent l'effet remarquable de la palygorskite dans la stabilisation de la phase métastable  $\text{H}_\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$ . Un effet similaire de stabilisation d'une phase métastable induite par la surface de la palygorskite a été récemment démontré pour les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ , puisque la structure anatase la plus photoactive a pu être remarquablement maintenue jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  sur les fibres de palygorskite [8]. En plus de cet effet de la palygorskite, la mise au point d'un traitement thermique sous atmosphère de  $\text{CO}_2$ , combinant un chauffage à  $210^\circ$ , un refroidissement à température ambiante et un vieillissement, s'avère être une voie originale pour stabiliser cette phase  $\text{H}_\beta$ , voire pour produire du composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  où près de 100 % de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  a la structure  $\text{H}_\beta$ .

**Tableau IV-2 : Fraction de la phase hexagonale  $\beta$  par rapport à la quantité totale de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  constituant le composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h en fonction du traitement thermique reporté dans la figure IV-4 b). Cette fraction de  $\text{H}_\beta$  correspond au rapport d'intensité des pics de diffraction  $(110)\text{H}_\beta/[(020)\text{m} + (110)\text{H}_\beta]$ . La composition pondérale des trois constituants du composite qui est rapportée a été estimée par la méthode décrite dans le texte en s'appuyant sur la courbe de calibration donnée en figure IV-2).**

Désignation du traitement	Conditions du traitement	$\text{H}_\beta/(\text{m}+\text{H}_\beta)$ (%)	$\text{H}_\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$ (wt%)	m- $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ (wt %)	Pal (wt %)
T1	Brut d'élaboration	32	18	39	43
T2	T1 + 1 h@ $210^\circ\text{C}$ sous $\text{CO}_2$	50	28.5	28.5	43
T3	T2 + 12h de vieillissement sous $\text{CO}_2$	48	27	30	43
T4	T3 + 5 h@ $210^\circ\text{C}$ sous $\text{CO}_2$	70	40	17	43
T5	T5 + 60 h de vieillissement sous $\text{CO}_2$	48	27	30	43

A cet effet, nous avons examiné par la suite l'effet du vieillissement du composite tel que préparé sur la fraction de phase  $\text{H}_\beta$  susceptible de se former par post-traitements. Notre objectif était de tenter d'obtenir des composites Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dont la fraction de la phase

---

métastable  $\text{H}_\beta$  est susceptible de varier entre 0 et 100%. Cela permettrait notamment d'étudier l'efficacité photocatalytique de chacune des phases m- et  $\text{H}_\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$ , ainsi que de possibles effets de synergie entre les deux.

En effet il est connu par exemple dans le cas de  $\text{TiO}_2$  que l'anatase est plus efficace que le rutile mais qu'un mélange anatase-rutile (10-20% rutile) a des propriétés photocatalytiques plus performantes. On peut alors penser qu'il puisse exister une composition optimale pour le mélange ( $m+\text{H}_\beta$ )  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

#### **IV.1.1.3. Influence du vieillissement sur la structure de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$**

Une nouvelle série d'analyses in situ RX en fonction de la température a été effectuée sur deux échantillons composites Pal-57 %  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  préparés selon le protocole 1 (Pal-57 % $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h), contenant tel que préparés 32% de phase  $\text{H}_\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$ , mais après qu'ils aient subi 6 et 7 mois de vieillissement à l'abri de la lumière, à la température ambiante et dans l'air, enfermés dans un boîte non étanche les protégeant de la poussière. Le protocole est décrit en figure IV-4 c).

Après donc un tel vieillissement, des diagrammes RX ont été enregistré à une température proche de l'ambiante ( $50^\circ\text{C}$ ) sous atmosphère  $\text{CO}_2$  (traitement T6, figure 4b). Puis, les échantillons ont subi une rampe thermique jusqu'à  $200^\circ\text{C}$  à raison de  $1^\circ/\text{s}$  sous  $\text{CO}_2$  ( $P \approx 1$  atm). La température de  $200^\circ\text{C}$  a été choisie à la place de  $210^\circ\text{C}$  comme précédemment pour limiter la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$   $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  mise en évidence précédemment. Ils ont été maintenus pendant 1 h à cette température où des diagrammes de RX ont été enregistrés (T7). Puis, ils ont été refroidis à la température ambiante où des diffractogrammes ont été de nouveau enregistrés (T8). Les différents diagrammes de diffraction obtenus sont présentés dans les figures IV- 7 et IV- 8 pour les échantillons vieillis 6 et 7 mois respectivement.

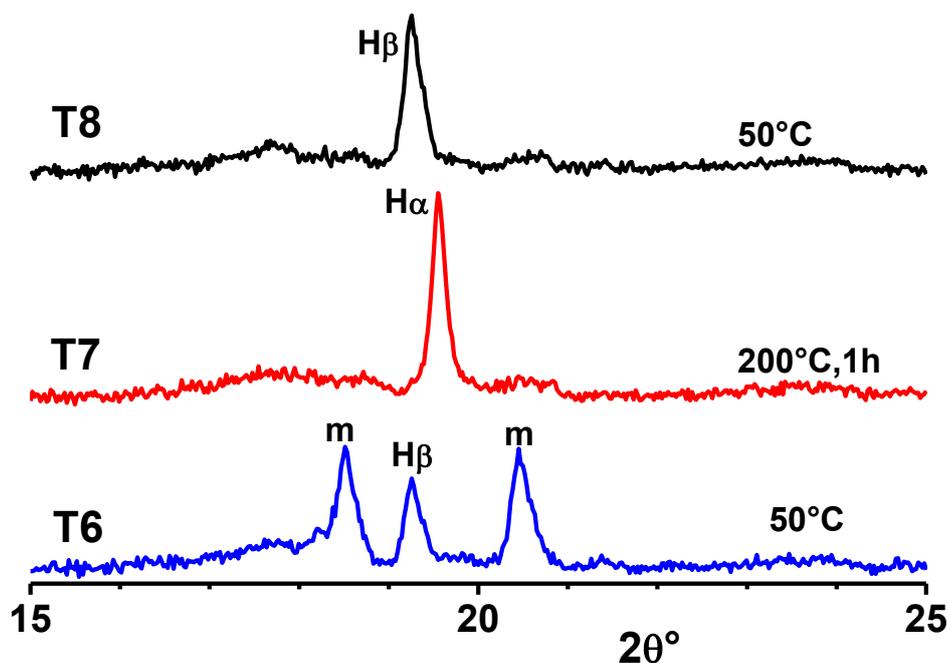


Figure IV- 7 : Diffractogrammes réalisés *in situ* sous une atmosphère de  $\text{CO}_2$  ( $P \approx 1$  atm) d'un composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h ayant subi 6 mois de vieillissement selon les conditions données dans la figure IV- 4c (la température d'enregistrement est rappelée sur les diagrammes).

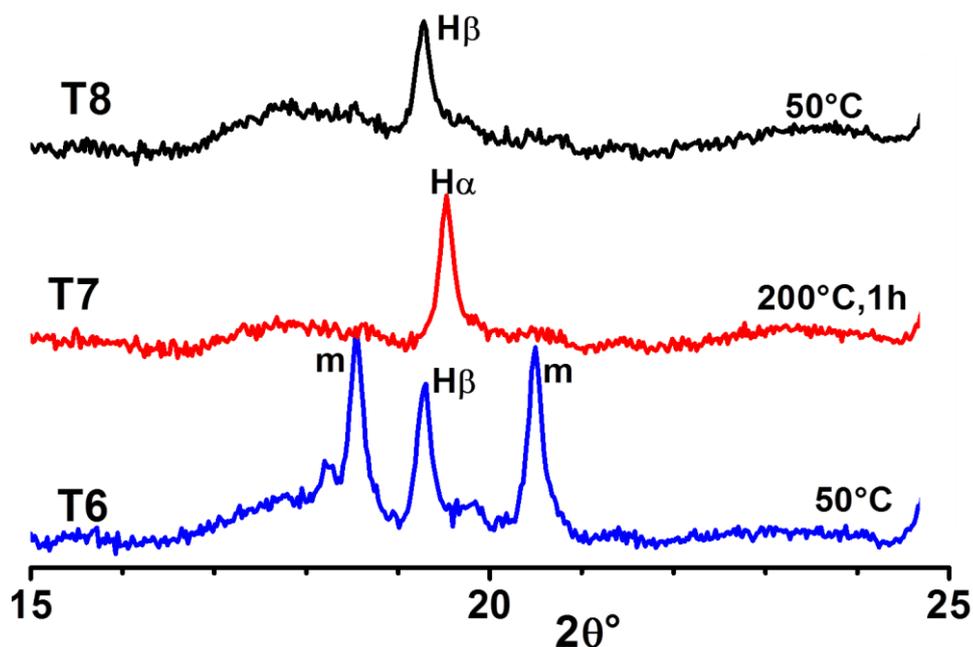


Figure IV-8 : Diffractogrammes enregistrés *in situ* sous une atmosphère de  $\text{CO}_2$  ( $P \approx 1$  atm) sur le composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h au terme de 7 mois de vieillissement selon

---

**les conditions données dans la figure IV-4 c) (la température d'enregistrement est rappelée sur les diagrammes).**

On remarque que les diagrammes RX enregistrés sur les échantillons composites Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h, vieillis pendant 6 et 7 mois sont très similaires. En effet, les diffractogrammes enregistrés à une température proche de l'ambiante avant tout traitement thermique, révèlent la présence des réflexions de la palygorskite (visibles dans le diffractogramme complet non reporté) en plus de celles correspondant aux phases m et  $H_\beta$  de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  comme le confirment les réflexions (020) et (110) de la phase m et (110) de la phase  $H_\beta$  observée dans la région  $2\theta = [15-25^\circ]$  (Figures IV- 7 et IV- 8). La fraction de phase  $H_\beta$  par rapport au carbonate d'argent total, est d'environ 29 % et 30 % au terme d'un vieillissement de 6 et 7 mois respectivement. Ces teneurs sont proches des 32 % trouvés dans le composite juste après sa préparation, c'est-à-dire avant qu'ils subissent un vieillissement. Cela confirme la stabilité remarquable de cette phase métastable dans le temps une fois qu'elle a été stabilisée par la palygorskite.

A l'issue du traitement thermique sous  $\text{CO}_2$  pendant 1 h à  $200^\circ\text{C}$ , les diffractogrammes enregistrés à cette température sur les deux composites vieillis montrent la disparition des pics des phases aussi bien monoclinique stable qu'hexagonale  $\beta$  métastable et la détection uniquement d'une seule réflexion à  $2\theta = 19,50^\circ$  ( $4,55 \text{ \AA}$ ) imputable à la phase hexagonale  $\alpha$  haute température [4] (fiche ICDD N° 00-031-1237). Ces résultats prouvent que dans ces conditions on a simultanément les transformations de phase :  $m \rightarrow \alpha$  et  $H_\beta \rightarrow \alpha$ . Par ailleurs, les diffractogrammes enregistrés dans les deux cas au retour à température ambiante révèlent la détection exclusive d'une seule réflexion à  $19,41^\circ$  ( $4,59 \text{ \AA}$ ) correspondant à la phase  $H_\beta$  métastable. Le refroidissement a donc produit une seule transformation de phase :  $\alpha \rightarrow \beta$ . On peut en déduire que dans nos conditions, la transformation  $\beta/\alpha$  est réversible tandis que  $m/\alpha$  est irréversible.

Ce résultat est très intéressant car il démontre qu'en passant par la phase hexagonale  $\alpha$  à  $200^\circ\text{C}$  en présence de palygorskite, il est possible de fabriquer un composite Pal- $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  contenant 100% de phase métastable  $H_\beta$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Il est remarquable que cette phase hexagonale résiste à la transformation en phase monoclinique normalement stable à température ambiante. C'est la preuve du rôle important que doit jouer la surface de la palygorskite dans ce processus. En procédant convenablement au vieillissement et au cyclage thermique sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  du composite Pal- $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  nous avons donc un

---

procédé pour former 100% de phase métastable photocatalytique.

Afin de vérifier si la stabilisation de la phase  $\text{H}_\beta$  métastable de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  est effectivement induite par la surface des fibres de palygorskite, le même traitement thermique que la figure IV- 4 c) a été appliqué sur un composite constitué d'une matrice de célite chargée avec  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  monoclinique. La célite est un dérivé de diatomées composée essentiellement de silice poreuse. L'échantillon célite- $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  utilisé est un matériau composite fourni par Aldrich avec un taux de carbonate d'argent d'environ 50 % en poids, c'est-à-dire très proche du composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h développé dans la présente étude. De plus, on peut penser qu'il a subi un vieillissement dans des conditions proches des nôtres car comme c'est un composé commercial il n'était pas fraîchement préparé et, comme tous les sels d'argent, il était stocké à l'air mais à l'abri de la lumière dans un emballage. On peut donc estimer que son vieillissement est comparable au notre (excepté la durée) et le traitement thermique décrit dans la figure IV- 4c lui a été appliqué. Les différents diffractogrammes acquis in situ sous  $\text{CO}_2$  en fonction de la température sont reportés sur la figure IV-9.

Le diagramme des RX de ce composite célite- $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  à température ambiante (T6), révèle la présence, en plus du pic à environ  $21,8^\circ$  correspondant à la célite, des réflexions aux alentours de  $18,54^\circ$  et  $20,50^\circ$  ( $4,78$ ,  $4,32$  Å respectivement) imputables à la phase monoclinique  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sans la moindre trace de réflexions tributaires à la phase métastable  $\beta$ -hexagonale. Après chauffage à  $200^\circ\text{C}$  sous une atmosphère de  $\text{CO}_2$  (T7), aucun changement n'a été repéré sur le diagramme des RX sauf une augmentation de l'intensité du pic correspondant à la célite qui résulte probablement de l'amélioration de sa cristallinité induite par le recuit à  $200^\circ\text{C}$ . Un léger décalage de son pic vers les petits angles est également observé en raison vraisemblablement d'une dilatation du réseau de silice à  $200^\circ\text{C}$ . Après retour à  $50^\circ\text{C}$ , le diagramme des RX enregistré (T8) est le même que les deux autres (le réseau de silice de la célite s'est contracté comme il l'était à l'ambiante). Ceci prouve que la célite est inerte vis-à-vis des transformations de phase qui impliqueraient la phase métastable  $\text{H}_\beta$  et qu'elle a même tendance à stabiliser la phase stable monoclinique. Cette étude comparative confirme irréfutablement que la surface des fibres de palygorskite joue effectivement un rôle majeur dans la stabilisation de la structure métastable hexagonale- $\beta$  de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

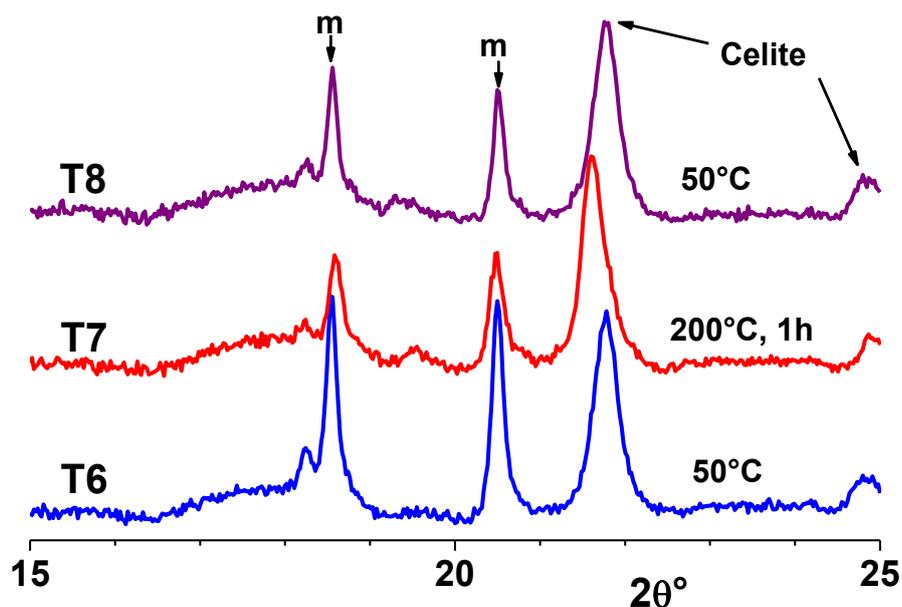
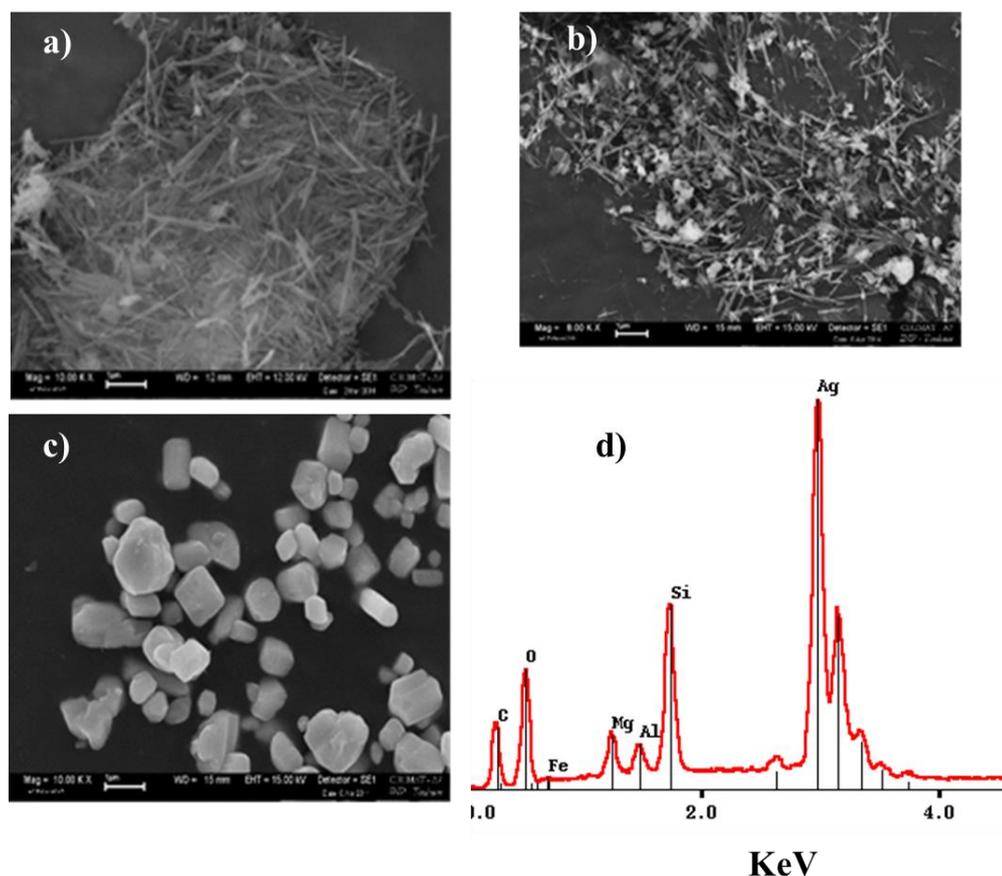


Figure IV-9 : Diffractogrammes enregistrés in situ en fonction de la température sur un échantillon composite céliste- $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  ( $P \approx 1 \text{ atm}$ ) durant un cycle thermique à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . La nomenclature  $T_i$  des diagrammes renvoie aux conditions indiquées dans la figure IV-4 c).

#### IV.1.2. Caractérisations microstructurales

La figure IV-10 présente des micrographies MEB de la palygorskite ( $\text{Na}^+$ -Pal) (Figure IV-10 a)), du nanocomposite Pal-57%  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h (Figure IV-10 b)) et de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur (Figure IV-10 c)).



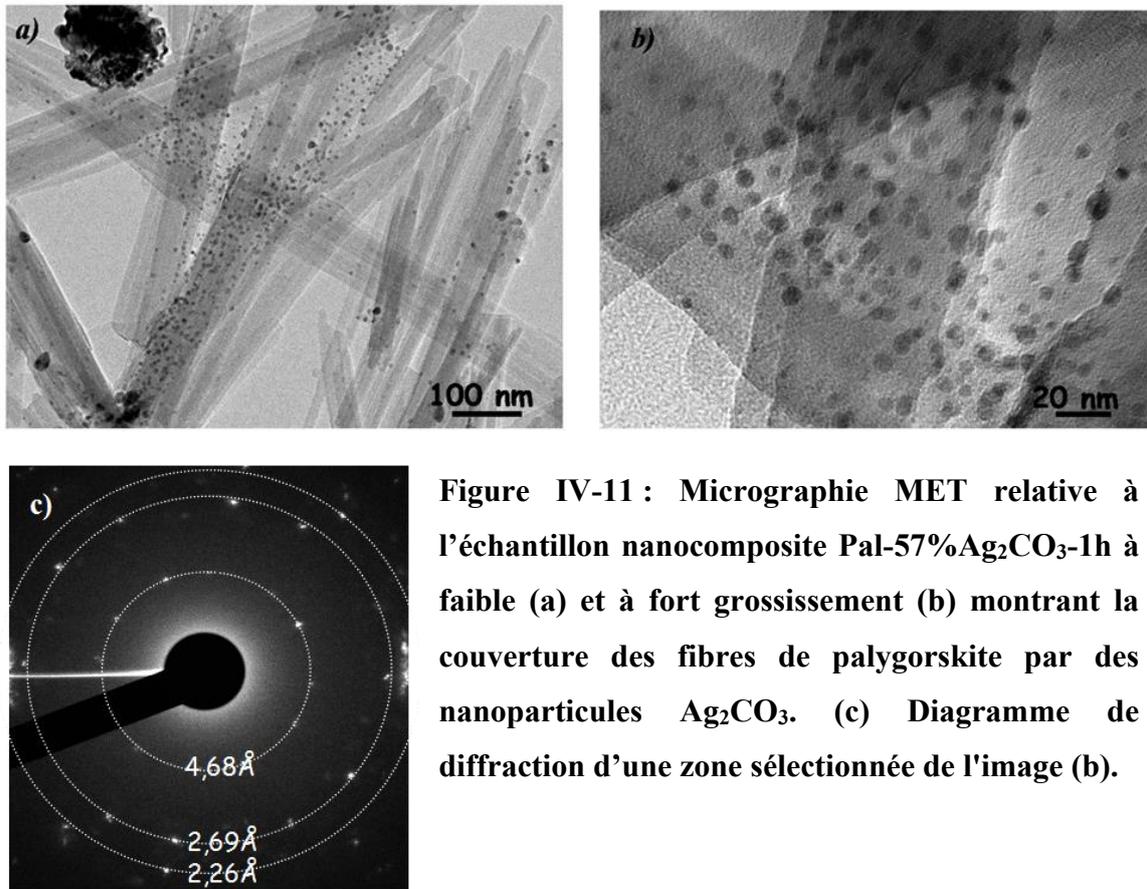
**Figure IV-10 : Micrographies du MEB montrant (a) les fibres de la palygorskite de départ, (b) des particules très fines de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  immobilisées sur des fibres de palygorskite et d'autres formant des amas enchevêtrés (Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h) et (c) des cristaux polyédriques et bien facettés de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur. d) L'analyse EDS du composite (Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h).**

Les fibres de la palygorskite apparaissent de longueur micrométrique (1  $\mu\text{m}$ ) et de diamètre nanométrique (10 à 50 nm). La micrographie MEB (Figure IV-10 b) réalisée sur le composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h montre que des particules de taille nanométrique ( $\approx 100$  nm) de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  se sont développées au contact de la palygorskite tandis que d'autres forment des amas de plus grosse taille enchevêtrés entre les fibres. Dans l'échantillon de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur élaboré en absence de palygorskite, les particules sont plus grosses et de forme plus régulière pouvant atteindre des tailles sub-micrométriques (500 nm). Cette observation semble indiquer à priori l'effet bénéfique des fibres de palygorskite en tant que supports de particules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pour limiter leur croissance. Compte-tenu des tailles nanométriques des constituants du composite Pal-57%  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , ce dernier sera qualifié de matériau nanocomposite.

---

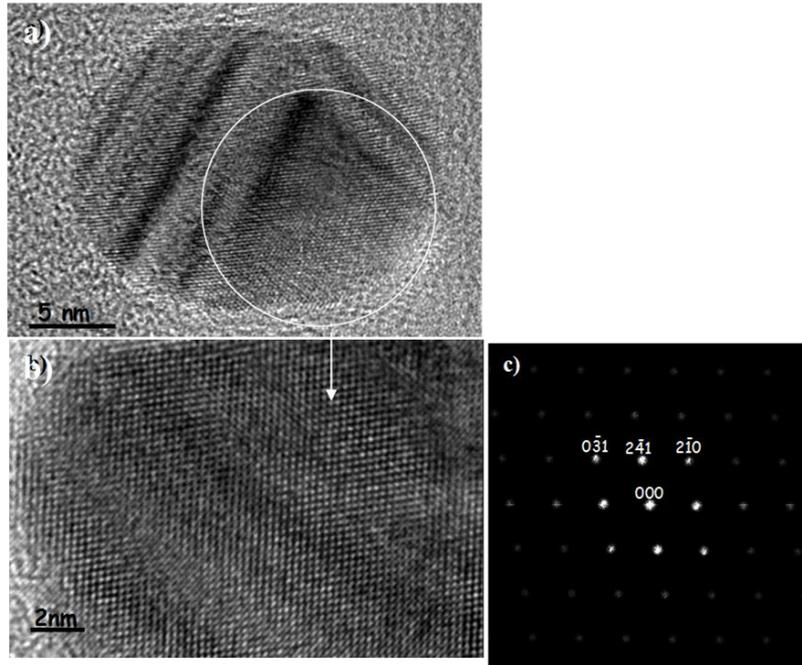
Les observations au MEB sont avantageusement complétées par les examens au MET. En effet, la figure IV-11a, reportant la micrographie MET relative à l'échantillon nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h, révèle d'une part, des petites particules de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sous forme d'agglomérats piégées dans l'enchevêtrement de fibres, et d'autre part, des fibres de la palygorskite plus ou moins recouvertes de particules monodisperses et nanométriques ( $10 \pm 2$  nm), et qui sont en plus bien dispersées sur la surface des fibres. Toutefois, certaines fibres apparaissent nues alors que d'autres apparaissent partiellement recouvertes de nanoparticules (Figure IV-10b). Ceci indique que toutes les surfaces des fibres de la palygorskite ne sont pas facilement accessibles aux espèces réactives pour assurer la croissance hétérogène de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dans les conditions de synthèse. L'analyse EDS (Figure IV-10c) révèle la présence des raies correspondant aux éléments constitutifs de la palygorskite en plus du pic de Ag. Ce qui confirme la coexistence de la palygorskite et de phase de carbonate d'argent dans le nanocomposite. Les agglomérats enchevêtrés entre les fibres de la palygorskite sont de taille micrométrique et sub-micrométrique (Figure IV-10 a). En revanche lorsque les fibres de la palygorskite sont couvertes de nanoparticules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , celles-ci apparaissent relativement plus fines de taille nanométrique, bien adhérentes aux surfaces des fibres du minéral argileux, monodisperses et éparpillées sur la surface des fibres mais sans qu'elles se touchent ou qu'elles coalescent entre elles ou qu'elles la tapissent entièrement en formant un film continu. Ces caractéristiques supportent bien l'idée qu'elles ont été formées par réaction directe sur la surface des fibres de la palygorskite.

La microdiffraction électronique effectuée sur des fibres de palygorskite chargées de nanoparticules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  révèle un diagramme en anneaux à des distances interréticulaires d'environ 4,68 ; 2,69 et 2,26 Å correspondants respectivement aux réflexions des plans (020), (-130) ou (-101) et (031) de la structure monoclinique  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (Figure 11c). Aucune preuve de la présence de phase hexagonale n'a été trouvée.



**Figure IV-11 : Micrographie MET relative à l'échantillon nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h à faible (a) et à fort grossissement (b) montrant la couverture des fibres de palygorskite par des nanoparticules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . (c) Diagramme de diffraction d'une zone sélectionnée de l'image (b).**

Cela pourrait être expliqué d'une part parce qu'il s'agissait d'une phase mineure dans l'échantillon analysé et donc difficile à trouver, et d'autre part par une amorphisation de cette phase métastable sous l'effet du faisceau électronique comme cela a été rapporté dans le cas de  $\text{AgBr}$  [9] ou par une transformation de phase  $\beta \rightarrow m$  également sous l'impact électronique.



**Figure IV-12 : a) micrographie électronique à haute résolution d'une nanoparticule oblongue ; b) partie de l'image (a) et (c) indexation de la transformée de Fourier issue de (b) confirmant qu'il s'agit de la phase stable monoclinique.**

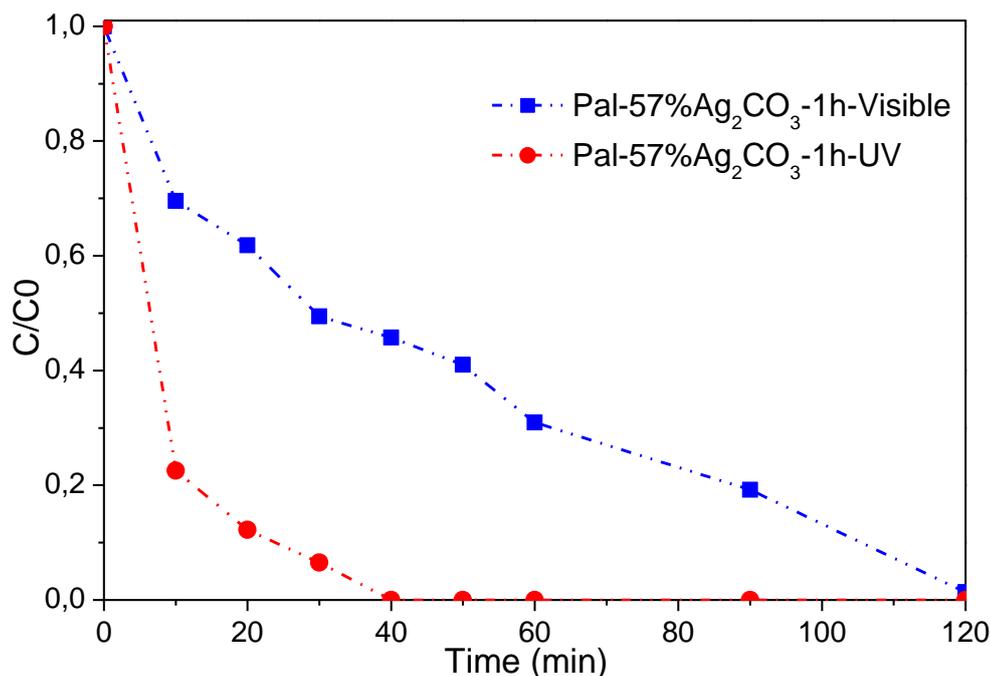
Une micrographie électronique à haute résolution d'une nanoparticule oblongue de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ( $8 \times 20$  nm) est représentée sur la figure IV- 12 a). L'indexation de la transformée de Fourier (Figure IV-12 c) issue d'une partie de l'image (Figure IV- 12 b) démontre qu'il s'agit de la phase monoclinique dans la direction du faisceau [126] selon les calculs du logiciel CARINE.

### **IV.1.3. Activité photocatalytique**

Comme rappelé dans la revue bibliographique (chapitre I), le carbonate d'argent pur, notamment sous la forme monoclinique, est bien connu pour son activité photocatalytique [26-28]. Or, comme nous l'avons démontré ci-dessus, on peut obtenir  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sous sa forme purement monoclinique stable ou hexagonale  $\text{H}_\beta$  métastable ou une combinaison des deux phases dans des proportions différentes en immobilisant  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sur la palygorskite via une optimisation du protocole de synthèse ainsi que du post traitement thermique sous  $\text{CO}_2$ . Ainsi, on cherche dans ce paragraphe à étudier l'activité photocatalytique –principalement dans le visible- des différents échantillons de photocatalyseurs supportés  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -Pal, élaborés selon les différents protocoles décrits dans le chapitre II puis traités thermiquement sous  $\text{CO}_2$ , vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du colorant modèle orange G (OG) très utilisé dans le domaine de l'industrie textile. Cette étude permettra de déterminer laquelle des deux phases m ou  $\text{H}_\beta$  est la plus active, et éventuellement d'identifier une composition optimale de ces deux phases qui révélerait des effets de synergie améliorant les performances des photocatalyseurs composites.

#### **IV.1.3.1. Etude de la photoactivité du nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h sous UV et dans le visible**

La figure IV-13 représente la superposition des courbes de variation de la proportion ( $C/C_0$ ) d'OG en présence du composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h (protocole 1) en fonction du temps d'irradiation UV et visible. Il importe de noter que dans les deux cas, la proportion d'OG restant dans le milieu aqueux diminue en fonction du temps, ce qui prouve que la photodégradation de l'OG est effective aussi bien sous irradiation UV que surtout dans le visible.



**Figure IV-13 : Evolution de la concentration d'OG sous irradiation UV (●) et sous lumière visible (■) en fonction du temps d'irradiation (t) pour le nanocomposite Pal-57%Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-1h.**

Toutefois, la photodégradation de l'OG sur le nanocomposite Pal-57%Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-1h apparaît être plus rapide sous UV que dans le visible. En effet, les deux courbes de variation de l'OG semblent suivre une loi cinétique de premier ordre. La constante de vitesse est estimée à partir de la pente du  $\ln(C/C_0)$  fonction du temps d'irradiation entre 0 et 30 min sous irradiation UV et entre 0 et 90 min sous la lumière visible. Elle est de l'ordre de  $0,1 \text{ min}^{-1}$  sous irradiation UV alors qu'elle vaut  $0,02 \text{ min}^{-1}$ , c'est-à-dire 5 fois inférieure dans le visible. De ce fait, la dégradation d'OG sous la lumière visible est totale au bout de 2 heures tandis que la dégradation de la même quantité sous irradiation UV s'achève au bout de 40 min. Par ailleurs, il importe de noter que sous les conditions de test photocatalytique, dans les deux cas, les courbes de dégradation de l'OG n'exhibent pas de paliers qui indiqueraient soit l'arrêt de la photodégradation dû à un empoisonnement du photocatalyseur, soit la dégradation de son composant actif  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dont on sait qu'il est sensible à la photocorrosion.

#### IV.1.3.2. Etude comparative de l'activité photocatalytique dans le visible des différents échantillons

Après avoir démontré que le nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h manifeste une bonne activité photocatalytique sous la lumière visible, nous avons testé l'activité vis-à-vis de la dégradation d'OG d'autres échantillons de nature diverse en solution aqueuse et sous irradiation visible à des fins de comparaison.

Comme le montre la figure IV-14, en présence de la palygorskite pure ( $\text{Na}^+$ -Pal), aucune variation significative de la concentration de l'OG n'est observée. Ce qui indique que l'argile fibreuse ne manifeste, comme prévu, aucune activité photocatalytique vis-à-vis la dégradation de l'OG du fait de l'absence d'une phase dotée d'une telle propriété. De plus, cela signifie également que l'adsorption de ce polluant anionique modèle est négligeable sur la palygorskite chargée négativement en raison de la répulsion de leurs charges respectives comme il est rapporté par la littérature [8,10]. En revanche, en présence de l'échantillon  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur présentant une structure 100% monoclinique, on assiste à une photodégradation continue d'OG. Une diminution de la concentration du colorant est observée avec une vitesse à l'origine de  $7,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , ce qui est environ 3 fois moindre que celle déterminée ci-dessus en présence du composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h. Par ailleurs, il importe de noter que le taux d'abattement d'OG en présence de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur atteint un seuil au-delà de 90 min, laissant environ 50 % d'OG dans la solution aqueuse après 2 heures. Ceci dénote soit un empoisonnement de la surface du photocatalyseur par les produits générés par la photodégradation soit sa photocorrosion (non étudiée dans ce travail). En revanche, avec le nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h, l'élimination de l'OG est continue et surtout complète après 2 h ce qui montre une efficacité supérieure.

En ce qui concerne le comportement photocatalytique des matériaux nanocomposites Pal- $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , la dégradation de l'OG augmente avec l'augmentation de la teneur totale en  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  comme en témoignent les courbes de variation de la proportion de l'OG en fonction du temps en présence des échantillons Pal-42% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h et Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h contenant 10,5 et 14,25 mg de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , respectivement. En effet, ces deux courbes se superposent pendant les 40 premières minutes, ce qui indique que la cinétique de dégradation de l'OG à l'origine est du même ordre de grandeur pour les deux photocatalyseurs, aboutissant à un abattement d'environ 55 % en 40 min. Au-delà de cette durée, l'activité photocatalytique de l'échantillon Pal-42% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h tend vers un seuil à 70 % d'abattement alors qu'une

élimination complète est obtenue avec le composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h après 2 h. Cette différence d'efficacité photocatalytique des deux nanocomposites est certainement due à la différence en teneur globale du carbonate d'argent.

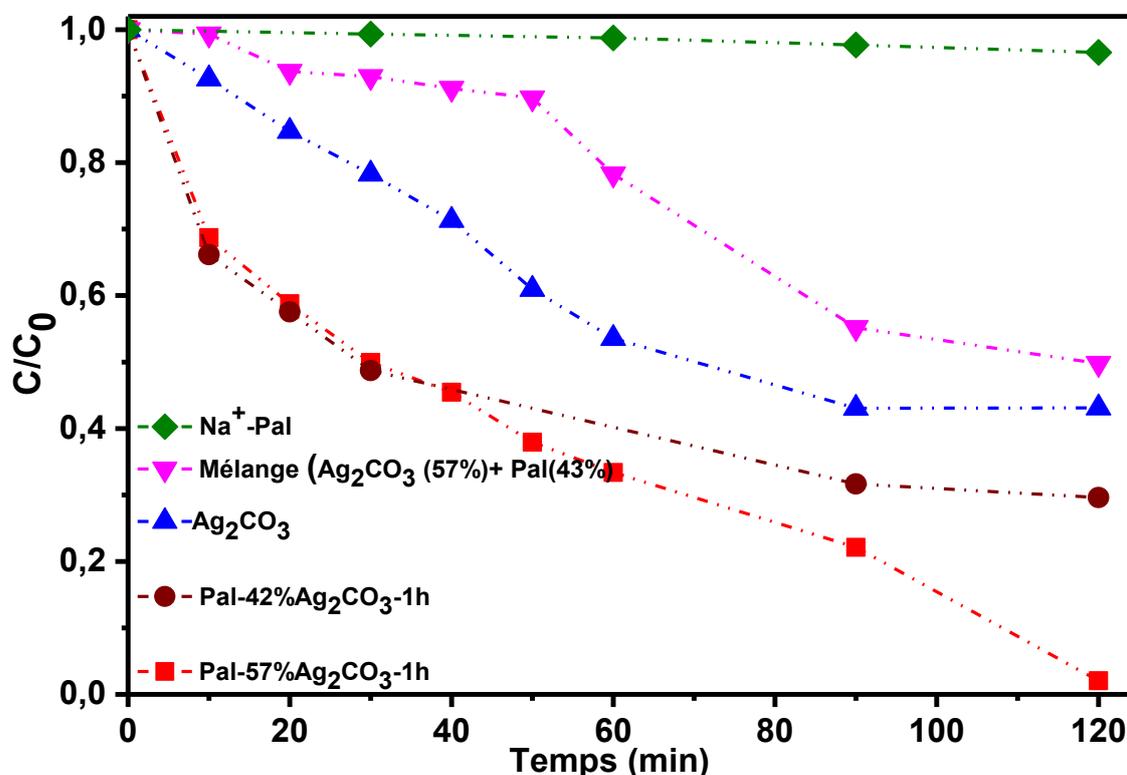
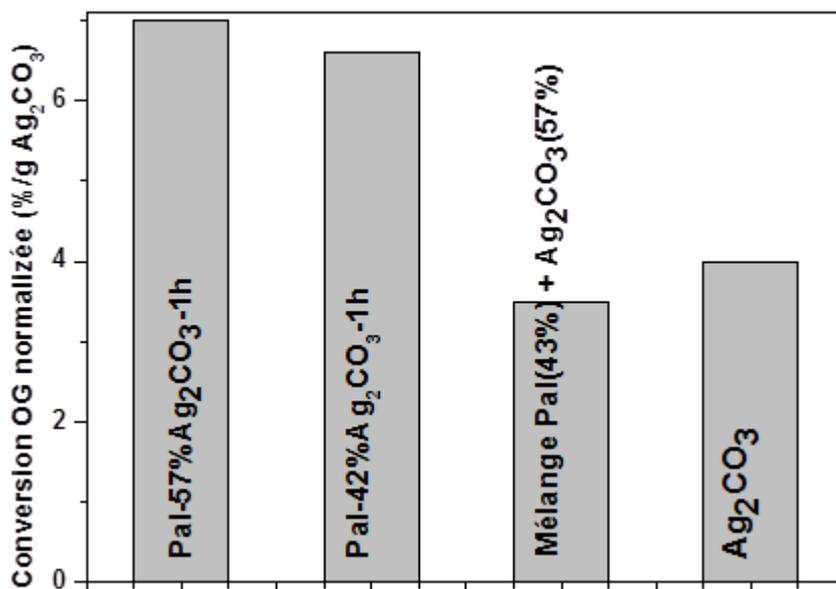


Figure IV-14 : Cinétique de conversion d'OG dans le visible en fonction du temps.  $C_0$  et  $C$  sont les concentrations d'OG à  $t=0$  et après un temps ( $t$ ) d'irradiation respectivement. Les données sont reportées pour (i) la palygorskite échangée aux ions  $\text{Na}^+$  ( $\text{Na}^+$ -Pal), (ii)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur, (iii) les nanocomposites Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h, (iv) Pal-42% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h et (v) le mélange simple au mortier de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et de la palygorskite contenant 57 % pds de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . La masse de chacun des quatre échantillons actifs ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , les 2 composites et le mélange) utilisés dans le test photocatalytique a été fixée à :

- 14,25 mg pour  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur,
- 25 mg pour Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h, dont 14,25 mg de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$
- 25 mg pour Pal-42% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h, dont 10,5 mg de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$
- 25 mg pour le mélange ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ + Pal), dont 14,25 mg pour  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

Pour vérifier si le carbonate d'argent contenu dans les nanocomposites est le seul élément qui influe sur l'activité photocatalytique, un échantillon contenant la même quantité massique de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (57 % pds) que le nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h synthétisé par précipitation, a été préparé par un simple mélange dans un mortier de quantités adéquates de carbonate d'argent et de la palygorskite. Comme l'illustre clairement la courbe de variation de la concentration d'OG, l'activité photocatalytique de ce simple mélange de 57% pds de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et de 43 % pds de palygorskite est nettement inférieure que celle du nanocomposite obtenu selon le protocole 1 qui a la même composition chimique. Le taux d'abattement de l'OG obtenu en présence du mélange atteint à peine 40% après 2 h sous la lumière visible alors que le nanocomposite permet une dégradation totale du colorant pendant la même durée (Figure IV-14). Cette différence d'activité photocatalytique entre les deux échantillons pourrait être attribuée à la différence de taille moyenne des particules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  comme cela a été démontré ci-dessus par les observations au MEB. En effet, les particules de carbonate d'argent dans le cas des nanocomposites élaborés selon le protocole 1 (Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h) sont de taille nanométrique et donc plus fines que les particules de taille micrométrique de l'échantillon  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur mélangé tout simplement à la palygorskite. La structure cristalline sous laquelle peut se trouver le carbonate d'argent peut également être un élément clé étant donné qu'il est 100% monoclinique dans le simple mélange [ $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  + palygorskite], alors que dans le nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h, il se présente sous les deux phases ( $m+H_\beta$ ) avec une proportion de 30% de la phase hexagonale métastable  $H_\beta$  (Tableau IV-2). Ce résultat montre le grand intérêt de la surface de la palygorskite qui d'une part stabilise la phase métastable hexagonale- $\beta$ , et d'autre part limite la croissance des particules dont la taille moyenne reste nanométrique tout en favorisant leur dispersion.

En vue de comparer rigoureusement l'activité photocatalytique des différents échantillons étudiés, il convient de ramener le taux de conversion du polluant que permet chacun de ces échantillons par rapport à sa teneur en  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . A cet effet, la figure IV-15 représente le taux de conversion d'OG à 120 min sous la lumière visible, normalisé par rapport à la masse de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  contenu dans chaque échantillon. Nous constatons que l'activité photocatalytique des différents échantillons augmente dans le sens: mélange  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ +palygorskite <  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur < Pal-42% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h  $\approx$  Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h.



**Figure IV-15 : Comparaison du taux conversion d’OG à 120 min normalisée à la masse du photocatalyseur  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  utilisé dans le test photocatalytiques pour différents échantillons soumis à une irradiation dans le visible.**

Les nanocomposites Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h et Pal-42% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h sont les photocatalyseurs les plus efficaces de la série puisqu’ils permettent d’éliminer environ 1,75 fois plus d’OG que l’échantillon  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur et 2 fois plus que le simple mélange de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  avec la palygorskite. Les deux nanocomposites n’ont pas la même efficacité photocatalytique dans le visible, celui à 57% de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  étant plus performant d’après la figure IV-14 mais après normalisation à la masse du carbonate d’argent leur activité normalisée est presque similaire (Figure IV-15).

#### **IV.1.3.3. Etude de l’influence de la proportion de la phase $\text{H}_\beta$ dans le nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h sur l’activité photocatalytique**

À ce stade, la comparaison de l’efficacité photocatalytique de la phase métastable  $\beta$ -hexagonale et celle de la phase monoclinique stable devient particulièrement intéressante. Pour cela, nous avons testé sous lumière visible l’activité photocatalytique de trois photocatalyseurs composites Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  qui diffèrent par leurs proportions en phases m- et  $\text{H}_\beta$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  à savoir :

- le nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h (1 h de digestion des réactifs) fraîchement synthétisé selon le **protocole 1** contenant environ 32% pds de la phase hexagonale métastable  $\beta$  et 68 % de la phase monoclinique stable de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (Tableau IV-2),

- le nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -24h (24h de digestion des réactifs) élaboré selon le **protocole 2** et comportant 100% de phase monoclinique  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et enfin,
- le nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h-6mois synthétisé selon le **protocole 3** qui consiste d'abord en la synthèse d'un échantillon nanocomposite selon le protocole 1 qu'on vieillit ensuite pendant 6 mois avant de lui faire subir un traitement thermique sous  $\text{CO}_2$  à 200°C suivi d'un refroidissement à l'ambiante. Ce dernier échantillon contient 100 % d'hexagonal  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ .

Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure IV-16.

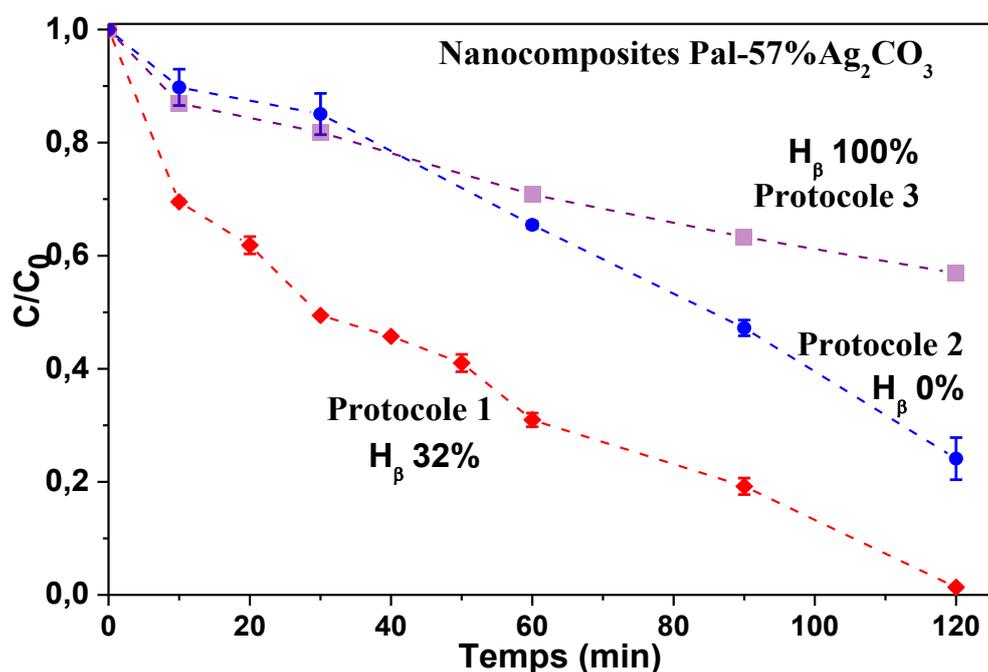


Figure IV-16 : Cinétique de conversion d'OG dans le visible en fonction du temps.  $C_0$  et  $C$  sont les concentrations d'OG à  $t=0$  et après un temps ( $t$ ) d'irradiation respectivement. Les données sont reportées pour trois échantillons nanocomposites Pal-57wt% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dans lesquels la proportion de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  cristallisant sous la forme hexagonale  $\beta$  est 0% (protocole 2), 32% (protocole 1) et 100% (protocole 3). La masse totale de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  était de 14,25 mg dans les 3 échantillons nanocomposites et la quantité des différents nanocomposites Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  utilisé à chaque test photocatalytique était de 25 mg.

Ils montrent que les deux nanocomposites Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -24h et Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h-6mois dans lesquels  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  cristallise à 100% sous forme monoclinique (protocole 1) et 100 % hexagonale  $\beta$  respectivement (protocole 3) manifestent quasiment le même

comportement photocatalytique vis-à-vis de la dégradation du colorant pendant la première heure de test photocatalytiques.

Au-delà d'une heure, le nanocomposite contenant 100 % de phase  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  monoclinique manifeste une activité photocatalytique meilleure que celle du nanocomposite renfermant 100% de phase hexagonale  $\beta$ , qui sans tendre vers un palier voit sa vitesse de dégradation se réduire. Ainsi, après 2 heures sous lumière visible, le taux d'abattement d'OG est aux alentours de 75 % pour le nanocomposite comportant 100 % de phase monoclinique  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et de 40 % pour celui constitué de 100% de phase hexagonale  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Toutefois, les deux nanocomposites n'exhibent aucun palier traduisant la survenue d'une désactivation photocatalytique ; ce qui signifie que leur vitesse de dégradation est lente et ils demandent donc de plus longues durées pour une photodégradation totale du polluant.

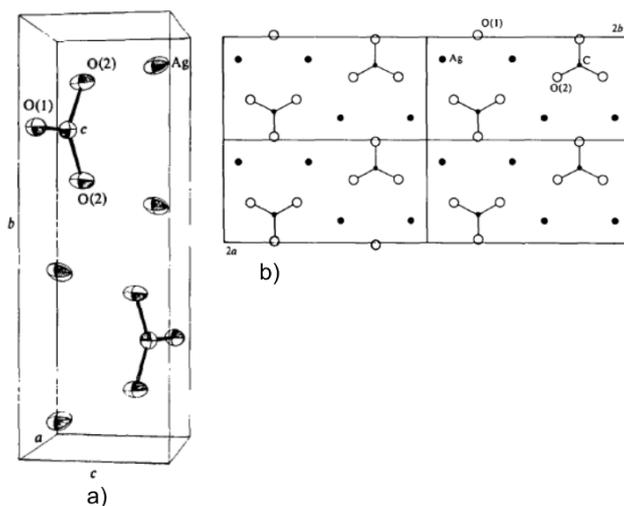
Le comportement photocatalytique du nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  contenant 32 % de phase  $\beta$ -hexagonal et 68 % de phase monoclinique vis-à-vis la dégradation de l'OG sous la lumière visible est tout particulièrement remarquable. En effet, grâce à sa composante photo-active biphasée m- +  $\text{H}_\beta$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ce nanocomposite présente au bout d'une heure de test, un taux d'abattement de l'OG environ 2,5 plus important que ceux manifestés par les nanocomposites dont la composante photo-active est monophasée (m ou  $\text{H}_\beta$ ), et il atteint un abattement d'environ 100% après 2 h d'irradiation visible.

## IV.2. DISCUSSION

### IV.2.1. Influence de la palygorskite sur la formation de $\text{Ag}_2\text{CO}_3$

En bon accord avec la littérature [2–7],  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  cristallise à température ambiante avec une structure stable monoclinique (Figures IV-1 et IV-5), sous la forme de cristaux polyédriques de taille micrométrique lorsqu'ils sont formés en phase homogène, c'est-à-dire en solution (Figure IV-10c). Le pic RX correspondant au plan  $\{-101\}$  à  $2\theta \approx 32,50^\circ$  de la structure monoclinique se déplace au cours du chauffage vers les petits angles, avant de disparaître pour laisser apparaître vers  $200^\circ\text{C}$  ceux de la phase hexagonale métastable  $\text{H}_\beta$  (Figure IV-5).

Ce résultat confirme la transformation  $m \rightarrow \text{H}_\beta$  qui a été rapportée dans la littérature à environ  $180^\circ\text{C}$  [29-34]. Le décalage angulaire du pic  $(-101)$  correspond à un élargissement de la distance interréticulaire des plans  $\{-101\}$ . Un tel élargissement peut se comprendre en examinant la structure de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  reportée par Masse et al. [11] (Figure IV-17).

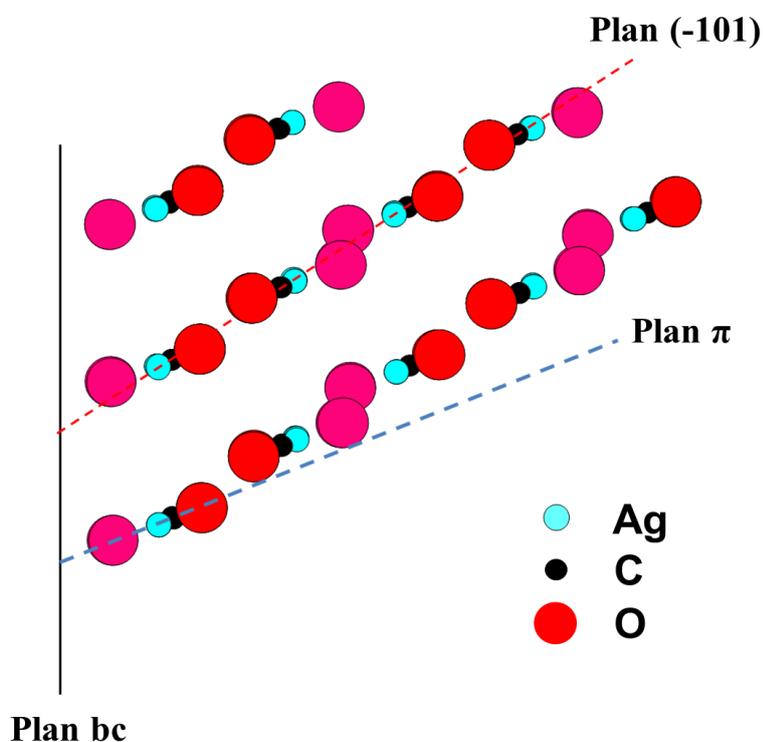


**Figure IV-17: a) Représentation ORTEP en perspective de la maille monoclinique  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  montrant la direction particulière des vibrations thermiques des atomes O et Ag ; b) Projection sur le plan ab de 4 mailles  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  illustrant la localisation des triangles de  $\text{CO}_3^{2-}$  et des atomes d'Ag [11].**

Ces auteurs ont identifié un plan particulier dénommé  $\pi$  passant par l'axe b et parallèle aux plans des triangles  $\text{CO}_3^{2-}$  (les ions carbonates formant des entités planes). Ce

plan  $\pi$  forme avec le plan  $ab$  un angle  $\pi/ab = 22^\circ$ . Ils ont aussi remarqué, et c'est le point important que l'on va retenir de leur étude, que la vibration thermique des atomes d'oxygène et d'argent était fortement anisotrope et importante, et se faisait dans une direction privilégiée et commune, normale au plan  $\pi$  (cf. les ellipsoïdes de vibration de la figure IV-17 [11]).

Selon les calculs que nous avons effectués avec le logiciel de cristallographie CARINE [12], le plan  $\{-101\}$  de la structure monoclinique passe par les atomes de carbone et d'argent, avec les atomes d'oxygène des anions  $\text{CO}_3^{2-}$  répartis alternativement de part et d'autre mais tout en étant presque dans ce plan. Ce plan  $\{-101\}$  fait un angle de seulement  $11^\circ$  avec le plan  $\pi$  (Figure IV-18).



**Figure IV-18 : Projection de la structure monoclinique de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  réalisée avec le logiciel CARINE montrant que le plan  $\{-101\}$  fait un angle d'environ  $11^\circ$  avec le plan  $\pi$  dont la normale pointe dans la direction d'agitation thermique la plus intense des atomes d'oxygène et d'argent.**

Il s'ensuit que les vibrations thermiques anisotropes des atomes d'oxygène et d'argent qui sont perpendiculaires au plan  $\pi$  sont aussi presque perpendiculaires à ce plan  $\{-$

101}, c'est-à-dire que l'axe longitudinal de leurs ellipsoïdes de vibration est presque parallèle à la normale du plan {-101}. En d'autres termes, les ellipsoïdes de vibration des atomes Ag et O pointent quasiment dans cette direction particulière normale au plan {-101}. Il s'en suit que l'agitation thermique est maximale dans l'espace interréticulaire {-101} ce qui génère une zone de faible cohésion du réseau cristallin particulièrement propice à des mouvements atomiques collectifs (glissement, clivages...) pouvant aller jusqu'à initier des transformations de phase. C'est précisément cette distance interréticulaire {-101} que l'on voit s'agrandir au cours du chauffage pour aboutir à la transformation  $m \rightarrow H\beta$ . L'activation de ce changement de structure doit demander par sa simplicité peu d'énergie ce qui rend la transformation réversible comme observé.

#### IV.2.2. Influence de la palygorskite sur la germination-croissance de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Les différences au niveau de la taille des particules et la nature des phases cristallisées dans les échantillons Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> synthétisés seuls ou en présence de la palygorskite pourraient être dues aux différents modes de nucléation qui se produisent dans les deux types de synthèse, puisque la germination hétérogène joue certainement un rôle majeur en présence des fibres de palygorskite.

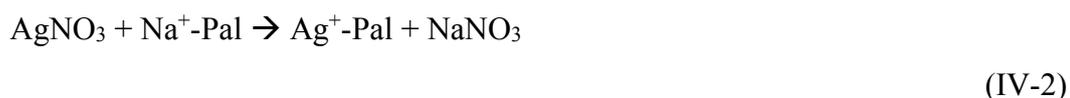
En effet, durant la synthèse du carbonate d'argent pur, la nucléation et la croissance se produisent en solution aqueuse, c'est à dire en **phase homogène**. Il en résulte que les cristallites Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> peuvent se développer pour former des cristaux de forme régulière. La croissance dans ce cas n'est pas limitée par le taux de nucléation. La distribution de la taille des grains est assez étroite et surtout ils atteignent une taille moyenne micrométrique. Ces cristaux sont bien facettés et exhibent une forme polyédrique avec des morphologies s'apparentant à des bâtonnets courts (Figure IV-10 c). Ces observations sont en parfait accord avec celles reportées par Xu et al. [13]. Dans ces conditions de synthèse, la densité des sites de nucléation est faible et le rayon critique nécessaire pour la stabilisation des germes est par conséquent relativement important puisqu'il n'y a pas de contraintes spatiales. Par conséquent, la croissance de la phase monoclinique stable se produit facilement sans formation évidente d'autres structures tel que démontré par DRX (Figure IV-1). Le mécanisme de la réaction mise en jeu au cours de cette nucléation homogène correspond à la réaction (IV-1) :



Au cours de la synthèse des nanocomposites Pal-Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, la croissance des cristallites Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> peut également se produire selon la réaction 1, c'est à dire par nucléation homogène puisque la synthèse se fait également en milieu aqueux. Cependant, les fibres de la palygorskite peuvent avoir deux effets importants.

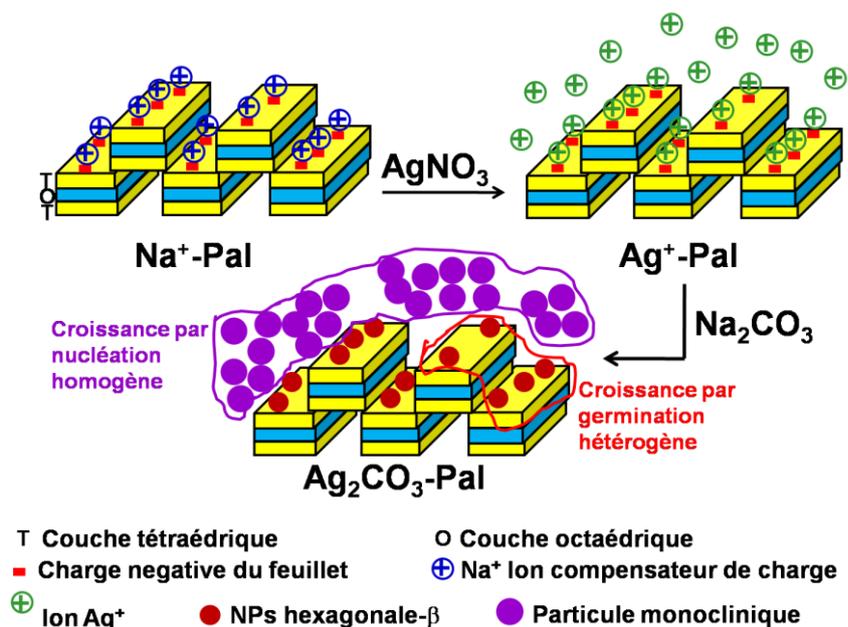
Le premier effet induit par la palygorskite est que les fibres peuvent agir comme un solide inerte qui, dans des conditions d'agitation vigoureuse de la dispersion aqueuse réactive, augmenteraient le taux de nucléation homogène. Ce brassage induirait une densité plus élevée de la germination en phase homogène avec pour conséquence la formation d'un plus grand nombre de petits cristaux Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Suivant cette hypothèse, ce mode de croissance en présence de palygorskite conduirait à une distribution de taille des grains Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> plus large, notamment vers les petites tailles, à leur enchevêtrement entre les fibres de palygorskite où les plus petites particules sont plus enclines à s'y agglomérer comme cela a été observée par MEB (Figure IV.10b) et MET (Figure IV.11a), et est schématisé dans la figure IV-19. Ces particules ne sont pas de ce fait fermement attachées à la surface de la palygorskite puisqu'aucune réaction interfaciale n'est mise en jeu dans ce mécanisme mais elles sont toutefois piégées par l'enchevêtrement.

Le deuxième effet attendu est évidemment que la surface des fibres de palygorskite peut également être le siège **d'une nucléation hétérogène**. Dans ce cas, il importe de rappeler que la palygorskite utilisée dans cette étude a été préalablement échangée avec des ions Na<sup>+</sup> selon la procédure d'homoionisation, décrite auparavant dans le chapitre II, qui conduit à la formation de palygorskite homoionisée Na<sup>+</sup>-Pal purifiée et exempte donc de carbonate, comme prouvé par la DRX (Figure IV-1). Ensuite la palygorskite homoionisée Na<sup>+</sup>-Pal est dispersée sous ultra-sons dans une solution aqueuse de AgNO<sub>3</sub> pendant 15 min puis la suspension est agitée pendant 60 min avant d'introduire une solution aqueuse de carbonate de sodium. En conséquence, durant les 75 min avant l'addition de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, les ions Ag<sup>+</sup> issus du nitrate d'argent présents dans la solution peuvent s'échanger avec les ions Na<sup>+</sup> localisés sur la surface des fibres de la palygorskite pour former Ag<sup>+</sup>-Pal selon la réaction (IV-2).



Ces ions Ag<sup>+</sup> adsorbés sur la surface des fibres constituent ainsi, lors de l'ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, des sites privilégiés de nucléation hétérogène et de croissance des cristallites Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ces

dernières se développent alors en formant une interface relativement forte avec les fibres de palygorskite. Ce mode de croissance hétérogène peut être représenté par la réaction (IV-3).



**Figure IV-19 : Illustration schématique de la croissance de la phase hexagonale métastable  $\beta$  au contact des fibres de la palygorskite et de phase monoclinique loin des fibres de la palygorskite.**

Les particules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  formées par ce mode de croissance hétérogène sont donc fortement attachées aux fibres de la palygorskite et leur taille moyenne est faible dans les conditions de synthèse pratiquées, probablement en raison d'effets stériques, de transport des réactifs ou de densité de nucléation élevée dans certains cas (Figures IV-11 a) et b)). Ce mécanisme hétérogène peut alors stabiliser la phase métastable hexagonale  $\beta$ .

La stabilité dans la suspension aqueuse de la palygorskite échangée par  $\text{Ag}^+$  ( $\text{Ag}^+\text{-Pal}$ ) engendrée par la réaction IV-2 lors de l'ajout de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  semble être préservée pour une durée de « maturation ou de digestion » courte, inférieure ou égale à environ 1 h, ce qui permet la croissance hétérogène de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sur les fibres suivant la réaction IV-3. En revanche, pour des durées de maturation/digestion relativement longues, en l'occurrence de 24 h, et en présence des ions  $\text{Na}^+$  en solution provenant du réactif  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la palygorskite

homoionisée en  $\text{Na}^+$  ( $\text{Na}^+$ -Pal) semble se régénérer via l'échange ionique inverse des ions  $\text{Ag}^+$  fixés sur la palygorskite par  $\text{Na}^+$  en solution, selon la réaction (IV-4).



Les réactions IV.3 et IV.4 sont donc en compétition. Il est à noter que le carbonate d'argent formé par la réaction IV.4 est assimilable à celui produit en phase homogène comme par la réaction IV.1 (cas de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur) au lieu de croître sur la surface des fibres de palygorskite. Cette formation de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  en phase homogène (réaction IV.4) engendre la structure monoclinique stable qui a pu être identifiée dans le composite obtenu après 24 h de maturation (nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -24h) comme le justifie l'analyse DRX (Figure IV-3).

Le fait que  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  cristallise sous les deux formes monoclinique ( $\alpha$ ) et hexagonale ( $\beta$ ) dans le composite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  consolide l'idée qu'elles sont engendrées selon les deux mécanismes différents de nucléation décrits ci-dessus (réactions IV.3 et IV.4). Cela suggère que chacun de ces deux mécanismes conduit à la formation d'une seule phase et les deux mécanismes peuvent se dérouler simultanément suivant les conditions. La phase monoclinique se forme par nucléation homogène en solution (réactions IV-1 et IV-4) alors que de fortes évidences étayées ci-dessus dénotent que la nucléation hétérogène sur la surface de la palygorskite assure la formation de la phase métastable hexagonale- $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (réactions IV-2 et IV-3). On peut même émettre l'hypothèse que les réactions IV.1 et IV.3 sont rapides alors que les réactions d'échange ionique IV.2 et IV.4 seraient lentes, et que c'est leurs cinétiques qui contrôlèrent les résultats des différents protocoles (en laissant plus de temps de maturation on favoriserait la réaction IV.4 et donc la formation de la phase monoclinique). L'effet de la surface de la palygorskite pour stabiliser une phase métastable a déjà été démontré dans le cas de  $\text{TiO}_2$  anatase [8]. Il en résulte que les nanoparticules de  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sont fortement attachées aux fibres de la palygorskite jusqu'à couvrir entièrement leur surface comme il sera démontré ci-après.

De plus, on peut admettre que les deux milieux, c'est-à-dire la surface des fibres de palygorskite et la solution aqueuse environnante, dans lesquels les nanoparticules d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  se développent ont des concentrations en ions  $\text{Ag}^+$  différentes. En effet, l'adsorption de  $\text{Ag}^+$  sur les surfaces des fibres de palygorskite, suite à leur échange cationique avec  $\text{Na}^+$ , offre vraisemblablement un milieu concentré dans lequel le développement de la phase hexagonale métastable  $\beta$  est favorisé. En revanche, les ions  $\text{Ag}^+$  en solution (non attachés)

---

seraient plus dilués dans la solution autour des fibres de la palygorskite où leur réaction avec  $\text{CO}_3^{2-}$  ajoutée aboutirait à la formation de la phase monoclinique. Cette différence permettrait ainsi de considérer d'une part que la phase hexagonale  $\beta$   $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  formée dans un milieu concentré serait « inactive » et donc une phase non transformable, et d'autre part que la structure monoclinique  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  développée dans un milieu dilué comme « active » et par conséquent transformable lors du traitement thermique, en parfait accord avec l'approche reportée par Nagy et al. [14].

Par ailleurs, il a été confirmé ci-dessus que lorsque les particules ne sont pas supportées sur les fibres de palygorskite, elles présentent une taille plus importante (pouvant atteindre 60  $\mu\text{m}$ ) que celles immobilisées sur la surface de la palygorskite. Ce résultat consolide davantage le rôle clé des fibres de la palygorskite qui permettent une réduction significative de la taille des particules grâce à la multiplicité des sites de nucléation.

Néanmoins, contrairement aux résultats de DRX, les observations au MET ne révèlent pas la présence de la phase hexagonale  $\beta$   $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dans le nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ -1h brut d'élaboration. Deux raisons sont susceptibles d'expliquer cette discordance. Premièrement, contrairement à la DRX qui permet d'analyser une quantité assez importante d'échantillon, le MET est une méthode d'analyse très locale ce qui rend difficile la détection d'une phase peu abondante parmi d'autres tels que nos nanocomposites dont la composition typique est 18 %pds hexagonale $\beta$ , 39 %pds monoclinique et 43 %pds palygorskite (Tableau IV-2). La deuxième raison, et vraisemblablement la plus crédible pourrait être l'instabilité de cette phase sous l'impact du faisceau électronique dans la chambre à ultra vide du microscope bien qu'aucune particule de  $\text{Ag}_2\text{O}$  ou  $\text{Ag}$  n'ait été détecté suite à une telle décomposition. Toutefois, l'étude minutieuse de ce phénomène de décomposition nécessite des investigations au MET plus poussées.

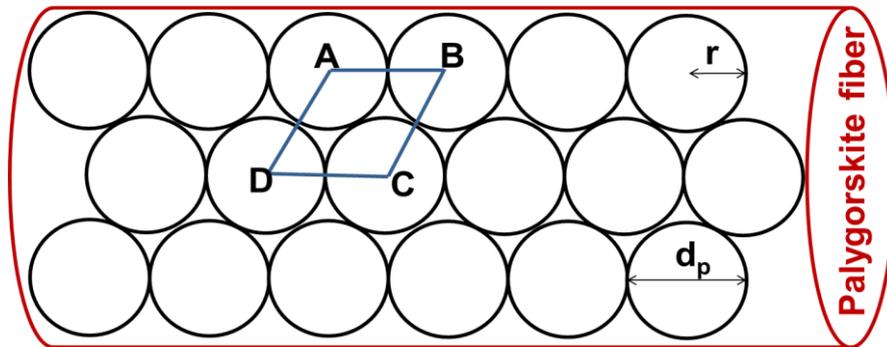
### **IV.2.3. Estimation de la teneur limite en $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ permettant le revêtement total des fibres de palygorskite**

Partant de l'hypothèse que  $\text{H}_\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$  ne se forme que sur la surface des fibres de palygorskite, il doit exister une teneur particulière atteignable dans un nanocomposite Pal- $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . A partir de considérations uniquement géométriques, nous avons développé dans cette section un modèle simple pour estimer ce seuil.

Les observations au MET (Figure IV-11) ont montré que les nanoparticules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  attachées sur les fibres étaient de forme quasi sphérique avec un diamètre moyen  $d_p = 2r = 10 \text{ nm}$  ( $r$  étant le rayon moyen). On peut alors assimiler les nanoparticules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  à des sphères dures et paver la surface à recouvrir avec un arrangement de sphères régulières. L'organisation la plus compacte est hexagonale comme schématisé sur la figure IV.20.

La densité surfacique, appelée aussi facteur de remplissage planaire ( $\tau$ ), correspondant au rapport entre la surface réellement occupée par les nanoparticules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  au sein de la maille et celle de la maille losangique est donné par la relation (IV-5) :

$$\tau = \pi r^2 / 2\sqrt{3} r^2 = \pi / 2\sqrt{3} \approx 0.907 \quad (\text{IV-5})$$



**Figure IV-20 : Schéma montrant l'arrangement hexagonal compact de sphères dures et régulières représentant des nanoparticules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  formant un revêtement uniforme sur une fibre de palygorskite.**

C'est donc près de 91% de la surface disponible qui est effectivement occupée par les sphères représentant les nanoparticules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Sachant que l'aire de la surface spécifique externe ( $S_{\text{ext-Pal}}$ ) de la palygorskite déterminée antérieurement par Rhouta et al. [15] est d'environ  $88 \text{ m}^2/\text{g}$ , la surface effective des fibres ( $S_{\text{eff}}$ ) réellement accessible et donc susceptible d'être occupée par les nanoparticules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pour une masse de 0,5 g de palygorskite mise en jeu dans la synthèse du nanocomposite peut être exprimée par:

$$S_{\text{eff}} = 0,5 \times S_{\text{ext-Pal}} \times \tau \quad (\text{IV-6})$$

Le nombre ( $N_p$ ) de nanoparticules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sphériques couvrant les fibres de palygorskite peut alors être estimé par le rapport entre  $S_{\text{eff}}$  et la surface d'un cercle de même diamètre qu'une nanoparticule sphérique (10 nm), selon l'expression (IV- 7) :

$$N_p = (0,5 \times S_{\text{ext-Pal}} \times \tau) / (\pi d_p^2 / 4) \quad (\text{IV-7})$$

Connaissant le volume d'une nanoparticule sphérique Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (V<sub>p</sub>), le volume total (V<sub>T</sub>) des nanoparticules Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> immobilisées sur les fibres de palygorskite est donné par (IV- 8) :

$$V_T = V_p \times N_p = 4\pi/3(d_p/2)^3[(S_{\text{ext-Pal}} / 2) \times \tau] / (\pi d_p^2 / 4) \quad (\text{IV-8})$$

La masse totale (m<sub>T</sub>) correspondante déduite de la masse volumique de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (ρ<sub>Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub> = 6.08 g.cm<sup>-3</sup>) est alors :

$$m_T = 4\pi/3(d_p/2)^3[(S_{\text{ext-Pal}} / 2) \times \tau] / (\pi d_p^2 / 4) \times \rho_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} \quad (\text{IV-9})$$

La masse totale des nanoparticules Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (m<sub>T</sub>) capables d'être immobilisées en une seule couche parfaitement couvrante sur les fibres de palygorskite a été ainsi estimée d'après l'équation IV-9 à 1,604 g. Cette masse totale de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ayant été calculée pour une quantité de 0,5 g de palygorskite dans le composite, cela correspond donc à une composition pondérale du composite de 76% pds de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et 24% pds de Pal.

Par cette approche purement géométrique, on estime donc que jusqu'à 76 % pds de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans le composite la surface à priori disponible des fibres de palygorskite n'est pas saturée par une monocouche de NPs Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ces nanoparticules se seraient développées par le mécanisme décrit par les réactions hétérogènes IV.2 et IV.3 et de ce fait elles auraient la structure hexagonale métastable β. Pour des proportions de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> supérieures à 76% pds, ce seraient les réactions en phase homogène IV.1 et IV.4 qui produiraient des nanoparticules dispersées dans le milieu et ces dernières auraient alors la structure monoclinique. Il est remarquable de constater que ce seuil d'environ 76 % pds de carbonate d'argent se retrouve sur la figure IV.3. Cette figure montre bien qu'au-dessus de ce seuil, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est 100% monoclinique alors qu'en dessous la proportion de phase hexagonale croit lorsque la quantité totale de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> diminue dans le nanocomposite.

Si ce modèle de croissance de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui consiste à basculer d'un mécanisme hétérogène produisant H<sub>β</sub> vers un mécanisme en phase homogène produisant la phase monoclinique se déroulait idéalement lorsqu'on augmente la quantité totale de carbonate d'argent dans le composite, avec une transition correspondant à la saturation de la surface des fibres de la palygorskite, on s'attendrait (i) à un changement plus abrupt au niveau de ce seuil et (ii) à obtenir près de 100% de H<sub>β</sub> en dessous de ce seuil. Or la proportion de H<sub>β</sub>-Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formée dans le composite Pal-Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> par rapport au carbonate d'argent total ne tend que vers

environ 60% pour les plus faibles teneurs pondérales de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , et ceci de manière progressive (Figure IV-3). Plusieurs raisons peuvent expliquer cette observation expérimentale.

Tout d'abord, le modèle géométrique est basé que sur quelques hypothèses qui ne sont pas toutes parfaitement respectées. Par exemple, (i) les NPs de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ne seraient pas suffisamment monodisperses, (ii) la surface des fibres de palygorskite ne serait pas uniformément recouverte d'une monocouche compacte de NP de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (les analyses MET ont effectivement montré des hétérogénéités avec des fibres partiellement recouvertes et d'autres nues car probablement moins accessibles), (iii) le recouvrement maximum de la surface des fibres ne correspondrait pas à un arrangement hexagonal compact, (iv) la formation de la 2<sup>ème</sup> voire 3<sup>ème</sup> couche de NP commencerait avant l'achèvement de la 1<sup>ère</sup> couche et c'est alors la phase monoclinique qui se formerait dans ces couches supérieures. Outre ces hypothèses, fondées mais imparfaites, il y a une limitation imposée par la CEC de la palygorskite. En effet, en tenant compte d'une CEC d'environ 21,2 meq/100 g de palygorskite déterminée par ailleurs [15], la quantité d'ions  $\text{Ag}^+$  échangés correspondant à l'équivalent de 1 CEC ne pourrait pas excéder 0,11 meq pour les 0,5 g de  $\text{Na}^+$ -Pal utilisés dans la synthèse du nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (réaction hétérogène IV.2). Comme décrit dans le chapitre II et rappelé par le tableau IV- 3, la quantité d'ions  $\text{Ag}^+$  impliquée dans la préparation des différents nanocomposites Pal-X% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (avec X= 10, 20, 42, 57, 68 et 80%pds) est presque x fois la CEC de la palygorskite (avec x= 3,5 ; 8 ; 23,5 ; 45,5 ; 70 et 182 respectivement).

**Tableau IV-3 : Quantité des ions  $\text{Ag}^+$  contenue dans les différents nanocomposites Pal-X% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  exprimée en équivalents de la CEC de la palygorskite pour différentes teneurs pondérales.**

	Pal-10% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$	Pal-20% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$	Pal-42% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$	Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$	Pal-68% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$	Pal-80% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$
Equivalent CEC de $\text{Ag}^+$	3,5	8,0	23,5	45,5	70,0	182,0

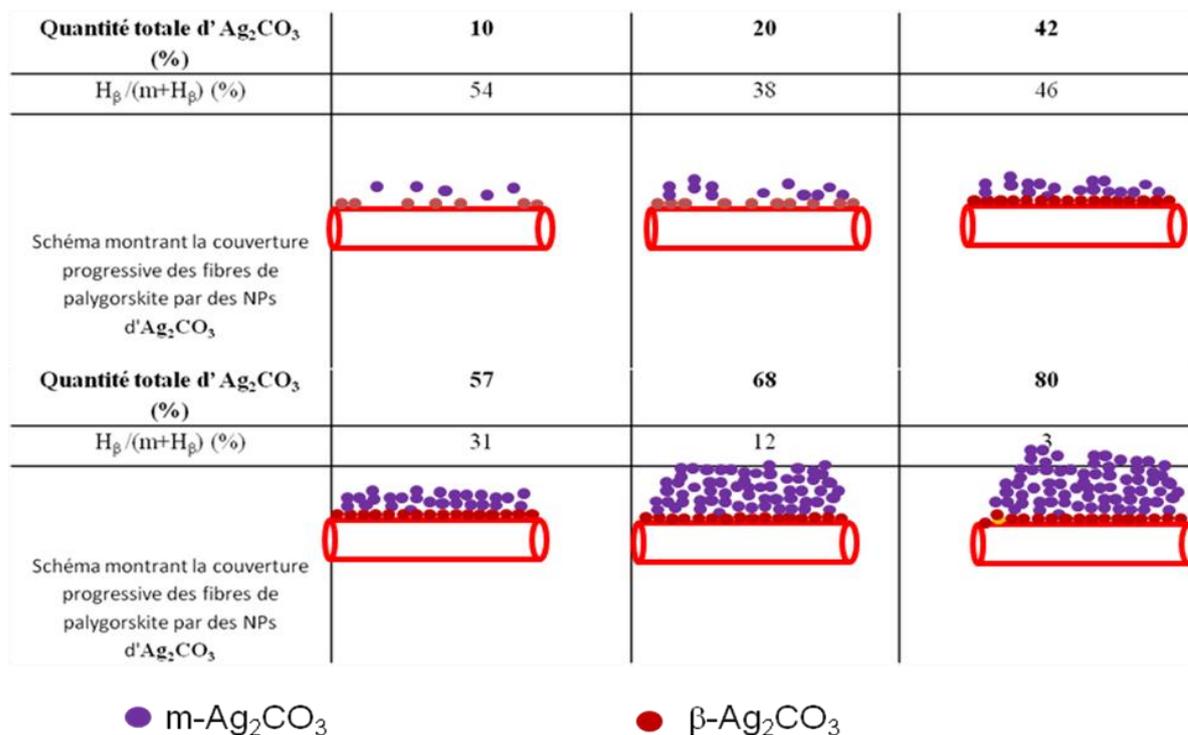
De même, la quantité d'ions  $\text{Ag}^+$  correspondant à la composition pondérale du composite de 76%pds de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et 24%pds de Pal déterminée ci-dessus par le modèle géométrique, et permettant le recouvrement total de la surface des fibres, équivaut à 110

---

CEC. Par conséquent, pas plus que 0,11 mmol d'ions  $\text{Ag}^+$  peut être échangé avec 0,11 mmol d'ions  $\text{Na}^+$  présents dans une masse de 0,5 g de palygorskite utilisée. Ces 0,11 mmol d'ions  $\text{Ag}^+$  conduiraient à la formation de  $\text{H}_\beta$  alors que l'excès passerait dans la solution où il réagirait avec  $\text{CO}_3^{2-}$  pour former la variété monoclinique de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ . Ainsi, cet excès est d'autant plus important que la teneur du nanocomposite en  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  augmente et corrélativement la proportion de phase monoclinique formée en solution entre les fibres devient progressivement prédominante par rapport à celle de la phase  $\text{H}_\beta$  développée sur la surface des fibres. De ce fait, la proportion de  $\text{H}_\beta$  devient infinitésimale et tend vers 0 pour la composition pondérale du composite aux alentours de 76%pds de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  comme le prévoit le modèle géométrique et le confirme la courbe expérimentale (Figure IV-3). Par ailleurs, il est connu qu'outre la contribution de la CEC, le maximum d'adsorption de cations dans la palygorskite et la sépiolite excède leur CEC, montrant que l'adsorption se produit aussi sur des sites neutres ce qui complexifie la modélisation mais confirme que la CEC seule ne peut pas régir l'adsorption [16].

En résumé, la croissance et donc l'immobilisation des nanoparticules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sur les surfaces des fibres de la palygorskite est contrôlée, pour des faibles pourcentages de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , à la fois par la surface effectivement accessible (modèle géométrique) et par la CEC de l'argile, ce qui produit majoritairement la phase  $\text{H}_\beta$ , tandis que pour des quantités totales de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  plus importantes la croissance du carbonate se produit en phase homogène pour former la phase monoclinique avec un enchevêtrement de ces nanoparticules dans les fibres de la palygorskite.

La figure IV-21 schématise la progression de la couverture des fibres de palygorskite au fur et à mesure que la quantité totale d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  augmente dans le composite.



**Figure IV-21 : Schéma montrant la couverture progressive des fibres de palygorskite en fonction du taux pondéral de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  dans le nanocomposite.**

#### IV.2.4. Effet du traitement thermique

La quantité de phase hexagonale métastable  $\beta$  pourrait être davantage augmentée en effectuant sous atmosphère de  $\text{CO}_2$ , un cyclage thermique. En effet, comme mis en évidence à travers les résultats regroupés dans le tableau IV-2, après le premier cycle thermique, la proportion de phase hexagonale  $\beta$   $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  augmente de 32 à 50%, se stabilise pour 5 h dans le noir et croit une fois de plus à environ 70% après le deuxième cycle. Ainsi, chaque cycle thermique agit comme un « cliquet anti-retour » qui permet d'incrémenter la phase métastable  $H_\beta$ . Ce fait est vraisemblablement dû à la mise en jeu au cours de chaque étape de la transformation de phase monoclinique en  $H_\beta$ . Lors du refroidissement à la température ambiante, une quantité significative de phase  $H_\beta$  ne se transforme pas réversiblement en variété monoclinique, contrairement à  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur à cause vraisemblablement de la stabilisation de  $H_\beta$  par les interactions avec la surface de la palygorskite. Pour l'échantillon avec une forte proportion de phase  $H_\beta$  (70%) par rapport à l'ensemble de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , il est fort

possible qu'une faible fraction de cette phase métastable  $\text{H}_\beta$  ne soit pas en contact direct avec la palygorskite (c'est-à-dire qu'elle pourrait être par exemple sous forme d'agrégats stabilisés par relations cristallographiques avec la phase monoclinique) et probablement elle ne se transformerait que lentement en phase monoclinique durant le vieillissement dans le noir pendant 60 h à l'ambiante.

Un vieillissement de plusieurs mois couplé au cyclage thermique sous  $\text{CO}_2$  agit d'une manière synergétique pour accroître la proportion de phase  $\text{H}_\beta$  de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  qui pourra ainsi atteindre 100%. A cet effet, le vieillissement durant plusieurs mois permet la déposition des nanoparticules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  de structure monoclinique sur celles de structure  $\text{H}_\beta$  immobilisées sur les fibres de la palygorskite pour former une ou plusieurs couches. D'ailleurs, la proportion de phase monoclinique dans les échantillons vieillis pendant 6 et 7 mois a été trouvée de même ordre de grandeur ( $\approx 32\%$ ) que celle dans les échantillons nanocomposites frais d'élaboration. Néanmoins, lors du traitement thermique sous  $\text{CO}_2$  à  $200^\circ\text{C}$ , les nanoparticules de structure monoclinique se convertissent en phase  $\text{H}_\beta$  et demeurent stables au retour à l'ambiante du fait qu'à leur tour elles deviennent vraisemblablement supportées et stabilisées par épitaxie sur les nanoparticules  $\text{H}_\beta$  sous-jacentes qui sont en contact direct avec la palygorskite.

#### **IV.2.5. Effet de la nature des phases $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ immobilisées sur la palygorskite sur l'activité photocatalytique.**

Les tests photocatalytiques effectués notamment dans le visible montrent que d'une part la phase monoclinique est plus photoactive que la phase hexagonale  $\text{H}_\beta$  pour l'élimination du colorant l'OG, et d'autre part que leur combinaison exhibe une activité photocatalytique encore meilleure que celle de chacune des composantes individuelles. En absence de données relatives aux énergies de gap de la phase hexagonale  $\text{H}_\beta$  pure, cette efficacité plus importante du nanocomposite biphasé ( $m + \text{H}_\beta$ ) résulte vraisemblablement d'un effet synergétique entre les deux phases à l'image de plusieurs couples semiconducteurs tels que  $\text{TiO}_2$ -anatase/ $\text{TiO}_2$ -rutile [8],  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$  [17] et  $\text{AgX}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$  [13,18].

### **IV-3 Conclusion**

Le présent chapitre rapporte l'immobilisation de nanoparticules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sur les fibres de la palygorskite naturelle d'origine marocaine dont le but est de développer des

---

photocatalyseurs supportés actifs sous irradiation visible. Le développement de tels photocatalyseurs supportés a été effectué par une voie humide simple et facile de précipitation. Un résultat remarquable obtenu est l'effet bénéfique de la palygorskite pour réduire de manière significative à l'échelle nanométrique la taille moyenne ( $\approx 10$  nm) des particules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  lorsqu'elles sont déposées directement sur la surface des fibres du minéral argileux conduisant ainsi à un matériau nanocomposite doté de propriétés photocatalytiques remarquables dans le domaine du visible.

Par ailleurs, la découverte la plus pertinente, originale et intéressante est la capacité de la surface de la palygorskite à stabiliser les nanoparticules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  supportées sur le minéral fibreux sous la forme de la phase métastable hexagonale  $\beta$ . En revanche, les particules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  non supportées cristallisent sous la structure stable monoclinique en formant des agglomérats enchevêtrés et piégés entre les fibres de la palygorskite. La phase métastable  $H_\beta$   $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  se développe probablement selon un mécanisme hétérogène contrôlé par le taux de nucléation représentés par la densité de sites de germination. Ce mode hétérogène de croissance se couple au mode de nucléation homogène qui intervient dans le milieu inter-fibreux pour former des agglomérats de particules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  monoclinique. Ces deux modes de croissance de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  conduit à l'obtention d'un nanocomposite dont la composante active en photocatalytique ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) est biphasée. Les proportions en phases m et  $H_\beta$  varient selon les quantités initiales des réactifs mis en jeu dans la procédure de synthèse ainsi que du temps laissé pour leur réaction (ou bien leur maturation/digestion). La composition de ce nanocomposite en m et  $H_\beta$  peut être de plus régulé et contrôlé en appliquant un cycle thermique original sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  couplé à un vieillissement pendant plusieurs mois. Ainsi, on a pu obtenir des nanocomposites Pal- $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sous forme monoclinique ou hexagonale  $H_\beta$  purs (*i.e.* monophasé) ou un mélange présentant des proportions différentes en m et  $H_\beta$ .

Les tests photocatalytiques pour éliminer le colorant OG dans le visible effectués en présence des nanocomposites Pal-42% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  synthétisés par précipitation ont démontré que ce dernier est le plus actif, et même par rapport à  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  pur et de loin par rapport à un mélange simple de 57% d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  et 43% palygorskite.

Par ailleurs, les nanocomposites Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , dans lesquels  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  monophasé cristallise exclusivement sous forme de phase hexagonale métastable  $H_\beta$  ou monoclinique stable m, manifestent une activité photocatalytique quasi similaire durant environ une heure,

mais au-delà de cette durée, le nanocomposite à base de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  monoclinique s'avère plus actif que celui à base de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  hexagonal  $\beta$ . Toutefois, le nanocomposite Pal-57% $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  biphasé, composé de 32% de phase  $\text{H}\beta$  et 68% de phase m présente la meilleure activité photocatalytique dans le visible résultant vraisemblablement d'une synergie entre les deux variétés cristallines de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  à l'instar du comportement d'autres couples de photocatalyseurs tel que rutile et anatase dans le cas de la poudre de  $\text{TiO}_2$  commercialement connu sous le nom de Degussa P25.

---

**REFERENCES**

- [1] B. Rhouta, E. Zatile, L. Bouna, O. Lakbita, F. Maury, L. Daoudi, et al., Comprehensive physicochemical study of dioctahedral palygorskite-rich clay from Marrakech High Atlas (Morocco), *Phys. Chem. Miner.* 40 (2013) 411–424.
- [2] Y. Sawada, N. Watanabe, H. Henmi, N. Mizutani, M. Kato, Thermal decomposition of silver carbonate, *Thermochim. Acta.* 138 (1989) 257–265.
- [3] Y. Sawada, N. Mizutani, M. Kato, Thermal decomposition of silver carbonate, *Thermochim. Acta.* 143 (1989) 319–324.
- [4] Y. Sawada, N. Mizutani, M. Kato, Thermal decomposition of silver carbonate Part III. High temperature X-ray diffraction analysis, *Thermochim. Acta.* 146 (1989) 177–185.
- [5] Y. Sawada, N. Kanou, N. Mizutani, Thermal decomposition of silver carbonate. Part 4. High pressure differential thermal analysis under an atmosphere of carbon dioxide, *Thermochim. Acta.* 183 (1991) 279–287.
- [6] Y. Sawada, K. Manabe, Thermal decomposition of silver carbonate, *J. Therm. Anal.* 37 (1991) 1657–1663.
- [7] P. Norby, R. Dinnebier, a N. Fitch, Decomposition of Silver Carbonate; the Crystal Structure of Two High-Temperature Modifications of  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3628–3637.
- [8] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, M.-C. Lafont, a. Jada, et al., Synthesis, characterization and photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  supported natural palygorskite microfibers, *Appl. Clay Sci.* 52 (2011) 301–311.
- [9] Y. Yang, G. Zhang, Preparation and photocatalytic properties of visible light driven Ag-AgBr/attapulgite nanocomposite, *Appl. Clay Sci.* 67–68 (2012) 11–17.
- [10] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, a. Jada, F. Maury, L. Daoudi, et al., Correlation between eletrokinetic mobility and ionic dyes adsorption of Moroccan stevensite, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 527–530.
- [11] R. Masse, J.C. Guitel, A. Durif, Structure du carbonate d'argent, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 35 (1979) 1428–1429.
- [12] <http://carine-crystallography.software.informer.com/3.1/>, (n.d.).
- [13] H. Xu, J. Zhu, Y. Song, T. Zhu, W. Zhao, Y. Song, et al., Fabrication of AgX-loaded  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (X = Cl, I) composites and their efficient visible-light-driven photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.* 622 (2015) 347–357.

- [14] D. Nagy, J.B. Vergette, J.P. Connolly, Differential Thermal Analysis Studies on  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , (1971).
- [15] L. Daoudi, A. Knidiri, B. Rhouta, Structure , properties and genesis of Moroccan palygorskite, 25 (2009) 855–862.
- [16] Z. Ji, X. Shen, J. Yang, Y. Xu, G. Zhu, K. Chen, Graphene Oxide Modified  $\text{Ag}_2\text{O}$  Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible-Light Irradiation, Eur. J. Inorg. Chem. 2013 (2013) 6119–6125.
- [17] Z.-M. Yang, Y. Tian, G.-F. Huang, W.-Q. Huang, Y.-Y. Liu, C. Jiao, et al., Novel 3D flower-like  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  microspheres with highly enhanced visible light photocatalytic activity, Mater. Lett. 116 (2014) 209–211.

**Chapitre V : Photocatalyseurs à base  
de TiO<sub>2</sub> dopé au soufre et TiO<sub>2</sub>  
supporté sur palygorskite élaborés par  
mécanosynthèse**

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de caractérisations ainsi que des tests photocatalytiques vis-à-vis de l'élimination du colorant modèle l'orange G (OG) du milieu aqueux de deux types de photocatalyseurs : TiO<sub>2</sub> dopé au soufre et TiO<sub>2</sub> supporté sur une argile fibreuse naturelle d'origine marocaine : la palygorskite. La synthèse de ces deux types de photocatalyseurs a été remarquablement achevée par la voie sèche de mécanosynthèse en mettant en jeu le précurseur de sulfate de titanyl hydraté (TiOSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O).

Dans cette étude, nous avons examiné l'influence des conditions de synthèse (vitesse et temps de broyage, rapport massique  $m_{\text{TiOSO}_4}/m_{\text{palygorskite}}$ , température du recuit) sur les caractéristiques structurale, microstructurale, physico-chimique, texturale, ... des différents échantillons élaborés et leur corrélation avec leur activité photocatalytique dans le visible ou sous irradiation UV.

L'élaboration par mécanosynthèse s'est avérée une voie particulièrement très intéressante dans la mesure où elle a permis :

- dans le cas de TiO<sub>2</sub> seul, son dopage par le soufre en plus de la formation, outre la phase anatase, de la phase très rare dite B, de structure monoclinique, et par conséquent une activité importante dans le visible ;
- l'immobilisation de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sur les fibres de la palygorskite permettant l'obtention d'un photocatalyseur supporté actif sous UV.

Les conditions d'élaboration de ces échantillons sont exhaustivement décrites dans le chapitre II, §II.2.1.1.

## V.1. Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> dopé au soufre

### V.1.1. Caractérisations

#### V.1.1.1. Etude structurale

En vue de vérifier l'influence du broyage mis en jeu en mécanosynthèse sur la nature des phases, la DRX a été appliquée sur un échantillon du composé précurseur commercial TiOSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O tel qu'il a été reçu et après qu'il ait subi un broyage à une vitesse de 500 rpm et pendant 30 min (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500). Les diffractogrammes correspondant sont superposés sur la figure V-1.

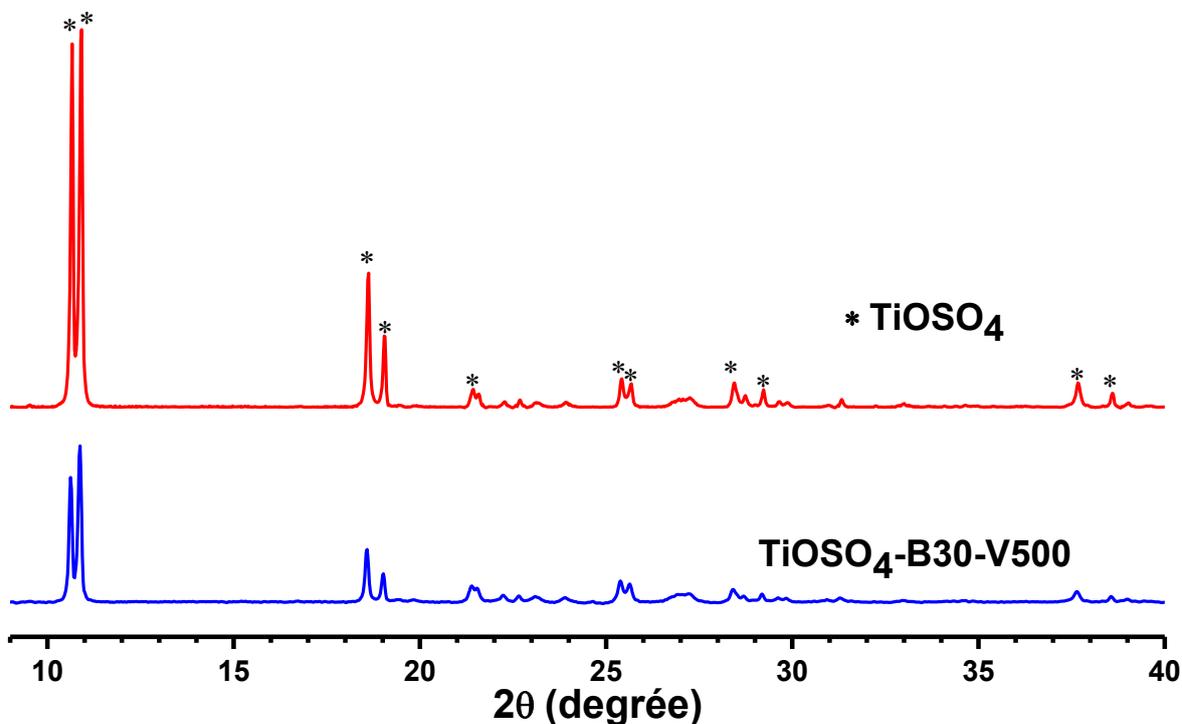


Figure V-1 : Superposition des diagrammes de DRX des échantillons : TiOSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O commercial tel qu'il est reçu (TiOSO<sub>4</sub>) et après broyage (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500) sans calcination.

On constate que les deux composés présentent les mêmes principales réflexions aux positions angulaires 2θ de 10,67° (8,35Å), 10,95° (8,20Å), 18,61° (4,79Å), 19,07° (4,69Å), 21,43° (4,16Å), 25,44° (3,50Å), 25,70° (3,47Å), 28,47° (3,13Å), 29,25° (3,05 Å), 37,70

(2,38 Å), 38,61 (2,33 Å). Toutes ces réflexions peuvent être indexées exclusivement sur la base du composé TiOSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O (fiche JCPDS N° 00-014-0503) et par conséquent, aucune réflexion susceptible d'être attribuée à une autre phase cristalline n'est observée. Toutefois, ces réflexions paraissent nettement moins intenses et relativement plus larges dans l'échantillon broyé par rapport à celui reçu. Cette remarque indique que l'opération du broyage affecte la cristallinité du composé en induisant vraisemblablement son amorphisation progressive d'une part et que les produits qui peuvent éventuellement se former sont également amorphes d'autre part. De tels effets d'amorphisation sont couramment rencontrés en mécanosynthèse qui procède d'abord par une activation du réactif par transfert énergétique [1].

Afin d'examiner l'effet du recuit sur l'évolution structurale de l'échantillon brut de broyage (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500), des diffractogrammes de RX ont été enregistrés à la température ambiante sur des échantillons préalablement calcinés pendant 1h sous air aux températures de 500, 600, 700 et 800 °C (figure V-2).

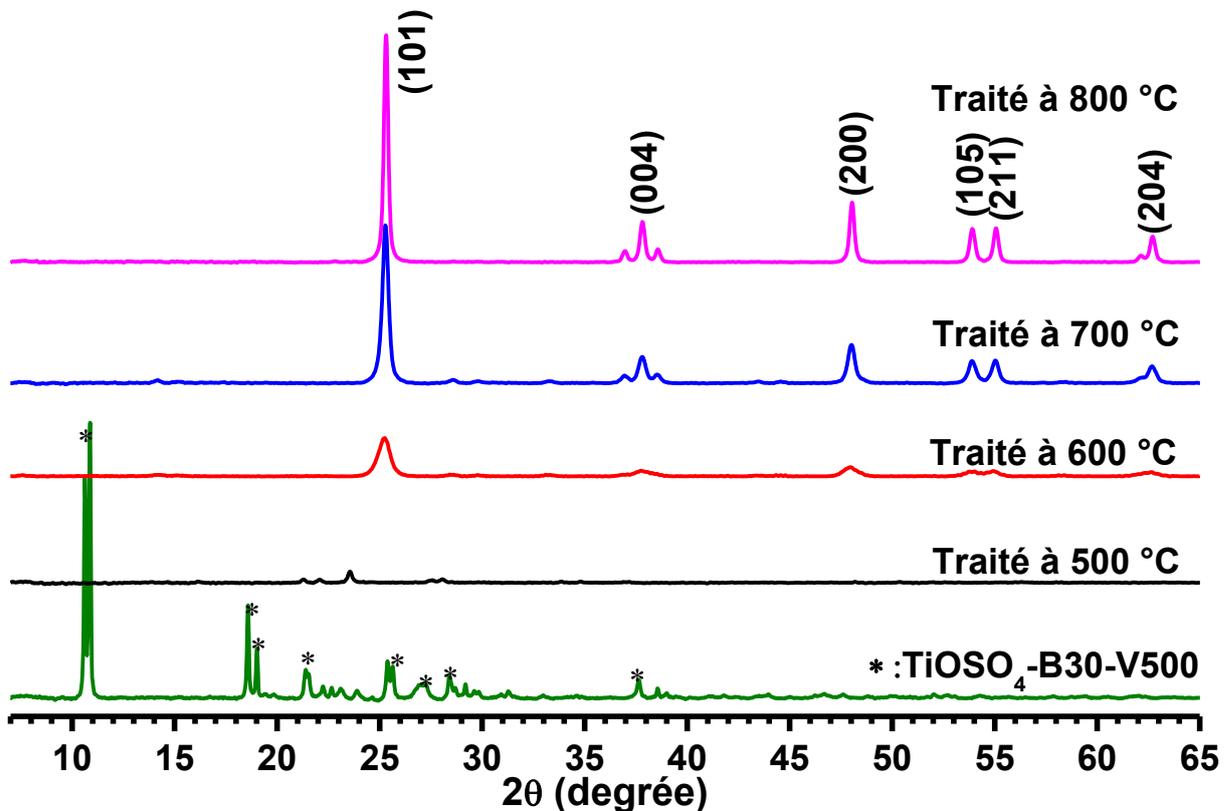


Figure V-2 : Superposition des diagrammes de DRX des échantillons de TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500 brut d'élaboration et calcinés à 500, 600, 700 et à 800 °C pendant 1h sous air.

La superposition de ses diagrammes montre que, par comparaison au diffractogramme de l'échantillon broyé, quelques réflexions aux positions angulaires  $2\theta$  de  $21,3^\circ$  ( $4,17\text{\AA}$ ),  $22,01^\circ$  ( $4,02\text{\AA}$ ),  $23,55^\circ$  ( $3,77\text{\AA}$ ) et de  $28,01^\circ$  ( $3,17\text{\AA}$ ) correspondant au composé plutôt déshydraté de TiOSO<sub>4</sub> (fiche ICDD 01-086-0647) subsistent avec des intensités extrêmement faibles après calcination à  $500^\circ\text{C}$  et disparaissent dans les diffractogrammes des échantillons recuits au-delà de  $600^\circ\text{C}$ .

Hormis ces réflexions, aucune raie témoignant de la cristallisation d'une autre phase n'a pu être détectée dans le diagramme de l'échantillon calciné à  $500^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, de nouvelles réflexions bien définies et intenses aux positions angulaires  $2\theta$  de  $25,30^\circ$  ( $3,52\text{\AA}$ ),  $37,00^\circ$  ( $2,43\text{\AA}$ ),  $37,80^\circ$  ( $2,38\text{\AA}$ ),  $38,53^\circ$  ( $2,33\text{\AA}$ ),  $48,05^\circ$  ( $1,89\text{\AA}$ ),  $53,94^\circ$  ( $1,70\text{\AA}$ ),  $55,07^\circ$  ( $1,66\text{\AA}$ ) et  $62,73^\circ$  ( $1,48\text{\AA}$ ) sont clairement observées au-delà de  $600^\circ\text{C}$  dans les échantillons broyés et calcinés. **L'indexation rapide de ces diagrammes** révèle que ces réflexions correspondent à l'anatase (fiche ICDD 01-021-1272). Ces réflexions deviennent d'autant plus fines, résolues et intenses que la température est de plus en plus élevée, ce qui dénote l'amélioration de la cristallisation de l'anatase avec la température du recuit. Ces résultats sont pleinement confirmés par la diffraction des rayons X *in situ* en fonction de la température.

En effet, la figure V-3 révèle essentiellement que les réflexions dues au précurseur hydraté TiOSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O diminuent progressivement d'intensité au fur et à mesure que la température augmente de l'ambiante à  $200^\circ\text{C}$  et disparaissent quasiment vers  $250^\circ\text{C}$ . Entre  $250$  et  $450^\circ\text{C}$ , aucune réflexion nette n'est observée. A  $500^\circ\text{C}$ , une ébauche de quelques réflexions faibles, diffuses et moins résolues émerge aux positions angulaires de  $25,33^\circ$  ( $3,52\text{\AA}$ ) et  $48^\circ$  ( $1,89\text{\AA}$ ) correspondant aux plans (101) et (200) respectivement de la phase anatase de TiO<sub>2</sub>. Ce résultat démontre que cette phase formée à  $500^\circ\text{C}$  est quasiment amorphe. Au-delà de  $550^\circ\text{C}$ , ces deux raies principales et plusieurs autres caractéristiques de l'anatase, sont d'autant mieux résolues et plus intenses que la température augmente jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ . Aucun changement n'est détecté au retour à la température ambiante.

Ce résultat indique l'amélioration de la cristallisation de TiO<sub>2</sub> anatase avec la température du recuit et sa stabilité remarquable jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ .

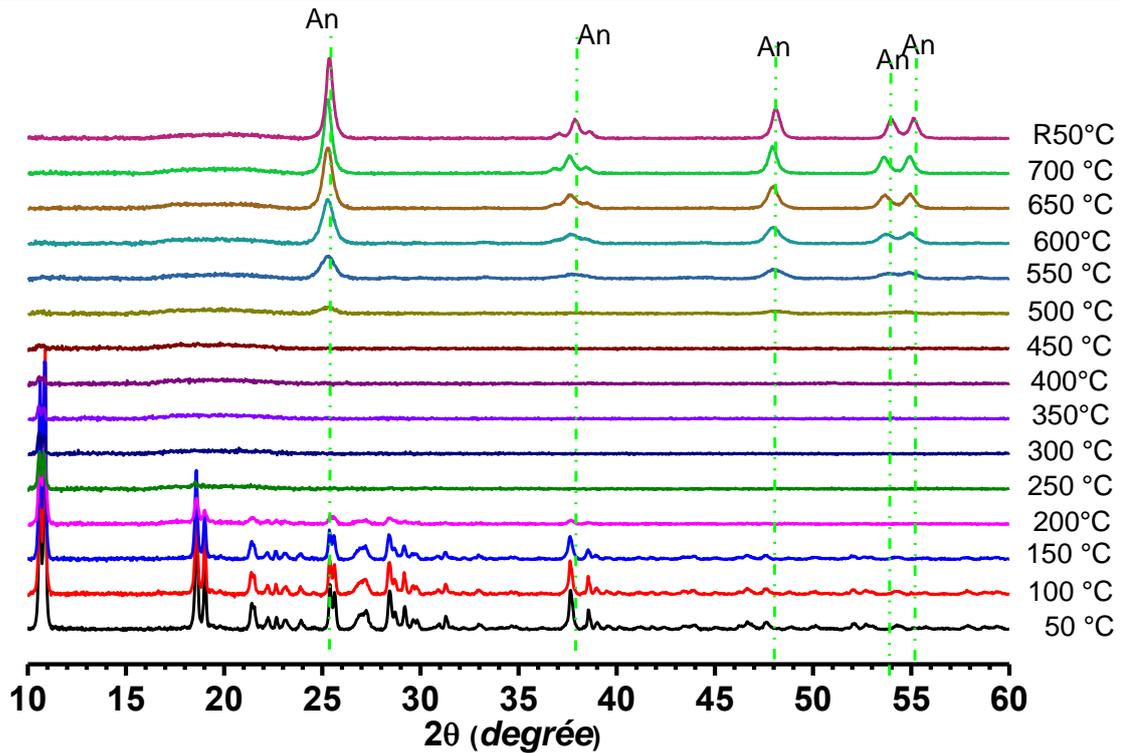


Figure V-3 : Diffractogrammes enregistrés in-situ en fonction de la température à l'air sur l'échantillon TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500.

L'ensemble de ces résultats montrent à priori que le broyage permet uniquement l'activation du précurseur TiOSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O en induisant son amorphisation progressive et que le recuit assure d'abord sa déshydratation à une température inférieure à 500°C et à la promotion de la cristallisation de l'anatase au-delà de cette température. Par ailleurs, il importe de noter que cette phase d'anatase demeure remarquablement stable, sans qu'elle se transforme en phase rutile réputée moins photoactive.

Par ailleurs, l'examen plus minutieux des diffractogrammes enregistrés à la température ambiante sur les échantillons broyés pendant 30 min à la vitesse de 500 rpm et préalablement recuits à 600 et 700°C (Figure V-3) révèle la présence, en plus des réflexions attribuées à la phase anatase, de raies aux positions angulaires  $2\theta$  de 14,18° (6,23Å), 15,19° (5,82Å), 24,93° (3,56 Å), 28,60° (3,11Å), 29,70° (3,00Å), 33,32° (2,68 Å), 43,53° (2,08Å), 44,50° (2,03Å), 58,34° (1,58Å). Ces réflexions paraissent plus intenses dans l'échantillon broyé recuit à 700°C que dans celui calciné à 600°C et sont inobservables dans les échantillons traités aussi bien à 500°C qu'à 800°C.

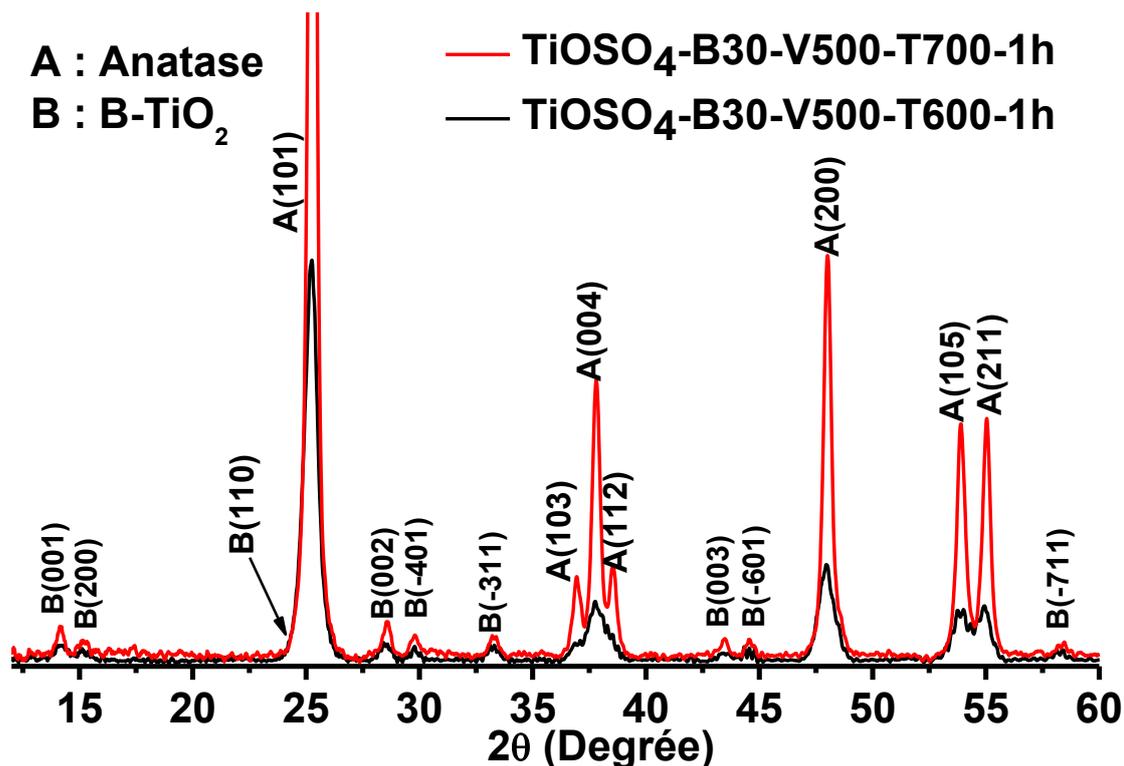
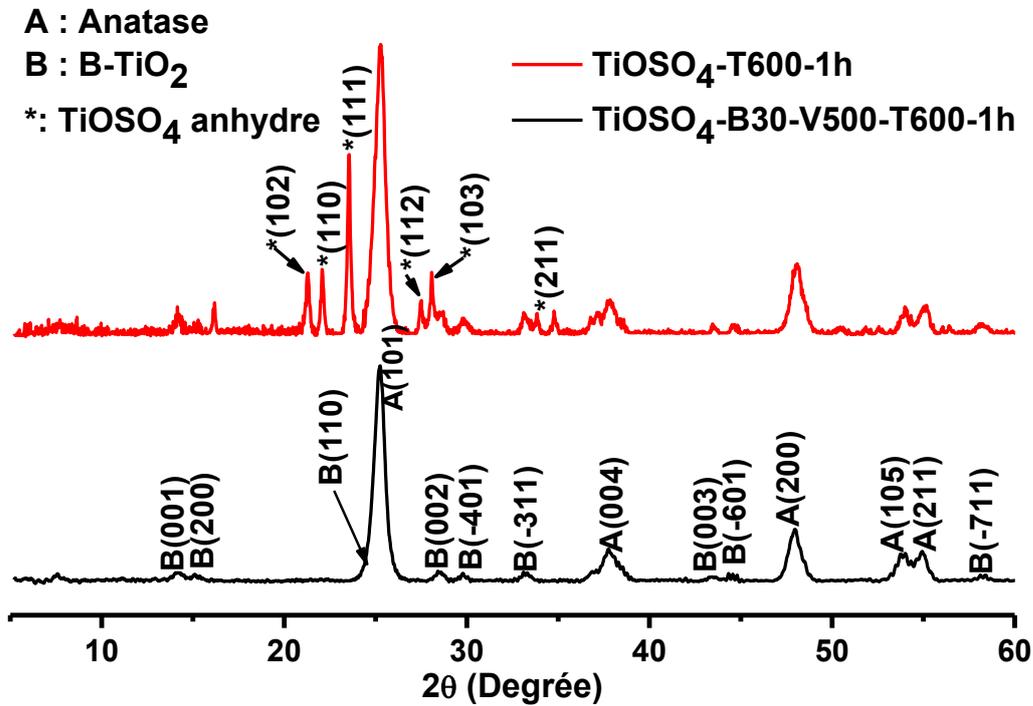


Figure V-3 : Superposition des diagrammes de DRX des échantillons de TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500 calcinés à 600 et 700°C pendant 1h sous air mettant en évidence la présence des réflexions correspondant à la phase B monoclinique de TiO<sub>2</sub>.

L'indexation de ces réflexions concorde parfaitement bien avec les données structurales relatives à la phase monoclinique B de TiO<sub>2</sub> (fiche ICDD n° 00-046-1238). L'estimation de la proportion de la phase B-TiO<sub>2</sub> par rapport à l'anatase, à partir des aires des deux réflexions principales les plus intenses (110) et (101) des deux phases B et anatase respectivement, révèle qu'elle est très minoritaire par rapport à l'anatase puisqu'elle ne représente qu'environ 15 et 10% pds dans les échantillons broyés et recuits à 600 et 700°C respectivement. Cette phase B-TiO<sub>2</sub> est rarement décrite dans la littérature. Elle a été rencontrée dans des minéraux naturels [2] et également lorsque TiO<sub>2</sub> est synthétisé par voie humide sol-gel dans des conditions particulières sous la forme de nanotubes [3], nanofibres [4–6] ou de nanoparticules [7].

Pour vérifier si la formation de la phase B-TiO<sub>2</sub> est favorisée par la procédure de la mécanosynthèse, nous avons comparé les diffractogrammes de l'échantillon de TiOSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O préalablement broyé pendant 30min à 500 rpm puis recuit pendant 1h sous air à 600°C

(TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h) et celui du composé commercial calciné dans les mêmes conditions à 600°C (TiOSO<sub>4</sub>-600-1h) mais sans qu'il subisse un broyage préalable.



**Figure V-5 : Superposition des diagrammes de RX d'un échantillon préparé par mécanosynthèse suivi d'une calcination à 600°C pendant 1h sous air (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h), et d'un échantillon commercial tel que reçu et calciné à 600°C pendant 1h sous air (TiOSO<sub>4</sub>-600-1h).**

La superposition des deux diffractogrammes correspondants (Figure V-5) montre, la cristallisation de TiO<sub>2</sub> sous la forme d'anatase dans les deux échantillons. En revanche, contrairement à l'échantillon broyé et calciné, celui qui n'a pas subi de broyage préalable contient encore du précurseur TiOSO<sub>4</sub> qui n'a pas été transformé, mais sous forme anhydre (fiche ICDD 01-086-0647). De plus, la phase B-TiO<sub>2</sub> n'est pas présente alors qu'elle l'est dans l'échantillon broyé et calciné.

Ce résultat intéressant démontre l'intérêt du broyage dans l'activation du précurseur titanyl sulfate en vue de promouvoir sa réactivité et transformation complète lors de recuit à 600°C en phase prédominante de TiO<sub>2</sub> anatase et en phase secondaire B-TiO<sub>2</sub>.

### V.1.1.2. Etude microstructurale

La figure V-6 présente des micrographies MEB du précurseur de titanyl de sulfate  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tel qu'il a été reçu ( $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et après qu'il ait subi un broyage pendant 30min à une vitesse de 500 rpm ( $\text{TiOSO}_4\text{-B30-V500}$ ).

A l'état brut de réception, les particules du précurseur exhibent une structure en bâtonnets rectilignes et individualisés avec un diamètre variant de 1 à 2  $\mu\text{m}$  et une longueur comprise entre 10 et 15  $\mu\text{m}$  (Fig V-6 a).

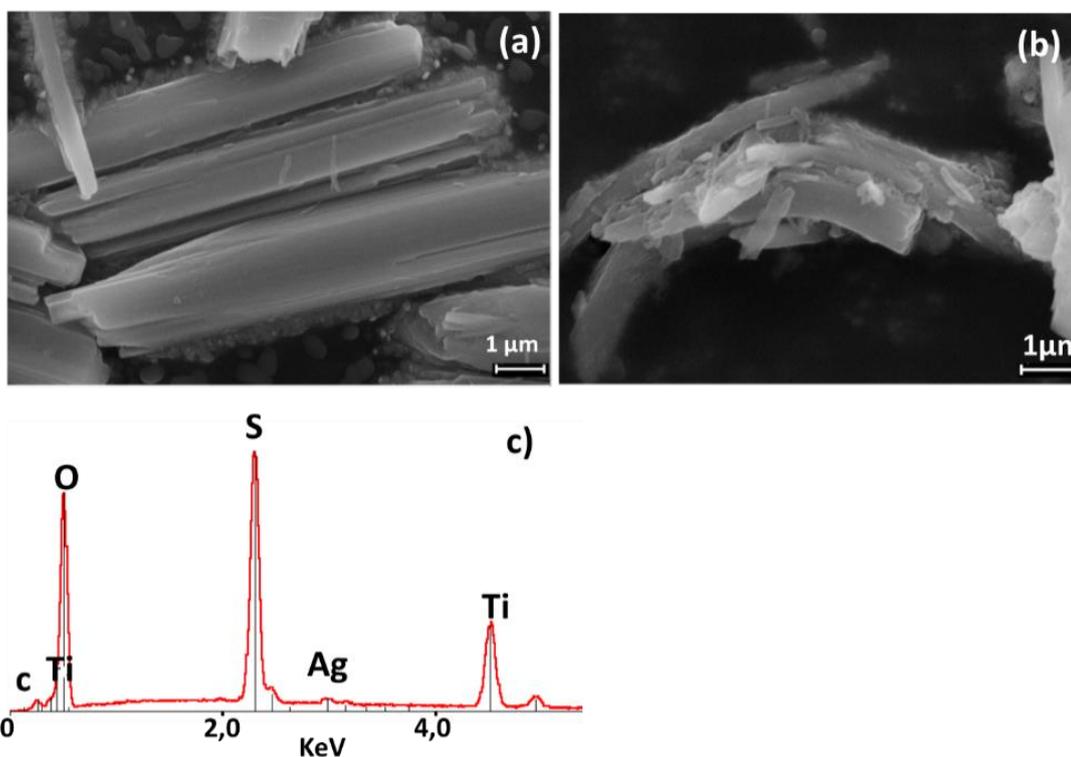
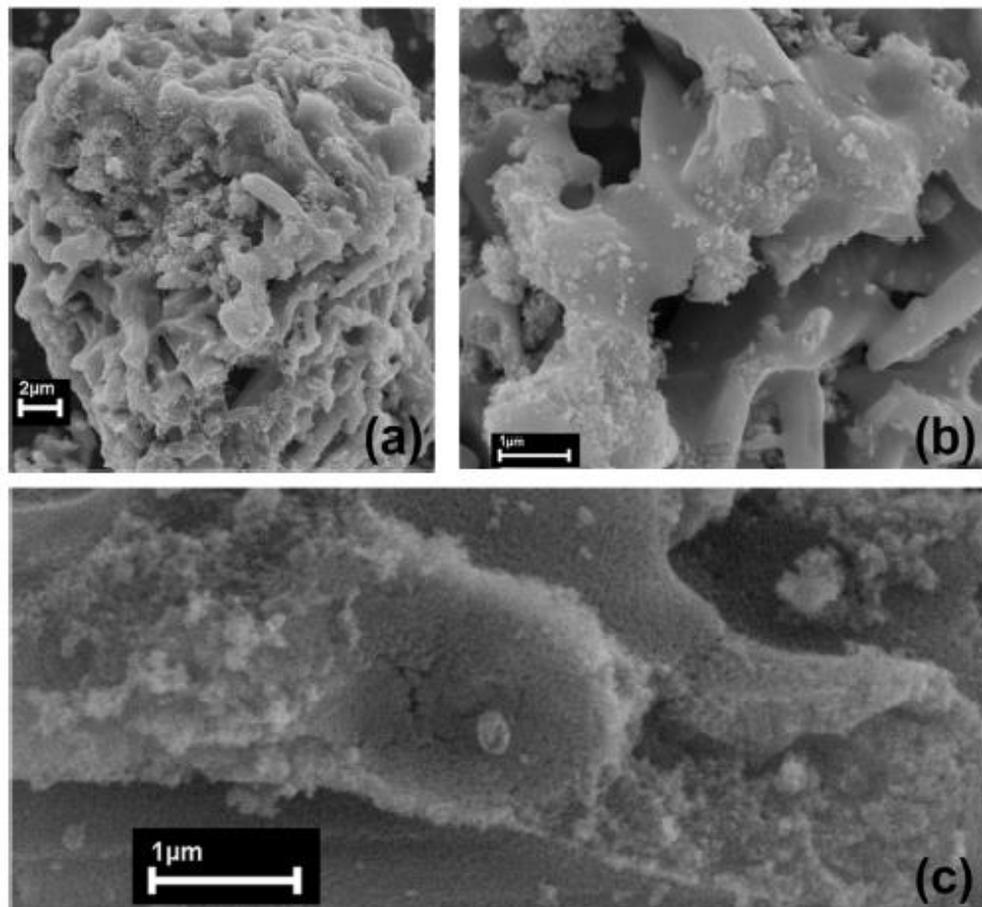


Figure V-6 : Micrographies MEB du précurseur de  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : (a) avant et (b) après mécanosynthèse. (c) : analyse EDX de l'échantillon  $\text{TiOSO}_4$  commercial.

L'effet du broyage est clairement perceptible en observant l'altération de cette microstructure. En effet, les bâtonnets paraissent courbés, voire partiellement désintégrés en brins et fragments désorientés de tailles variables relativement très réduites (Fig V-6 b). En parfait accord avec sa composition chimique, l'analyse EDX réalisée sur l'échantillon de titanyl de sulfate confirme sa constitution des éléments de Ti, O et S (Figure V-6c).

L'observation au MEB de l'échantillon broyé puis recuit sous air à 600°C pendant 1h révèle une nette évolution de la microstructure.

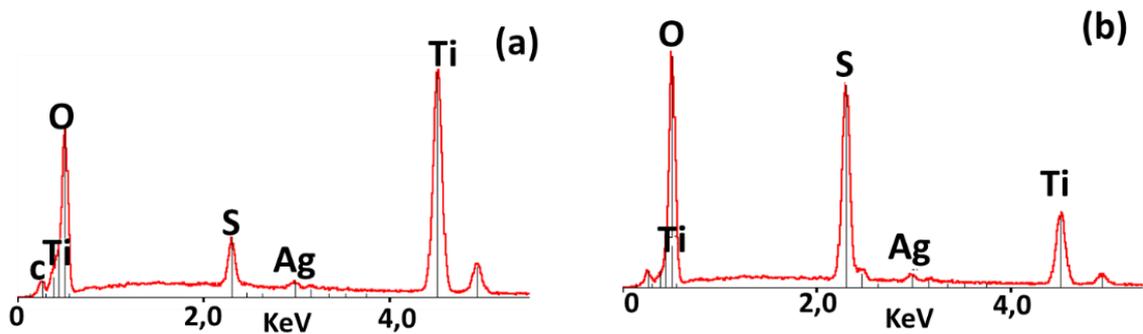
En effet, les figures V-7 a), b) et c), censées représenter logiquement la microstructure de TiO<sub>2</sub> puisqu'il est le seul composé identifié par DRX dans cet échantillon (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h) montrent une structure alvéolaire constituée d'un enchevêtrement de petits bâtonnets frittés entre eux, de dimensions quasiment comparables à celles du précurseur initial de TiOSO<sub>4</sub> qui forment des amas et globalement une structure tridimensionnelle très poreuse.



**Figure V-7 : Micrographies MEB, vues plus détaillées des particules de TiO<sub>2</sub> dans l'échantillon broyé par mécanosynthèse et calciné (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h).**

L'examen plus approfondi de ces amas et structures pontées révèle qu'ils se composent de nanoparticules sphériques orientées aléatoirement en formant un empilement très poreux à structure hiérarchisée.

L'analyse EDX réalisée sur l'échantillon broyé et recuit révèle la présence des mêmes éléments mais avec une diminution notable de l'intensité du pic du soufre et une augmentation conséquente de celle du pic de titane par rapport à l'échantillon brut de broyage (figure V-8 a et b).

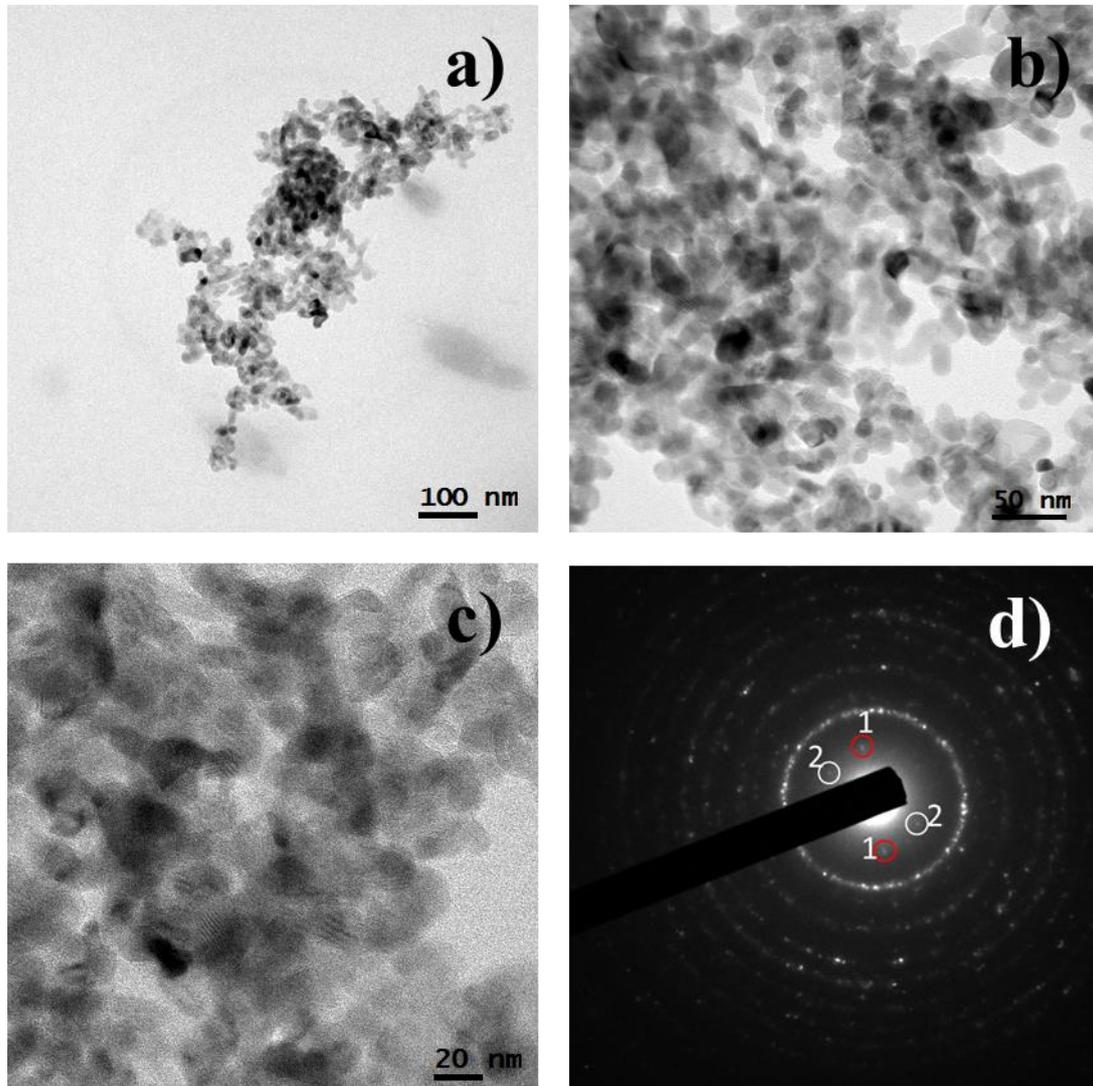


**Figure V-8 : Analyses EDX des échantillons :(a) TiOSO<sub>4</sub> broyé (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500) et (b) TiOSO<sub>4</sub> broyé calciné à 600°C pendant 1h sous air (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h).**

La diminution du pic du soufre peut être due au dégagement gazeux de composés soufrés volatils tels que SO<sub>2</sub> ou SO<sub>3</sub> qui pourraient être responsables de la porosité visiblement très marquée du matériau produit.

Les observations au MEB de l'échantillon broyé et recuit (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h) décrites ci-dessus sont davantage confirmées par les examens au MET. En effet, les figures V-9 a, b et c) révèlent une microstructure à nanoparticules quasiment sphériques de taille moyenne d'environ 20 nm entre lesquelles s'interposent des pores de dimension moyenne de l'ordre de 10 nm. La microdiffraction électronique effectuée sur cette zone sélectionnée (figure V-9 d)) révèle un diagramme composé d'une série d'anneaux de distances réticulaires de 3,59 Å, 3,14Å, 2,42Å et 1,9Å correspondant à l'anatase (fiche ICDD 01-021-1272). De plus, un réseau de points de diffraction se superpose au diagramme d'anneaux. Les points encadrés en rouge notés (1) correspondent à une distance réticulaire de 5,84 Å alors que ceux entourés en blanc notés (2) peuvent être attribués une distance de 6,29 Å.

Ces distances sont susceptibles d'être attribuées à la diffraction des plans (200) et (001) de la structure monoclinique de B-TiO<sub>2</sub>.



**Figure V-9 : a), b) et c) Micrographies MET à différents grossissements d'un amas de nanoparticules monodisperses d'environ 20 nm de taille moyenne et de forme homogène nodulaire. (b) Diagramme de microdiffraction électronique sur une zone sélectionnée montrant la superposition du diagramme en anneaux correspondant à l'anatase et au diagramme de points imputables à la phase B-TiO<sub>2</sub>.**

Ce résultat important consolide davantage celui issu de la DRX décrit ci-dessus et permet de déduire que des nanoparticules d'anatase peuvent jouxter celles de la phase B-TiO<sub>2</sub> en formant vraisemblablement des hétérojonctions.

### V.1.1.3 Etude spectroscopique

Les résultats issus essentiellement des analyses EDX, décrits ci-dessus, montrent que la phase de TiO<sub>2</sub> synthétisée par mécanosynthèse contient du soufre qui provient du précurseur TiOSO<sub>4</sub>. Ainsi, pour vérifier cette déduction et en vue de déterminer sous quel état existe le soufre dans le réseau de TiO<sub>2</sub>, nous avons entrepris des caractérisations spectroscopiques. Pour cela, nous avons cherché à mener une étude comparative, en utilisant les spectroscopies RAMAN et IR, entre l'échantillon de TiO<sub>2</sub> élaboré par mécanosynthèse et traité à 600°C (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h) et un échantillon de TiO<sub>2</sub> synthétisé par sol-gel à partir du précurseur de tétra-isopropoxyde de titane (TTIP) dépourvu de soufre et recuit également à 600°C comme décrit par Bouna et al., [8]. La figure V-10, reportant la superposition des deux spectres RAMAN des deux types d'échantillons, révèlent dans les deux cas, hormis pour le premier pic le plus intense, la présence d'une série de bandes aux nombres d'onde quasi identiques aux alentours de 196, 397, 516 et 639 cm<sup>-1</sup> correspondant à TiO<sub>2</sub> anatase, en parfait accord avec la littérature [9].

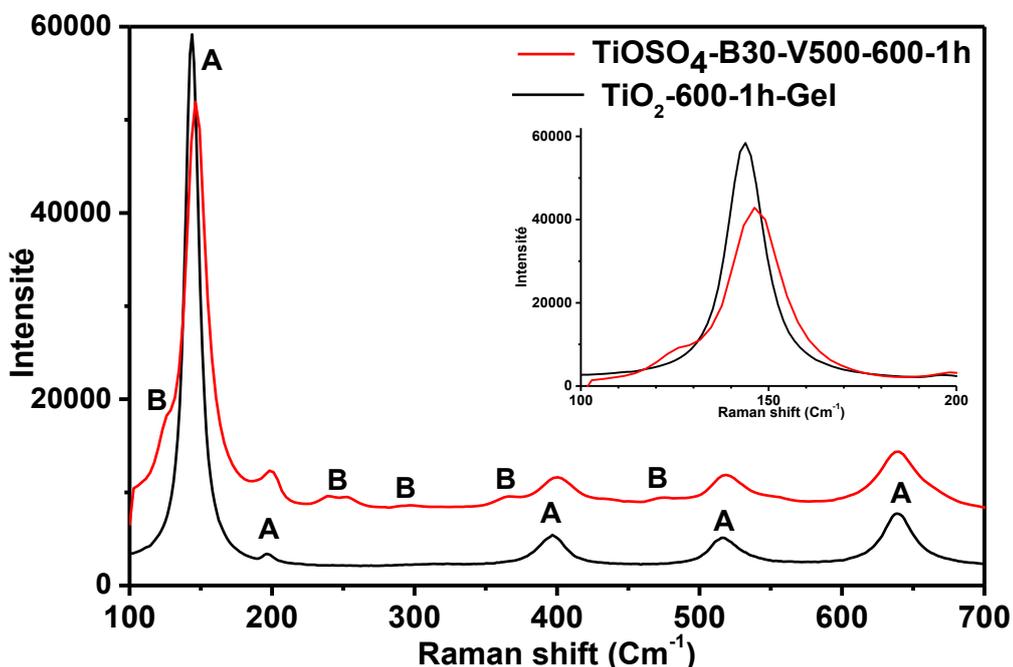


Figure V-10 : Superposition des spectres Raman d'un échantillon élaboré par mécanosynthèse à partir de sulfate de titane (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h) et d'un autre échantillon de TiO<sub>2</sub> élaboré par sol-gel à partir du précurseur TTIP exempt de soufre.

En revanche, il importe de noter, comme le montre clairement l'encart, que le pic le plus intense observé à environ 143 cm<sup>-1</sup> dans l'échantillon de TiO<sub>2</sub> élaboré par sol-gel apparait déplacé pour TiO<sub>2</sub> élaboré par mécanosynthèse aux grands nombres d'onde à presque 146 cm<sup>-1</sup>, soit avec un décalage d'environ 3 cm<sup>-1</sup>. Ce déplacement peut être dû à la création des sites déficitaires en oxygène remplacé par le soufre et/ou à la création des défauts dans la structure cristalline de TiO<sub>2</sub> élaboré par mécanosynthèse [10]. De plus, d'autres auteurs [11] attribuent ce déplacement plutôt à la finesse des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> (10-15 nm) qui est en accord avec nos observations au MET (figure V-9a).

Par ailleurs, dans le cas de l'échantillon élaboré par mécanosynthèse, on observe en plus des petits pics à environ 128, 240, 300, 370, 445, 475 et 550 cm<sup>-1</sup> qui correspondent vraisemblablement à la phase B bronze de TiO<sub>2</sub> de structure monoclinique d'après la littérature[12,13]. Ce résultat corrobore parfaitement celui obtenu ci-dessus par DRX et confirme parfaitement que, par rapport à la voie sol-gel, le procédé de mécanosynthèse favorise le développement de cette phase rare B-TiO<sub>2</sub>. De plus, Dylla et al [14] reportent que la phase B pourra se développer sous forme lamellaire bidimensionnelle ou sous forme de nanoparticules tridimensionnelles. La distinction entre les deux morphologies pourra être faite par la spectroscopie Raman à travers la présence ou l'absence de pics particuliers à 128 et 145 cm<sup>-1</sup>. Ainsi, l'observation dans notre cas clairement de la bande à 128 cm<sup>-1</sup> et vraisemblablement du pic à 145 cm<sup>-1</sup> dissimulé par la bande la plus intense correspondant à l'anatase centrée à 146 cm<sup>-1</sup>, permet de déduire que la phase B se présente sous forme tridimensionnelle (3D), précisément sous forme de NPs sphériques en parfait accord avec les observations au MET (Figure V-9a).

Les résultats issus de la spectroscopie Raman sont davantage corroborés par ceux obtenus par la spectroscopie IR réalisée sur les deux types d'échantillons de TiO<sub>2</sub>.

La figure V-11 représentant la superposition des spectres IR correspondant aux deux échantillons, révèle qu'ils présentent une large bande centrée à environ 3409 cm<sup>-1</sup> et une autre aux alentours de 1628 cm<sup>-1</sup> attribuées respectivement aux vibrations d'élongation et de déformation des groupes OH sur les nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. De même, on décèle une large bande d'absorption s'étendant entre 400 et 800 cm<sup>-1</sup> qui est due aux modes collectifs de vibrations des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti dans la structure de TiO<sub>2</sub> [15,16].

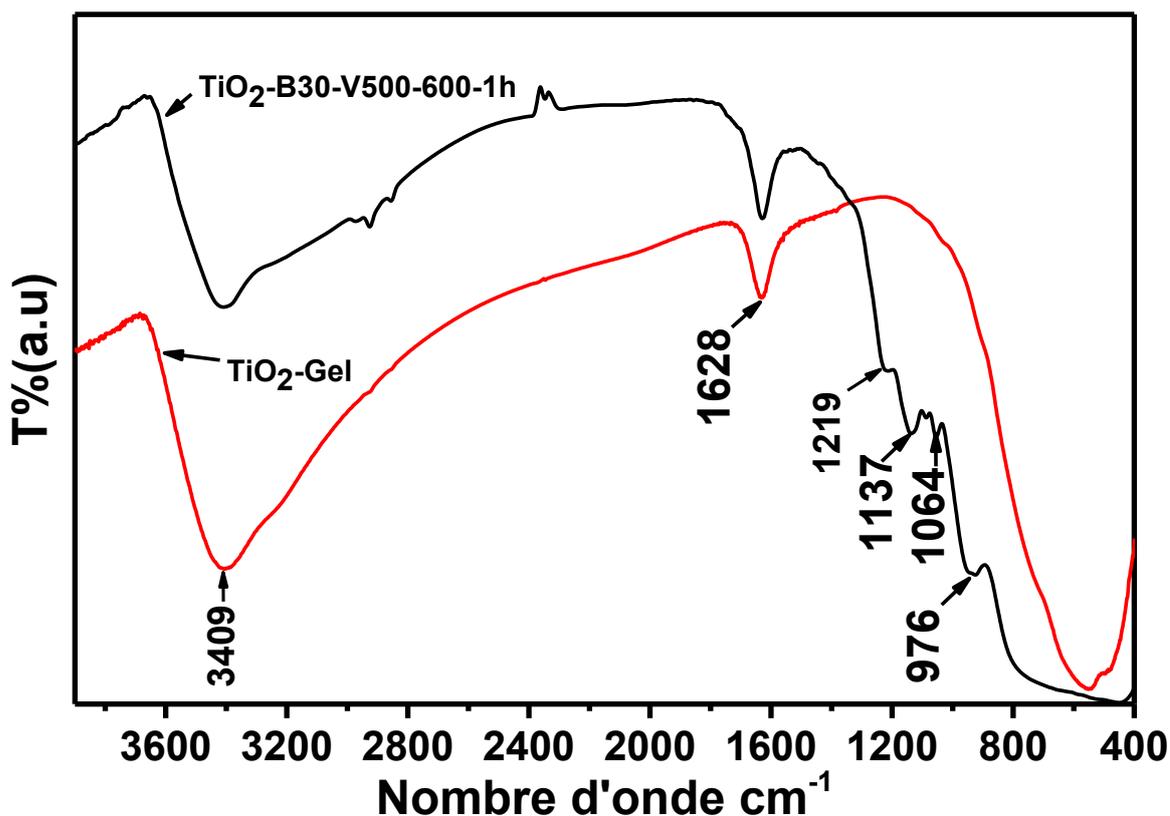
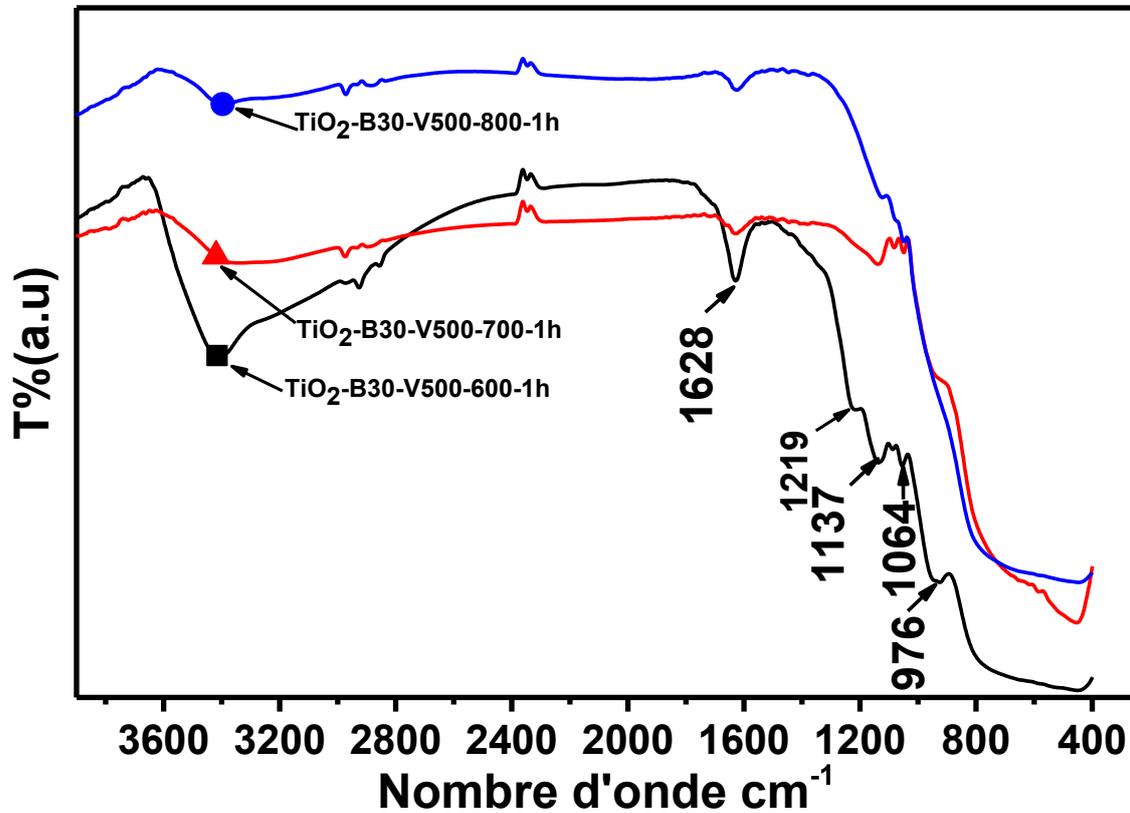


Figure V-11 : Superposition des spectres IR d'un échantillon élaboré par mécanosynthèse à partir de sulfate de titanyl TiOSO<sub>4</sub> (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h) et d'un autre échantillon de TiO<sub>2</sub> élaboré par sol-gel à partir du précurseur TTIP exempt de soufre.

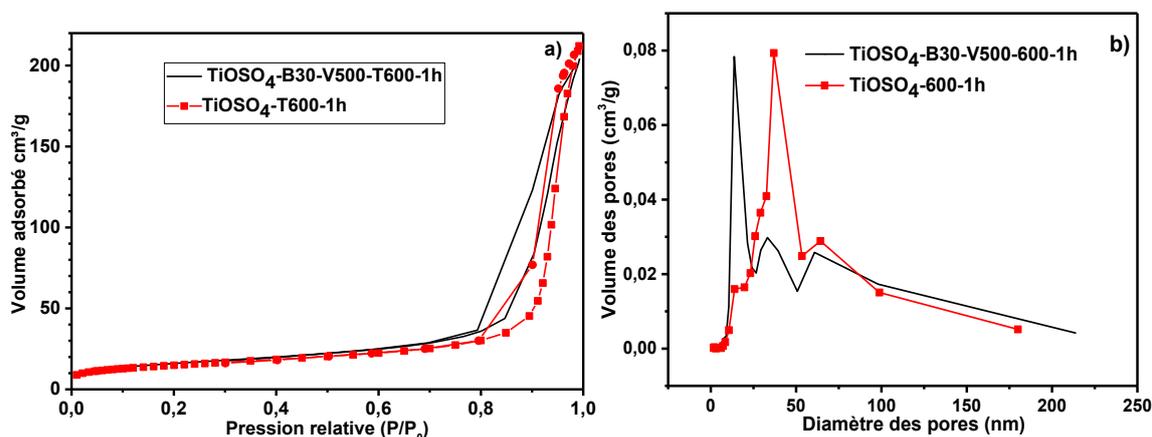
Par ailleurs, dans l'échantillon élaboré par mécanosynthèse, nous observons en plus des bandes caractéristiques de TiO<sub>2</sub>, des bandes supplémentaires à 1219, 1137 et 976 cm<sup>-1</sup> qui sont susceptibles de correspondre aux ions sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ces ions sulfates peuvent se trouver fixés sur la surface des cristallites de TiO<sub>2</sub> en configuration bidentate [17,18] qui génère une acidité à la surface du photocatalyseur [18].

Les intensités relatives de ces bandes diminuent en augmentant la température de calcination de l'échantillon indiquant une diminution vraisemblable de leur concentration surfacique sous la forme d'ions sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (figure V-12).



#### V.1.1.4 Etude texturale

En vue d'examiner l'effet du broyage sur la taille des particules du photocatalyseur, nous avons entrepris des mesures d'adsorption - désorption de l'azote sur le précurseur de TiOSO<sub>4</sub> traité pendant 1h sous air à 600°C et sans qu'il soit broyé et sur un échantillon de TiOSO<sub>4</sub> broyé pendant 30min à la vitesse de 500 rpm et recuit également sous air pendant 1h à 600°C (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h). La Figure V-13a, rassemblant les isothermes correspondantes, montre que, les isothermes sont similaires pour les deux échantillons et qu'elles sont caractérisées par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre P/P<sub>0</sub>. Elles sont par conséquent de type II présentant une faible boucle d'hystérésis de la courbe de désorption par rapport à la courbe d'adsorption de type H3, conformément à la classification de l'IUPAC [19].



**Figure V-13 : a) Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et b) variation des volumes poreux en fonction du diamètre des pores des échantillons TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h et TiOSO<sub>4</sub>-T600-1h.**

L'observation des isothermes de type II pour les deux échantillons étudiés indique qu'ils sont deux adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée de N<sub>2</sub> s'épaissit progressivement en formant des multicouches moléculaires. Dans le même sens, l'observation dans les deux cas d'une hystérésis de type H3 signifie que les deux échantillons investigués se présentent sous forme d'agrégats formant une texture non rigide au sein de laquelle la condensation capillaire de N<sub>2</sub> s'effectue [20].

Le tableau V-1 regroupe les différentes valeurs d'aire de surface spécifique ( $S_{BET}$ ), déterminées à partir de ces isothermes en appliquant l'équation de BET dans l'intervalle de

pression relative  $0,02 < P/P_0 < 0,33$ . Ces résultats montrent que la surface spécifique de TiO<sub>2</sub> développé par mécanosynthèse ( $\approx 56,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est sensiblement plus élevée d'environ 8% que celle ( $\approx 52,1 \text{ m}^2/\text{g}$ ) de TiO<sub>2</sub> obtenu par simple recuit du précurseur de TiOSO<sub>4</sub>. Par ailleurs, Les volumes totaux des pores ( $V_p$ ) évalués pour les deux échantillons à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> en appliquant la méthode de BJH sont également consignés dans le tableau V-1.

**Tableau V-1 : Résultats de l'analyse d'adsorption et de la porosité de deux échantillons S-TiO<sub>2</sub> dont l'un a été préparé (broyage + calcination ; TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-600-1h) tandis que l'autre n'a pas été préalablement broyé (TiOSO<sub>4</sub>-T600-1h).**

Echantillon	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	BJH adsorption cumulative pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Adsorption average pore diameter (nm)
<b>TiOSO<sub>4</sub>-T600-1h</b>	52,1	0,324	29,8
<b>TiOSO<sub>4</sub>-B30- V500-600-1h</b>	56,2	0,312	24,4
<b>Variation due au broyage</b>	+8%	-4%	-18%

On remarque que le volume poreux total du produit de TiO<sub>2</sub> développé par mécanosynthèse ( $0,312 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) est légèrement plus faible d'environ 4% que celui présenté par TiO<sub>2</sub> synthétisé par calcination du précurseur TiOSO<sub>4</sub> ( $0,324 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). Ce qui dénote que le réseau des nanoparticules dans TiO<sub>2</sub> élaboré par mécanosynthèse est vraisemblablement relativement plus rigide que celui développé par simple recuit du précurseur de TiOSO<sub>4</sub>. A cet effet, la superposition des distributions de porosité des deux échantillons, déterminées à partir de leurs isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> selon les méthodes de BJH et t-plot [21] et représentée dans la figure V-13 (b), montre dans la même logique que les pores dans TiO<sub>2</sub> produit par mécanosynthèse exhibent un diamètre moyen d'environ 24,4 nm sensiblement inférieur d'environ 18% que celui des pores dans TiO<sub>2</sub> formé par calcination du précurseur de TiOSO<sub>4</sub> (29,8 nm). A la lumière de ces résultats, on déduit que la mécanosynthèse permet le développement d'un photocatalyseur à grains très fins doté par conséquent d'une surface spécifique, qui s'apprête à être réactive, plus importante mais dont l'agglomération des nanoparticules très fines réduit la porosité.

### V.1.1.5 Caractérisation de surface

Dans le but de vérifier l'état sous lequel se trouve le soufre dans l'oxyde TiO<sub>2</sub> développé par mécanosynthèse, l'analyse de surface par XPS a été réalisée sur deux échantillons de TiO<sub>2</sub> élaborés par mécanosynthèse en broyant le précurseur de TiOSO<sub>4</sub> pendant 30 min à la vitesse de 500 rpm suivi d'un traitement sous air à 600°C pendant 1h (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-600-1h) pour l'un et 2h pour l'autre (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-600-2h). En guise de comparaison, l'analyse XPS a été également effectuée sur TiO<sub>2</sub> pur élaboré par sol-gel selon les conditions décrites dans le chapitre II et rappelées ci-dessus ainsi que sur le précurseur TiOSO<sub>4</sub> tel qu'il a été reçu. La figure V-14 montre le spectre XPS général de l'échantillon TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-600-1h.

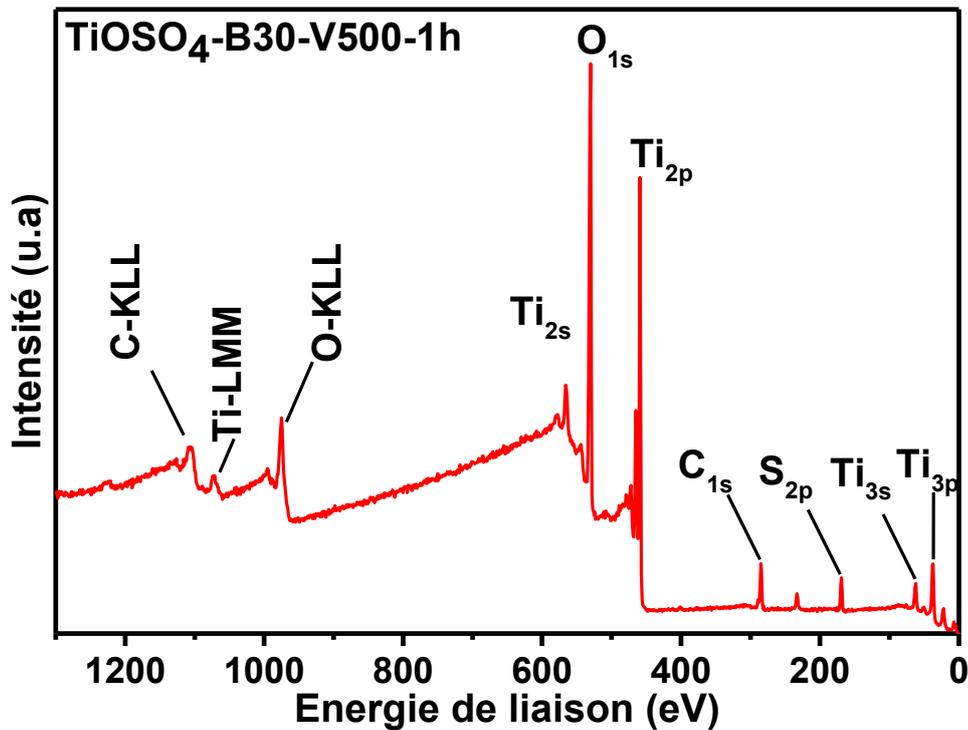
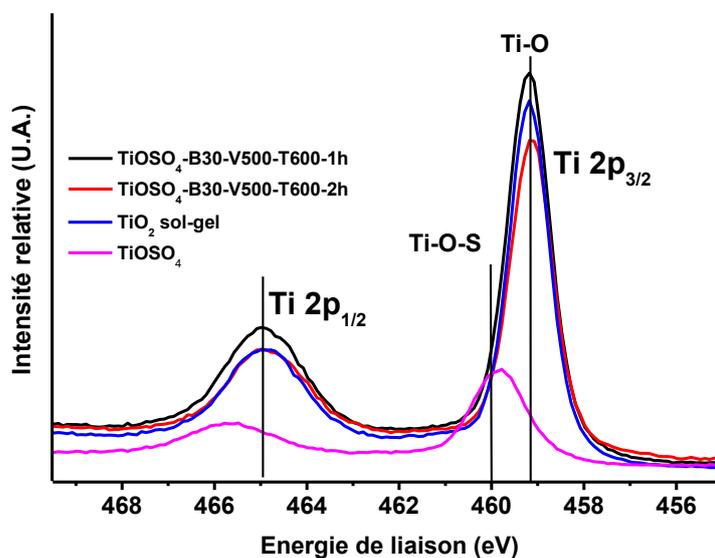


Figure V-14 : Spectre XPS général de l'échantillon de TiO<sub>2</sub> élaboré par mécanosynthèse en broyant le précurseur de TiOSO<sub>4</sub> pendant 30 min à la vitesse de 500 rpm suivi d'un traitement sous air à 600°C pendant 1h (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-600-1h).

L'analyse de ce spectre révèle la présence, à la surface de l'échantillon, des éléments principaux et constitutifs du matériau (Ti, O et S), en plus du C de pollution et des pics satellites et Auger vers les grandes énergies.

Les spectres XPS enregistrés dans la région de Ti (2p) et O (1S) pour tous les échantillons étudiés sont superposés dans les figures V-15 et V-16.

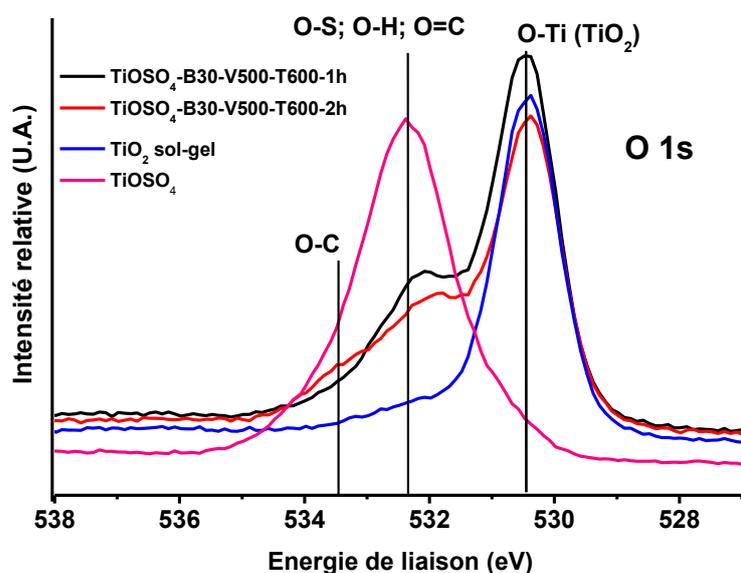
On remarque principalement dans les spectres de la figure V-15 relatifs aux échantillons élaborés par mécanosynthèse ainsi que celui synthétisé par sol-gel un pic intense centré sur l'énergie de liaison d'environ 459 eV (Ti2p<sub>3/2</sub>) et un autre relativement moins intense centré à environ 465 eV (Ti2p<sub>1/2</sub>) correspondant à la liaison Ti-O. La différence d'énergie de  $\approx 6$  eV entre les doublets 2p<sub>1/2</sub> et 2p<sub>3/2</sub> est caractéristique de TiO<sub>2</sub>. Par ailleurs, les doublets 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub> du Ti apparaissent également dans le précurseur TiOSO<sub>4</sub> mais décalés vers les fortes énergies aux alentours de 460 et 465 eV. Ce décalage est imputable au fait que, dans le cas du précurseur TiOSO<sub>4</sub>, Ti est lié aux oxygènes par 1 liaison double et 2 de simples comme le montre la figure V-18a alors que dans le cas de TiO<sub>2</sub> formé par mécanosynthèse ou par sol-gel, le titane est lié aux oxygènes par 4 liaisons simples.



**Figure V-15 : Spectres XPS des échantillons TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h, TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-2h, TiO<sub>2</sub> non dopé ( préparé par sol gel) et le TiOSO<sub>4</sub> commercial axées sur l'énergie de liaison du titane (Ti 2p).**

Dans le même sens, les spectres relatifs à l'oxygène (Figure V-16) révèlent la présence dans les échantillons élaborés par mécanosynthèse et par sol-gel la présence d'un pic centré à 530,5 eV (O1s) qui peut être attribué à la liaison Ti-O.

Ces pics sont absents à ces valeurs d'énergie de liaison dans les spectres de TiOSO<sub>4</sub>. Ces résultats confirment donc, en parfait accord avec la DRX et le MET, la formation de TiO<sub>2</sub> dans les échantillons préparés par mécanosynthèse et par sol-gel. Le pic principal à 459 eV paraît large notamment dans le cas des échantillons obtenus par mécanosynthèse ; ce qui suggère qu'il comporte vraisemblablement un épaulement vers l'énergie de liaison d'environ 460 eV qui coïncide avec celui nettement plus clair dans l'échantillon du précurseur TiOSO<sub>4</sub>.

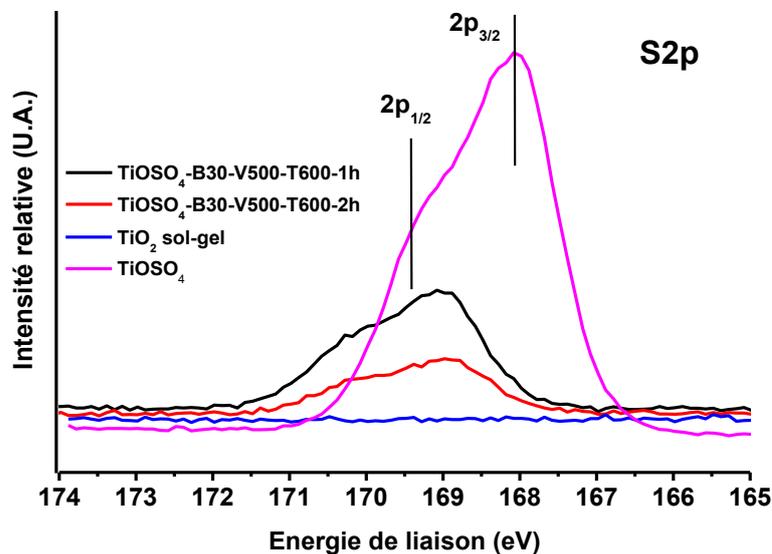


**Figure V-16 : Spectres XPS des échantillons TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h, TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-2h, TiO<sub>2</sub> non dopé (préparé par sol gel) et le TiOSO<sub>4</sub> commercial axées sur l'énergie de liaison de l'oxygène (O1s).**

Ce petit pic à 460 eV est assigné à la liaison Ti-O-S. Ce résultat est davantage confirmé en analysant les spectres XPS enregistrés pour tous les échantillons étudiés dans la région S2p (S2p<sup>3/2</sup> et S2p<sup>1/2</sup>) (Figure V17).

En effet, des pics larges du soufre S 2p sont observés dans l'intervalle de 168 et 172 eV pour chacun des échantillons de TiO<sub>2</sub> formés par mécanosynthèse ainsi que dans le précurseur TiOSO<sub>4</sub> alors que ce genre de pic est bien évidemment absent dans l'oxyde TiO<sub>2</sub> élaboré par sol-gel du fait qu'il est préparé à partir du précurseur TTIP exempt de soufre. Ces pics sont dus à la présence des espèces S<sup>6+</sup> et S<sup>4+</sup> [22,23]. L'origine de ces pics peut être liée soit à la substitution des ions Ti<sup>4+</sup> par les cations S<sup>6+</sup>/S<sup>4+</sup> [24,25] ou à la présence de groupements

sulfate/sulfite (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) coordonnés sur TiO<sub>2</sub> par des liaisons bidentés avec les ions Ti<sup>4+</sup> de surface [26,27], comme le montre la figure V-18b, de la même manière que dans le cas du précurseur TiOSO<sub>4</sub> (Figure V-18a).



**Figure V-17 : Spectres XPS des échantillons TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h, TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-2h, TiO<sub>2</sub> non dopé ( préparé par sol gel) et le TiOSO<sub>4</sub> commercial axées sur l'énergie de liaison du soufre (S 2p).**

Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux d'Ohnishi et al [28] et Sayago et al [27] qui ont reporté la détection de tels pics en procédant à l'adsorption du dioxyde de soufre sur la surface de TiO<sub>2</sub>. La déconvolution des spectres des figures V-15, V-16 et V-17 a permis de quantifier les teneurs atomiques relatives et les différentes composantes en termes d'environnement chimique ou de type de liaison constituant le photocatalyseur. Les résultats obtenus, comparés aux valeurs théoriques du TiOSO<sub>4</sub> (TiOSO<sub>4</sub> Th) et du TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>Th), sont rassemblés dans le tableau V-2.

Il convient de noter que les échantillons n'ont pas été décapés par des ions Ar<sup>+</sup> et sont donc recouverts d'une couche de contamination due au passage à l'air riche en carbone et en oxygène qui perturbe sensiblement les teneurs relatives bien que sa contribution ait été éliminée via la déconvolution.

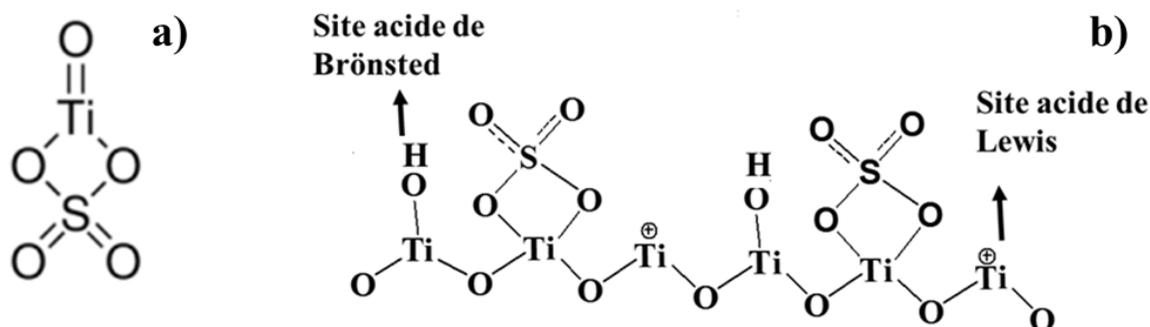
**Tableau V-2 : analyse quantitative XPS issue de la déconvolution des spectres XPS.**

Echantillons	Teneurs relatives (% atomique)			Rapport des composantes issues des déconvolutions			
	S	O	Ti	O- Ti/Ti	(O- S)/Ti	(Ti- S)/Ti	S/Ti (% at.)
TiOSO <sub>4</sub> (Exp)	16,2	76,3	7,5	1,0	9,2	0	2,2
TiOSO <sub>4</sub> (Th)	14,3	71,4	14,3	1	4	0	1
TiO <sub>2</sub> (Exp)	-	70,7	29,2	2,1	N/A	N/A	N/A
TiO <sub>2</sub> (Th)	-	66,7	33,3	2	N/A	N/A	N/A
TiOSO <sub>4</sub> -B30-V500- T600-1h	3,8	73,0	23,1	1,9	1,3	0	0,2
TiOSO <sub>4</sub> -B30-V500- T600-2h	2,6	73,8	23,6	2,1	1,0	0	0,1
TiOSO <sub>4</sub> -T600-1h	4,6	73,4	22,0	2,1	1,2	0	0,2
TiOSO <sub>4</sub> -T600-1h-Ar10	3,4	72,7	23,9	2,1	0,9	0,1	0,1
TiOSO <sub>4</sub> -T600-1h-Ar30	2,9	72,3	24,3	2,2	0,9	0,2	0,1

Ces résultats montrent que les échantillons de TiO<sub>2</sub> développés par mécanosynthèse TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h et TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-2h comprennent respectivement 3,8 % et 2,6 % atomique de soufre. Ainsi, le taux du S présent a priori vraisemblablement sous forme de sulfate diminue dans ces échantillons lorsque le temps de calcination augmente en accord avec la diminution de l'intensité du pic S 2p<sub>1/2</sub> dans les spectres XPS correspondants (Figure V-17). Cela signifie que des groupements SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> fixés sur la surface de TiO<sub>2</sub> sont décomposés sous la forme d'oxyde de soufre volatil (SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>) pendant l'étape de calcination. Une partie reste cependant solidement fixée sur la surface pour résister à ce traitement à 600°C. En revanche, la comparaison des teneurs élémentaires des éléments dans l'échantillon de TiOSO<sub>4</sub> broyé et recuit (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h) et celui simplement calciné dans les

mêmes conditions (TiOSO<sub>4</sub>-T600-1h) ne révèle pas de variation significative de la composition induite par le broyage.

Par ailleurs, il importe de noter l'absence des pics XPS de niveau S 2p dans la région des faibles énergies de liaison 160-163 eV correspondant à la liaison Ti-S, ce qui laisse prédire à priori que le dopage en volume de TiO<sub>2</sub> dans les échantillons élaborés par mécanosynthèse en substituant O<sup>2-</sup> du réseau par S<sup>2-</sup>[29,30], n'a pas pu avoir lieu. Toutefois l'absence de ce pic peut être due à l'effet masquant des groupements sulfates greffés à la surface de l'oxyde.



**Figure V-18 : a) structure du précurseur TiOSO<sub>4</sub> et b) mode de greffage des groupements de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sur la surface de TiO<sub>2</sub>.**

Ainsi, pour confirmer ou infirmer la présence des ions S<sup>2-</sup> au sein de la matrice TiO<sub>2</sub>, des décapages des surfaces des échantillons par bombardement par des ions Ar<sup>+</sup> sont nécessaires pour réduire le taux des sulfates greffés sur la surface afin de faire émerger les pics des ions S<sup>2-</sup> au cas où ils seraient incorporés dans le réseau. A cet égard, il a été montré que les pics XPS des sulfates à la surface de TiO<sub>2</sub> dopé au soufre en utilisant la thiourée, persistent après le lavage plusieurs fois avec de l'eau déionisée et que le pic S<sup>2-</sup> n'est révélé qu'après avoir décapé la surface de TiO<sub>2</sub> dopé au soufre par des ions d'argon[31]. Comme la teneur de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est plus importante dans le précurseur TiOSO<sub>4</sub> par rapport aux échantillons de TiO<sub>2</sub> préparés par mécanosynthèse, comme le confirme l'intensité importante des pics de S (2p<sub>1/2</sub> et 2p<sub>3/2</sub>) correspondants par rapport à ceux de l'oxyde, nous avons analysé l'effet du décapage in situ par les ions d'argon sur l'échantillon de TiO<sub>2</sub> issu du recuit à 600°C pendant 1h du précurseur TiOSO<sub>4</sub> (échantillon référencé TiOSO<sub>4</sub>-600-1h). L'analyse par XPS a été répétée sur cet échantillon après deux temps de 10s (TiOSO<sub>4</sub>-600-1h -Ar10) et de 30s (TiOSO<sub>4</sub>-600-1h -Ar30) de décapage sous bombardement ionique Ar<sup>+</sup>. Les figures V-19, V-20 et V-21 relatives aux trois éléments Ti, O et S respectivement sont repérées avec les

symboles suivants : TiOSO<sub>4</sub>-600-1h (triangle plein), TiOSO<sub>4</sub>-600-1h -Ar10 (carré plein) et TiOSO<sub>4</sub>-600-1h -Ar30 (rond plein). Les données quantitatives, issues de la déconvolution de ces spectres sont consignées dans le tableau V-2. Les figures V-20 et V-21 relatives aux signaux de l'oxygène et du soufre respectivement montrent bien la diminution de l'intensité des pics O-S vers 532 et 169 eV respectivement.

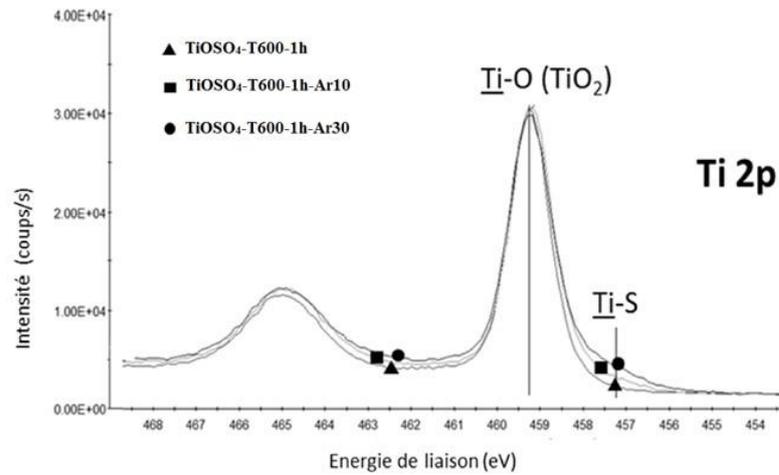


Figure V-19 : Superposition des spectres XPS de l'échantillon TiOSO<sub>4</sub>-T600-1h obtenus avant et après décapage par Ar<sup>+</sup> pendant 10 et 30 s dans le domaine d'énergie de liaison du titane (Ti 2p).

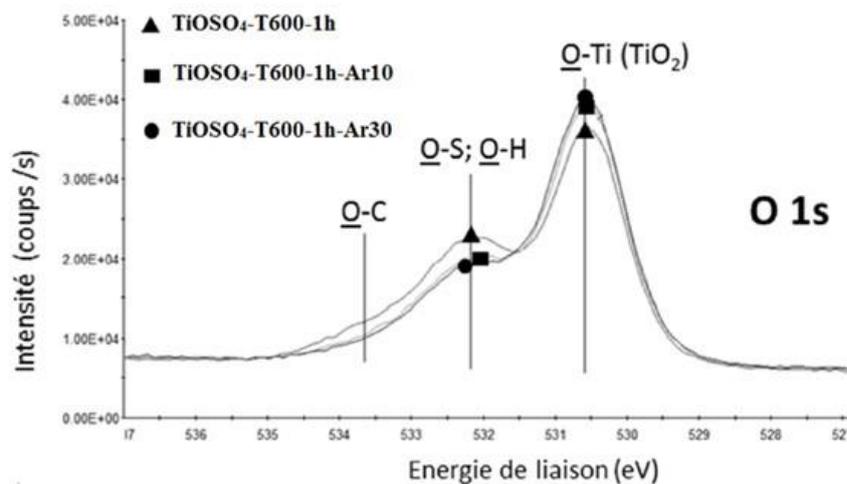
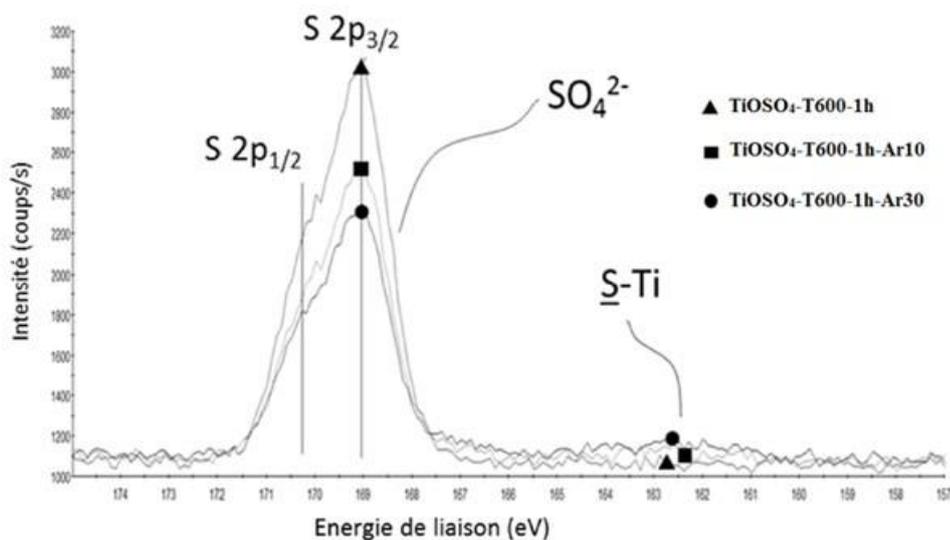


Figure V-20 : Superposition des spectres XPS de l'échantillon TiOSO<sub>4</sub>-T600-1h obtenus avant et après décapage par les ions Ar<sup>+</sup> durant 10 et 30 s dans la région de l'énergie de liaison de l'oxygène (O 1s).

L'intensification de la raie correspondant à la liaison Ti-O à 530,5 eV (Figure V-20) au fur et à mesure que le temps de décapage augmente.



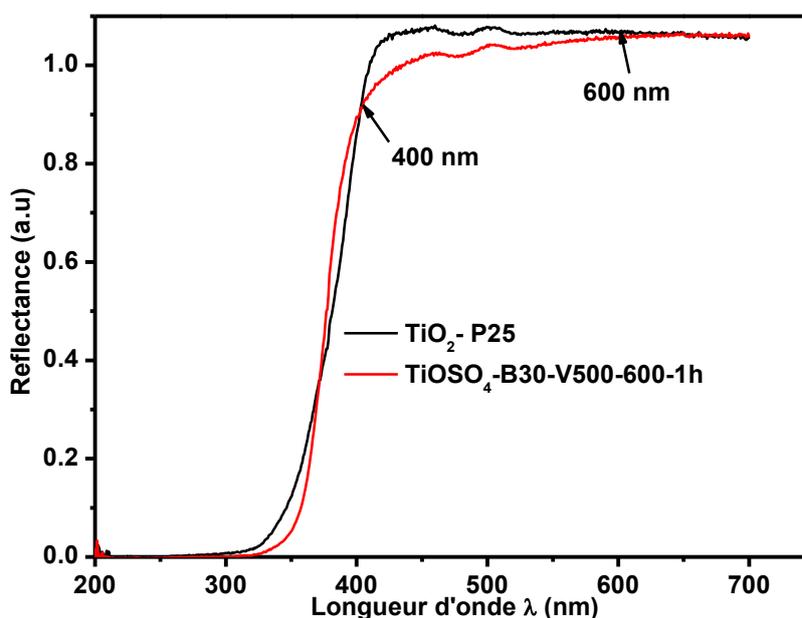
**Figure V-21 : Superposition des spectres XPS de l'échantillon TiOSO<sub>4</sub>-T600-1h obtenus avant et après décapage par les ions Ar<sup>+</sup> de 10 et 30 s dans la région de l'énergie de liaison du soufre (S 2p).**

Il en découle une diminution de la teneur totale en S qui passe de 4,6%atomique dans l'échantillon avant décapage (TiOSO<sub>4</sub>-T600-1h) à 3,4 % atomique dans l'échantillon décapé in situ pendant 10s et à 2,9 %atomique dans celui décapé durant 30s (Tableau V-2). Ce résultat indique que le décapage ionique enlève bien progressivement des sulfates de surface. Une conséquence intéressante est que l'on analyse mieux le TiO<sub>2</sub> sous-jacent et on voit très sensiblement apparaître une contribution de S<sup>2-</sup> correspondant à des liaisons Ti-S vers 162 eV qui correspond à un dopage anionique (S est substitué à O dans le réseau TiO<sub>2</sub>). La figure V-19 semble confirmer la formation de liaisons Ti-S avec un épaulement vers 457 eV qui augmente avec le temps de décapage ionique. Ce dopage anionique par du S<sup>2-</sup>, même s'il est très faible, s'ajoute vraisemblablement au greffage de sulfates (S<sup>+6</sup>) à la surface des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> pour contribuer à l'efficacité photocatalytique dans le visible de ces photocatalyseurs en favorisant notamment l'absorption de la lumière visible puisque ce type de dopage anionique a pour effet de diminuer sensiblement la largeur du gap d'énergie du semi-conducteur TiO<sub>2</sub>.



### V.1.1.6. Etude des propriétés optiques

Afin d'investiguer l'influence de la modification de TiO<sub>2</sub> produit par mécanosynthèse (échantillon TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-1h) par du soufre, nous avons cherché à étudier ses propriétés d'absorption dans la gamme de longueur d'onde allant de 300 à 600 nm, tout en les comparant à celle de la poudre de TiO<sub>2</sub> dépourvue du soufre commercialement connue sous le nom de Degussa P25. Ce composé commercial, largement appliqué dans le domaine de traitement des effluents par photocatalyse, en constitue une référence pour de nombreux travaux [32,33]. Les spectres UV-Visible obtenus sur les poudres de TiO<sub>2</sub> élaboré par mécanosynthèse et de Degussa P25 (TiO<sub>2</sub>-P25) sont représentés sur la figure V-22.



**Figure V-22 : Superposition des courbes de variation de la réflectance dans le domaine UV-Visible en fonction de la longueur d'onde pour l'échantillon TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-600-1h et celui du TiO<sub>2</sub>-P25.**

Ils indiquent que les deux photocatalyseurs absorbent principalement dans le domaine UV avec une réflexion quasi-nulle en dessous de 325 nm. Cependant, un examen minutieux de ces deux courbes révèle, pour les longueurs d'onde élevées, un déplacement du front d'absorption pour TiO<sub>2</sub> élaboré par mécanosynthèse (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-1h) vers le visible entre 420 et 550 nm alors que ce déplacement n'est pas décelé dans le cas de TiO<sub>2</sub>

Degussa P25. Ce constat laisse penser à une possible absorption des radiations dans le bleu par TiO<sub>2</sub> développé par mécanosynthèse. Cette différence dans le comportement des deux matériaux vis-à-vis de l'absorption dans le visible peut être interprété par le fait que TiO<sub>2</sub> élaboré par mécanosynthèse est, contrairement à TiO<sub>2</sub> Degussa P25 pur, superficiellement modifié par des groupements de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et probablement en volume par dopage anionique au soufre en substituant O<sup>2-</sup> par S<sup>2-</sup> comme confirmé ci-dessus par les spectroscopies Raman, IR et XPS.

En appliquant la fonction de Kubelka- Munk (Equation V- 1), on peut déterminer la bande interdite pour une transition indirecte du photocatalyseur[34–37].

$$F(R'_{\infty})^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{A}{S}\right)^{\frac{1}{2}}(E - E_g) \quad (\text{Eq V- 1})$$

Avec :

- $F(R'_{\infty})$  : Fonction de Kubelka- Munk :  $F(R'_{\infty}) = \frac{(1-R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}}$
- $(R'_{\infty})$  : est la réflectance diffuse, à une longueur d'onde donnée, d'une couche dense non transparente infinie ;
- $A$  : constante qui dépend des propriétés du matériau ;
- $S$  : facteur de dispersion ;
- $E_g$  : énergie de gap ;
- $E$  : énergie de photon :  $E(eV) = \frac{hc}{\lambda(nm)} = \frac{1236}{\lambda(nm)}$

La représentation de  $F(R'_{\infty})^{\frac{1}{2}}$  en fonction de l'énergie est reportée sur la figure V-23.

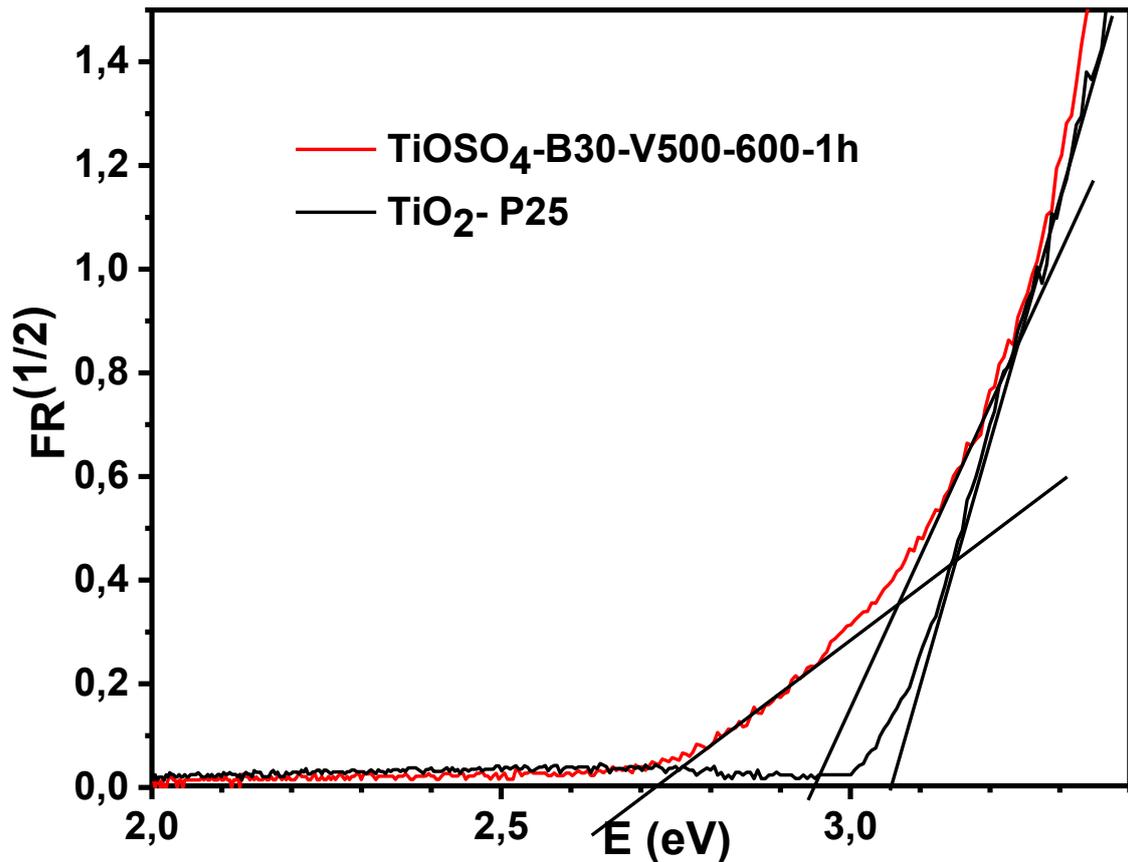


Figure V-23 : Variation de la fonction de Kubelka-Munk en fonction de l'énergie des radiations pour les échantillons TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h et TiO<sub>2</sub>DegussaP25.

La bande interdite obtenue par cette transformation correspond à la transition indirecte du dioxyde de titane [38]. Le gap d'énergie ( $E_g$ ) est déterminé par l'extrapolation de la partie linéaire sur l'axe des énergies. Les valeurs obtenues montrent que les bandes interdites fondamentales sont légèrement différentes pour les deux échantillons de TiO<sub>2</sub> étudiés. Elles sont de l'ordre de 3,06 et 2,94 eV pour les échantillons de TiO<sub>2</sub>-P25 et de TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h respectivement. La valeur de la bande interdite obtenue pour Degussa P25 est légèrement inférieure à celle de TiO<sub>2</sub> anatase (3,2 eV) en raison vraisemblablement de sa contenance d'environ 20% de rutile. La différence d'énergie de gap des bandes interdites fondamentales entre les deux matériaux investigués est de 0,12 eV. La légère diminution pour TiO<sub>2</sub> fait par mécanosynthèse pourrait être imputable au dopage par S<sup>2-</sup>. L'ordre de différence entre les gaps d'énergie observée dans notre cas entre les deux solides est reporté dans le cas de TiO<sub>2</sub> dopé par l'azote traité à différentes températures[39].

Shakthivel et al., [40] ont reporté aussi une différence de 0,08 eV entre le TiO<sub>2</sub> et le TiO<sub>2</sub> dopé à l'azote (N-TiO<sub>2</sub>) obtenus par diverses méthodes de synthèse. Par ailleurs, l'allure de la courbe représentative de la fonction de Kubelka-Munk semble présenter un changement de courbure (figure V-23) qui peut traduire, la présence d'une seconde bande que l'on peut attribuer aux impuretés de soufre.

En résumé, les résultats issus des analyses par XPS montrent que le soufre détecté dans les échantillons dopés existe principalement sous forme de groupements sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) coordonnés aux ions Ti<sup>4+</sup> de surface et, en très faible proportion, sous la forme de sulfures en volume (liaisons Ti-S résultant de la substitution de O<sup>2-</sup> par S<sup>2-</sup>) qui pourrait être responsable du front d'absorption décalé vers le visible.

## V.1.2 Etude de l'activité photocatalytique

### V.1.2.1 Dans le domaine des UV

La figure V-24 présente l'évolution sous irradiation UV de la concentration relative en OG (Concentration restante d'OG (C)/Concentration initiale d'OG (C<sub>0</sub>)) en fonction du temps du Précurseur l'oxysulfate de titane hydraté commercial tel qu'il a été reçu (TiOSO<sub>4</sub> commercial) et après broyage pendant 30 min à 500 rpm (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500).

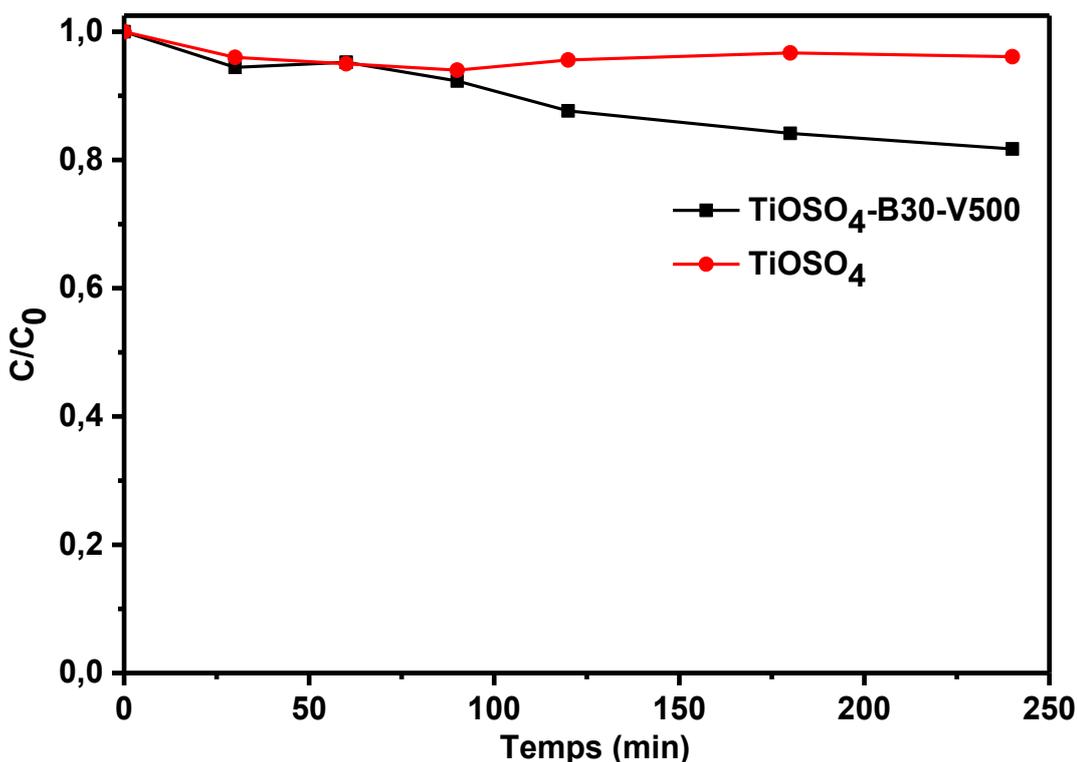


Figure V-24 : Variation de la concentration d'OG (où C<sub>0</sub> et C désignent les concentrations d'OG à l'instant initial t = 0, et après un temps t écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation du précurseur l'oxysulfate de titanyl tel qu'il est reçu (TiOSO<sub>4</sub>) et après broyage pendant 30 min avec une vitesse de 500 rpm (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500).

Les résultats de la figure V-24 montrent qu'en présence de l'oxysulfate de titane hydraté avant broyage (TiOSO<sub>4</sub> commercial), la concentration de l'OG reste quasiment inchangée durant toute la durée du test et de ce fait le précurseur ne manifeste pas d'activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de ce polluant modèle. En revanche, après

broyage, l'échantillon (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500) permet un faible abattement de l'OG en réduisant sa concentration d'environ 20% au bout de 4h d'essai. Nous savons d'après les RX que du TiO<sub>2</sub> cristallisé ne s'est pas formé directement par synthèse mécano-chimique en l'absence de calcination ultérieure. Par contre, l'analyse par DRX donnée ci-dessus (figure V-1) montre que du TiOSO<sub>4</sub> est soit consommé dans une réaction chimique soit amorphisé lors de cette étape de broyage. On peut en conclure que l'énergie mécanique transférée lors du broyage dans les conditions appliquées n'est pas suffisante pour former du TiO<sub>2</sub> cristallisé mais on peut supposer qu'une réaction se produit jusqu'à la formation de TiO<sub>2</sub> amorphe. Cela pourrait ainsi être ce TiO<sub>2</sub> amorphe qui serait responsable par activité photocatalytique de l'abattement observé à la figure V-24.

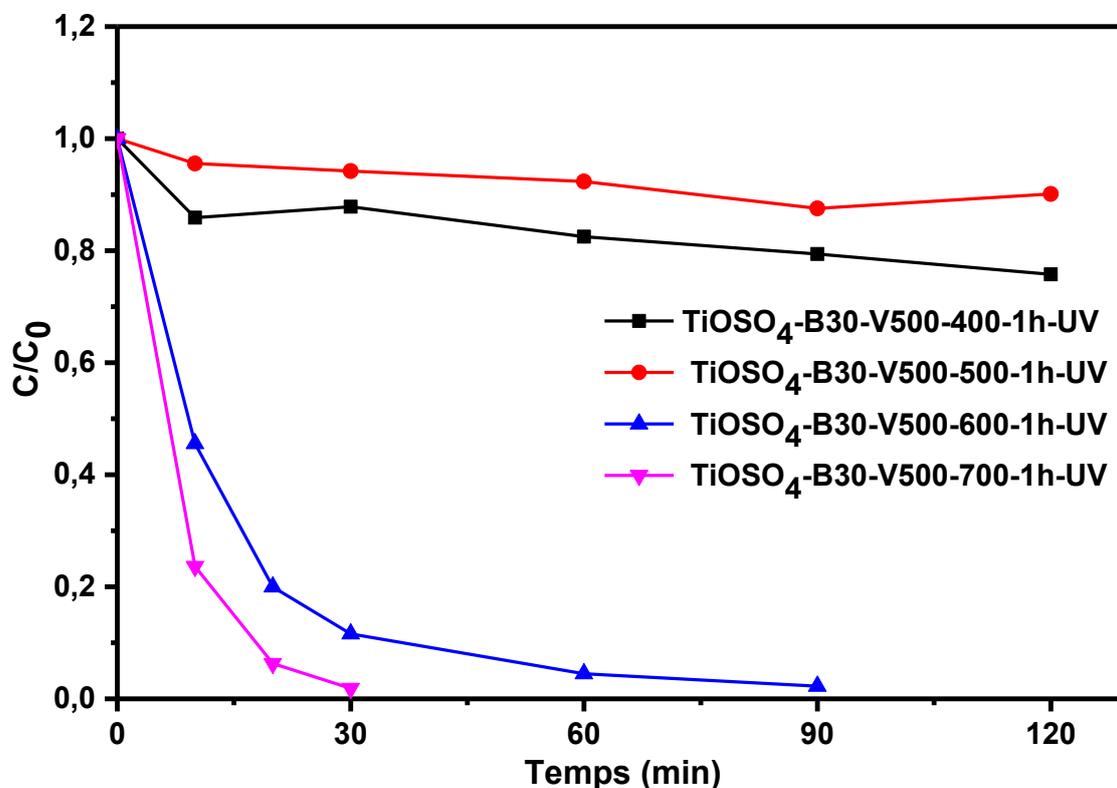


Figure V-25 : Variation de la concentration d'OG (où  $C_0$  et  $C$  désignent les concentrations d'OG à l'instant initial  $t = 0$ , et après un temps  $t$  écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation UV des échantillons TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500 calcinés à 400, 500, 600 et à 700 °C pendant 1h sous air.

La figure V-25 présente l'évolution sous irradiation UV de la concentration en OG ( $C/C_0$ ) en fonction du temps pour les photocatalyseurs développés par mécanosynthèse suivie d'un

---

recuit sous air pendant 1h à 400°C (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T400-1h), 500°C (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T500-1h), 600°C (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h) et 700°C (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T700-1h). Les résultats montrent qu'en présence des photocatalyseurs obtenus à l'issue de la calcination à 400 et 500°C, la variation de la concentration de l'OG en fonction du temps d'irradiation est très faible. En effet, seulement 10 et 25% du colorant ont pu être éliminés au bout de 2h d'irradiation lors de la calcination des échantillons à 500 et 400 °C respectivement. Ce résultat est attendu du fait que comme l'a démontré ci-dessus la DRX (Figure V-3), la cristallisation de TiO<sub>2</sub> ne s'est pas encore suffisamment produite à ces deux températures. En revanche, une forte variation de la concentration de l'OG est observée en présence de l'échantillon recuit à 600°C et davantage pour celui traité à 700°C en disparaissant au bout de 90 min et 30 min respectivement avec des vitesses durant les 10 premières minutes d'environ  $5,5 \cdot 10^{-2}$  et  $7,6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  respectivement. Cette forte photoactivité est due à la promotion de la formation de la phase de TiO<sub>2</sub> anatase bien cristallisée en parfait accord avec la DRX (Figure V-3).

### V.1.2.2 Dans le domaine du visible

La figure V-26 présente l'évolution de la concentration en OG ( $C/C_0$ ) en fonction du temps d'irradiation dans le domaine de la lumière visible pour les photocatalyseurs broyés pendant 30 min à 500 rpm mais calcinés pendant 1h sous air à différentes températures 600°C (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h), 700°C (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T700-1h) et 800°C (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T800-1h). On constate qu'en présence de chacun des trois échantillons, la concentration de l'OG diminue en fonction du temps d'irradiation, ce qui témoigne de leur activité dans le visible.

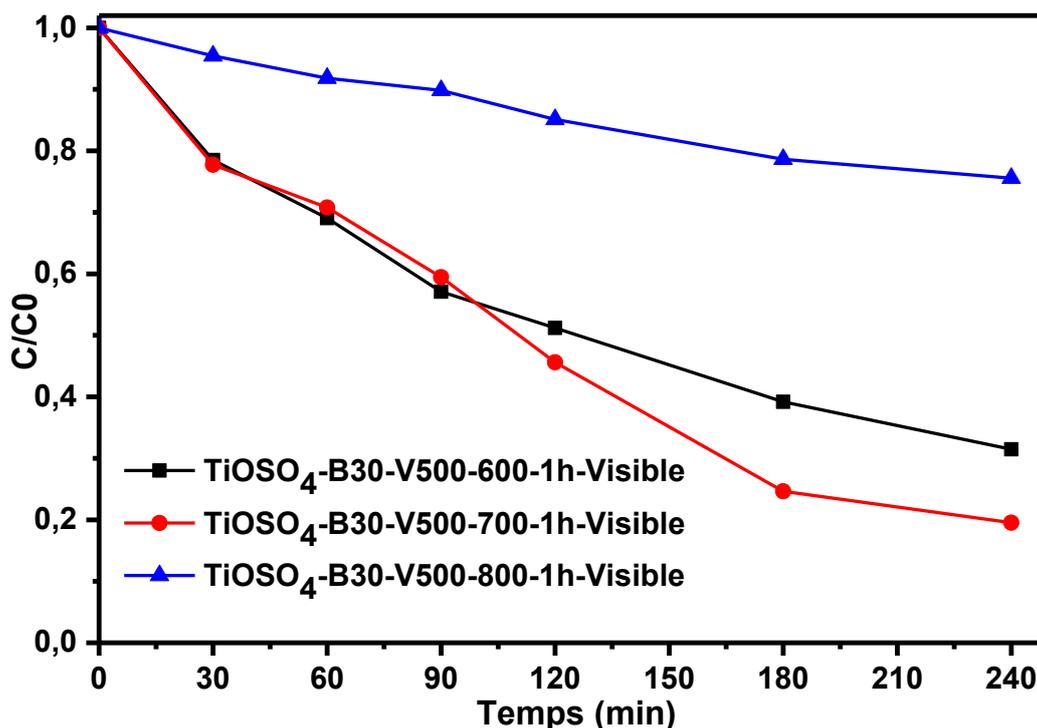


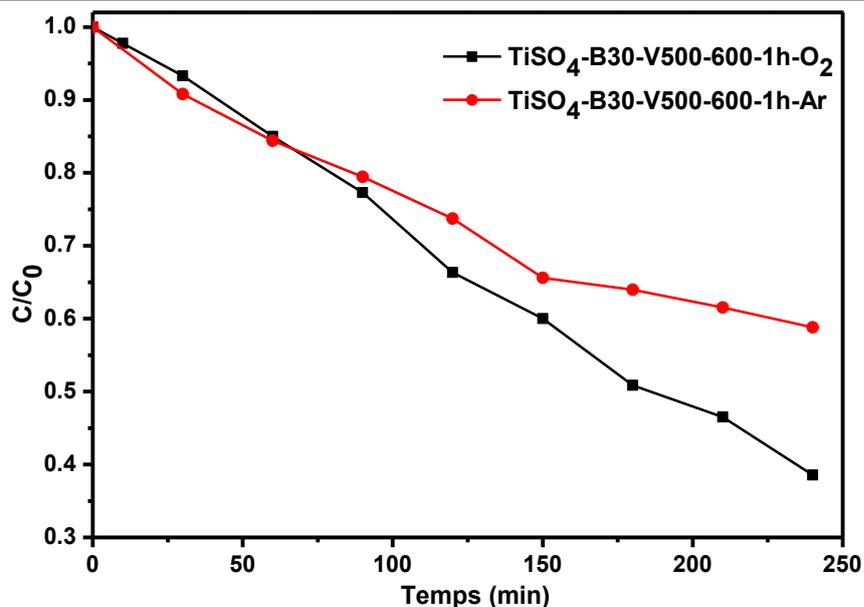
Figure V-26: Variation de la concentration d'OG (où  $C_0$  et  $C$  désignent les concentrations d'OG à l'instant initial  $t = 0$ , et après un temps  $t$  écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation sous la lumière visible des échantillons TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500 calcinés à 600, 700 et 800°C pendant 1h sous air.

L'obtention remarquable de l'activité des trois échantillons dans le visible est vraisemblablement imputable, comme mis en évidence par les spectroscopies Raman, IR et XPS, à la modification de la surface de TiO<sub>2</sub> développé par mécanosynthèse à partir du précurseur soufré TiOSO<sub>4</sub> par greffage des groupements de sulfate et éventuellement par le dopage anionique de l'oxyde via la substitution au sein de son réseau de O<sup>2-</sup> par S<sup>2-</sup>. Toutefois, les échantillons recuits à 600 et à 700°C exhibent une vitesse de dégradation photocatalytique de l'OG quasi identique durant les premières 90 min avant que la photoactivité de l'échantillon calciné à 600°C connaisse une baisse pour permettre l'élimination de seulement 70% d'OG au bout de 4h au moment où celui traité à 700°C continue à assurer la photodégradation de l'OG jusqu'à environ 90% après la même durée d'irradiation. Cependant, l'échantillon recuit à 800°C manifeste une activité photocatalytique plus faible durant toute la durée d'essai que ceux recuits à 600 et 700°C en

ne permettant l'abattement que d'environ 25% de l'OG. Ce faible taux de photodégradation du colorant est dû à la transformation allotropique d'une partie de l'anatase en rutile, comme reporté par Bouna et al [8] qui est relativement moins photoactive.

### **V.1.3. Confirmation de la dégradation de polluants par oxydation photocatalytique**

Pour vérifier que la dégradation observée dans nos tests photocatalytiques est bel et bien régie par une oxydation catalytique, nous avons réalisé des essais sur des dispersion de poudre de TiO<sub>2</sub>-S sous irradiation visible en procédant au bullage d'air (O<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) dans la dispersion contenue dans la cuve-réacteur servant à la fois à l'agiter et à l'oxygéner. Dans un deuxième essai, nous avons remplacé l'oxygène par un bullage d'argon (Ar). Sous O<sub>2</sub>, une diminution quasi linéaire et continue de la concentration relative de l'OG est observée en fonction du temps (Fig. V-27). Au bout de 4 h d'irradiation, environ 60% du polluant est éliminé. En revanche, sous Ar, la variation de la concentration de l'OG se superpose quasiment avec celle observée sous O<sub>2</sub> pendant 1,5 h c'est-à-dire avec la même vitesse durant cette période. Au-delà de cette durée, la diminution de la concentration relative du colorant sous barbotage d'Ar s'atténue progressivement pour tendre vers un palier signifiant l'arrêt de la réaction de dégradation photocatalytique. Ainsi au bout de 4 h d'essai sous Ar, l'abattement n'est que de 40%. Ces résultats montrent que durant la première période de 1,5 h d'irradiation, la présence d'oxygène dissout dans la solution aqueuse contribue à l'oxydation photocatalytique malgré le bullage d'Ar mais une fois que O<sub>2</sub> est consommé et/ou chassé par Ar, la réaction s'arrête. Ces expériences confirment donc que la présence de O<sub>2</sub> est indispensable à la réaction de dégradation et qui est qu'il s'agit donc bien d'un mécanisme d'oxydation photocatalytique.



**Figure V-27 :** Variation de la concentration relative du polluant OG ( ) en fonction du temps d'irradiation sous lumière visible d'un échantillon TiO<sub>2</sub>-S (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h) en présence d'un bullage d'O<sub>2</sub> (carrés noirs) et d'Ar (losanges rouges).

#### V.1.4 Avancement de la minéralisation de la solution d'OG

L'objectif principal de l'acte photocatalytique est la minéralisation totale du polluant organique en le convertissant en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et sels minéraux, et non pas seulement de le dégrader en sous-produits plus ou moins non polluants. A cet égard, si la décoloration de la solution de l'OG est un bon indicateur de l'avancement de la réaction photocatalytique, l'abattement de ce réactif qui en est déduit ne renseigne pas sur l'avancement de la minéralisation. A cet effet, le suivi du carbone organique total (COT) au cours des essais de photocatalytiques s'avère très important pour répondre à la question : s'agit-il d'une décoloration ou d'une minéralisation de la solution d'OG ?

La figure V-28 reporte la variation simultanée de la concentration relative d'OG et de COT dans une dispersion de poudre TiO<sub>2</sub>-Sen fonction du temps d'irradiation dans le domaine UV-visible d'un simulateur solaire, décrit en détail dans le chapitre II, §II.5.2.1. La détermination du COT est détaillée dans le chapitre II, §II.4.3. Cette figure révèle que l'abattement d'OG est total au bout d'environ 60 min alors que ce polluant n'est pas complètement minéralisé puisqu'une quantité significative de COT (80%) est encore analysée. Ceci signifie que les molécules de colorant OG sont totalement dégradées (disparition totale de la couleur orange de la solution) et que des sous-produits organiques

non colorés se sont formés. Il est alors intéressant et primordial de constater que la décomposition photocatalytique de ces sous-produits organiques non colorés se poursuit continument sous l'irradiation solaire sans atteindre un palier et au bout de 4 h d'essai la teneur relative du COT n'est plus que de 40%. Ceci démontre que la minéralisation doit se poursuivre puisque la courbe tend vers zéro, et qu'elle sera totale au bout d'environ 6 h (estimé par extrapolation).

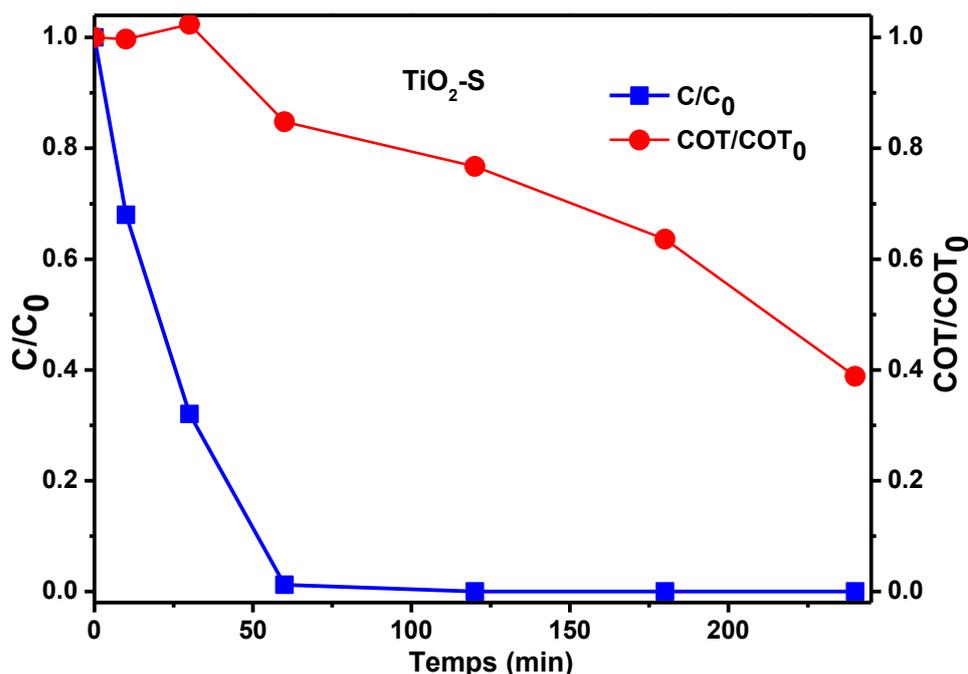
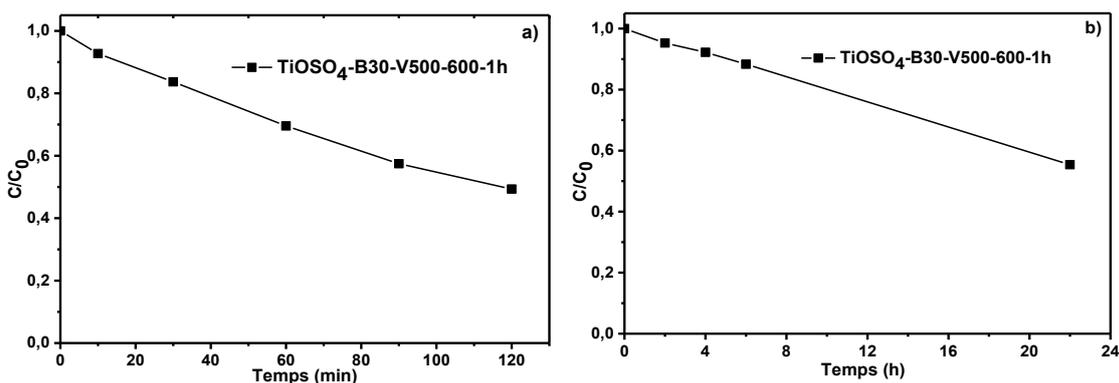


Figure V-28: Variation au cours du temps de la concentration d'OG (carreaux) et de COT, carbone organique total (ronds) lors d'un essai photocatalytique sous un simulateur solaire (irradiation UV + Visible) en présence d'un échantillon TiO<sub>2</sub>-S (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h). C<sub>0</sub> et C désignent respectivement les concentrations d'OG à t = 0, et après un temps t écoulé.

### V-1.5 Photocatalyse sur des revêtements de TiO<sub>2</sub>-S

Comme décrit au chapitre II, §II.6.1, des revêtements ont été réalisés sur des plaques de verre de 1,5 cm<sup>2</sup> à partir de poudres et notamment de TiO<sub>2</sub> dopé au soufre. L'activité de revêtements à base de TiO<sub>2</sub>-S a été étudiée sous UV et sous la lumière visible vis-à-vis de la dégradation de l'OG à l'aide du banc de laboratoire décrit dans le chapitre II, §II.4.1. Les résultats de ces essais sont reportés sur la figure V-29. Dans les deux cas, on constate une

diminution continue de la concentration relative de l'OG en fonction du temps qui témoigne de sa photodégradation sous UV et surtout sous irradiation visible. Le taux dégradation du colorant est environ 50% après 2 h d'irradiation UV alors qu'un tel abattement nécessite environ 22 h sous lumière visible. Ce résultat est tout à fait intéressant et motivant car il permet d'envisager la possibilité d'étendre l'application de tels revêtements à la purification de l'air.



**Figure V-29 : Evolution de la concentration d'OG en fonction du temps lors des essais de photocatalyse sous UV (a) et lumière visible (b) sur un banc de laboratoire en présence d'un revêtement de TiO<sub>2</sub>-S (TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-600-1h) sur une plaque de verre de 1,5 cm<sup>2</sup>, immergé dans une solution aqueuse d'OG (10<sup>-5</sup> M).**

## V.2. Photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> supporté sur la palygorskite

### V.2.1 Caractérisations

#### V.2.1.1 Etude structurale

La figure V-30 présente une superposition des diagrammes de DRX enregistrés à la température ambiante du précurseur l'oxysulfate de titane (TiOSO<sub>4</sub>), de l'argile brute (PK) riche en palygorskite (Pal) et d'un mélange de TiOSO<sub>4</sub> et de l'argile PK dans un rapport massique de 0,6/1 après que chacun de ces solides soit broyé pendant 30min à 500 rpm. Ces échantillons bruts de broyage sont désignés par TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500, PK-B30-V500 et PK-TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500.

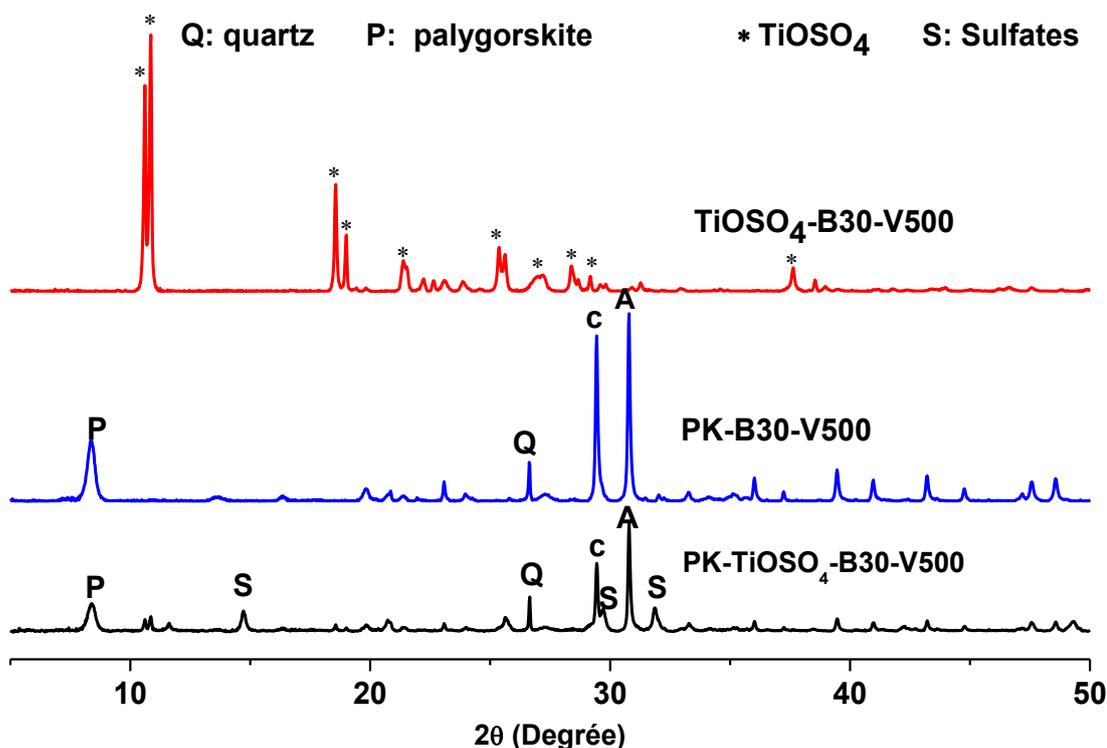
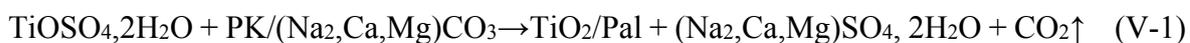


Figure V-30 : Superposition des diagrammes de DRX enregistrés à la température ambiante sur des échantillons du précurseur oxysulfate de titane (TiOSO<sub>4</sub>), de l'argile brute (PK) et de leur mélange au mortier dans le rapport massique TiOSO<sub>4</sub>/PK de 0,6/1 après le broyage de chacun d'eux séparément à 500 rpm pendant 30 minutes.

Comme décrit ci-dessus, le diffractogramme du précurseur broyé révèle uniquement les réflexions aux positions angulaires citées ci-dessus correspondant au composé TiOSO<sub>4</sub> (fiche ICDD N°14-503) sans évidence de la promotion d'aucune phase cristalline, en l'occurrence TiO<sub>2</sub>. Dans le même sens, le diagramme enregistré sur l'argile brute PK broyée présente plusieurs réflexions correspondant au minéral fibreux, la palygorskite, aux positions angulaires décrites par Rhouta et al., [41] et citées dans le chapitre IV. On note la présence de la réflexion basale caractéristique est à 2θ de 8,38° (10,56 Å) en plus des raies imputables aux minéraux accessoires, notamment les carbonates sous forme de calcite (C) Mg<sub>0,03</sub>Ca<sub>0,97</sub>CO<sub>3</sub> (fiche ICDD : 01-089-1304) et d'ankérite (A) Ca<sub>1,01</sub>Mg<sub>0,45</sub>Fe<sub>0,54</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ICDD : 01-084-20 2066) et du quartz (Q) (ICDD : 03-065-0466) dont les réflexions les plus intenses sont observées à 29,46° (3,03 Å), 30,82° ( 2,90 Å) et 26,64° (3,34Å) respectivement.

Ce résultat montre qu'aussi bien la palygorskite que les phases accessoires, constituant l'argile brute PK, ne sont pas apparemment affectées par l'opération du broyage dans la jarre de mécanosynthèse et demeurent stables. Par contre, l'étape de broyage du mélange PK-TiOSO<sub>4</sub> entraîne une diminution drastique des intensités de TiOSO<sub>4</sub> dénotant sa quasi disparition et également celles des raies des carbonates (calcite et ankérite) tout en préservant la structure de l'argile confirmée par la subsistance des pics correspondants. Cette disparition est pour une faible partie due à son amorphisation évoquée ci-dessus et surtout à la mise en jeu au cours du broyage de la réaction (V-1) donnée ci-dessous, selon laquelle le TiOSO<sub>4</sub> réagit avec les carbonates présents parmi les minéraux accessoires dans l'argile brute PK :



La survenue de cette réaction est davantage confirmée par la production d'un composé de sulfate hydraté CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O mise en évidence par l'observation dans l'échantillon PK-TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500) des pics caractéristiques notés S sur le diffractogramme (Figure V-30) aux positions angulaires 2θ de 14,71° (6,00 nm), 29,71° (3,00 nm) et 31,86° (2,8 nm) en accord avec la fiche ICDD 01-081-1848. La quasi consommation du précurseur TiOSO<sub>4</sub> révélée par la DRX peut être dû au fait que, pour le

rapport massique utilisé entre  $\text{TiOSO}_4$  et l'argile qui est de 0,6/1, le précurseur de Ti est en défaut par rapport aux réactifs de carbonates.

Par ailleurs, la réaction V-1 démontre également que du dioxyde de titane peut être formé à l'issue de l'étape de broyage du  $\text{TiOSO}_4$  en présence d'argile PK, mais que celui-ci est vraisemblablement sous forme amorphe puisque ses pics de diffraction caractéristiques ne sont pas observés sur la figure V-30.

Les diffractogrammes enregistrés in-situ en fonction de la température sur un mélange de  $\text{TiOSO}_4$  et de l'argile PK dans le rapport massique 3,3/1, c'est-à-dire avec le précurseur de Ti en excès après qu'il soit broyé pendant 30min à 500 rpm, sont donnés dans la figure V-31.

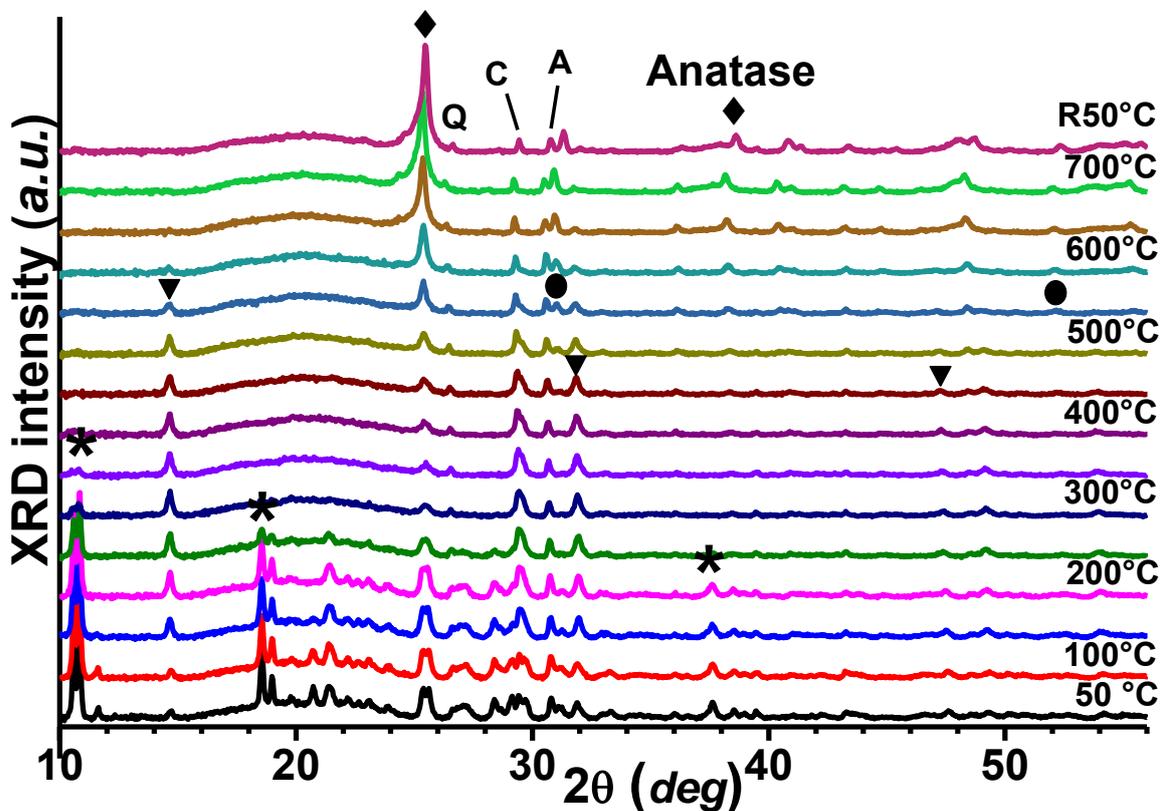


Figure V-31 : Diffractogrammes de RX enregistrés in-situ en fonction de la température dans l'air de l'échantillon d'un mélange  $\text{TiOSO}_4/\text{PK}$  (3,3/1) après mécanosynthèse (1<sup>ère</sup> étape). Ces diagrammes sont enregistrés in situ tous les 50 °C ; ils simulent la 2<sup>ème</sup> étape de calcination. Ils montrent les principaux composés qui disparaissent comme  $\text{TiOSO}_4$  (★), calcite (C), ankérite (A), les composés qui se forment comme  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (▼),  $\text{CaSO}_4$  (●), l'anatase (◆), et les composés qui sont thermiquement stables comme le quartz (Q).

À l'état brut de broyage, le diagramme enregistré à 50°C révèle que, comme susmentionné, TiO<sub>2</sub> amorphe et le produit de CaSO<sub>4</sub> hydraté, sont formés pendant l'étape de broyage suite à la réaction, comme expliqué ci-dessus entre TiOSO<sub>4</sub> et les carbonates contenus dans l'argile PK (réaction V-1). Dans ce cas, une proportion importante des carbonates semble réagir avec le précurseur TiOSO<sub>4</sub> en raison de l'utilisation de ce dernier en excès. Ceci concorde parfaitement bien avec la réduction de la teneur en carbonate déterminée par analyse coulométrique. En effet, le taux de carbonate a passé de 28 ± 2% dans l'argile brute Pk à 13 ± 2% dans l'échantillon d'un mélange TiOSO<sub>4</sub>/ PK (3,3/1) issu du broyage.

En augmentant la température, on constate que la cristallisation du TiO<sub>2</sub> anatase débute à partir de 450 °C comme en témoigne l'émergence des raies correspondantes aux positions angulaires 2θ de 25,44° (3,51 Å) et 38,53° (2,33Å) (fiche ICDD 01-021-1272). Au fur et à mesure que la température augmente, les raies de l'anatase s'intensifient tout en s'affinant, ce qui dénote l'amélioration de sa cristallisation. Ces pics de l'anatase s'améliore et demeurent observables jusqu'à 700 °C, sans aucune ébauche de raie de la variété rutilé, ce qui témoigne fortement de la stabilité remarquable de l'anatase formée dans les conditions de la présente étude. Quant à la palygorskite, elle reste stable jusqu'à 400 °C, puis on remarque une réduction sévère de ses pics de diffraction traduisant l'affaissement de sa structure bien que sa réflexion basale (110) observable à 2θ ≈ 8° (10,65 Å) demeure détectable dans le diffractogramme enregistré à 600 °C.

En vue d'examiner l'effet de la durée du broyage sur la réactivité de TiOSO<sub>4</sub> avec les carbonates présents dans l'argile brute PK, on a broyé à 500 rpm un mélange des deux composés dans un rapport de 0,6/1 pendant des durées xx de 10, 15, 20, 25 et 30 min qu'on recuits par la suite sous air à 600°C pendant 1h (échantillons désignés par PK-TiOOSO<sub>4</sub>-Bxx-V500- T600-1h). La superposition des diagrammes DRX enregistrés sur ces échantillons (figure V-32) montre clairement la formation de TiO<sub>2</sub> anatase après calcination du mélange argile PK/TiOSO<sub>4</sub> préalablement broyé à 500 rpm pendant toutes les durées de broyage considérées. A cet égard, la cristallinité de la phase anatase formée paraît s'améliorer avec la durée du broyage puisque le pic large à environ 2θ = 25° s'amincit progressivement.

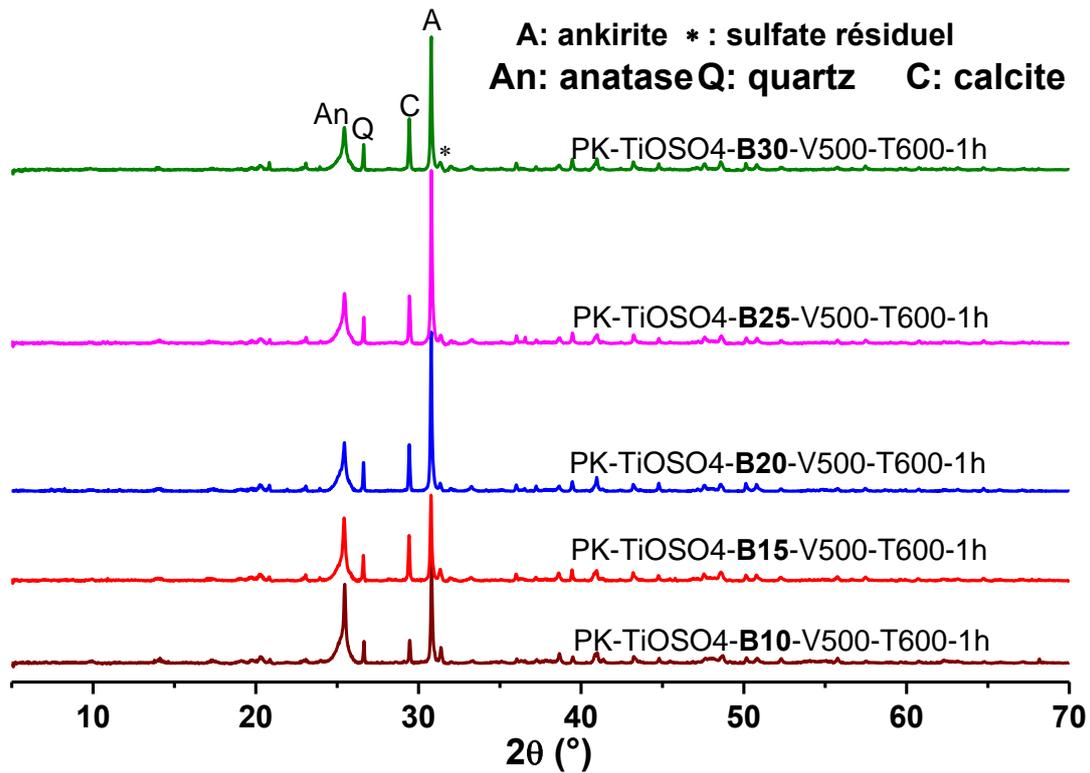


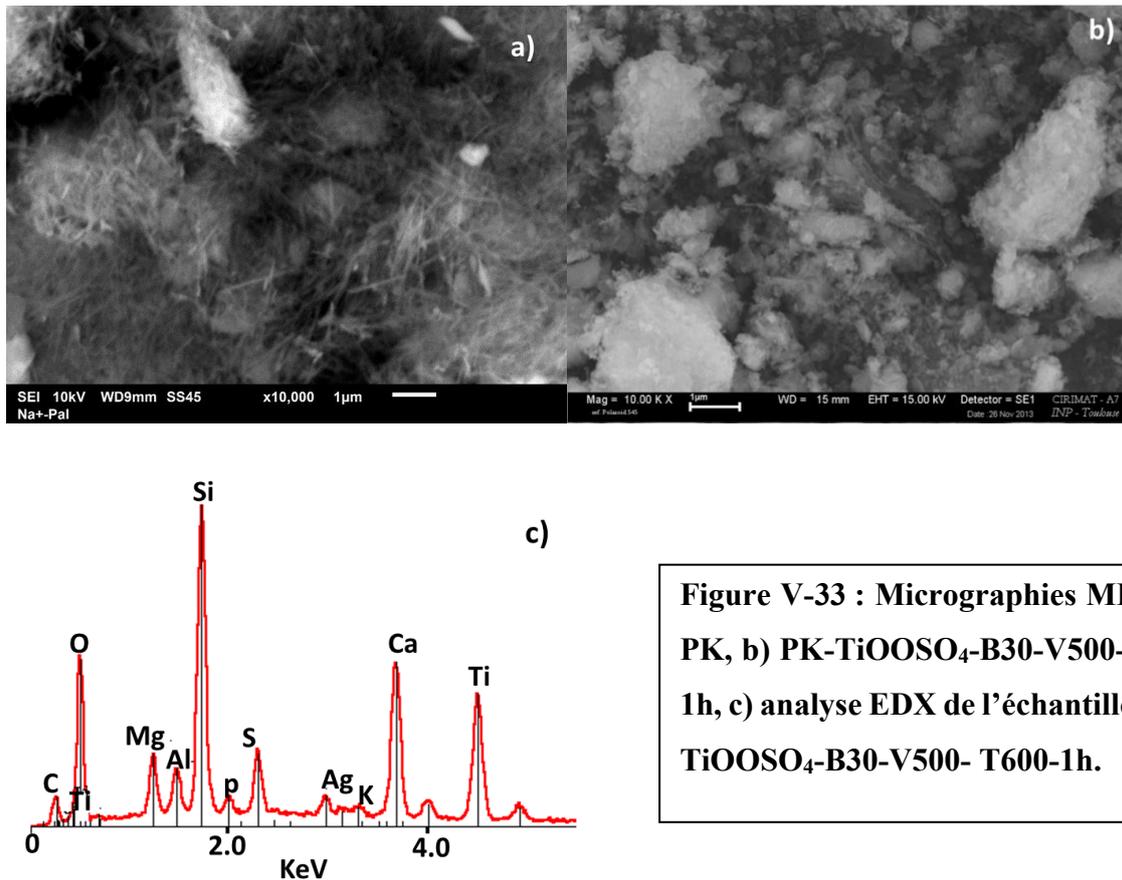
Figure V-32 : Superposition des diagrammes DRX des photocatalyseurs PK-TiOOSO<sub>4</sub>-B<sub>xx</sub>-V500-T600-1h préparés par broyage dans un rapport massique TiOSO<sub>4</sub>-PK 0,6/1 après broyage pendant xx=10, 15, 20, 25 et 30 minutes du mélange à 500 rpm.

Par ailleurs, en se référant au quartz, qui est un minéral accessoire de l'argile particulièrement stable dans les conditions de préparation par mécanosynthèse des photocatalyseurs, on constate l'augmentation du rapport des intensités des pics principaux anatase/quartz, ce qui traduit vraisemblablement une augmentation de la quantité de phase anatase formée lorsqu'on augmente le temps de broyage du mélange argile PK/TiOSO<sub>4</sub>.

### V.2.1.2 Etude microstructurale

La figure V-33 présente les micrographies MEB et le spectre d'analyse EDX du mélange du TiSO<sub>4</sub> et de l'argile PK dans le rapport massique 0,6/1 broyé et recuit dans l'air à 600°C pendant 1h (PK-TiOOSO<sub>4</sub>-B30-V500- T600-1h). Il est à remarquer que par comparaison aux fibres de palygorskite contenues dans l'argile brute PK de départ (Figure V-33a), des chapelets de nanoparticules ornent les fibres de celle-ci en les couvrant (Figure V-33b).

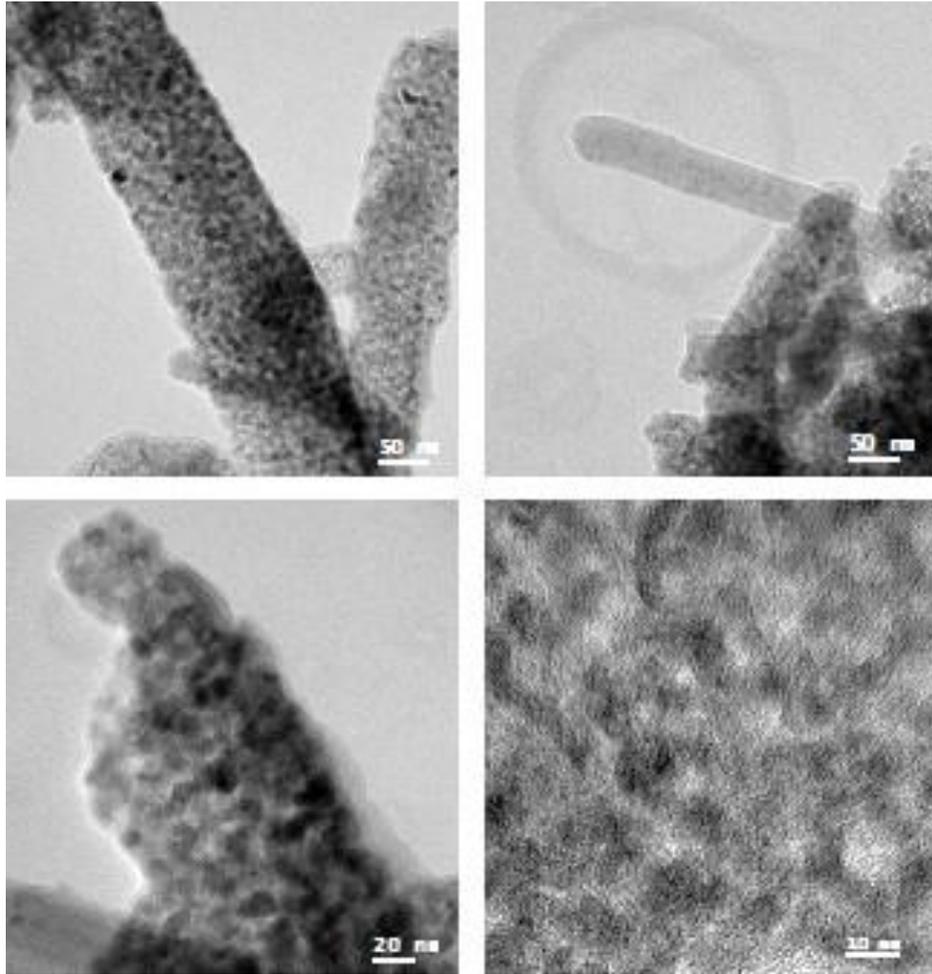
L'analyse EDX effectuée sur l'échantillon fonctionnalisé (Figure V-33c) révèle la présence d'un pic très intense de titane, en plus de ceux (Si, Mg, Al) entrant dans la composition chimique de la palygorskite. Ce résultat confirme à priori que les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sont immobilisées sur les fibres du minéral argileux.



**Figure V-33 : Micrographies MEB : a) PK, b) PK-TiOOSO<sub>4</sub>-B30-V500- T600-1h, c) analyse EDX de l'échantillon PK-TiOOSO<sub>4</sub>-B30-V500- T600-1h.**

Les observations au MEB sont davantage consolidées par celles effectuées par MET.

La figure V-34 montre des micrographies intéressantes dans lesquelles apparaissent des nanoparticules de taille comprise entre 10 et 15 nm remarquablement dispersées d'une manière uniforme sur la surface de la fibre de palygorskite.



**Figure V-34 : Micrographies MET d'échantillon PK-TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-600°C-1h**

Les analyses EDX réalisées sur une fibre de palygorskite couverte (zone 1) révèle la présence du pic du titane qui apparaît plus intense que ceux des éléments constitutifs de la palygorskite (figure V-35). Ce résultat confirme parfaitement les nanoparticules tapissant les surfaces des fibres de la palygorskite sont riches en Ti.

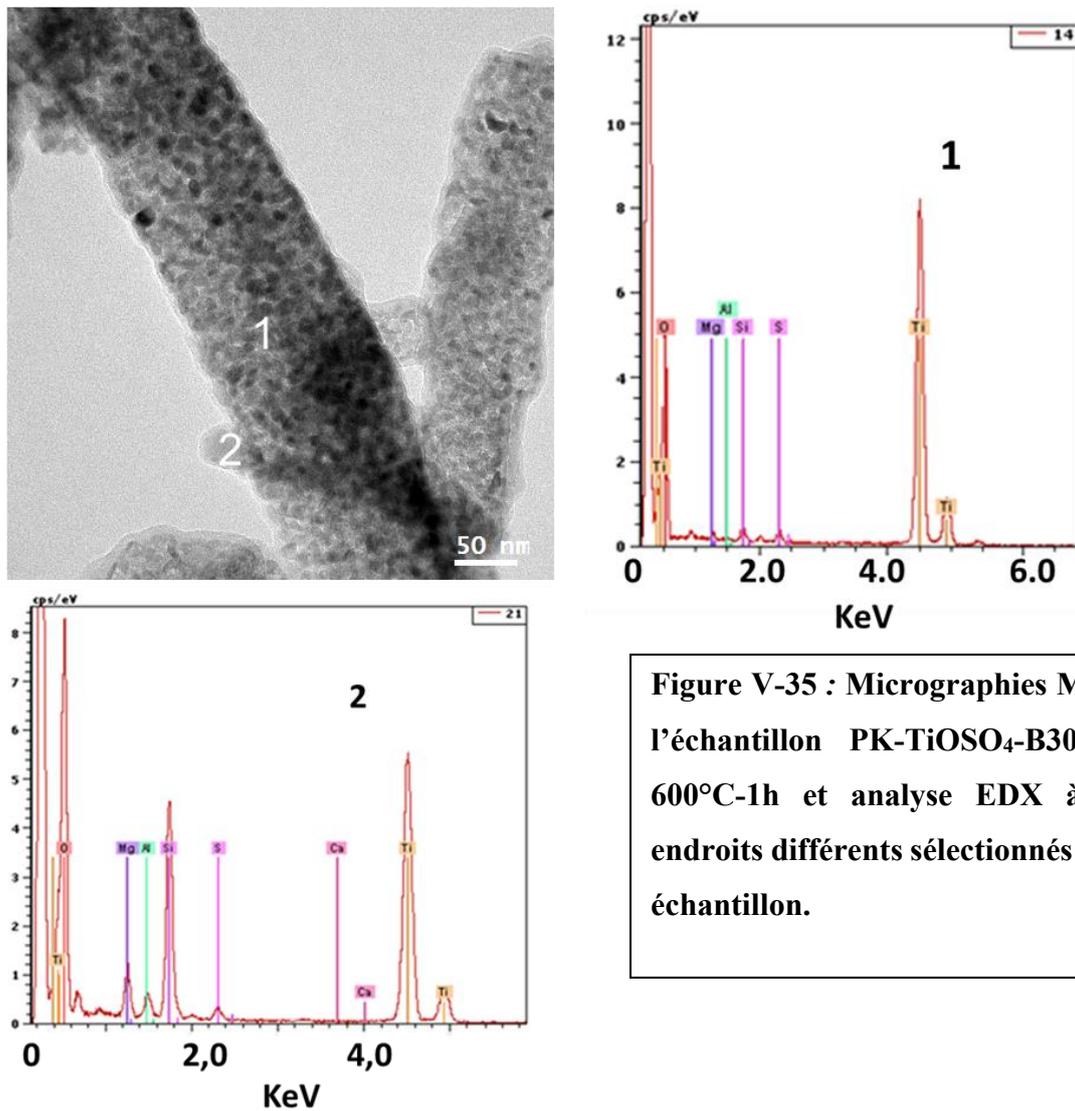
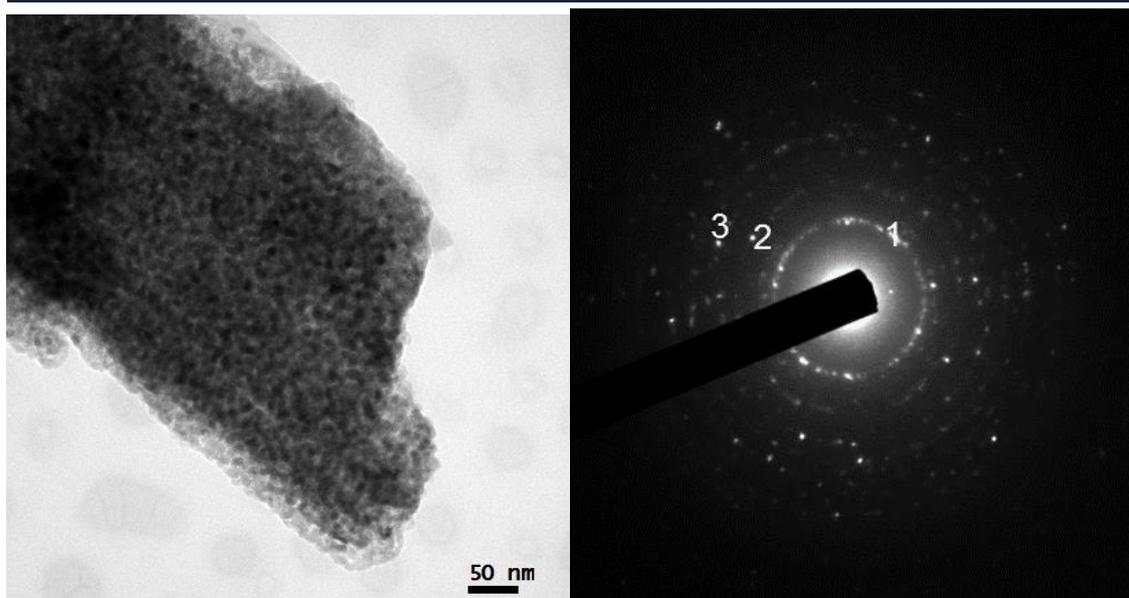


Figure V-35 : Micrographies MET de l'échantillon PK-TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-600°C-1h et analyse EDX à deux endroits différents sélectionnés sur cet échantillon.

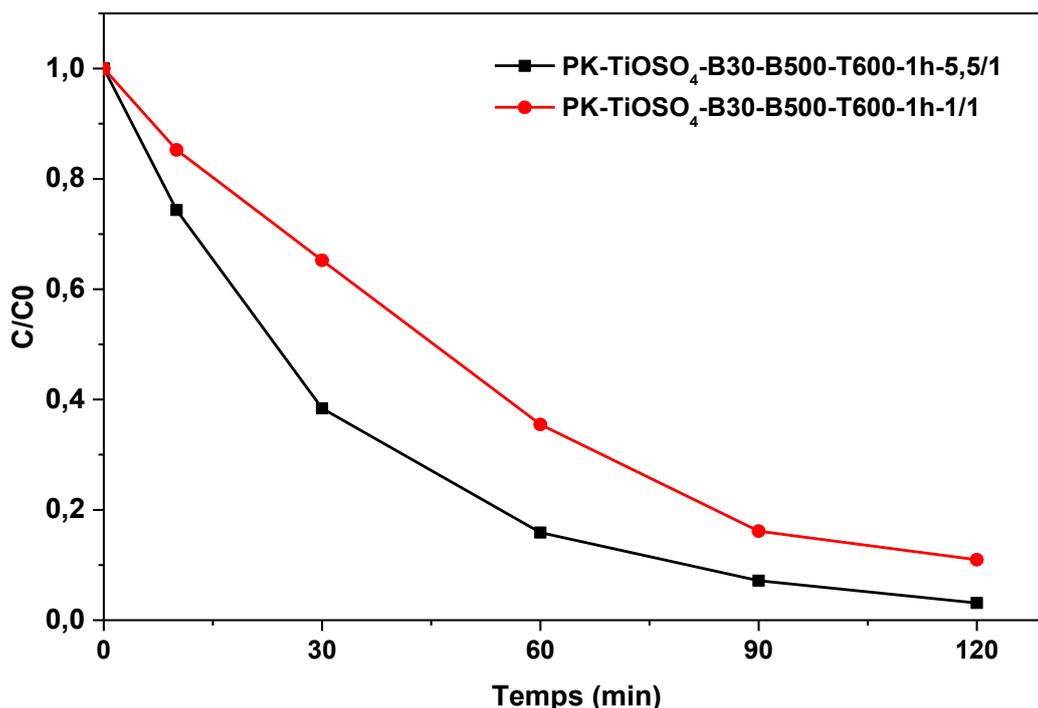
De plus la micro-diffraction réalisée sur des zones sélectionnées des fibres couvertes des nanoparticules révèle un diagramme en anneaux aux distances réticulaires 3.52Å (1), 3.08Å (2) et 2.42Å (3) correspondant aux réflexions (011) et/ou (100), (003) et (103) qui sont caractéristiques de TiO<sub>2</sub> anatase (fiche ICDD 01-021-1272) (Figure V-36).



**Figure V-36 : a) Micrographies MET d'échantillon PK-TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-600°C-1h. b) diagramme de micro-diffraction électronique sur une zone sélectionnée d'une fibre de palygorskite revêtue de nanoparticules.**

## V.2.2 Etude de l'activité photocatalytique sous UV

La figure V-37 présente l'évolution de la concentration en colorant Orange G (OG) (soit concentration restante d'OG (C)/concentration initiale d'OG (C<sub>0</sub>)) en fonction du temps (en min) sous irradiation UV des échantillons PK-TiOSO<sub>4</sub>-B30-B500-T600-1h avec un rapport massique TiOSO<sub>4</sub> / PK de 0,6/1 et 3,3/1.



**Figure V-37 : Variation de la concentration d'OG (où C<sub>0</sub> et C désignent les concentrations d'OG à l'instant initial t = 0, et après un temps t écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation UV des échantillons PK-TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h avec un rapport massique de TiOSO<sub>4</sub>/PK 0,6/1 et 3,3/1.**

Les résultats de la figure V-37 montrent que l'efficacité photocatalytique augmente sensiblement avec la quantité de TiOSO<sub>4</sub> utilisée lors de la synthèse du photocatalyseur. En effet, on observe une diminution d'environ 90 % de la quantité d'OG initialement présente au bout de 2 heures d'irradiation UV avec le photocatalyseur PK-TiOSO<sub>4</sub>-B30-B500-T600-1h dans lequel le rapport massique TiOSO<sub>4</sub>/PK est de 0,6/1 alors qu'une diminution de 97

% de la quantité d'OG initialement présente est observée au bout de 2 heures d'irradiation UV lorsque le photocatalyseur PK-TiOSO<sub>4</sub>-B30-B500-T600-1h dans lequel le rapport massique TiOSO<sub>4</sub>/PK est de 3,3/1 est utilisé.

La figure V-38 présente l'évolution sous irradiation UV de la concentration en OG (C/C<sub>0</sub>) en fonction du temps en présence des photocatalyseurs développés à partir d'un mélange de TiOSO<sub>4</sub> et de l'argile PK dans un rapport massique TiOSO<sub>4</sub>/PK = 3,3/1 avant et après qu'il soit broyé pendant 30 minutes à 500 rpm puis calcinés à 400, 500, 600 et 700 °C.

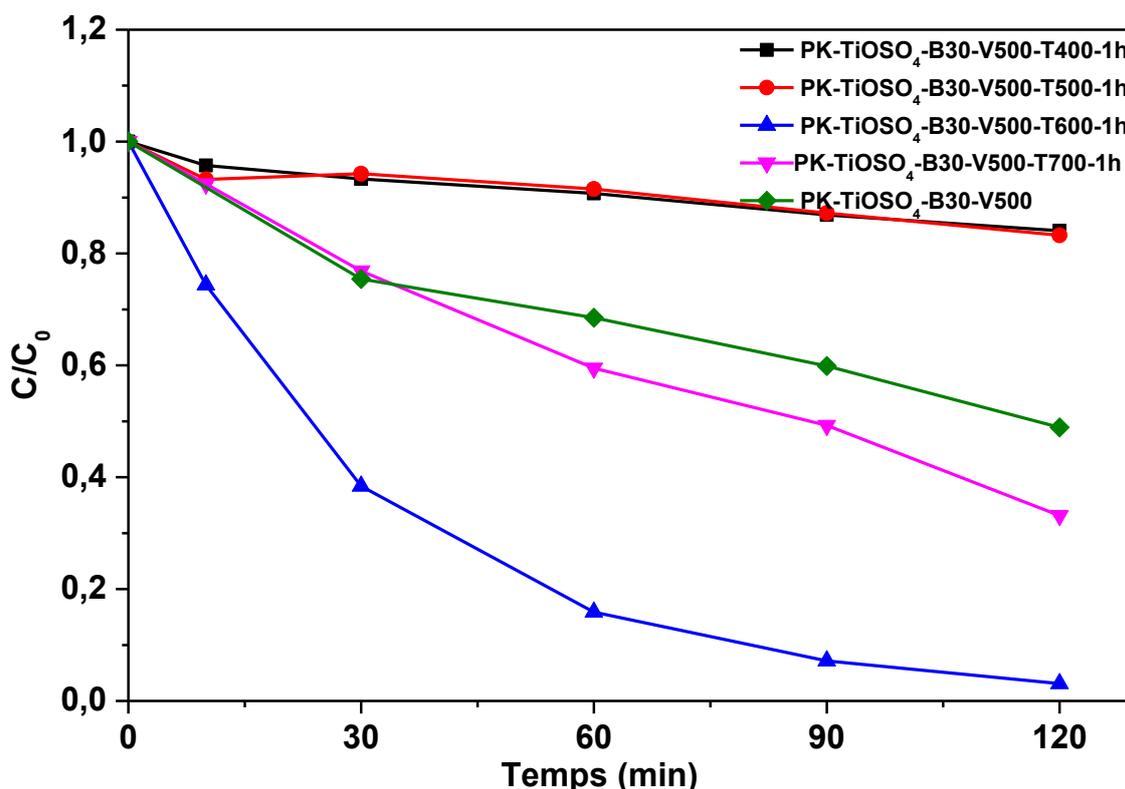


Figure V-38 : Variation de la concentration d'OG (où C<sub>0</sub> et C désignent les concentrations d'OG à l'instant initial t = 0, et après un temps t écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation UV des échantillons PK-TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500 avec un rapport massique de TiOSO<sub>4</sub>/PK 3,3/1 calcinés à 0, 400, 500, 600, et 700°C pendant 1h sous air.

Les résultats obtenus montrent que le mélange brut issu de l'étape de broyage (PK-TiOSO<sub>4</sub>-B30) est déjà actif en photocatalyse sous irradiation UV avant calcination. On observe en effet une diminution de 50 % de la quantité d'OG initiale après 2 heures d'irradiation. Le

TiO<sub>2</sub> responsable de cette activité photocatalytique provient de la réaction hétérogène à l'état solide entre le TiOSO<sub>4</sub> et les phases des carbonates (calcite + ankérite) présents en tant que minéraux accessoires dans l'argile brute PK. Le TiO<sub>2</sub> formé à l'issue de l'étape de broyage est vraisemblablement amorphe et bien que cela soit exceptionnel, ce n'est pas la première fois que du TiO<sub>2</sub> amorphe se révèle actif en photocatalyse sous irradiation UV [42]. Les échantillons recuits à 400 et 500°C présentent une courbe de photo-dégradation de l'OG similaire et manifestent paradoxalement une photoactivité plus réduite par rapport à l'échantillon brut de broyage en permettant l'élimination à peine de 15% au bout de 2h d'illumination. Ce domaine de température de recuit est donc insuffisant pour assurer une bonne cristallisation du TiO<sub>2</sub> en phase anatase mais par contre suffisant pour induire vraisemblablement une diffusion néfaste d'espèces qui piègent les excitons (cations de l'argile PK par exemple) affectant ainsi l'efficacité photocatalytique. La calcination à 600°C permet d'obtenir le photocatalyseur TiO<sub>2</sub> supporté sur la palygorskite le plus efficace sur le plan de l'activité photocatalytique puisqu'il permet une dégradation pratiquement complète de l'OG au terme de 2 heures d'irradiation sous UV (PK-TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T600-1h). Cette amélioration est imputée à la bonne cristallinité de TiO<sub>2</sub> anatase suite à la calcination de l'échantillon à 600°C comme confirmé ci-dessus par DRX. En revanche, lorsque le recuit de l'échantillon est effectué à 700°C (PK-TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-T700-1h), on observe de nouveau une diminution de l'activité photocatalytique. Cette réduction d'activité photocatalytique peut être due à un grossissement des particules de TiO<sub>2</sub> ou à une transformation partielle de la phase la plus active TiO<sub>2</sub> anatase en variété TiO<sub>2</sub> rutile moins photoactive.

### V.3. Conclusion

En guise de récapitulatif, ce chapitre démontre la réalisation avec succès de la synthèse par la voie sèche de mécanosynthèse de nouveaux photocatalyseurs.

-A partir du précurseur sulfate de titanyl, la synthèse de photocatalyseur de TiO<sub>2</sub>a été réalisée, caractérisés (i) par la présence de groupements sulfates greffés sur la surface (rendant cette dernière acide), et (ii) par un dopage anionique par substitution de O<sup>2-</sup> par S<sup>2-</sup> au sein du réseau cristallin de TiO<sub>2</sub>. Ces deux phénomènes ont permis au TiO<sub>2</sub> ainsi développé de manifester une activité remarquable dans le visible vis-à-vis de l'élimination du colorant OG.

- La réactivité entre le précurseur de sulfate de titanyl avec les phases de carbonates présentes dans l'argile brute riche en palygorskite a permis l'immobilisation remarquable de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sur les fibres de la palygorskite. Le photocatalyseur supporté ainsi développé manifeste une bonne activité sous irradiation UV vis-à-vis de la dégradation de l'OG en milieu aqueux. Ce résultat très intéressant démontre la possibilité de valoriser l'argile brute sans avoir recours à l'opération fastidieuse de sa purification. De plus, la simplicité de la méthode doit permettre de préparer des quantités de photocatalyseurs supportés plus importantes que celles auxquelles peut conduire la voie humide sol-gel. Ce qui permet d'envisager la transposition de tel procédé à l'échelle industrielle.

---

## REFERENCES

- [1] M. Čaplovičová, P. Billik, L. Čaplovič, V. Brezová, T. Turáni, G. Plesch, et al., On the true morphology of highly photoactive anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals, *Appl. Catal. B Environ.* 117–118 (2012) 224–235.
- [2] J.F. Banfield, D.R. Veblen, D. Earth, T.J. Hopkinsuniversity, D.J. Smith, The identification of naturally occurring TiO<sub>2</sub>( B ) by structure determination using high-resolution electron microscopy , image simulation , and distance-least-squares refinement, *Geology.* 76 (1991) 343–353.
- [3] T. Beuvier, M. Richard-Plouet, M. Mancini-Le Granvalet, T. Brousse, O. Crosnier, L. Brohan, TiO<sub>2</sub> (B) nanoribbons as negative electrode material for lithium ion batteries with high rate performance, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 8457–8464.
- [4] A.R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P.G. Bruce, TiO<sub>2</sub> (B) nanowires, *Angew. Chemie Int. Ed.* 43 (2004) 2286–2288.
- [5] W. Li, C. Liu, Y. Zhou, Y. Bai, X. Feng, Z. Yang, et al., Enhanced Photocatalytic Activity in Anatase/TiO<sub>2</sub> (B) Core–Shell Nanofiber, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 20539–20545.
- [6] D. Yang, H. Liu, Z. Zheng, Y. Yuan, J. Zhao, E.R. Waclawik, et al., An Efficient Photocatalyst Structure: TiO<sub>2</sub> (B) Nanofibers with a Shell of Anatase Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17885–17893.
- [7] Y.G. Andreev, P.M. Panchmatia, Z. Liu, S.C. Parker, M.S. Islam, P.G. Bruce, The Shape of TiO<sub>2</sub> (B) Nanoparticles, (2014).
- [8] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, M.-C. Lafont, a. Jada, et al., Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> supported natural palygorskite microfibers, *Appl. Clay Sci.* 52 (2011) 301–311.
- [9] J. Zhu, J. Zhang, F. Chen, M. Anpo, Preparation of high photocatalytic activity TiO<sub>2</sub> with a bicrystalline phase containing anatase and TiO<sub>2</sub> (B), *Mater. Lett.* 59 (2005) 3378–3381.
- [10] J.C. Parker, R.W. Siegel, Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO<sub>2</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 943.

- 
- [11] H.C. Choi, Y.M. Jung, S. Bin Kim, Size effects in the Raman spectra of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Vib. Spectrosc.* 37 (2005) 33–38.
- [12] X. Ding, T. An, G. Li, S. Zhang, J. Chen, J. Yuan, et al., Preparation and characterization of hydrophobic TiO<sub>2</sub> pillared clay: the effect of acid hydrolysis catalyst and doped Pt amount on photocatalytic activity., *J. Colloid Interface Sci.* 320 (2008) 501–7.
- [13] M. Ben Yahia, F. Lemoigno, T. Beuvier, J.-S. Filhol, M. Richard-Plouet, L. Brohan, et al., Updated references for the structural, electronic, and vibrational properties of TiO<sub>2</sub> (B) bulk using first-principles density functional theory calculations., *J. Chem. Phys.* 130 (2009) 204501.
- [14] A.G. Dylla, K.J. Stevenson, Electrochemical and Raman spectroscopy identification of morphological and phase, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 2 (2014) 20331–20337.
- [15] A.K.L. Sajjad, S. Shamaila, J. Zhang, Study of new states in visible light active W, N co-doped TiO<sub>2</sub> photo catalyst, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 3083–3089.
- [16] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shimanovska, I. Chashechnikova, T. Khalyavka, J. Baran, Pyridine-TiO<sub>2</sub> surface interaction as a probe for surface active centers analysis, *Appl. Surf. Sci.* 214 (2003) 222–231.
- [17] Y. Wang, Y. Wang, Y. Meng, H. Ding, Y. Shan, X. Zhao, et al., A highly efficient visible-light-activated photocatalyst based on bismuth- And sulfur-codoped TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 6620–6626.
- [18] H. Li, G. Li, J. Zhu, Y. Wan, Preparation of an active SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst for phenol degradation under supercritical conditions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 226 (2005) 93–100.
- [19] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [20] F. Rouquerol, L. Luciani, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Tech. l'Ingénieur.* P1050 (2003) 1–24.

- [21] J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, T.J. Osinga, Thet-curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 21 (1966) 405–414.
- [22] X. Yang, C. Cao, L. Erickson, K. Hohn, R. Maghirang, K. Klabunde, Photo-catalytic degradation of Rhodamine B on C, S, N, and Fe-doped TiO<sub>2</sub> under visible-light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 657–662.
- [23] E.M. Rockafellow, L.K. Stewart, W.S. Jenks, Is sulfur-doped TiO<sub>2</sub> an effective visible light photocatalyst for remediation, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 554–562.
- [24] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, *Appl. Catal. A Gen.* 265 (2004) 115–121.
- [25] J.C. Yu, W. Ho, J. Yu, H. Yip, P.K. Wong, J. Zhao, Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania., *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1175–9.
- [26] G. Colón, M.C. Hidalgo, G. Munuera, I. Ferino, M.G. Cutrufello, J. a. Navío, Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 63 (2006) 45–59.
- [27] D. Sayago, P. Serrano, O. Böhme, a. Goldoni, G. Paolucci, E. Román, et al., Adsorption and desorption of SO<sub>2</sub> on the TiO<sub>2</sub> (110)-(1×1) surface: A photoemission study, *Phys. Rev. B.* 64 (2001) 205402.
- [28] H. Onishi, T. Aruga, C. Egawa, Y. Iwasawa, Adsorption of CH<sub>3</sub>OH, HCOOH and SO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> (110) and stepped TiO<sub>2</sub> (441) surfaces, *Surf. Sci.* 193 (1988) 33–46.
- [29] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 454.
- [30] F. Wei, L. Ni, P. Cui, Preparation and characterization of N-S-codoped TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its photocatalytic activity., *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 135–40.
- [31] Y. Wang, J. Li, P. Peng, T. Lu, L. Wang, Preparation of S-TiO<sub>2</sub> photocatalyst and photodegradation of L-acid under visible light, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5276–5280.

- [32] K. Elatmani, G. Plantard, D. Sacco, I. Aitichou, V. Goetz, Innovative photocatalytic media optimized for solar-powered remediation: Application to pyrimethanil treatment, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 1117–1124.
- [33] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229.
- [34] S.P. Tandon, J.P. Gupta, Measurement of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Technique, *Phys. Status Solidi.* 38 (1970) 363–367.
- [35] S. Valencia, J.M. Marín, G. Restrepo, Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment, *Open Mater. Sci. J.* 4 (2010) 9–14.
- [36] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Rev. Mex. Física S.* 53 (2007) 18–22.
- [37] E.M. Samsudin, S.B. Abd Hamid, Effect of band gap engineering in anionic-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* (2016).
- [38] A. Fujishima, X. Zhang, D. a. Tryk, TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–582.
- [39] R. Silveyra, L. De La Torre Sáenz, W.A. Flores, V.C. Martínez, a. A. Elguézabal, Doping of TiO<sub>2</sub> with nitrogen to modify the interval of photocatalytic activation towards visible radiation, *Catal. Today.* 107–108 (2005) 602–605.
- [40] S. Sakthivel, M. Janczarek, H. Kisch, Visible light activity and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 19384–19387.
- [41] B. Rhouta, E. Zatile, L. Bouna, O. Lakbita, F. Maury, L. Daoudi, et al., Comprehensive physicochemical study of dioctahedral palygorskite-rich clay from Marrakech High Atlas (Morocco), *Phys. Chem. Miner.* 40 (2013) 411–424.
- [42] Z.-G. Sun, X.-S. Li, X. Zhu, X.-Q. Deng, D.-L. Chang, A.-M. Zhu, Facile and fast deposition of amorphous TiO<sub>2</sub> film under atmospheric pressure and at room temperature, and its high photocatalytic activity under UV-C light, *Chem. Vap. Depos.* 20 (2014) 8–13.

# **Chapitre VI : Etude de la dégradation de polluants modèles par photocatalyse hétérogène solaire**

Le chapitre précédent a rapporté l'étude des propriétés photocatalytiques sous irradiation UV et Visible des matériaux à base de  $\text{TiO}_2$  préparés par mécanosynthèse ( $\text{TiO}_2\text{-S}$  et  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$ ). Les essais étaient menés en laboratoire suivant un test adapté de la norme ISO 10678:2010(E). Ils ont permis d'identifier les matériaux les plus actifs et d'établir quelques corrélations avec leurs caractéristiques intrinsèques chimiques et microstructurales. Les propriétés étaient donc caractérisées sous un angle matériaux.

Le présent chapitre aborde l'étude des propriétés de ces matériaux sous un angle plus applicatif puisqu'il est axé sur l'évaluation des performances photocatalytiques sous rayonnement solaire, en recherchant notamment les conditions d'une efficacité optimale des procédés photocatalytiques mis en œuvre. Les mêmes matériaux, à savoir les poudres de  $\text{TiO}_2$  dopé par le soufre ( **$\text{TiO}_2\text{-S}$** ) et le composite  $\text{TiO}_2$  déposé sur la palygorskite ( **$\text{TiO}_2\text{-Pal}$** ), ont ainsi été comparés à un catalyseur commercial, le  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 ( **$\text{TiO}_2\text{-P25}$** ).

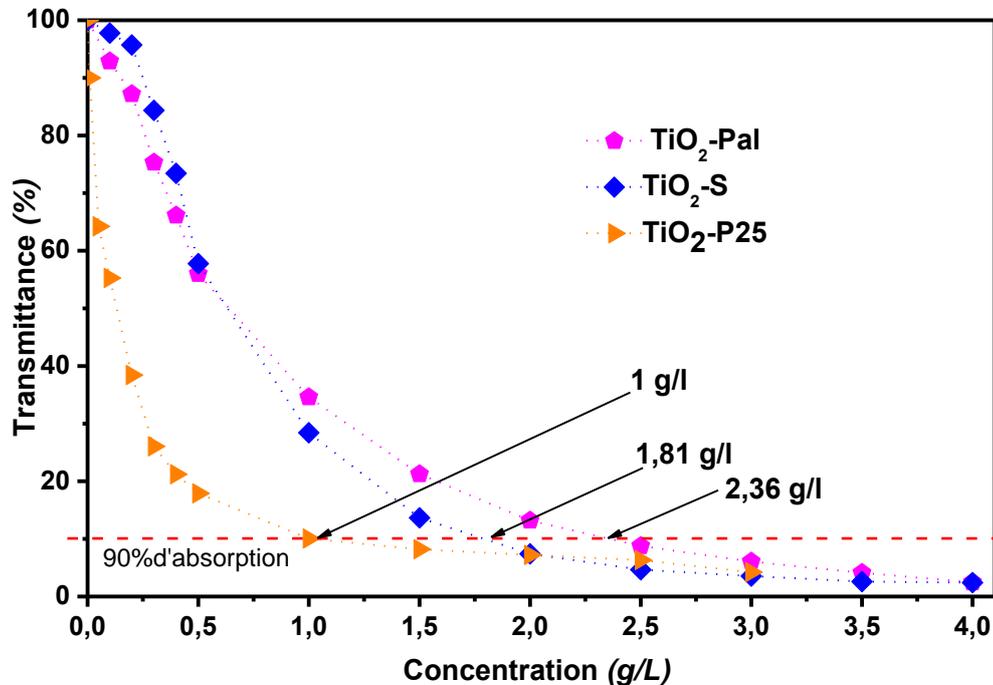
Pour atteindre cet objectif, des études préalables sont tout d'abord menées afin de déterminer la concentration optimale de chacun de ces photocatalyseurs permettant une absorption optimisée du rayonnement solaire. Ensuite, et afin d'établir un modèle cinétique permettant de simuler au mieux le fonctionnement du réacteur solaire, des tests photocatalytiques sont réalisés en mode batch avec un simulateur solaire en étudiant l'influence de l'intensité d'irradiation sur l'activité des photocatalyseurs. Une loi cinétique de dégradation de l'orange G (OG) est établie puis appliquée aux expérimentations réalisées sur un banc d'essai solaire en extérieur. Enfin, des études en régime permanent sur des revêtements élaborés à partir des poudres de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et de  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$  ont été effectuées en étudiant le couplage de l'adsorption et de la photocatalyse vis-à-vis de deux types de colorants choisis comme polluants modèles, l'un anionique, l'orange G (OG) et l'autre cationique, le rouge neutre (RN).

### **VI.1. Concentration optimale des photocatalyseurs en suspension**

Il s'agit de déterminer la concentration optimale du photocatalyseur à laquelle la quasi-totalité du rayonnement solaire incident entrant à l'intérieur du réacteur est absorbée. Par concentration optimale, nous nous entendons la concentration massique minimale de poudres de photocatalyseurs dans la suspension qui absorbera un maximum de photons.

Ces manipulations ont été réalisées à l'aide du banc optique décrit en détails dans la partie expérimentale (chapitre II, § II.5.1). Des mesures d'absorbance ont été effectuées dans une cuve de 2 cm d'épaisseur sur les poudres TiO<sub>2</sub>-P25, TiO<sub>2</sub>-S (échantillon TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-600-1h) et TiO<sub>2</sub>-Pal (échantillon PK-TiOSO<sub>4</sub>-B30-V500-600-1h). La gamme de concentrations du photocatalyseur étudiées s'étend entre 0,01 et 3 g.L<sup>-1</sup> pour le TiO<sub>2</sub>-P25 et entre 0,1 et 4 g.L<sup>-1</sup> pour les autres échantillons (dans le cas du composite TiO<sub>2</sub>-Pal la concentration massique de TiO<sub>2</sub> sera donc obtenue en multipliant la masse du composite échantillonné par la proportion de TiO<sub>2</sub> dans le composite, c'est-à-dire 57%). Toutes les suspensions sont agitées afin d'éviter une décantation du catalyseur avant et durant la mesure.

La variation de la transmittance (%), définie par le rapport entre l'intensité transmise  $I_t$  et l'intensité incidente  $I_i$  est reportée sur la figure VI-1 en fonction de la concentration du catalyseur en suspension.



**Figure VI-1 : Variation de la transmittance dans la gamme spectrale 250 -1100 nm en fonction de la concentration de catalyseur en dispersion des échantillons suivants : TiO<sub>2</sub>-P25, TiO<sub>2</sub>-S et TiO<sub>2</sub>-Pal.**

Les allures des courbes de la transmittance (Figure VI-1), obtenues pour les différents types d'échantillons, sont semblables. Néanmoins, la quantité nécessaire pour l'absorption de 90% de lumière incidente pour une épaisseur de 2 cm est très importante pour l'échantillon TiO<sub>2</sub>-Pal (2,36 g/L, soit 1,34 g/L de TiO<sub>2</sub> en tenant compte de sa proportion de 57% dans le composite) suivi par l'échantillon de TiO<sub>2</sub>-S (1,81 g/L) et enfin par l'échantillon de TiO<sub>2</sub>-P25 (1 g/L). La capacité d'absorption du photocatalyseur Degussa P25 est donc plus importante que celle des deux autres photocatalyseurs testés. Cette différence ne peut pas être imputée à la différence des tailles moyennes des nanoparticules (NPs) des photocatalyseurs. L'étape de mécanosynthèse appliquée aux matériaux élaborés conduit en effet à produire des particules de dimensions très voisines de celle de la poudre commerciale Degussa : TiO<sub>2</sub>-P25 (20 ± 1 nm), TiO<sub>2</sub>-S (15-20 nm) et TiO<sub>2</sub>-Pal (10-15 nm pour les NPs TiO<sub>2</sub> supporté). C'est plus globalement les caractéristiques morpho-granulométriques du

catalyseur qui doivent être considérées, *e.g.* forme, taille moyenne et dispersion de taille des particules mais aussi propriétés d'agglomération qui diffèrent dans le cas de populations de particules hétérogènes.

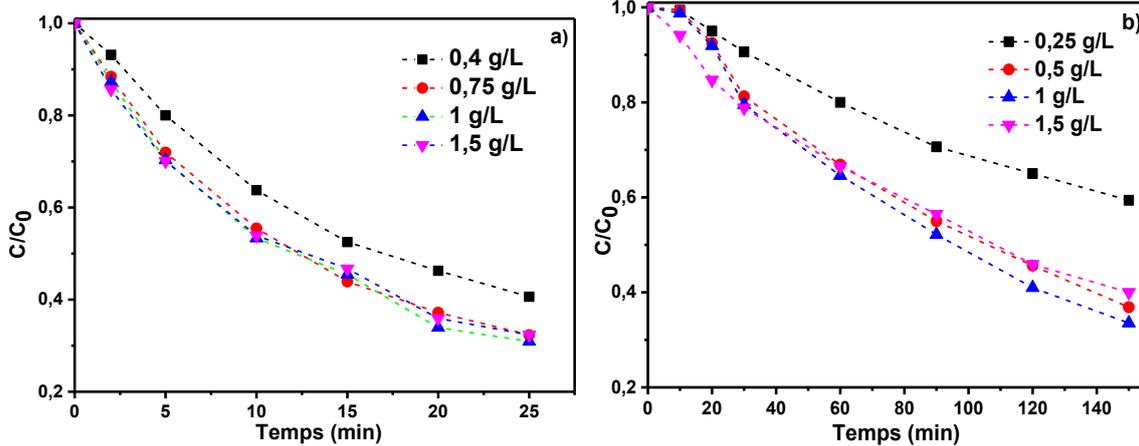
La concentration minimale de TiO<sub>2</sub>-P25 pour absorber 90% du flux traversant la suspension de 1g/L concorde parfaitement avec la valeur reportée dans la littérature [1–3]. Cette concordance témoigne de la fiabilité des déterminations des concentrations minimales d'absorption obtenues pour les deux autres types de photocatalyseurs développés par mécanosynthèse à partir du précurseur TiOSO<sub>4</sub>. La validité des valeurs des concentrations minimales d'absorption du rayonnement lumineux des échantillons TiO<sub>2</sub>-S et TiO<sub>2</sub>-Pal est par ailleurs vérifiée dans la suite de ce chapitre par le suivi de la cinétique de photodégradation du colorant OG lors des essais menés en mode batch à l'aide du simulateur solaire.

## **VI.2. Photocatalyse en « batch » avec le simulateur solaire sur dispersions de poudres**

### **VI.2.1. Vérification de la concentration optimale par la méthode cinétique**

Afin de vérifier les concentrations optimales obtenues ci-dessus, une série de mesures de dégradation photocatalytique du colorant OG a été réalisée sur les échantillons élaborés par mécanosynthèse en faisant varier la masse de chaque photocatalyseur autour de la masse minimale déterminée ci-dessus par les mesures de transmittance. Les essais ont été réalisés en mode discontinu («batch») avec l'équipement décrit dans le chapitre II (§-II.5.2.1). Il convient de préciser que les concentrations optimales déterminées pour les échantillons TiO<sub>2</sub>-S et TiO<sub>2</sub>-Pal respectivement à 1,81 et 2,36 g/L dans la cuve d'épaisseur de 2 cm ( $C_{2\text{cm}}$ ) du banc optique correspondent respectivement à 0,72 et 0,94 g/L pour la hauteur de 5 cm de la solution dans le bécher utilisé ( $C_{5\text{cm}} = 2/5 C_{2\text{cm}}$ ).

La figures VI-2 présentent la superposition des courbes de variation de la concentration relative de l'OG en fonction du temps d'irradiation sous le simulateur solaire (1000 W/m<sup>2</sup> en prenant tout le spectre solaire) pour différentes masses des matériaux photocatalyseurs TiO<sub>2</sub>-S (a) et TiO<sub>2</sub>-Pal (b).

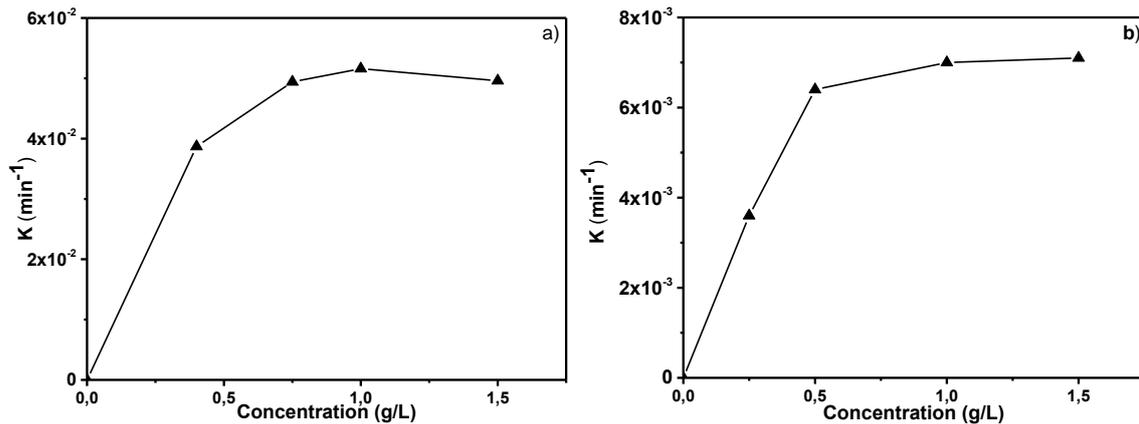


**Figure VI-2 : Variation temporelle de la concentration d'OG (où  $C_0$  et  $C$  désignent les concentrations d'OG à l'instant initial  $t = 0$ , et après un temps  $t$  écoulé) dans le simulateur solaire à  $1000 \text{ W/m}^2$  enregistrée pour différentes masses des échantillons  $\text{TiO}_2\text{-S}$  (a) et  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$  (b).**

Les courbes de photodégradation de l'OG en présence des deux types de photocatalyseurs montrent toutes une diminution continue du taux du colorant en fonction du temps. Toutefois, pour les masses mises en jeu pour chaque photocatalyseur, le temps nécessaire pour un même abattement d'OG, par exemple 70%, est très important pour l'échantillon  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$  (150 min), soit environ 6 fois plus que celui de  $\text{TiO}_2\text{-S}$  (25 min). Ce résultat démontre la forte photoactivité de  $\text{TiO}_2\text{-S}$  par rapport au composite  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$ . Par ailleurs, à l'exception des faibles concentrations massiques des échantillons de  $\text{TiO}_2\text{-S}$  (0,4 g/L) et de  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$  (0,25 g/L) qui manifestent une activité photocatalytique relativement faible conduisant à l'élimination d'environ 60% et 40% d'OG au bout de 25 et 150 min respectivement, les autres masses de photocatalyseurs utilisées conduisent quasiment aux mêmes abattements du colorant, soit à peu près 70 et 60% au bout de 25 et 150 min en présence de  $\text{TiO}_2\text{-S}$  et  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$  respectivement. Ces résultats démontrent a priori que, lorsque les concentrations massiques des photocatalyseurs  $\text{TiO}_2\text{-S}$  et  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$  sont inférieures aux valeurs optimales (0,72 et 0,94 g/L respectivement), on enregistre une activité photocatalytique relativement faible à cause vraisemblablement d'une absorption de la lumière non optimisée qui conduit à un faible rendement optique. En revanche, lorsque les concentrations massiques des deux types de photocatalyseurs sont du même ordre de grandeur que les concentrations optimales, leurs activités photocatalytiques vis-à-vis de l'élimination du colorant sont maximales en raison d'une forte absorption du rayonnement lumineux. Ainsi, une augmentation des concentrations massiques des photocatalyseurs au-

dessus des valeurs optimales est inutile puisque l'absorption maximale de la lumière incidente est déjà atteinte. Ces résultats confortent pleinement les déterminations des concentrations optimales effectuées au préalable sur le banc optique et démontrent tout leur intérêt.

Par ailleurs, la vitesse initiale de dégradation de l'OG sous rayonnement solaire, déterminée à partir de la pente à l'origine des courbes (Fig. VI-2), dépend de la concentration massique des deux photocatalyseurs comme l'illustre la figure VI-3.



**Figure VI-3 : Variation de la constante de vitesse initiale de la photodégradation de l'OG en fonction de la concentration massique du catalyseur utilisée :(a)  $\text{TiO}_2\text{-S}$  et (b)  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$ .**

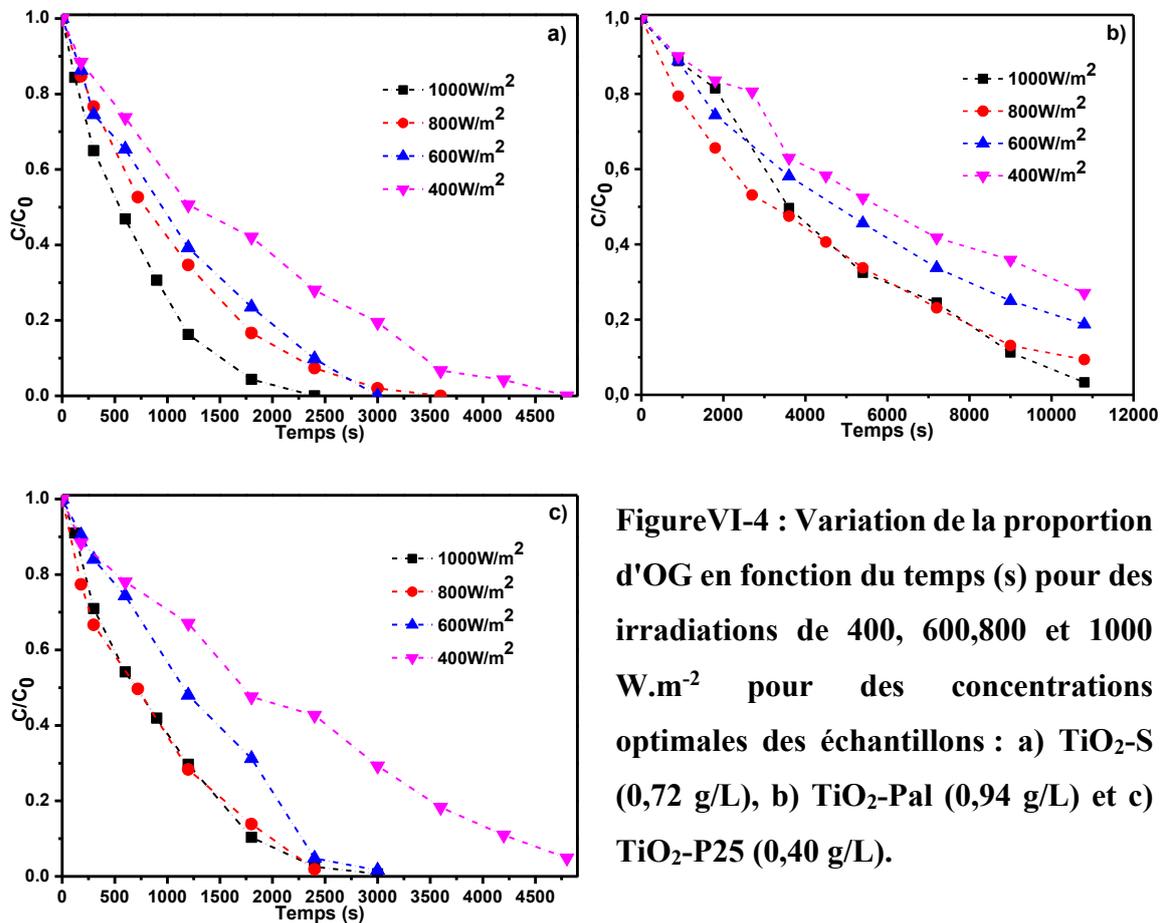
En effet, pour des concentrations massiques inférieures à environ 0,75 g/L pour  $\text{TiO}_2\text{-S}$  (Fig. VI-3a) la vitesse initiale de photodégradation augmente avec la concentration massique du catalyseur en raison de l'augmentation de la quantité de lumière absorbée. Elle atteint ensuite un plateau à 0,75 g/L. Ce seuil correspond à la concentration optimale permettant de maximiser l'absorption de la lumière. Pour  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$ , on obtient les mêmes variations mais le pallier correspondant à la concentration optimale est plus diffus ; il se situe dans une plage entre 0,5 et 1 g/L (Figure VI-3b). Ces résultats corroborent les déterminations des concentrations optimales faites sur le banc optique. L'accord est très bon pour le dérivé soufré et moins bon pour le composite. Dans de ce dernier cas, il convient de rappeler que les deux constituants  $\text{TiO}_2$  et Pal participent à l'absorption des photons alors qu'en photocatalyse seul  $\text{TiO}_2$  est actif.

A cet effet, Plantard et al[4] ont reporté que pour un polluant donné et une concentration initiale fixée, les constantes cinétiques de dégradation obtenues pour un même

photocatalyseur, dépendent uniquement de la quantité de photons absorbée. De ce fait, la dégradation par photocatalyse est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur en suspension, jusqu'à une valeur seuil à laquelle tout le rayonnement incident est presque absorbé.

### VI.2.2. Influence de l'intensité d'irradiation sur l'efficacité photocatalytique

Une série d'expériences a été réalisée sous différentes intensités d'irradiation solaire allant de 400 à 1000  $W.m^{-2}$  en présence des poudres photocatalytiques  $TiO_2-S$  et  $TiO_2-Pal$ . Les résultats sont comparés à ceux de  $TiO_2-P25$ . La figure VI-4 montre l'abattement du colorant OG en fonction du temps d'irradiation en présence de ces photocatalyseurs.



**Figure VI-4 : Variation de la proportion d'OG en fonction du temps (s) pour des irradiances de 400, 600, 800 et 1000  $W.m^{-2}$  pour des concentrations optimales des échantillons : a)  $TiO_2-S$  (0,72 g/L), b)  $TiO_2-Pal$  (0,94 g/L) et c)  $TiO_2-P25$  (0,40 g/L).**

En présence de  $TiO_2-S$ , la dégradation photocatalytique de l'OG est quasi identique sous irradiances d'intensité 600 et 800  $W.m^{-2}$  et son achèvement est obtenu au bout de 40, 50 et 80 min lors de l'utilisation des intensités de 1000, 800 ou 600 et 400  $W.m^{-2}$  respectivement. En revanche, avec le photocatalyseur  $TiO_2-Pal$ , la photodégradation de l'OG est quasi similaire dans presque tout l'intervalle de temps lorsqu'on utilise des irradiances

d'intensités 800 et 1000  $\text{W.m}^{-2}$  ; au bout de 180 min elle atteint environ 97, 90, 80 et 70% sous irradiations d'intensités 1000, 800, 600 et 400  $\text{W.m}^{-2}$  respectivement. Dans le même sens, le suivi de la photodégradation de l'OG en présence du catalyseur de référence  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  révèle un comportement quasi identique lors de l'irradiation à des intensités de 800 et 1000  $\text{W.m}^{-2}$ . Dans ce cas, l'élimination complète du colorant est obtenue presque comme dans le cas de  $\text{TiO}_2$  dopé par le soufre ( $\text{TiO}_2\text{-S}$ ) au bout de 40, 50 et 80 min sous des intensités d'irradiation de 1000 ou 800, 600 et 400  $\text{W.m}^{-2}$  respectivement.

De manière qualitative, ces résultats démontrent ainsi que la proportion d'OG dégradée en fonction du temps augmente généralement en présence des concentrations massiques optimales de chacun des trois photocatalyseurs d'autant plus que l'intensité d'irradiation augmente. Cette augmentation est due à l'absorption d'une quantité de photons qui augmente avec l'intensité de l'irradiation. Par ailleurs, on note tout de même que l'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2\text{-S}$  est comparable à celle de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et demeure plus importante que celle de  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$ . Cette différence pourrait être due (i) au dopage de  $\text{TiO}_2$  par le soufre, (ii) à la morpho-granulométrie différente du nanocomposite et (iii) à des effets d'inhibition de l'activité photocatalytiques par des cations du minéral argileux fibreux.

Au terme de cette étude, il apparaît clairement, et comme attendu, un ralentissement de la cinétique de photodégradation de l'OG lorsque l'intensité d'irradiation diminue, ce qui indique le caractère fortement limitant de la radiation. Il est donc essentiel, dans un objectif de traitement par photocatalyse solaire, de développer un modèle mathématique intégrant l'intensité de la radiation en tant que paramètre clé qu'il convient d'appliquer sur les données expérimentales obtenues ci-dessus.

### **VI.2.3. Aspect cinétique et modélisation de la photodégradation solaire**

Dans la littérature, on recense différents types de lois cinétiques pour rendre compte d'un traitement par photocatalyse hétérogène. Toutes sont basées sur la double dépendance de la vitesse de réaction vis à vis de la concentration du/des polluant(s) et de l'irradiation.

Goetz [5] et Correia et al., [3] ont utilisé une loi sous une forme suffisamment générale de « Langmuir-Hinshelwood » (L-H) donnée par l'équation VI-1, qui est susceptible de représenter les profils de l'entité cible du colorant tout en assurant, si nécessaire, la transition entre les différents régimes d'irradiation:

$$\frac{c}{dt} = k(I) \frac{c}{1+\beta.c} = -\alpha \cdot \frac{S}{V_T} \cdot I^n \frac{c}{1+\beta.c} \quad (\text{VI.1})$$

Dans cette expression la puissance  $n$  de l'intensité  $I$  est sans unité,  $\beta$  est en  $L.mg^{-1}$  et l'unité de  $\alpha$  dépend de la valeur de  $n$ . Cette écriture permet, en fonction des valeurs des coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $n$ , de décrire une cinétique de pseudo premier ordre avec une « constante cinétique »  $k$  directement proportionnelle à l'irradiation ( $\beta = 0 ; n=1$ ), une dépendance de cette « constante cinétique »  $k$  en fonction de l'irradiation ( $I$ ) selon une loi en puissance ( $\beta = 0 ; 0 < n < 1$ ) et un modèle du type L-H ( $\beta \neq 0 ; 0 < n < 1$ ). Les paramètres intervenant dans la loi ont des sens différents. En effet, **le coefficient  $\alpha$  peut être considéré comme la constante cinétique de la réaction de photocatalyse. Le paramètre  $n$  indique l'influence ou non d'un autre phénomène limitant tel que la recombinaison des charges. Le paramètre  $\beta$  permet de rendre compte d'un phénomène de saturation de la surface du catalyseur au regard de la concentration du polluant adsorbé.**  $S$  est la surface de la section irradiée du bécher tandis que  $V$  est le volume de la solution à traiter. Pour une intensité d'irradiation constante et pour une concentration initiale donnée, l'intégration de l'équation VI-1 conduit à l'expression VI-2 :

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) + \beta \cdot c_0 \cdot \left(\frac{c}{c_0} - 1\right) = -k(I) \cdot t \quad (\text{VI.2})$$

Avec,

$$k(I) = \frac{S}{V_T} \cdot \alpha \cdot I^n \quad (\text{VI-3})$$

Les valeurs de  $\beta$  sont déterminées en recherchant celles qui permettent pour l'ensemble des intensités d'irradiation testées d'obtenir pour les fonctions  $f(C/C_0, \beta)$  en fonction du temps un faisceau de courbes le plus proche possible d'un faisceau de droites. Ceci a été appliqué pour les trois photocatalyseurs étudiés :  $TiO_2$ -Pal,  $TiO_2$ -S et  $TiO_2$ -P25.

### VI.2.3.1. $TiO_2$ -Pal

La démarche suivie pour déterminer dans le cas de  $TiO_2$ -Pal, les différentes valeurs des coefficients intervenant dans l'équation VI.2, consiste à vérifier dans un premier temps la possibilité d'exprimer l'évolution de la concentration relative de l'OG en fonction du temps par une cinétique du pseudo premier ordre en affectant une valeur nulle au coefficient  $\beta$  dans l'équation VI.1.

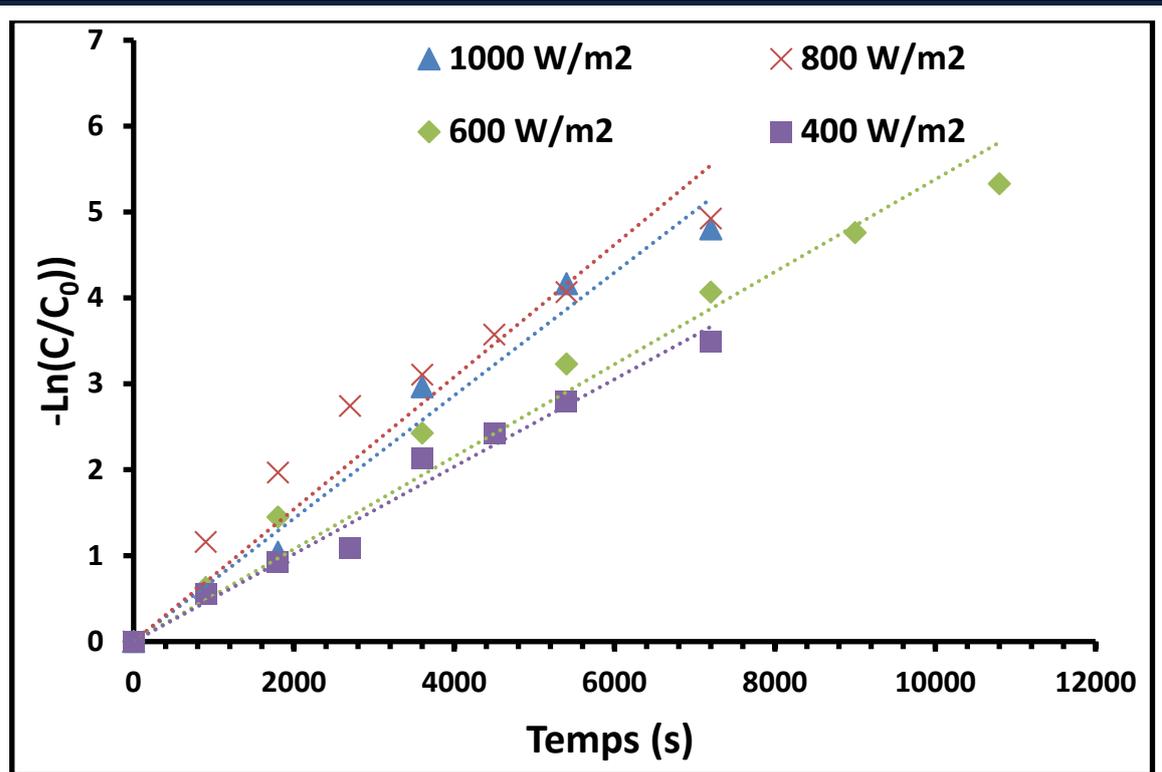


Figure VI.5 : Variation linéaires de  $\ln(C/C_0)$  d'OG en fonction du temps (s) pour différentes intensités d'irradiations en présence du catalyseur  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$  pour  $\beta = 0$  traduisant que des cinétiques de pseudo premier ordre.

La figure VI.5 montre que l'on obtient des évolutions de  $\ln(C/C_0)$  de type linéaire traduisant effectivement une cinétique de pseudo premier ordre dont les coefficients directeurs  $k$  dépendent de l'intensité de l'irradiation. Afin de déterminer la valeur du coefficient  $n$ , il est nécessaire de déterminer la nature de la fonction reliant les valeurs des pentes  $k$  et les intensités d'irradiation.

La variation de  $k$  en fonction de l'intensité d'irradiation, présentée sur la figure VI.6, met en évidence une relation de quasi proportionnalité entre les deux grandeurs, comme le prouve la valeur élevée (0,94) du coefficient de corrélation  $R^2$ . La valeur de la constante cinétique  $\alpha$ , directement issue de la pente de ces droites (Equation VI.1) est de 2,3 L/kJ.

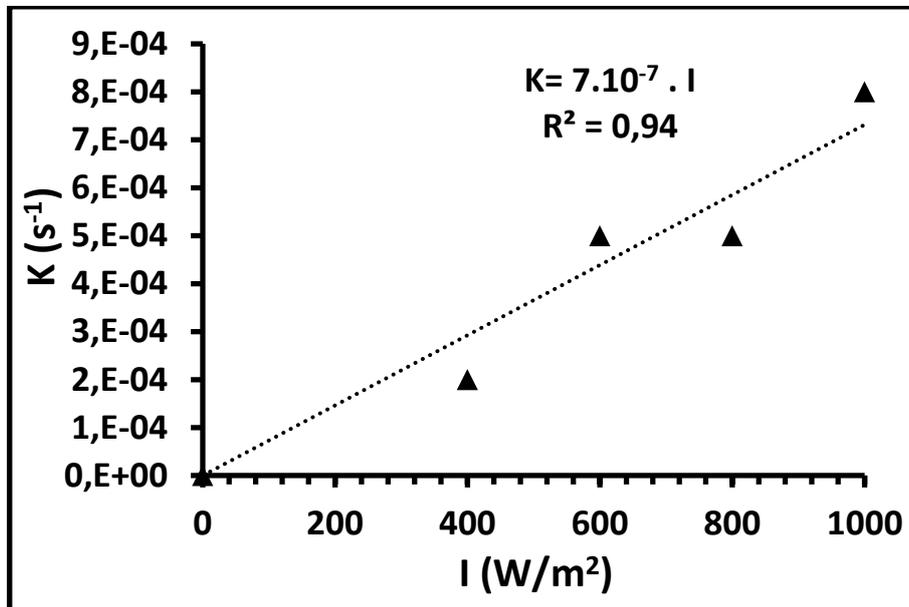


Figure VI.6 : Variation linéaire de la constante cinétique  $k$  de dégradation de l'OG en fonction de l'intensité d'irradiation  $I$  ( $\text{W/m}^2$ ) par le photocatalyseur  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$ .

### VI.2.3.2. TiO<sub>2</sub>-S

Contrairement au cas du photocatalyseur supporté TiO<sub>2</sub>-Pal (Fig. VI.5), la loi cinétique permettant d'exprimer la variation de  $\text{Log}(C/C_0)$  de l'OG en fonction du temps dans le cas de TiO<sub>2</sub>-S n'est plus une simple loi de pseudo premier ordre. La valeur de  $\beta$  est ainsi différente de 0. Cette valeur est cherchée par affinement jusqu'à trouver une valeur permettant une meilleure linéarisation de la fonction  $f(C/C_0, \beta)$  en fonction du temps pour toutes les intensités d'irradiations considérées (Figure VI.7).

La valeur de  $\beta$  optimale est trouvée égale à 0,007 (L/mg) avec un coefficient de corrélation moyen  $R^2$  de 0,9952 alors que le  $R^2$  est de 0,9948 lorsque  $\beta$  est égal à 0 en appliquant le modèle sur toutes les courbes (Figure VI.7). On retiendra donc  $\beta = 0$  L/mg.

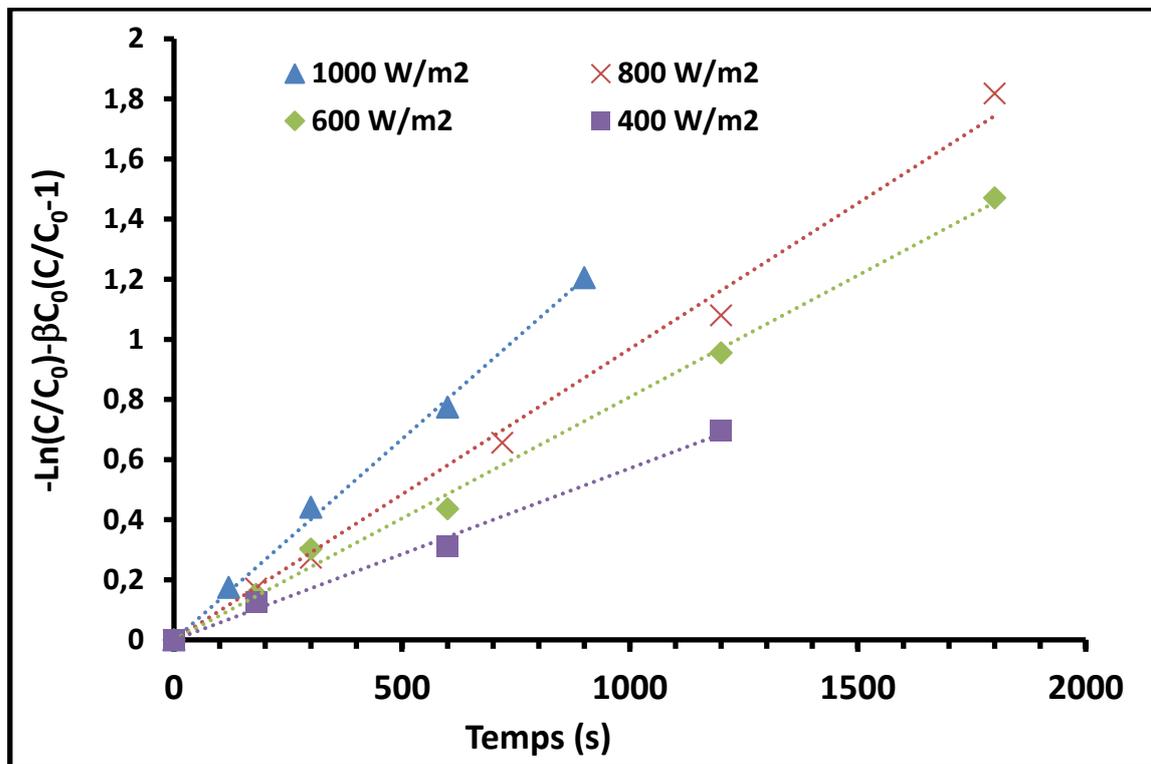


Figure VI.7 : Variation linéaire de la fonction  $f(C/C_0, \beta)$  en fonction du temps (s) pour différentes intensités d'irradiations en présence du photocatalyseur TiO<sub>2</sub>-S obtenue pour une valeur de  $\beta = 0$  L/mg.

En représentant les valeurs des constantes de vitesse  $k$ , déterminées à partir des pentes des courbes ci-dessus de  $\text{Ln}(C/C_0) - \beta/C_0(C/C_0 - 1)$  en fonction des intensités

d'irradiation, on obtient des droites linéaires avec un coefficient de corrélation de 0,99 et donc  $n = 1$  (Figure VI.8).

A partir de la pente de la courbe, on déduit un  $\alpha$  d'environ 3,3 L/kJ pour le photocatalyseur TiO<sub>2</sub>-S.

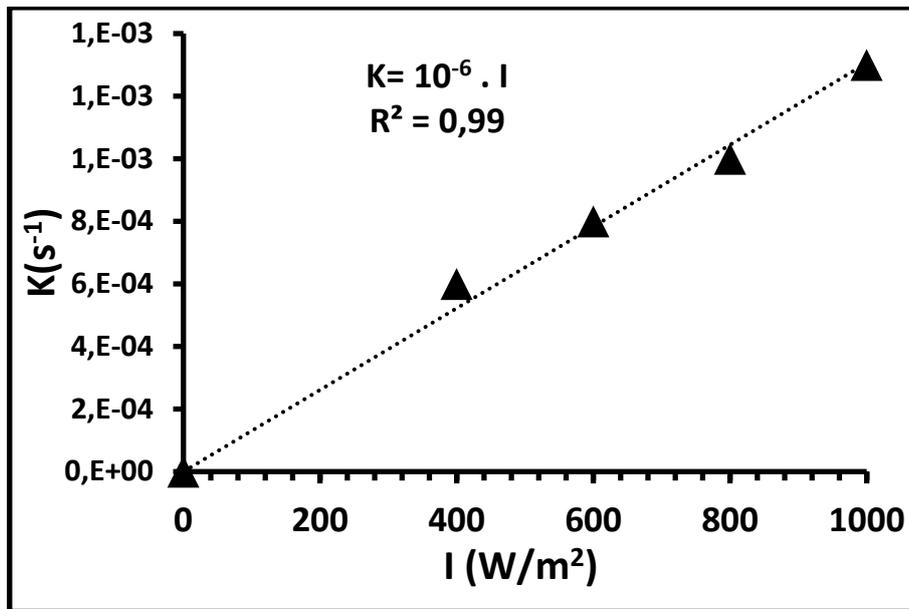


Figure VI.8 : Variation linéaire de la constante cinétique  $k$  de dégradation de l'OG en fonction de l'intensité d'irradiation  $I$  ( $W/m^2$ ) par le photocatalyseur TiO<sub>2</sub>-S.

### VI.2.3.1. TiO<sub>2</sub>-P25

A l'instar du photocatalyseur TiO<sub>2</sub>-S, la dégradation photocatalytique de l'OG en fonction du temps en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 suit la loi cinétique décrite par l'équation VI.2 pour une valeur de  $\beta$  différente de 0. La figure VI.9 présente l'évolution de la fonction  $f(C/C_0, \beta)$  en fonction du temps. Ces résultats mettent en évidence, pour l'OG, une variation linéaire avec un coefficient directeur  $k(I)$  qui diffère pour chacune des intensités étudiées. La valeur du coefficient  $\beta$  vaut 0,002 L/mg qui sera approximée à  $\beta = 0$  L/mg comme pour TiO<sub>2</sub>-S

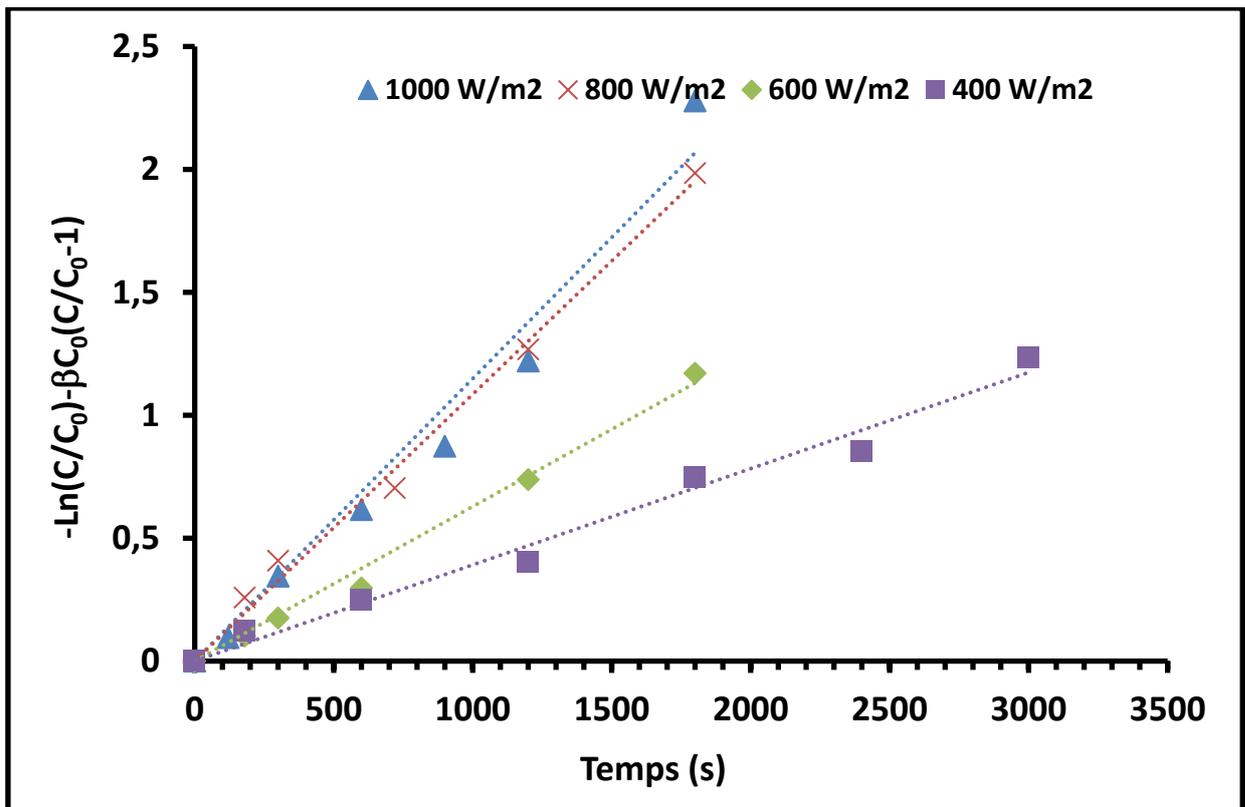


Figure VI.9 : Variation linéaire de la fonction  $f(C/C_0, \beta)$  en fonction du temps (s) pour différentes intensités d'irradiations en présence du photocatalyseur TiO<sub>2</sub>-P25 obtenue pour une valeur de  $\beta = 0$  L/mg.

La relation entre la constante cinétique de dégradation  $k$  et l'irradiation est linéaire avec un coefficient de corrélation est de 0,95 ( $n=1$ ) (Figure VI.10). La valeur de  $\alpha$  obtenue est de 3,3 L/kJ.

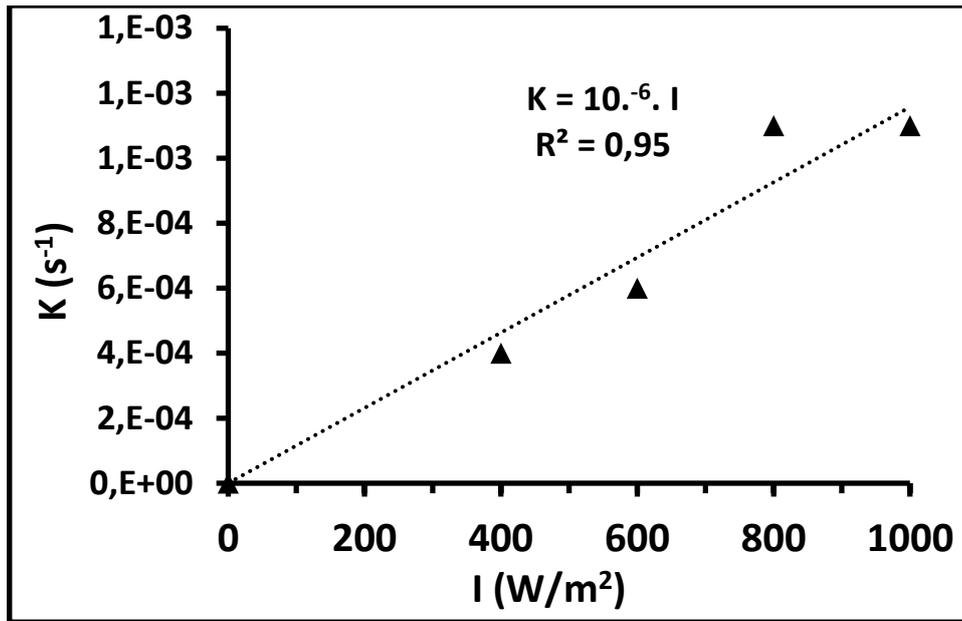


Figure VI.10 : Variation linéaire de la constante cinétique  $k$  de dégradation de l'OG en fonction de l'intensité d'irradiation  $I (W/m^2)$  par la poudre  $TiO_2$ -P25.

#### VI.2.4. Comparaison des photocatalyseurs

Ces travaux ont permis d'identifier la loi cinétique applicable à la dégradation du polluant OG pour chaque matériau incluant la détermination des paramètres cinétiques  $\alpha$  et  $\beta$  associés (Tableau VI.1). La comparaison des valeurs de ces paramètres pour les trois types de photocatalyseurs, utilisés aux concentrations optimales respectives, révèle que les valeurs de  $\alpha$  sont identiques pour  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -S ( $3,3 L.kJ^{-1}$ ) et sont en revanche supérieures à celle de  $TiO_2$ -Pal ( $2,3 L.kJ^{-1}$ ). Ceci signifie que les photocatalyseurs  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -S présentent une meilleure efficacité lors de l'absorption des photons. Par ailleurs, la valeur de  $\beta = 0$  pour les trois types de photocatalyseurs indique que l'adsorption du colorant OG sur les trois photocatalyseurs est non significative. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations réalisées pour chaque matériau, par exemple pour une intensité d'irradiation de  $1000 W/m^2$  montre qu'ils concordent parfaitement et démontre par conséquent la validité du modèle proposé (Figure VI-11).

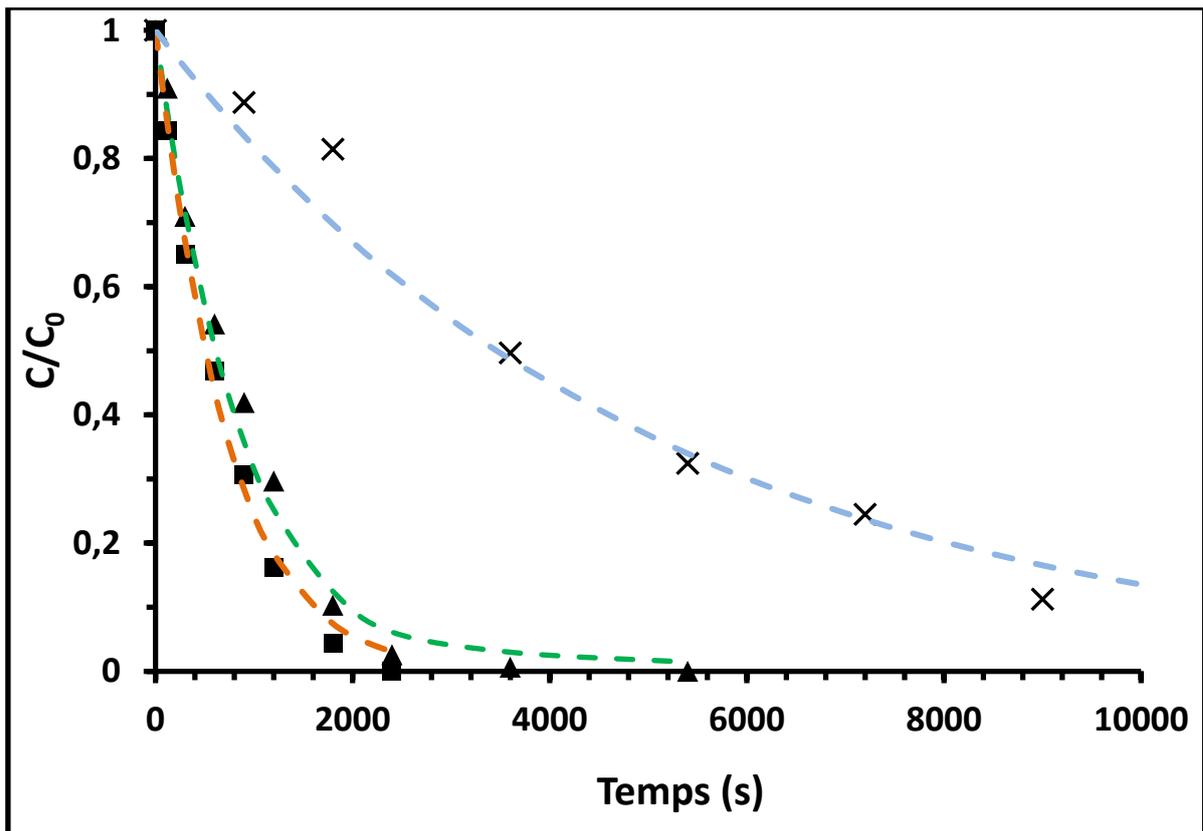
Ces résultats confirment davantage que la poudre commerciale  $TiO_2$ -P25 est sensiblement plus active que celle de  $TiO_2$  dopé au soufre ( $TiO_2$ -S) qui est à son tour largement plus active que celle de  $TiO_2$  supporté sur les fibres de palygorskite ( $TiO_2$ -Pal). En effet, les poudres de  $TiO_2$ -P25 et  $TiO_2$ -S permettent l'abattement total du colorant OG au

bout d'environ 40 et 90 min respectivement, tandis que TiO<sub>2</sub>-Pal parvient à éliminer à peine 90% du colorant au terme d'environ 150 min d'essai.

**Tableau VI-1 : Paramètres cinétiques déterminés pour chaque photocatalyseur à partir des courbes de simulation des résultats expérimentaux correspondants à la photodégradation de l'OG.**

	TiO <sub>2</sub> -P25	TiO <sub>2</sub> -S	TiO <sub>2</sub> -Pal
Concentration optimale en photocatalyseur (g/L)	0,4	0,75	1*
$\alpha$ (L.kJ <sup>-1</sup> )	3,3	3,3	2,3
$\beta$ (L/mg)	0	0	0

\*) soit 0,57 g/L du composant actif TiO<sub>2</sub> dans le composite.



**Figure VI-11 : Résultats expérimentaux (symboles) et théoriques (courbes en tirets) montrant la photodégradation de OG en fonction du temps d'irradiation dans un simulateur solaire d'intensité 1000 W.m<sup>-2</sup> en présence des 3 photocatalyseurs : TiO<sub>2</sub>-P25(■), TiO<sub>2</sub>-S (▲) et TiO<sub>2</sub>-Pal (×).**

### VI.3. Photocatalyse en continu avec un bâti solaire en extérieur sur dispersions de poudres

Les expériences ont été menées sous irradiation solaire sur le pilote en extérieur décrit dans le chapitre II §II.5.3. Dans ces essais, les conditions d'irradiation sont variables tout au long de la journée. Le flux d'irradiation reçu en fonction du temps est donc différent pour deux expériences successives comme le montre la figure VI- 12).

Cela implique que les profils de concentration entre deux expérimentations ne peuvent pas être formellement comparés en fonction du temps. Pour pallier à cet inconvénient, les résultats sont exprimés en fonction de l'énergie cumulée reçue par le réacteur déterminée suivant l'équation VI-3 [6] :

$$Qg = \frac{S}{V_T} \cdot \int_0^{t_i} I(t) \cdot dt \quad (\text{VI-3})$$

Avec  $t_i$ (s) temps auquel a été réalisé chaque prélèvement,  $S$  ( $\text{m}^2$ ) la surface du récepteur,  $V_T$ (L) le volume total à traiter et  $I$  ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) l'intensité d'irradiation solaire mesurée au cours du temps à l'aide des capteurs montés sur le pilote décrit en détail dans le chapitre II.

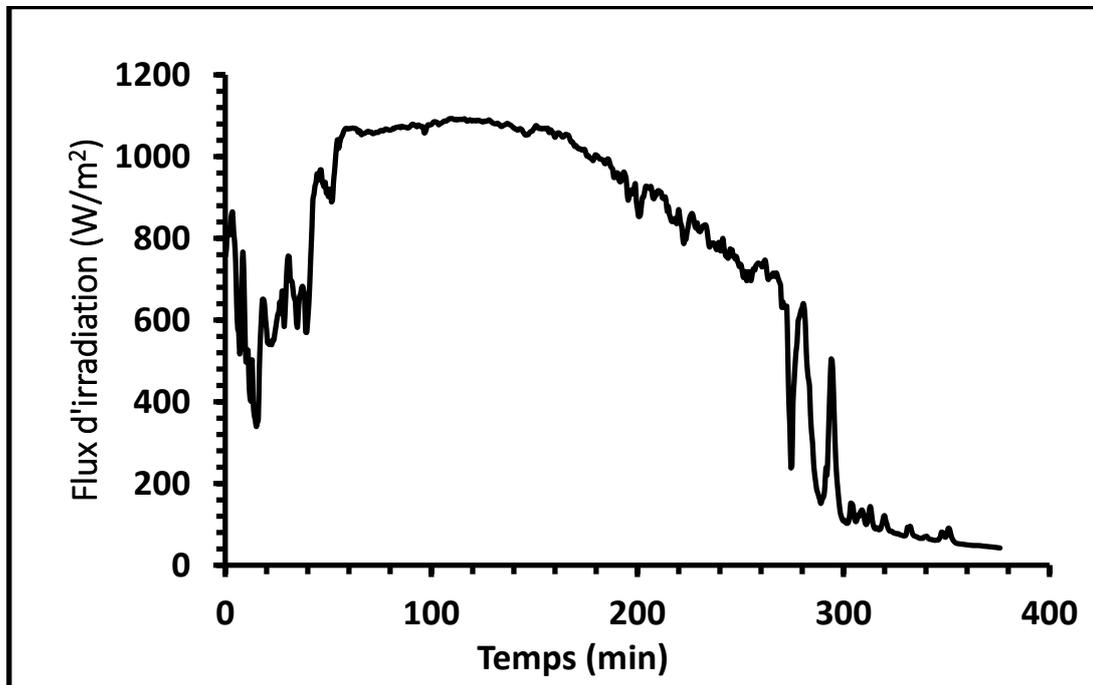


Figure VI-12 : Variation typique du flux d'irradiation solaire en fonction du temps (13/ 11/ 2014).

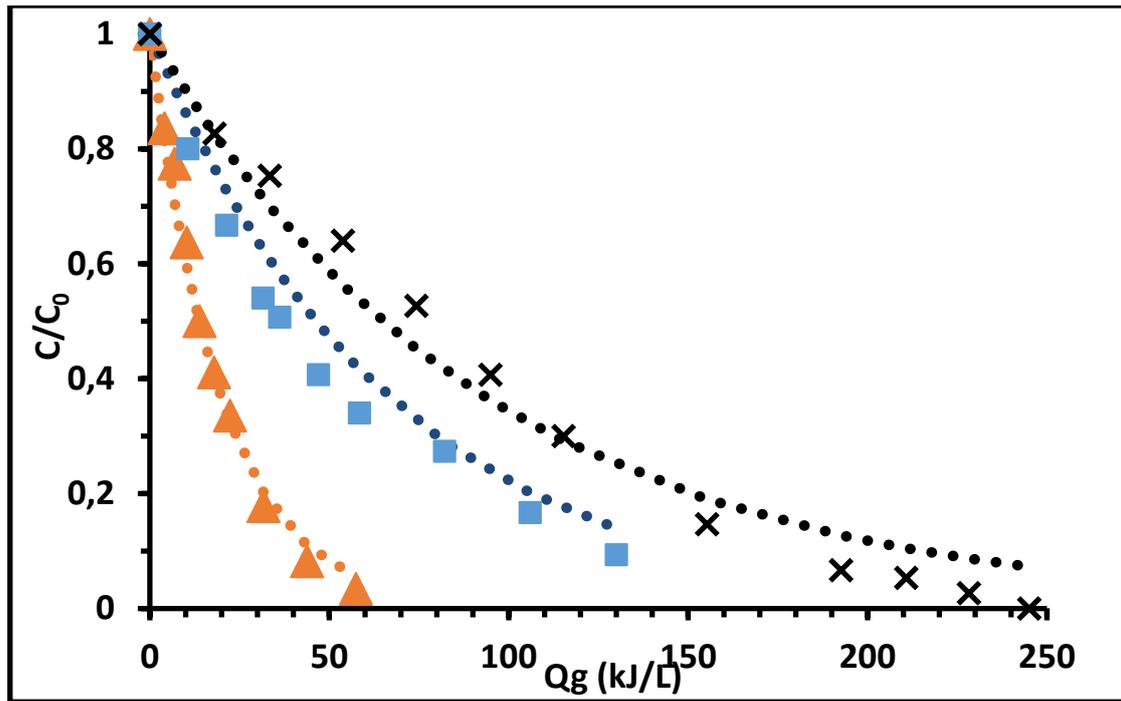
**Table VI-2 : Conditions opératoires pour les expérimentations sous irradiations solaires.**

Paramètres	Valeurs
Inclinaison du réacteur	42° ( <i>orientation plein sud</i> )
Volume de polluant à traiter	8-14 L
Volume utile irradié ( <i>circulation sur un plan incliné</i> )	6 L
Surface irradiée ( <i>où circule la suspension catalyseur/solution</i> )	0,3 m <sup>2</sup>
Epaisseur de fluide dans le réacteur	2 cm
Débit fluide/ Nombre de Reynolds	13 L.min <sup>-1</sup> /1354
Qualité de l'eau	Eau distillée

Les résultats de dégradation du colorant ont été obtenus en mettant en jeu les concentrations massiques optimales des trois photocatalyseurs, correspondant au maximum de leur absorption du rayonnement lumineux incident, déterminées ci-dessus à l'aide du banc optique et dont les valeurs sont consignées dans le tableau VI-1.

### VI.3.1. Suivi de la photodégradation du colorant l'OG

Sur la figure VI-13 sont représentées les variations de la concentration relative de l'OG en fonction de la quantité d'énergie globale reçue en présence de chacun des trois photocatalyseurs.



**Figure VI-13 : Evolution de la concentration relative de l'OG en fonction de l'énergie globale cumulée obtenue pour les différents photocatalyseurs lors des essais sous irradiation solaire extérieure : TiO<sub>2</sub>-P25 (▲), TiO<sub>2</sub>-S (■) et TiO<sub>2</sub>-Pal (×). Les courbes en pointillés représentent les simulations suivant la relation VI-4.**

Il convient de souligner qu'une pompe de brassage placée dans la cuve permet d'avoir une solution homogène et d'éviter une agglomération des particules des poudres des photocatalyseurs et d'assurer leur recirculation dans la zone irradiée [6]. Ces résultats montrent, qu'à l'image de ceux obtenus avec le simulateur solaire en mode « batch », la poudre de TiO<sub>2</sub>-P25 paraît plus performante vis-à-vis de la photodégradation de l'OG sous irradiation solaire que la poudre de TiO<sub>2</sub>-S qui, à son tour, manifeste une activité plus importante que TiO<sub>2</sub>-Pal. En effet, un abattement de 50% du colorant OG est obtenu pour une énergie cumulée de 74,2 kJ/L en utilisant TiO<sub>2</sub>-Pal comme photocatalyseur, alors qu'il suffit juste de 36,2 kJ/L et 13,8 kJ/L environ pour obtenir le même taux de dégradation de l'OG en utilisant TiO<sub>2</sub>-S et TiO<sub>2</sub>-P25 respectivement.

### VI.3.2. Validité du modèle cinétique

Les courbes de dégradation de l'OG sont modélisées par l'équation VI-4 en y injectant les valeurs des paramètres cinétiques  $\alpha$  et  $\beta$  trouvés ci-dessus à l'échelle du laboratoire avec le simulateur solaire (Tableau VI-1). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure VI-13.

$$\frac{C}{C_0}(t) = e^{-(\beta \cdot C - \beta \cdot C_0 + \alpha \cdot \frac{V_T}{S} \cdot Q_g(t))} \quad (\text{VI-4})$$

Avec :

- $V_T$  : volume total du réacteur solaire ;
- $S$  : surface irradiée ( $0,3 \text{ m}^2$ ) ;
- $\alpha$  et  $\beta$  sont les paramètres cinétiques déterminés avec le simulateur solaire.

On observe en général un bon accord entre les résultats simulés et les résultats expérimentaux avec une légère différence observée pour les poudres issues de notre procédé de mécanosynthèse, à savoir  $\text{TiO}_2\text{-S}$  et  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$ , qui présentent des caractéristiques morpho-granulométriques sensiblement différentes surtout le composite  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$  qui est d'ailleurs le photocatalyseur pour lequel l'écart est le plus significatif entre données expérimentales et théoriques issues du modèle. Cet accord global satisfaisant confirme que le modèle proposé pour expliquer les mesures en intérieur sous irradiation constante, et celles à l'extérieur avec irradiation variable, fonctionne bien. Il est donc très adéquat et crédible pour décrire la photodégradation sous irradiation solaire du colorant OG en présence des trois types de photocatalyseurs.

### VI.4. Photocatalyse en mode continu sur revêtements $\text{TiO}_2\text{-P25}$ et $\text{TiO}_2\text{/Pal}$

Ces essais de photocatalyse ont été effectués sous irradiation UV (panneau LED d'intensité variable) sur un revêtement confectionné à partir de poudre de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  à l'aide du banc décrit dans le chapitre II § II.6.2. La procédure de dépôt des revêtements à partir des matériaux pulvérulents a été mise au point en adaptant celle reportée par Zukalova et al.[7]. Cette méthode de dépôt sur une plaque de verre est décrite dans le chapitre II, § II.6.1. Cette section rapporte l'étude de l'influence de plusieurs paramètres (intensité d'irradiation et débit) sur l'activité photocatalytique de ce revêtement.

#### **VI.4.1. Influence de intensité d'irradiation sur la photodégradation de l'OG**

Les conditions d'irradiation sont un paramètre clef pour caractériser le processus de la dégradation de l'OG par photocatalyse. D'ailleurs, et comme il est également démontré ci-dessus, l'influence de l'intensité d'irradiation sur la dégradation des polluants organiques par photocatalyse hétérogène est largement reportée [8]. Néanmoins, la plupart de ces études sont conduites dans des systèmes batch où le temps de résidence dans le réacteur est quasi illimité et par conséquent suffisant pour accomplir l'opération de photodégradation. A l'opposé du système batch, la dégradation de l'OG dans un réacteur ouvert en régime permanent ne s'effectue que durant le temps de passage dans la zone irradiée. Dans ce cas, la maîtrise des conditions d'irradiation dans le réacteur est cruciale afin d'assurer la dégradation efficace du polluant.

Les tests photocatalytiques sont réalisés avec une solution d'OG de concentration  $4,5 \cdot 10^{-3}$   $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . La boucle de traitement est alimentée par un débit (D) de  $4,2 \cdot 10^{-8}$   $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les tests photocatalytiques sont au préalable initiés dans le noir afin de vérifier que l'OG ne s'adsorbe pas sur le revêtement. Les cinétiques de dégradation de l'OG sont étudiées pour des intensités d'irradiation (I) de 10, 20, 40 et 50  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ . Les profils des concentrations de l'OG ainsi enregistrées sont présentés dans la figure VI-14.

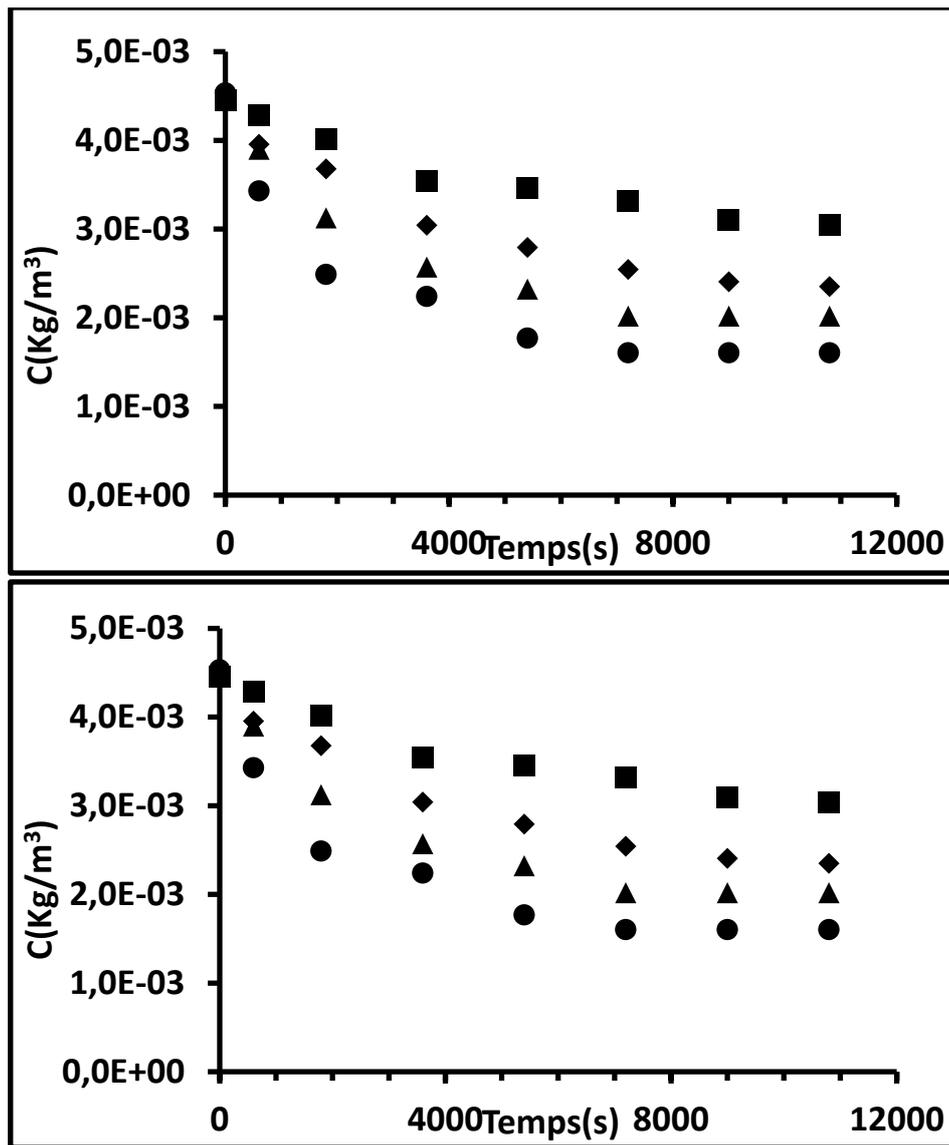


Figure VI-14 : Variation de la concentration d'OG en fonction du temps lors des essais de photocatalyse en présence d'un revêtement de TiO<sub>2</sub>-P25 sur une plaque de verre sous un débit d'écoulement  $4,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et pour des intensités d'irradiation de 10 (■), 20(◆), 40(▲) et 50 W.m<sup>-2</sup>(●).

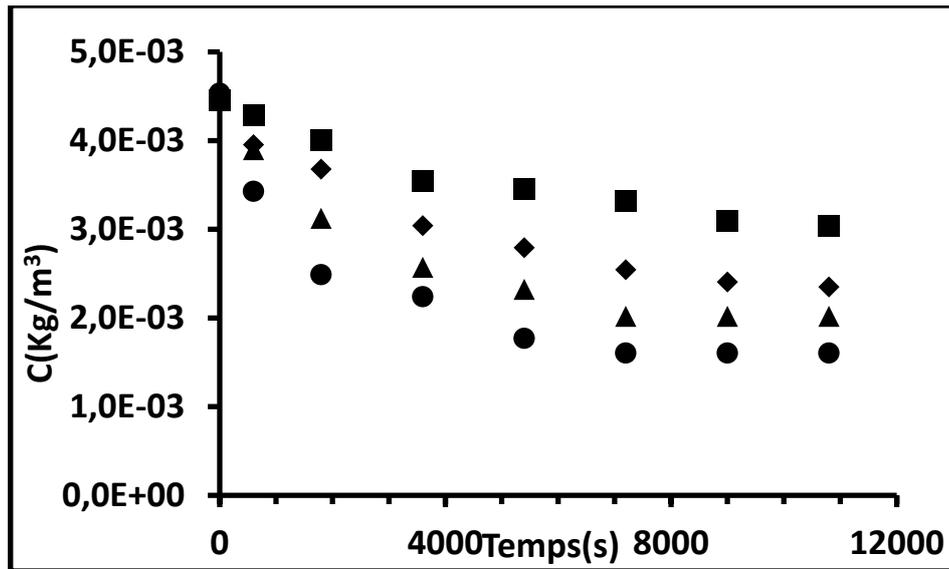


Figure VI-14 : Variation de la concentration d'OG en fonction du temps lors des essais de photocatalyse en présence d'un revêtement de TiO<sub>2</sub>-P25 sur une plaque de verre sous un débit d'écoulement  $4,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et pour des intensités d'irradiation de 10 (■), 20 (◆), 40 (▲) et 50 W.m<sup>-2</sup> (●).

Les variations de la concentration de l'OG en fonction du temps obtenues pour les différentes intensités d'irradiation considérées décroissent selon une allure exponentielle jusqu'à atteindre un palier au bout de 2h qui représente le régime permanent. Les taux d'abattement d'OG obtenus sont alors d'environ 31, 46, 55 et 65% pour des intensités d'irradiation de 10, 20, 40 et 50 W/m<sup>2</sup> respectivement. Ceci confirme la forte influence de la densité du flux lumineux sur l'efficacité photocatalytique. Cette dépendance est évaluée en traçant les profils des vitesses expérimentales de dégradation de l'OG ( $r_{\text{exp}}$ ), exprimée par la relation VI-5 déduite d'une analyse du bilan de matière en régime permanent (palier d'équilibre) et expliquée dans le chapitre II §II.6.2, en fonction de l'intensité d'irradiation I (Figure FigureVI-15). Cette figure montre que la vitesse de dégradation de l'OG augmente d'une façon quasi-linéaire avec l'intensité d'irradiation en accord avec la littérature [9,10]:

$$r_{\text{exp}} = \frac{D \cdot (C_e - C_{S,\text{éq}}(I))}{V_R} \quad (\text{VI-5})$$

Avec D : le débit ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C_e$  et  $C_{S,\text{éq}}(I)$  désignent les concentrations initiale d'entrée et celle sortie à l'équilibre qui dépend de I et  $V_R$  le volume du réacteur.

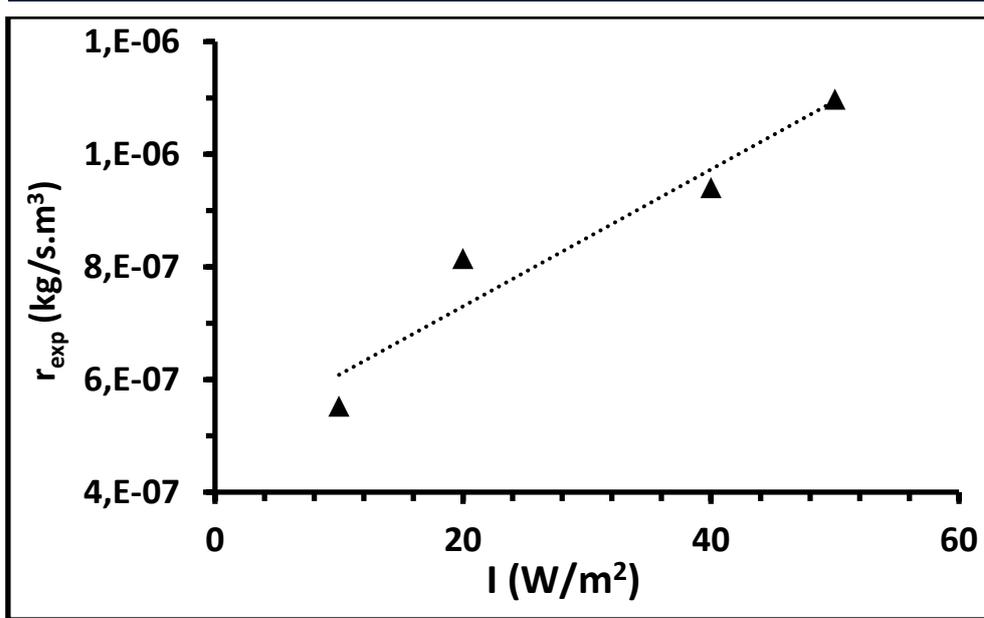
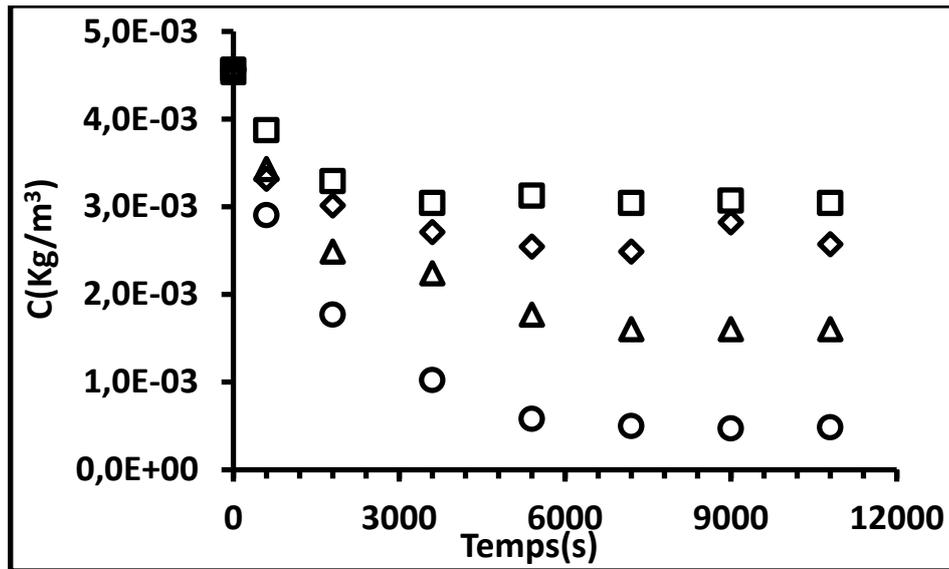


Figure VI-15 : Variation de la vitesse de dégradation de l'OG en régime permanent en fonction de l'intensité d'irradiation sous un débit d'écoulement  $4,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### VI.4.2. Influence du débit d'écoulement

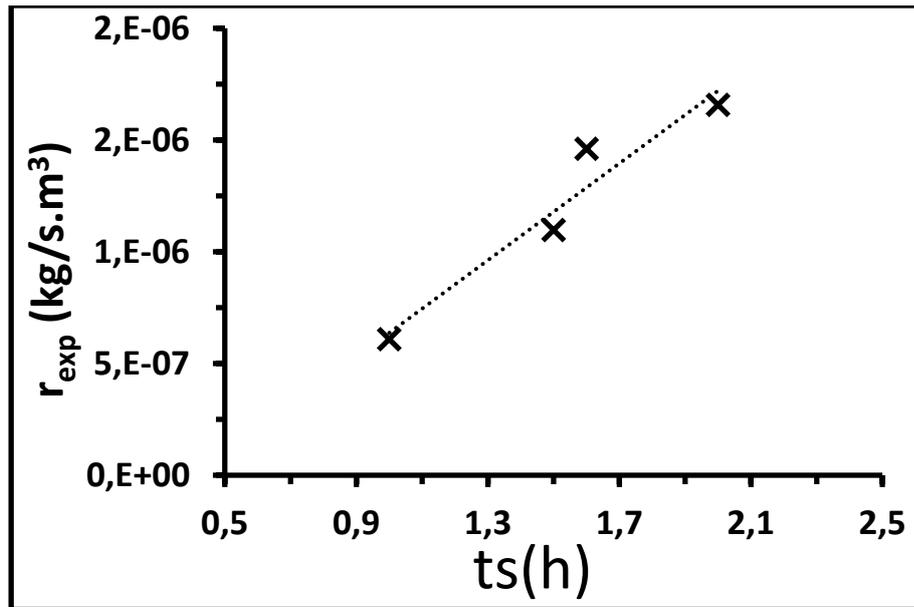
Les réactions de photocatalyse hétérogène se déroulent par définition sur la surface du catalyseur ou à son voisinage très proche [11]. De ce fait, le temps de contact entre les molécules de polluant et le catalyseur est primordial dans le processus de dégradation photocatalytique. L'objectif de cette étude consiste à évaluer l'efficacité des photocatalyseurs pour la dégradation de l'OG en régime permanent sous différents débits d'écoulement. Pour ce faire, il s'agit de suivre la concentration d'OG à la sortie de la boucle de circulation au cours du temps pour différents débits d'alimentation.

Le photo-réacteur est rempli avec une solution aqueuse d'OG de concentration  $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  puis soumis à une intensité d'irradiation constante égale à  $50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ . Différents débits d'écoulement sont testés :  $1,7 \cdot 10^{-8}$  ;  $4,2 \cdot 10^{-8}$  ;  $8,3 \cdot 10^{-8}$  et  $12,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les échantillons immergés dans le flux de solution d'OG sont d'abord gardés dans le noir pendant 30 min avant de les placer sous irradiation UV. Les profils de concentration d'OG obtenus sous différents débits d'écoulement sont présentés dans la figure VI-16.



**Figure VI-16 :** Variation de la concentration d'OG en fonction du temps par photocatalyse sous une densité de flux d'irradiation de  $50 \text{ W.m}^{-2}$  et sous un débit d'écoulement de  $1,7 \times 10^{-8}$  (○),  $4,2 \times 10^{-8}$  (△),  $8,3 \times 10^{-8}$  (◇) et  $12,5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (□) en présence d'un revêtement de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  sur une plaque de verre.

On remarque que la concentration de l'OG diminue progressivement selon une allure exponentielle en fonction du temps pour les différents débits d'écoulement, ce qui témoigne de la photodégradation du colorant en présence du revêtement de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ . Ensuite, elle se stabilise lorsque le régime permanent est atteint au bout de 1 h ; 1,5 h ; 1,6 h et 2 h pour les débits d'écoulement de  $1,7 \times 10^{-8}$  ;  $4,2 \times 10^{-8}$  ;  $8,3 \times 10^{-8}$  et  $12,5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement. Ces temps peuvent être assimilés aux temps de séjour cumulés ( $t_s$ ) entre le photocatalyseur et la solution du colorant qui sont nécessaires pour assurer la photodégradation du colorant en régime permanent. Les taux d'abattement obtenus à l'équilibre varient en fonction des débits d'écoulement : respectivement 90, 65, 42 et 32% pour les débits d'écoulement de  $1,7 \times 10^{-8}$  ;  $4,2 \times 10^{-8}$  ;  $8,3 \times 10^{-8}$  et  $12,5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Ceci montre la forte dépendance de l'efficacité photocatalytique avec le débit d'écoulement appliqué. Cette dépendance est montrée dans la figure VI-17 en traçant le profil de la vitesse expérimentale de dégradation ( $r_{\text{exp}}$ ) en fonction du temps de séjour expérimental ( $t_s$ ) susmentionné. Il importe de noter que dans ce cas, le  $C_{S,\text{éq}}$  figurant dans la relation VI-5 dépend du débit.



**Figure VI-17 : Variation de la vitesse de dégradation de l'OG en régime permanent pour différents temps de séjour cumulés.**

Ces résultats montrent une relation directe entre le temps de séjour (temps de contact entre les entités d'OG et le catalyseur) et le taux de dégradation d'OG en régime permanent. Plus ce temps de contact est grand, c'est à dire le débit d'écoulement est faible, meilleur est le rendement du traitement. De plus, cette dépendance est linéaire sur le domaine d'étude considéré (Figure VI-17), ce qui est en accord avec la littérature [12].

#### **VI.4.3. Modélisation de la dégradation d'OG en mode continu**

D'un point de vue pratique, le véritable enjeu pour une application, consiste à prédire les performances photocatalytiques du procédé de fonctionnement en mode continu. Il s'agit donc de proposer un outil permettant de simuler le fonctionnement du système dans des conditions dites « réelles ». Les résultats expérimentaux déterminés ci-dessus ont permis de mettre en évidence l'effet de deux paramètres principaux : l'intensité d'irradiation et le débit d'écoulement. On se propose par la suite de chercher un modèle mathématique capable de simuler parfaitement ces données expérimentales et de prédire les performances de dégradation d'OG en présence d'un revêtement photocatalytique à base de TiO<sub>2</sub>-P25 en mode continu.

Pour ce faire, les vitesses expérimentales sont calculées lorsque le régime permanent est atteint selon l'équation VI-5 comme décrit ci-dessus. Par ailleurs, les vitesses modélisées sont calculées grâce au modèle basé sur l'équation VI-6 suivante [13,14]:

$$r_{th} = \alpha \left( \frac{S_R}{V_R} I \right)^n \cdot C_{S,eq}^m \quad (VI-6)$$

Cette expression montre l'effet simultané de l'intensité d'irradiation et du débit d'écoulement représentés par I et C respectivement. Ainsi, en considérant l'effet de I, les coefficients variables sont  $\alpha$  et n alors que m est constant. De même, lors de la variation du débit d'écoulement,  $\alpha$  et m varient tandis que n reste constant. A l'aide de l'outil Solver-Excel, on fait varier ces paramètres de sorte à faire coïncider les valeurs des vitesses expérimentales et théoriques comme expliqué en détails dans *l'annexe I*.

#### VI.4.3.1. Modélisation à débit variable

La figure VI-18 montre la variation des vitesses expérimentales et théoriques en fonction du débit d'écoulement représenté par la concentration d'équilibre  $C_{eq}$  du colorant en fixant l'intensité d'irradiation à  $50 \text{ W/m}^2$ .

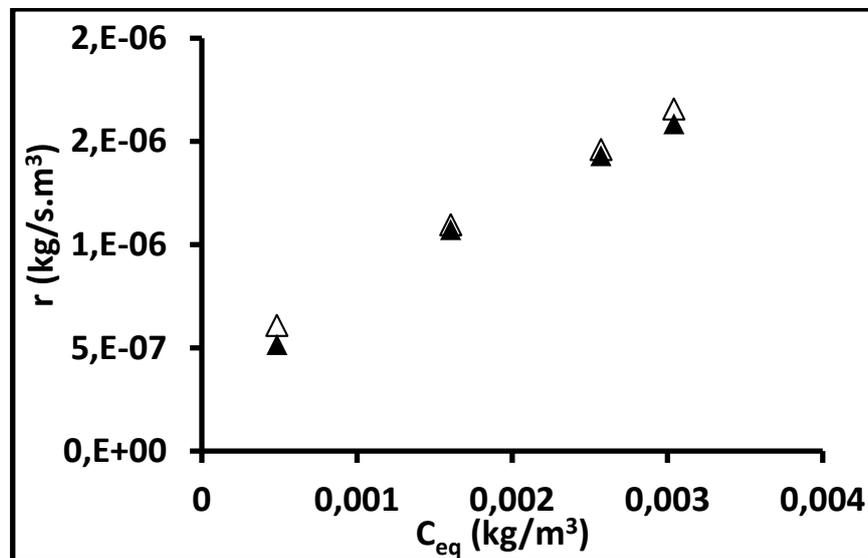


Figure VI-18 : Variation des vitesses expérimentales (Triangles vides) et théoriques (Triangles pleins) de dégradation d'OG en fonction du débit d'écoulement représenté par la concentration d'équilibre  $C_{eq}$  sous irradiation  $I=50 \text{ W/m}^2$ .

On constate un parfait accord entre les résultats expérimentaux et théoriques, ce qui prouve que le modèle considéré est bien représentatif de la vitesse de dégradation d'OG à débit d'écoulement variable.

#### VI.4.3.2. Modélisation à intensité d'irradiation variable

La superposition des courbes expérimentale ( $r_{\text{exp}}$ ) et théorique ( $r_{\text{thé}}$ ) de la vitesse de dégradation de l'OG en présence du revêtement  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  déposé sur des plaques de verre en fonction de l'intensité d'irradiation et sous un débit d'écoulement constant de  $4,2 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$  est reportée sur la figure VI-19. Malgré la disparité entre les points expérimentaux et théoriques, on peut considérer que la concordance est satisfaisante, ce qui permet de considérer que le modèle proposé est représentatif de la variation de la vitesse de dégradation en fonction de l'intensité d'irradiation.

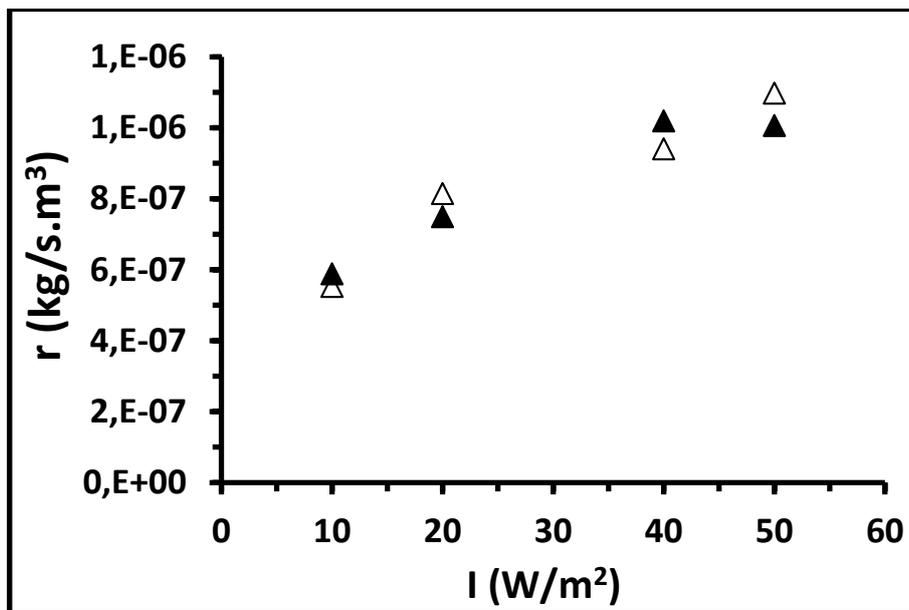


Figure VI-19 : Variation expérimentale (Triangles vides) et simulée (Triangles pleins) de la vitesse de dégradation de l'OG en fonction de l'intensité d'irradiation pour un débit constant de  $4,2 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Le jeu de paramètres cinétiques  $n$ ,  $\alpha$  et  $m$ , issus de l'ensemble des simulations décrites ci-dessus, qui résulte de la bonne concordance entre expérience et simulation, est consigné dans le tableau VI-4. En tenant compte des valeurs de ces paramètres cinétiques, on cherchera par la suite à vérifier la validité du modèle.

**Tableau VI-4 : Paramètres cinétiques de dégradation de l'OG en régime permanent permettant la simulation des données expérimentales.**

$\alpha \text{ (m}^2/\text{J)}^n$	$n$	$m$
$3,6.10^{-7}$	0,58	0,62

#### VI.4.4. Validation du modèle

La concentration en fonction du temps dans le réacteur ouvert et parfaitement agité peut être calculée à partir du bilan matière appliqué sur le polluant en régime permanent (relation VI-5) et le régime transitoire (dépendance temporelle de la concentration) (Chapitre II, § II.6.3) :

$$D \cdot C_e - D \cdot C_S(t) = r \cdot V_R + V_T \cdot \frac{dC_S(t)}{dt} \quad (\text{VI-7})$$

$C_e$  représente la concentration à l'entrée du réacteur ;  $C_S(t)$  la concentration dans le réacteur au cours du temps ;  $V_R$  représente le volume du réacteur irradié ;  $V_T$  le volume total de la boucle.

Le terme d'accumulation  $V_T \cdot \frac{dC_S(t)}{dt}$  est pris en compte dans toute la boucle de traitement. En remplaçant la vitesse de dégradation  $r$  par son expression donnée par l'équation VI-6, la relation VI-7 devient :

$$D \cdot C_e - D \cdot C_S(t) = \alpha \left( \frac{S_R}{V_R} I \right)^n \cdot C_{S,\text{éq}}^m \cdot V_R + V_T \cdot \frac{dC_S(t)}{dt} \quad (\text{VI-8})$$

L'intégration de l'équation en fonction du temps permet le calcul du profil de concentration de l'OG en sortie de réacteur :

$$C_S(t + \Delta t) = \frac{D}{V_T} \Delta t \cdot C_e - \frac{D}{V_T} \cdot \Delta t \cdot C_S(t) - \frac{V_R}{V_T} \cdot \alpha \cdot \left( \frac{S_R}{V_R} \cdot I \right)^n \cdot C_S^m(t) \cdot \Delta t + C_S(t) \quad (\text{VI-9})$$

Pour résoudre cette équation, la méthode explicite par itérations est utilisée avec un pas  $\Delta t$  égal à 10 secondes. Après avoir injecté dans l'équation VI-8 les valeurs des paramètres cinétiques  $n$ ,  $\alpha$  et  $m$  déterminés ci-dessus (Tableau VI-4), les figures VI-20 et VI-21

présentent les comparaisons entre les résultats de simulation et les données expérimentales pour les différents essais effectués à divers niveaux d'irradiation et de débits.

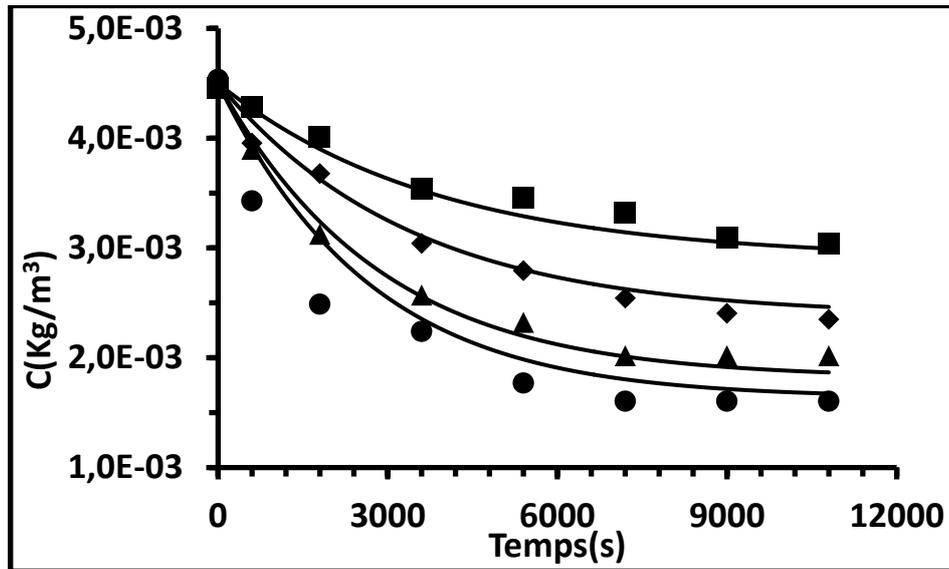


Figure VI-20 : Variation expérimentale (symboles) et théorique (courbes) de la concentration d'OG en fonction du temps lors d'essais de photocatalyse sur  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  déposé sur des plaques de verre pour un débit d'écoulement constant de  $4,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et en faisant varier l'intensité d'irradiation à 10 (■), 20 (◆), 40 (▲) et  $50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  (●).

A l'exception de l'intensité d'irradiation la plus forte ( $50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) et du débit d'écoulement le plus faible ( $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ), ces résultats de modélisation montrent dans l'ensemble pour les valeurs considérées des deux paramètres d'influence I et D une concordance satisfaisante entre les données expérimentales et théoriques relatives à l'évolution de la concentration d'OG en sortie de la boucle du traitement photocatalytique. Ceci valide donc le modèle proposé.

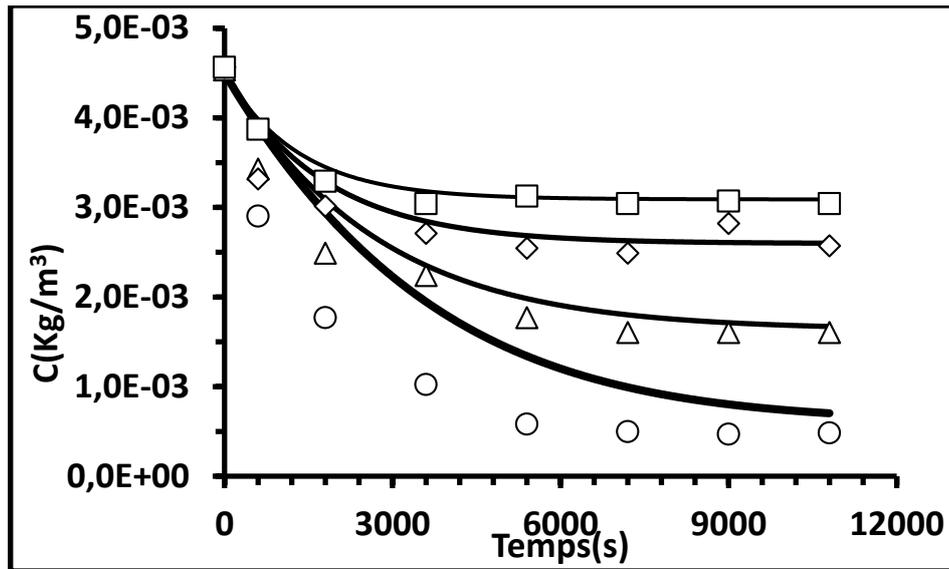


Figure VI-21 : Variation expérimentale et théorique de la concentration d'OG en fonction du temps lors d'essais de photocatalyse sur  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  déposé sur des plaques de verre sous une intensité d'irradiation constante de  $50\text{W/m}^2$  et en faisant varier le débit d'écoulement à  $1,7 \times 10^{-8}$  (○),  $4,2 \times 10^{-8}$  (△),  $8,3 \times 10^{-8}$  (◇) et  $12,5 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (□).

S'agissant du débit le plus faible de  $1,7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (1 mL/min), l'écart entre l'expérience et la théorie est élevé, ce qui montre la limite du modèle appliqué. Ceci pourrait être expliqué par le fait que comme un faible débit équivaut à un temps de séjour très grand, l'alimentation de la surface du catalyseur en polluant n'est plus assurée au même rythme que sa dégradation par photocatalyse. En effet, dans les expériences en régime permanent, la surface du catalyseur est à l'équilibre avec la phase liquide, donc saturée en polluant. Sous irradiation, la surface du catalyseur voit la concentration d'OG fortement diminuée au début de l'expérience en raison de sa dégradation. Si le débit est faible, la diffusion du polluant vers la surface du catalyseur devient lente et représente donc un facteur limitant du processus dans sa globalité.

Il importe de rappeler que l'efficacité photocatalytiques est d'autant plus élevée que le flux des photons est important. Ainsi, lorsque l'intensité d'irradiation est grande, les réactions élémentaires directement photo-induites sont rapides, ce qui rend plus limitant les autres processus tels que le transport. Ce qui expliquerait l'écart important observé entre les mesures expérimentales et simulées pour l'intensité d'irradiation la plus élevée ( $50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

### VI.5. Etude du couplage adsorption-photocatalyse sur des revêtements TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>/Pal dans un réacteur en continu

L'étude du couplage de l'adsorption et de la photocatalyse a été réalisée sur les deux revêtements de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-Pal. Elle a été réalisée sur le même banc de photocatalyse que celui du § VI-4 (irradiation UV ; boucle de circulation). Ces revêtements ont été préparés selon la même procédure.

En parfait accord avec la littérature[15] et comme il a été établi précédemment que  $\beta$  traduisait l'affinité vis-à-vis de l'adsorption du polluant, le colorant anionique modèle OG utilisé jusqu'à présent ne manifeste pas d'affinité d'adsorption sur les différents photocatalyseurs étudiés ( $\beta = 0$  dans le tableau VI-1). Ceci est dû, comme suggéré par Bouna et al [16], aux interactions électrostatiques de répulsions entre les entités anioniques de l'OG et les surfaces chargées négativement des photocatalyseurs (principalement ceux à base d'argile comme TiO<sub>2</sub>-Pal). Pour vérifier l'importance de ce point, nous avons étudié le comportement d'un autre colorant, cette fois de type cationique, le rouge neutre (RN). Celui-ci pourrait présenter une affinité vis-à-vis de l'adsorption sur les revêtements de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-Pal déposés sur des plaques de verre. L'objet de ces essais est d'étudier le couplage de l'adsorption et de la photocatalyse dans la dégradation du colorant. Pour cela, nous avons réalisé des tests photocatalytiques en continu sur 4 couples photocatalyseur/polluant cités dans Tableau VI-5.

**Tableau VI-5 : Couples de revêtements photocatalytiques/polluants considérés dans les essais de couplage entre l'adsorption et la photocatalyse (PV = plaque de verre).**

photocatalyseur	polluant
TiO <sub>2</sub> -P25/PV	Orange G (OG)
TiO <sub>2</sub> -P25/PV	Rouge neutre (RN)
TiO <sub>2</sub> -Pal/PV	Orange G (OG)
TiO <sub>2</sub> -Pal/PV	Rouge neutre (RN)

La boucle de traitement est alimentée par un débit de  $1,7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les solutions de colorants contenant le photocatalyseur sont laissées dans le noir avant leur illumination. Au cours de cette phase, si le phénomène d'adsorption se produit, une partie du polluant migrera de la phase fluide vers la surface du catalyseur où elle se fixe sur des sites actifs. Ce processus continue d'avoir lieu au cours de cette étape jusqu'à ce que l'équilibre entre les

deux phases soit atteint suite à la saturation de la surface du photocatalyseur. Comme la boucle est alimentée en continu, on retrouve donc, après un certain temps d'adsorption, la concentration d'entrée pour la solution du colorant. A ce moment-là, le réacteur est irradié avec une intensité de  $50 \text{ W/m}^2$ . Les résultats obtenus pour les deux types de colorants OG et RN en présence de dépôts de  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$  et  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  sur plaques de verre sont présentés dans les figures VI-23 et VI-24 respectivement.

Pour les deux photocatalyseurs, la concentration de l'OG ne change pratiquement pas pendant toute la durée de maintien dans le noir (6h). Ceci prouve que les molécules d'OG ne s'adsorbent pas sur ces deux photocatalyseurs au cours de ces essais en continu à l'instar des essais menés ci-dessus en mode batch et en parfait accord avec les travaux de Bouna et al [16].

Dans le cas du rouge neutre (RN), sa concentration initiale de  $4 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$  diminue progressivement dans le noir en fonction du temps jusqu'à atteindre une concentration minimale de  $2 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ , correspondant à la capacité maximale d'adsorption, au bout de 150 min pour  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$  et de 60 min pour  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ . Ceci signifie que la quantité de colorant RN adsorbée à l'équilibre sur les deux types de photocatalyseurs est atteinte en présence du revêtement de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  après une durée 2,5 fois plus faible que celle obtenue avec le dépôt de  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$ . Le revêtement de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  présente donc une affinité et une vitesse d'adsorption du colorant RN plus élevées que celles du dépôt de  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$ . Au terme de cette étape d'adsorption durant laquelle la concentration en RN atteint sa valeur d'équilibre (saturation de la surface du catalyseur), elle augmente à nouveau en raison de l'alimentation en continu du milieu réactionnel avec la solution du RN, jusqu'à l'obtention de la concentration d'entrée initiale de  $4 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ . Cette augmentation s'accomplit au bout de 180 et 210 min pour les revêtements photocatalytiques  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$  respectivement.

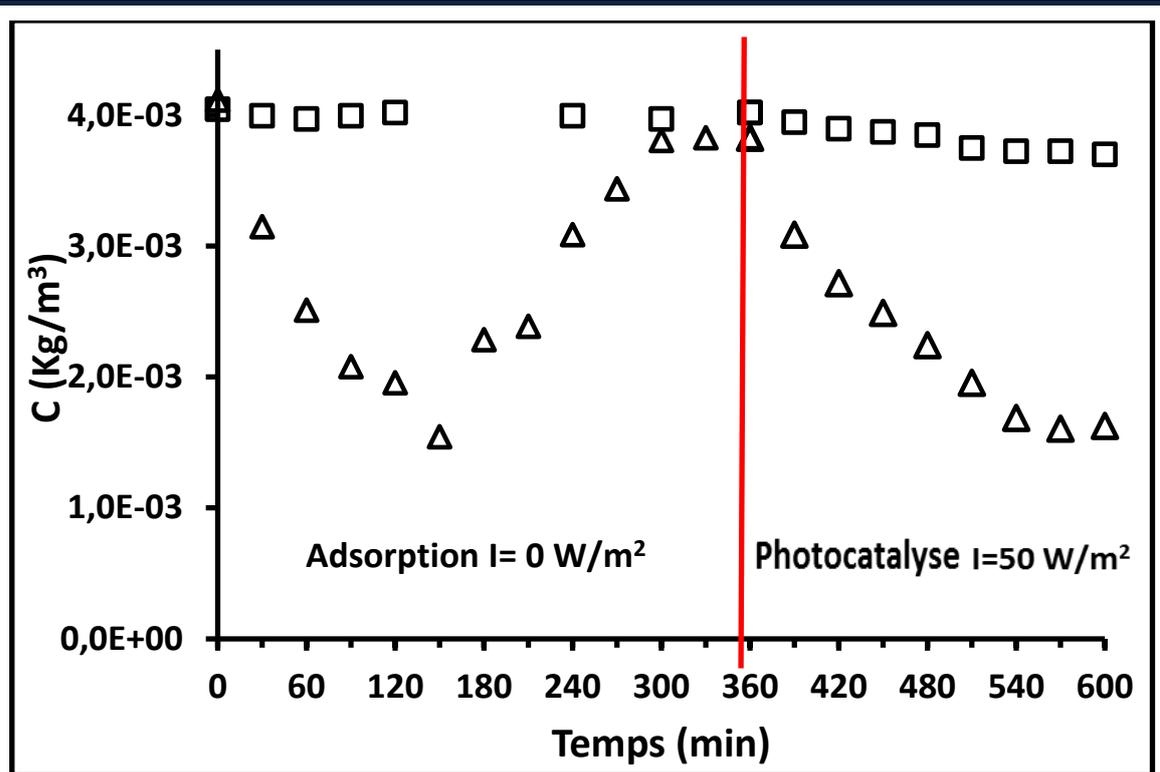
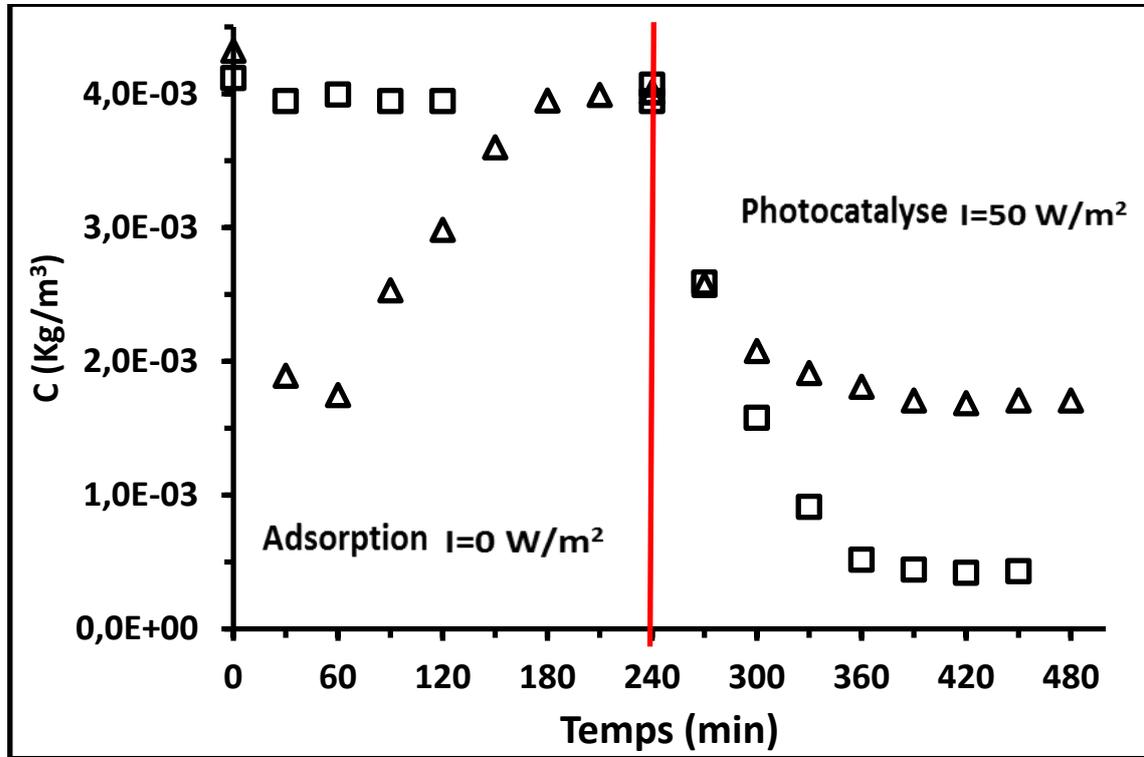


Figure VI-23 : Variation de la concentration en mode continu de l'Orange G ( $\square$ ) et du Rouge Neutre ( $\triangle$ ) dans le noir (à gauche du trait rouge) et sous une intensité d'irradiation de  $50 \text{ W/m}^2$  (à droite du trait rouge) obtenue en utilisant un revêtement à base de  $\text{TiO}_2$ -Pal. L'alimentation de la boucle est effectuée par un débit de  $0,06 \text{ L.h}^{-1}$  ( $1,7 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Les figures VI-23 et VI-24 montrent que l'irradiation à une intensité de  $50 \text{ W/m}^2$  induit une diminution progressive en fonction du temps de la concentration des deux colorants (OG et RN) en présence des revêtements  $\text{TiO}_2$ -Pal et  $\text{TiO}_2$ -P25 qui correspond à leur dégradation photocatalytique continue. Toutefois, la photodégradation du colorant RN est plus avancée (abattement 60% au pallier) que celle du colorant OG (abattement 8%) en présence de  $\text{TiO}_2$ -Pal (Fig. VI-23). En effet, en présence du revêtement  $\text{TiO}_2$ -Pal, l'élimination des deux colorants s'opère à une vitesse initiale  $3,4 \times 10^{-3} \text{ kg/s} \cdot \text{m}^3$  pour le RN contre  $0,47 \times 10^{-3} \text{ kg/s} \cdot \text{m}^3$  pour l'OG, soit près de 10 fois plus rapide (vitesse déterminée par la relation VI-5).

A l'inverse, la dégradation de l'OG paraît plus prononcée par rapport au RN lors de l'utilisation du revêtement de  $\text{TiO}_2$ -P25 déposé sur plaque de verre. En effet, la vitesse initiale de dégradation de l'OG selon la relation VI-5 est d'environ  $5,6 \times 10^{-3} \text{ kg/s} \cdot \text{m}^3$  pour l'OG contre  $3,6 \times 10^{-3} \text{ kg/s} \cdot \text{m}^3$  pour le RN. A cet égard, les diminutions des concentrations d'OG et

du RN atteignent dans les deux cas, après 2 h d'irradiation, des plateaux à  $4,2 \times 10^{-4} \text{ kg/s.m}^3$ , soit à un taux de dégradation d'environ 90% pour l'OG et à  $1,7 \times 10^{-3} \text{ kg/s.m}^3$ , soit à un abattement d'environ 60% pour le RN.



**Figure VI-24 : Variation de la concentration de l'Orange G (□) et du rouge neutre (Δ) dans le noir (à gauche du trait rouge) et sous une densité de puissance de  $50 \text{ W/m}^2$  (à droite du trait rouge) obtenue en utilisant un revêtement à base  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ . L'alimentation de la boucle est effectuée à un débit de  $0,06 \text{ L.h}^{-1}$  ( $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ).**

La photodégradation accrue du RN par rapport à l'OG en présence du revêtement nanocomposite  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$  peut être expliquée par le fait que les molécules adsorbées du Rouge Neutre sont concentrées directement sur la surface du photocatalyseur et/ou des fibres de palygorskite partiellement recouvertes de  $\text{TiO}_2$ , ce qui facilite leur abattement très rapide par réaction avec les radicaux hydroxyles. Les polluants qui ne s'adsorbent pas sur un photocatalyseur ont généralement un rendement de dégradation plus faible. C'est le cas de l'OG sur  $\text{TiO}_2\text{-Pal}$ . Cependant, la diffusion des entités du polluant vers la surface du photocatalyseur n'est pas forcément une étape indispensable et limitante. En effet, dans le

cas de l'OG et du P25, l'adsorption du polluant est quasi nulle alors que la photodégradation catalytique atteint 90%. Ceci peut s'attribuer à l'efficacité des radicaux formés à la surface du TiO<sub>2</sub> tels que OH• à diffuser et à réagir avec le polluant à proximité de surface.

## VI.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés, à la comparaison de la performance photocatalytique sous rayonnement solaire des poudres élaborées par mécanosynthèse, à savoir les poudres de TiO<sub>2</sub> dopé au soufre et TiO<sub>2</sub> déposé sur la palygorskite avec celle d'un photocatalyseur commercial TiO<sub>2</sub> Degussa P25. La concentration optimale de chacun de ces photocatalyseurs permettant l'absorption de 90% du rayonnement a été déterminée en mesurant la transmittance de ces poudres en solution. Elle vaut pour une épaisseur de 2 cm, 2,36 g/L pour TiO<sub>2</sub>-Pal, 1,81 g/L pour TiO<sub>2</sub>-S et 1g/L pour TiO<sub>2</sub>-P25.

Des tests photocatalytiques ont été réalisés en mode batch en étudiant l'influence de l'intensité d'irradiation et du débit d'écoulement sur l'activité des photocatalyseurs dans un simulateur solaire (banc de laboratoire). Les résultats expérimentaux photocatalytiques ont pu être simulés à l'aide d'un modèle, ce qui a permis d'accéder aux valeurs des paramètres cinétiques qui régissent la photodégradation de l'OG. Une fois la validation de ce modèle vérifiée et confirmée pour le simulateur solaire, il est ensuite extrapolé à un réacteur solaire en mode continu sur un pilote solaire extérieur. Ce modèle a permis de bien simuler les résultats expérimentaux avec une légère différence observée pour les poudres issues du procédé de mécanosynthèse, et notamment le nanocomposite TiO<sub>2</sub>-Pal par rapport aux particules très fines et monodisperses de TiO<sub>2</sub>-P25. Sur ce point, les caractéristiques morpho-granulométriques des photocatalyseurs jouent certainement un rôle que nous n'avons pas eu le temps d'approfondir.

En vue d'étudier le couplage de l'adsorption et de la photocatalyse vis-à-vis de l'élimination de deux types de colorants, un anionique l'orange G (OG) et un cationique le rouge neutre (RN), des tests photocatalytiques en régime permanent ont été menés sur des revêtements déposés sur des plaques de verre à partir des poudres de TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-Pal élaborées par mécanosynthèse. Les résultats obtenus montrent notamment que l'adsorption au préalable du RN sur le revêtement TiO<sub>2</sub>-Pal facilite énormément par la suite sa photodégradation.

Le comportement différent suivant le polluant à dégrader montre un aspect de sélectivité qui peut être contrôlée dans le cas de photocatalyseurs supportés par un choix approprié du

support. On peut ainsi mettre à profit ou non des effets de couplage entre photocatalyse et adsorption, la palygorskite présentant par exemple une surface naturellement chargée négativement. Ainsi, une solution aqueuse contenant les deux polluants modèles OG et RN peut être sélectivement purifiée en RN en présence de TiO<sub>2</sub>-Pal alors qu'elle ne peut pas l'être en présence de TiO<sub>2</sub>-P25.

## RÉFÉRENCES

- [1] T. Janin, V. Goetz, S. Brosillon, G. Plantard, Solar photocatalytic mineralization of 2,4-dichlorophenol and mixtures of pesticides: Kinetic model of mineralization, *Sol. Energy*. 87 (2013) 127–135.
- [2] G. Plantard, T. Janin, V. Goetz, S. Brosillon, Solar photocatalysis treatment of phytosanitary refuses: Efficiency of industrial photocatalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 115–116 (2012) 38–44.
- [3] F. Correia, Etude expérimentale et modélisation de réacteurs photochimiques solaires: performances des médias photocatalytiques, Université de Perpignan, 2011.
- [4] G. Plantard, V. Goetz, D. Sacco, TiO<sub>2</sub>-coated foams as a medium for solar catalysis, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 231–234.
- [5] V. Goetz, J.P. Cambon, D. Sacco, G. Plantard, Modeling aqueous heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutants with immobilized TiO<sub>2</sub>, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 48 (2009) 532–537.
- [6] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Appl. Catal. B Environ.* 37 (2002) 1–15.
- [7] M. Zukalova, M. Kalbac, L. Kavan, M. Zukalová, M. Kalbáč, I. Exnar, et al., Pseudocapacitive lithium storage in TiO<sub>2</sub> (B), *Chem.* 17 (2005) 1248–1255.
- [8] S. Dominguez, P. Ribao, M.J. Rivero, I. Ortiz, Influence of radiation and TiO<sub>2</sub> concentration on the hydroxyl radicals generation in a photocatalytic LED reactor. Application to dodecylbenzenesulfonate degradation, *Appl. Catal. B Environ.* 178 (2015) 165–169.
- [9] G. Plantard, F. Correia, V. Goetz, Kinetic and efficiency of TiO<sub>2</sub>-coated on foam or tissue and TiO<sub>2</sub>-suspension in a photocatalytic reactor applied to the degradation of the 2,4-dichlorophenol, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 222 (2011) 111–116.
- [10] K. Elatmani, G. Plantard, D. Sacco, I. Aitichou, V. Goetz, Innovative photocatalytic media optimized for solar-powered remediation: Application to pyrimethanil treatment, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 1117–1124.
- [11] M.A. Henderson, A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Surf. Sci. Rep.* 66 (2011) 185–297.
- [12] A. Queffeulou, Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides, Thèse de doctorat d'université, Nancy, Institut National

Polytechnique De Lorraine, **2009**.

- [13] A. V. Emeline, V. Ryabchuk, N. Serpone, Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 133 (**2000**) 89–97.
- [14] G. Li Puma, P.L. Yue, A laminar falling film slurry photocatalytic reactor. Part I-model development, *Chem. Eng. Sci.* 53 (**1998**) 2993–3006.
- [15] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, a. Jada, F. Maury, L. Daoudi, et al., Correlation between eletrokinetic mobility and ionic dyes adsorption of Moroccan stevensite, *Appl. Clay Sci.* 48 (**2010**) 527–530.
- [16] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, M.-C. Lafont, a. Jada, et al., Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> supported natural palygorskite microfibers, *Appl. Clay Sci.* 52 (**2011**) 301–311.

## Conclusions générales et perspectives

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés principalement au développement des photocatalyseurs actifs sous UV ou dans le visible à base de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ou de  $\text{TiO}_2$  modifié par couplage à l'oxyde de cuivre ou par dopage au soufre supportés ou non sur des fibres de palygorskite d'origine naturelle marocaine selon deux voies de synthèse:

- **la voie humide** dans laquelle nous nous sommes attelés à immobiliser d'une part par sol-gel des nanoparticules d'oxydes mixtes  $\text{CuO}$  et  $\text{TiO}_2$  et, d'autre part, par précipitation des nanoparticules de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  sur les fibres de la palygorskite préalablement isolées d'une argile brute naturelle d'origine marocaine, échantillonnée dans le plateau du Kik (désignée PK ou Pal) dans le haut Atlas .

- **la voie sèche** dans laquelle nous nous sommes intéressés à l'élaboration par mécanosynthèse en deux étapes, consistant en un broyage suivi d'une calcination à partir du précurseur sulfate de titanyl ( $\text{TiOSO}_4$ ), de photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  d'une part dopé par le soufre et d'autre part supporté sur les fibres de la palygorskite.

Ces matériaux originaux ont fait l'objet d'évaluation de leurs activités photocatalytiques sous irradiations artificielles UV ( $\lambda = 380 \text{ nm}$ ) et visible UV ( $\lambda > 410 \text{ nm}$ ) puis sous irradiation solaire sur un banc de laboratoire et sur un pilote extérieur vis-à-vis de l'élimination de polluants modèles, à savoir l'orange G (OG) anionique et le rouge neutre (RN) cationique très utilisés dans le domaine d'industrie textile.

Les caractérisations structurales par DRX et microstructurale par MET effectuées sur divers échantillons de composition massique  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  différente (0,15 ; 0,3 et 0,45) ont révélé la formation de nanoparticules d'anatase et de  $\text{CuO}$  sur des fibres de palygorskite qui formaient des hétérojonctions entre elles. Toutefois, l'étude des propriétés optiques de ces échantillons n'a pas montré d'amélioration significative d'absorption aux radiations du visible. De ce fait, l'activité photocatalytique de ces échantillons vis-à-vis de la dégradation de l'OG dans le visible a été corrélativement trouvée négligeable. Quant à la photodégradation sous UV de l'OG, elle a également été trouvée moins bonne pour ces composites  $\text{TiO}_2\text{-CuO}/\text{Pal}$  que pour  $\text{TiO}_2$  seul immobilisé sur les fibres de la palygorskite. Cette argile utilisée comme support n'est probablement pas assez inerte par ce procédé de fabrication pour ce type de propriétés.

---

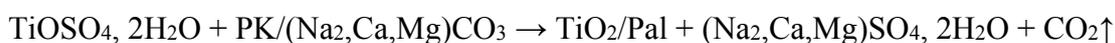
L'étude de la précipitation de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  en présence des fibres de la palygorskite révèle, par le biais des observations au MEB, l'effet bénéfique de la palygorskite pour réduire à l'échelle nanométrique la taille moyenne ( $\approx 10$  nm) des particules de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  par comparaison à la taille micrométrique des particules de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  précipitées seules. Des observations MET ont confirmé la présence d'une part de particules  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  de taille nanométrique ( $\approx 10$  nm) immobilisées avec succès sur les fibres du minéral argileux et d'autre part des particules de taille plus élevée agglomérées dans les espaces inter-fibreux.

Par ailleurs, les caractérisations par diffraction des rayons X en faisant varier in situ la température sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  démontrent d'une manière spectaculaire la stabilisation remarquable à la température ambiante de la phase métastable hexagonale  $\text{H}_\beta$  dans les échantillons de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  précipité en présence de la palygorskite à côté de la phase stable monoclinique (m) qui est la phase exclusive de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  lorsqu'il est synthétisé en absence du minéral argileux. Les proportions des phases m et  $\text{H}_\beta$  peuvent être variées dans les nanocomposites biphasés  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ /palygorskite en agissant sur les conditions opératoires de précipitation. En effet, selon les quantités initiales des réactifs mis en jeu dans la procédure de synthèse, la proportion de la phase  $\text{H}_\beta$  dans le nanocomposite est d'autant plus importante que d'une part le pourcentage de  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  formé en présence de la palygorskite est important et que d'autre part le temps laissé pour la réaction des réactifs (ou bien leur digestion) est court. De plus, la proportion de phase m et  $\text{H}_\beta$  a pu être contrôlée en appliquant une idée originale d'un cycle thermique sous atmosphère de  $\text{CO}_2$  couplé à un vieillissement pendant plusieurs mois. Ceci a permis d'obtenir des nanocomposites  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ /palygorskite sous forme soit monoclinique ou hexagonale  $\text{H}_\beta$  purs soit d'un mélange contrôlé en m et  $\text{H}_\beta$ . A la lumière de l'ensemble de ces résultats, il semble que la phase métastable  $\text{H}_\beta$  d' $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  se développe probablement selon un mécanisme hétérogène, contrôlé par le taux de nucléation représenté par la densité de sites de germination que constituent les fibres argileuses, alors que la formation de la phase monoclinique est régie le mécanisme de nucléation homogène au sein de la solution présente dans les espaces inter-fibreux.

L'ensemble des nanocomposites  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ /palygorskite synthétisés ont été trouvés remarquablement actifs vis-à-vis de la dégradation de l'OG dans le visible. Toutefois, cette activité est plus élevée pour le nanocomposite dans lequel  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  cristallise exclusivement sous forme monoclinique que pour celui dans lequel il est sous forme purement hexagonale  $\text{H}_\beta$ . Quant aux nanocomposites se présentant sous forme biphasée (m +  $\text{H}_\beta$ ), ils sont plus

actifs que les monophasés $\beta$ . Ce résultat très intéressant permet de déduire que les deux phases  $m$  et  $H\beta$  de  $Ag_2CO_3$  agissent en synergie lors de la dégradation du colorant OG dans le visible à l'instar du comportement sous UV d'autres couples de photocatalyseurs tel que anatase/rutile dans le cas de la poudre de  $TiO_2$  commerciale Degussa P25.

Des photocatalyseurs à base de  $TiO_2$  supportés sur des fibres de la palygorskite ont pu être élaborés avec succès par la voie sèche de mécanosynthèse en mettant à profit la présence des carbonates sous forme de calcite et d'ankérite dans l'argile brute PK riche en palygorskite en les faisant réagir avec le précurseur de Ti, précisément le sulfate de titanyl hydraté selon la réaction :



La présence détectée par DRX du sulfate hydraté comme produit constituait une preuve irréfutable de la mise en jeu de cette réaction. Par ailleurs, les diffractogrammes des RX enregistrés in situ en fonction de la température ont révélé que le  $TiO_2$  formé dans l'échantillon brut d'élaboration est amorphe et qu'il commence à cristalliser sous forme d'anatase à partir de  $450^\circ C$ . Cette anatase dont la cristallisation s'améliore au fur et à mesure que la température augmente reste remarquablement stable jusqu'à  $700^\circ C$  sans qu'aucune raie de rutile réputé moins photo-actif soit observée. Ces résultats sont fortement confirmés par les caractérisations au MET qui ont révélé des nanoparticules de  $TiO_2$  ( $\approx 10$  nm) d'anatase monodisperses tapissant les surfaces des fibres de la palygorskite d'une façon uniforme. L'ensemble de ces résultats corroborent ceux précédemment décrits pour les nanocomposites  $Ag_2CO_3$ /palygorskite en confirmant le rôle clef joué par les surfaces des fibres de la palygorskite dans la stabilisation en général des phases métastables et dans la réduction de taille des particules des oxydes supportées. L'étude de l'activité photocatalytique sous UV de l'ensemble des matériaux  $TiO_2$ -Palygorskite révèle qu'ils sont tous actifs vis-à-vis de l'élimination de l'OG, y compris celui brut d'élaboration comportant  $TiO_2$  amorphe. Cette activité a été trouvée d'autant plus importante que la température du recuit de l'échantillon est élevée.

Par le biais de la mécanosynthèse couplée à la calcination, on a pu produire du  $TiO_2$  dont la surface a été fonctionnalisée par des groupements de sulfate greffés en configuration

bidentate comme confirmé par les spectroscopies d'IR et de XPS. Cette modification de TiO<sub>2</sub> peut générer de l'acidité à la surface du photocatalyseur. D'autre part, le TiO<sub>2</sub> ainsi élaboré a été dopé par le soufre qui se substitue à des ions O<sup>2-</sup>. Le suivi de l'évolution structurale par DRX effectuée in situ en fonction de la température sur l'échantillon brut d'élaboration a montré que l'opération du broyage a affecté la cristallinité du composé en induisant son amorphisation. Ensuite, le recuit d'un tel échantillon à une température inférieure à 500°C induit d'abord sa déshydratation puis sa cristallisation essentiellement sous forme anatase au-delà de 500°C.

Par ailleurs, il convient de souligner la formation dans les échantillons broyés pendant 30 min à une vitesse de 500 tr/min et calcinés à 600 et 700 °C, d'une autre phase rare de TiO<sub>2</sub> (B), de structure monoclinique, en proportion nettement plus faible que l'anatase,. Les analyses par RAMAN ont permis de déduire que cette phase TiO<sub>2</sub> (B) se présente plutôt sous forme de nanoparticules que de nanotubes. L'étude des propriétés optiques du TiO<sub>2</sub> modifié par le soufre montre un déplacement du front d'absorption vers le visible entre 420 et 550 nm reflétant une diminution sensible de la largeur du gap d'énergie de TiO<sub>2</sub> à 2,94 eV, ce qui est plus faible que les 3,06 eV trouvés pour le TiO<sub>2</sub> Dugussa P25. Ces échantillons S-TiO<sub>2</sub> manifestent une activité photocatalytique notable dans le visible vis-à-vis de la dégradation de l'OG.

Ces travaux de thèse se sont achevés par une étude de l'activité photocatalytique d'échantillons élaborés par mécanosynthèse, à savoir les poudres de S-TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>-Pal **sous irradiation solaire**. Cette photoactivité a été comparée à celle du catalyseur commercial TiO<sub>2</sub>-P25. Après avoir déterminé la concentration optimale de chacun de ces photocatalyseurs permettant l'absorption de 90% du rayonnement, des tests photocatalytiques ont été réalisés en mode batch en étudiant l'influence de l'intensité d'irradiation sur l'activité des photocatalyseurs considérés avec un simulateur solaire. A partir des résultats photocatalytiques obtenus, un modèle avec des paramètres cinétiques a été proposé et transposé par la suite au réacteur solaire en mode batch traitant un volume plus important. L'ensemble de ces tests révèlent que l'activité de TiO<sub>2</sub> modifié par le soufre reste comparable à celle de la référence TiO<sub>2</sub>-P25 et demeure plus élevée que celle de TiO<sub>2</sub> supporté sur la palygorskite.

En vue d'étudier le couplage de l'adsorption et de la photocatalyse vis-à-vis de l'élimination de deux colorants modèles, un anionique (orange G ; OG) et un cationique (rouge neutre ; RN), des tests photocatalytiques en régime permanent continu ont été menés

sur des revêtements élaborés à partir des poudres de TiO<sub>2</sub>-P25 et de TiO<sub>2</sub>-Pal. Les résultats obtenus montrent que si l'adsorption préalable de RN sur TiO<sub>2</sub>-Pal favorise ensuite sa dégradation sous UV, le contraire se produit avec TiO<sub>2</sub>-P25.

Ce travail montre le potentiel que présente l'argile naturelle riche en palygorskite pour développer une variété de photocatalyseurs supportés dotés de propriétés intéressantes en terme de réduction de la taille des particules, de la stabilisation à la température ambiante des phases métastables et manifestant une activité photocatalytique élevée vis-à-vis de la dégradation de colorants sous UV, dans le visible et sous irradiation solaire. Le potentiel de la voie sèche de mécanosynthèse pour élaborer des photocatalyseurs supportés ou de photocatalyseurs dopés a également été démontré.

A courts termes, ce travail pourra se poursuivre par :

- l'étude de l'activité photocatalytique en fonction de la taille des particules des photocatalyseurs élaborés par mécanosynthèse ;
- l'étude de la photo-corrosion dans le cas des photocatalyseurs à base de Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ;
- l'élaboration d'autres semi-conducteurs mixtes faciles à mettre en œuvre.

A longs termes, l'intérêt se portera sur :

- l'optimisation de la méthode d'élaboration du revêtement à partir de matériaux pulvérulents ;
- les perspectives d'application de ces revêtements par exemple en tant que revêtements muraux pour la dépollution de l'air intérieur.

---

## Méthodologie de modélisation de la photodégradation d'OG en mode continu par le logiciel *Solver-Excel*

### 1. Objectif

L'objectif est de déterminer les valeurs optimales des coefficients **n**, **m** et **α** dans la relation (1) exprimant la vitesse théorique (**r<sub>th</sub>**) de photodégradation de l'OG en régime continu (chapitre VI, §VI-4-3), de sorte que les valeurs théoriques (**r<sub>th</sub>**) et expérimentales (**r<sub>exp</sub>**) déterminées à partir de l'expression (2) de la vitesse concordent.

$$r_{th} = \alpha \left( \frac{S_R}{V_R} I \right)^n \cdot C_{S,eq}^m \quad (1)$$

$$r_{exp} = \frac{D \cdot (C_e - C_{S,eq}(l))}{V_R} \quad (2)$$

### 2. Principe du logiciel *Solver-Excel*

Le Solveur fait partie d'une série de commandes d'Excel parfois appelées outils *d'analyse de scénarios*. Le Solveur permet de trouver une(des) valeur(s) optimale(s) (maximale(s) ou minimale(s)) pour une formule dans une seule ou plusieurs cellules, appelée(s) *cellule(s) objectif*. Dans notre cas, les valeurs optimales de **n**, **m** et **α** sont cherchées en fonction de contraintes ou de limites appliquées (e.g. erreurs moyennes, *erreur moyenne*) aux valeurs d'autres cellules de la formule dans une feuille de calcul. Le Solveur utilise un groupe de cellules, appelées *variables de décision* ou simplement *cellules variables*, qui interviennent dans le calcul des formules des *cellules objectif* et de contraintes (dans notre cas il s'agit de **r<sub>th</sub>**). Le Solveur affine les valeurs des *cellules variables* de décision pour satisfaire aux limites appliquées aux cellules de contraintes et produire le résultat souhaité pour la(les) *cellule(s) objectif(s)*.

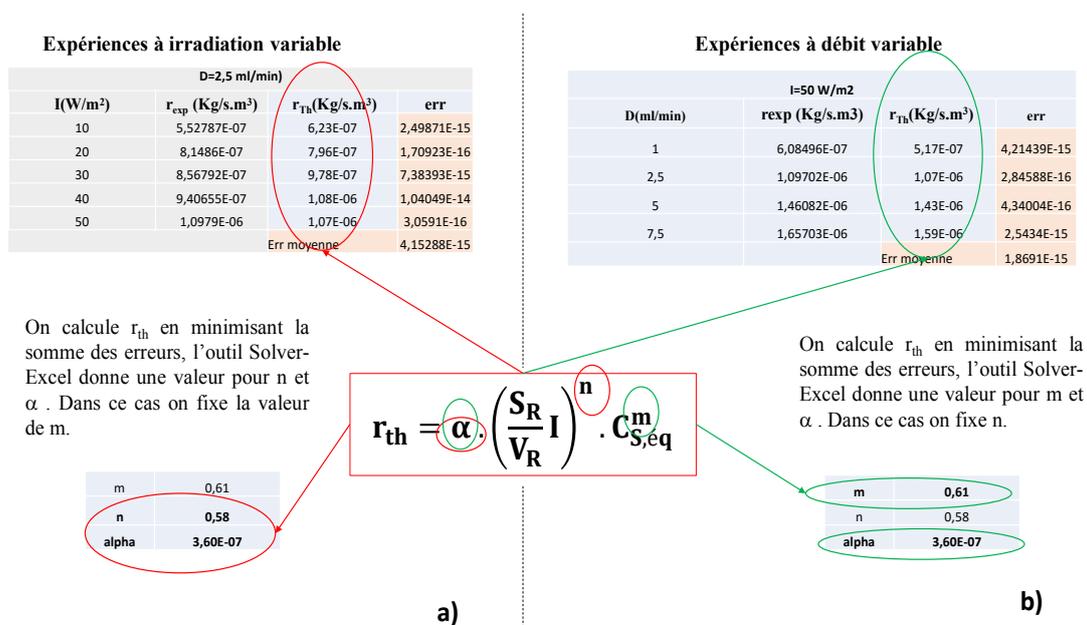
### 3. Méthodologie suivie pour la modélisation

#### Etape 1 :

Grâce à des expériences menées avec des densités de flux d'irradiation variables et un débit d'écoulement constant, l'outil « Solver » permet de trouver les paramètres **n** et **α** (Figure 1a). Dans cette 1<sup>ère</sup> série d'expériences, le débit est fixe, ce qui signifie que la concentration à la sortie  $C_{s,eq}$  n'a pas d'effet significatif sur la vitesse de dégradation de l'OG. De ce fait, la valeur de l'exposant **m**, est fixée à une valeur comprise entre 0 et 1 pour permettre au programme « Solver » de tourner.

#### Etape 2 :

Après avoir fixé le débit, une 2<sup>ème</sup> série d'expériences consiste à fixer l'intensité d'irradiation et à varier le débit d'écoulement (Figure 1b). L'outil « Solver » permet cette fois de trouver les paramètres  $m$  et  $\alpha$ . Le fait que l'intensité d'irradiation soit fixe signifie que l'exposant  $n$  de l'intensité est constant. Dans ce cas, les valeurs des *cellules objectifs* cherchées sont  $m$  et  $\alpha$ , tout en gardant la valeur de  $n$  trouvée dans l'étape 1.



**Figure 1 :** Illustration de la méthode suivie pour la modélisation de la dégradation d'OG en mode continu : (a) expériences à irradiation variable et débit d'écoulement constant ; (b) expériences à débit d'écoulement variable et intensité d'irradiation constante.

### Etape 3 :

Dans l'objectif d'affiner le modèle, nous avons répété l'étape 1 tout en gardant constantes les valeurs de  $m$  et  $\alpha$  trouvées dans l'étape 2. Un compromis des valeurs obtenues en faisant des moyennes a été fait sur le jeu de paramètres trouvés  $\alpha$ ,  $n$  et  $m$  à chaque étape, afin d'obtenir une loi de vitesse commune et représentative de toutes les expériences réalisées à la fois sous des intensités d'irradiation et des débits d'écoulement variables.

---

**Abstract**

This work reports the development of different photocatalysts using either wet route (sol-gel and precipitation methods) or dry route (mecosynthesis followed by annealing). The photocatalysts are TiO<sub>2</sub> (pure or doped with sulfur) nanoparticles (NPs), TiO<sub>2</sub> coupled with CuO and Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> supported on natural fibrous clay from Morocco called palygorskite (Pal). The degradation of model anionic dyes (orange G, OG) and cationic dyes (neutral red, NR) in aqueous solution were investigated under artificial radiation (UV and visible) and natural sunlight.

The multi-scale chemical and structural characterization and the properties investigated on the different photocatalysts showed the following results:

- Immobilization of both TiO<sub>2</sub> and CuO NPs on palygorskite by sol-gel method. Despite the heterojunctions between these functional oxides the photocatalysts exhibit a limited activity under UV irradiation.

- Elaboration of nanocomposites made of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> NPs deposited on Pal fibers using the precipitation method. Depending on the time of reactant digestion, the number of thermal cycles and the aging for several months, Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> adopts remarkably, in these nanocomposites, the exclusive forms of metastable hexagonal structure (H $\beta$ ), or the stable monoclinic one (m) or a mixture of both phases with different proportions depending on the mass ratio of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Pal. All Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Pal nanocomposites are active in the visible range for the elimination of OG. The nanocomposites in the biphasic form H $\beta$  + m are more active than single phases samples either in the form H $\beta$  or m.

- Preparation of anatase TiO<sub>2</sub> supported on Pal and TiO<sub>2</sub> as a mixture of mainly TiO<sub>2</sub> anatase and a minority of a remarkable monoclinic phase B by a mechanical alloying method. The NPs surfaces of these photocatalysts are acidified by grafting the sulfate groups (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) and the anionic network is lightly doped with substituting O<sup>2-</sup> by S<sup>2-</sup>. These specific characteristics have made TiO<sub>2</sub>-S very active in the visible for the degradation of OG, while TiO<sub>2</sub>-Pal composite exhibits an activity under UV. Both types of photocatalysts in the form of powders dispersed in the OG solutions have proved to be active under sunlight and as well in the form of coating. TiO<sub>2</sub>-Pal has showed allows the adsorption of cationic entities RN facilitating their subsequent photodegradation.



---

## Résumé

Ce travail rapporte l'élaboration par voies humides (sol-gel, précipitation) et sèche (mécanosynthèse) de photocatalyseurs originaux à l'état de poudre pure ou supportées sur des fibres de palygorskite (Pal), composant d'une argile brute naturelle d'origine marocaine. TiO<sub>2</sub> seul, non dopé ou dopé au soufre, et couplé avec CuO fut utilisé comme composant actif principal. Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fut également étudié comme composant alternatif en raison de sa forte activité dans le domaine du visible. Ces photocatalyseurs furent testés pour la dégradation de polluants modèles anionique (orange G, OG) et cationique (rouge neutre, RN) en milieux aqueux, sous irradiation artificielle UV, Visible et Solaire, ainsi que sous ensoleillement naturel extérieur.

Les caractérisations multi-échelles effectuées sur les différents photocatalyseurs développés ont essentiellement démontré :

- L'immobilisation par sol-gel de nanoparticules (NPs) de TiO<sub>2</sub> et CuO sur Pal avec formation d'hétérojonctions entre ces oxydes, produisant une activité photocatalytique sous UV avérée mais toutefois trop limitée ;
- La formation par précipitation de nanocomposites à base de NPs Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> déposées sur les fibres de Pal. Selon la durée de maintien des réactifs en digestion et un protocole de cycles thermiques couplés à du vieillissement sous atmosphère de CO<sub>2</sub>, il a été possible d'obtenir Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sous sa forme structurale métastable hexagonale (H<sub>β</sub>) et stable monoclinique (m), ou de contrôler la proportion des 2 phases dans les composites Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Pal. Ces nouveaux photocatalyseurs sont actifs dans le visible et les nanocomposites biphasés H<sub>β</sub>+m se sont avérés plus actifs que les monophasés.
- L'élaboration par mécanosynthèse de TiO<sub>2</sub> anatase supporté sur Pal et de TiO<sub>2</sub> principalement anatase en coexistence remarquable avec une phase monoclinique métastable B dans le cas du dopage au soufre. TiO<sub>2</sub>-S est très actif dans le visible tandis que TiO<sub>2</sub>-Pal manifeste une activité sous UV en présentant l'avantage de pouvoir exploiter les propriétés de l'argile pour développer une multifonctionnalité (photocatalyse-adsorption). Ces photocatalyseurs sont actifs sous forme de poudres dispersés et de revêtements sous irradiation solaire. La cinétique de dégradation du polluant modèle a pu être modélisée.