



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

MÉMOIRE

Présenté à la

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du Diplôme de

MASTER EN CHIMIE

Option : **Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux**

Par

Mlle GUELLIL MOUNA WISSEM

Sur le thème

Photodégradation du méthyle orange polluant modèle par TiO_2 mésoporeux dopé

Soutenu publiquement le 19/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :

Présidente :	Mme. Zahira KIBOU	MCA à l'Université de Tlemcen
Encadreur :	Mme. Leïla CHERIF-AOUALI	Professeure à l'Université de Tlemcen
Co-encadreur :	Mme. Hanane CHAKER	MAB à l'Université de Aïn-Temouchent
Examineurs :	Mr. Abderrahim CHOUKOUCHOU BRAHAM	Professeur à l'Université de Tlemcen
	Mme. Ilhem REKKAB	MCA à l'Université de Tlemcen

Dédicaces

A mes parents,

*« Nul être n'est mon être s'ils n'y étaient pas,
Eux qui sont pour moi sérénité, amour et béatitude.
Si je pouvais m'émerveiller de quelque chose encore
Ce serait de leur patience face à mes délires,
Quelle est donc leur pensée ? Je les nomme « mes parents »,
Ceux pour qui je demeurai noyée dans leur amour »*

A mes frères et sœurs, pour avoir toujours cru en moi ;

A mes sœurs de cœur, « Nihel DIB », ma sœur que la vie m'a offerte et celle sur qui j'ai toujours compté, qui m'a toujours soutenue et donné la chance d'avoir une confidente et accompagnatrice d'avenir, enfin, sans elle je ne serai pas moi.
"Ibtissem BENHABIB" pour sa présence, à "Zineb BENSMAÏNE" d'avoir embelli ces 5 ans de ma vie ;

A tous ceux qui, ensemble, représentent pour moi « UNE FAMILLE » ;

A mes ami(e)s et compagnons des mauvais jours ainsi que celles et ceux qui n'y sont pour rien quand « tout va bien », que l'on peut rendre responsables quand ça « marche fort ... ou mal... » et qui pourtant sont toujours là pour « nous tenir la main et le moral... »

Une pensée à ceux qui m'ont quitté vers la vie de l'au-delà et qui ne quitteront jamais mon cœur.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen.

Je voudrais remercier vivement Mr **Noureddine CHOUKCHOU-BRAHAM**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique.

Je tiens en premier lieu à exprimer mes remerciements à mon encadreur « Mme **Leïla Chérif - Aouali** » Professeure et Directrice de recherche à l'université de Tlemcen. Les mots me manquent pour exprimer ma gratitude. L'idée de voler de ses propres ailes est un peu effrayante, mais j'ai l'impression d'avoir grandi, d'avoir acquis une certaine confiance grâce à vous et la confiance que vous m'avez accordé. D'un point de vue relationnel, j'ai trouvé une relation cordiale, une écoute et ce que j'ai aimé par-dessus tout, une franchise à toute épreuve. J'ai énormément appris en travaillant avec vous. Merci pour tout.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à « Mme **Hanane CHAKER** », qui a co-dirigé ce travail, et qui a fait preuve de dynamisme et sympathie. Je te remercie pour ta disponibilité, tes précieux conseils que tu m'as prodigués au cours de ce stage et de m'avoir soutenue et encouragée dans les moments très difficiles.

Mes remerciements s'adressent également à Mme **Zahira KIBOU**, Maître de Conférences A d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire de Master.

Je remercie tout particulièrement Mr **Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM** Professeur à l'Université de Tlemcen et Mme **Ilhem REKKAB** Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen de m'avoir fait l'honneur d'examiner mon travail.

Mes vifs remerciements vont aux professeurs **A. Bengueddach** et **Y. Harek** pour les caractérisations de mes échantillons respectivement par UV du solide et Chromatographie ionique.

J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à **Amina NACER**, pour la DRX et **Fatima MOKRI** pour la BET et sa disponibilité ainsi qu'à tous les doctorants et personnel du Laboratoire **LCSCO** pour leur amabilité et l'enthousiasme avec lequel ils m'ont accueillie.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance à tous mes enseignants qui ont fait preuve de générosité et nous ont donné ce qu'il faut pour être à la hauteur. Merci de nous avoir guidés vers la réussite.

Sommaire

Introduction générale :	1
Chapitre I: Synthèse bibliographique	
I.1. Introduction :	2
I.2. Les semiconducteurs :	2
I.3. La photocatalyse :	6
I.4. Conclusion :	10
Chapitre II: Expérimentation	
II.1. Préparation des matériaux :	11
II.2. Techniques de caractérisation :	12
II.3. Test photocatalytique :	17
Chapitre III: A. Caractérisation de TiO₂ mésoporeux dopé à l'azote ou au chrome	
B. Dégradation photocatalytique du méthyle orange	
III.A. Caractérisation des matériaux à base de TiO ₂ mésoporeux dopé à l'azote ou au chrome :	19
III. B. Dégradation photocatalytique du méthyle orange :	23
Conclusion générale.....	30

Liste des figures :

- Figure I.1.** Structure de TiO_2 ; Anatase dans le plan (100) et Rutile dans le plan (001).
- Figure I.2 :** Schéma des stratégies utilisées pour étendre l'absorption de TiO_2 au visible : a) Adsorption d'un sensibilisateur à la surface de TiO_2 ; b) dopage par des anions ou des cations ; c) couplage avec un semi-conducteur absorbant dans le visible ou un métal.
- Figure I.3.** Le processus photocatalytique adopté par la littérature
- Figure I.4.** Influence des cinq paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction (A : masse de photocatalyseur ; B : longueur d'onde ; C : concentration initiale du réactif; D : température ; E : flux photonique)
- Figure II.1.** Les six types d'isothermes d'adsorption
- Figure II. 2.** Les quatre types de boucles d'hystérésis.
- Figure II. 3.** Appareil NOVA 1000e employé pour les mesures BET.
- Figure II. 4.** Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance interréticulaire d.
- Figure II.5.** Appareil DRX " Rigaku MiniFlex 600"
- Figure II. 6.** Les deux composantes de réflexion: spéculaire(RS) et diffuse(RD).
- Figure II.7.** Structure de la molécule de méthyle orange.
- Figure II.8.** Photoréacteur utilisé dans les réactions de photodégradation du polluant
- Figure III.1.** Diffractogrammes des matériaux TiO_2 mésoporeux pur et dopé à l'azote (A) et au chrome (B).
- Figure III.2.** Spectres de réflexion diffuse UV-vis de TiO_2 dopé, Figures insérées : $(\alpha * E)^{1/2} = f(E)$: (A) 0,5% N- TiO_2 calciné à 500°C, (B) calciné à 700°C, (C) 3% N- TiO_2 calciné à 500°C, (D) calciné à 700°C et (E) 5% Cr- TiO_2 .
- Figure III.3.** Isothermes d'adsorption-désorption(A), distribution des tailles des pores (B)
- Figure III.4.** Photodégradation du MO en présence de TiO_2 mésoporeux, P25 et X N- TiO_2 par (A) UVC, (B) UVA et (C) irradiation solaire
- Figure III.5.** Photodégradation du MO en présence de TiO_2 mésoporeux, P25 et X Cr- TiO_2 par (A) UVC, (B) UVA et (C) irradiation solaire.
- Figure III.6.** Photodégradation sous UVA du MO en présence de 3%N- TiO_2 calciné à 500°C, 5%Cr- TiO_2 , 3%N- TiO_2 +5% Cr- TiO_2 , 5%Cr/ 3% N- TiO_2 et 3% N/ 5% Cr- TiO_2 .

Liste des tableaux :

Tableau I.1. Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs

Tableau I.2. Principales caractéristiques de l'anatase et le rutile

Tableau I.3. Photoactivité de TiO₂ modifié

Tableau II. 1. Caractéristiques des différents produits chimique

Tableau II.2. Les différents types d'isothermes et les caractéristiques des adsorbants

Tableau II.3. Les propriétés des différents types de boucles d'hystérésis

Tableau III.1. Energies des bandes interdites de TiO₂ mésoporeux dopé

Tableau III.2. Caractéristiques texturales des matériaux à base de TiO₂ pur et modifié

Tableau III.3 Conversions du MO en présence des différents matériaux après 40 minutes d'irradiation sous UVA et UVC et après 150 minutes sous irradiation solaire.

Tableau III.4. Analyse des nitrates et sulfates la solution MO après 240mm sous irradiation solaire

Introduction Générale

Introduction générale :

Une pollution importante des milieux aquatiques est engendrée par les rejets industriels fortement pollués. Les colorants utilisés dans l'industrie textile sont parmi les polluants rencontrés dans ces rejets et sont connus pour leur toxicité et leur faible biodégradabilité [1] ($t_{1/2} > 2000$ h) [2]. Les technologies de traitement de ces rejets actuellement disponibles (Adsorption, coagulation) ne résolvent pas ce problème de façon satisfaisante ce qui entraîne la dégradation progressive des ressources en eau douce dont le manque se fait déjà ressentir dans un grand nombre de pays. Il est donc devenu impératif de développer de nouveaux procédés écologiques capables de détruire les polluants récalcitrants. Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont des procédés efficaces pour détruire une large gamme de composés organiques résistants aux technologies conventionnelles. Ces POA font intervenir des espèces oxydantes très puissantes qui permettent la minéralisation complète des polluants en CO_2 et H_2O ou au moins leur transformation en intermédiaires biodégradables [3]. Récemment, un grand intérêt a été accordé à la photocatalyse hétérogène utilisant les oxydes semi-conducteurs en raison de son potentiel à minéraliser à température et pression ambiantes une large gamme de polluants organiques récalcitrants [4]. Parmi les nombreux semi-conducteurs étudiés, TiO_2 est considéré comme étant le meilleur photocatalyseur étant donné sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique, sa non toxicité et son prix relativement bon marché [5-8]. L'emploi de TiO_2 mésoporeux permet la conjugaison des propriétés spécifiques de TiO_2 et les avantages d'une mésostructure en particulier une grande surface spécifique ce qui pourrait conduire à une meilleure dispersion des sites actifs comparativement au P25.

La photoactivité de TiO_2 est limitée aux rayonnements UV qui représentent moyennement 5% du spectre solaire. Il a été reporté que le dopage du semiconducteur par des métaux ou les non métaux conduisait à un rétrécissement de la bande interdite et donc à l'absorption dans le visible [9-11]. Chaker *et al.* [12, 13] ont reporté que le dopage par Ag, Au ou Pd exalte l'activité photocatalytique de TiO_2 mésoporeux sous irradiation UV et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire dans la dégradation du méthyle orange et dans la dépollution d'une eau usée chargée de polluants organiques. Le soleil étant une source d'énergie renouvelable, la photocatalyse solaire pour la dépollution de l'eau notamment dans les pays à fort taux d'ensoleillement comme l'Algérie, s'inscrit dans une perspective de développement durable.

Ce mémoire s'inscrit dans cette optique et dans la continuité du travail entamé par Chaker au sein de l'équipe du Professeur Chérif; il est composé de 3 chapitres dont le premier est consacré aux rappels bibliographiques sur les semiconducteurs plus particulièrement TiO_2 et ses modifications, et sur la photocatalyse à base de TiO_2 appliquée particulièrement à la photodégradation des colorants.

Le second chapitre décrit les protocoles de préparation des photocatalyseurs à base de TiO_2 mésoporeux dopé à l'azote ou au chrome, les différentes techniques utilisées pour leurs caractérisations et les tests photocatalytiques.

Le troisième chapitre concerne d'une part la caractérisation des photocatalyseurs et d'autre part leur évaluation dans la dégradation sous irradiation UV et solaire d'une molécule modèle le méthyle orange.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I.1. Introduction :

Les rejets industriels fortement contaminés engendrent une pollution importante plus particulièrement des milieux aquatiques. Parmi les polluants rencontrés dans ces rejets on peut citer les colorants utilisés dans l'industrie textile connus pour leur toxicité et leur faible biodégradabilité. Il est donc indispensable de traiter ces effluents aqueux avant leur rejet. Les traitements traditionnels des rejets industriels incluant les procédés membranaires, l'adsorption sur charbon actif, la coagulation-floculation etc. présentent certains inconvénients tels que la production de boues concentrées et la régénération souvent onéreuse des matériaux utilisés. En outre, lorsque les polluants toxiques et récalcitrants sont présents dans les eaux résiduaires, les procédés conventionnels ne résolvent pas ce problème de façon satisfaisante et les procédés d'oxydation avancée (POA) s'imposent. Ces POA font intervenir des espèces oxydantes très puissantes qui permettent d'obtenir une minéralisation totale des polluants persistants.

Ce rappel bibliographique est axé sur la photocatalyse à base de TiO_2 , POA appliqué pour la minéralisation du méthyle orange, polluant modèle que nous avons choisi dans cette étude.

Avant d'aborder la photocatalyse, il nous a paru important de faire un rappel sur les semi-conducteurs et plus particulièrement sur TiO_2 et ses modifications.

I.2. Les semiconducteurs :

Un semi-conducteur pur est un solide cristallisé, où certains électrons peuvent acquérir l'énergie nécessaire pour quitter la Bande de Valence (BV) vers la Bande de Conduction (BC) d'où la création d'une paire électron-trou, L'énergie séparant les deux bandes est appelée la bande interdite ou le gap. Les énergies de la bande gap de quelques photocatalyseurs sont données dans le **Tableau I.1**

Dans les réactions photocatalytiques, un semi-conducteur joue le rôle d'un catalyseur. Le choix du photocatalyseur se fait en fonction de :

- Sa photoactivité,
- Sa photostabilité,
- Sa non toxicité,
- Son faible coût.

La dégradation photocatalytique des polluants organiques en solution est initiée par la photoexcitation du semiconducteur suivie par la formation d'une paire électron-trou à la surface du catalyseur. Le semiconducteur est photoactif lorsque le potentiel redox des trous photogénérés de la bande de valence est assez positif pour permettre la production des radicaux OH^\bullet capables d'oxyder les polluants organiques et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction est assez négatif pour permettre la réduction de l'oxygène adsorbé en surface, en anion superoxyde $\text{O}_2^\bullet^-$ [14-16].

Tableau I.1 : Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs [17]

Photocatalyseur	Energie de la bande de gap (eV)	Photocatalyseur	Energie de la bande de gap (eV)
Si	1,1	α-Fe₂O₃	3,1
WSe₂	1,1	ZnO	3,2
Fe₂O₃	2,2	TiO₂ (anatase)	3,2
CdS	2,4	SrTiO₃	3,4
WO₃	2,7	SnO₂	3,5
TiO₂ (rutile)	3,0	ZnS	3,7

I.2.1. Le dioxyde de titane (TiO₂) :

Le dioxyde de titane est l'un des semiconducteurs les plus utilisés dans l'industrie cosmétique, alimentaire et dans les peintures.

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

Il existe plusieurs variétés allotropiques de TiO₂, les principales sont : l'anatase, le rutile et la brookite. En photocatalyse hétérogène seuls le rutile et l'anatase sont utilisés. Dans les structures du rutile et de l'anatase les ions O²⁻ forment respectivement un empilement hexagonal compact déformé et un empilement cubique compact déformé où les cations Ti⁴⁺ occupent la moitié des sites octaédriques.

Les principales caractéristiques structurales et physicochimiques de l'anatase et le rutile sont données dans le **Tableau I.2** et les structures des deux variétés sont présentées sur la **Figure I.1**.

Tableau I.2. Principales caractéristiques de l'anatase et le rutile

Phase	Rutile	Anatase
Système cristallin	Quadratique	Quadratique
Longueur des liaisons Ti-O (Å)	1,97	1,93
Masse volumique (g/cm ³)	4,23	3,79
Indice de réfraction	2,605- 2,903	2,561- 2,488
Energie de la bande interdite (eV)	3,0	3,2

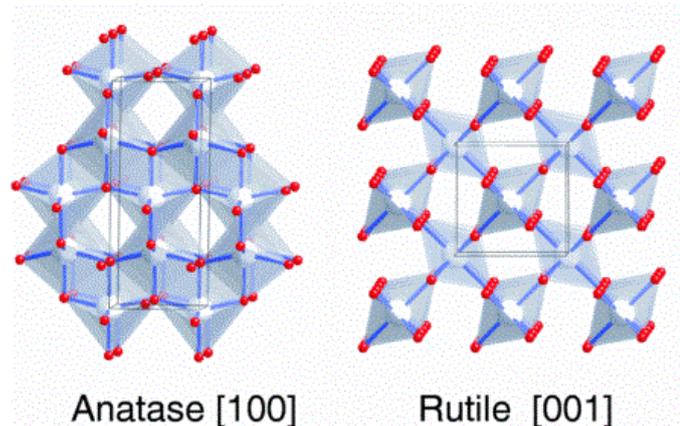


Figure I.1. Structure de TiO_2 ; Anatase dans le plan (100) et Rutile dans le plan (001).

Il a été reporté que l'anatase est plus performante que le rutile en photocatalyse [18, 19] ; cette différence d'activité a été attribuée aux paramètres suivants :

- La taille des particules,
- La surface spécifique du matériau,
- La teneur en OH^- de la surface,
- L'adsorption des polluants à minéraliser
- L'adsorption des photons UV.
- La mobilité des charges générées au sein de TiO_2 sous l'impact des photons

I.2.1.b. TiO_2 mésoporeux :

Plusieurs travaux ont reporté la synthèse de TiO_2 mésoporeux en utilisant une variété d'alcoxydes de titane, Sanchez *et al.* [20, 21] ont synthétisé en milieu alcoolique acide TiO_2 mésoporeux en utilisant comme agents structurants de nombreux tensioactifs non-ioniques ; Les matériaux obtenus sont de structure vermiculaire et leurs surfaces ne dépassent pas $250 \text{ m}^2/\text{g}$. La synthèse de TiO_2 mésoporeux permet de conjuguer les propriétés structurales et texturales d'une mésostructure et les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titane. Chaker *et al.* [12] ont reporté que TiO_2 mésoporeux est plus performant que P25 dans la minéralisation du méthyle orange sous UV et sous simulateur solaire. D'autres auteurs ont reporté la haute performance photocatalytique de TiO_2 mésoporeux dans la dégradation des composés organiques sous rayonnement UV [6, 22-24].

I.2.1.c. Modification de TiO₂ :

L'intérêt scientifique et technologique dans l'application de TiO₂ en photocatalyse a augmenté de façon exponentielle ces dernières années [25]. Il faut cependant noter que sa large bande gap (3,2 eV pour l'anatase) limite ses applications photocatalytiques au domaine des rayonnements UV [26], ces rayonnements représentent seulement 3 à 5 % de la lumière solaire.

Différentes stratégies ont été adoptées pour améliorer l'activité photocatalytique de TiO₂ et l'étendre au domaine du visible (**Figure I.2**). Elles peuvent être résumées soit comme des modifications texturales, telles que l'augmentation de la surface et la porosité, soit comme des modifications chimiques, comme le dopage métallique, non métallique, l'incorporation de nanomatériaux carbonés tels que le graphène et les nanotubes de carbone [27-30].

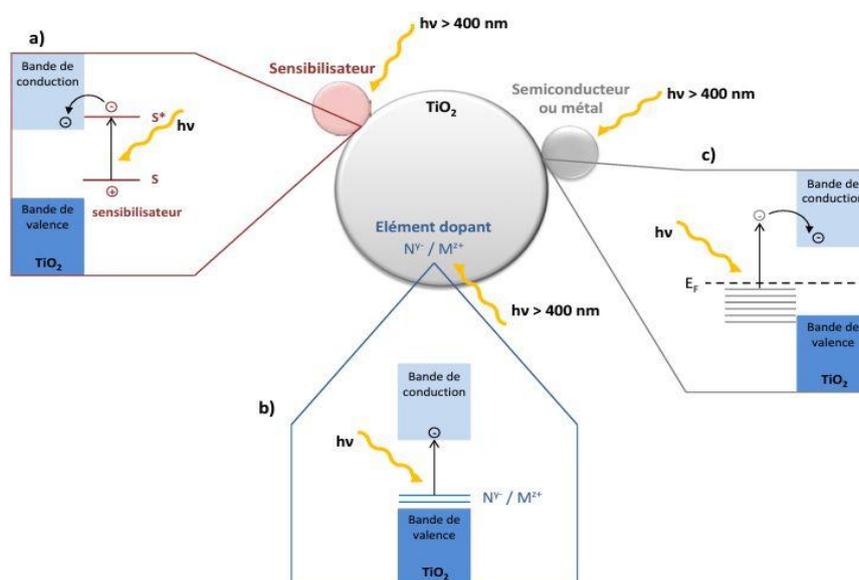


Figure I.2 : Schéma des stratégies utilisées pour étendre l'absorption de TiO₂ au visible :
a) Adsorption d'un sensibilisateur à la surface de TiO₂ ; b) dopage par des anions ou des cations ; c) couplage avec un semi-conducteur absorbant dans le visible ou un métal.[31]

❖ Dopage cationique:

L'une des approches les plus importantes pour modifier TiO₂ est le dopage avec les métaux de transition [32, 33]. Des travaux sur la modification de TiO₂ par différents métaux ont été reportés : Argent [12, 34, 35], cérium [36], chrome [37, 38], cobalt [39], manganèse [40], fer (III) [41, 42], tungstène [43] et zirconium [44] ; ce type de modification a dans la majorité des cas amélioré l'activité sous UV et a étendu l'activité du semiconducteur dans la région du visible avec une activité photocatalytique élevée [45-47]. A l'inverse, A. Di Paola et al. [48] ont reporté que le dopage de TiO₂ polycristallin par (Co, Cr, Cu, Fe, Mo et V) inhibe sa photoactivité dans la dégradation du 4-nitrophenol, le dopage par ces métaux a augmenté la vitesse de recombinaisons des charges (électrons et trous).

❖ Dopage anionique:

En 1986 Sato *et al.* [49] ont reporté que TiO₂ dopé indirectement par l'azote (présent comme impureté sous forme de NO_x) présentait une photoactivité élevée dans le domaine du visible. En 2001, les travaux d'Aashi *et al.* [50] ont confirmé que le dopage de TiO₂ à l'azote sous une atmosphère de NH₃ étendait sa photoactivité dans le visible. Cette étude a motivé les chercheurs pour produire de nouveaux photocatalyseurs actifs non seulement dans la région de l'UV mais également dans celle du visible. Le **Tableau I.3** résume quelques travaux sur la photoactivité du TiO₂ modifié.

Tableau I.3. Photoactivité de TiO₂ modifié

Catalyseur	Résultat	Ref
TiO ₂ mésoporeux par voie sol-gel	Dégradation de 97.9% d'une solution de phénol après 2h sous irradiation UV.	[22]
TiO ₂ mésoporeux par voie sol-gel	Dégradation de 95% de la rhodamine B après 1h sous irradiation d'un simulateur solaire	[51]
Ag-TiO ₂ mésoporeux	Dégradation de 93.89% d'une solution de méthyle orange après 3h sous irradiation solaire.	[34]
Ag-TiO ₂ mésoporeux	Dégradation de 97% d'une solution de méthyle orange après 3h sous irradiation d'un simulateur solaire.	[12]
Cr-TiO ₂ par sol-gel	Dégradation de 70% et 80% d'une solution d'un colorant azoïque respectivement après 7h sous irradiation solaire et 1h sous irradiation UV.	[33]
Cr-TiO ₂ par pyrolyse	Dégradation de 80% d'une solution de dichlorophénol après 8h sous irradiation solaire.	[52]
N-TiO ₂ mésopoeux par voie sol-gel	Dégradation de 80% d'une solution de bleu de méthylène après 100 minutes sous irradiation solaire	[53]
N-TiO ₂ mésoporeux	Dégradation d'une solution de phénol au après 1h sous irradiation solaire	[54]
Cu-N-TiO ₂	Dégradation de 30% d'une solution du bleu de méthylène après 1h sous irradiation UV	[55]

I.3. La photocatalyse :

La photocatalyse hétérogène est apparue à la fin du 20^{ème} siècle comme nouveau « Procédé d'Oxydation Avancé » (POA). Actuellement, plus de 1000 articles par an sont publiés concernant cette nouvelle science.

La photocatalyse s'est avérée efficace en chimie verte, chimie fine et les POA [56-58]. La photocatalyse appartient à la catalyse, ce qui lui confère toutes les bases de cette discipline avec généralement comme catalyseur TiO_2 capable à la fois d'absorber les photons $h\nu \leq E_g$ et d'adsorber les réactifs.

I.3.1. Le principe de la photocatalyse :

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

La photocatalyse décrit le processus réactionnel lorsqu'un semiconducteur (habituellement TiO_2) est exposé à la lumière d'une énergie suffisante pour exciter le matériau et produire des espèces réactives oxydantes qui vont conduire à la dégradation des polluants organiques (**Figure I.3**).

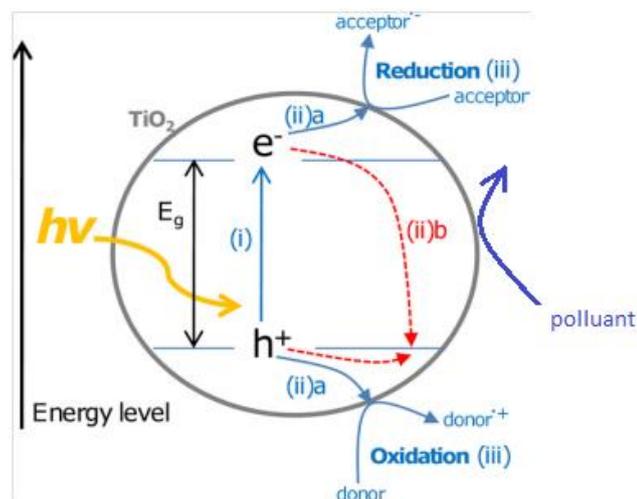


Figure I.3. Le processus photocatalytique adopté par la littérature[29]

La réaction photocatalytique, suit les mêmes étapes qu'une réaction catalytique [59] ; ces étapes sont:

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

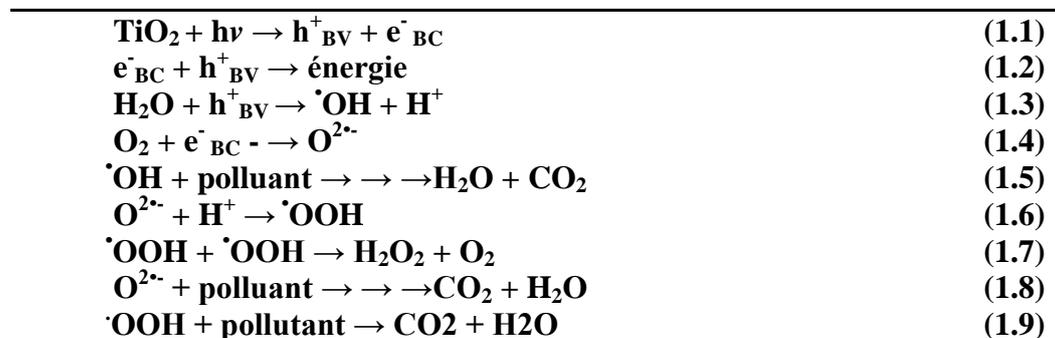
La réaction photocatalytique est une réaction d'oxydoréduction qui s'effectue à la surface du semiconducteur irradié. Des paires électron-trou sont engendrées par cette irradiation, les trous positifs (h^+_{BV}) dans la bande de valence sont générés par le départ des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (**Eq. 1.1**) [60].

Les paires électron-trou peuvent soit réagir séparément avec d'autres molécules du milieu réactionnel soit se recombiner en dégageant de la chaleur [61] (**Eq. 1.2**).

Les trous vont réagir soit avec l'eau soit avec les ions hydroxyles pour former de puissants oxydants les radicaux hydroxyles (**Eq. 1.3**) [62]. Les e^-_{BC} peuvent réagir avec l'oxygène moléculaire adsorbé et former le radical superoxyde ($O^{2\cdot-}$) (**Eq. 1.4**) [63]. Les

radicaux hydroxyles étant de puissants oxydants vont minéraliser partiellement ou totalement les polluants organiques (Eq. 1.5) [64]. Le radical superoxyde ($O^{2\cdot-}$) peut réagir avec H^+ pour générer un radical hydroperoxyde $HOO\cdot$ (Eq. 1.6)[63], la combinaison de deux radicaux hydroperoxyde donne H_2O_2 (Eq. 1.7) [65, 66]. $O^{2\cdot-}$ et $HOO\cdot$ peuvent contribuer à la minéralisation partielle ou totale des polluants organiques (Eq. 1.8) (Eq. 1.9) [64].

Schéma I.1 : Les différentes étapes de la réaction photocatalytique sur l'oxyde de titane



Notons que la vitesse de formation des paires électron-trou dépend de l'intensité de la lumière absorbée et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. Une intensité lumineuse trop importante engendre la recombinaison des paires électron-trou ce qui inhibe l'activité photocatalytique ; l'optimum est obtenu pour un flux de $25mW/cm^2$ [56].

I.3.1.b. La photocatalyse dans le visible

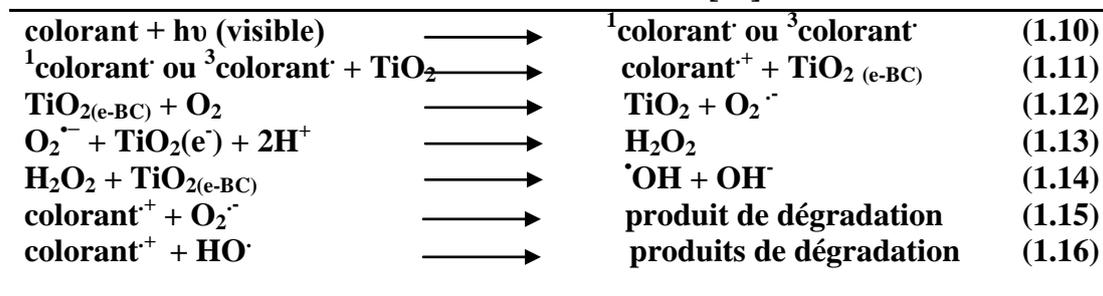
Le développement de matériaux photocatalytiques efficaces sous irradiations dans le domaine du visible permettrait d'utiliser de manière rationnelle l'énergie solaire et d'apporter ainsi des solutions à de nombreux problèmes environnementaux. TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé et n'est actif que sous les rayonnements UV lesquels représentent 3 à 5% du spectre solaire [67]. Il a été reporté qu'en dopant TiO_2 avec les métaux et les non métaux permet une extension de son activité sous irradiation de la lumière visible [68-78]; ceci pourrait permettre d'utiliser la photocatalyse solaire pour la dépollution de l'eau notamment dans les pays très ensoleillés comme l'Algérie.

Le mécanisme de dégradation d'un colorant par photocatalyse dans le visible ou sous irradiation solaire est décrit dans le schéma I.2 [69, 79] et que nous pouvons résumer comme suit :

- L'excitation de la molécule du colorant par la lumière visible génère une molécule à l'état excité singulet ou triplet, suivi d'un transfert électronique de la molécule excitée à la bande de conduction du TiO_2 ; le colorant est converti en un radical cationique pour donner des sous-produits de dégradation.
- La molécule d'oxygène chimisorbée à la surface du semiconducteur peut être réduite par l'électron injecté pour former l'espèce oxydante semblable à celle prévue par irradiation UV. Ces radicaux réactifs peuvent entraîner la photodégradation.

- Le radical cation du colorant réagit facilement avec OH^- ou avec O_2^- , HO_2^\cdot et OH^\cdot pour engendrer des espèces intermédiaires conduisant à la minéralisation.

Schéma I.2: Dégradation d'un colorant par photocatalyse dans le visible ou sous irradiation solaire [69].



I.3.1.c. Dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque :

Les colorants azoïques sont caractérisés par les liaisons doubles (N=N) liées généralement à des groupes aromatiques. Cette liaison détermine la couleur du colorant et sa rupture conduit à la décoloration de ce dernier.

La décoloration par le photocatalyseur TiO_2 de divers colorants azoïques tels que le méthyle orange et l'acide rouge a été étudiée [2, 12, 13, 80-82]. Les taux de minéralisation sont déterminés par le taux d'abattement du carbone organique total (COT). Chaker *et al.*[12, 13] ont reporté que le dopage par Ag, Au ou Pd exalte l'activité photocatalytique de TiO_2 mésoporeux sous irradiation UV et sous irradiation de la lumière d'un simulateur solaire dans la dégradation du méthyle orange.

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

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

Herrmman a étudié les cinq principaux paramètres qui influencent le processus photocatalytique, lesquels sont présentés dans la **Figure I.4**.

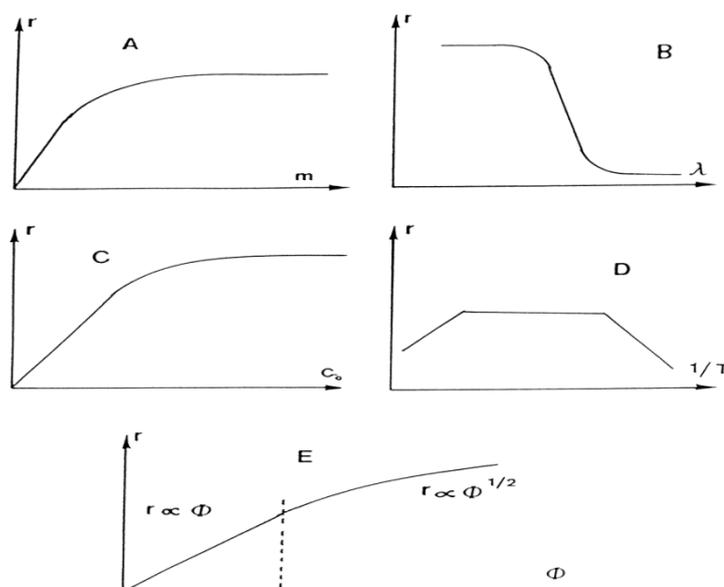


Figure I.4. Influence des cinq paramètres fondamentaux en photocatalyse sur la vitesse de réaction (A : masse de photocatalyseur ; B : longueur d'onde ; C : concentration initiale du réactif; D : température ; E : flux photonique) [56]

I.4. Conclusion :

Il ressort de cette étude bibliographique que le dopage du dioxyde de titane pourrait améliorer son activité photocatalytique et l'étendre dans le visible ce qui permettrait donc d'élargir son domaine d'application. L'utilisation de TiO_2 mésoporeux permet la conjugaison d'une part des propriétés spécifiques de TiO_2 et d'autre part des avantages d'une mésostructure en particulier une grande surface spécifique ce qui pourrait conduire à une meilleure dispersion des sites actifs comparativement au P25.

Ce travail concerne la préparation des catalyseurs à base de TiO_2 mésoporeux dopé au chrome et/ou à l'azote (Cr-TiO_2 , N-TiO_2 , Cr-N-TiO_2). Les catalyseurs sont testés dans la photodégradation d'une molécule modèle, un colorant azoïque le méthyle orange sous irradiation UV et solaire.

Chapitre II

Expérimentation

II.1. Préparation des matériaux :**II.1.1. Produits utilisés :**

Le **Tableau II. 1.** récapitule tous les produits utilisés au cours de ce travail ainsi que leurs caractéristiques.

Tableau II. 1. Caractéristiques des différents produits chimiques.

Produits	Pureté	Caractéristiques
Tétrabutanolate de titane	97%	M= 340,32 g/ mol d= 1
Acide acétique	≥99%	M= 60,05 g/mol d= 1,0479 g/mL
Ethanol	96%	M= 46,07 g/mol d= 0,789
Pluronic (P123)	88%	--
Urée	≥99%	--
Cr(NO ₃)	--	M= 400,15795g/mol
Méthyle orange	Pure	M= 327,33 g/mol

II.1.2. Préparation de TiO₂ mésoporeux :

Le TiO₂ mésoporeux a été préparé par voie sol-gel (soft-template) selon le protocole suivant [83] : 5 g de tétrabutanolate de titane est ajouté goutte à goutte à 30 mL de solution d'acide acétique (20%), après 4 h d'agitation à température ambiante la solution A est obtenue. En parallèle, une solution B est préparée en dissolvant 3 g de tribloc copolymère (Pluronic P123) dans 20 mL d'éthanol. Cette solution est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution A ; La suspension obtenue est maintenue sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Elle sera par la suite transvasée dans un autoclave en téflon, mis dans une étuve à 100 °C pendant 48 h. Après refroidissement la suspension est filtrée et lavée plusieurs fois à l'eau distillée; le solide obtenu est séché dans une étuve à 80°C pendant une nuit puis calciné à 500°C (1°C/min) pendant 4h.

II.1.3. Préparation de TiO₂ mésoporeux dopé :**II.1.3.a. Préparation des catalyseurs dopés au chrome :**

Les catalyseurs XCr-TiO₂ ont été préparés par la méthode d'imprégnation à humidité naissante.

1 g de TiO₂ mésoporeux est dispersé dans 100mL d'une solution aqueuse de nitrate de chrome. Après 1 h d'agitation du mélange à 60 °C dans un évaporateur rotatif, la solution obtenue est évaporée sous vide. Le solide obtenu est séché pendant 24 h à 80 °C puis calciné sous air à 400 °C (1 °C/ min) pendant 4 h. Les quantités de nitrate de chrome sont calculées de façon à obtenir un pourcentage massique en chrome X égal à 1,5 ; 3 et 5.

II.1.3.b. Préparation des catalyseurs dopés à l'azote :

Les catalyseurs X-TiO₂ avec (X= 0,5 ; 1 et 3) ont été préparés selon le protocole décrit par Jian [26] ; l'urée a été utilisée comme source d'azote dont la masse est choisie de façon à avoir un rapport molaire $X = N/TiO_2 = 0,5 ; 1$ et 3. Le mélange obtenu est calciné à 500 °C (10°C/ min) pendant 1 h.

Le même protocole a été suivi pour préparer trois autres catalyseurs avec les mêmes rapports molaires mais calcinés à 700 °C (10°C/min) pendant 1h.

II.2. Techniques de caractérisation :

Les catalyseurs préparés ont été caractérisés par les techniques suivantes :

- ❖ Adsorption d'azote.
- ❖ Diffraction des rayons X (DRX).
- ❖ Analyse par spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse.

II.2.1. Adsorption d'azote :

Les propriétés texturales des matériaux telles que la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores sont déterminées par la technique d'adsorption- désorption d'azote.

II.2.1.a. Les différents types d'isothermes d'adsorption- désorption :

Les équilibres d'adsorption- désorption sont représentés respectivement par des isothermes d'adsorption et de désorption qui représentent la quantité d'azote adsorbée/ désorbée à température constante en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il existe 6 types d'isothermes d'après la classification de l'IUPAC [84] et qui sont représentés sur la **Figure II.1**.

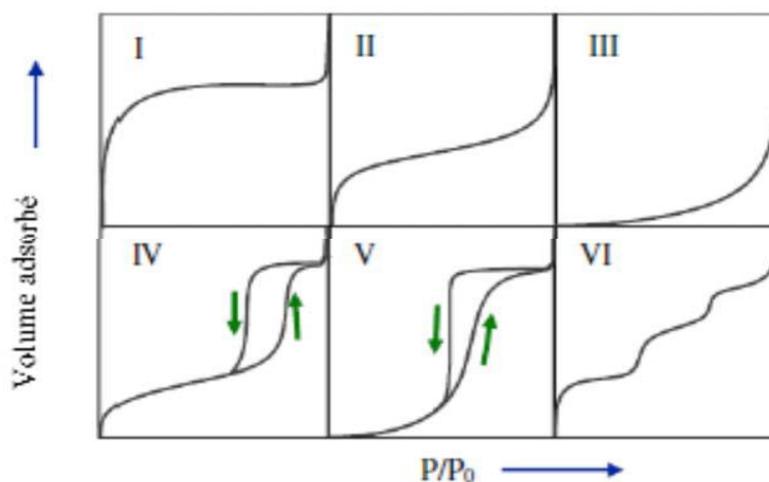


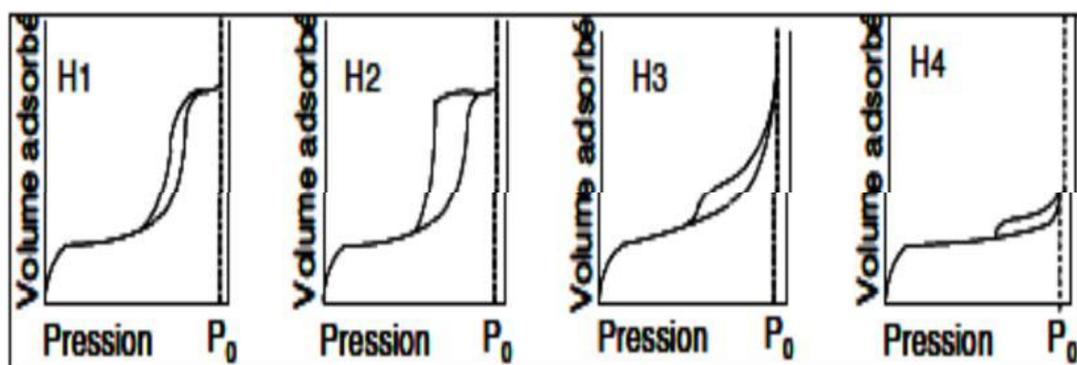
Figure II.1. Les six types d'isothermes d'adsorption [84].

Chaque isotherme est caractéristique d'un type de matériau ; le **Tableau II.2** récapitule les caractéristiques des adsorbants correspondant à chacun des 6 types d'isothermes.

Tableau II.2. Les différents types d'isothermes et les caractéristiques des adsorbants

Type d'isotherme	Caractéristiques
I	Adsorbants microporeux : diamètre des pores < 2nm
II	-Adsorbants non poreux ou macroporeux -macroporeux : diamètre des pores > 50nm
III	Adsorbants non poreux ou macroporeux Le type III est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle.
IV	Adsorbants mésoporeux $2\text{nm} \leq \text{diamètre des pores} \leq 50\text{nm}$
V	Adsorbants mésoporeux Le type V est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle
VI	-Adsorbants dont les surfaces sont assez bien définies comme des noirs de carbone graphités. -Les isothermes à marche du type VI sont rares

La **Figure II.2** représente les quatre boucles d'hystérésis typiques associées aux différentes formes des pores (**Tableau II.3**)

**Figure II. 2. Les quatre types de boucles d'hystérésis.****Tableau II.3. Les propriétés des différents types de boucles d'hystérésis**

Type de boucle	Caractéristiques de l'adsorbant
H1	Empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme.
H2	Porosité intergranulaire
H3	Pores en fentes de tailles non uniformes
H4	Pores en fentes de tailles uniformes

II.2.1.b. La surface spécifique :

La surface spécifique est déterminée à partir du volume V_m , volume de gaz adsorbé pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat ; le volume V_m est déterminé à partir de l'équation linéarisée de BET dans le domaine $0,05 < P/P_0 < 0,35$ [85] ; l'expression linéarisée est la suivante :

$$P/[V(P_0 - P)] = [1/(V_m \cdot C)] + [(C - 1)/(V_m \cdot C)] P/P_0$$

- P : pression d'équilibre,
- P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure,
- V : volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression p ,
- V_m : volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat,
- C : constante caractéristique du système gaz/ solide étudié.

L'équation BET permet de tracer $P/[V(P - P_0)] = f(P/P_0)$ qui est une droite dont la pente $\alpha = (C - 1)/(V_m \cdot C)$ et l'ordonnée à l'origine $\beta = 1/V_m \cdot C$ permettent de calculer $V_m = 1/(\alpha + \beta)$ et par la suite la surface spécifique à partir de la relation :

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M$$

- N : nombre d'Avogadro,
- A : aire occupée par une molécule d'adsorbat en \AA^2 ($16,2\text{\AA}^2$ pour N_2),
- m : masse du solide,
- V_M : volume molaire $22414 \text{ cm}^3\text{/mol}$.

II.2.1.c. Appareillage:

Les mesures ont été effectuées au niveau de notre laboratoire « LCSCO », à l'aide d'un appareil NOVA 1000e (Qantachrome instrument) (Figure. II. 3).



Figure II. 3. Appareil NOVA 1000e employé pour les mesures BET.

II.2.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La DRX est une technique physique de caractérisation permettant d'accéder aux tailles des cristaux et leurs orientations dans le plan et également d'identifier les phases cristallines d'un solide.

II.2.2.a. Principe :

Un faisceau monochromatique de rayons X émis par une source fixe est envoyé sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre qui est mobile autour de son axe support. Un rayon diffracté formant un angle de 2θ avec le faisceau incident est donné par chaque microcristal orienté convenablement et est détecté par un compteur à scintillations ; ce rayon vérifie la loi de Bragg (**Figure II.4**) [86] :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta$$

- **n** : ordre de diffraction et est un nombre entier,
- **λ (nm)**: longueur d'onde du faisceau de rayons X,
- **d_{hkl} (nm)** : distance inter-réticulaire du plan (hkl),
- **θ (°)** : angle de diffraction.

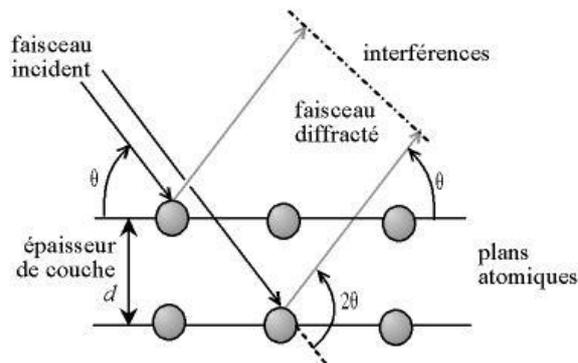


Figure II. 4. Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance interréticulaire d.

II.2.2.b. Analyse

Les matériaux que nous avons synthétisés ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MiniFlex 600 équipé d'une anticathode de cuivre ($\text{Cu K}\alpha$). Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 10° et 80° avec un pas de $0,01^\circ$ et un temps d'acquisition de $2^\circ/\text{min}$



Figure II.5. Appareil DRX ‘ Rigaku MiniFlex 600’

II.2.3. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD) [87]:

II.2.3.a. Principe :

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV), de 185 à 380 nm, et visible (VIS), de 380 à 800 nm environ, est une technique qui permet l'accès qualitatif à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon et également la détermination quantitative de la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. La spectroscopie électronique correspond à des transitions des électrons de valence d'un niveau électronique à un autre.

La détermination de la concentration d'un échantillon est basé sur la mesure de l'absorbance A d'une solution par le spectrophotomètre. L'absorbance A est reliée à la concentration de l'échantillon par la relation de Beer-Lambert : $A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot l$

Avec :

- ϵ : coefficient d'absorption molaire ou d'extinction ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),
- c : concentration molaire ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$),
- l : longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux,
- I_0 : intensité de la lumière incidente,
- I : intensité de la lumière transmise (I toujours inférieure à I_0).

Au préalable on trace la courbe d'étalonnage ($A = f(c)$) en mesurant l'absorbance pour plusieurs solutions étalon et on déduit ensuite par interpolation, la concentration des solutions à analyser.

II.2.3.b. Réflexion diffuse

La réflexion diffuse est appliquée pour les échantillons sous forme de poudres ou de pâtes. Cette réflexion est constituée de la réflectance spéculaire (R_s), qui est une réflexion miroir de la surface de l'échantillon, et de la réflectance diffuse (R_d) qui a lieu lorsque la surface réfléchit la lumière dans plusieurs directions, donnant à la surface un aspect mat.

II.2.3.c. Analyse

L'analyse par spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse des catalyseurs a été effectuée sur un appareil « SPECORD 210 Plus » équipé d'une chambre de réflexion diffuse « Analytik jena » au laboratoire de monsieur **A. Bengueddach** à Oran.

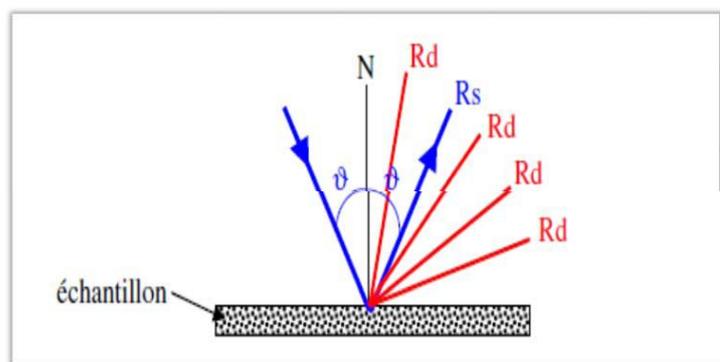


Figure II. 6. Les deux composantes de réflexion: spéculaire(RS) et diffuse(RD).

II.3. Test photocatalytique :

Les photocatalyseurs préparés à base de TiO_2 mésoporeux et TiO_2 mésoporeux dopé ont été testés dans la photodégradation sous irradiation UV et solaire d'une molécule organique modèle le méthyle orange dont la structure est représentée sur la **Figure II.7.**

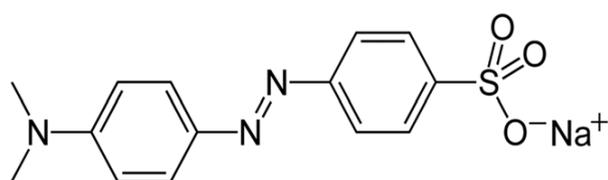


Figure II.7. Structure de la molécule de méthyle orange.

II.3.1. Photodégradation du polluant sous UV :

Les performances photocatalytiques des matériaux étudiés ont été testées sous irradiation UVA ($\lambda=350$ nm) et UVC ($\lambda=254$ nm).

La réaction photocatalytique a été réalisée dans un photoréacteur monolampe (**Figure II.7.**). 50 mg du catalyseur sont ajoutés à 100 mL d'une solution 15 ppm de méthyle orange contenue dans un réacteur en quartz. La suspension est mise sous agitation dans l'obscurité pendant 30 minutes, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption/ désorption. Une fois l'équilibre d'adsorption/ désorption atteint sous obscurité un échantillon a été prélevé et la lumière a été allumée juste après. Des prélèvements ont été effectués toutes les 20 minutes et filtrés pour éliminer le catalyseur. La concentration de MO résiduel dans le

filtrat a été déterminée en mesurant son absorbance à $\lambda = 463 \text{ nm}$ (le maxima obtenu dans le spectre d'absorbance) avec un spectromètre "SPECORD 200 PLUS-223^E1769C".



Figure II.8. Photoreacteur utilisé dans les réactions de photodégradation du polluant

II.3.2. Photodégradation du polluant organique sous la lumière visible :

Les expériences ont été faites sous irradiation directe du soleil lors des journées ensoleillées entre 10h et 14h en suivant le même protocole que sous irradiation UV en changeant seulement l'intervalle de prélèvement à une demi-heure.

II.3.3. Chromatographie ionique:

La chromatographie ionique a été utilisée pour quantifier la concentration des anions, NO_3^- et SO_4^{2-} .

II.3.3.a. Principe

La chromatographie ionique est basée sur les propriétés des résines échangeuses d'ions permettant la fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. L'éluant circule en continu sur la colonne composée de la résine chargée positivement ou négativement selon la nature des ions à fixer (anions ou cations). Une très faible quantité de la solution à analyser est injectée, les ions sont alors fixés sélectivement sur la colonne chromatographique. La circulation en continu de l'éluant permet le décrochage progressif des ions en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. La détection des espèces ioniques se fait à la sortie de la colonne par conductimétrie. La concentration de l'espèce ionique dans la solution est proportionnelle à la conductivité.

II.3.3.b. Analyse

L'analyse des anions NO_3^- et SO_4^{2-} a été effectuée par l'appareil « Magic Tec ».

Chapitre III
A-Characterisation de TiO₂
mésoporeux dopé à l'azote ou au chrome
B-Dégradation photocatalytique du méthyle
orange

III.A. Caractérisation des matériaux à base de TiO_2 mésoporeux dopé à l'azote ou au chrome :

L'évolution de la texture et celle de la structure de TiO_2 mésoporeux dopé sont étudiées en fonction de la nature de l'espèce dopante (N, Cr), de sa teneur et de la température de calcination à l'aide de différentes techniques (DRX, UV-vis en RD et adsorption d'azote).

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

Les phases cristallines présentes dans les différents matériaux synthétisés sont mises en évidence par diffraction des rayons X.

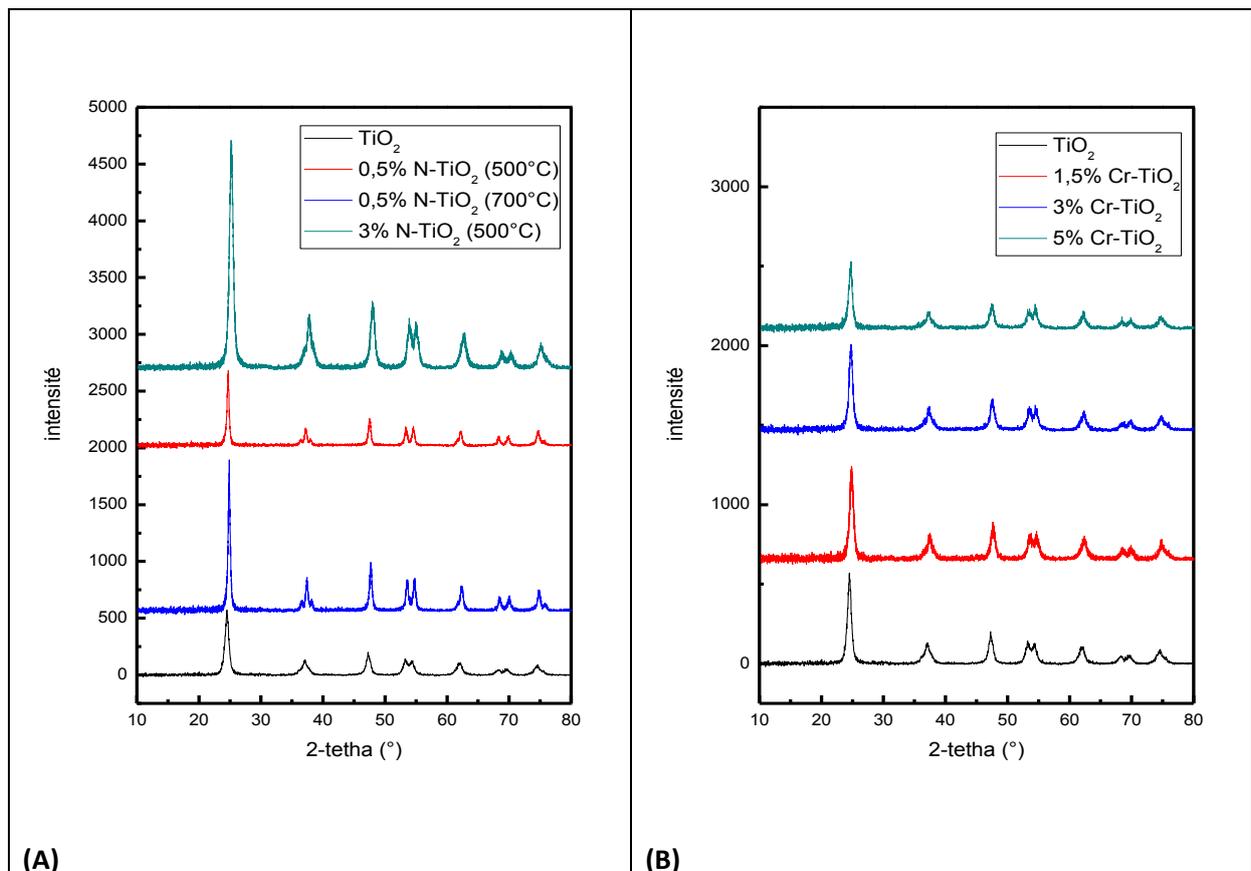


Figure III.1. Diffractogrammes des matériaux TiO_2 mésoporeux pur et dopé à l'azote (A) et au chrome (B).

Les diffractogrammes de TiO_2 pur et dopé (**Figure III.1**) montrent la présence des pics caractéristiques de la phase anatase à $2\theta = 25,22^\circ, 37,72^\circ, 48,08^\circ, 53,81^\circ, 54,61^\circ, 62,57^\circ, 69,56^\circ$ et $70,21^\circ$ correspondant respectivement aux plans (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116) et (220) [51, 88].

Les pics de diffraction des matériaux dopés à l'azote (**Figure III.1(A)**) sont mieux résolus et plus intenses que ceux de TiO_2 pur. Notons que l'accroissement de l'intensité de raies est d'autant plus important que la teneur en azote et la température de calcination sont plus élevées. Nous pouvons suggérer que l'azote promeut au cours du traitement thermique la

B-Dégradation photocatalytique du méthyle orange

recristallisation de TiO₂ et que cet effet est d'autant plus important que la température de calcination est plus importante ce qui est en accord avec J. Yuan *et al.*[26] et X. Li *et al.* [89] qui ont également reporté que le dopage à l'azote améliore la cristallinité de TiO₂ et par la suite l'activité photocatalytique [89].

La comparaison des diffractogrammes de TiO₂ mésoporeux pur et dopé au chrome à différentes teneurs (**Figure III.1 (B)**) montre dans tous les cas l'absence des raies caractéristiques des oxydes de chrome ce qui pourrait s'expliquer par soit une dispersion élevée de ces oxydes soit par la substitution de Ti⁴⁺ par Cr³⁺; les rayons ioniques de Ti⁴⁺ et Cr³⁺ sont très proches et respectivement 0,0745 nm et 0,0755 nm ce qui rend cette substitution très aisée [90, 91]; la charge ionique de Cr³⁺ étant différente de celle de Ti⁴⁺, le dopage de TiO₂ par Cr³⁺ génère des lacunes d'oxygène ce qui explique la diminution de l'intensité du pic (101) caractéristique de la phase anatase de TiO₂ à teneur élevée en chrome (5%) [92].

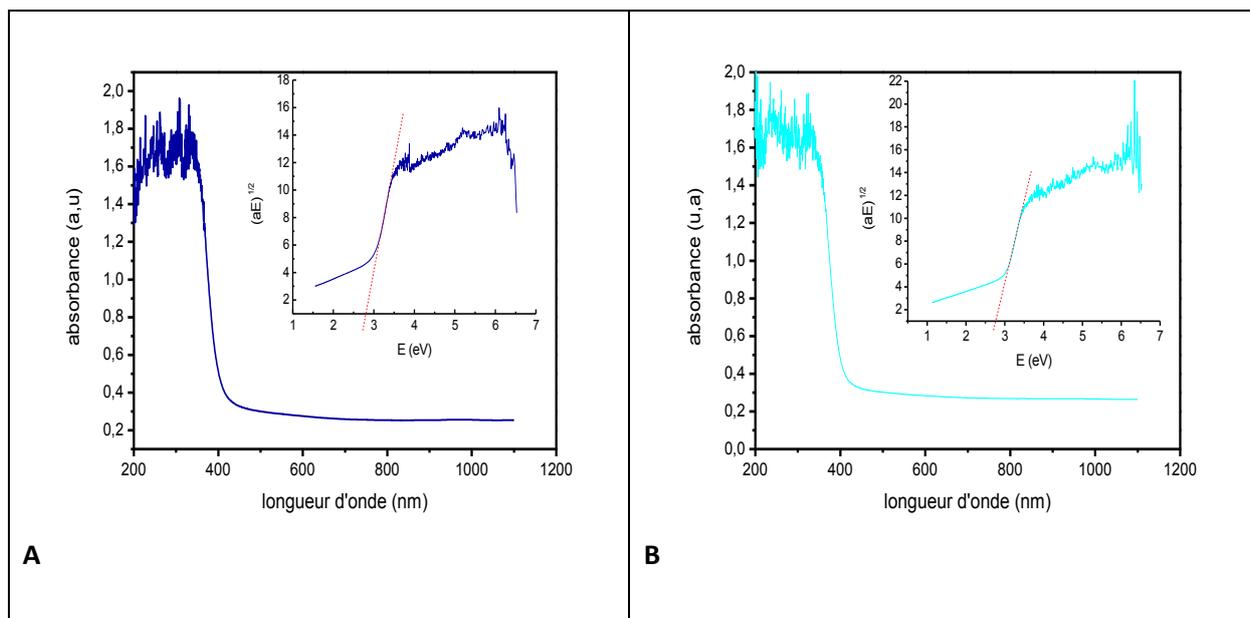
III. A. 2. Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-Vis)

La **Figure III.2** représente les différents spectres UV-Vis en réflexion diffuse de TiO₂ dopé. Les figures insérées représentent l'évolution de $(\alpha \cdot E)^{1/2}$ en fonction de l'énergie E

$$E(\text{eV}) = 1240/\lambda \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{2,303 \times A}{t}$$

- λ : longueur d'onde en nm.
- α : le coefficient d'absorption en cm⁻¹
- A est l'absorbance et
- t est l'épaisseur de l'échantillon.

L'extrapolation de la ligne droite à $\alpha = 0$ permet de déterminer l'énergie de la bande interdite [93].



B-Dégradation photocatalytique du méthyle orange

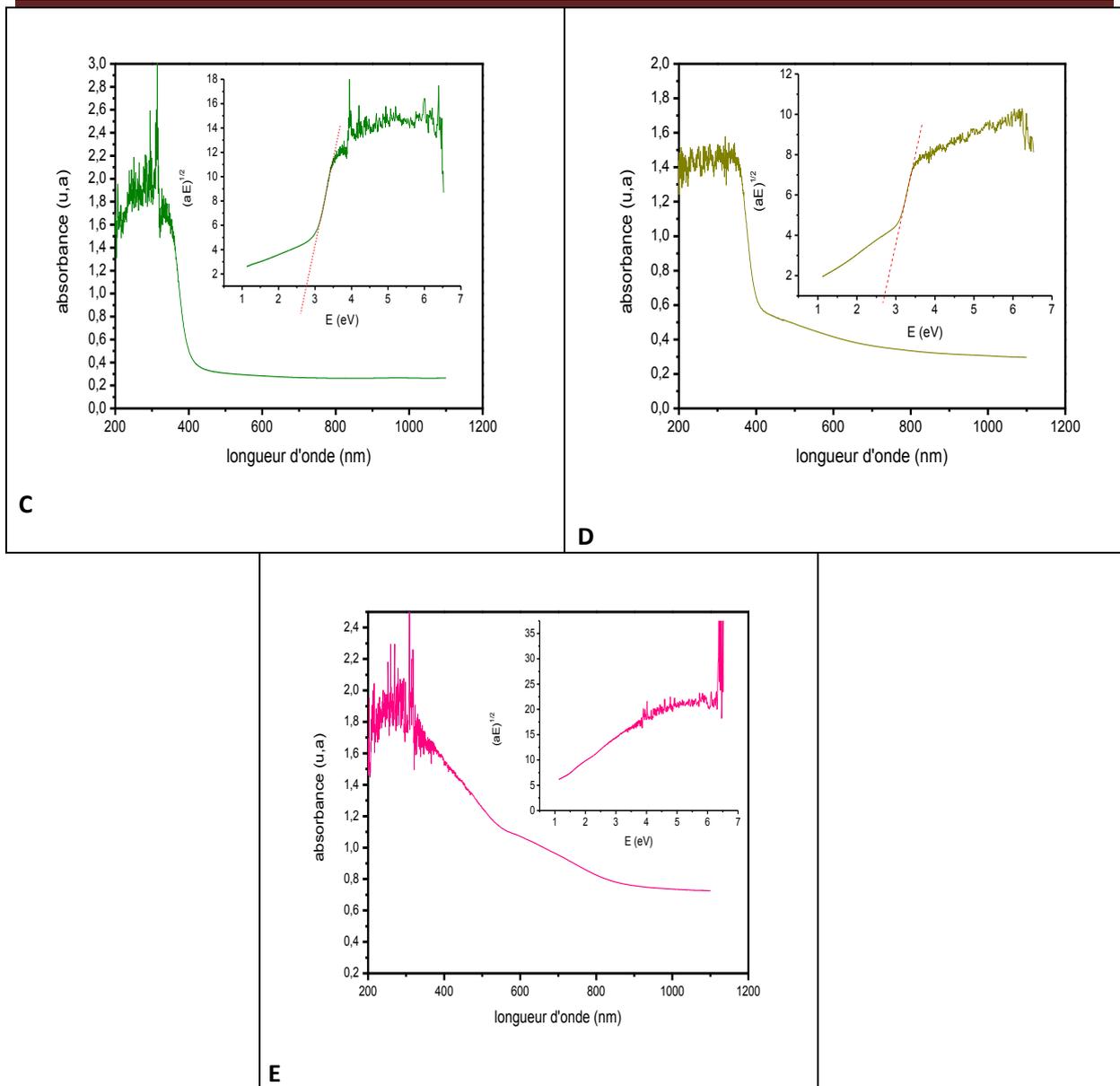


Figure III.2. Spectres de réflexion diffuse UV-vis de TiO_2 dopé, Figures insérées : $(\alpha \cdot E)^{1/2} = f(E)$: (A) 0,5% N- TiO_2 calciné à 500°C, (B) calciné à 700°C, (C) 3% N- TiO_2 calciné à 500°C, (D) calciné à 700°C et (E) 5% Cr- TiO_2 .

Pour tous les matériaux synthétisés on constate une forte absorption dans la zone spectrale 200 à 350 nm correspondant à la structure de TiO_2 [94].

Le spectre de 5% Cr- TiO_2 fait apparaitre une large bande dans le domaine du visible. Le spectre de 3% N- TiO_2 (700°C) montre une bande moins bien résolue dans le visible, la déconvolution de ce spectre permettra de mieux mettre en évidence l'absorption de ce matériau dans le visible.

Le **Tableau III.1** donne l'énergie de gap E_g de TiO_2 mésoporeux dopé. Ce tableau montre une diminution de E_g après dopage à l'azote en accord avec d'autres auteurs [53, 95]. E_g le plus faible ($E_g=2.6$ eV) étant obtenu pour 0.5% N- TiO_2 (700°C) et 3% N- TiO_2 (500°C). Cette énergie ($E_g=2.6$ eV) permet aux matériaux d'absorber à une longueur d'onde

$\lambda = 475$ nm ($E = hc/\lambda$) et donc dans le domaine du visible. La réduction de E_g et par conséquent l'absorption de TiO_2 dans le domaine du visible après dopage à l'azote est due soit à la substitution des atomes d'oxygène par les atomes d'azote soit à la localisation des atomes d'azote dans des sites interstitiels [53, 95].

Tableau III.1. Energies des bandes interdites de TiO_2 mésoporeux dopé

Matériaux	TiO_2 mésoporeux	0,5% N- TiO_2 (500°C)	0,5% N- TiO_2 (700°C)	3% N- TiO_2 (500°C)	3% N- TiO_2 (700°C)
Energie de Gap (eV)	3,02 [13]	2,7	2,6	2,6	2,9

III.A.3. Caractérisation par adsorption d'azote

TiO_2 pur, 3%N- TiO_2 et 5% Cr- TiO_2 présentent des isothermes de type IV (figure III.2. (A)), montrant que ces matériaux sont mésoporeux [85] ce qui indique que le dopage de TiO_2 au chrome et à l'azote conserve la mésostructure de TiO_2 . Il est à noter que pour TiO_2 pur et 3%N- TiO_2 le saut de condensation capillaire est plus abrupt que celui de 5% Cr- TiO_2 ce qui montre que les tailles des pores de TiO_2 pur et 3%N- TiO_2 sont plus homogènes que celle de 5% Cr- TiO_2 et qui est clairement montré par la distribution de la taille des pores plus étroite pour TiO_2 pur et 3%N- TiO_2 (Figure III.2. (B)). Ces distributions poreuses sont centrées à 5,7 nm, 3,7nm et 5,2nm respectivement pour TiO_2 pur, 3%N- TiO_2 et 5% Cr- TiO_2 .

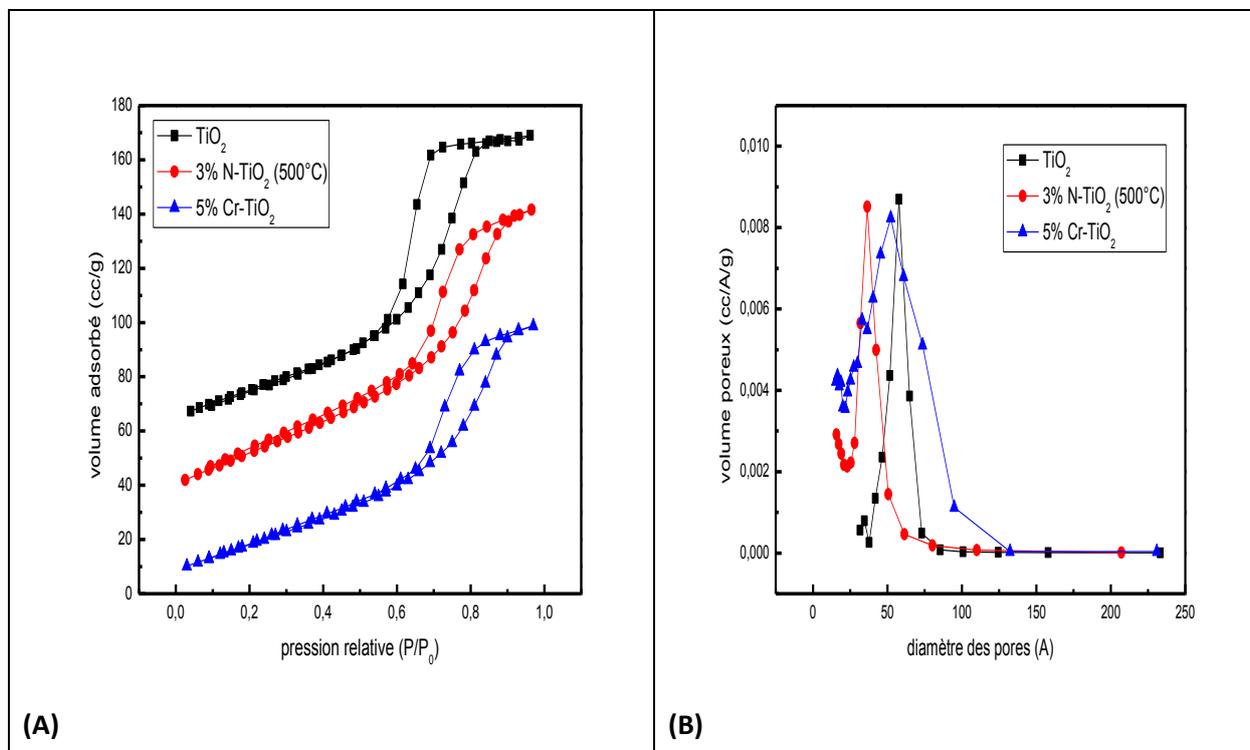


Figure III.3. Isothermes d'adsorption-désorption(A), distribution des tailles des pores (B)

Les propriétés texturales de TiO₂ pur, 3%N-TiO₂ et 5% Cr-TiO₂ sont présentées dans le **Tableau III.2**. Le dopage à l'azote n'affecte pas la surface spécifique de TiO₂ pur par contre celui au chrome entraîne une diminution de la surface spécifique de TiO₂ pur ce qui peut s'expliquer par la présence de défauts structuraux en accord avec les résultats DRX.

Tableau III.2. Caractéristiques texturales des matériaux à base de TiO₂ pur et modifié

Matériaux	S _{BET} (m ² /g)	Volume des pores (cc/g)
TiO ₂	102	0.202
3% N-TiO ₂ (500°C)	98	0.168
5% Cr-TiO ₂	74	0.150

III. B. Dégradation photocatalytique du méthyle orange :

Cette partie concerne la mise en œuvre des photocatalyseurs à base de TiO₂ mésoporeux dopé à l'azote à différents rapports molaires N/TiO₂ à deux températures de calcination 500 °C et 700 °C et/ou au chrome à différentes teneurs à la température de calcination de 400 °C dans la photodégradation du méthyle orange comme molécule modèle. L'effet du co-dopage à l'azote et au chrome a également été étudié.

III.B.1. Photodégradation du méthyle orange(MO) par TiO₂ mésoporeux dopé à l'azote (N-TiO₂)

Le test à blanc (sans catalyseur) a montré une très faible dégradation du colorant après 2 h d'irradiation sous les longueurs d'ondes des lampes utilisées (une conversion de 2,8%), montrant que la dégradation du MO par photolyse du MO n'est pas très efficace ce qui est en accord avec d'autres auteurs [5, 87, 96].

La **Figure III.4** montre la cinétique de dégradation photocatalytique du MO en présence du TiO₂ mésoporeux, P25 et X N-TiO₂ calciné à 500 °C et à 700 °C sous irradiation UVC (**A**), UVA (**B**) et solaire (**C**) et le **tableau III.3** donne les conversions après 40 minutes d'irradiation sous UVA et UVC et après 150 minutes sous irradiation solaire. Chaker [87] a reporté que la diminution de la concentration de MO par adsorption sur TiO₂ mésoporeux est négligeable.

La **Figure III.4** et le **tableau III.3** montrent que l'activité photocatalytique de TiO₂ mésoporeux est exaltée après dopage à l'azote à l'exception pour 1% N-TiO₂ (500°C) et 3% N-TiO₂ (700°C) sous UVC pour lesquels l'activité est du même ordre de grandeur que celle de TiO₂ mésoporeux. L'accroissement de l'activité photocatalytique de TiO₂ après dopage à l'azote est en accord avec les résultats publiés par d'autres auteurs [26, 54].

Notons que l'activité photocatalytique dépend de la teneur en azote et de la température de calcination.

Le classement des activités sous UVC est différent de celui sous UVA et irradiation solaire. Le classement de l'activité photocatalytique sous UVC des catalyseurs par ordre décroissant est le suivant :

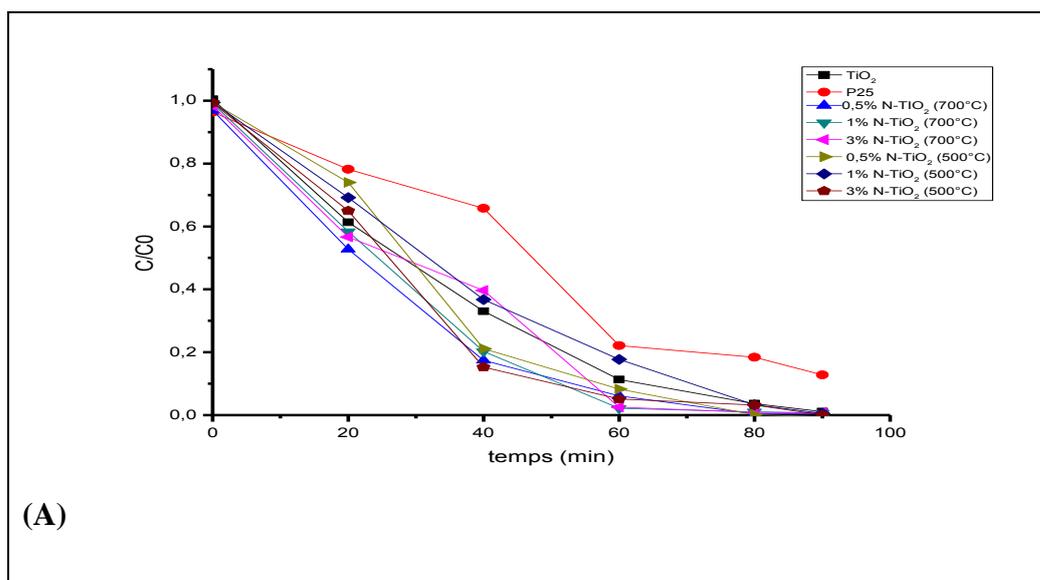
0,5% N-TiO₂ (700°C) > 3% N-TiO₂ (500°C) > 1% N-TiO₂ (700°C) >
0,5% N-TiO₂ (500°C) > TiO₂ > 1% N-TiO₂ (500°C) > 3% N-TiO₂ (700°C) > P25

Sous UVA et sous irradiation solaire le classement de l'activité photocatalytique des catalyseurs par ordre décroissant est :

3% N-TiO₂ (500°C) > 0,5% N-TiO₂ (500°C) > 0,5% N-TiO₂ (700°C)
> 1% N-TiO₂ (500°C) > 1% N-TiO₂ (700°C) > 3% N-TiO₂ (700°C).

Il est important de noter d'une part qu'une conversion très élevée (98%) est obtenue en présence de 3% N-TiO₂ (500°C) après 3h sous irradiation solaire et d'autre part que le P25 est le moins actif des catalyseurs quelle que soit l'irradiation utilisée. Chaker [87] a obtenu une conversion de 99% en présence de 0,5% Ag/TiO₂ mésoporeux après 3h sous irradiation d'un simulateur solaire ce qui montre que le dopage à l'azote en utilisant l'urée comme source d'azote moins cher que le nitrate d'argent est aussi efficace que le dopage à l'argent.

Plusieurs facteurs pourraient influencer l'activité photocatalytique tels que la surface spécifique, la taille des particules, la cristallinité et les énergies de gap [97]. La meilleure performance obtenue par 3% N-TiO₂ (500°C) sous UVA et sous irradiation solaire pourrait être attribuée en accord avec les résultats DRX à sa meilleure cristallinité, rappelons que les énergies de gap pour 3% N-TiO₂ (500°C) et 0,5% N-TiO₂ (500°C) sont identiques (2,6 eV) et que les surface spécifiques de 3% N-TiO₂ (500°C) et TiO₂ mésoporeux sont de même ordre de grandeur. Le classement des catalyseurs sous UVC reste pour le moment inexplicé, un complément de caractérisation est nécessaire pour pouvoir corréler les activités photocatalytiques aux caractéristiques des catalyseurs.



B-Dégradation photocatalytique du méthyle orange

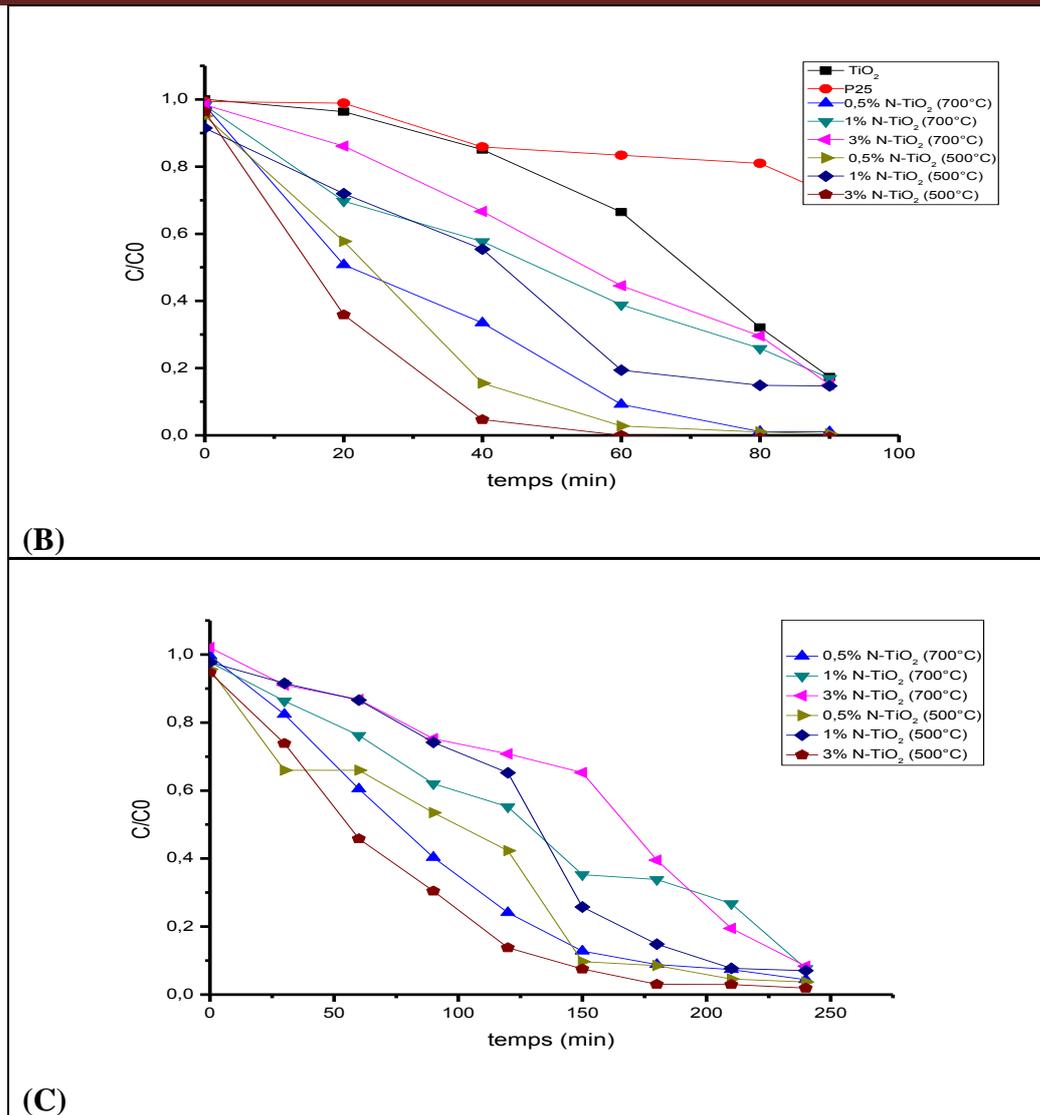


Figure III.4. Photodégradation du MO en présence de TiO_2 mésoporeux, P25 et X N- TiO_2 par (A) UVC, (B) UVA et (C) irradiation solaire

III.B.2. Photodégradation du méthyle orange par le TiO_2 mésoporeux dopé au chrome (Cr- TiO_2) :

La Figure III.5 montre la dégradation photocatalytique du MO en fonction du temps en présence du TiO_2 mésoporeux, P25 et X Cr- TiO_2 sous irradiation UVC (A), UVA (B) et solaire (C).

B-Dégradation photocatalytique du méthyle orange

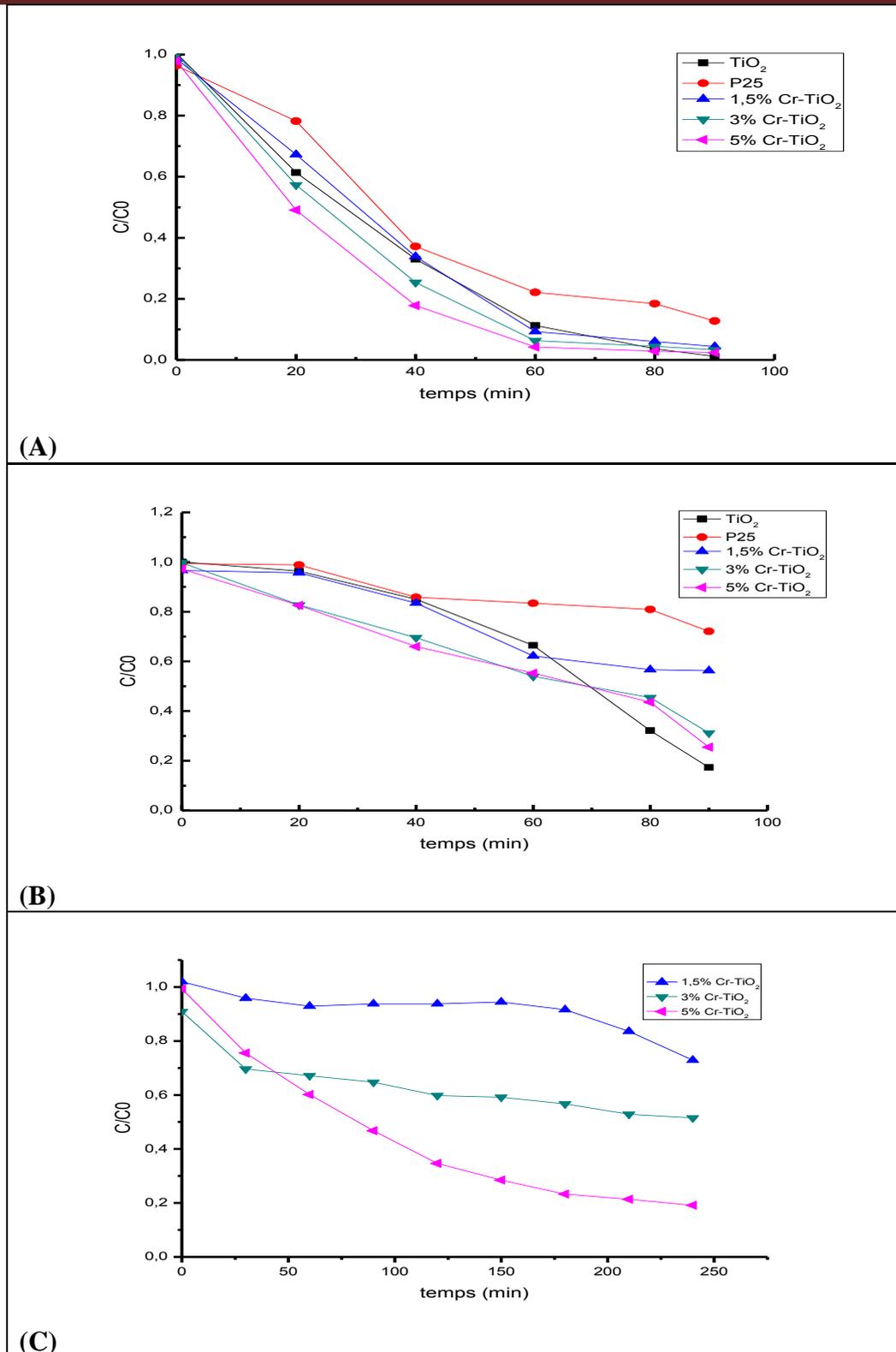


Figure III.5. Photodégradation du MO en présence de TiO_2 mésoporeux, P25 et X Cr- TiO_2 par (A) UVC, (B) UVA et (C) irradiation solaire.

La Figure III.5 et le tableau III.3 montrent que 1,5% Cr- TiO_2 présente une activité photocatalytique sous UVC et UVA de même ordre de grandeur que celle de TiO_2 mésoporeux et une très faible activité sous irradiation solaire. Pour des teneurs en chrome plus

élevées et en particulier pour 5%, l'activité photocatalytique est exaltée mais reste plus faible que celle de 3% N-Ti (500°C). Notons la conversion du MO sous irradiation solaire passe de 6% à 72% quand la teneur en chrome passe de 1,5% à 5%, l'accroissement de l'activité des catalyseurs sous irradiation solaire après dopage au chrome est expliqué par la formation des liaisons Cr-O-Ti [98] en accord avec les résultats DRX.

Rappelons que 5% Cr- TiO_2 est moins bien cristallisé que TiO_2 mésoporeux et que sa surface spécifique est plus faible ce qui ne nous permet pas pour le moment de corréler l'activité photocatalytique aux propriétés structurales et texturales des catalyseurs.

III.B.3. Photodégradation du méthyle orange par le TiO_2 mésoporeux co-dopé par l'azote et le chrome

Dans le but d'étudier l'effet du co-dopage, nous avons comparé l'activité photocatalytique sous irradiation UVA des matériaux 3% N- TiO_2 (500°C), 5% Cr- TiO_2 , 5%Cr/ 3% N- TiO_2 et 3% N/ 5% Cr- TiO_2 .

La **Figure III.6** montre la dégradation photocatalytique du MO en fonction du temps en présence du 3% N- TiO_2 (500°C), 5% Cr- TiO_2 , 5%Cr/ 3% N- TiO_2 et 3% N/ 5% Cr- TiO_2 . La **Figure III.6** et le **tableau III.3** montrent que le co-dopage au chrome des catalyseurs dopés à l'azote et celui à l'azote des catalyseurs dopés au chrome inhibent l'activité des catalyseurs mono-dopés. Il est à noter que l'ordre d'introduction des dopants a une influence importante sur l'activité photocatalytique des catalyseurs, en effet 5%Cr/3%N- TiO_2 présente une activité deux fois plus élevée que celle de 3%N/5%Cr- TiO_2 .

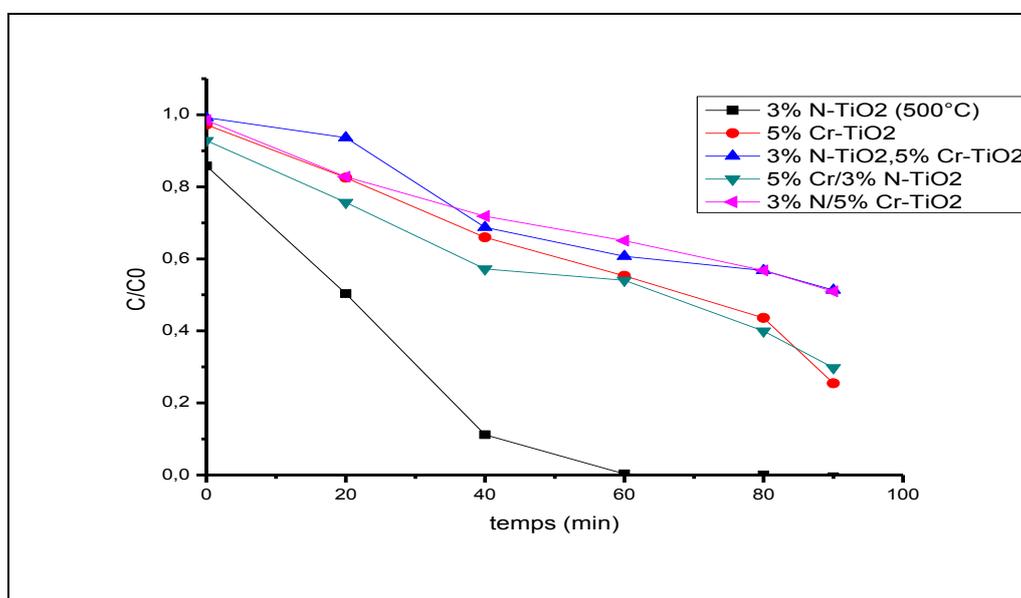


Figure III.6. Photodégradation sous UVA du MO en présence de 3%N- TiO_2 calciné à 500°C, 5%Cr- TiO_2 , 3%N- TiO_2 +5% Cr- TiO_2 , 5%Cr/ 3% N- TiO_2 et 3% N/ 5% Cr- TiO_2 .

Tableau III.3 Conversions du MO en présence des différents matériaux après 40 minutes d'irradiation sous UVA et UVC et après 150 minutes sous irradiation solaire.

Matériau	UVC	UVA	Irradiation solaire
TiO_2	67	15	--
P25	35	13	--
0,5% N- TiO_2 (500°C)	79	85	91
1% N- TiO_2 (500°C)	63	45	74
3% N- TiO_2 (500°C)	85	96	93
0,5% N- TiO_2 (700°C)	93	67	87
1% N- TiO_2 (700°C)	80	42	65
3% N- TiO_2 (700°C)	60	33	35
1,5% Cr- TiO_2	66	17	6
3%Cr- TiO_2	75	30	41
5%Cr- TiO_2	82	34	72
3%N- TiO_2 + 5%Cr- TiO_2	--	21	--
5%Cr/3%N- TiO_2	--	43	--
3%N/5%Cr- TiO_2	--	28	--

III.B.4. Analyses des nitrates et des sulfates

La minéralisation des colorants azoïques sulfonés conduit à la formation de CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- et SO_4^{2-} [99]. Le **tableau III.4** montre pour le catalyseur optimal 3% N- TiO_2 (500°C) que la quantité d'azote en fin de décoloration contenue dans les nitrates correspond à 37% de la quantité d'azote initialement présente dans la molécule ce qui montre que 63% est soit sous forme de NH_4^+ et/ou sous forme de sous-produits organiques azotés adsorbés à la surface du photocatalyseur et/ou sous forme de N_2 et NH_3 qui ont été produits et transférés dans la phase gazeuse [99]. En outre le **tableau III.4** montre qu'en fin de décoloration la quantité de soufre contenue dans les sulfates représente 29% de la quantité de soufre initialement présente dans la molécule ce qui montre qu'une grande quantité (71%) d'espèces contenant des atomes de soufre sont fortement adsorbés à la surface du catalyseur [99]. Il est également à noter que pour 0,5% N- TiO_2 (500°C) la quantité d'azote transformée en nitrate est 2 fois plus faible que celle de 3% N- TiO_2 (500°C) et la quantité de soufre transformée en sulfates est 2,7 fois plus faible. Pour déterminer le taux de minéralisation il est indispensable de déterminer le taux de conversion du carbone organique total.

Tableau III.4. Analyse des nitrates et sulfates dans la solution de MO après 240mm sous irradiation solaire

	N(Nitrates)/Nt*	S(sulfates)/St**
0,5% N- TiO_2 (500°C)	18%	32%
3% N- TiO_2 (500°C)	37%	29%

* : quantité d'azote initialement présente dans la molécule,

** : quantité de soufre initialement présente dans la molécule.

Conclusion

Ce chapitre a concerné d'une part la caractérisation des photocatalyseurs à base de TiO₂ mésoporeux dopé au chrome et/ou à l'azote (Cr-TiO₂, N-TiO₂, Cr-N-TiO₂) à différentes teneurs et à 2 températures de calcination (500 °C et 700 °C) pour les catalyseurs dopés à l'azote. Les catalyseurs ont été testés dans la photodégradation d'une molécule modèle, un colorant azoïque le méthyle orange sous irradiation UV et solaire. Les résultats obtenus ont montré que :

- le dopage à l'azote augmente la cristallinité de TiO₂ mésoporeux, cet accroissement est d'autant plus important que la teneur en azote et la température de calcination sont plus élevées.
- le dopage au chrome entraîne une diminution de la cristallinité de TiO₂ mésoporeux à teneur élevée en chrome et que le chrome est sous forme d'oxydes très bien dispersés et/ou il est inséré dans le réseau de TiO₂ par substitution de Ti⁴⁺ par Cr³⁺.
- le dopage à l'azote n'affecte pas la surface spécifique de TiO₂ pur par contre celui au chrome entraîne une diminution de la surface spécifique de TiO₂ pur.
- Le dopage à l'azote entraîne une diminution de l'énergie de gap E_g de TiO₂ mésoporeux.
- le dopage à l'azote ou au chrome de TiO₂ mésoporeux étend son activité au domaine du **visible**

- l'activité photocatalytique de TiO₂ mésoporeux est exaltée après dopage à l'azote à l'exception pour 1% N-TiO₂ (500 °C) et 3% N-TiO₂ (700 °C) sous UVC pour lesquels l'activité est du même ordre de grandeur que celle de TiO₂ mésoporeux.
- l'activité photocatalytique de TiO₂ mésoporeux est exaltée après dopage à teneur élevée en chrome (5%) mais reste plus faible que celle de 3% N-TiO₂ (500°C).
- le co-dopage au chrome ou à l'azote des catalyseurs mono-dopés inhibe leurs activités.
- le catalyseur optimal synthétisé au cours de ce travail pour la photodégradation du MO est le 3% N-TiO₂ (500 °C).

Conclusion générale

Ce travail est une contribution à la mise au point de photocatalyseurs présentant un potentiel dans la dépollution de l'eau sous irradiation solaire; c'est dans ce contexte que nous avons préparé des catalyseurs à base de TiO_2 mésoporeux dopé au chrome et/ou à l'azote à différentes teneurs et à 2 températures de calcination (500 °C et 700 °C) pour les catalyseurs dopés à l'azote.

Les matériaux obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques (DRX, UV-Vis en RD et adsorption d'azote) et testés dans la photodégradation d'un polluant modèle, le méthyle orange. Les résultats obtenus ont montré que les propriétés structurales et texturales de TiO_2 mésoporeux après dopage dépendent de la nature et de la teneur du dopant ; le dopage à l'azote exalte la cristallinité de TiO_2 mésoporeux et ceci d'autant plus que la teneur en azote et la température de calcination sont plus élevées, et n'affecte pas sa surface spécifique. A l'inverse le dopage au chrome entraîne une diminution de la cristallinité de TiO_2 mésoporeux à teneur élevée en chrome et de sa surface spécifique. En outre, le dopage à l'azote entraîne une diminution de l'énergie de gap E_g de TiO_2 mésoporeux.

La mise en œuvre des matériaux synthétisés dans la photodégradation du méthyle orange a montré que le dopage à l'azote ou au chrome de TiO_2 mésoporeux étend son activité au domaine du **visible**. Les photocatalyseurs dopés à l'azote sont plus performants que ceux dopés au chrome et ceci quelle que soit la nature de l'irradiation UV ou solaire. Il est à noter d'une part que les performances des photocatalyseurs dopés dépendent de la teneur du dopant et de la température de calcination pour ceux dopés à l'azote et d'autre part que le co-dopage au chrome ou à l'azote des catalyseurs mono-dopés inhibe leurs activités.

Le catalyseur optimal synthétisé au cours de ce travail pour la photodégradation du MO est le 3% N- TiO_2 (500 °C). La meilleure performance obtenue par 3% N- TiO_2 (500 °C) sous UVA et sous irradiation solaire pourrait être attribuée à sa meilleure cristallinité.

Les résultats intéressants obtenus avec le catalyseur 3% N- TiO_2 (500 °C) nous laissent envisager de le tester pour la dépollution des eaux usées sous irradiation de la lumière solaire, l'Algérie étant un pays fortement ensoleillé.

Comme autres perspectives, nous envisageons de co-doper le catalyseur 3% N- TiO_2 (500 °C) à l'argent et de le tester dans la dégradation de polluants modèles mais également dans la dépollution des eaux usées sous irradiation de la lumière solaire.

Références bibliographiques

- [1] M. Rauf, S.S. Ashraf, *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 10-18.
- [2] K. Sahel, N. Perol, H. Chermette, C. Bordes, Z. Derriche, C. Guillard, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 100-109.
- [3] J.M. Poyatos, M. Muñio, M. Almecija, J. Torres, E. Hontoria, F. Osorio, *Water, Air, and Soil Pollution* 205 (2010) 187.
- [4] X. Qu, P.J. Alvarez, Q. Li, *Water research* 47 (2013) 3931-3946.
- [5] N.H.A. Barudin, S. Sreekantan, M.T. Ong, C.W. Lai, *Food Control* 46 (2014) 480-487.
- [6] X. Chen, S.S. Mao, *Chemical reviews* 107 (2007) 2891-2959.
- [7] Y. Li, X. Li, J. Li, J. Yin, *Water research* 40 (2006) 1119-1126.
- [8] B. Xue, T. Sun, J.-k. Wu, F. Mao, W. Yang, *Ultrasonics Sonochemistry* 22 (2015) 1-6.
- [9] A. Khanna, V.K. Shetty, *Solar Energy* 99 (2014) 67-76.
- [10] A. Bumajdad, M. Madkour, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 7146-7158.
- [11] J. Dai, J. Yang, X. Wang, L. Zhang, Y. Li, *Applied Surface Science* 349 (2015) 343-352.
- [12] H. Chaker, L. Chérif-Aouali, S. Khaoulani, A. Bengueddach, S. Fourmentin, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 318 (2016) 142-149.
- [13] S. Khaoulani, H. Chaker, C. Cadet, E. Bychkov, L. Cherif, A. Bengueddach, S. Fourmentin, *Comptes Rendus Chimie* 18 (2015) 23-31.
- [14] N. Daneshvar, D. Salari, A. Khataee, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162 (2004) 317-322.
- [15] N. Daneshvar, D. Salari, A. Khataee, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157 (2003) 111-116.
- [16] J. Bandara, J. Mielczarski, J. Kiwi, *Langmuir* 15 (1999) 7680-7687.
- [17] D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A.A. Beenackers, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77 (2002) 102-116.
- [18] Y. Ku, R.-M. Leu, K.-C. Lee, *Water Research* 30 (1996) 2569-2578.
- [19] M. Maeda, T. Watanabe, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 9309-9312.
- [20] G.J. de AA Soler-Illia, E. Scolan, A. Louis, P.-A. Albouy, C. Sanchez, *New Journal of Chemistry* 25 (2001) 156-165.
- [21] G.J. de AA Soler-Illia, C. Sanchez, *New Journal of Chemistry* 24 (2000) 493-499.
- [22] X. Chen, D.-H. Kuo, D. Lu, Y. Hou, Y.-R. Kuo, *Microporous and Mesoporous Materials* 223 (2016) 145-151.

-
- [23] G. Tang, D. Zhang, L. Zhao, M. Zhang, H. Tang, H. Huang, C. Li, *Materials Letters* 118 (2014) 192-195.
- [24] N. Kumar, S.N. Hazarika, S. Limbu, R. Boruah, P. Deb, N.D. Namsa, S.K. Das, *Microporous and Mesoporous Materials* 213 (2015) 181-187.
- [25] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chemical reviews* 95 (1995) 69-96.
- [26] J. Yuan, M. Chen, J. Shi, W. Shangguan, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1326-1331.
- [27] W. Ong, M. Gui, S. Chai, A. Mohamed, J. Ong, L.-L. Tan, S.-P. Chai, S.-T. Yong and AR Mohamed, *Nano Res* 7 (2014) 1528-1547.
- [28] Y. Zhang, Z.-R. Tang, X. Fu, Y.-J. Xu, *ACS nano* 5 (2011) 7426-7435.
- [29] R. Leary, A. Westwood, *Carbon* 49 (2011) 741-772.
- [30] L. Sun, Z. Zhao, Y. Zhou, L. Liu, *Nanoscale* 4 (2012) 613-620.
- [31] M.-A. Lavergne, *Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes de bismuth pour la photocatalyse dans le visible*, Paris 6, 2014.
- [32] X. Wang, J.-G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 6804-6809.
- [33] J. Zhu, Z. Deng, F. Chen, J. Zhang, H. Chen, M. Anpo, J. Huang, L. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 329-335.
- [34] N. Binitha, Z. Yaakob, M. Reshmi, S. Sugunan, V. Ambili, A. Zetty, *Catalysis Today* 147 (2009) S76-S80.
- [35] H. Chao, Y. Yun, H. Xingfang, A. Larbot, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 1457-1464.
- [36] C. Fan, P. Xue, Y. Sun, *Journal of Rare Earths* 24 (2006) 309-313.
- [37] S. Guan, L. Hao, Y. Lu, H. Yoshida, H. Asanuma, *Coatings* 5 (2015) 545-556.
- [38] L. Shao-You, T. Qun-Li, F. Qing-Ge, *Applied Surface Science* 257 (2011) 5544-5551.
- [39] Y. Miao, Z. Zhai, L. Jiang, Y. Shi, Z. Yan, D. Duan, K. Zhen, J. Wang, *Powder Technology* 266 (2014) 365-371.
- [40] E.B. Gracien, J. Shen, X. Sun, D. Liu, M. Li, S. Yao, J. Sun, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5287-5297.
- [41] Z. Ambrus, N. Balázs, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorósi, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 27-37.
- [42] C.-y. Wang, R. Pagel, J.K. Dohrmann, D.W. Bahnemann, *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006) 761-773.

-
- [43] C. Garzella, E. Bontempi, L. Depero, A. Vomiero, G. Della Mea, G. Sberveglieri, *Sensors and Actuators B: Chemical* 93 (2003) 495-502.
- [44] J. Lukáč, M. Klementova, P. Bezdička, S. Bakardjieva, J. Šubrt, L. Szatmary, Z. Bastl, J. Jirkovský, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 83-91.
- [45] D.B. Hamal, K.J. Klabunde, *Journal of Colloid and Interface Science* 311 (2007) 514-522.
- [46] R. Borello, C. Minero, E. Pramauro, E. Pelizzetti, N. Serpone, H. Hidaka, *Environmental toxicology and chemistry* 8 (1989) 997-1002.
- [47] M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada, H. Tada, S. Ito, *Journal of Colloid and Interface Science* 224 (2000) 202-204.
- [48] A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 637-645.
- [49] S. Sato, *Chemical Physics Letters* 123 (1986) 126-128.
- [50] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *science* 293 (2001) 269-271.
- [51] H.M. Yang, S.-J. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 41 (2016) 33-39.
- [52] B.Z. Tian, C.Z. Li, J.L. Zhang, *Chemical Engineering Journal* 191 (2012) 402-409.
- [53] W.C. Huang, J.-M. Ting, *Ceramics International* 50 (2017) 20-39.
- [54] X. Chen, D.-H. Kuo, D. Lu, *Chemical Engineering Journal* 295 (2016) 192-200.
- [55] J.E. Mathis, J.J. Lieffers, C. Mitra, F.A. Reboredo, Z. Bi, C.A. Bridges, M.K. Kidder, M.P. Paranthaman, *Ceramics International* 42 (2016) 3556-3562.
- [56] J.-M. Herrmann, *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129.
- [57] J.M. Herrmann, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (2006).
- [58] J. Herrmann, *Topics in Catalysis* 39 (2006) 3-10.
- [59] J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 461-468.
- [60] Y. Zhao, Z. Huang, W. Chang, C. Wei, X. Feng, L. Ma, X. Qi, Z. Li, *Chemosphere* 179 (2017) 75-83.
- [61] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S. Dunlop, J.W. Hamilton, J.A. Byrne, K. O'shea, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 331-349.
- [62] Q. Wang, C. Yang, G. Zhang, L. Hu, P. Wang, *Chemical Engineering Journal* 319 (2017) 39-47.
- [63] E. Grabowska, M. Marchelek, T. Klimczuk, W. Lisowski, A. Zaleska-Medynska, *Journal of Catalysis* 350 (2017) 159-173.
- [64] P. Nuengmatcha, S. Chanthai, R. Mahachai, W.-C. Oh, *Dyes and pigments* 134 (2016) 487-497.

-
- [65] C.A. Emilio, M.I. Litter, M. Kunst, M. Bouchard, C. Colbeau-Justin, *Langmuir* 22 (2006) 3606-3613.
- [66] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *Journal of physical chemistry* 98 (1994) 13669-13679.
- [67] K. Wang, J. Zhang, L. Lou, S. Yang, Y. Chen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 165 (2004) 201-207.
- [68] M.S. Goncalves, A.M. Oliveira-Campos, E.M. Pinto, P.M. Plasencia, M.J.R. Queiroz, *Chemosphere* 39 (1999) 781-786.
- [69] F. Kiriakidou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catalysis Today* 54 (1999) 119-130.
- [70] J.-J. Li, S.-C. Cai, Z. Xu, X. Chen, J. Chen, H.-P. Jia, J. Chen, *Journal of Hazardous Materials* 325 (2017) 261-270.
- [71] A. Surenjan, B. Sambandam, T. Pradeep, L. Philip, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017) 757-767.
- [72] Y.-H. Lin, H.-T. Hsueh, C.-W. Chang, H. Chu, *Applied Catalysis B: Environmental* 199 (2016) 1-10.
- [73] C. Yuan, C.-H. Hung, H.-W. Li, W.-H. Chang, *Chemosphere* 155 (2016) 471-478.
- [74] J. Liu, L. Han, H. Ma, H. Tian, J. Yang, Q. Zhang, B.J. Seligmann, S. Wang, J. Liu, *Science Bulletin* 61 (2016) 1543-1550.
- [75] M.T. Laciste, M.D.G. de Luna, N.C. Tolosa, M.-C. Lu, *Chemosphere* (2017).
- [76] A.M. Asiri, M.S. Al-Amoudi, S.A. Bazaid, A.A. Adam, K.A. Alamry, S. Anandan, *Journal of Saudi Chemical Society* 18 (2014) 155-163.
- [77] P. Shao, J. Tian, Z. Zhao, W. Shi, S. Gao, F. Cui, *Applied Surface Science* 324 (2015) 35-43.
- [78] C. Li, Z. Sun, R. Ma, Y. Xue, S. Zheng, *Microporous and Mesoporous Materials* 243 (2017) 281-290.
- [79] Y. Chen, K. Wang, L. Lou, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (2004) 281-287.
- [80] B. Wawrzyniak, A.W. Morawski, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 150-158.
- [81] K. Tanaka, K. Padermpole, T. Hisanaga, *Water research* 34 (2000) 327-333.
- [82] S. Kaur, V. Singh, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 230-236.
- [83] J. Liu, T. An, G. Li, N. Bao, G. Sheng, J. Fu, *Microporous and Mesoporous Materials* 124 (2009) 197-203.
- [84] J. Iupac, *Pure Appl. Chem* 31 (1972) 578.
- [85] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc* 60 (1938) 309-319.
- [86] J.-P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, 1989.

-
- [87] H. CHAKER, Synthèse et Modification post-synthétique de TiO₂ mésoporeux: Application à la dégradation de polluants organiques, 2016.
- [88] Y. Li, W. Wang, X. Qiu, L. Song, H.M. Meyer III, M.P. Paranthaman, G. Eres, Z. Zhang, B. Gu, *Applied Catalysis B: Environmental* 110 (2011) 148-153.
- [89] X. Li, P. Liu, Y. Mao, M. Xing, J. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental* 164 (2015) 352-359.
- [90] K. Wilke, H. Breuer, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 121 (1999) 49-53.
- [91] Z. Liu, Z. Cui, Z. Zhang, *Materials characterization* 54 (2005) 123-129.
- [92] B. Choudhury, A. Choudhury, *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials* 178 (2013) 794-800.
- [93] A. Hegazy, E. Prouzet, *Chemistry of Materials* 24 (2012) 245-254.
- [94] J.A.Tossell, *Lunar Planet. Sci* 10 (1979) 1236-1238.
- [95] S.M. El-Sheikh, T.M. Khedr, A. Hakki, A.A. Ismail, W.A. Badawy, D.W. Bahnemann, *Separation and Purification Technology* 173 (2017) 258-268.
- [96] C. Girginov, P. Stefchev, P. Vitanov, H. Dikov, *Journal of Engineering Science and Technology Review* 5 (2012) 14-17.
- [97] Y. Takahara, J.N. Kondo, T. Takata, D. Lu, K. Domen, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 1194-1199.
- [98] S.N.R. Inturi, T. Boningari, M. Suidan, P.G. Smirniotis, *Applied Catalysis B-Environmental* 144 (2014) 333-342.
- [99] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Applied Catalysis B: Environmental* 47 (2004) 189-201.