

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



جامعة 8 ماي 1945 قالمة
UNIVERSITE 8 MAI 1945 GUELMA

Faculté : Sciences et de la Technologie
Département : Génie des Procédés
Laboratoire de domiciliation : Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux
(LAIGM)

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie Filière: Génie des Procédés
Spécialité: Génie des Procédés

Présentée par

CHENCHANA Asma

Intitulée

Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de Cobalt et de Titanium : Application pour la photodégradation des polluants organiques.

Soutenue le: 30/07/2019

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr M. E. BENHAMZA	Pr	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Président
Mr A. NEMAMCHA	Pr	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Encadreur
Mme H. MOUMENI	Pr	Univ. 8 Mai 1945 Guelma	Co-encadreur
Mr J.M. DOÑA RODRÍGUEZ	Pr	Univ. Las Palmas G.C-Espagne	Examineur
Mr F. FERKOUS	Pr	Univ. Badji Mokhtar - Annaba	Examineur
Mr M. CHETTIBI	Pr	Univ. Badji Mokhtar - Annaba	Examineur

Année Universitaire : 2018-2019

REMERCIEMENTS

Dieu merci pour m'avoir donné cette volonté et de mener ce travail à terme

Je tiens à remercier :

Mes professeurs : Nemaicha Abderrafik et Moumeni Hayet : de leurs accompagnements, leurs efforts et leurs contributions scientifiques durant tout le cursus de recherche, pour la confiance et l'orientation de cette thèse.

Le groupe de recherche FEAM (photocatalyse et spectroscopie pour applications environnementales université las Palmas de gran canaria-Espagne) : de leur aide et encouragement d'avoir mis tous les équipements du laboratoire à une entière disposition : sans aucune réserve.

Particulièrement :

Le professeur Jose Miguel Dona Rodriguez de sa sagesse, sa disponibilité, son soutien inconditionnel, et sentiment paternel.

Les professeurs Óscar M. González Díaz et Elisenda Pulido Melián pour leurs contributions à ce travail leurs soutiens morales et scientifiques. Leurs encouragements toujours créatifs d'un climat confortable : enquête au maximum de connaissance.

Le professeur Araña Mesa, Francisco Javier pour sa contribution à ce travail et le professeur Jesús Perez Peña pour son écoute et son soutien.

Le professeur José Antonio Navío de l'institut de matériaux de université de seville-Espagne: toujours apte avec beaucoup d'intérêt pour la réalisation des différents mesures de caractérisation de cette thèse.

J'exprime toute une gratitude aux membres du jury pour l'examen et l'évaluation de ce travail.

-Au président du jury:

- Le professeur M.E. Hocine BENHAMZA. Université 8 Mai 1945 Guelma.

-Aux examinateurs :

- Le professeur José Miguel DONA RODRIGUEZ. Université Las Palmas de Gran Canaraia. Espagne
- Le professeur Mohamed CHETTIBI. Université Badji Mokhtar- Annaba.
- Le professeur Fouad FERKOUS. Université Badji Mokhtar-Annaba.

Tous les collègues du laboratoire CIDIA (laboratoire de Chimie Instrumentale pour le Développement de la Recherche Appliquée université las palmas de Gran Canaria-Espagne) : Davinia, Nereida, Omayra, Elena, beaucoup d'affection à mon égard.

Tous les collègues du laboratoire AIGM (Analyses Industrielles et Génie des Matériaux -université 8 Mai 1945 Guelma).

Mes parents et à tous les membres de la famille.

Abstract

In this study, nanomaterials based on CoMo and semiconductor TiO₂ were prepared and characterized by several physicochemical techniques. Their photocatalytic properties are evaluated in photodegradation of phenol and herbicide acid 2,4-dichlorophenoxyacetic (2,4-D) respectively under UVA irradiation.

CoMo nanomaterials were synthesized using the coprecipitation method, applying Taguchi design. Several parameters that affect the particle size of the CoMo in the synthesis process have been selected. Different analysis including ANOVA, checking the adequacy of the model and optimization were carried out to validate a predicted model. As results the optimal conditions for the synthesis of CoMo nanoparticles are: Mo:Co molar ratio=0.25, the time of reaction= 90 min and SDS as surfactant. According to ANOVA statistical analysis, the model obtained is significant. The results of the photocatalytic activities showed that the CoMo catalysts did not exhibit good photocatalytic activity at different pH values and were therefore not suitable for the degradation of phenol under UVA irradiation.

Novel TiO₂-based nanobelts with various phases were synthesized: biphasic TiO₂ (B)/anatase, pure TiO₂ (B) and pure anatase. These catalysts were obtained via hydrothermal reaction using two nanoparticulated TiO₂ photocatalysts as precursors: Aeroxide TiO₂ P25 (P25) and TiO₂ synthesized via a sol-gel process (SG). In addition, the surface of the photocatalysts was modified with gold using a photodeposition method. A characterization study of the different photocatalysts was performed with X-ray diffraction analysis (XRD), UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectrum analysis (XPS) and Brunauer-Emmett-Teller measurements (BET). The photocatalytic reaction of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) was investigated under UVA irradiation. A toxicity analysis was performed with the marine bioluminescent bacteria *Vibrio fischeri*. The highest 2,4-D removal efficiency of 99.2% was obtained with the biphasic Au-TiO₂ (TiO₂ (B)/anatase) nanobelts with anatase as predominant phase. Toxicity was mainly due to the intermediate 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) which was eliminated in 4 h. The TiO₂ nanobelt phase structure is shown to have a significant effect on photocatalytic activity.

For the photodegradation of 2,4-D with Ce-HP25-550 nanobelt, it has been observed that the amount of cerium dopant affected the photocatalytic efficiency of HP25-600 nanobelt. It decreases to 82.77%. In order to improve the photocatalytic efficiency of Ce-HP25-550, the

doping of gold (Au) nanoparticles on the surface has been performed. The results showed that the gold (Au) had a negative effect on photocatalytic activity (76.06%), due to its role of recombination centers (e^-/h^+).

Keywords: CoMo, Au-TiO₂ (TiO₂ (B)/anatase) nanobelts, Ce-HP25-550 nanobelts, Hydrothermal, Sol-gel process, Heterogeneous photocatalysis

Résumé

Dans cette étude, des nanomatériaux à base de CoMo et de TiO₂ semi-conducteur ont été préparés et caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques. Leurs propriétés photocatalytiques sont évaluées dans la photodégradation du phénol et de l'herbicide acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) respectivement sous irradiation UVA.

Les nanomatériaux CoMo ont été synthétisés en utilisant la méthode de co-précipitation, en appliquant la conception de Taguchi. Plusieurs paramètres du processus de synthèse affectant la taille des nanoparticules de CoMo ont été sélectionnés. Différentes analyses incluant ANOVA, vérification de l'adéquation du modèle et optimisation ont été effectuées pour valider un modèle prédit. Il en résulte que les conditions optimales pour la synthèse de nanoparticules de CoMo sont les suivantes: le temps de la réaction = 90 min, rapport molaire Mo:Co= 0.25, et SDS en tant que surfactant. Selon l'analyse statistique ANOVA, le modèle obtenu est significatif. Les résultats des activités photocatalytiques ont montré que les catalyseurs CoMo ne présentaient pas une bonne activité photocatalytique à différentes valeurs de pH et n'étaient donc pas adaptés à la dégradation du phénol sous irradiation UVA.

De nouveaux catalyseurs nanobelts à base de TiO₂ avec différentes phases ont été synthétisés: TiO₂ (B)/anatase biphasique, TiO₂ (B) pur et anatase pure. Ces catalyseurs ont été obtenus par réaction hydrothermale en utilisant deux photocatalyseurs de TiO₂ nanoparticules comme précurseurs: Aeroxide TiO₂ P25 (P25) et TiO₂ synthétisé par un procédé sol-gel (SG). De plus, la surface des photocatalyseurs a été modifiée avec de l'or (Au) en utilisant un procédé de photodéposition. Une étude de caractérisation des différents photocatalyseurs a été réalisée avec : analyse de la diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie de réflectance diffuse UV-Vis (DRS), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse du spectre photoélectronique des rayons X (XPS) et mesures Brunauer-Emmett et Teller (BET). La réaction photocatalytique de l'herbicide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) acide a été étudiée sous irradiation UVA. Une analyse de toxicité a été réalisée avec la bactérie marine bioluminescente *Vibrio fischeri*. Le rendement d'élimination du 2,4-D le plus élevé: 99.2% a été obtenue avec les nanobelts biphasiques Au-TiO₂ (TiO₂(B)/anatase), avec l'anatase comme phase prédominante. La toxicité était principalement due au l'intermédiaire 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) qui a été éliminé en 4 h. Il a été démontré que la structure de la phase nanobelt du TiO₂ avait un effet significatif sur l'activité photocatalytique.

Pour la photodégradation du 2,4-D avec Ce-HP25-550 nanobelts, il a été observé que la quantité de dopant au cérium affectait l'efficacité photocatalytique de HP25-600 nanobelts, il diminue à 82.77%. Afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique du catalyseur Ce-HP25-550, un dopage de nanoparticules d'or (Au) sur la surface a été effectué. Les résultats ont montré que l'or (Au) avait un effet négatif sur l'activité photocatalytique (76.06%), en raison de son rôle de centre de recombinaison (e^-/h^+).

Mots clés: CoMo, nanobelts Au-TiO₂ (TiO₂(B)/anatase), Ce-HP25-550 nanobelts, Hydrothermal, Procédé sol-gel, Photocatalyse hétérogène.

ملخص

في هذه الدراسة ، تم تحضير المواد النانوية CoMo و TiO₂ ودراستها بالعديد من التقنيات الفيزيائية الكيميائية. يتم تقييم خواص التحفيز الضوئي الخاصة بها عند التحلل الضوئي للفينول ومبيدات الأعشاب 4،2-ثنائي كلوروفينوكس اسيتيك حمض (D-4،2) على التوالي تحت أشعة UVA.

تم تصنيع مواد متناهية الصغر CoMo باستخدام طريقة الترسيب، وبتطبيق تصميم Taguchi. تم اختيار العديد من العوامل التي تؤثر على حجم الجسيمات CoMo. وأجريت تحليلات مختلفة بما في ذلك ANOVA ، والتحقق والتحسين صحة النموذج المتوقع. والنتيجة هي أن الشروط المثلى لتحضير الجسيمات النانوية CoMo هي: الوقت=90 دقيقة، Co:Mo، نسبة المولية = 0.25 ، و SDS كمادة اضافية. وفقاً للتحليل الإحصائي ANOVA ، ان النموذج الذي تم الحصول عليه مهم. أظهرت نتائج أنشطة التحفيز الضوئي أن محفزات CoMo لم تظهر نشاط حفاز ضوئي جيد في قيم مختلفة من الأس الهيدروجيني وبالتالي لم تكن مناسبة لتدهور الفينول تحت إشعاع UVA.

تم تصنيع الألواح النانو TiO₂ مع أطوار مختلفة: ثنائي الطور TiO₂ (B) / anatase ، TiO₂ (B) النقي وأناتاز نقي (anatase). تم الحصول على هذه المحفزات عن طريق التفاعل الحراري المائي باستخدام محفزات ضوئية من TiO₂ جسيمات متناهية الصغر: الايروكسيد (P25) TiO₂ P25 (P25) و TiO₂ التي تم تحضيرها عن طريق عملية sol-gel.

بالإضافة إلى ذلك ، تم تعديل سطح المحفزات الضوئية بالذهب (Au) باستخدام طريقة التجميع الضوئي. تم إجراء دراسة لتحديد خصائص المحفزات الضوئية المختلفة باستخدام تحليل الأشعة السينية (XRD) و أطياف انعكاس الأشعة فوق البنفسجية (DRS) ، فحص المجهر الإلكتروني (SEM) ، تحليل طيف الأشعة الكهروضوئية بالأشعة السينية (XPS) وقياسات المساحة Teller-Brunauer-Emmett (BET) . تم فحص تفاعل التحفيز الضوئي لمبيد الأعشاب 4،2-ثنائي كلوروفينوكس اسيتيك حمض (D-4،2) تحت إشعاع UVA. أجري تحليل للسمية مع بكتيريا البحرية Vibrio fischeri. تم الحصول على أعلى نسبة من ازالة (D-4،2) ب 99.2% مع الألواح النانو ثنائية الطور Au-TiO₂ (TiO₂(B)/anatase) مع الأنتاز كطور سائد. كانت السمية ناتجة عن تشكل الوسيط 4،2-ثنائي كلوروفينول (2،4DCP) والذي تم التخلص منه في 4 ساعات. تبين لنا في هذه الدراسة أن طور TiO₂ nanobelt له تأثير كبير على نشاط التحفيز الضوئي.

بالنسبة لتحليل ضوئي لـ (D-4،2) باستخدام المحفز Ce-HP25-550 ، لوحظ أن كمية السيريوم (Ce) أثرت على كفاءة التحفيز الضوئي لألواح النانو HP25-600 حيث انخفض إلى 77.82%. من أجل تحسين كفاءة التحفيز الضوئي للمحفز Ce-HP25-550 ، تم تعديل سطح المحفزات الضوئية بالذهب (Au) . أظهرت النتائج أن الذهب (Au) كان له تأثير سلبي على نشاط التحفيز الضوئي (76.06%) ، وهذا راجع إلى دوره مركز إعادة التركيب (e⁻ / h⁺).

الكلمات المفتاحية: CoMo ، الألواح النانو TiO₂ (B) / anatase ، Au-TiO₂ ، Ce-HP25-550 nanobelts ، المعالجة الحرارية المائية ، sol-gel ، التحفيز الضوئي غير المتجانس .

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Généralité sur es nanomatériaux

1	Introduction.....	10
2	Définition des nanomatériaux	10
3	Propriétés des nanomatériaux.....	10
4	Classifications des nanomatériaux	11
4.1	Classification selon l'origine	11
4.2	Classification selon la composition chimique	11
4.3	Classification selon la structure	11
4.4	Classification des nanomatériaux selon leurs dimensionnements	11
4.4.1	Les nanomatériaux 0D	12
4.4.2	Les nanomatériaux unidimensionnels (1D).....	12
4.4.3	Les nanomatériaux bidimensionnels (2D).....	12
4.4.4	Les nanomatériaux (3D).....	12
5	Synthèse des nanomatériaux	12
6	Application	13
7	Le dioxyde de titane.....	15
7.1	TiO ₂ nanobelt (NB).....	17
8	Métaux de transition.....	17
8.1	Les métaux nobles	17
8.2	Métaux non nobles.....	17
8.3	Cobalt.....	17
8.4	Molybdène	18
9	Conclusion.....	20
10	Références bibliographiques	21

Chapitre II : Les polluants des eaux

1	Introduction.....	26
2	Sources de la pollution de l'eau	26
3	Principaux polluants de l'eau	26

3.1	Les métaux lourds	26
3.2	Pollution par les activités industrielles	27
3.3	Pollution par les activités agricoles	28
3.3.1	Les pesticides	28
3.3.1.1	Les herbicides	28
3.3.1.2	Les fongicides.....	29
3.3.1.3	Les insecticides	29
4	Polluants étudiés.....	29
4.1	Le phénol	29
4.1.1	Toxicité du phénol.....	30
4.2	L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D)	30
4.2.1	Toxicité.....	31
5	La dégradation.....	32
5.1	Procédé physico-chimique.....	32
5.2	Procédés biologiques	32
5.3	Procédés thermiques (incinération)	33
5.4	Procédés d'oxydation avancée (POA).....	33
5.4.1	Photocatalyse hétérogène	34
5.4.1.1	Principe de la photocatalyse hétérogène (UV/TiO ₂)	36
5.4.1.2	Modèle de Langmuir-Hinshelwood	37
5.4.1.3	Les facteurs influençant les activités photocatalytiques	38
5.4.1.4	Modification TiO ₂	38
6	Conclusion.....	40
7	Références bibliographiques	41

Chapitre III : Techniques expérimentales

1	Introduction.....	47
2	Méthodes de synthèse.....	47

2.1	Méthode co-précipitation.....	47
2.2	Méthode sol-gel	48
2.3	Méthode hydrothermale.....	49
2.4	Méthode photodéposition	49
3	Techniques de caractérisation physico-chimiques	50
3.1	La diffraction des rayons X (DRX).....	50
3.2	Spectrophotométrie en réflectance diffuse dans la région UV-visible (UV-vis DRS)	52
3.3	Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR).....	52
3.4	Microscopie électronique à balayage (SEM-EDX) Microscopie électronique à transmission (MET).	53
3.5	Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).....	54
3.6	Mesure de la surface spécifique par B.E.T	55
4	Techniques analytiques	56
4.1	Chromatographie liquide haute résolution (HPLC-UV).....	56
4.2	Mesure du carbone organique total (COT).....	57
4.3	Chromatographie ionique (IONIC).....	58
5	Test de toxicité par la bactérie Vibrio Fischeri	59
6	Réacteurs utilisé dans la photodégradation.....	60
7	Conclusion.....	61
8	Références bibliographiques	62

Chapitre IV : Synthèse, caractérisation et utilisation des nanoparticules CoMo

1	Introduction.....	63
2	Généralité	63
2.1	La méthode Taguchi	63
2.2	L'analyse de variance ANOVA	64
2.3	Validation du modèle.....	65

3	Expérimental	66
3.1	Synthèse des nanoparticules de Cobalt Molybdène (CoMo).....	66
3.2	Conception Taguchi	66
4	Résultat et discussion	67
4.1	L'effet des paramètres	68
4.2	Taguchi design et analyse de variance ANOVA.....	69
4.3	Vérification de l'adéquation du modèle	70
4.4	Validation et optimisation	71
5	Caractérisation des échantillons	72
5.1	Diffraction des rayons X	72
5.2	Analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR).....	73
5.3	Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM).....	74
6	Activité catalytique	75
7	Conclusion.....	82
8	Références bibliographiques	83

Chapitre V : Synthèse des photocatalyseurs nanobelts ternaires : Au/(Ce-TiO₂)

1	Introduction.....	124
1.1	Expérimental.....	124
1.1.1	Préparation de CeO ₂ -TiO ₂ nanobelt par la méthode de co-précipitation	124
1.1.2	Préparation de Au / (Ce-TiO ₂).....	124
1.1.3	Caractérisation physico-chimiques.....	125
1.1.3.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	125
	□ Photocatalyseur nanobelt Ce-HP25-sans calcination	125
	□ Photocatalyseur nanobelt Ce-HP25 calciné à 550°C (Ce-HP25-550).....	125
	□ Photocatalyseur nanobelt Au/(Ce-HP25-550)	126
1.1.3.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	126
1.1.4	Photodégradation de 2,4-D.....	128

1.1.4.1	Identification des intermédiaires et évaluation du chlorure.....	129
1.1.4.2	Effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique	130
1.1.4.3	Effet des nanoparticules Au chargées sur la surface de Ce-HP25-550 nanobelt.....	131
2	Conclusion.....	133
3	Références bibliographiques	134
	Conclusion générale.....	135

Liste des figures

Figure I.1	Classification des nanomatériaux	12
Figure I.2	Méthodes de synthèse de nanomatériaux	13
Figure I.3	Schéma de la maille élémentaire de TiO ₂ : a) Rutile, b) Anatase, c) TiO ₂ (B), d) brookite	15
Figure I.4	Structures cristalline du cobalt	18
Figure I.5	Structure cristalline du molybdène	19
Figure II.1	Un matériau semi-conducteur	36
Figure II.2	Principe de photocatalyse des semi-conducteurs	37
Figure III.1	Schéma de la photodéposition, CB : la bande de conduction, VB : la conduction de valence, M : métal, D: agent sacrificiel (donneur d'électrons), n : nombre d'électrons (ou de trous) impliqué	50
Figure III.2	Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)	51
Figure III.3	Instrument de la diffraction des rayons X	51
Figure III.4	Spectrophotométrie en réflectance diffuse (UV-vis DRS)	52
Figure III.5	Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)	53
Figure III.6	Microscopie électronique à balayage (SEM-EDX)	54
Figure III.7	Instrument de la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)	54
Figure III.8	Instrument de mesure de la surface spécifique par B.E.T	55
Figure III.9	Chromatographie liquide haute résolution (HPLC-UV)	57
Figure III.10	Appareil de mesure du carbone organique total (COT)	58
Figure III.11	Schéma de la chromatographie ionique	59
Figure III.12	Instrument de mesure de la toxicité	60
Figure III.13	(a) Réacteur (b) système de lampes Philips SOLARIUM HB 175 et (c) spectre d'émission de la lampe Philips SOLARIUM HB 175	61
Figure IV.1	Spectres de diffraction de rayon X des échantillons CoMo	68
Figure IV.2	Diagramme d'effet moyen pour les facteurs efficaces	69
Figure IV.3	Tracé des résidus étudiés par rapport aux valeurs prédites	71
Figure IV.4	Tracé des valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles	71
Figure IV.5	Les paramètres optimaux pour une réponse optimale	72
Figure IV.6	Spectre de diffraction de rayon x de CoMo nanoparticules	73

Figure IV.7	Spectres d'adsorption infrarouge des échantillons CoMo	74
Figure IV.8	SEM image de CoMo nanoparticules	75
Figure IV.9	(a) la photodégradation du phénol en fonction du temps d'irradiation	76
Figure IV.10	Evolution temporelle du degré de minéralisation	77
Figure IV.11	Les intermédiaires formés lors de la photodégradation du phénol	78
Figure IV.12	Spectre HPLC du phénol: (1) avant réaction photocatalyse, (2) dégradation après 120 min d'irradiation avec les catalyseurs CoMo à pH= 3	79
Figure IV.13	Spectre HPLC du phénol: (3) et (4) dégradation après 120 min d'irradiation avec les catalyseurs CoMo à pH=5 et 7.	80
Figure IV.14	Spectre HPLC du phénol: (5) et (6) La dégradation après 120 min d'irradiation avec les catalyseurs : CoMo à pH=9 et TiO ₂ (P25) à pH=5, respectivement	81
Figure V.1	Préparation des photocatalyseurs TiO ₂ nanoparticules par la méthode sol gel	86
Figure V.2	Préparation des photocatalyseurs TiO ₂ nanobelt HP25 et SGH par la méthode hydrothermale	87
Figure V.3	Diagrammes de diffraction des rayons X: (a) Série HP25 et (b) Séries SGH calciné à 500-600-700°C respectivement	90
Figure V.4	Photodégradation de 2,4-D	91
Figure V.5	(a) Les concentrations de 2,4-D lors de la dégradation, (b) le degré de minéralisation COT avec la série de HP25 nanobelt calciné à 500-600-700°C, (c) les concentrations de 2,4-D lors de la dégradation, (d) le degré de minéralisation COT avec la série de SGH nanobelt calciné à 500-600-700°C	93
Figure V.6	Les concentrations d'intermédiaire formé 2,4-DCP, (b) les ions de chlorure formés Cl ⁻ avec la série de HP25 nanobelt calciné à 500-600-700°C, (c) les concentrations d'intermédiaire formé 2,4-DCP, (d) les ions de chlorure formés Cl ⁻ avec la série de SGH nanobelt calciné à 500-600-700°C	95
Figure V.7	Spectre HPLC : (a) identification de 2,4-D avant réaction photocatalyse, (b) dégradation de 2,4-D après 120 min d'irradiation	96
Figure V.8	Les intermédiaires formés lors de la photodégradation de 2,4-D avec	97

	la série HP25	
Figure V.9	Les intermédiaires formés lors de la photodégradation de 2,4-D avec la série SGH	98
Figure V.10	Préparation Au-HP25 et Au-SGH nanobelts par la méthode de photodéposition	99
Figure V.11	Diagrammes de diffraction des rayons X: (a) Série HP25 et Au-HP25-600, (b) Séries SGH et Au-SGH600	100
Figure V.12	Les spectres FTIR des photocatalyseurs nanobelts (a) Série HP25 et (b) Série SGH	101
Figure V.13	Les tracés de Tauc des photocatalyseurs nanobelts (a) HP25 et (b) SGH calcinés à différentes températures	103
Figure V.14	Micrographies MEB: (a), (b) et (c) des échantillons de HP25 calcinés à 500°C	104
Figure V.15	Micrographies MEB: (a), (b) et (c) des échantillons de SGH calcinés à 500°C	104
Figure V.16	Images TEM (a) HP25-500, (b) HP25-700 et (c) HP25-900	105
Figure V.17	Analyse EDX des nanobelts (a) 1% Au	105
Figure V.18	Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ : (a) HP25-600 et Au-HP25-600, (b) SGH-600 et Au-SGH-600	107
Figure V.19	Diamètre des pores des photocatalyseurs nanobelts: (a) HP25-600 et Au-HP25-600, (b) SGH-600 et Au-SGH-600	108
Figure V.20	Les spectres XPS de (a) Au-HP25-600, (b) HP25-600, (c) Au-SGH-600 et (d) SGH-600	110
Figure V.21	(a) Concentration du 2,4-D pendant la dégradation, (b) Evolution temporelle du COT (degré de minéralisation)	112
Figure V.22	Concentration de l'intermédiaire 2,4-DCP et (b) évolution temporelle des ions de chlorure	113
Figure V.23	Mécanisme de la dégradation de 2,4-D avec le photocatalyseur Au/(TiO ₂ (B)-Anatase) nanobelts sous irradiation UVA	114
Figure V.24	(a) et (b) Les spectres d'interaction des photocatalyseurs avec 2,4-D sans irradiation UVA	117
Figure V.25	Interaction de la molécule de 2,4-D avec des catalyseurs	118
Figure V.26	Spectre des interactions de 2,4-D avec les photocatalyseurs avec	119

	irradiation UVA	
Figure VI.1	Préparation des photocatalyseurs nanobelts Ce-TiO ₂ (HP25-500) et Au/(Ce-HP25-550)	125
Figure VI.2	Diagrammes de diffraction des rayons X des photocatalyseurs nanobelts Ce-HP25-550 calciné, Ce-HP25 sans calcination et Au/(Ce-HP25-550)	126
Figure VI.3	(a) et (b) Analyse EDX de Ce-HP25-500 et Au/(Ce-HP25-550), (c) et (d) Micrographies MEB de Ce-HP25-500 et Au/(Ce-HP25-550)	127
Figure VI.4	(a) Concentration de 2,4-D pendant la dégradation, (b) le degré de minéralisation avec le photocatalyseur Ce-HP25 calciné à 550°C et le photocatalyseur non modifié HP25 calciné à 600°C	128
Figure VI.5	(a) CI formé (b) Intermédiaire 2,4-DCP, avec le photocatalyseur Ce-HP25 calciné à 550°C	129
Figure VI.6	Effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique du photocatalyseur Ce-HP25-550 nanobelt	130
Figure VI.7	(a) concentration de 2,4-D pendant la dégradation, (b) le degré de minéralisation, (c) CI formé (d) Intermédiaire 2,4-DCP, avec les photocatalyseurs Ce-HP25-550 et Au/(Ce-HP25-550)	131
Figure VI.8	La photodégradation de 2,4-D après 120 min d'irradiation avec le photocatalyseur Au/(Ce-HP25-500) nanobelt	132

Schéma V.1	Voie proposé de la dégradation de 2,4-D	95
-------------------	---	----

Liste des tableaux

Tableau I.1	Domaines d'applications des nanomatériaux	14
Tableau I.2	Caractéristiques structurales et électrochimiques des différents polymorphes de TiO ₂	16
Tableau I.3	Les principales caractéristiques physiques du Co	18
Tableau I.4	Propriété de molybdène	19
Tableau II.1	Principaux types de pollution des eaux	28
Tableau II.2	Les propriétés chimiques et physiques du phénol	30
Tableau II.3	Propriétés physico-chimiques de 2,4-D	32
Tableau II.4	Classification des procédés d'oxydation avancés	34
Tableau III.1	Les conditions correspondantes pour l'analyse HPLC pour les deux polluants	56
Tableau III.2	Les conditions d'analyse par chromatographie ionique	59
Tableau IV.1	Paramètres à trois niveaux pour la conception Taguchi du CoMo nanoparticules nanoparticules	66
Tableau IV.2	Matrice de planification par la méthode de Taguchi	67
Tableau IV.3	Résultats ANOVA du CoMo nanoparticules	70
Tableau V.1	Caractérisation DRX des photocatalyseurs	89
Tableau V.2	Pourcentage d'élimination du COT et constante de vitesse apparente (min ⁻¹) de la dégradation photocatalytique de 2,4-D	93
Tableau V.3	Caractérisation DRX des photocatalyseurs	100
Tableau V.4	Les bandes interdites Bg (gap) des photocatalyseurs	102
Tableau V.5	Surface spécifique BET, volume des pores	107
Tableau V.6	Analyse XPS des photocatalyseurs	109
Tableau V.7	Résultat de la toxicité de la dégradation de 2,4-D dans différent temps avec les photocatalyseurs HP25-600, Au-HP25-600, SGH-600, et Au-SGH-600	116
Tableau V.8	Les liaisons chimiques	118

Liste des abréviations

POA: Procédés d'oxydation avancée

BET: Surface spécifique Brunauer-Emmett-Teller

DRS: Spectrophotométrie en réflectance diffuse dans la région UV-visible

DRX: Diffraction des rayons X

FTIR : Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier

MEB: Microscopie électronique à balayage

TEM: Microscopie Electronique à Transmission

XPS: Spectroscopie photoélectronique à rayons X

HPLC : Chromatographie liquide haute résolution

COT : Carbone organique total

IONIC : Chromatographie ionique

UV-Vis: UV-Visible

Vis: visible

ANOVA: Analyse de la variance

P-value: Coefficient de probabilité

R^2 : Coefficient de détermination de la régression

R^2 ajusté : Coefficient de détermination ajusté

CoMo : Cobalt Molybdène

TiO₂ : Dioxyde de Titane

TiO₂(B) : Monoclinique TiO₂(B)

P25 : Aeroxide TiO₂ P25

2,4-D : Acide 2,4-Dichlorophénoxyacétique

2,4-DCP : 2,4-dichlorophénol

CHQ : Chloroquinone

4-CHC : 4-chlorocatéchol

BV : Bande de valance

BC : Bande de conduction

λ_{max} : Longueur d'onde maximale (UV- visible)

min : minute

ppm : Partie par million

e^-/h^+ : électron/trou

Introduction générale

Introduction générale

La qualité de l'eau est fondamentale pour la vie humaine et pour l'écologie de la planète. Parmi les grands problèmes liés à l'eau, la réduction de la pollution reste une équation majeure. Le problème est aggravé par la demande croissante en eau douce, vue la croissance démographique, industrielle et agricole ceux ci entraînent une dégradation de la qualité de l'eau potable au fil des ans.

Les effluents aqueux de matières organiques proviennent de l'industrie chimique et de l'activité agricole : sont les principales sources de contamination des eaux de surface et des eaux souterraines (les nappes phréatiques).

Les composés phénoliques sont des polluants dangereux, et toxiques même à concentration relativement basse. La pollution par le phénol est associée à la fois : à l'industrie (aux mines de charbon, aux raffineries...etc.) et aussi peut être généré à partir des déchets du métabolisme végétal, les eaux usées des zones urbaines...etc.). La présence de phénol dans l'eau confère une odeur phénolique aux eaux potable et peut avoir des effets toxiques sur : la vie humaine, la faune et la flore aquatiques [1], qui affecte les fonctions biochimiques [2,3].

Le secteur agricole est une des principales sources de pollution de l'eau, à cause de l'utilisation excessive des pesticides pour lutter contre des organismes nuisibles afin de répondre à la demande croissante de produits alimentaires.

Parmi ces pesticides, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D), est un herbicide et un produit agrochimique. Cet herbicide appartient au groupe des composés phénoxyacides, qui a été largement utilisé pour lutter contre les mauvaises herbes dicotylédones dans les cultures de céréales, en particulier le blé [4]. Cependant, la préoccupation concernant cet herbicide demeure. L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) peut sérieusement altérer la qualité des eaux de surface, peut nuire à la vie humaine et animale en raison de son effet perturbateur sur le système hormonal et de ses effets potentiellement cancérigène [5].

Des techniques de traitement alternatives devraient être développées ou adoptées pour traiter les différents polluants présents dans l'eau. Pour faire face à la dégradation croissante de la qualité de l'eau, des études ciblées ont été entreprises pour chercher des traitements efficaces. Les méthodes les plus prometteuses sont indiquées dans le contexte de la réduction des polluants dans l'eau : sont appelées les procédés d'oxydation avancés (AOP).

La méthode la plus prometteuse pour la décomposition de phénol et l'herbicide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) est la photocatalyse. La photocatalyse hétérogène est une technologie d'oxydation avancée utilisant un semi-conducteur comme photocatalyseur. L'une des principales applications de cette technique est d'éliminer les polluants dangereux et persistants, qui ne peuvent pas être éliminés par les techniques classiques de purification ou d'élimination, tant dans les effluents gazeux que dans les effluents aqueux [6]. Les processus photocatalytiques reposent sur l'absorption de photons par un matériau semi-conducteur dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite (E_g), permettant la formation d'une paire électron-trou (e^-/h^+) dans le semi-conducteur [4]. Cette paire électron-trou permet la formation de radicaux libres $\cdot\text{OH}$ et d'autres espèces d'oxygène réactif. Le transfert interfacial d'électrons et de trous dans le semi-conducteur entraîne l'initiation de réactions redox avec des adsorbats [7].

Divers types de photocatalyseurs utilisant dans la dégradation de ces composés organiques, tels que le dioxyde de titane (TiO_2) [4], Fe- TiO_2 [8], xérogel de cobalt/carbone [9], (Bi_2WO_6) [10], Au/ CeO_2 - TiO_2 [11].

Le dioxyde de titane (TiO_2) a été largement étudié en tant que matériau semi-conducteur en raison de son activité photocatalytique élevée et de sa stabilité chimique [12,13]. D'une manière générale, la structure de phase et la morphologie d'un catalyseur TiO_2 jouent un rôle important dans ses performances photocatalytiques. L'anatase et le rutile sont généralement considérés comme les phases les plus efficaces pour le processus photocatalytique, bien qu'il existe dans la nature quatre polymorphes distincts: l'anatase, le rutile, la brookite et le TiO_2 monoclinique ($\text{TiO}_2(\text{B})$) [14]. À l'exception de l'anatase et du rutile, les mélanges de phases n'ont pas été étudiés en profondeur. À cet égard, l'Aéroxide commercial TiO_2 P25 (P25) est un catalyseur en phase mixte (80% d'anatase et 20% de rutile), qui a fait preuve d'une excellente activité photocatalytique dans l'élimination de différents polluants [15].

En ce qui concerne la structure morphologique, de nombreux articles scientifiques ont mis l'accent sur l'élimination de l'herbicide acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) présent dans l'eau, à cet effet des différentes structures des photocatalyseurs ont été utilisées, telles que la structure en plaque mince [16], les nanosphères [17], et nanotubes [18]. Des recherches récentes se sont concentrées sur une nouvelle morphologie de nanostructure de TiO_2 , les nanobelt unidimensionnelles (1D). Ces structures ont un potentiel intéressant, car elles

peuvent être utilisées dans diverses applications, notamment les piles au lithium [18,19], des capteurs [20,21], dans la production d'hydrogène [22,23] le stockage [24], les cellules solaires [25] et dans la photocatalyse [26].

Il est connu qu'une façon de diminuer le taux de recombinaison des paires photogénérées consiste à modifier la surface du semi-conducteur par le dépôt superficiel de nanoparticules métalliques telles que Pt [27], Au [28] or Ag [29], améliorant leur efficacité photocatalytique.

Des nanoparticules de cobalt molybdène (CoMo) ont attiré beaucoup d'attention en raison de ses propriétés chimiques et catalytiques spéciales et ses structures à l'échelle nanométrique. Ils ont été utilisés comme des catalyseurs dans de nombreux procédés chimiques et pétrochimiques tels que l'hydrodésulfuration (HDS) [30], le craquage [31], la déshydrogénation [32] et l'hydrogénation [33]. Ces dernières années, des recherches scientifiques ont été orientées vers l'utilisation de ces catalyseurs pour la dégradation photocatalytique de composés organiques [34] et de molécules de colorant [35,36].

1. Objectifs visés

La recherche de nouveaux matériaux efficaces et adéquats pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques existants dans l'eau reste une question importante. Dans cette étude nous nous sommes orientés vers la synthèse des nanomatériaux à base de Cobalt et de Titane pour la dégradation de deux de polluants : du phénol et d'herbicide acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D).

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre présente étude qui a pour objectif :

-Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de Cobalt (Co) nanoparticule pour la photodégradation du phénol sous irradiation UVA. Des traitements statistiques ANOVA ont été utilisés.

-Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de dioxyde de titane (TiO_2) nanobelts pour la photodégradation de l'herbicide acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) sous irradiation UVA. Nous avons étudié différentes phases de TiO_2 nanobelts : biphasique monoclinique $\text{TiO}_2(\text{B})$ /anatase, monoclinique $\text{TiO}_2(\text{B})$ pur et anatase pure. Deux types de TiO_2 ont été utilisés comme précurseurs : commercial Aeroxide TiO_2 P25 et TiO_2 synthétisé

par voie sol-gel. De plus la surface des photocatalyseurs sélectionnés a été modifiée avec un métal noble tel que l'or (Au) et des nanoparticules de Cérium (Ce)

-Quatre voies de synthèse ont été utilisées pour la préparation de nos systèmes catalytiques (coprécipitation, hydrothermal, sol-gel et photodéposition).

2. Structure du manuscrit

Cette thèse se divise en six chapitres structurés comme suit :

Le premier chapitre donne un aperçu général sur les nanomatériaux, leurs propriétés, classification, fabrication, ainsi que les différentes applications potentielles de ces nanomatériaux.

Le deuxième chapitre sera consacré à la pollution de l'eau: les sources de pollution de l'eau, les principaux polluants, nous sommes intéressés à deux polluants : le phénol et l'herbicide acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4D), ainsi que les différents procédés de traitement, les procédés d'oxydation avancé (POA) en particulier la photocatalyse hétérogène.

Le troisième chapitre regroupe les techniques expérimentales utilisées:

- Les méthodes de synthèse des photocatalyseurs (coprécipitation, sol-gel, hydrothermale et photodéposition), les différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques (DRX, FTIR, MEB, UV-vis DRS, XPS, BET, SEM- EDX et MET);
- Les techniques analytiques utilisées dans la dégradation des polluants (chromatographie liquide haute résolution (HPLC-UV), carbone organique total (COT), chromatographie ionique (IONIC));
- Le test de toxicité par la bactérie *Vibrio Fischeri*.

Le quatrième chapitre représente :

- La synthèse des nanoparticules à base de cobalt molybdène CoMo par la méthode de coprécipitation;
- L'optimisation de la synthèse, utilisant des traitements statistiques ANOVA;
- L'efficacité des catalyseurs dans la photodégradation de phénol sous irradiation UVA.

Dans le cinquième chapitre, nous exposons :

- La préparation des systèmes catalytiques à base de dioxyde de titane (TiO_2) avec une structure nanobelt par le procédé hydrothermal, en utilisant deux types de nanoparticules de TiO_2 comme précurseur : l'un est synthétisé par la méthode sol-gel et l'autre commercial Aéroxyde TiO_2 P25 (P25);
- Le dopage des photocatalyseurs sélectionnés par l'or (Au) via la méthode de photodéposition;
- Les caractérisations physico-chimiques;
- L'efficacité photocatalytique dans la photodégradation d'herbicide acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) sous irradiation UVA;
- Le test de toxicité par la bactérie luminescente *Vibrio Fischeri*.

Le dernier chapitre comporte :

- La synthèse des systèmes binaire et ternaire : (Ce-TiO_2) et $\text{Au}/(\text{Ce-TiO}_2)$ par deux méthodes co-précipitation et photodéposition;
- Les caractérisations physico-chimiques des photocatalyseurs, ainsi que leurs efficacités photocatalytiques dans la photodégradation d'herbicide acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) sous irradiation UVA.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats obtenus sont mis en évidence.

Références bibliographiques

- [1] S. C. Ghadhi et U. M. X. Sangodkar, "Potentials of *Pseudomonas cepacia* PAA in bioremediation of aquatic wastes containing phenol," in Proceedings of National symposium frontiers in applied and environmental microbiology, 1995, pp. 11–13.
- [2] A. Nuhoglu et B. Yalcin, "Modelling of phenol removal in a batch reactor," *Process Biochemistry*, vol. 40, no. 3–4, pp. 1233–1239, 2005.
- [3] C. I. Nair, K. Jayachandran, et S. Shashidhar, "Biodegradation of phenol," *African Journal of Biotechnology*, vol. 7, no. 25, pp. 4951–4958, 2008.
- [4] E. I. Seck, J. M. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, O. M. González-Díaz, J. Araña, et J. Pérez-Peña, "Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 28–34, 2012.
- [5] C. Yu et al., "Photodegradation of 2,4-D induced by NO₂⁻ in aqueous solutions: The role of NO₂," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 26, no. 7, pp. 1383–1387, 2014.
- [6] W. Zhou, H. Liu, J. Wang, D. Liu, G. Du, et J. Cui, "Ag₂O/TiO₂ nanobelts heterostructure with enhanced ultraviolet and visible photocatalytic activity," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 2, no. 8, pp. 2385–2392, 2010.
- [7] K. Djebbar, T. Sehili, et D. Constantine, "Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid over Titanium Dioxide and Zinc Oxide in Aqueous Solution," pp. 269–276, 1998.
- [8] S. H. Borji, S. Nasser, A. H. Mahvi, R. Nabizadeh, et A. H. Javadi, "Investigation of photocatalytic degradation of phenol by Fe (III)-doped TiO₂ and TiO₂ nanoparticles," *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, vol. 12, no. 1, p. 101, 2014.
- [9] H. Sun, H. Tian, Y. Hardjono, C. E. Buckley, et S. Wang, "Preparation of cobalt/carbon-xerogel for heterogeneous oxidation of phenol," *Catalysis today*, vol. 186, no. 1, pp. 63–68, 2012.
- [10] J. Sheng, X. Li, and Y. Xu, "Generation of H₂O₂ and OH radicals on Bi₂WO₆ for phenol degradation under visible light," *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 3, pp. 732–737, 2014.
- [11] C. Guzmán, G. Del Angel, R. Gómez, F. Galindo-Hernández, et C. Ángeles-Chavez, "Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over Au/TiO₂-CeO₂ photocatalysts: effect of the CeO₂ content on the photoactivity," *Catalysis Today*, vol. 166, no. 1, pp. 146–151, 2011.

- [12] Q. Chen, H. Liu, Y. Xin, et X. Cheng, "TiO₂ nanobelts-effect of calcination temperature on optical, photoelectrochemical and photocatalytic properties," *Electrochimica acta*, vol. 111, pp. 284–291, 2013.
- [13] L. Yang, W. Sun, S. Luo, et Y. Luo, "White fungus-like mesoporous Bi₂S₃ ball/TiO₂ heterojunction with high photocatalytic efficiency in purifying 2,4-dichlorophenoxyacetic acid/Cr (VI) contaminated water," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 156, pp. 25–34, 2014.
- [14] J. Dai, J. Yang, X. Wang, L. Zhang, et Y. Li, "Enhanced visible-light photocatalytic activity for selective oxidation of amines into imines over TiO₂(B)/anatase mixed-phase nanowires," *Applied Surface Science*, vol. 349, pp. 343–352, 2015.
- [15] Q. Xu, Y. Ma, J. Zhang, X. Wang, Z. Feng, et C. Li, "Enhancing hydrogen production activity and suppressing CO formation from photocatalytic biomass reforming on Pt/TiO₂ by optimizing anatase-rutile phase structure," *Journal of catalysis*, vol. 278, no. 2, pp. 329–335, 2011.
- [16] H. Chen, Z. Zhang, Z. Yang, Q. Yang, B. Li, et Z. Bai, "Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS," *Chemical Engineering Journal*, vol. 273, pp. 481–489, 2015.
- [17] A. A. Vega, G. E. Imoberdorf, and et M. Mohseni, "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in a fluidized bed photoreactor with composite template-free TiO₂ photocatalyst," *Applied Catalysis A : General*, vol. 405, pp. 120–128, 2011.
- [18] Y. Tang et al., "Efficient removal of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water using Ag/reduced graphene oxide co-decorated TiO₂ nanotube arrays," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 241–242, pp. 323–330, 2012.
- [19] D. Chao et al., "A V₂O₅/Conductive-Polymer Core/ Shell Nanobelt Array on Three-Dimensional Graphite Foam : A High-Rate , Ultrastable , and Freestanding Cathode for Lithium-Ion Batteries," *Adv. Mater*, pp. 1–7, 2014.
- [20] B. X. Fang et al., "Single-Crystalline ZnS Nanobelts as Ultraviolet-Light Sensors," *Adv. Mater*, pp. 2034–2039, 2009.
- [21] L. Li et al., "Optical Sensor Based on a Single CdS Nanobelt," *Sensors*, vol. 14, pp. 7332–7341, 2014.
- [22] S. Sun, P. Gao, Y. Yang, P. Yang, Y. Chen, et Y. Wang, "N-Doped TiO₂ Nanobelts with Coexposed (001) and (101) Facets and Their Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, p. 18126–18131, 2016.

- [23] V. A. Online et al., “MoO₂ nanobelts@nitrogen self-doped MoS₂ nanosheets as effective electrocatalysts for hydrogen evolution reaction,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 11358–11364, 2014.
- [24] M. Harilal et al., “Continuous nanobelts of nickel oxide -cobalt oxide hybrid with improved capacitive charge storage properties,” *Materials and Design*, vol. 122, pp. 376–384, 2017.
- [25] L. Zhang et al., “Graphene-CdSe Nanobelt Solar Cells with Tunable Configurations,” *Nano Res*, vol. 4, no. 9, pp. 891–900, 2011.
- [26] J. Long et al., “Bi₂MoO₆ nanobelts for crystal facet-enhanced photocatalysis,” *Small*, vol. 10, no. 14, pp. 2791–2795, 2014.
- [27] M. Abdennouri et al., “Photocatalytic degradation of 2,4-D and 2,4-DP herbicides on Pt/TiO₂ nanoparticles,” *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 19, pp. 485–493, 2015.
- [28] R. M. Mohamed et I. A. Mkhaliid, “Visible light photocatalytic degradation of cyanide using Au-TiO₂/multi-walled carbon nanotube nanocomposites,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 22, pp. 390–395, 2015.
- [29] W. Zhou, H. Liu, J. Wang, D. Liu, G. Du, et J. Cui, “Ag₂O/TiO₂ Nanobelts Heterostructure with Enhanced Ultraviolet and Visible Photocatalytic Activity,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 2, no. 8, pp. 2385–2392, 2010.
- [30] M. Egorova et R. Prins, “Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 225, no. 2, pp. 417–427, 2004.
- [31] X. Wang et al., “Hydro-upgrading performance of fluid catalytic cracking diesel over different crystal forms of alumina-supported CoMo catalysts,” *Energy & fuels*, vol. 31, no. 7, pp. 7456–7463, 2017.
- [32] A. Moronta et al., “Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene catalyzed by Co, Mo and CoMo catalysts supported on natural and aluminum-pillared clays: Effect of the metal reduction,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 310, pp. 199–204, 2006.
- [33] D. Kochetkova, J. Blažek, P. Šimáček, M. Staš, and Z. Beňo, “Influence of rapeseed oil hydrotreating on hydrogenation activity of CoMo catalyst,” *Fuel Processing Technology*, vol. 142, pp. 319–325, 2016.
- [34] V. Umapathy et P. Neeraja, “Sol-gel synthesis and characterizations of CoMoO₄ nanoparticles: an efficient photocatalytic degradation of 4-Chlorophenol,” *Journal of nanoscience and nanotechnology*, vol. 16, no. 3, pp. 2960–2966, 2016.
- [35] M. Edrissi, S. Samadiani-Isfahani, et M. Soleymani, “Preparation of cobalt molybdate

nanoparticles; Taguchi optimization and photocatalytic oxidation of Reactive Black 8 dye,” Powder technology, vol. 249, pp. 378–385, 2013.

- [36] M. Pirhashemi et A. Habibi-Yangjeh, “Facile fabrication of novel ZnO/CoMoO₄ nanocomposites: Highly efficient visible-light-responsive photocatalysts in degradations of different contaminants,” Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 363, pp. 31–43, 2018.

Chapitre I

Généralité sur les nanomatériaux

1 Introduction

Les nanomatériaux sont la pierre angulaire des nanosciences et des nanotechnologies. Ces nanomatériaux connaissent un essor mondial dans le domaine interdisciplinaire de la recherche et du développement, comme la physique, la chimie, la biologie, la médecine et les sciences de l'ingénieur. À l'échelle nanométrique, des caractéristiques dimensionnelles et des propriétés particulières apparaissent, utilisées notamment pour des nouvelles applications technologiques.

2 Définition des nanomatériaux

Aujourd'hui, la nanotechnologie est l'une des tendances les plus importantes de la science des matériaux. Est considéré un nanomatériau tout matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm [1].

3 Propriétés des nanomatériaux

Les propriétés physiques les plus connues des nanomatériaux sont : (i) une fraction importante d'atomes de surface, (ii) une énergie de surface importante, (iii) un confinement spatial et (iv) des imperfections réduites. Voici quelques exemples [2,3].

- Les propriétés mécaniques : Les nanomatériaux peuvent atteindre la résistance théorique. Généralement, les nanomatériaux ne possèdent que peu de défauts dans leur structure, et l'amélioration de la résistance mécanique est simplement due à la probabilité réduite de défauts.
- Les propriétés optiques : Les nanomatériaux présentent une variété de propriétés optiques inhabituelles et intéressantes. Un large éventail d'effets optiques peut être généré avec de nombreuses applications utiles. Les structures à l'échelle nanométrique constituées de métaux tels que l'or peuvent supporter des modes de plasmons de surface, ce qui donne une particule fortement colorée et qui peut changer avec leurs tailles.
- La conductivité électrique des nanomatériaux peut être considérablement améliorée avec un minimum de défauts de structure.
- Les nanomatériaux présentent un comportement paramagnétique important à l'échelle nanométrique en raison de l'énorme énergie de surface.

- Conductivité thermique : En raison de la vibration de liaison covalente dans la structure nanomatériaux, conduit à une conductivité thermique très élevée. Sa conductivité thermique est 10 fois supérieure à celle du métal.

4 Classifications des nanomatériaux

4.1 Classification selon l'origine

Les nanomatériaux peuvent être classés selon leur origine en naturelle ou artificielle.

Il est généralement admis que les substances dérivées du secteur des nanotechnologies sont issues d'activités anthropiques intentionnelles sont nommés les nanomatériaux manufacturés tel que le dioxyde de titane, le noir de carbone, la silice amorphe. Il existe également, les substances de taille nanométrique présentes de manière non intentionnelle, qu'elles soient d'origine naturelle (volcans, feux de forêt, poussières cosmiques) ou provenant d'émissions polluantes tel que : les émissions de moteur à combustion, parfois sont nommés les particules ultrafines [4,5].

4.2 Classification selon la composition chimique

Les nanomatériaux peuvent être de nature organique, inorganique ou mixte [4,6].

4.3 Classification selon la structure

- **Les nano-objets** : Tout objet dont les dimensions dans l'espace se situent à l'échelle nanométrique, (compris entre 1 et 100nm) [6].
- **les nanoparticules** : Une nanoparticule est un assemblage de milliers d'atomes, formant un objet de taille nanométrique (1 à 100 nm).
- **Un nano-composite** : est constitué de nano-objets incorporés dans une matrice ou de polymère. Selon leur nature, des nano-objets peuvent modifier les propriétés du matériau : résistance mécanique, flexibilité/rigidité, propriétés thermiques, électriques, magnétiques.
- **Matériaux nano-poreux** : Les matériaux nano-poreux sont des matériaux contenant des nanopores de taille nanométrique qui peuvent contenir un gaz ou un liquide.
- **Les matériaux nanostructurés** sont des matériaux qui possèdent une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique.

4.4 Classification des nanomatériaux selon leurs dimensionnements

Le premier schéma de classification de nanomatériaux a été présenté par Gleiter en 1995 [7] et expliquée plus en détail par Skorokhod en 2000 [8]. Pokropivny et Skorokhod [9] ont rapporté les différentes classes des nanomatériaux (Figure 1).

4.4.1 Les nanomatériaux 0D

Aux dimensions bien contrôlées, ils comprennent divers types de nanoparticules: tels que les points quantiques noyau-coquille, les réseaux de particules uniformes (points quantiques), les réseaux de particules hétérogènes, les nanolentilles, les sphères creuses ont été synthétisées par plusieurs groupes de recherche [11,12].

4.4.2 Les nanomatériaux unidimensionnels (1D)

Les nanomatériaux unidimensionnels (1D) sont des matériaux avec une dimension à nanométrique. ces nanomatériaux ont des structure en couche ou stratifié et les films minces (Les monochouche [12]. Nanorodes [13], nanofils [14] et nanobelts [15]). Ce type de nanomatériaux est utilisé dans divers domaines comme l'électronique, la chimie et l'ingénierie.

4.4.3 Les nanomatériaux bidimensionnels (2D)

Ils comprennent des matériaux ayant des dimensions à l'échelle nanométrique dans deux directions. Les nanomatériaux 2D se présentent sous formes de plaques comme les nanofilms et les nanocouches.

4.4.4 Les nanomatériaux (3D)

Les nanomatériaux (3D) sont les matériaux nanométriques dans les trois dimensions, des structures généralement composées de cristallites. Les nanoparticules tridimensionnelles (3D) incluent les nanocomposites et les matériaux nanostructurés [17,18]. Ces matériaux possèdent des propriétés spécifiques provenant de leurs spécifications géométriques et de leur morphologie.

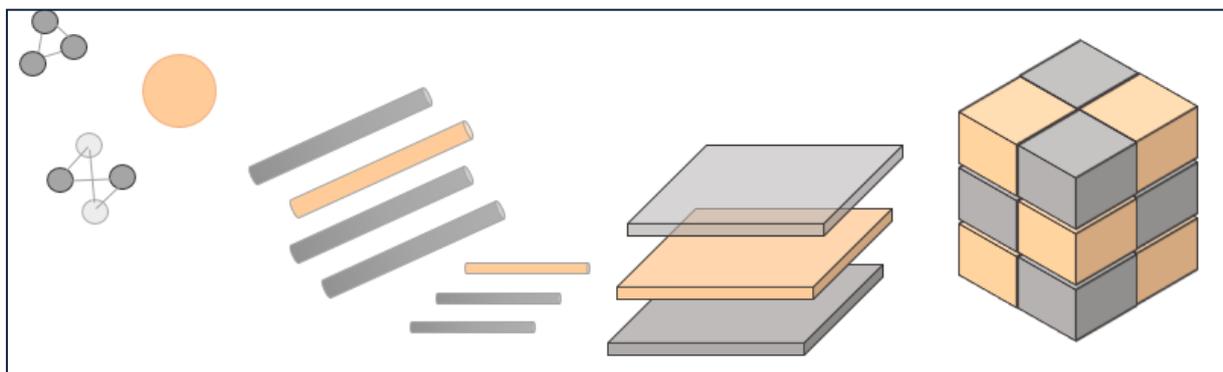


Figure 1. Classification des nanomatériaux [19].

5 Synthèse des nanomatériaux

Les méthodes de synthèse de nanomatériaux peuvent être classées en deux groupes principaux (figure 2) [20,21].

-L'approche ascendante « top-down » permet de construire des nanomatériaux à partir des constituant plus petit (ion, atome et molécule). Leur assemblage ou leur positionnement des atomes, s'effectue de façon précise et contrôlé, permettant ainsi l'élaboration des matériaux [21].

-L'approche descendante « bottom-up » consiste à réduire la taille d'un matériau volumineux jusqu'à l'obtention des proportions nanométriques [22].

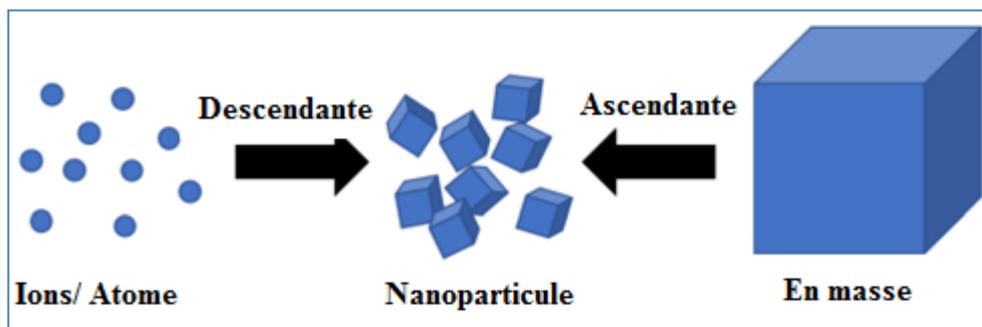


Figure 2. Méthodes de synthèse de nanomatériaux [20].

6 Application

En raison de leurs propriétés distinctives, les nanomatériaux ont été utilisés dans de nombreux domaines technologiques innovants regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1. Domaines d'applications des nanomatériaux.

Secteur d'activité	Exemple d'application
Automobile et aéronautique [23]	<ul style="list-style-type: none"> • Matériaux renforcés et plus légers. • Peintures anti-rayures/salissures/corrosion. • Aditifs pour diesel permettant une meilleure combustion. • Pneumatique plus durable et recyclable.
Électronique et Communication [24]	<ul style="list-style-type: none"> • Mémoires hautes densités. • Processeurs miniaturisés. • Ordinateurs rapides. • Technologies sans fil. • Écrans plats.
Chimie et matériaux [25]	<ul style="list-style-type: none"> • Vitres autonettoyantes. • Pigments. • Catalyseurs multifonctionnel. • Textiles antibactériens et ultra-résistants. • Isolation thermique.
Pharmacie, biomédicales et Biotechnologie [26]	<ul style="list-style-type: none"> • Médicaments délivrés uniquement à des organes précis. • Régénération des os et tissus.
Cosmétiques [27]	<ul style="list-style-type: none"> • Crèmes solaire. • Rouge à lèvres meilleure tenue.
Santé [28]	<ul style="list-style-type: none"> • Destruction de tumeurs par chauffages. • Thérapie génique : nano vecteurs pour transfert de gènes. • Microchirurgie: nano-implants et prothèses.
Energie [29]	<ul style="list-style-type: none"> • Nouveaux types de batterie. • Cellules photovoltaïques nouvelle génération. • Photosynthèse artificielle.
Environnement et écologie [30]	<ul style="list-style-type: none"> • Diminution des émissions de dioxyde de carbone. • Production d'eau ultra-pure à partir d'eau de mer. • Couche non toxique fonctionnel de capteur pour la dépollution environnementale.

7 Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur couramment utilisés dans diverse domaine en raison de ses propriétés structurales particulières, de sa stabilité chimique, de non toxicité biologique et de son faible coût [31].

Le TiO_2 possède quatre principaux polymorphes cristallins (Figure 3): l'anatase, le rutile, la brookite et le $\text{TiO}_2(\text{B})$, qui ont des propriétés et des applications différentes. Le rutile, l'anatase et la phase $\text{TiO}_2(\text{B})$ jouent un rôle dans les applications de TiO_2 en photocatalyse hétérogène.

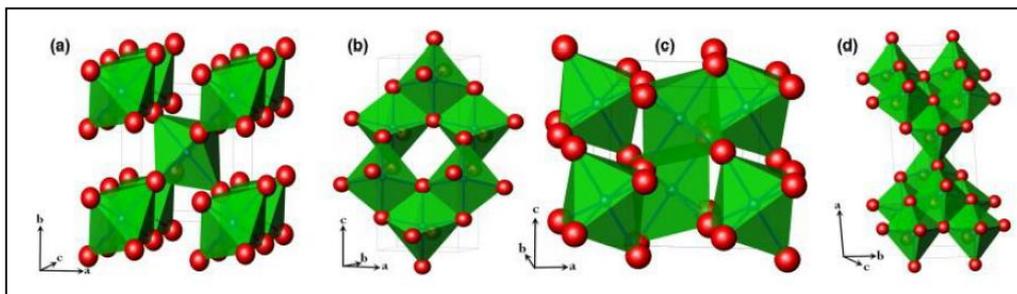


Figure 3. Schéma de la maille élémentaire de TiO_2 : a) Rutile, b) Anatase, c) $\text{TiO}_2(\text{B})$, d) brookite [32].

L'unité de base de la structure cristalline du TiO_2 est un octaèdre d'atomes (TiO_6) dont l'oxygène occupe les sommets et au centre un atome de titane. Dans le rutile, les ions O^{2-} 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^{4+} occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO_6 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 [32]. La phase métastable $\text{TiO}_2(\text{B})$ de symétrie monoclinique possède une structure lamellaire [33]. Les principales caractéristiques structurales et électrochimiques des différents polymorphes de TiO_2 sont regroupées au tableau 2.

Les nanomatériaux à base de titane sont des matériaux idéaux pour la photocatalyse hétérogène car leur structure électronique permet la séparation des porteurs de charge excités lors de l'absorption de photons d'énergies supérieures ou égales à la bande interdite énergétique du semi-conducteur. Les porteurs de charge séparés dans l'espace peuvent alors réagir avec les espèces cibles adsorbées à la surface du semi-conducteur dans des réactions de réduction ou d'oxydation [34].

Tableau 2. Caractéristiques structurales et électrochimiques des différents polymorphes de TiO_2 [32].

Structure	Groupe d'espace	Densité ($g\ cm^{-3}$)	Paramètres de maille (\AA°)	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
Brookite	Orthorhombique $Pbca$	3,99	$a = 9,17 ; b = 5,46$ $c = 5,14$	3,10
$TiO_2(B)$ (Bronze)	Monoclinique $C2/m$	3,64	$a = 12,17 ; b = 3,74$ $c = 6,51 ; B = 107,30^\circ$	3,05

Du point de vue thermodynamique, le rutile est la forme la plus stable de dioxyde de titane dans les conditions standards. L'anatase et la brookite se transforment en rutile à partir d'une température de 670°C [32, 35]. La phase métastable $TiO_2(B)$ se transforme en anatase sous l'action de la température et/ou de la pression [32].

Le TiO_2 anatase et rutile en phase mixte, est un excellent exemple de séparation spatiale efficace des porteurs de charge dans lesquels des électrons de rutile générés par une irradiation par la lumière visible sont transférés à l'anatase, produisant des états séparés par une charge de longue durée. Des nanocomposites de TiO_2 anatase/brookite et rutile/brookite destinés à améliorer l'activité photocatalytique [31].

Récemment la phase $TiO_2(B)$ a attiré beaucoup d'attention en tant que matériau prometteur à utiliser dans les batteries au lithium ionique, les cellules solaires sensibilisées aux colorants, les capteurs d'humidité et les photocatalyseurs pour des applications environnementales. Diverses morphologies de $TiO_2(B)$ telles que des nanofils et des nanotubes ont été synthétisées, présentant une surface spécifique importante et une performance photocatalytique efficaces [36], comme le phase mixte $TiO_2(B)$ /anatase a attiré beaucoup d'attention dans divers travaux en raison de l'activité photocatalytique accrue sous irradiation UV [34].

7.1 TiO₂ nanobelt (NB)

Les nanobelts sont considéré comme des nanostructures unidimensionnelles (1D). Ces dernières années, les nanobelts (NB) de TiO₂ ont fait l'objet d'une large attention dans le domaine de la photocatalyse en raison de leur morphologie unique [15]. Il possède une morphologie particulière en forme des rubans, ce qui leur confère des grandes surfaces spécifiques. La surface lisse de TiO₂ nanobelt peut être utilisée comme plate-forme pour assembler diverses nanoparticules afin de former des nano-hétérostructures (NSH) [15].

Grâce à une conception rationnelle et à une synthèse contrôlable, les hétérostructures de surface de TiO₂ NB (TiO₂-NSH) conservent également les propriétés photocatalytiques du TiO₂. L'application des principes de conception de bande interdite et la conception d'hétérostructure de surface du semi-conducteur dans les TiO₂-NSH permet de réaliser des photocatalyseurs avec des rendements élevés et des spectres d'absorption larges.

8 Métaux de transition

Selon L'union internationale de chimie pure et appliquée IUPAC est définit : un métal de transition est un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique *d* incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique *d* est incomplète [37]. Ces éléments occupent 90 % de la classification périodique. Leur particularité est leurs orbitales *d* qui leur confèrent certaines propriétés particulières : couleur, magnétisme, des bons conducteurs thermiques et électriques, Ils ont une vitesse d'oxydation modérée à l'air libre.

8.1 Les métaux nobles

Les métaux nobles sont des métaux non réactifs dans l'air, dont l'énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène, ils sont résistent à l'oxydation, et à la corrosion.

8.2 Métaux non nobles

Ils s'oxydent plus facilement à l'air libre, dont l'énergie de première ionisation est inférieure à celle de l'hydrogène.

8.3 Cobalt

Le cobalt est l'élément chimique de numéro atomique 27, de symbole Co. C'est un métal ferromagnétique, que l'on trouve à l'état naturel. Ses propriétés physiques sont assez similaires à celles du fer et du nickel. Le tableau 3 résume les principales propriétés physiques du Co [38].

Tableau 3. Les principales caractéristiques physiques du Co.

Masse atomique	58,93 u
La température de fusion	1493 °C
La densité	8,85 g/cm ³
La conductivité thermique	69,0 W/m·K
La structure électronique	[Ar] 4s ² 3d ⁷

Le cobalt est un élément dur, sous forme poudre grise métallique. Il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles sous forme de métal ou de composés (oxydes, sulfates, sulfures, chlorures). Le cobalt possède deux structures cristallines (Figure 4): l'hexagonale compact (hcp) en dessous de 698K (420°C) de paramètres de maille $a = 0.251$ nm et $c=0.407$ nm, à haute température le cobalt a une structure cubique à face centrées (cfc) de paramètre $a = 0.355$ nm [39].

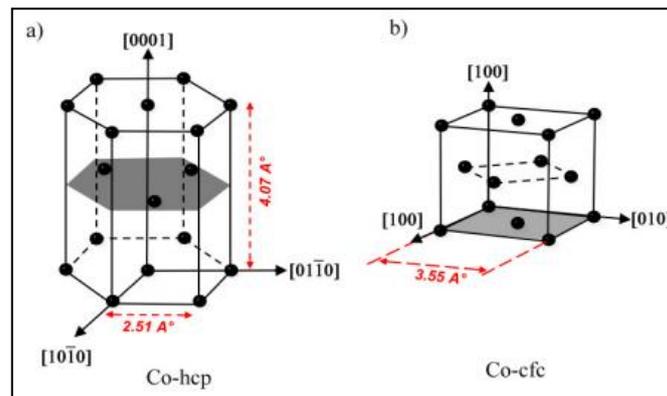


Figure 4. Structures cristalline du cobalt [38].

Le cobalt est utilisé dans plusieurs domaines comme :

Fabrication de superalliages, de revêtements résistants à l'usure, résistants à la corrosion. Le cobalt entre dans la composition des piles et des catalyseurs [38].

8.4 Molybdène

Le Molybdène (Mo) est un métal de transition. Le Mo est un métal blanc argenté, dur, résistant à la corrosion. C'est un matériau réfractaire approprié pour les alliages nécessitant une amélioration de la rigidité et de la résistance à la chaleur [40]. On trouve du molybdène dans la molybdénite (MoS_2) et la wulfénite (MoO_4Pb) [41]. Il possède une structure cristallographique cubique faces centrées avec un paramètre cristallin $a = 0.3147$ nm (figure 5).

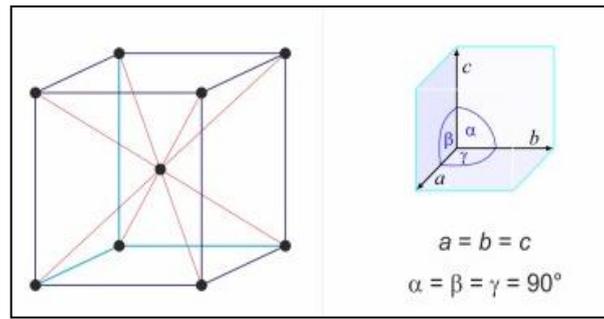


Figure 5. Structure cristalline du molybdène.

Tableau 4. Propriétés de molybdène.

Masse atomique	95.96 g.mol ⁻¹
La température de fusion	(2623°C)
La densité	(10.22 g/cm ³)
La conductivité thermique	138 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ à 20°C
La structure électronique	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹

Le molybdène est un matériau très important, utilisé comme produit chimique, pour la fabrication des lubrifiants, comme catalyseurs, dans les pigments de peinture et les inhibiteurs de corrosion [38]. L'addition d'une faible quantité de molybdène durcit l'acier, grâce à sa température de fusion élevée [43,44]. Il est également utilisé dans les aciers inoxydables à la corrosion, pour les systèmes de distribution d'eau, les équipements de traitement chimique.

Les bimétalliques de CoMo sont des familles importantes de matériaux inorganiques qui ont fait l'objet de recherches intensives en raison de leurs nombreuses applications telles que la photoluminescence, magnétique, catalyse, photoluminescence [44].

Le cobalt molybdène CoMo est un matériau technologique important utilisé comme catalyseur dans de nombreux processus chimiques et pétrochimiques tels que le craquage [45], la déshydrogénation [46], l'hydrogénation [47] et l'hydrodésulfuration (HDS) [48].

9 Conclusion

Les nanomatériaux sont considérés comme importants et ne cessent de croître dans les domaines des nanosciences et des nanotechnologies. les chercheurs ont investi beaucoup d'efforts dans la synthèse et les applications de divers nanomatériaux, en raison de leurs caractéristiques dimensionnelles fascinantes et de leurs applications dans divers domaine. Ce chapitre présente des généralités sur les nanomatériaux : leurs propriétés, classification et leurs fabrications. Cette étude porte sur les nanomatériaux à base de CoMo et du semi-conducteur TiO_2 .

10 Références bibliographiques

- [1] J. P. La Commission Européenne, “Recommandation De La Commission du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux,” Journal officiel de l’Union européenne, no. 2011/696/UE, p. 275/38-275/40, 2011.
- [2] T. R. Rajeswari et T. Kalpana, “Classifications, properties and wide applications of nanomaterials,” Indian Journal of Research in Pharmacy and Biotechnology, vol. 4, no. 6, pp. 293–296, 2016.
- [3] Guozhong Cao, Nanostructures & Nanomaterials , Synthesis, Properties & Applications, Imperial C, 2nd Edition, 2004.
- [4] I. Bhatt et B. N. Tripathi, “Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment,” Chemosphere, vol. 82, pp. 308–317, 2011.
- [5] B. Nowack et T. D. Bucheli, “Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment,” Environmental Pollution, vol. 150, pp. 5–22, 2007.
- [6] W. Djeghboub, “Nanoparticules d’or et d’argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation,” Mémoire de Magister, Université de Mentouri Constantine, 2010.
- [7] H. Gleiter, “Nanostructured materials: basic concepts and microstructure,” Acta materialia, vol. 48, no. 1, pp. 1–29, 2000.
- [8] V. V Skorokhod, I. V Uvarova, et A. V Ragulya, “Physico-chemical kinetics in nanostructured systems,” Kyiv: Academperiodica, vol. 1, pp. 180–192, 2001.
- [9] V. V Pokropivny et V. V Skorokhod, “Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science,” Materials Science and Engineering C, vol. 27, pp. 990–993, 2007.
- [10] Y. Kim, J. H. Han, B. H. Hong, et Y. Kwon, “Electrochemical synthesis of CdSe quantum-dot arrays on a graphene basal plane using mesoporous silica thin-film templates,” Advanced Materials, vol. 22, no. 4, pp. 515–518, 2010.
- [11] J. Wang, M. Lin, Y. Yan, Z. Wang, P. C. Ho, et K. P. Loh, “CdSe/AsS Core– Shell Quantum Dots: Preparation and Two-Photon Fluorescence,” Journal of the American Chemical Society, vol. 131, no. 32, pp. 11300–11301, 2009.
- [12] S. A. Mayén-Hernández, F. Paraguay-Delgado, F. de Moure-Flores, G. Casarrubias-Segura, J. J. Coronel-Hernández, et J. Santos-Cruz, “Synthesis of TiO₂ thin films with highly efficient surfaces using a sol-gel technique,” Materials Science in Semiconductor Processing, vol. 37, pp. 207–214, 2015.

- [13] S. Kathirvel, C. Su, Y. Shiao, Y. Lin, B. Chen, et W. Li, "Solvothermal synthesis of TiO₂ nanorods to enhance photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells," *Solar Energy*, vol. 132, pp. 310–320, 2016.
- [14] J. Lee, Y. Lee, H. Song, D. Jang, et Y. Choa, "Synthesis and characterization of TiO₂ nanowires with controlled porosity and microstructure using electrospinning method," *Current Applied Physics*, vol. 11, pp. 210–214, 2011.
- [15] X. Zhang, Y. Wang, B. Liu, Y. Sang, et H. Liu, "Heterostructures construction on TiO₂ nanobelts: A powerful tool for building high-performance photocatalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 202, pp. 620–641, 2017.
- [16] V. A. Online, B. Jiang, C. Li, V. Malgras, et Y. Yamauchi, "Synthesis of ternary PtPdCu spheres with three-dimensional nanoporous architectures toward superior electrocatalysts," *Journal of Materials Chemistry A*, 2015.
- [17] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, et K. S. Kim, "Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices," *Progress in Materials Science*, vol. 57, no. 4, pp. 724–803, 2012.
- [18] J. Lian, "Template-free Hydro/solvothermal Synthesis, Characterization, and Applications of Metal Oxides Nanomaterials," Thèse de Doctorat, Université de Hong Kong, Chine, 2013.
- [19] Echo D. Adcock Smith, "Synthesis and characterization of doped ZnO nanomaterials: Potential application in third generation solar cells," Thèse de Doctorat, Université de Tulsa, 2017.
- [20] I. D. Johnson, "Continuous Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials for Rechargeable Battery Applications," Thèse de Doctorat, Université de Collège London (UCL), 2017.
- [21] A. Nemancha, J.-L. Rehspringer, et D. Khatmi, "Synthesis of palladium nanoparticles by sonochemical reduction of palladium (II) nitrate in aqueous solution," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 1, pp. 383–387, 2006.
- [22] H. Moumeni, S. Alleg, et J. M. Greneche, "Structural properties of Fe₅₀Co₅₀ nanostructured powder prepared by mechanical alloying," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 386, no. 1–2, pp. 12–19, 2005.

- [23] S. Abdalla, R. Al-Wafi, et A. Pizzi, “Stability and combustion of metal nano-particles and their additive impact with diesel and biodiesel on engine efficiency: A comprehensive study,” *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 9, no. 2, p. 22701, 2017.
- [24] M. Kapilashrami, Y. Zhang, Y.-S. Liu, A. Hagfeldt, et J. Guo, “Probing the optical property and electronic structure of TiO₂ nanomaterials for renewable energy applications,” *Chemical reviews*, vol. 114, no. 19, pp. 9662–9707, 2014.
- [25] D. Zhang, X. Du, L. Shi, et R. Gao, “Shape-controlled synthesis and catalytic application of ceria nanomaterials,” *Dalton transactions*, vol. 41, no. 48, pp. 14455–14475, 2012.
- [26] Y. Zhang, T. R. Nayak, H. Hong, et W. Cai, “Biomedical applications of zinc oxide nanomaterials,” *Current molecular medicine*, vol. 13, no. 10, pp. 1633–1645, 2013.
- [27] E. B. Souto and R. H. Müller, “Cosmetic features and applications of lipid nanoparticles (SLN[®], NLC[®]),” *International Journal of Cosmetic Science*, vol. 30, no. 3, pp. 157–165, 2008.
- [28] N. Pidgeon, B. H. Harthorn, K. Bryant, et T. Rogers-Hayden, “Deliberating the risks of nanotechnologies for energy and health applications in the United States and United Kingdom,” *Nature Nanotechnology*, vol. 4, no. 2, p. 95, 2009.
- [29] A. H. Khan et al., “Two-dimensional (2D) nanomaterials towards electrochemical nanoarchitectonics in energy-related applications,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 90, no. 6, pp. 627–648, 2017.
- [30] A. Hoel, L. F. Reyes, P. Heszler, V. Lantto, et C.-G. Granqvist, “Nanomaterials for environmental applications: novel WO₃-based gas sensors made by advanced gas deposition,” *Current Applied Physics*, vol. 4, no. 5, pp. 547–553, 2004.
- [31] H. Lo, N. O. Gopal, S. Sheu, et S. Ke, “Electron Paramagnetic Resonance Investigation of Charge Transfer in TiO₂(B)/Anatase and N-TiO₂(B)/Anatase Mixed-Phase Nanowires: The Relative Valence and Conduction Band Edges in the Two Phases,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 2, no. 118, p. 2877–2884, 2014.
- [32] O. Lakbita, “Photocatalyseurs à base de Ag₂CO₃ et TiO₂ déposés par voie humide (sol-gel, précipitation) et sèche (mécanosynthèse) sur des supports argileux d’origine naturelle,” Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2016.
- [33] J. F. Banfield, D. R. Veblen, et D. J. Smith, “The identification of naturally occurring TiO₂ (B) by structure determination using high-resolution electron microscopy, image simulation, and distance-least-squares refinement,” *American Mineralogist*, vol. 76, no.

- 3–4, pp. 343–353, 1991.
- [34] A. M. Lacerda, “Modified TiO₂ Photocatalysts for the Degradation of Organic Pollutants and H₂ generation via Solar Energy Conversion,” Thèse de Doctorat, Université Queen Mary de Londres, 2015.
- [35] A. A. Gribb et J. F. Banfield, “Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂,” *American Mineralogist*, vol. 82, no. 7–8, pp. 717–728, 1997.
- [36] B. Liu, A. Khare, et E. S. Aydil, “TiO₂-B/anatase core-shell heterojunction nanowires for photocatalysis,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 3, no. 11, pp. 4444–4450, 2011.
- [37] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Compendium of Chemical Terminology Gold Book*. 2012.
- [38] Y. Messaoudi, “Effet des additifs organiques sur les propriétés de nanostructures de Co-Mo obtenues par déposition électrochimique,” Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif 1, 2018.
- [39] O. Benamara, “Croissance physique d’îlots de Pt et Co sur oxydes pour l’auto-organisation de nano-bâtonnets de Co élaborés par synthèse chimique,” Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, INSA, 2010.
- [40] M. Tomassini, “Synthèse de couches minces de molybdène et application au sein des cellules solaires à base de Cu (In, Ga) Se₂ co-évaporé,” Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2013.
- [41] N. Breillat, “Traçage des minéralisations à molybdène à l’échelle mondiale: variation du $\delta_{98}\text{Mo}$ en complément des outils isotopiques Pb, S, Re-Os,” Thèse de Doctorat, Université d’Orléans, 2015.
- [42] H. Moumeni, S. Alleg, et J. M. Greneche, “Formation of ball-milled Fe–Mo nanostructured powders,” *Journal of alloys and compounds*, vol. 419, no. 1–2, pp. 140–144, 2006.
- [43] H. Moumeni, A. Nemancha, S. Alleg, et J. M. Grenèche, “Hyperfine interactions and structural features of Fe–44Co–6Mo (wt.%) nanostructured powders,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 138, no. 1, pp. 209–214, 2013.
- [44] G. Kianpour, M. Salavati-Niasari, et H. Emadi, “Precipitation synthesis and characterization of cobalt molybdates nanostructures,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 58, pp. 120–129, 2013.
- [45] X. Wang et al., “Hydro-upgrading performance of fluid catalytic cracking diesel over

- different crystal forms of alumina-supported CoMo catalysts,” *Energy & fuels*, vol. 31, no. 7, pp. 7456–7463, 2017.
- [46] A. Moronta et al., “Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene catalyzed by Co, Mo and CoMo catalysts supported on natural and aluminum-pillared clays: Effect of the metal reduction,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 310, pp. 199–204, 2006.
- [47] D. Kochetkova, J. Blažek, P. Šimáček, M. Staš, et Z. Beňo, “Influence of rapeseed oil hydrotreating on hydrogenation activity of CoMo catalyst,” *Fuel Processing Technology*, vol. 142, pp. 319–325, 2016.
- [48] M. Egorova et R. Prins, “Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 225, no. 2, pp. 417–427, 2004.

Chapitre II

Les polluants des eaux

1 Introduction

L'eau est la substance la plus essentielle pour la vie des organismes et une ressource naturelle précieuse pour la civilisation humaine et l'évolution des sociétés. Bien que l'eau soit l'élément le plus abondant de la planète, l'accès à l'eau douce suscite plus de préoccupations, en raison des activités humaines. En effet le rejet de déchets dans l'environnement, entraîne une dégradation de l'écosystème aquatique. La protection de l'environnement, en particulier, la dépollution de l'eau, reste un défi mondial majeur.

2 Sources de la pollution de l'eau

Les activités liées à l'agriculture, à l'industrie et au développement urbain sont la principale cause de contamination de l'eau. La contamination peut se produire de deux formes [1].

- Les sources ponctuelles proviennent de rejets identifiables et peuvent inclure les activités industrielles (production d'énergie, métallurgie, déversements d'hydrocarbures et de produits chimiques ...), et urbaines (transports, gestion et traitement des déchets) génèrent une pollution dite « ponctuelle » dont la source est bien localisée.
- Les sources diffuses proviennent d'un bassin versant provenant de sources différentes n'ayant pas de point de rejet évident. L'agriculture est une source essentielle de pollution diffuse (les pesticides et d'engrais).

3 Principaux polluants de l'eau

3.1 Les métaux lourds

Une contamination croissante des eaux souterraines par une grande variété de composés chimiques, provenant des rejets des eaux usées industrielles tels que (raffineries de pétrole, industrie pharmaceutique, industrie textile, industrie des bois et papier) et des composants naturels de la croûte terrestre minerais sous différentes formes chimiques.

Les métaux lourds désignent tout élément métallique ayant une densité relativement élevée, toxique même à faible concentration, ils pénètrent dans l'organisme par la nourriture, l'air et l'eau et s'accumulent avec le temps [2, 3]. Les métaux lourds regroupent des métaux et des métalloïdes dont la densité atomique est supérieure à 4 g/cm^3 , ou 5 fois ou plus, supérieure à celle de l'eau [3]. Les métaux lourds regroupent le cadmium (Cd), le fer (Fe) le zinc (Zn), le mercure (Hg), l'arsenic (As), l'argent (Ag) et ainsi que le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le plomb (Pb) et nickel (Ni).

3.2 Pollution par les activités industrielles

Les rejets industriels se caractérisent par un large éventail de pollutions environnementales qui se regroupent quelques exemples des industries :

- Les industries agro-alimentaires rejettent principalement des matières organiques ou azotées.
 - Industries lourdes, industries chimiques, pharmaceutique, textile, pétrolières et les effluents chargés de chrome et d'acides, pouvant créer une pollution chimique toxique et persistante.
- Les principaux contaminants présents dans les eaux superficielles et souterraines sont décrits dans le tableau 1 [4] :

Tableau 1. Principaux types de pollution des eaux.

Type de pollution	Nature	Source
Physique	-Pollution thermique : (Rejet d'eau chaude).	Centrales thermiques.
	-Pollution radioactive : (Radio-isotope).	Installations nucléaires.
Matière organique	Glucides, lipides, protides.	Effluent domestiques, agricoles, agro-alimentaires.
	-Ammoniac, nitrates.	Elevage et pisciculture.
Chimique	-fertilisants (Nitrate, phosphate).	Agriculture, lessive.
	-Métaux et metalloïdes: (Mercure, cadmium, plomb, aluminium, arsenic...).	Industries, agriculture, pluie acides, combustion.
	-Pesticides : (Insecticides, fongicides, herbicides).	Agricultures, industries.
	-Organochlorés : (solvant)	Industries.
	Composés organique de synthèse	industries
	-Détersifs : (Agent tensio-actif)	Effluents domestiques.
	-Hydrocarbure : (Pétroles et dérivés).	Industrie pétrolière, transports.
Microbiologique	Bactérie, virus, champignon.	Effluents urbain et d'élevage.

3.3 Pollution par les activités agricoles

Il est largement reconnu que les activités agricoles peuvent entraîner des problèmes environnementaux, en particulier une pollution des systèmes aquatiques, entraînant une dégradation de la qualité de l'eau.

Ces activités agricoles sont accompagnées d'une utilisation extensive de produits agrochimiques, en tant que composante essentielle de l'agriculture moderne. Ces produits

chimiques sont appliqués sur les terres agricoles sous forme de pesticides, une fois introduit dans l'environnement, le pesticide subit plusieurs modifications physiques, chimiques et biologiques. Ces changements sont influencés par de nombreux facteurs tels que les propriétés physiques et chimiques du pesticide, son mode d'application et les conditions climatiques...etc.

L'utilisation intensive de pesticides agricoles peut entraîner des effets potentiellement dangereux sur des organismes non ciblés, avoir des conséquences graves sur la santé humaine et la vie aquatique. Un contact prolongé avec ces pesticides peut nuire à la vie humaine, et perturber le fonctionnement de différents organes du corps, notamment les systèmes nerveux, endocrinien, immunitaire, reproducteur, rénal, cardiovasculaire et respiratoire [5].

3.3.1 Les pesticides

Les pesticides sont définis selon L'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) [6] comme des produits chimiques ou des substances biologiques destinées à lutter contre les parasites des cultures, y compris les espèces indésirables de plantes et animaux pendant la production. Parmi les pesticides : on distingue les produits phytopharmaceutiques ou phytosanitaires et des biocides [7, 8]. Les pesticides peuvent être classés selon deux systèmes de classification les plus courantes: soit classement par groupe chimique, soit par le type de parasites à contrôler.

3.3.1.1 Les herbicides

Les herbicides sont la famille de pesticides la plus largement utilisée. Ces herbicides sont des produits chimiques utilisés en culture pour lutter contre les végétaux classés comme mauvaises herbes : les carbamates (chlorprophame, triallate), les urées substituées (diuron, chlortoluron), les triazines (atrazine, la simazine), les chlorophénoxyalcanoïques (acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique, 2,4-dichlorophénoxyacétique), amides (alachlor, propyzamide).

3.3.1.2 Les fongicides

Un fongicide est un produit phytosanitaire destiné à combattre les maladies cryptogamiques comme le mildiou de la pomme de terre, celui de la vigne, les charbons et les rouilles des céréales, représentaient autrefois de véritables fléaux, et lutte contre la prolifération des champignons phytopathogènes. Les plus connus sont des sels cupriques, les fongicides à base du soufre, les fongicides organiques triazoles (bromuconazole, triticonazole) et les dérivés du benzène (chlorothalonil, quintozone), dicarboximides (folpel, iprodione).

3.3.1.3 Les insecticides

Les insecticides sont des produits utilisés dans la lutte contre les insectes nuisibles. Ce sont des substances minérales ou des molécules organiques d'origine naturelle ou synthétiques [9].

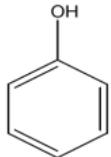
4 Polluants étudiés

4.1 Le phénol

Le phénol et les composés phénoliques sont parmi les formes les plus courantes de polluants chimiques dans les eaux usées industrielles. Les composés phénoliques proviennent principalement des rejets industriels dans l'environnement telles que les industries pétrochimiques et les raffineries de pétrole, ainsi que dans les industries chimique et pharmaceutique [10].

Le phénol est un composé organique de formule C_6H_5OH . À température et pression ambiantes, il s'agit d'un solide cristallin hygroscopique, et a une odeur âcre et douceâtre il est connu sous le nom d'acide phénique, d'hydroxybenzène ou d'acide carbolique [11].

Tableau 2. Les propriétés chimiques et physiques du phénol [10].

Formule chimique	C_6H_6O	
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	94,11	
Température de fusion ($^{\circ}C$)	40,9	
Température de fusion ($^{\circ}C$)	181,8	
Solubilité dans l'eau ($g \cdot L^{-1}$)	9,3	
pK_a	9,89	
limites d'inflammabilité dans l'air	1,7 - 8,6	
Point éclair ($^{\circ}C$)	79	
La température d'auto-inflammation	715	

4.1.1 Toxicité du phénol

L'Union européenne a classé le phénol en tant que mutagène de catégorie III [12]. Il est également inscrit sur la liste des substances dangereuses identifiées par ATSDR, (Agency for Toxic Substances and Disease Registry en 2007) [13]. La présence accrue de phénol dans l'eau pose un risque important de toxicité environnementale [6].

Le phénol est aisément absorbé par voie percutanée, inhalation et digestive, les vapeurs phénoliques passant facilement dans la circulation pulmonaire, qui peut aussi causer des brûlures au contact de la peau et des yeux, les effets indésirables les plus fréquents dus au contact avec des désinfectants phénoliques : une dermatite et un dépigment, des convulsions, une cyanose. Le phénol peut affecter le foie, les reins et le système vasculaire, des effets cytotoxiques induisent des symptômes cardio-vasculaires tels que l'arythmie, hypotension artérielle, l'ingestion aiguë de 1 g de phénol entraîne la mort [14, 10].

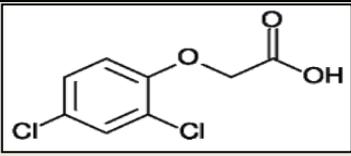
Des signes d'intoxication aiguë chez les animaux sont similaires et leurs effets concernent principalement les centres moteurs de la moelle épinière et entraînent de violents tremblements et convulsions [15].

4.2 L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D)

Parmi les produits agrochimiques le plus couramment utilisé sont les herbicides à base d'acide phénoxyacétique chloré est l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique. Cet herbicide est connu sous le nom de 2,4-D, il a été utilisé dans le monde entier en raison de son faible coût [16]. Le 2,4-D a été largement appliqué pour lutter contre les mauvaises herbes dicotylédones à feuilles larges dans les cultures de céréales telles que le blé, l'orge [17, 18]. C'est un polluant extrêmement préoccupant pour l'environnement en raison de sa haute solubilité dans l'eau, sa biodégradabilité est extrêmement faible, il persiste dans le sol et contamine les eaux de surface et les eaux souterraines. Le 2,4-D est capable de causer des dommages aux plantes, tels que torsion de la tige, malformations des feuilles. Le 2,4-D est également connu sous le nom d'herbicides synthétiques auxines qui perturbent les réponses hormonales des plantes [16]. La santé humaine et la vie aquatique peuvent également être affectées par ces herbicides. Le 2,4-D peut être considéré comme cancérigène et mutagène, et peut provoquer des troubles endocriniens et hautement toxique [19]. Pour ces raisons, l'organisation mondiale de la santé a recommandé une concentration maximale admissible de $70 \mu\text{g L}^{-1}$ dans l'eau potable [19].

L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) est un solide cristallin blanc de formule chimique $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$.

Tableau 3. Propriétés physico-chimiques de 2,4-D.

Nom commun	2,4-D
Structure	
Nom UICPA	acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
Formule brute	$C_8H_6Cl_2O_3$
Masse molaire (g/mole)	221,4
Température de fusion (°C)	140,5
Température d'ébullition (°C)	150
Solubilité dans l'eau à 25°C (mg/L)	900

4.2.1 Toxicité

Selon la Commission européenne 2001, l'acide 2,4-D et son ester peuvent provoquer une sensibilisation cutané (peau) (Commission européenne, 2001) [20, 21]. Les formes acides et salées du 2,4-D sont des irritants oculaires graves (yeux) (catégorie 1), tandis que les formes esters provoquent moins d'irritations oculaires (catégories 3 ou 4) [22, 23].

Plusieurs symptômes importants ont été signalés lors de l'exposition au 2,4-D : son L'inhalation peut causer une sensation de brûlure dans la gorge et la poitrine, une faiblesse, une perte d'appétit, une perte de poids, des vertiges, des saignements gastro-intestinaux et des effets au niveau du système nerveux. L'ingestion peut causer les mêmes effets et en plus, selon le ordre d'exposition, des brûlures au niveau de la langue, la gorge et l'estomac, possible de paralysie, perturbation au niveau du cerveau.

Dans le cas des animaux, l'intoxication est par voie orale, accompagnée d'une baisse de consommation de nourriture et de poids corporel, et de lésions graves du foie, des reins, des poumons et de l'utérus, le 2,4-D a également causé des dommages génétiques.

Le 2,4-D peut également agir en tant que perturbateur endocrinien [24], des études ont montré que le 2,4-D peut avoir des effets cancérigènes épigénétiques neurotoxique, cytotoxique, hépatotoxique, génotoxique et cytotoxique [22, 25, 26]. L'exposition humaine à ce polluant peut avoir des effets néfastes sur les organes reproducteurs

5 La dégradation

Afin de protéger l'environnement aquatique, le traitement des eaux usées des zones urbaines, industrielles et agricoles est indispensable. Le traitement de l'eau usée peut être réalisé à l'aide de différentes techniques. La dégradation d'un pesticide se fait fréquemment par des techniques de traitement physiques, chimiques et biologiques, se décomposant en dioxyde de carbone et en eau, et peut générer plusieurs intermédiaires, appelés métabolites, chacun de ces sous-produits ayant ses propres propriétés chimiques, y compris sa toxicité. Les métabolites peuvent être plus toxiques et/ou persistants que le pesticide lui-même [27].

5.1 Procédé physico-chimique.

Cette technique incluse plusieurs méthodes : telle que : l'adsorption, séparation par membrane [28], ainsi que la séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation) [29]. Les procédés physico-chimiques nous permettent une demande chimique en oxygène (DCO) réduite. Ces procédés sont des techniques séparatives et ne permettent pas la dégradation des polluants, ce qui implique la formation des concentrats des contaminants, des boues et une consommation importante des réactifs chimiques.

5.2 Procédés biologiques

Les procédés de purification par voie biologique sont couramment utilisés pour le traitement des eaux polluées. Ils sont moins chers, mais ces procédés biologiques nous donnent des quantités importantes de résidus biologiques qui nécessitent un traitement : en utilisant des infrastructures (réservoirs...). Toujours utile de signaler que cette technique reste moins pratique vue la concentration et la toxicité des polluants qui nécessitent des techniques plus appropriées pour le traitement des eaux usées [30, 31].

5.3 Procédés thermiques (incinération)

L'incinération est une méthode ancienne. Pour éliminer les déchets organiques, on utilise le système d'incinération [32] : cette méthode nécessite une infrastructure adaptée donc onéreuse. Ce procédé reste efficace pour des volumes moins importants. A préciser : que la réglementation concernant l'incinération est très sévère vue le dégagement des effluents gazeux tel que la dioxine.

La dégradation des polluants (pesticides et métaux lourds) par ces procédés classiques de traitements des eaux usées reste toujours limitée quand à l'utilisation de ces procédés qui risquent la contamination des rivières et des nappes phréatiques : pour améliorer les traitements, la recherche a développé des procédés d'oxydation avancée (POA) [27, 33].

5.4 Procédés d'oxydation avancée (POA).

Les procédés d'oxydation avancés (POA) constituent des méthodes importantes, prometteuses, efficaces et respectueuses de l'environnement, développées principalement pour éliminer les polluants organiques persistants (POP) des eaux usées [33].

Les procédés d'oxydation avancés (POA) est devenu une nouvelle technologie alternative dans le domaine de la dépollution des eaux usées, qui dégradent complètement les polluants organiques en produits ultimes minéraux tels que dioxyde de carbone et eau CO_2 et H_2O . Ces procédés reposent sur la génération et l'utilisation d'espèces oxydantes, principalement des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ à température et pression ambiantes. A cause de leur faible sélectivité, les radicaux hydroxyles sont hautement réactifs avec un potentiel d'oxydation de +2,80 V/ENH, peuvent oxyder différents molécules organiques et inorganiques, conduisant la minéralisation [27].

Les procédés d'oxydation avancés (POA) peuvent être classifiés selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles (photochimiques et non-photochimiques) [34].

Tableau 4. Classification des procédés d'oxydation avancés.

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV/ H_2O).
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ H_2O_2).
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV/ O_3).
Radiolyse	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$
Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Photocatalyse hétérogène.
Procédés de Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$)	Photo-Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).

Selon le mécanisme de génération des radicaux hydroxyles, le tableau montre plusieurs techniques d'POA, qui peuvent être classés en deux catégories principales:

- ✓ Les procédés non photochimiques dans lesquels les radicaux hydroxyles oxydantes ($\cdot\text{OH}$) sont générés par toute voie, utilisant de produits chimiques ou d'énergie, qui n'est pas un rayonnement lumineux.

- ✓ Les procédés photochimiques dans lesquels un rayonnement lumineux peut jouer un double rôle, entraînant la destruction directe du contaminant par photolyse ou en générant des radicaux hydroxyles et d'autres espèces réactives.

Les procédés d'oxydation avancées (POA) présentent plusieurs avantages [35] :

- ❖ Ils permettent la minéralisation complète ou presque complète de la plupart des substances organiques
- ❖ Ils ne génèrent ni déchets ni sous-produits nécessitant de nouveaux traitement
- ❖ Le processus peut, si nécessaire, être associé à d'autres processus, tels qu'un traitement biologique.
- ❖ Il permet le traitement de polluants jusqu'à des concentrations très faibles ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).
- ❖ Dans de nombreux cas, ils nécessitent moins d'énergie que d'autres méthodes.

La recherche se porte de plus en plus sur les traitements par des radiations lumineuses, y compris la photocatalyse hétérogène (TiO_2 -UV).

5.4.1 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique basé sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux (ultraviolet, visible et infrarouge) conduisant à l'accélération de la photoréaction en impliquant des réactions entre les paires électrons/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Le processus de la catalyse hétérogène peut être décomposé en cinq étapes [36, 37] :

- 1) Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface ;
- 2) Adsorption sur la surface de TiO_2 ;
- 3) Réaction des molécules adsorbées ;
- 4) Désorption des produits de réaction ;
- 5) Transfert des produits de la région d'interface vers la solution.

Les semi-conducteurs sont des substances à structure électronique caractérisée par une bande de valence remplie et une bande de conduction vide. La différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence est appelée énergie de bande interdite (gap) [38]. Certains de ses électrons de valence peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou (figure 1).

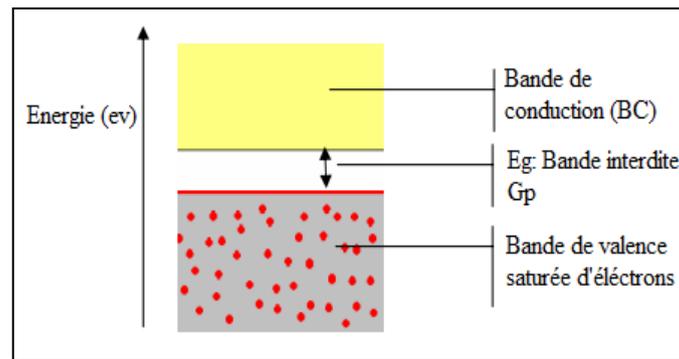


Figure 1. Un matériau semi-conducteur [39].

Les semi-conducteurs couramment utilisés en photocatalyse sont: TiO_2 , ZnO , ZnS , Fe_2O_3 et CdS [38]. De nombreux travaux ont trouvé un rendement photocatalytique supérieur en présence principalement du TiO_2 en tant que photocatalyseur efficace [40]. Le TiO_2 est non toxique et peu coûteux, il présente une stabilité photochimique, et qui il a été appliqué à de nombreux problèmes environnementaux, en particulier la purification de l'eau et de l'air [40,41]. Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique dépend des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation. Le TiO_2 est donc le meilleur compromis entre l'activité photocatalytique et l'inertie chimique [42,43].

5.4.1.1 Principe de la photocatalyse hétérogène (UV/ TiO_2)

Le processus photochimique commence lorsque la particule de TiO_2 absorbe la lumière (longueur d'onde inférieure à 400 nm) l'énergie d'un photon ($h\nu$) égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur ($h\nu \geq E_g$), un électron est excité de la bande de valence vers la bande de conduction, à travers la bande interdite créant un trou positif (h^+) et générant un électron e^- dans la bande de valence (BV) du (e^-/h^+) paire. Après la formation des paires électron/photo-trou, ces paires peuvent se recombiner ou initier des réactions d'oxydation et de réduction avec des espèces adsorbées à la surface de TiO_2 [38,44].

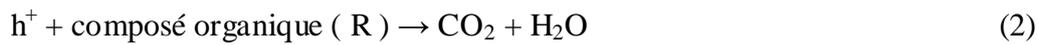
Le trou positif peut oxyder directement les molécules organiques sorbées à la surface, ou indirectement, par la formation de radicaux $\cdot\text{OH}$, Ils peuvent réagir avec les donneurs d'électrons tel que l'eau H_2O et les anions OH^- , conduisant $\cdot\text{OH}$. Ce dernier ($\cdot\text{OH}$) peut oxyder le contaminant organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur, jusqu'à sa minéralisation [22,45]. D'autre part, l'oxygène O_2 peut être adsorbé à la surface du semi-conducteur TiO_2 et peut servir un piègeur d'électrons. Les électrons de la bande de conduction peut réduire l'oxygène pour former un radical superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$ (équation 6), qui est une espèce

très réactive, l'augmentation de la quantité d'O₂ dissoute réduire le phénomène de recombinaison du couple e⁻/h⁺ [44,46].

Le mécanisme est donné par les réactions suivantes (1) - (6) :



oxydation par trous ou directe



Oxydation à travers les radicaux ou indirect:



Lorsque les processus de réduction d'oxygène et d'oxydation de la substance organique ne sont pas compensés de manière adéquate en raison de limitations cinétiques, il se produit une accumulation de l'une des espèces photogénérées, ce qui entraîne une augmentation de la probabilité de recombinaison des paires e⁻/h⁺ (équation 7).

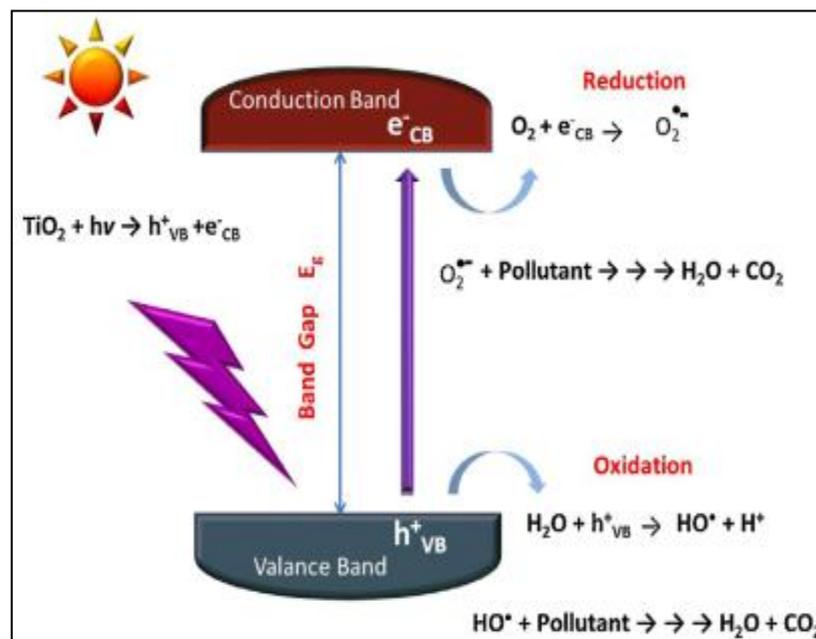


Figure 2. Principe de photocatalyse des semi-conducteurs [47].

5.4.1.2 Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Généralement, le taux de dégradation photocatalytique des polluants dans les systèmes d'oxydation photocatalytique hétérogène sous irradiation UV obéissent au modèle de cinétique de Langmuir-Hinshelwood (équation 1) [48]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \dots\dots(1)$$

où r , C , t , k , K sont le taux d'oxydation ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$), la concentration du polluant (mg.L^{-1}), la durée d'éclairement (min), la constante de vitesse de réaction (min^{-1}), et le coefficient d'adsorption du polluant sur le photocatalyseur (L.mg^{-1}), respectivement.

A faible concentration initiale du polluant, la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration de polluant et la réaction est de pseudo-premier ordre, l'équation sera :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = k_{\text{app}}t \dots\dots(2)$$

A partir de l'équation suivante, on peut évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations, et calculer l'efficacité de la réaction de dégradation (équation (3)) :

$$X\% = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \dots\dots(3)$$

Où X est l'efficacité de la dégradation, C_0 est la concentration initiale et C est la concentration de polluant après dégradation.

5.4.1.3 Les facteurs influençant les activités photocatalytiques

De nombreux facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique de composés organiques en solution aqueuse [42]:

- La masse de catalyseur.
- La longueur d'onde et rayonnement lumineux.
- La concentration initiale du polluant.
- La température de la solution.
- Le pH de la solution.
- La présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout des espèces oxydantes.
- D'autres facteurs dépendant aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, gap, taille des cristallites...).

5.4.1.4 Modification TiO₂

L'un des principaux inconvénients du photocatalyseur TiO₂ est la recombinaison des porteurs de charge photo-générés dans le volume et à la surface, ce qui diminue l'efficacité quantique de la réaction photocatalytique du TiO₂ [49]. Les électrons photo-excités reviennent dans la bande de valence pendant les processus de recombinaison [50]. Une façon d'améliorer les performances photocatalytiques de TiO₂ est de favoriser la séparation des paires (e⁻/h⁺) en déposant des métaux sur l'oxyde de titane [50].

Actuellement, de nombreuses études se concentrent sur l'augmentation du rendement des processus photocatalytiques par des modifications au cours du processus de fabrication du photocatalyseur, visant à améliorer la séparation des charges et diminuer la recombinaison de charge entre les électrons photogénérés et les trous [50–52].

Les principaux axes de recherche pour l'amélioration des processus photocatalytiques à base de TiO₂ sont [54]:

- **Modification structurelle et morphologique:** dont le but est de déterminer les propriétés structurelles les plus influentes dans le processus photocatalytique et leurs conditions optimales (surface, défauts de surface, taille des cristaux, rapport rutil /anatase).
- **Dopage ou modification de surface :** dont la séparation des charges est favorisée, et donc l'efficacité du processus. les électrons accumulés peuvent améliorer le taux de réduction de l'oxygène et favoriser la génération de radicaux hydroxyles, une amplification du spectre d'absorption de TiO₂ vers la région de la lumière visible, ce qui est possible par l'incorporation de métaux de transition Co [55], Ni [56], cérium [57], les métaux nobles Pt [58], Au [59], produit par la formation de plasmons, ou métaux non métalliques N [60].

Dans la littérature, de nombreuses études ont porté sur la modification du TiO₂ par les dépôts métalliques à la surface du photocatalyseur. Le dopage avec des métaux nobles tel que l'or (Au) et les nanoparticules de cérium (Ce) ont été démontrés pour réduire la recombinaison des porteurs de charge photo-excités. Le TiO₂ partiellement chargé en nanoparticules de métaux de Ce et Au présentait des activités photocatalytiques supérieures, cela était dû au fait que les nanoparticules métalliques agissent comme des pièges à électrons lors de la réaction photocatalytique, ce qui diminue le taux de recombinaison électron-trou [61, 57].

6 Conclusion

Bien que l'eau potable soit essentielle à la vie humaine, les maladies sont très probables lorsque sa qualité n'est pas contrôlée. L'eau contaminée par différentes substances d'origine différente est un problème majeur pour l'homme et l'environnement. Ce chapitre donne des généralités sur la pollution de l'eau ainsi que les différents procédés de traitement. L'intérêt réside dans l'utilisation des procédés les moins onéreux et les moins énergétiques et permettant la dégradation complète de la plupart des substances présentes dans l'eau, comme les procédés d'oxydation avancées (POA) notamment la photocatalyse hétérogène. Cette technique a prouvé son efficacité devant divers polluants.

7 Références bibliographiques

- [1] R. Moilleron, "Hydrocarbures et métaux en milieu urbain." Thèse d'habilitation, Université Paris-Est Créteil, 2004.
- [2] I. K. et k. V. Abida Begum, M. Ramaiah, Harikrishna, "Analysis of Heavy Metals Concentration in Soil and Lichens from Various Localities of Hosur Road , Bangalore , India," *Chemistry*, vol. 6, no. 1, pp. 13–22, 2009.
- [3] J. N. Durube, J. O. Ogwuegbu, M. O. C et Ekwurugwu, "Heavy metal pollution and human biotoxic effects," *Physical Sciences*, vol. 2, no. 5, pp. 112–118, 2007.
- [4] B. C. Sultana, "Evaluation des concentrations des quatre métaux lourds (Pb, Cd, Cu, Zn) chez le Mulet (*Mugil cephalus* Linné 1758) pêché dans les baies d'Oran et de Béni saf." Mémoire de Magister, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella, 2011.
- [5] S. Mostafalou et M. Abdollahi, "Pesticides and human chronic diseases: evidences, mechanisms, and perspectives," *Toxicology and applied pharmacology*, vol. 268, no. 2, pp. 157–177, 2013.
- [6] W. H. Organization, "Public health impact of pesticides used in agriculture," 1990.
- [7] E. habib El Azzouzi, "Processus physico-chimiques d'élimination des pesticides dans l'environnement : Cas de l'Imazéthapyr, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V - Agdal Rabat 2013.
- [8] M. Pflieger, "Etude de la dégradation photochimique des pesticides adsorbés à la surface de particules atmosphériques." Thèse de Doctorat , Université de Provence-Aix-Marseille I, 2009.
- [9] F. Naili, "Evaluation de la rémanence de l'herbicide Glyphosate dans les cultures maraîchères de la wilaya de Jijel." Mémoire de Magister, Université Constantine 1, 2013.
- [10] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, et L. Arrighi, "Technologies for the removal of phenol from fluid streams : A short review of recent developments," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 160, pp. 265–288, 2008.
- [11] M. Ehtash, "Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur à disques tournants." Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen (INSA), 2011.
- [12] J. L. Vignes, G. André, Et F. Kapala, "Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux," *Chrome*, Société chimique de France, 2013.
- [13] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "Notice of the revised priority list

- of hazardous substances that will be the subject of toxicological profiles,” 2007.
- [14] R. Horch, G. Spilker, et G. B. Stark, “Phenol burns and intoxications,” *Burns*, vol. 20, no.1, pp. 45–50, 1994.
- [15] O. S. N. Bonnard, M.-T. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, et S. Miraval, “Fiche Toxicologique. Phénol,” Fiche Toxicologique FT 15. Institut National de Recherche et de Sécurité, pp. 1–8, 2008.
- [16] A. Qurratu et A. Reehan, “A Review of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Derivatives : 2,4-D Dimethylamine Salt and 2,4-D Butyl Ester,” *Applied Engineering Research*, vol. 11, no. 19, pp. 9946–9955, 2016.
- [17] E. I. Seck, J. M. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, O. M. González-Díaz, J. Araña, et J. Pérez-Peña, “Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 28–34, 2012.
- [18] S. Kundu, A. Pal, et A. K. Dikshit, “UV induced degradation of herbicide 2, 4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation,” *Separation and Purification Technology*, vol. 44, no. 2, pp. 121–129, 2005.
- [19] L. Ding, X. Lu, H. Deng, et X. Zhang, “Aqueous solutions using MIEX resin,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, pp. 11226–11235, 2012.
- [20] Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire de Santé, Réévaluation des utilisations de l’acide (2,4-dichlorophénoxy)acétique (2,4-D) comme herbicide sur les sites agricoles, forestiers, aquatiques et industriels, Canada, 2007.
- [21] Health & Consumer Protection Directorate-General, “Review report for the active substance 2,4-D” European Commission, 2001.
- [22] E. I. Seck, “Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO₂: estudios de la degradación de los herbicidas ácido 2,4Diclorofenoxiacético y bentazona mediante fotocatalisis heterogénea a escala de laboratorio y planta piloto solar,” Thèse de Doctorat, Université de Las Palmas de Gan Canaria (ULPGC), 2012.
- [23] O. Samuel, L. St-Laurent, et B. Gingras, Profil toxicologique du 2,4-D et risques à la santé associés à l’utilisation de l’herbicide en milieu urbain, Institut national de santé publique du Québec, 2006.
- [24] T. Colborn, F. S. Vom Saal, et A. M. Soto, “Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans,” *Environmental Health Perspectives*, vol. 101, no. 5, pp. 378–384, 1993.

-
- [25] H. Tuschl et C. Schwab, "Cytotoxic effects of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in HepG2 cells," *Food and Chemical Toxicology*, vol. 41, no. 3, pp. 385–393, 2003.
- [26] P. Venkov, M. Topashka-Ancheva, M. Georgieva, V. Alexieva, et E. Karanov, "Genotoxic effect of substituted phenoxyacetic acids," *Archives of Toxicology*, vol. 74, no. 9, pp. 560–566, 2000.
- [27] H. Zazou, "Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA)." Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2015.
- [28] V. S. Ozyaka, M. Cakmakci, F. B. Yaman, B. Ozkaya, et D. Karadag, "Treatment of Compost Leachate By Membrane Processes," *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 14, no. 9, pp. 2237–2241, 2015.
- [29] R. Ayeche, "Treatment by coagulation-flocculation of dairy wastewater with the residual lime of national Algerian industrial gases company (NIGC-Annaba)," *Energy Procedia*, vol. 18, pp. 147–156, 2012.
- [30] J. A. Ortega Mendez, J. A. Herrera Melian, J. Arana, J. M. Dona Rodriguez, O. Gonzalez Diaz, et J. Perez Pena, "Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol-formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques," *Applied Catalysis B-Environmental*, vol. 163, pp. 63–73, 2015.
- [31] M. Zhang et al., "Biological treatment of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) red water by immobilized anaerobic-aerobic microbial filters," *Chemical Engineering Journal*, vol. 259, pp. 876–884, 2015.
- [32] Y. Han, G. Hwang, D. Kim, S. Park, et H. Kim, "Porous Ca-based bead sorbents for simultaneous removal of SO₂, fine particulate matters, and heavy metals from pilot plant sewage sludge incineration," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 283, pp. 44–52, 2014.
- [33] M. A. Oturan et J. J. Aaron, "Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 44, no. 23, pp. 2577–2641, 2014.
- [34] J. Pinson et J. Aaron, "Etude d'élimination de trois herbicides : Atrazine, Sulcotrione et Mésoatrione, en milieu aqueux par les procédés électrochimiques d'oxydation avancée," Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est, 2012.
- [35] K.-A. Aida, "Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée," Thèse de Doctorat, Universités
-

- Paris-Est et Tunis El Manar, 2008.
- [36] J. Herrmann et al., "Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension," *Catalysis Today*, vol. 54, pp. 255–265, 1999.
- [37] E. F. Mohamed, "Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation," Thèse de Doctorat, Université de Toulouse 2011.
- [38] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, et D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chemical Reviews*, pp. 69–96, 1995.
- [39] R. Huchon, "Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médiats") - Application à la conception d'un photoréacteur pilote," Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1.
- [40] R. J. Tayade, P. K. Surolia, R. G. Kulkarni, et R. V. Jasra, "Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO_2 ," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 8, no. 6, p. 455, 2007.
- [41] S. B. Kim et S. C. Hong, "Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO_2 photocatalyst," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 35, no. 4, pp. 305–315, 2002.
- [42] S. Helali, "Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UVA/UVB)," Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [43] E. I. Seck et al., "Comparative study of nanocrystalline titanium dioxide obtained through sol-gel and sol-gel-hydrothermal synthesis," *Journal of colloid and interface science*, vol. 400, pp. 31–40, 2013.
- [44] O. F. Kashif Naeem, "Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO_2 ," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 21, pp. 527–533, 2009.
- [45] M. V. Dozzi, "Improving the photocatalytic activity of TiO_2 for environmental applications: effects of doping and of surface modification," Thèse de Doctorat, Université de Milan, 2012.
- [46] A. D. Istvan Ilisz, et Zsuzsanna Laszlo, "Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV- irradiated aqueous TiO_2 suspensions . I : Effect of charge-trapping species on the degradation kinetics," *Applied Catalysis A: General*, vol. 180, pp. 25–33, 1999.

- [47] C. Byrne, G. Subramanian, S. C. Pillai, « Recent advances in photocatalysis for environmental applications, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol 6, no. 3, pp. 3531-3555, 2018.
- [48] S. Ghasemi, S. R. Setayesh, A. Habibi-Yangjeh, M. R. Hormozi-Nezhad, et M. R. Gholami, « Assembly of CeO₂-TiO₂ nanoparticles prepared in room temperature ionic liquid on graphene nanosheets for photocatalytic degradation of pollutants, » *Journal of hazardous materials*, vol. 199, pp. 170-178, 2012.
- [49] W. Choi, A. Termin, et M. R. Hoffmann, « The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, » *J. Phys. Chem*, vol. 98, pp. 13669-13679, 1994.
- [50] S. C. P. Vinodkumar Etacheri, Cristiana Di Valentin, Jenny Schneider, et Detlef Bahnemann, « Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts : Advances in theory and experiments, » *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 25, pp. 1-29, 2015.
- [51] J. Soria, J. C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello, et A. Sclafani, « Dinitrogen Photoreduction to Ammonia over Titanium Dioxide Powders Doped with Ferric Ions, » *Physical Chemistry*, vol. 95, no. 1, pp. 274-282, 1991.
- [52] S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, et V. Murugesan, « Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition : characterisation and photonic efficiency of Pt , Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst, » *Water Research*, vol. 38, pp. 3001-3008, 2004.
- [53] K. Vinodgopal et P. V. Kamat, « Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO₂/TiO₂ Coupled Semiconductor Thin Films, » *Environmental Science & Technology*, vol. 29, no. 3, pp. 841-845, 1995.
- [54] Maria José Hernandez Rodrigez, « Eliminación de NO_x mediante fotocátalisis heterogénea, » Thèse de Doctorat, Université de Las Palmas de Gan Canaria (ULPGC), 2017.
- [55] X. Yue, S. Jiang, L. Ni, R. Wang, S. Qiu, et Z. Zhang, « The highly efficient photocatalysts of Co/TiO₂: Photogenerated charge-transfer properties and their applications in photocatalysis, » *Chemical Physics Letters*, vol. 615, pp. 111-116, 2014.
- [56] I. Ganesh et al., « Preparation and Characterization of Ni-Doped TiO₂ Materials for Photocurrent and Photocatalytic Applications, » *The Scientific World Journal*, vol. 2012, pp. 13-20, 2011.
- [57] Y. Xu, H. Chen, Z. Zeng, et B. Lei, « Investigation on mechanism of photocatalytic

- activity enhancement of nanometer cerium-doped titania,” *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 8565–8570, 2006.
- [58] G. Colón, M. Maicu, M. C. Hidalgo, J. A. Navío, A. Kubacka, et M. Fernández-garcía, “Gas phase photocatalytic oxidation of toluene using highly active Pt doped TiO_2 ,” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 320, pp. 14–18, 2010.
- [59] R. Kaur et B. Pal, “Size and shape dependent attachments of Au nanostructures to TiO_2 for optimum reactivity of Au- TiO_2 photocatalysis,” *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 355, pp. 39–43, 2012.
- [60] G. Yang, Z. Jiang, H. Shi, T. Xiao, et Z. Yan, “Preparation of highly visible-light active N-doped TiO_2 photocatalyst ,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 5301–5309, 2010.
- [61] C. Guzmán, G. del Ángel, R. Gómez, F. Galindo-hernández, et C. Ángeles-chavez, “Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over Au/ TiO_2 - CeO_2 photocatalysts : Effect of the CeO_2 content on the photoactivity,” *Catalysis Today journal*, vol. 166, pp. 146–151, 2011.

Chapitre III
Techniques
expérimentales

1 Introduction

Notre étude est portée sur la synthèse de deux systèmes catalytiques à base de Cobalt Molybdène (CoMo) et des systèmes à base de dioxyde de Titane (TiO_2). Dans ce chapitre nous présentons en premier lieu les différentes méthodes de synthèse utilisées pour élaborer ces systèmes.

Les nanomatériaux à base Cobalt Molybdène (CoMo) sous forme nanoparticule ont été synthétisé par la méthode de coprécipitation, ce système a été élaboré au niveau du laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM)-Université 8 Mai 1945 de Guelma-Algérie.

Les systèmes catalytiques à base de dioxyde de Titane (TiO_2) sous forme nanobelts ont été préparé par la méthode hydrothermale, utilisant deux précurseurs : commercial Aeroxide TiO_2 P25 (P25) et TiO_2 synthétisé par la méthode sol gel. Une modification superficielle de TiO_2 nanobelt avec les nanoparticules de l'or (Au) a été réalisée par la méthode de photodéposition, et avec les nanoparticules de cérium (Ce), appliquant la méthode de copécipitation, ces systèmes catalytiques a base de TiO_2 nabobelt ont été élaboré au niveau du laboratoire de Chimie Instrumentale pour le Développement de la Recherche Appliquée (CIDIA), groupe de photocatalyse et de spectroscopie pour applications environnementales), Département de chimie, Institut des études et ressources environnementales Natureles (i-UNAT), Université de Las Palmas de Gran Canaria (ULPGC)-Espagne.

Les différentes méthodes de synthèse utilisées, les techniques de caractérisation des échantillons et les techniques analytiques utilisées pour suivre la photodégradation de ces deux polluants sont exposées dans ce chapitre.

2 Méthodes de synthèse

2.1 Méthode co-précipitation

La synthèse par co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M'. Généralement, la méthode par co-précipitation met en jeu plusieurs cations métalliques dissolvent dans un solvant (généralement l'eau) puis à ajouter un agent précipitant tel que l'hydroxyde (NaOH, KOH) ou ammoniacque (NH_4OH). Après le mélange des sels des différents métaux, l'étude de pH permet de suivre l'évolution de la précipitation. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. La chaleur active et le pH du milieu réactionnel sont une grande importance pour la majorité des réactions de co-précipitation puisqu'il détermine la nature et la stœchiométrie

du précipité. Le précipité obtenu est séparé par filtration de la phase aqueuse, lavé pour enlever les impuretés organiques, séché pour évaporer le solvant, puis calciné dans des conditions de température appropriées pour décomposer thermodynamiquement en oxyde mixte [1]. Cette méthode a été appliquée pour synthétiser des matériaux à base de Cobalt molybdène nanoparticule (CoMo), et oxyde de Cérium-Titane (Ce-TiO₂), utilisant hydroxyde de sodium (NaOH) et ammoniacque (NH₄OH) comme agent précipitant.

2.2 Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique, y compris le verre et la céramique. Par ailleurs, le sol-gel permet d'obtenir des matériaux de grande pureté, homogénéité et morphologie contrôlable [2].

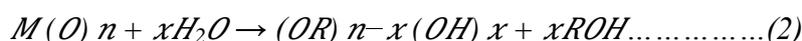
Le procédé sol-gel implique le passage de l'état d'un sol vers l'état d'un gel via un processus de gélification. Le sol est la dispersion de particules colloïdales dans un liquide, tandis que gel est un réseau rigide polymérique pouvant atteindre des dimensions macroscopiques [1].

Trois approches ont été conduites pour préparer des oxydes par le procédé sol-gel:

- (i) Gélification de particules colloïdales.
- (ii) Hydrolyse et la condensation d'un précurseur, suivie d'un séchage hypercritique de gels, on obtient un aérogel.
- (iii) Vieillessement et séchage des gels formés par hydrolyse et condensation de précurseurs d'alcoxydes à pression atmosphérique.

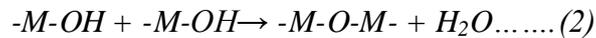
Selon les précurseurs de sels utilisés tel que métalliques ou d'alcoxydes métalliques, ce dernier y compris deux voies de réaction d'hydrolyse et de condensation des précurseurs, peuvent être décrites avec les équations chimiques suivantes [3]:

❖ **L'hydrolyse** : L'hydrolyse est une réaction de substitution nucléophile, qui permet de remplacer tout les groupements alkoxyde (OR) de la molécule par des groupements hydroxyle (OH) en libérant un alcool (les réactions : (1) et (2)).



❖ **Condensation** : Le processus de condensation se produit spontanément pour connecter les molécules dès que les précurseurs alcoolates sont hydrolysés.

La réaction de condensation conduit à la formation des liaisons (M-O-M), qui constituent l'unité de base du polymère inorganique, accompagnée d'un dégagement d'eau ou d'alcool (les réactions : (1) et (2)).



Dans notre travail, le procédé sol-gel a été appliqué pour préparer des photocatalyseurs nanoparticules de TiO₂.

2.3 Méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale implique des réactions en milieu aqueux à température et pression élevées. Elle est réalisée dans des autoclaves en acier avec ou sans revêtements en téflon à température contrôlée ($T < 200^\circ\text{C}$) et/ou pression ($P < 10 \text{ MPa}$) lors des réactions en solution aqueuse. Il fonctionne à des températures supérieures à la température d'ébullition de l'eau ($100\text{-}300^\circ\text{C}$) pour générer une pression de vapeur autogène. Dans le traitement hydrothermal, les propriétés des particules, telles que la morphologie, la taille et la cristallinité peuvent être facilement contrôlées. Des solvant et des additifs organiques ou inorganiques peuvent être utilisés pour contrôler des facteurs qui constituent les conditions hydrothermales tel que le pH et la concentration des substances utilisées [1].

Ce procédé sol-gel a été utilisé pour préparer des photocatalyseurs de TiO₂ sous forme nanobelt.

2.4 Méthode photodéposition

L'illumination d'une suspension de particules semi-conductrices dans une solution en phase aqueuse d'un sel métallique entraîne souvent le dépôt de nanoparticules de métal (oxyde) bien définies à la surface du semi-conducteur [4]. L'énergie photonique de la lumière d'exposition devrait être supérieure à la bande interdite d'énergie du semi-conducteur [5]. Des additifs (donneurs d'électrons) sont ajoutés qui jouent le rôle des agents sacrificiels, tels que l'acétate, le formaldéhyde, le méthanol ou l'isopropanol (figure 1).

La photodéposition repose sur l'électrochimie induite par la lumière selon l'équation suivante :



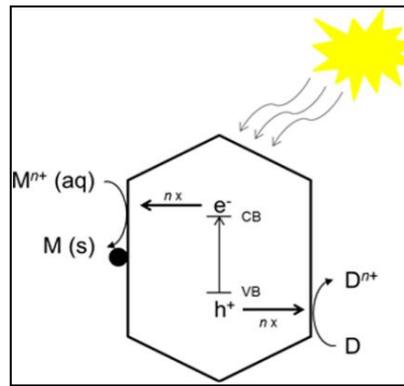


Figure 1. Schéma de la photodéposition, CB : la bande de conduction, VB : la conduction de valence, M : métal, D: agent sacrificiel (donneur d'électrons), n : nombre d'électrons (ou de trous) impliqué [4].

Dans cette étude nous avons utilisé cette méthode pour déposer l'or (Au) à la surface des photocatalyseurs synthétisés à base de dioxyde de Titane (TiO_2), en utilisant une lampe à mercure de puissance 400 W comme source lumineuse, et isopropanol comme agent sacrificiel.

3 Techniques de caractérisation physico-chimiques

3.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive qui nous permet de connaître la structure et la phase cristallographique de tous les échantillons, et les tailles de cristallites ont été identifiées.

Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle θ par rapport au faisceau incident (figure 2) [6]. Ces paramètres sont reliés par la loi de Bragg [1]:

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

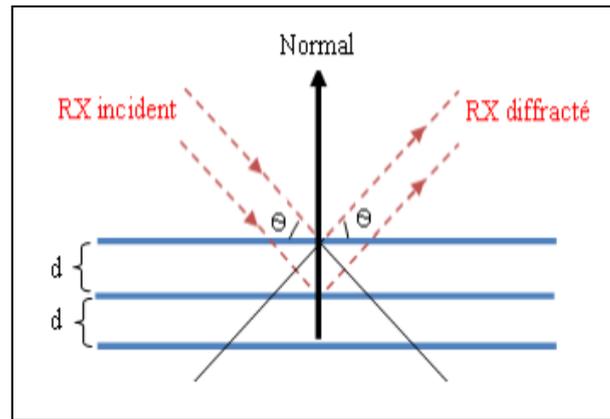


Figure 2. Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) [7].

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) ont été obtenus en utilisant un diffractomètre Bruker D8 Advance avec un rayonnement Cu Ka de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, avec filtre Nickel (Ni) dans l'intervalle de balayage 2θ de 15 à 60 °, avec une collecte de données tous les 0.05° et avec un temps d'arrêt dans chaque angle d'une seconde. L'identification des phases cristallines détectées dans nos échantillons a été réalisée à l'aide du logiciel EVA qui sert à positionner les différents raies de diffraction de chaque échantillon dans sa base de données PDF. La taille cristalline des échantillons a été étudiée en utilisant la fonction Voigt et l'équation de Scherrer a été appliquée [6] (équation (1)):

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots (1)$$

Avec β = est la largeur du pic à mi-hauteur, λ = la longueur d'onde du rayonnement des rayons X = 0.15406 nm, k = est le facteur de forme du cristal et θ est l'angle de diffraction.

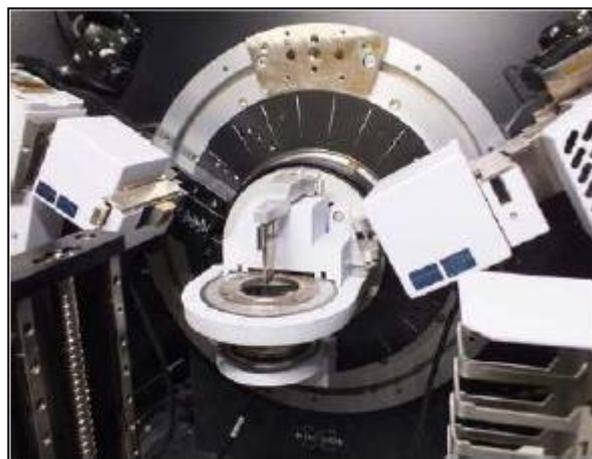


Figure 3. Instrument de la diffraction des rayons X [6].

3.2 Spectrophotométrie en réflectance diffuse dans la région UV-visible (UV-vis DRS)

Un spectrophotomètre Cary 5 modèle Varian (figure 3) a été utilisé pour obtenir les spectres de réflectance diffuse, équipé d'une sphère d'intégration. Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est utilisé comme une substance de référence en raison de ses propriétés physicochimiques et de sa réflectance élevée pour tout angle d'incidence du rayonnement qui l'affecte [3].

Les mesures de réflectance diffuse ont été calculées par la fonction de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$), en rapportant le pourcentage de réflectance du matériau (R) aux coefficients d'absorption (α) et de dispersion (s) [6] (équation (1)):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2.R} = \frac{\alpha}{s} \dots \dots (1)$$

A partir des spectres de réflexion diffuse déterminés par la fonction de Kubelka-Munk [8], le calcul de la largeur de bande interdite d'énergie (band gap) a été fait suivant le procédé décrit par Gupta et Tandon [9] pour les transitions indirectes, utilisant la fonction :

$$(F(R) \cdot E)^{1/2} \text{ vs } E \text{ (} h\nu \text{), (} h\nu \text{, énergie du rayonnement).}$$



Figure 4. Spectrophotométrie en réflectance diffuse (UV-vis DRS).

3.3 Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qualitative qui permet d'identifier des groupements fonctionnels d'une molécule. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon subissent des changements vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire pour lesquels des bandes caractéristiques sont observées dans certaines régions du spectre. Les expériences

FTIR ont été réalisées avec un spectrophotomètre model Nicolet iS10 (figure 5), une cellule sur mesure équipée de fenêtres CaF_2 . Les échantillons ont été analysés selon les paramètres suivants: intervalles de $4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, résolution de 4 cm^{-1} avec 32 balayages et vitesse de miroir de $0.6329\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ [6],[10].

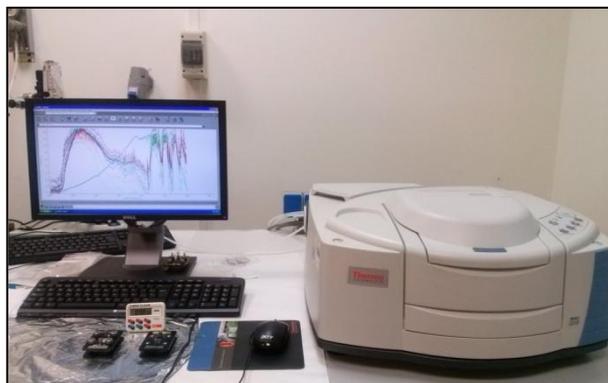


Figure 5. Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR).

3.4 Microscopie électronique à balayage (SEM-EDX) Microscopie électronique à transmission (MET)

La technique SEM combinée à EDX est une technique d'observation de la topographie à l'échelle microscopique et de la composition chimique des surfaces, elle permet de donner des images sur la surface d'un échantillon de haute résolution et la dispersion possible des particules à la surface. Le principe de cette technique est basé sur les interactions électrons-matière, elle consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un faisceau d'électrons et à analyser les électrons réfléchis secondaires ou rétrodiffusé qui viennent de la couche superficielle d'échantillons[1].

La morphologie de surface des échantillons évalués a été analysée à l'aide d'un microscope Hitachi TM3030 allié avec un détecteur par rayons X à dispersion d'énergie EDX de type Quantax 70, Bruker AXS (figure 6).

La microscopie électronique à transmission (MET), cette technique est très puissante permet d'obtenir des informations sur la structure, la composition, la morphologie avec une résolution est nettement meilleur. Un Microscope électronique à transmission (MET) de type Zeiss EM 910 a été utilisé, équipé d'une caméra ProScan CCD à balayage lent et du logiciel Soft Imaging System[6].



Figure 6. Microscopie électronique à balayage (SEM-EDX).

3.5 Spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) est une technique d'analyse de surface non destructive, qui permet d'identifier la composition élémentaire et l'état électronique ainsi que l'oxydation chimique de la surface des matériaux étudiés. Cette technique est basée sur l'irradiation d'un échantillon par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique [7].

La caractérisation de la surface par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été réalisée par un spectromètre Leybold-Heraeus LHS-10, fonctionnant avec une énergie de passage constante de 50 eV. La chambre principale du spectromètre a été maintenue à une pression $<2,10^{-9}$ Torr. La machine a été équipée d'un électroanalyseur hémisphérique EA-200 MCD avec une double source de rayons X Al K α (hv) 1486,6 eV à 120 W et 30 mA. Cette analyse a été effectuée à l'université de Séville- Espagne.



Figure 7. Instrument de la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).

3.6 Mesure de la surface spécifique par B.E.T

Mesure de la surface spécifique est fondé sur la théorie d'isotherme d'adsorption en multicouches de gaz qui a été développée par Brunauer-Emmett-Teller.

Le principe de cette technique repose sur l'adsorption de l'azote en isotherme en augmentant progressivement la pression de l'adsorbat jusqu'à ce que la pression de vapeur saturante soit atteinte, suivie par une désorption. Cette isotherme d'adsorption en fonction de la pression d'azote permet d'accéder à la valeur du volume de la monocouche d'azote adsorbé qui est proportionnel à la surface spécifique recherchée ramenée à 1 g de catalyseur. Le volume V et la pression P sont liés par la relation suivante [11] (équation (1)):

$$\frac{(P/P_0)}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C-1}{V_m \times C \times (P/P_0)} \dots \dots \dots (1)$$

P : pression d'adsorption à l'équilibre ; P_0 : pression de vapeur du gaz dans les conditions de l'adsorption, V : volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre ; V_m : volume du gaz adsorbé pour former une couche monomoléculaire, C : Constante liée au gaz adsorbé.

Les mesures de surface et de porosité BET ont été effectuées à l'aide d'un instrument Micromeritics ASAP 2010. Les données ont été obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à la température d'ébullition du N_2 liquide (77K). La surface BET a été calculée en supposant une section de 0.162 nm^2 pour la molécule d'azote. Le calcul de la distribution de taille mésoporeuse a été effectué en appliquant la méthode de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (Barrett, Joyner, Halenda, 1951) à la branche de désorption des isothermes en utilisant l'équation de Halsey (Halsey, 1948). Cette analyse a été effectuée à l'université de Séville-Espagne.



Figure 8. Instrument de mesure de la surface spécifique par B.E.T.

4 Techniques analytiques

4.1 Chromatographie liquide haute résolution (HPLC-UV)

Le suivi de la concentration des polluants organiques a été évalué par chromatographie haute résolution avec un détecteur ultraviolet (HPLC-UV) (figure 9). La chromatographie en phase liquide à haute performance sépare, identifie et quantifie un ou plusieurs composés dans un mélange, les composés à séparer (solutés) sont mis en solution, puis elle sera introduite dans la phase mobile liquide (éluant). Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire dans un tube appelé colonne chromatographique. Dans la technique HPLC, la phase mobile est pompée à haute pression, le mélange à analyser est injecté puis transporté à travers du système chromatographique. Cette technique se caractérise par sa grande sensibilité, permet des injections répétées qui donnent des résultats très fiables. Les composés en solution se répartissent alors suivant leurs affinités entre la phase mobile et la phase stationnaire. Grâce à un détecteur approprié, les différents solutés sont représentés sous forme un ensemble des pics, qui s'appelle chromatogramme. Cet équipement est basé sur le principe de rétention sélective, déterminant les quantités des composants en fonction de leurs temps de rétention [12].

Les conditions correspondantes pour l'analyse HPLC sont résumées dans le tableau 1 :

Tableau 1. Les conditions correspondantes pour l'analyse HPLC pour les deux polluants.

	2,4-D	Phénol
Phase mobile	70% méthanol et 30% d'acide phosphorique	30% acétonitrile et 70% eau
Longueur d'onde λ	214	270
La colonne	Supelco Discovery C18 (250 mm de hauteur et 4,6 mm de diamètre interne, particule 5 μm)	
Volume injecté μl	10	
Débit de la pompe $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	1	
Température	Ambiante	



Figure 9. Chromatographie liquide haute résolution (HPLC-UV).

4.2 Mesure du carbone organique total (COT)

Le carbone organique total (COT) est la teneur en carbone lié à la matière organique. La mesure du (COT) permet à l'utilisateur de connaître la quantité totale de carbone organique présente dans des composants organiques (peut être inorganique ou organique). Cette teneur en carbone a une grande importance pour évaluer le pourcentage de minéralisation qui est lié à la quantité de matière organique contenue dans l'échantillon initial et final lors de la réaction, aussi permet d'établir l'efficacité d'un processus photocatalytique. Le résultat de la minéralisation du contenu organique soit sous forme de CO_2 et H_2O .

Un analyseur du carbone organique total de model (TOC-VCSN, marque Shimadzu) a été utilisé pour déterminer la quantité totale de carbone organique (COT), de carbone inorganique (IC) et de carbone inorganique non purgeable (CONP) dans les échantillons aqueux (figure 10).

Le fonctionnement de l'équipement repose sur le prélèvement d'un volume déterminé d'un échantillon, qui est entraîné par un courant d'air dans un four catalytique à une température de 680°C . A l'intérieur du four se trouve un tube de combustion en quartz, contenant un catalyseur à base d' Al_2O_3 platiné, qui facilite la combustion complète de tout le carbone contenu dans l'échantillon. Le flux de gaz sortant du four passe à travers un déshumidificateur et un déshalogénateur, de sorte que seul le CO_2 provenant de la combustion parvient à un détecteur infrarouge non dispersif (NDIR) où un signal est obtenu. Grâce à ce signal et par comparaison avec celles provenant des mesures provenant des normes, la quantité de carbone total (Ct) présente dans l'échantillon est déterminée [12].



Figure 10. Appareil de mesure du carbone organique total (COT).

4.3 Chromatographie ionique (IONIC)

La chromatographie ionique a été utilisée pour mesurer des ions inorganiques résultants de la libération des hétéroatomes présents dans la molécule. Cette technique est utilisée pour évaluer le degré de minéralisation des échantillons traités par photocatalyse. La chromatographie ionique repose sur le principe de rétention sélective pour séparer les différents ions d'une solution. La phase stationnaire est constituée de résines échangeuses.

Ce procédé de séparation est basé sur des processus d'échange d'ions se produisant entre les analytes dans la phase mobile et la résine fixée sur la colonne. La chromatographies ioniques est capable de mesurer des concentrations des principaux anions (fluorure, chlorure, nitrate, nitrite, sulfate), ainsi que des principaux cations (lithium, sodium, ammonium, potassium, calcium et magnésium) [10]. L'ion étudié dans cette étude était: Cl⁻ pour surveiller la photodégradation du 2,4-D.

La chromatographie ionique est d'un modèle DIONEX LC25 équipée d'une pompe GP50 et d'un détecteur électrochimique ED50 en mode de conductivité (figure 11), les conditions d'analyse par chromatographie ionique sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2. Les conditions d'analyse par chromatographie ionique.

	Caractéristiques analytiques
Colonne chromatographique	Dionex IonPac AG11-HC (4 x 250 mm)
Phase mobile	60 mM de NaOH, 40% NaOH et de 60% l'eau Milli-Q ultrapure
Débit	1 ml.min ⁻¹
Volume d'injection	10 µl
Détection	suppresseur modèle ASRS 300



Figure 11. Schéma de la chromatographie ionique.

5 Test de toxicité par la bactérie *Vibrio Fischeri*

La mesure de la toxicité par la méthode de bactéries lumineuses qui sont utilisées dans les essais d'inhibition de bioluminescence. Ce test biologique est porté sur le microorganisme tel que *Vibrio Fischeri*, il est largement utilisé pour mesurer la toxicité d'échantillons d'eau et de produits chimiques. Le *Vibrio Fischeri* est une bactérie marine Gram-négative qui peut émettre de la lumière bioluminescence au cours de sa croissance et cette bioluminescence est proportionnelle à sa respiration cellulaire. En présence d'une substance toxique, l'émission de lumière bioluminescence est réduite, ce qui réduit l'activité de la cellule bactérienne, provoquant la mort ou l'inhibition des microorganismes.

Le test porte sur l'inhibition de la bioluminescence de l'échantillon comparée à une préparation de contrôle non inhibée, donc le pourcentage d'inhibition de la luminescence des bactéries dans l'échantillon indique à sa toxicité [10].

Cette organisme est fournie par ABOATOX chez Gomensoro S.A. (Madrid, Espagne) qui se présente sous la forme de réactifs commerciaux lyophilisés, et stockés dans un congélateur à une température de -18°C .

Le luminomètre OPTOCOMP I (mGm Instrument (figure 12)) est utilisé pour mesurer la bioluminescence émise par les bactéries, lié par un compteur de photons ultra-rapides, avec une plage spectrale de 300 à 600 nm. Le signal détecté est enregistré sous forme d'unités lumineuses relatives (RLU) ou de pourcentage d'inhibition (% I), aussi l'instrument est équipé d'un thermobloc BEROTZA pour maintenir la température des suspensions bactériennes à 15°C pendant le test.



Figure 12. Instrument de mesure de la toxicité.

La procédure de ce test est basée sur la norme internationale UNE_EN_ISO 11348-3. Le pH des échantillons devrait être ajusté à $7,0 \pm 0,2$. Pour cela, de l'acide chlorhydrique (37%) ou de l'hydroxyde de sodium ($\geq 97\%$) ont été utilisés.

6 Réacteurs utilisé dans la photodégradation

Un photoréacteur cylindrique PYREX de 250 ml a été utilisé (figure 13 a), l'illumination se fait par un système de lampe Philips modèle SOLARIUM HB175, illustré dans la figure 10 b), constitué de 4 tubes fluorescents CLEO de 15 W chacun, incorporé dans le système. Le spectre d'irradiation de la lampe est représenté sur la figure 9 c, compris entre 300 et 400 nm avec un maximum à 365 nm correspondant à une densité de puissance environ $9\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

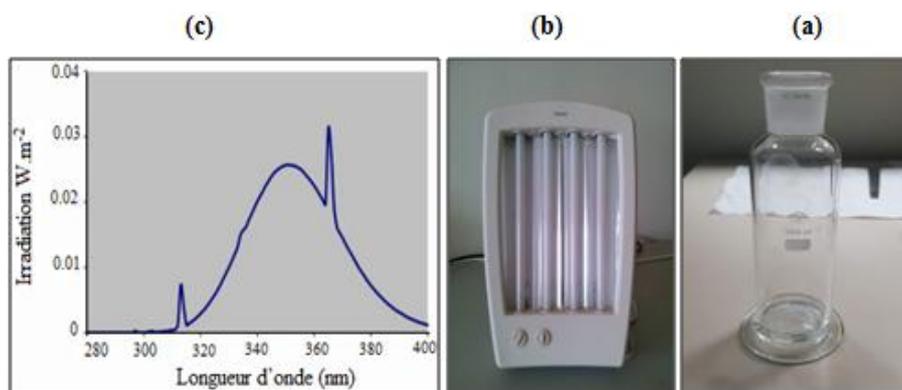


Figure 13. (a) Réacteur (b) système de lampes Philips SOLARIUM HB 175 et (c) spectre d'émission de la lampe Philips SOLARIUM HB 175 [10].

7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes de synthèse utilisées pour élaborer deux systèmes catalytiques à base de Cobalt et Molybdène (CoMo) et à base de Titane (TiO₂), les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques mises en œuvre pour déterminer les propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques des catalyseurs étudiés au cours de ce travail, ainsi que les techniques analytiques, qui nous permettent de connaître l'efficacité des nos systèmes photocatalytiques dans la photodégradation de phénol et l'herbicide 2,4-dichlorophenoxyacétique acide (2,4D).

8 Références bibliographiques

- [1] R. Benrabaa, “Activation et réaction des hydrocarbures (Constituant du gaz naturel) sur des catalyseurs à base de Ni-Fe-O,” Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), 2013.
- [2] C. J. Brinker et G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Boston San Diego New York, London Sydney Tokyo Toronto, 1990.
- [3] A. M. E. Pérez, “Non-hydrolytic sol-gel synthesis of TiO₂-based electrode materials for Li-ion batteries,” Thèse de Doctorat, Université Montpellier, 2017.
- [4] K. Wenderich et G. Mul, “Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis : A Review,” *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 23, pp. 14587–14619, 2016.
- [5] Y. Lee et al., “Photodeposited metal-semiconductor nanocomposites and their applications,” *Journal of Materiomics*, vol. 4, no. 2, pp. 83–94, 2018.
- [6] Maria José Hernandez Rodriguez, “Eliminacion de NO_x mediante fotocatalisis heterogénea,” Thèse de Doctorat, Université de Las Palmas de Gan Canaria (ULPGC), 2017.
- [7] R. Djellabi, “Contribution de la photocatalyse à l’élimination des polluants industriels,” Thèse de Doctorat, Université de Badji Mokhtar, 2015.
- [8] W. W. Wendlandt et H. G. Hecht, *Reflectance spectroscopy*, vol. 21. John Wiley & Sons Inc, 1966.
- [9] S. P. Tandon et J. P. Gupta, “Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique,” *physica status solidi (b)*, vol. 38, no. 1, pp. 363–367, 1970.
- [10] E. I. Seck, “Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO₂: estudios de la degradación de los herbicidas ácido 2,4Diclorofenoxiacético y bentazona mediante fotocatalisis heterogénea a escala de laboratorio y planta piloto solar,” Thèse de Doctorat, Université de Las Palmas de Gan Canaria (ULPGC), 2012.
- [11] L. Mama, “Matériaux photocatalytiques à base de TiO₂ et de Zeolithe BETA,” Thèse de Doctorat en cotutelle, Université d’Oran et Strasbourg, 2011.
- [12] M. D. R. E. Estévez, “Modificación, soporte y optimización de catalizadores basados en óxido de titanio altamente fotocatalítico para procesos fotocatalíticos en fase acuosa y gaseosa,” Thèse de Doctorat, Université de Las Palmas de Gan Canaria (ULPGC), 2016.

Chapitre IV

Synthèse, caractérisation
et utilisation des
nanoparticules CoMo

1 Introduction

Les alliages à base de cobalt et de molybdène sont des matériaux inorganiques importants largement utilisés dans de nombreuses applications dans différents domaines tels que la catalyse [1], les fibres optiques, l'humidité et la photoluminescence [2].

L'objectif de ce chapitre est la synthèse de CoMo par la méthode de co-précipitation et l'optimisation des paramètres, en utilisant la conception de Taguchi de réseau orthogonal L9 pour déterminer les paramètres efficaces et les meilleures conditions pour la synthèse. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par des méthodes physico-chimiques telles que : la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge (FT-IR), la microscopie électronique à balayage (MEB). Les nanoparticules CoMo sont utilisées comme des catalyseurs dans la photodégradation du phénol sous rayonnement UVA pour déterminer l'efficacité photocatalytique de ces catalyseurs.

2 Généralité

2.1 La méthode Taguchi

La méthode Taguchi est une méthode statistique développée par Taguchi et Konishi [3], elle a été développée pour améliorer la qualité des produits manufacturés. Cette méthodologie permet de garantir la robustesse des fonctions d'un produit en agissant sur les paramètres influençant son processus d'élaboration en tenant compte des conditions d'utilisation. C'est une technique d'optimisation expérimentale qui utilise les tableaux orthogonaux standards pour former la matrice de l'expérience, qui permet d'obtenir le maximum d'informations à partir du nombre minimum d'expériences, qui peut analyser la signification de chaque paramètre ainsi que le meilleur niveau de chaque paramètre peut être trouvé.

Selon cette méthode, la qualité du produit est définie en termes de pertes, en raison de la divergence des caractéristiques fonctionnelles du produit par rapport à la valeur cible requise. L'écart entre la valeur cible des caractéristiques de performance d'un processus et la valeur mesurée est défini comme une fonction de perte. Les facteurs incontrôlables qui entraînent la déviation des caractéristiques fonctionnelles du produit par rapport à leurs valeurs cibles sont appelés facteurs de bruit [4]. Cette fonction de perte est traduite en rapport signal sur bruit (rapport S/N). Le rapport signal sur bruit peut être classé en trois catégories : nominal est la meilleure caractéristique, plus petite la meilleure et plus grande la meilleure.

Taguchi identifie le bruit à la variance résiduelle de la variable étudiée (Y) quelle que soit sa nature et nomme ratio signal sur bruit, les transformées suivantes (les équations (1), (2) et (3)) [5]:

- Si l'on vise la fixation d'un nominal

$$S/B = 10 \log \frac{\bar{y}^2}{S^2} \dots\dots\dots(1)$$

(avec S^2 estimation de la variance résiduelle pour chaque essai)

Si l'on vise un minimum ($y \rightarrow 0$) (cible théorique zéro)

$$S/B = -10 \cdot \log \frac{1}{n} \sum (y_i - 0)^2 \dots\dots\dots(2)$$

Si l'on vise un maximum ($1/y \rightarrow 0$) (cible théorique zéro)

$$S/B = -10 \cdot \log \frac{1}{n} \sum \left(\frac{1}{y_i} - 0 \right)^2 \dots\dots\dots(3)$$

(n = nombre de répétitions)

Taguchi repose sur l'expérimentation, elle se décompose par des étapes suivantes:

- 1) Définition des caractéristiques à mesurer et des modalités de mesure,
- 2) Sélection des facteurs et leurs valeurs à tester,
- 3) Construire la table orthogonale appropriée.
- 4) Analyse des résultats et optimisation des paramètres,
- 5) La validation.

2.2 L'analyse de variance ANOVA

L'analyse de variance ANOVA est un outil statistique qui évalue l'importance d'un ou plusieurs facteurs en comparant les moyennes des variables de réponse pour les différents niveaux de facteurs. Il utilise la somme des carrés et des statistiques F pour déterminer l'importance relative des paramètres de traitement analysés, des erreurs de mesure et des paramètres non contrôlés.

L'analyse de variance (ANOVA) a été utilisée pour vérifier l'adéquation du modèle aux réponses de l'expérimentation. Afin d'évaluer la qualité globale du modèle, l'analyse de variance ANOVA nous permet de calculer les grandeurs statistiques suivants [6] :

- **Le coefficient de détermination R^2**

Le coefficient de détermination R^2 est la proportion de variabilité expliquée par le modèle de la régression, il permet de juger la qualité d'une régression linéaire par une valeur comprise entre 0 et 1, ce coefficient est donné par la relation ci-dessous (équation (1)) [6]:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\eta_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2} \dots\dots(1)$$

- **Coefficient de détermination R^2 ajusté**

Le R^2 ajusté tient compte des degrés de liberté du modèle et s'affranchit ainsi du nombre d'expériences. R^2 ajusté varie entre 0 et 1 est donné par la relation suivante (équation (2)) :

$$R^2_{\text{aju}} = 1 - \frac{\frac{\sum_{i=1}^n (\eta_i - y_i)^2}{n - v_{\text{modèle}}}}{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2}{n - 1}} \dots\dots(2)$$

- **Probabilité P (p-value)**

La p-value exprime la probabilité pour un modèle statistique, utilisée pour quantifier la significativité statistique d'un résultat, permettant de connaître l'effet d'un facteur. Si la valeur $p < 0.05$ on considère que l'effet est significatif, sinon, absence d'effet du facteur donc n'est pas significatif [7].

- **Ficher (F-value) et résidus**

Le F de Fisher qui est le rapport du carré moyen du modèle à celui des résidus. Ce rapport permet de calculer la probabilité que ces deux carrés ne soient pas égaux. En d'autres termes, si le F de Fisher est élevé (faible probabilité que le modèle soit celui de la moyenne), les variations des réponses mesurées sont bien dues aux variations des facteurs. Si le F de Fisher est proche de 1 (forte probabilité que le modèle soit celui de la moyenne), les variations des réponses mesurées sont comparables à celles des résidus [7, 8].

2.3 Validation du modèle

La validation du modèle est l'une des étapes fondamentales des plans d'expériences. Elle consiste à comparer le résultat théorique d'une expérience calculée par le modèle, avec le résultat réel d'un essai [8].

- Si la réponse réelle est très proche de la réponse prédite, le modèle est valide.
- Si la réponse réelle est éloignée de la réponse prédite, le modèle est non valide

3 Expérimental

Dans ce travail, la méthode de co-précipitation est utilisée pour la synthèse de nanoparticules de CoMo sous différentes conditions tels que: le temps de la réaction, des surfactants et les rapports molaires de Co:Mo. L'optimisation des paramètres a été effectuée par la méthode Taguchi [9] et l'analyse de la variance ANOVA [10].

3.1 Synthèse des nanoparticules de Cobalt Molybdène (CoMo)

Les nanoparticules CoMo ont été synthétisées par la méthode de co-précipitation, en utilisant au début 0.475 g de chlorure de cobalt CoCl_2 (0.02 M), une solution de molybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, respectant le rapport molaire Mo:Co = 0,25, 0,5 ou 0,75. Les deux solutions ont été mélangées avec Polyvinylpyrrolidone (PVP), Polyéthylène glycol (PEG), Sodium Dodécyl Sulfate (SDS). La solution finale est chauffée à 85°C et agitée pendant 60, 90 et 120 min. Le pH de la solution est ajusté à 7 avec l'addition d'hydroxyde de sodium (NaOH, 1M). Le précipité recueilli par centrifugation et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et de l'éthanol pour éliminer les impuretés. Enfin, le produit est séché à 120°C pendant 12 heures et calciné à 550°C pendant 3 heures [11].

3.2 Conception Taguchi

La matrice orthogonale de Taguchi L9 obtenue à l'aide du logiciel Design-Expert version 7 pour la synthèse des nanoparticules CoMo, avec la sélection de trois paramètres à trois niveaux susceptibles d'affecter la synthèse des nanoparticules de CoMo, tels que le rapport molaire Mo:Co, des surfactants et le temps de la réaction (tableau 1). La taille des nanoparticules de CoMo a été prise comme une réponse.

Tableau1. Paramètres à trois niveaux pour la conception Taguchi du CoMo nanoparticules.

Facteurs réels			Facteurs codés	
A	B	C	A[1],B [1],C[1]	A[2],B [2],C[2]
Temps de la réaction	Rapport molaire Mo:Co	Surfactant		
60	0.25	PVP	1	0
90	0.50	PEG	0	1
120	0.75	SDS	-1	-1

4 Résultat et discussion

Afin de calculer la taille moyenne des particules, la technique de diffraction de rayon x a été utilisée, par un diffractomètre Bruker D8 Advance avec un rayonnement CuK α de $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ en appliquant la formule de Scherrer :

$$(D = K\lambda/\beta \cos\theta),$$

Où D est la taille de cristallite moyenne, K la constante de Scherer ($K = 0,9$), λ est la longueur d'onde des rayons X, β est la largeur maximale du demi-maximum, θ est l'angle de diffraction de Bragg.

La matrice orthogonale de Taguchi L9 obtenue et les valeurs expérimentales de la taille moyenne des particules de CoMo sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2. Matrice de planification par la méthode de Taguchi.

N° d'échantillon	Paramètre			Réponse = Taille des nanoparticules de CoMo (nm)
	A	B	C	
1	60	0.25	PVP	28.58
2	60	0.50	PEG	24.78
3	60	0.75	SDS	23.13
4	90	0.25	PEG	32.31
5	90	0.50	SDS	25.84
6	90	0.75	PVP	28.38
7	120	0.25	SDS	28.41
8	120	0.50	PVP	27.60
9	120	0.75	PEG	28.02

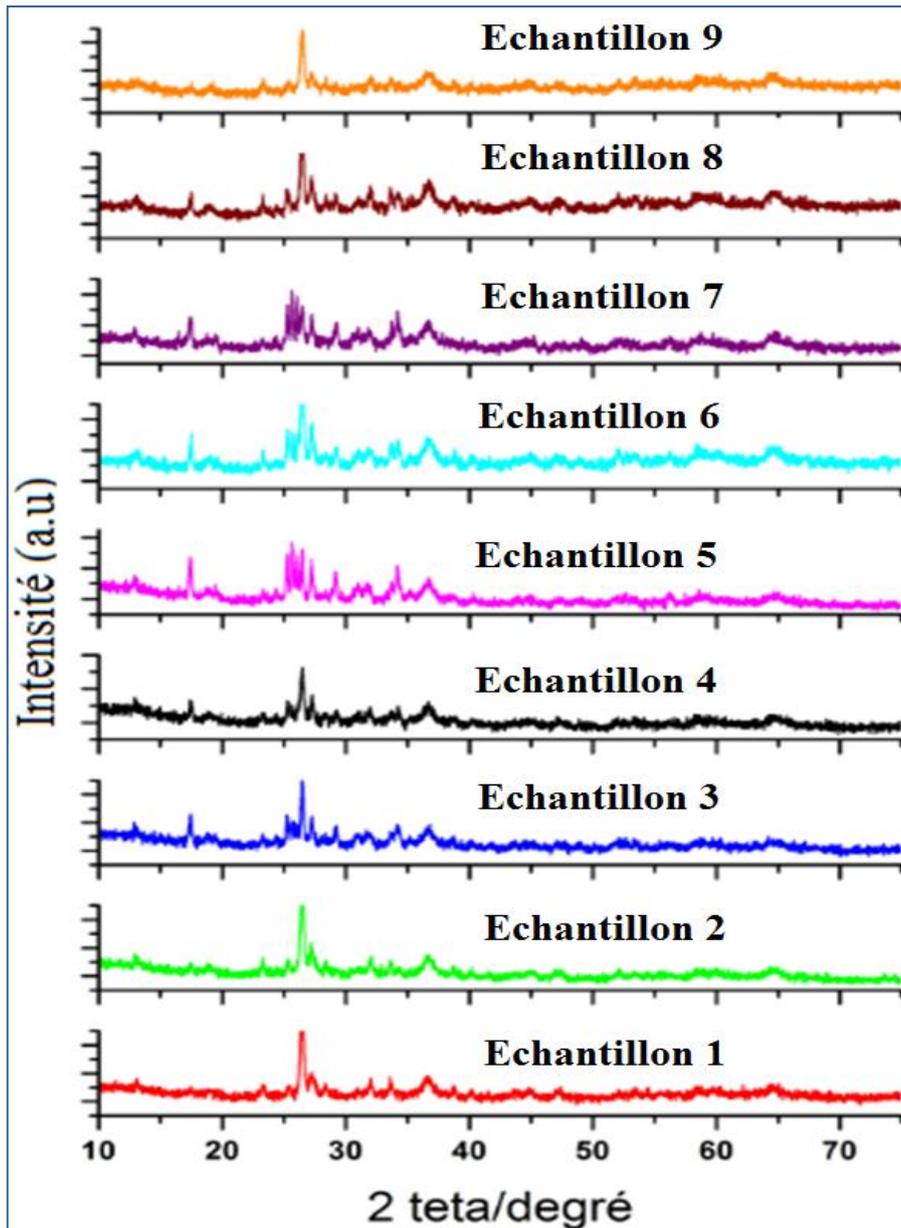


Figure 1. Spectres de diffraction de rayon X des échantillons CoMo.

4.1 L'effet des paramètres

La figure 2 montre : les courbes d'effet moyen des paramètres. Nous pouvons voir que tous les facteurs affectent la taille des nanoparticules de CoMo.

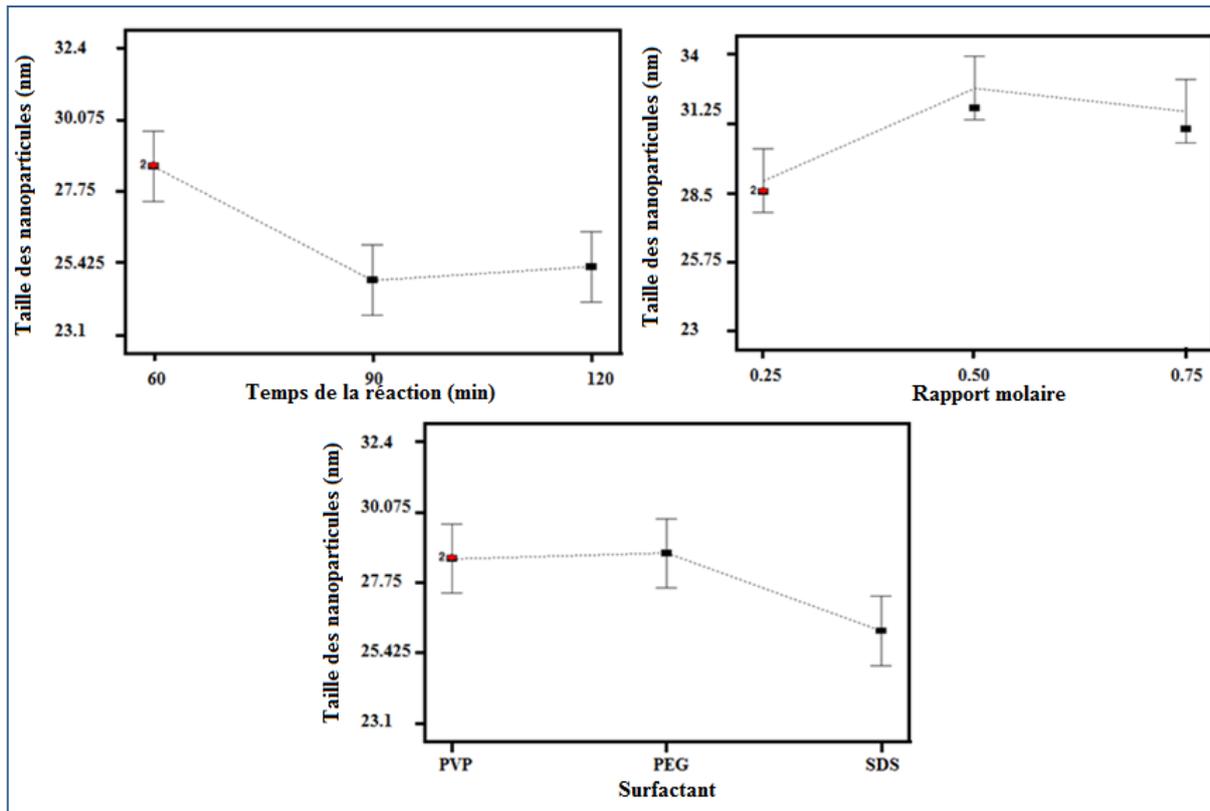


Figure 2. Diagramme d'effet moyen pour les facteurs efficaces.

4.2 Taguchi design et analyse de variance ANOVA

Le tableau 3 regroupe les valeurs des tests ANOVA. Les résultats obtenus montrent que le modèle prédit était linéaire et significatif, et que la signification de l'effet des facteurs sur le modèle apparaît dans tous les paramètres : le temps de la réaction, le rapport molaire et le surfactant.

$$\text{La taille nanométrique de CoMo nanoparticule} = +27.45 + 2.32 \cdot A[1] - 1.38 \cdot A[2] - 1.95 \cdot B[1] + 1.39 \cdot B[2] + 0.74 \cdot C[1] + 0.92 \cdot C[2]$$

La taille nanométrique de CoMo nanoparticule prévue en nm mesurée par diffraction des rayons X.

A, B et C sont : temps de réaction, rapport molaire Mo:Co et surfactant respectivement. Le modèle de régression est linéaire. La signification de l'effet des facteurs sur le modèle prédit apparaît dans tous les paramètres, la valeur p-value est inférieure à 0,05 indique que le modèle est significatif. Une valeur est associée au modèle est élevée $F = 50.38$ indique l'importance du modèle. De plus, les coefficients de détermination : la valeur $R^2 = 0.9934$ est proche de 1, cette valeur est souhaitable et elle est en accord avec $R^2 \text{ ajusté} = 0.9737$ qui signifie le bon

ajustement du modèle. Ces résultats correspondent au bon ajustement du modèle de régression.

Tableau 3. Résultats ANOVA du CoMo nanoparticules.

Analyse de variance ANOVA					
Source	Somme des carrées	df	Moyenne des carrés	Valeur F (F-value)	Valeur P (p-value)
Model	55.05	6	9.17	50.38	0.0196* significatif
Time	24.44	2	12.22	67.10	0.0147* P<0.05
Concentration	18.21	2	9.11	50.00	0.0196* P<0.05
surfactant	12.40	2	6.20	34.05	0.0285* P<0.05
Résiduel	0.36	2	0.18	-	-
Total	55.41	8	-	-	-

$$R^2 = 0.9934 - R^2 \text{ ajusté} = 0.9737$$

4.3 Vérification de l'adéquation du modèle

De nombreux outils de diagnostic sont importants pour examiner l'adéquation du modèle et vérifier la précision du modèle tel que : le tracé des valeurs prédites par rapport aux valeurs expérimentales (figure 3), et les valeurs résiduelles étudiées par rapport aux valeurs prédites (figure 4),

La figure 3 montre que : la distribution aléatoire des points est autour de la limite de 0 à ± 1.5 , cela confirme l'hypothèse de la variance constante, et l'adéquation du modèle.

La figure 4 montre qu'il y a une corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites, car la plupart des points se situent autour de la ligne et sont raisonnablement cohérents, ce qui indique que le modèle est extrêmement précis.

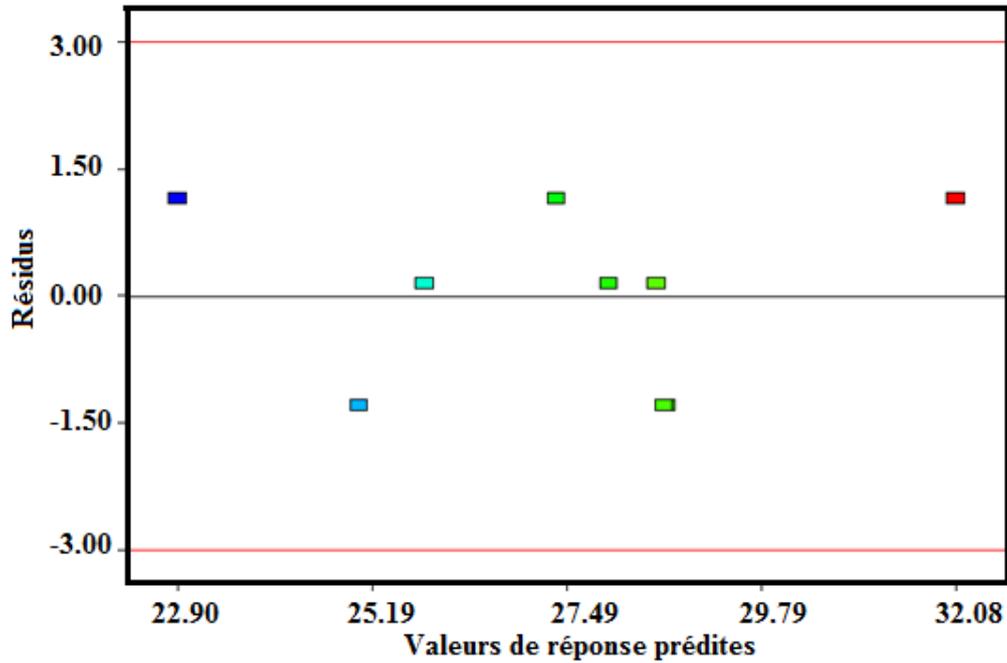


Figure 3. Tracé des résidus étudiés par rapport aux valeurs prédites.

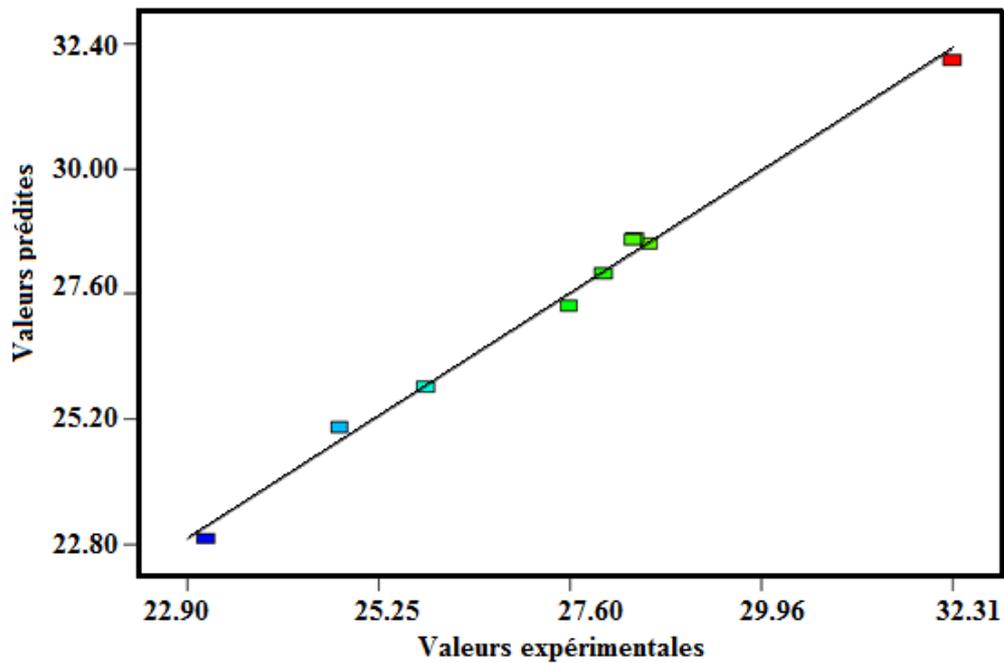


Figure 4. Tracé des valeurs prédites par rapport aux valeurs réelles.

4.4 Validation et optimisation

Selon l'effet moyen des paramètres, l'optimisation et la validation du modèle mathématique prédit ont été réalisées avec une fonction de désirabilité égale à 1 (figure 5) les conditions optimales pour la préparation de CoMo nanoparticules sont : le temps de la

réaction= 90 minutes, le rapport molaire Mo:Co= 0.25, et surfactant= SDS, la tailles des nanoparticules CoMo synthétisés a été minimisé à 22.4633 nm.

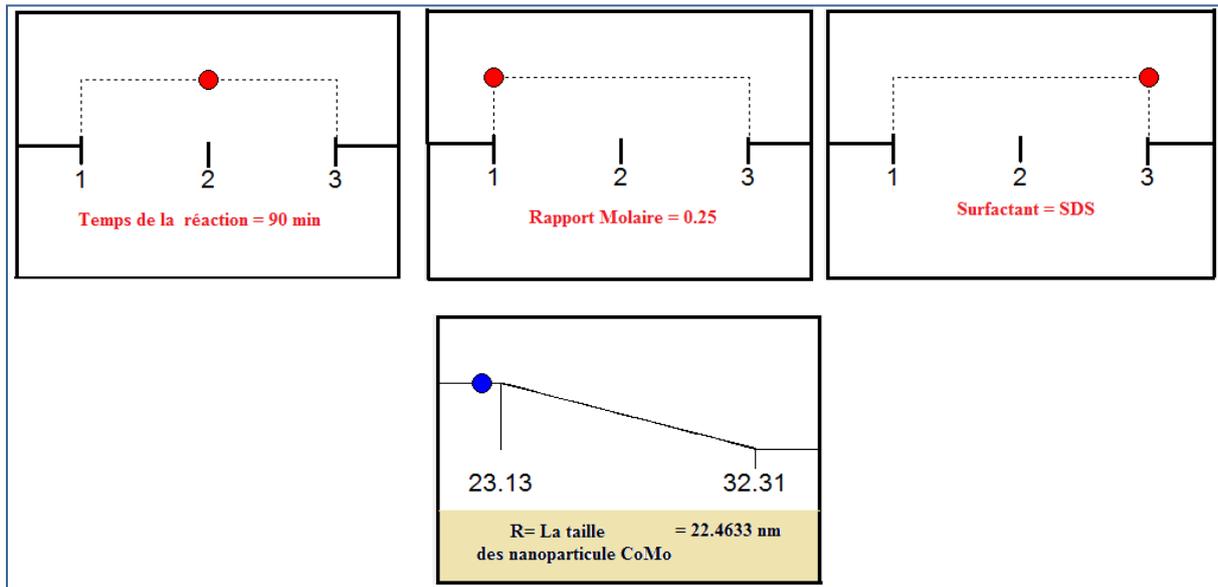


Figure 5. Les paramètres optimaux pour une réponse optimale.

5 Caractérisation des échantillons

Les échantillons obtenus ont été caractérisés par: DRX, FT-IR, et SEM

5.1 Diffraction des rayon X

La structure cristalline et la taille de cristallite des CoMo ont été déterminées en utilisant la diffraction des rayons X (diffractomètre Bruker D8 Advance) avec un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å) dans l'intervalle de balayage 2θ de 20 à 80°. L'analyse des spectres de diffraction des rayons X sont présentés sur la figure 6.

Les phases existantes dans tous les échantillons sont les suivantes : phase CoMoO_4 (référence PDF 21-0868) et les oxydes de cobalt tel que : CoO (PDF 75-0419), Co_3O_4 (COD 9005896 et COD 5910031), Trioxyde de molybdène MoO_3 (COD 9014282), dioxyde de molybdène MoO_2 (PDF 32-0671).

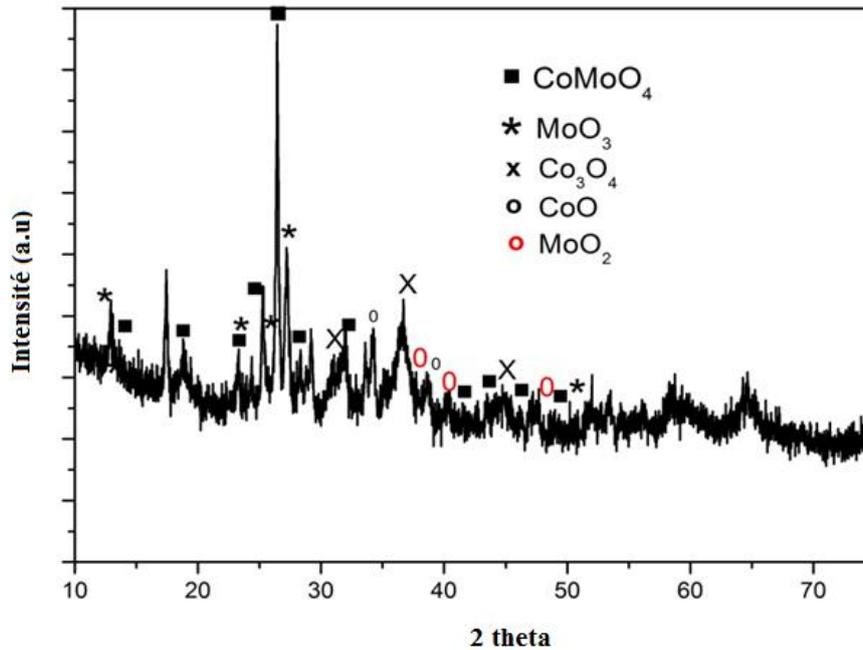


Figure 6. Spectre de diffraction de rayon x de CoMo nanoparticules.

5.2 Analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) ont été mesurés en utilisant le spectromètre Perkin Elmer FTIR 1600 FT-IR avec KBr pur.

La figure 7 montre que tous les échantillons présentent des bandes majeures à 423, 552, 654, 845 et 940 cm^{-1} .

La bande observée à 423 cm^{-1} correspond à la vibration en flexion de la structure CoMoO_4 [12]. Et la bande à 552 cm^{-1} est assignée aux modes de vibrations asymétriques de Mo-O [12]. Le pic à 654 cm^{-1} est dû à l'absorption de Co_3O_4 [13]. La bande 939 cm^{-1} est associée au mode d'étirement symétrique de la liaison Mo-O [14]. Le pic observé à 845 cm^{-1} est attribué aux modes de vibration symétrique de MoO_2 , et les bandes à 784 cm^{-1} correspondent à Mo-O-Mo [13].

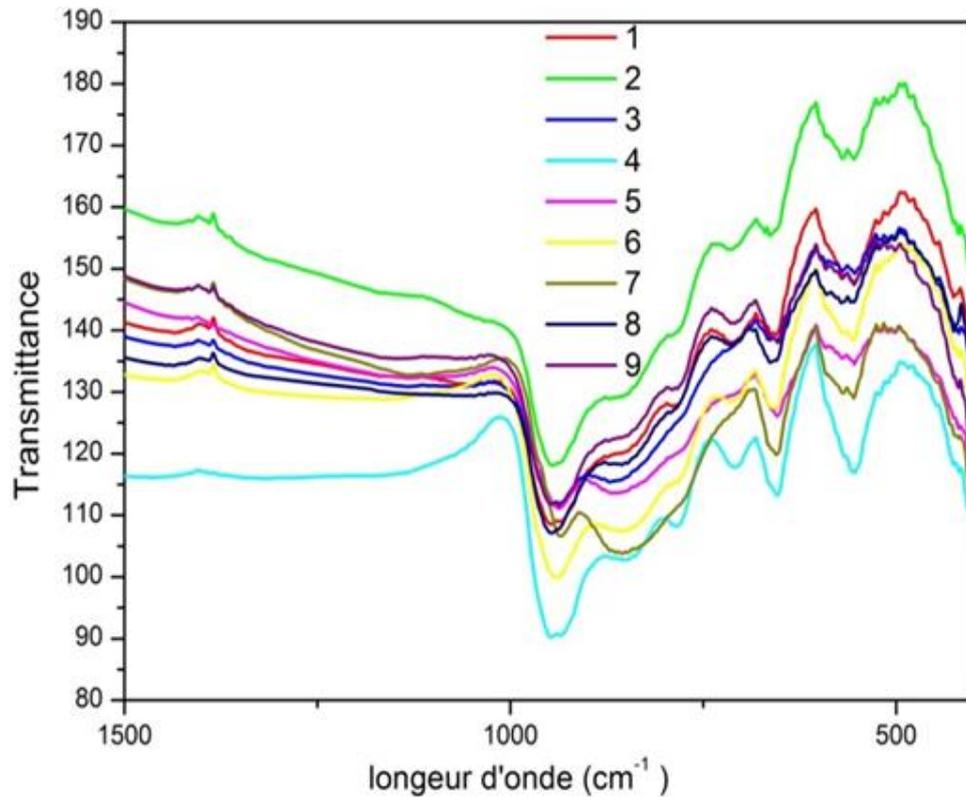


Figure 7. Spectres d'adsorption infrarouge des échantillons CoMo.

5.3 Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM)

La figure 8 montre la structure de nanoparticules de CoMo qui sont de tailles non homogènes et une agrégation de particules. On peut constater que lorsque le temps de réaction et le rapport molaire augmentent, les particules de CoMo sont plus grandes et de formes irrégulières (échantillons 7, 8, 9 et 3).

Afin de déterminer l'effet de surfactants sur la morphologie des nanoparticules de CoMo, trois surfactant ont été ajouté à la réaction : le dodécyle sulfate de sodium (SDS) de polyéthylène glycol PEG. Les résultats montrent que l'utilisation de n'importe quel type de surfactant n'est pas utile pour obtenir une morphologie régulière.

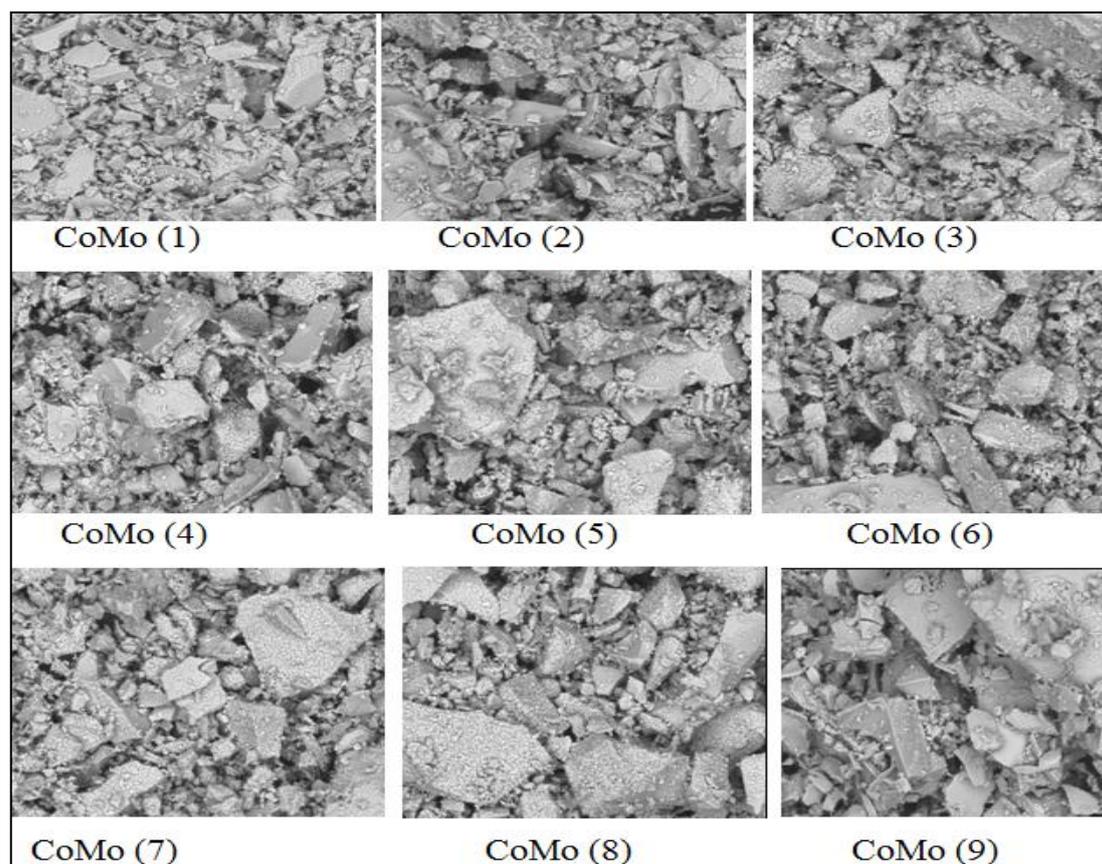


Figure 8. SEM image de CoMo nanoparticules.

6 Activité catalytique

Le test catalytique des échantillons dans la photodégradation du phénol a été réalisé avec un système de réacteur cylindrique en Pyrex de 250 mL. [15, 16].

Tout d'abord, en milieu aqueux, l'adsorption du contaminant sur les photocatalyseurs a été réalisée à l'obscurité. Afin d'éviter la pénétration de la lumière, les réacteurs sont enveloppés par des feuilles d'aluminium. Les catalyseurs CoMo reste en contact pendant 10 minutes avec le polluant phénolique sous agitation (750 tr / min) et mis à barboter à l'air. La concentration est $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalyseur CoMo et TiO_2 (P25), le pH a été ajusté à différentes valeurs (3, 5, 7 et 9), en utilisant la solution d'acide sulfurique (96% Panreac) et d'hydroxyde de sodium ($\geq 97\%$ Sigma-Aldrich). Après adsorption à l'obscurité, la lampe est allumée pour démarrer la réaction photocatalytique pendant 120 min. L'illumination a été effectué à l'aide d'un système de lampe Philips modèle SOLARIUM HB175 de 60 W équipé de quatre tubes fluorescents Philips CLEO de 15 W chacun, le spectre d'émission est compris de 300 à 400 nm (maximum d'environ 365 nm, et de $9\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) a été utilisé comme source de photons UVA pour les procédés photocatalytiques.

Après la réaction photocatalytique, les échantillons ont été prélevés avec une seringue, filtrés avec un filtre à seringue (millipore) pores de 0.45 μm pour empêcher la pénétration de résidus de catalyseur dans l'analyse. Les concentrations de substrat avant et après traitement sont déterminées par la chromatographie (HPLC) à phase liquide et analyseur de carbone organique pour déterminer les concentrations instantanées initiales, les produits intermédiaires du phénol et le carbone organique total (TOC).

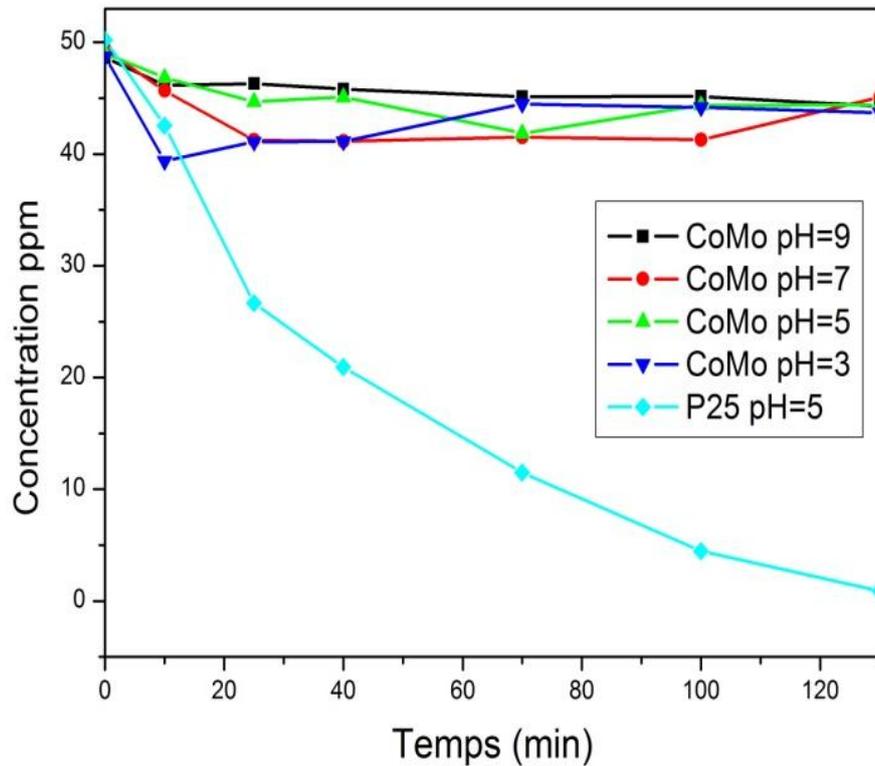


Figure 9. (a) la photodégradation du phénol en fonction du temps d'irradiation.

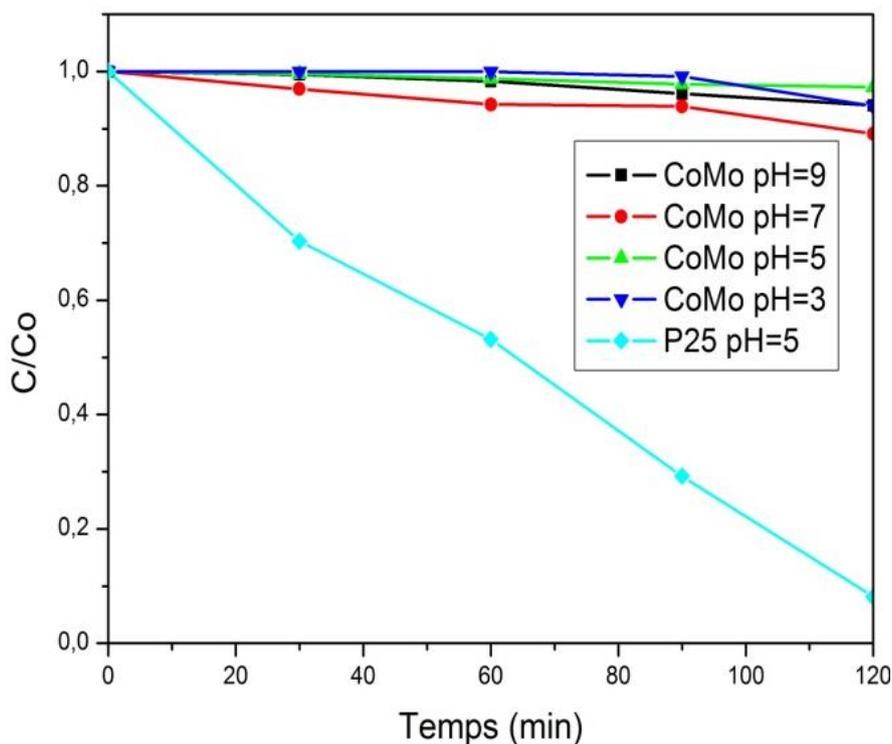


Figure 10. Evolution temporelle du degré de minéralisation.

Le phénol a été dégradé par rayonnement ultraviolet UVA, en utilisant les catalyseurs CoMo et $\text{TiO}_2(\text{P25})$. D'après les résultats (Figure 9 et 10), le cas du catalyseur CoMo : la photodégradation était négligeable même après 2 h de traitement, environ : 8.98%, 8.73%, 9.43% et 10.27% d'activité photocatalytique et de minéralisation était : 5.9 10.88%, 2.7% 6.04% à pH = 9, 7, 5 et 3 respectivement (figure 10). L'étude du pH n'a eu aucune influence sur la dégradation du phénol, il y a eu une très légère amélioration avec le pH= 5 et 3.

En ce qui concerne la production de sous-produits, aucune apparition des intermédiaires n'a été détectée. On peut conclure que les catalyseurs CoMo ne fonctionnent pas avec les rayons UVA, donc ils ne sont pas des catalyseurs actifs pour la photodégradation de phénol.

En comparant avec le photocatalyseur $\text{TiO}_2(\text{P25})$, il est clair que le P25 présente une meilleure performance de dégradation photocatalytique du phénol, une dégradation complète avec un taux de dégradation a atteint 98,21% et une minéralisation presque complète environ 91.85% après 120 min, ceci du à : sa de grande absorption dans la gamme UV en raison de sa bande interdite large (3,0–3,2 eV).

La photodégradation du phénol avec le catalyseur TiO_2 s'accompagne souvent de la formation de nombreux intermédiaires. Deux intermédiaires tels que : hydroquinone et

catéchol ont été détecté par HPLC Supelco Discovery C18 (250 mm de hauteur et 4,6 mm de diamètre interne, particule 5 μm) (figure 12,13 et 14).

Le schéma des intermédiaires formés lors de la photodégradation du phénol est comme suit (figure 11) : il a été rapporté que les radicaux $\cdot\text{OH}$ attaquent le cycle phényle, donnant du catéchol, et de l'hydroquinone, puis les cycles phényle de ces composés se fragmentent pour donner des acides tel que l'acide malonique, puis des acides organiques tels que les acides maléique, oxalique, acétique, formique et enfin le CO_2 [16].

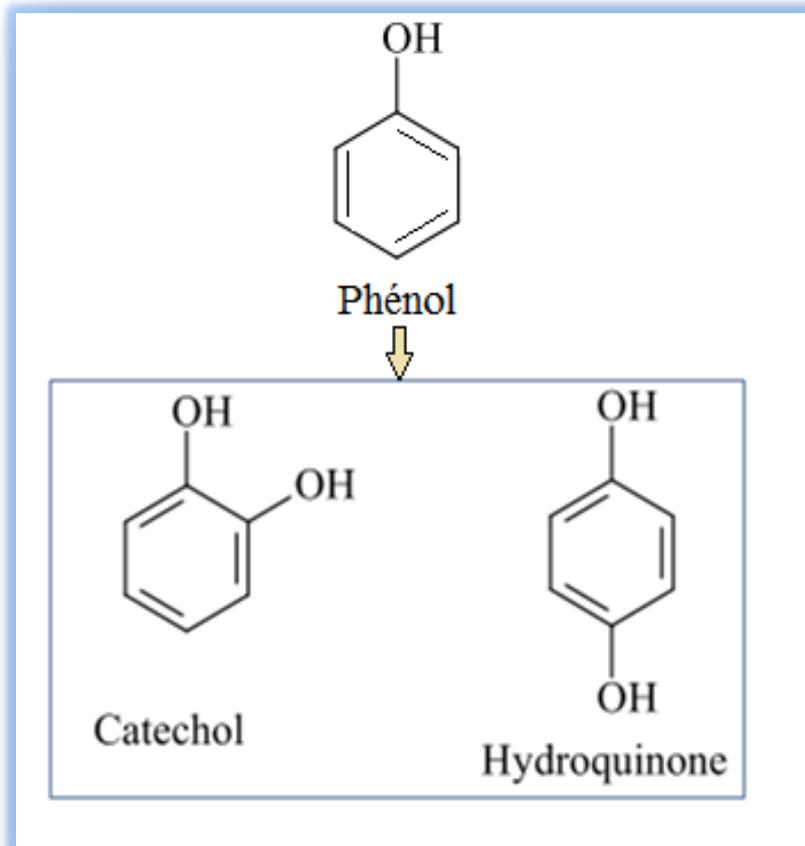


Figure 11. Les intermédiaires formés lors de la photodégradation du phénol.

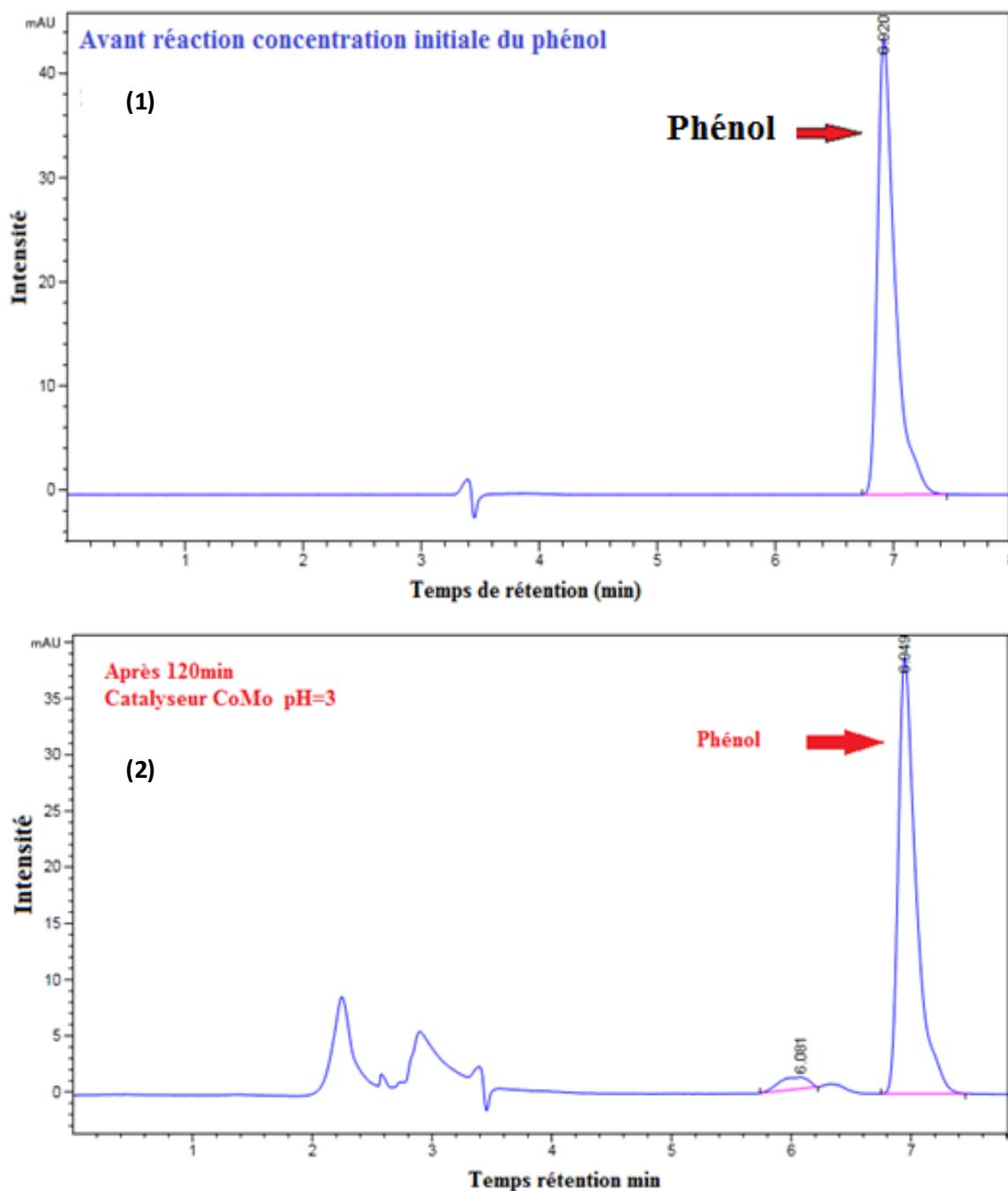


Figure 12. Spectre HPLC du phénol: (1) avant réaction photocatalyse, (2) dégradation après 120 min d'irradiation avec les catalyseurs CoMo à pH= 3.

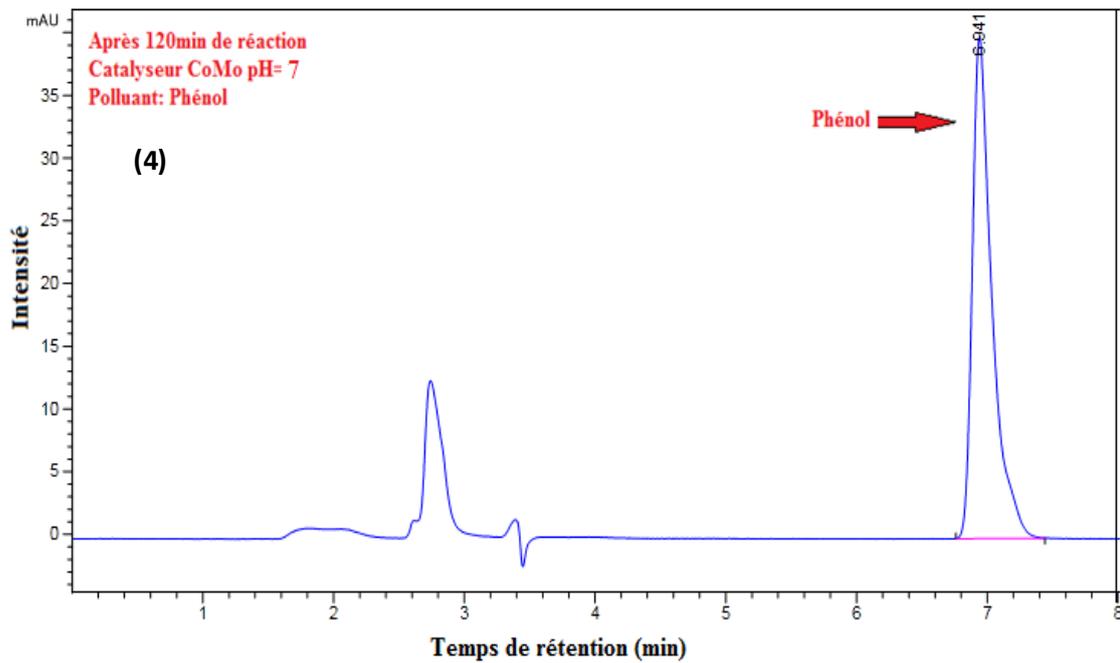
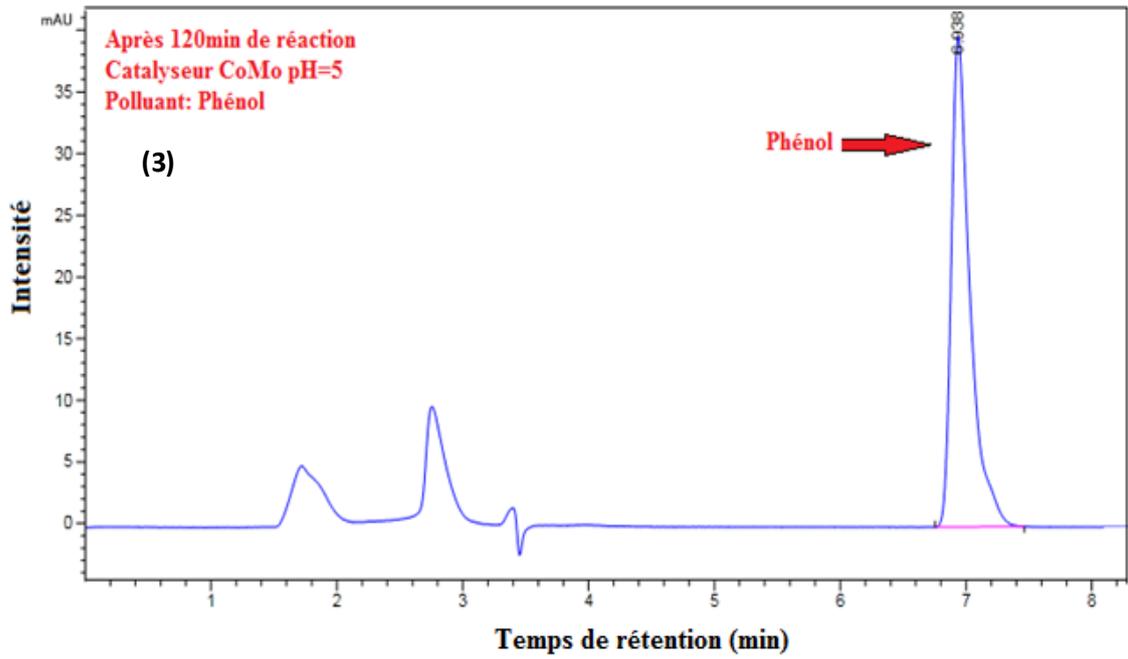


Figure 13. Spectre HPLC du phénol: (3) et (4) dégradation après 120 min d'irradiation avec les catalyseurs CoMo à pH=5 et 7.

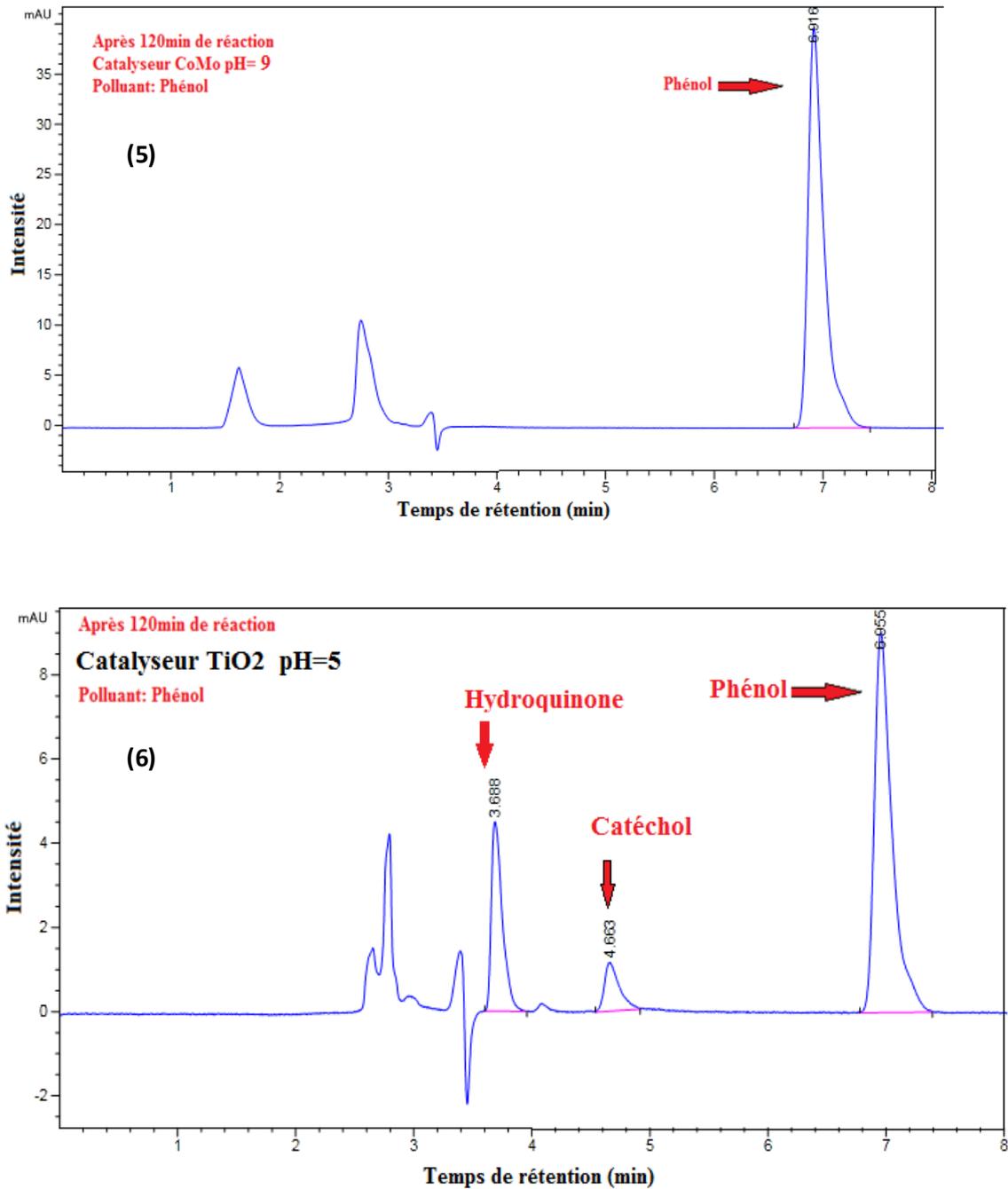


Figure 14. Spectre HPLC du phénol: (5) et (6) La dégradation après 120 min d'irradiation avec les catalyseurs : CoMo à pH=9 et TiO₂ (P25) à pH=5, respectivement.

7 Conclusion

Les nanoparticules de CoMo ont été synthétisées avec succès par une simple méthode de co-précipitation à l'aide de la table Taguchi, les résultats obtenus indiquent que les conditions optimales pour la synthèse des nanoparticules CoMo avec des petites tailles nanométriques sont les suivantes: temps de réaction 90 min, rapport molaire Mo: Co = 0,25, et SDS comme surfactant.

Le catalyseur CoMo ne présente pas une bonne activité photocatalytique, donc il ne convient pas à la dégradation du phénol sous irradiation UVA.

Pour cette raison, dans le chapitre suivant, on s'est intéressé à la préparation d'autres catalyseurs efficaces et performants pour des applications photocatalytique, qui seront basés sur le semi-conducteur TiO₂.

8 Références bibliographiques

- [1] J. A. Rodriguez, J. Y. Kim, J. C. Hanson, et J. L. Brito, "Reduction of CoMoO_4 and NiMoO_4 : in situ time-resolved XRD studies," *Catalysis letters*, vol. 82, no. 1–2, pp. 103–109, 2002.
- [2] G. Kianpour, M. Salavati-Niasari, et H. Emadi, "Precipitation synthesis and characterization of cobalt molybdates nanostructures," *Superlattices and Microstructures*, vol. 58, pp. 120–129, 2013.
- [3] S. Athreya et Y. D. Venkatesh, "Application of Taguchi method for optimization of process parameters in improving the surface roughness of lathe facing operation," *International Refereed Journal of Engineering and Science*, vol. 1, no. 3, pp. 13–19, 2012.
- [4] D. Fratila et C. Caizar, "Application of Taguchi method to selection of optimal lubrication and cutting conditions in face milling of AlMg_3 ," *Journal of Cleaner Production*, vol. 19, no. 6–7, pp. 640–645, 2011.
- [5] C. Constant, "La méthodologie Taguchi: introduction à la recherche technologique-gestion fonctionnelle de la qualité ou gestion «off-line»," *Revue de statistique appliquée*, vol. 37, no. 2, pp. 47–77, 1989.
- [6] H. Angellier, "Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites." Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2005.
- [7] B. S. Bachir, "Préparation, caractérisation et optimisation des propriétés des nanochitosanes," Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma Faculté, 2017.
- [8] B.-B. Nadia, "Etude par simulations numériques de la réactivité dans la réaction d'acylation enzymatique de substrats osidiques," Mémoire Magister, Université Badji Mokhtar-annaba, 2012.
- [9] C.-F. J. Kuo et T.-L. Su, "Optimization of multiple quality characteristics for polyether ether ketone injection molding process," *Fibers and Polymers*, vol. 7, no. 4, pp. 404–413, 2006.
- [10] B. N. Akhgar, M. Pazouki, M. Ranjbar, A. Hosseinnia, et R. Salarian, "Application of Taguchi method for optimization of synthetic rutile nano powder preparation from ilmenite concentrate," *Chemical engineering research and design*, vol. 90, no. 2, pp. 220–228, 2012.
- [11] M. Edrissi, S. Samadian-Isfahani, et M. Soleymani, "Preparation of cobalt molybdate nanoparticles; Taguchi optimization and photocatalytic oxidation of Reactive Black 8 dye," *Powder technology*, vol. 249, pp. 378–385, 2013.

- [12] I. Kashif, A. A. Soliman, et Z. M. El-Bahy, “Effect of heat-treatment on cobalt-molybdenum system,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 452, no. 2, pp. 384–388, 2008.
- [13] K. A. Leonova et al., “Synthesis and characterisation of Co-Mo complexes containing the $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ cation and $[\text{Mo}_2\text{O}_7\text{L}]^{4-}$ anion, where L is an oxalic, tartaric, citric or nitrilotriacetic acid residue,” *Polyhedron*, vol. 47, no. 1, pp. 65–72, 2012.
- [14] G. K. Veerasubramani, K. Krishnamoorthy, et S. J. Kim, “Electrochemical performance of an asymmetric supercapacitor based on graphene and cobalt molybdate electrodes,” *RSC Advances*, vol. 5, no. 21, pp. 16319–16327, 2015.
- [15] J. Arana et al., “Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds: Part I. Adsorption and FTIR study,” *Journal of hazardous materials*, vol. 146, no. 3, pp. 520–528, 2007.
- [16] E. P. Melián et al., “Effect of deposition of silver on structural characteristics and photoactivity of TiO_2 -based photocatalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 127, pp. 112–120, 2012.
- [17] Z. Guo, R. Ma, et G. Li, “Degradation of phenol by nanomaterial TiO_2 in wastewater,” *Chemical engineering journal*, vol. 119, no. 1, pp. 55–59, 2006.

Chapitre V

Synthèse des photocatalyseurs nanobelts à base de TiO_2

1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est : de développer des photocatalyseurs à base de TiO₂ avec des différentes phases : (TiO₂(B)/anatase) biphasique, TiO₂(B) pur et anatase pure ayant des propriétés structurales nanobelts performants dans la photodégradation d'un herbicide acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) sous l'irradiation UVA. Pour réaliser cette étude, ces photocatalyseurs nanobelts ont été synthétisés par la réaction hydrothermale, en utilisant deux photocatalyseurs de TiO₂ nanoparticules comme précurseurs: Aeroxide TiO₂ P25 (P25) commercial et TiO₂ synthétisés par le procédé sol-gel (SG). La surface des photocatalyseurs a été modifiée avec de l'or (Au), en utilisant la méthode de photodéposition. Une étude de caractérisation de différents photocatalyseurs a été réalisée avec l'analyse de diffraction des rayons X (DRX), Spectroscopie de réflectance diffuse UV-Vis (DRS), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) et mesures de surface spécifique Brunauer-Emmett et Teller (BET), la spectroscopie infrarouge FTIR. Un test de toxicité a été réalisé avec la bactérie marine bioluminescente *Vibrio Fischeri*. Nous exposerons et commenterons les résultats obtenus.

2 Expérimental

2.1 Matériaux

Aeroxide TiO₂ P25 (P25) a été obtenu chez Evonik Industries. Hydroxyde de sodium (NaOH) 98.0% en poids, acide chlorhydrique (HCl) 37% en poids, éthanol absolu (CH₃CH₂OH) 99.5% en poids, acide citrique anhydre (C₆H₈O₇) 99,5% en poids et chlorure de sodium (NaCl) 99.5 % en poids ont été achetés à Panreac Quimica SA (Barcelone, Espagne). Titane (IV) n-butoxyde 97% en poids, acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (C₈H₆Cl₂O₃) 97% en poids, acide tétrachloroaurique trihydraté (HAuCl₄·3H₂O) 99.9% en poids et 2-propanol, 99.8% en poids ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich. Les bactéries *Vibrio fischeri* (*Aliivibrio fischeri*) ont été achetées à Gomensoro S.A. (Madrid, Espagne), Cerium (III) nitrate hexahydraté 99.9% en poids.

2.2 Synthèse

2.2.1 Préparation de nanoparticules de TiO₂ avec le procédé sol-gel

Un mélange constitué d'éthanol (40 ml) et de n-butoxyde de titane (IV) (17 ml) a été ajouté goutte à goutte à une solution composée de : eau-éthanol-acide citrique (15 ml, 40 ml et 853mg, respectivement). La solution a été constamment agitée pendant tout le processus. Dans ces conditions, un précipité blanc apparaît instantanément. Ensuite la suspension finale est maintenue dans l'obscurité sans agitation pendant 48 heures de vieillissement. Finalement,

le gel formé est séché à 100 °C pendant 24 heures. Afin d'obtenir des particules avec une taille homogène, la poudre obtenue est passée par un processus de séparation des agglomérats par un tamisage d'une taille maximale de 63 µm. La poudre obtenue est nommée SG [1] (figure 1).

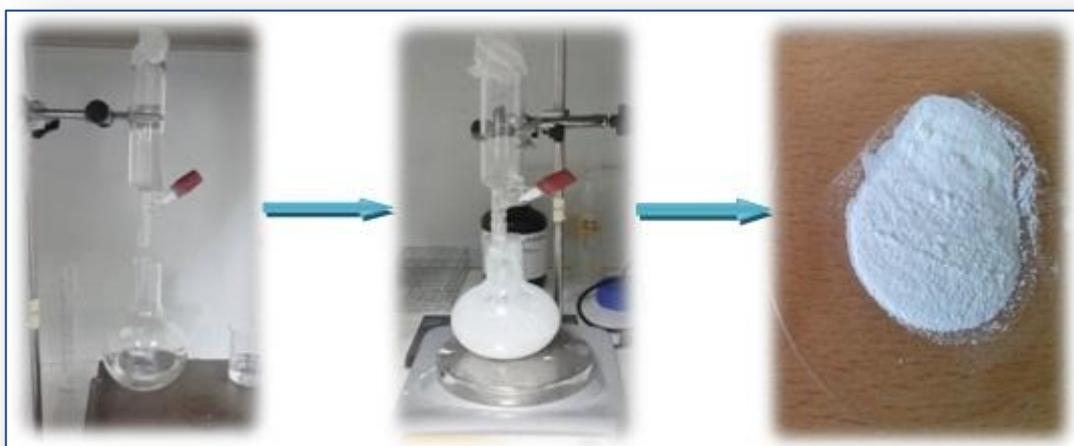


Figure 1. Préparation des photocatalyseurs TiO₂ nanoparticules par la méthode sol gel.

2.2.2 Préparation de photocatalyseurs TiO₂ nanobelts

Les photocatalyseurs TiO₂ nanobelts ont été synthétisés par la méthode hydrothermale, en utilisant deux photocatalyseurs de TiO₂ nanoparticules comme précurseurs: commercial Aeroxide TiO₂ P25 (série HP25), et TiO₂ préparé par le procédé sol-gel SG (série SGH).

Un processus de synthèse a impliqué: 1 g de TiO₂ est mélangé à 140 ml de solution aqueuse de NaOH 10M. La solution mélangée a été agitée magnétiquement jusqu'à ce que la solution puisse être suspendue de manière homogène, puis transférée dans un Teflon Vessel avec bouchon, qui a été introduit dans un autoclave en acier inoxydable. Le réacteur hydrothermal est ensuite placé dans l'étuve préchauffée à la température 180°C pendant 48 heures. Après la fin du temps spécifié, le liquide obtenu a été isolé par centrifugation à 4 000 tr/min pendant 30 min, puis lavé avec 140 ml d'eau distillé ultra-pure Milli-Q et centrifugé à nouveau pendant 30 min, suivi d'un processus de filtration, en utilisant le papier filtre de 112 mm, et de trois fois de lavage avec 140 ml d'eau distillé ultra-pure Milli-Q pour obtenir Na₂Ti₃O₇. Ensuite la poudre humide a été immergée dans une solution aqueuse de HCl 0,1 M (140 ml) pendant 24h sous agitation magnétique continue. Après lavage et filtration, la structure H₂Ti₃O₇ nanobelt est produite, puis séché dans l'étuve à température 105°C pendant 24h [2]. Finalement, la poudre est calcinée à différentes températures (500°C, 600°C, 700°C et 900°C) pendant 3h et 30min (voir figure 2).

L'abréviation des photocatalyseurs préparés est comme suit :

- P25: TiO₂ photocatalyseur commercial P25 EVONIK,
- SG: TiO₂ photocatalyseur synthétisé par la méthode sol-gel,
- SGH: TiO₂ photocatalyseur obtenu par la méthode sol-gel suivie par le traitement hydrothermal.
- HP25: Photocatalyseur commercial P25 EVONIK modifié par la méthode hydrothermale.

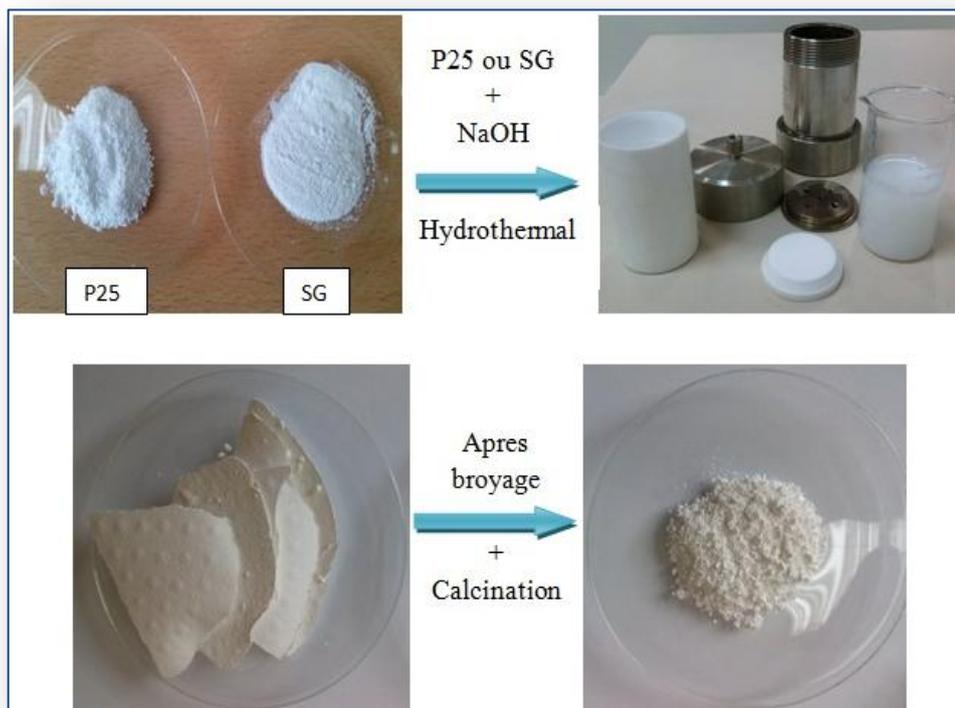


Figure 2. Préparation des photocatalyseurs TiO₂ nanobelts HP25 et SGH par la méthode hydrothermale.

2.3 Techniques de caractérisation

2.3.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les structures des nanobelts de TiO₂ ont été étudiées, en utilisant la technique XRD. Le tableau 1 montre les résultats de : la composition en phase cristalline, le pourcentage de cristallinité et les tailles de cristallite pour les deux séries HP25 et SGH calcinées à plusieurs températures. La taille de la cristallite a été obtenue en appliquant l'équation de Scherrer, dans les cas où il n'y avait pas de chevauchement entre les pics. S'il y avait un chevauchement, il est indiqué dans le tableau comme «n.m.».

Dans le cas de la série HP25, les échantillons calcinés à température 500°C contiennent une phase pure de TiO₂(B) monoclinique qui pourrait être obtenue par la calcination de la structure H₂Ti₃O₇ [3]. Le pic principal de TiO₂ monoclinique (B) est situé à 45 ° (2θ) [PDF 35-0088]. Après chauffage à température 600°C, on peut observer une phase mixte, phase monoclinique TiO₂(B) et anatase [PDF 21-1272]. Dans cet échantillon, la transformation de la phase monoclinique de TiO₂ (B) en phase anatase a été initiée, avec la phase prédominante est l'anatase (appelée TiO₂ (A/B)). Ce mélange avait 36% de TiO₂ (B) et 64% d'anatase. A température 700°C, la structure TiO₂(B) est presque complètement transformé en structure anatase (99%), avec un faible pourcentage (1%) de phase rutile a été observé [PDF 21-1276]. Cet échantillon présentait une cristallinité supérieure.

Pour la série SGH, il a été trouvé que le mélange de la phase monoclinique TiO₂(B) et la phase anatase apparaissait dans l'échantillon calciné à 500°C. Lorsque la température a été augmentée à 600°C, une lente transformation de la phase monoclinique TiO₂(B) en structure anatase a été observée, la phase monoclinique TiO₂(B) est restée prédominante (appelée TiO₂(B/A)). À cette température de calcination, la phase anatase n'était que de 39%, contrairement dans la série de HP25-600 la structure anatase était 64%. La phase anatase pure a été obtenue avec l'échantillon calciné à 700°C, qui présentait la cristallinité la plus élevée avec un pourcentage 91%. Il n'y a pas eu de transformation de la phase anatase en phase rutile à la température 700°C pour la série SGH, contrairement au HP25-700 où la conversion de la phase anatase en phase rutile avait commencé.

Les résultats obtenus indiquent que l'échantillon de SG non calciné est amorphe, de sorte que le processus hydrothermal retarde la transformation de la phase monoclinique TiO₂(B) en anatase. Cette transformation de phase est réalisée lorsque la température de calcination augmente. La phase rutile n'est pas détectée dans cette série, même à température 700°C. Les transformations de phase de TiO₂(B) en anatase et d'anatase en rutile ont été rapides dans la série HP25. Néanmoins, le photocatalyseur commercial d'origine, P25 (avant traitement hydrothermal), possède une structure cristalline formée de nanoparticules à structure plus ou moins bipyramidale (système tétragonal).

Tableau 1. Caractérisation DRX des photocatalyseurs.

Photocatalyseurs	Les Phases, %			La taille de cristallite nm			La cristallinité %
	Monoclinique	Anatase	Rutile	Monoclinique	Anatase	Rutile	
P25	--	83	17	--	19.45	30.48	83
SG (amorphe)	--	--	--	--	--	--	n.m.
HP25- 500°C	100	--	--	n.m.	--	--	59
HP25- 600°C	36	64	--	n.m.	n.m.	--	81
HP25- 700°C	--	99	1	--	47.2	137.2	89
SGH- 500°C	80	20	--	n.m.	--	--	81
SGH- 600°C	61	39	--	21.8	19.1	--	82
SGH- 700°C	--	100	--	--	42.2	--	91

n.m. : Non mesuré.

-: Il n'est pas présent.

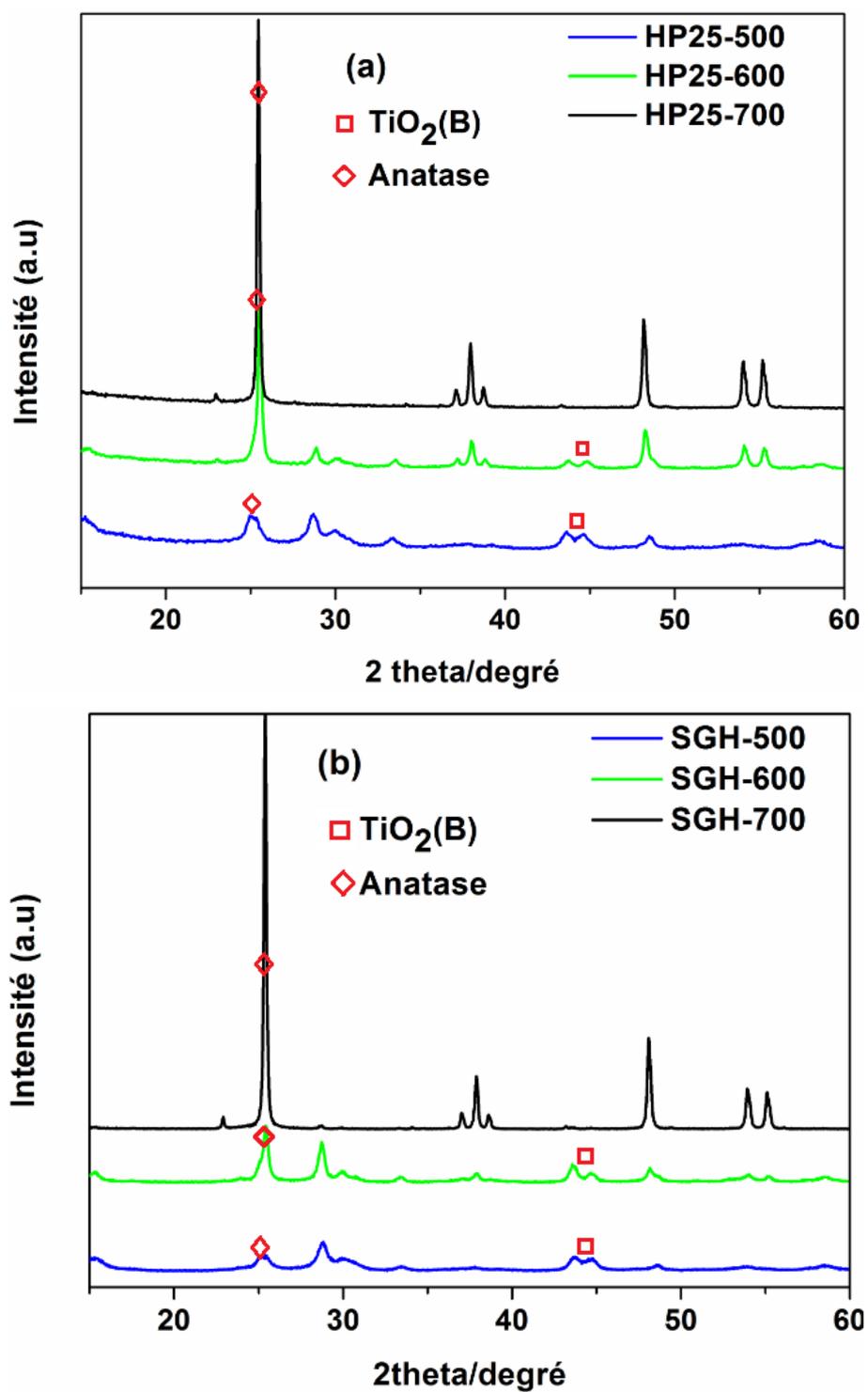


Figure 3. Diagrammes de diffraction des rayons X: (a) Série HP25 et (b) Séries SGH calciné à 500-600-700°C respectivement.

2.4 Photodégradation du 2,4 dichlorophénoxyacétique acide (2,4-D)

Des suspensions aqueuses contenant 0.53 mM de 2,4-D et 1 g.L⁻¹ de photocatalyseur ont été placées dans un réacteur cylindrique en Pyrex de 250 ml [4]. Les expériences de photodégradation ont été réalisées à température ambiante et à pH = 3, agitées magnétiquement, et barbotées à l'air (débit d'air = 400 ml.min⁻¹). Afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption entre le polluant organique et les photocatalyseurs, les suspensions ont été mises dans l'obscurité pendant 30 min à température ambiante. Après l'adsorption, la lampe est allumée pour commencer la réaction photocatalytique pendant 120 min. Un solarium Philips HB175 de 60 W est équipé de quatre tubes fluorescents CLEO 15 W de Philips avec un spectre d'émission compris entre 300 et 400 nm (maximum autour de 365 nm et 9 mW·cm⁻²), qui a été utilisé comme source de rayons UVA (figure 4). Par la suite, avant et après irradiation, des aliquotes ont été prélevés et filtrés avec un filtre à seringue (0.45 microns) et injectés dans l'appareil de la chromatographie à haute performance (HPLC) et dans l'analyseur de carbone organique total (COT) pour déterminer les concentrations instantanées initiales du contaminant.

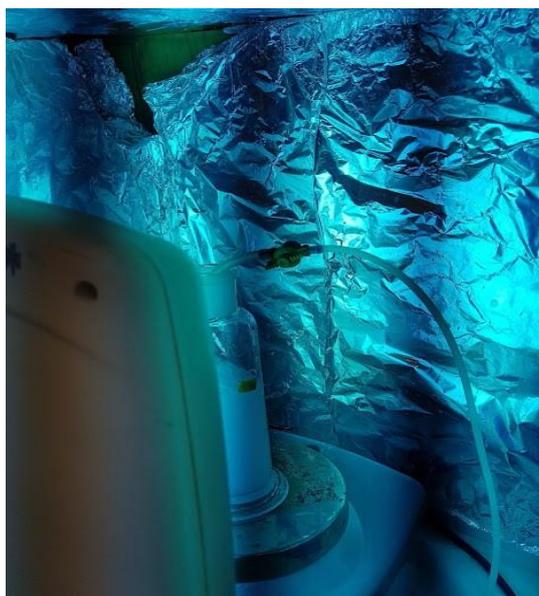


Figure 4. Photodégradation de 2,4-D.

2.4.1 Résultats de l'activité photocatalytique

Les résultats des tests d'activité photocatalytique (l'évolution temporelle de la concentration du polluant 2,4-D et la minéralisation) pour les séries de photocatalyseurs HP25 et SGH sont présentés dans la figure 5.

On peut observer que les performances de dégradation photocatalytique diminuent progressivement avec l'augmentation de la température de calcination et suivent l'ordre des

catalyseurs HP25 calcinés à 500°C, 600°C et 700°C (respectivement 93.99%, 91.45% et 86.74%). Une tendance similaire a été observée dans la série SGH, mais avec une diminution de la dégradation du 2,4-D par rapport à la série HP25. Les valeurs obtenues étaient de 90.84%, 88.33% et 66.23% pour les catalyseurs à base de SGH calcinés à 500°C, 600°C et 700 ° C, respectivement. Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) simplifié et intégré (le produit de la constante d'adsorption et de la concentration est très inférieur à 1) est généralement utilisé pour ajuster le profil de la concentration des polluants dans la photocatalyse hétérogène [5] (équation (1)) :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t \dots\dots\dots(1)$$

C₀ : La concentration à l'équilibre d'adsorption du 2,4-D.

C: La concentration de 2,4-D au temps t.

k: La constante du taux apparent.

Le tableau 2 montre les valeurs de la constante apparente du taux de dégradation de 2,4-D. Cette constante est calculée à partir des pentes obtenues par l'équation cinétique intégrée du premier ordre. Ces constantes suivent la même tendance que les pourcentages de dégradation. La minéralisation a été évaluée en termes d'élimination du carbone organique total (COT). Le taux de minéralisation et le taux de photodégradation de 2,4-D (%) a été calculé comme suit (équation (2)):

$$COT\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

C₀ : La concentration initiale du 2,4-D à t₀.

C: La concentration de 2,4-D au temps t déterminée pendant le processus de réaction.

Il a été observé que le COT suit un ordre cinétique zéro apparent pendant les deux premières heures de photoactivité. Dans la série SGH, l'élimination du COT suit un schéma similaire, diminuant avec l'augmentation de la température de calcination. Cependant, ce comportement différait dans la série HP25, où il est resté presque constant avec l'augmentation de la température. Il est clair que dans les deux séries de nanobelt de TiO₂, les valeurs maximales d'élimination de COT% correspondaient aux catalyseurs nanobelt de TiO₂ calcinés à 500 ° C (respectivement 46.78% et 44.20% pour HP25-500 et SGH-500).

Tableau 2. Pourcentage d'élimination du COT et constante de vitesse apparente (min^{-1}) de la dégradation photocatalytique de 2,4-D.

Photocatalyseurs	COT %	$k \text{ min}^{-1}$	Photocatalyseurs	COT%	$k \text{ min}^{-1}$
HP25-500	46.78	0.020	SGH-500°C	44.20	0.017
HP25-600	42.39	0.017	SGH-600°C	43.97	0.015
HP25-700	45.50	0.014	SGH-700°C	27.32	0.007

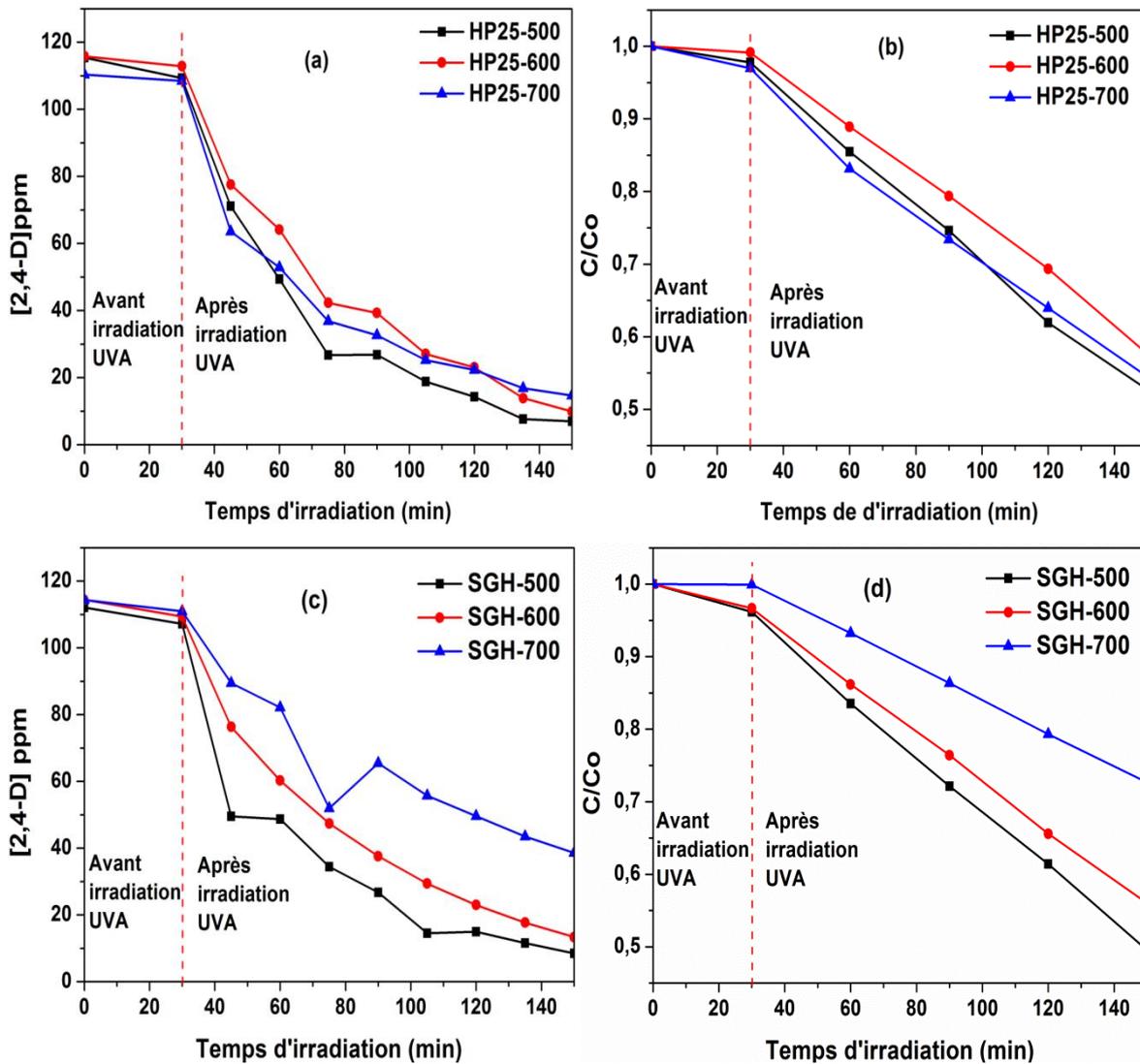


Figure 5. (a) Les concentrations de 2,4-D lors de la dégradation, (b) le degré de minéralisation COT avec la série de HP25 nanobelt calciné à 500-600-700°C, (c) les concentrations de 2,4-D lors de la dégradation, (d) le degré de minéralisation COT avec la série de SGH nanobelt calciné à 500-600-700°C.

D'après les résultats de l'activité photocatalytique, on pourrait déduire que les photocatalyseurs TiO₂ nanobelt calcinées à 500 ° C qui sont caractérisés avec une seule phase monoclinique de TiO₂(B) pure présentent la plus grande capacité photocatalytique. Cependant, des informations plus utiles doivent être connues: la formation des intermédiaires du 2,4-D pendant la dégradation et surtout la formation du principal intermédiaire 2,4-DCP qui est considéré le plus toxique, et la production des ions de chlorure dans la réaction (par exemple, si la concentration en ions de chlorure atteint la valeur stœchiométrique).

2.4.1.1 Identification et évolution temporelle des intermédiaires et des ions de chlorure

Les sous-produits de dégradation du 2,4-D ont été déterminés par HPLC en fonction de temps de rétention (voir la figure 6, 7, 8 et 9). Les résultats indiquent que lors de la dégradation du 2,4-D, l'intermédiaire 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) le plus s'est formé dans tous les cas. Cet intermédiaire résulte de l'attaque du radical $\cdot\text{OH}$ sur la liaison C-O du groupe phénoxy de la molécule 2,4-D. Un autre intermédiaire, la chlorohydroquinone (CHQ) a été généré par une réaction de déchloration où un atome de chlore de 2,4-DCP situé en position para qui a été remplacé par un radical $\cdot\text{OH}$ [6]. La détection d'une petite quantité d'isomère de 2,4-DCP, sous forme de 2,6-dichlorophénol (2,6-DCP), et l'apparition de l'intermédiaire 4-chlorocatéchol (4-CHC). La voie de dégradation du 2,4-D était similaire à celle rapportée dans d'autres publications [6, 7, 8]. Les figures 6 (b) et (d) montrent que la conversion maximale des ions de chlorure formés dans la solution était respectivement de 52.7% et 35.34% pour les catalyseurs HP25 et SGH, calcinés à 600°C. De plus, ces deux catalyseurs se caractérisent par une production plus faible d'intermédiaire 2,4-DCP qui est considéré plus toxique que le polluant initial 2,4-D [9] par rapport au catalyseur HP25 et SGH calcinés à 500°C et 700°C (la figure 6 a et c). Sur la base de ces résultats, nous pouvons conclure que HP25 et SGH calcinés à 500°C et 700°C ne sont pas les catalyseurs optimaux si on les compare aux catalyseurs HP25 et SGH calcinés à 600°C, qui contiennent la phase mixte TiO₂(B)/anatase. La voie de la dégradation de 2,4-D a été proposé (voir Schéma 1).

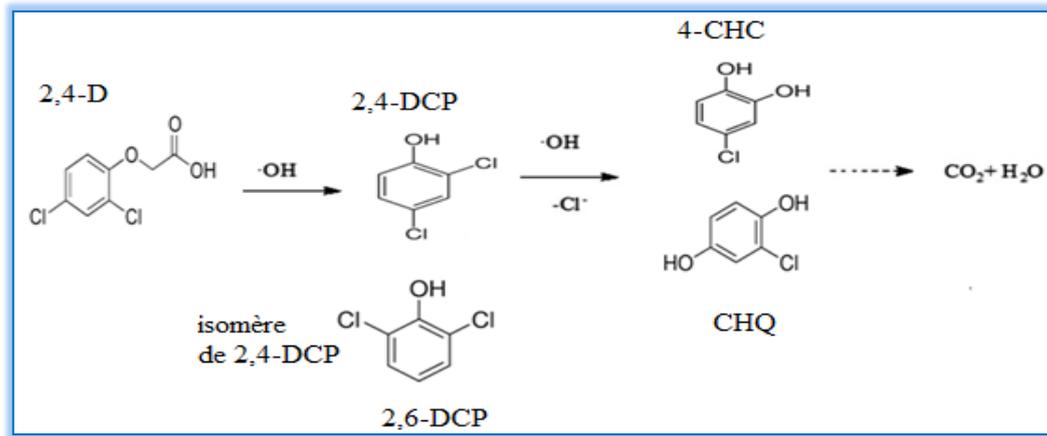


Schéma 1. Voie proposé de la dégradation de 2,4-D

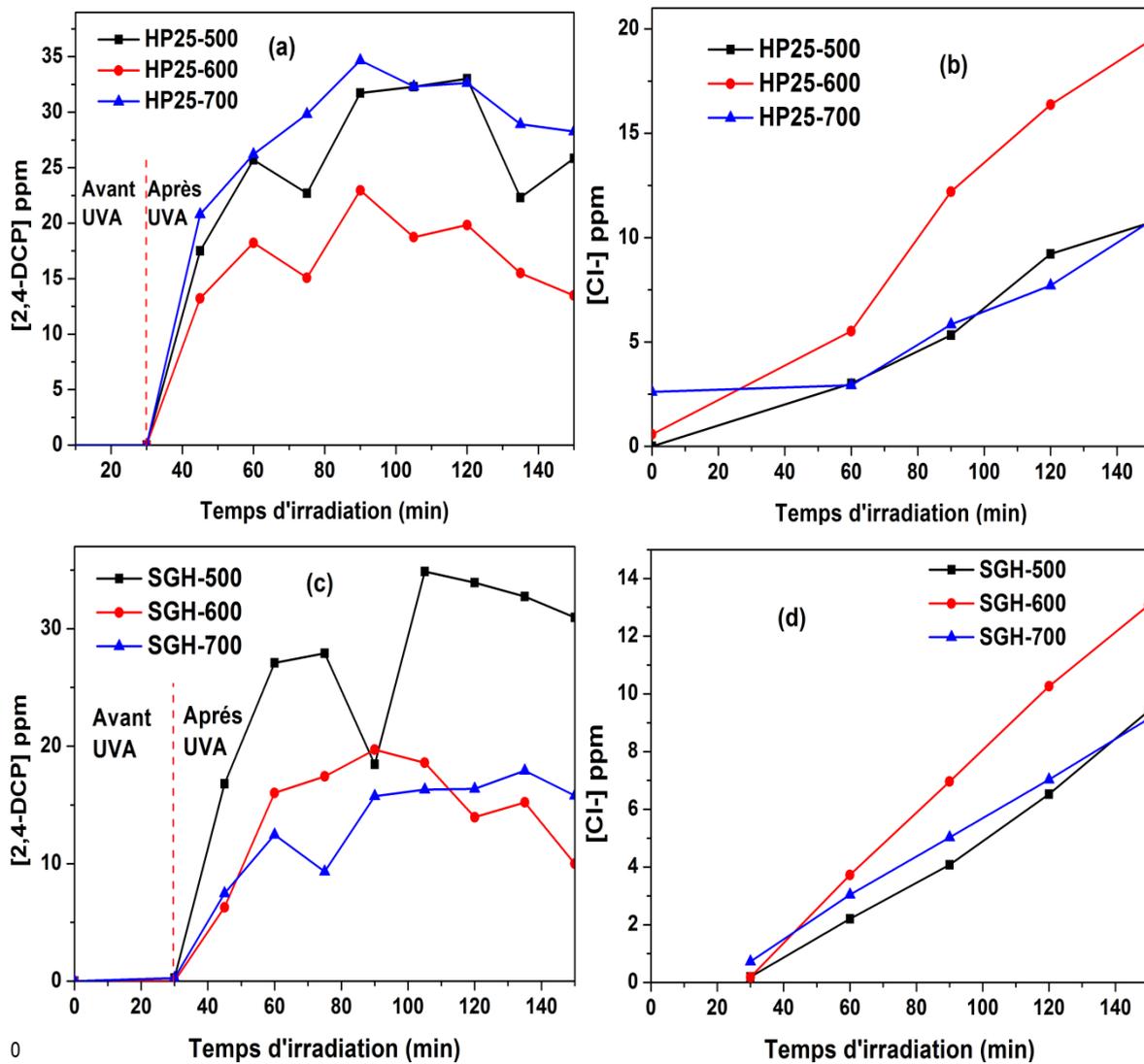


Figure 6. (a) Les concentrations de l'intermédiaire formé 2,4-DCP, (b) les ions de chlorure formés Cl⁻ avec la série de HP25 nanobelt calciné à 500-600-700°C, (c) les concentrations d'intermédiaire formé 2,4-DCP, (d) les ions de chlorure formés Cl⁻ avec la série de SGH nanobelt calciné à 500-600-700°C.

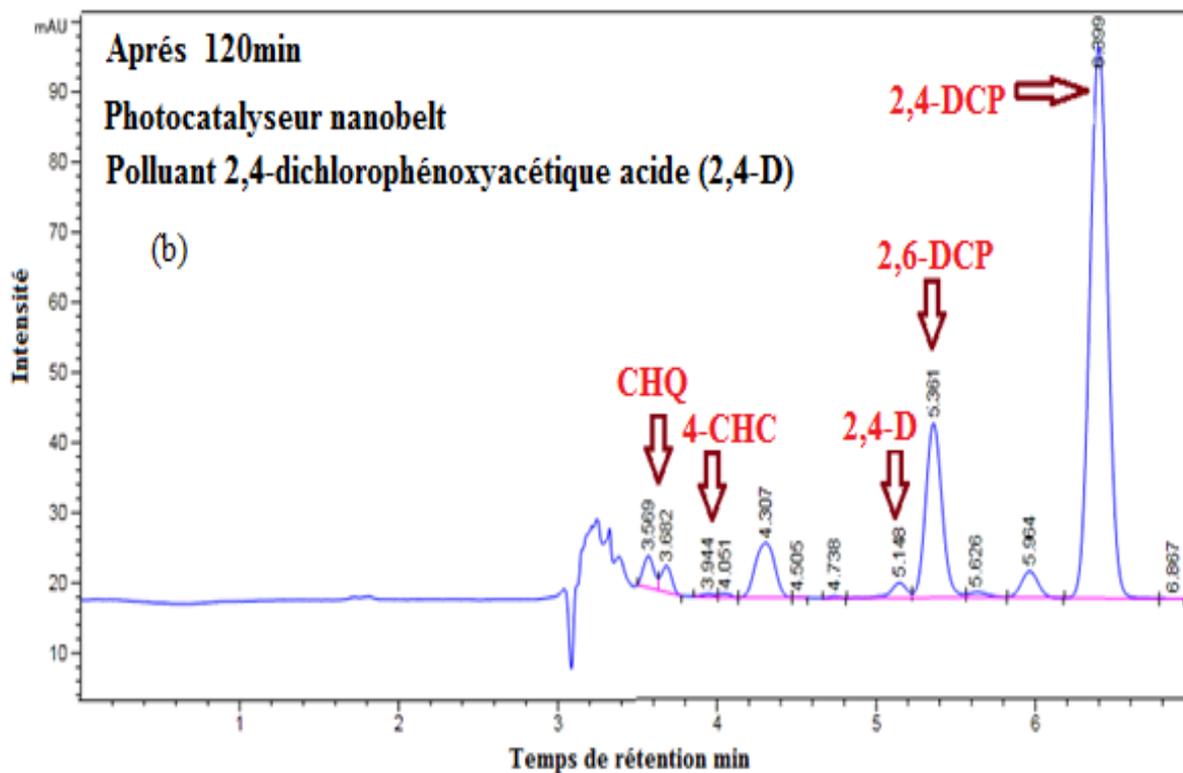
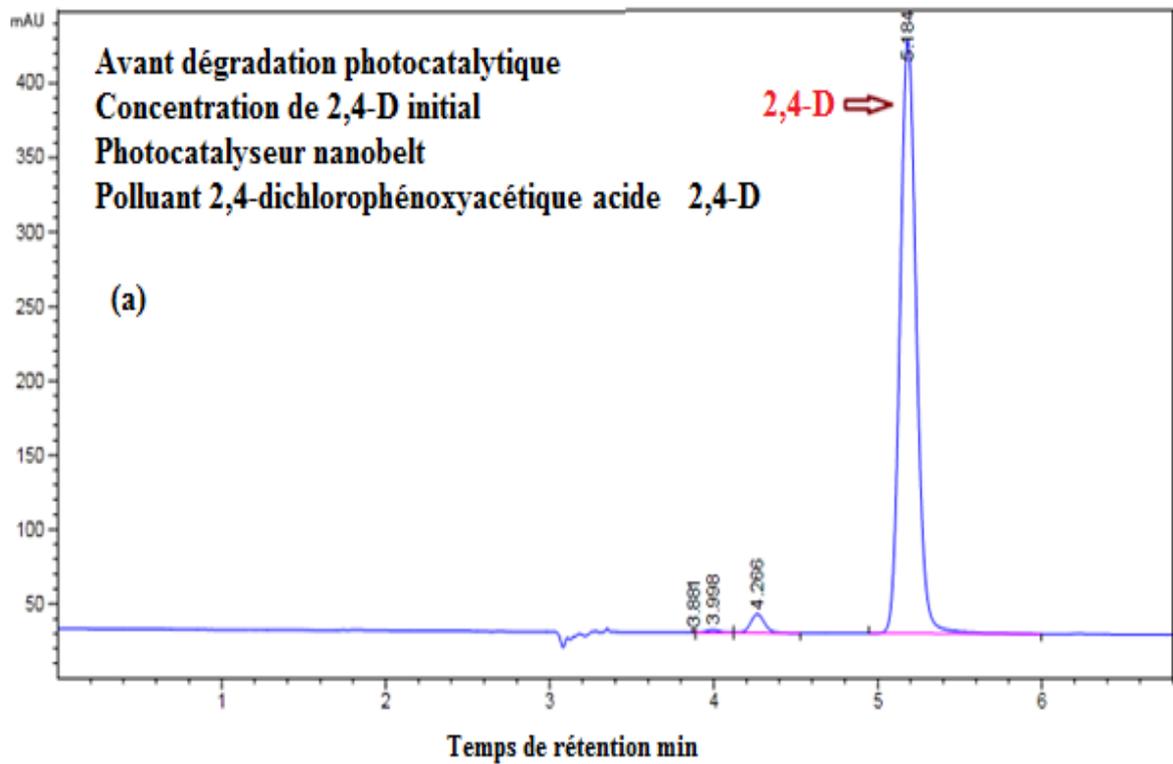


Figure 7. Spectre HPLC : (a) identification de 2,4-D avant réaction photocatalyse, (b) dégradation de 2,4-D après 120 min d'irradiation.

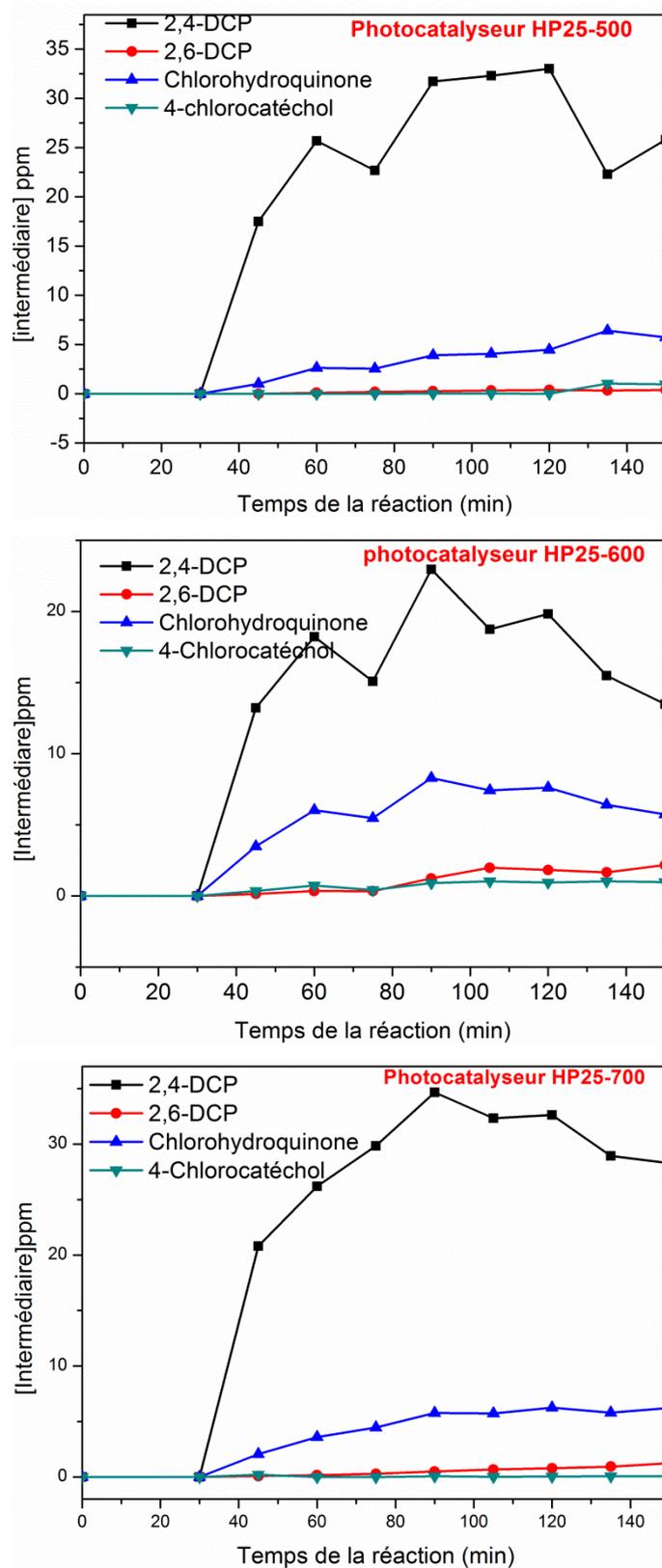


Figure 8. Les intermédiaires formés lors de la photodégradation de 2,4-D avec la série HP25.

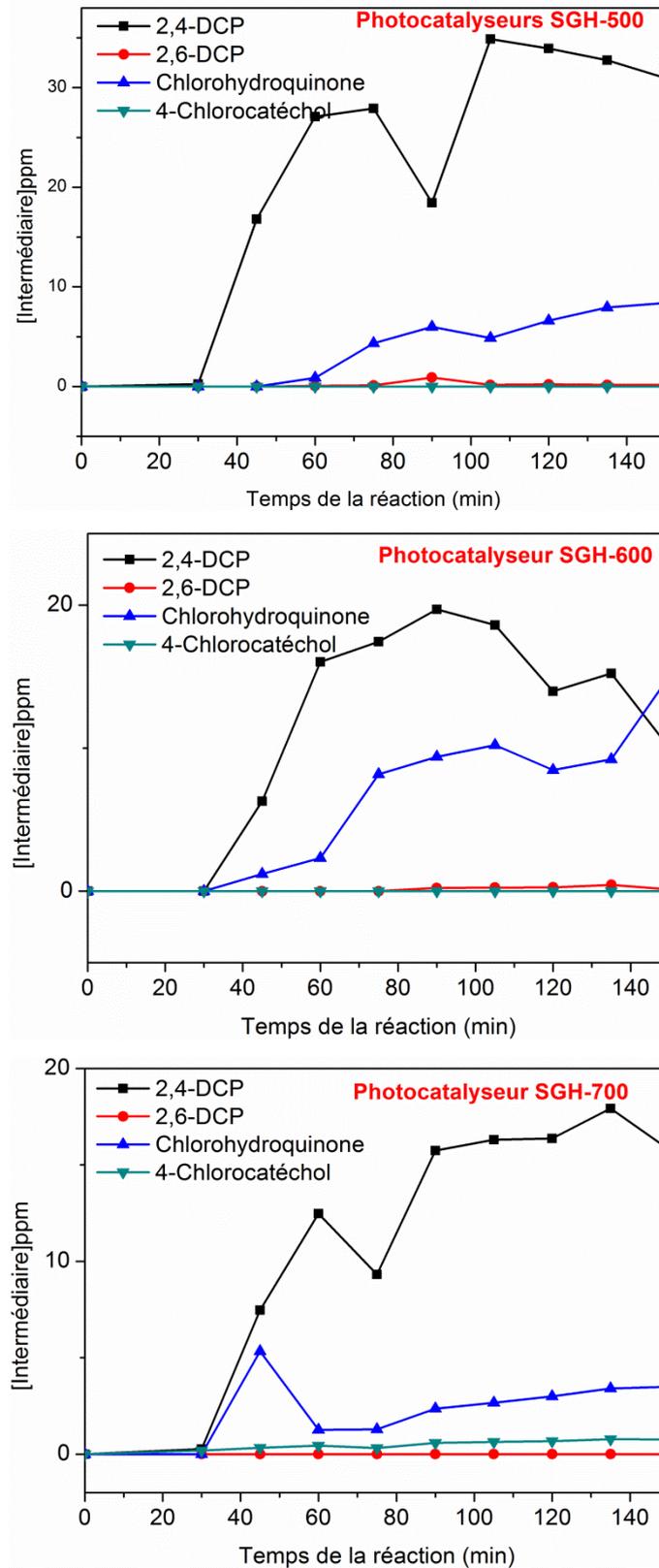


Figure 9. Les intermédiaires formés lors de la photodégradation de 2,4-D avec la série SGH.

2.5 Effet des nanoparticules Au chargées sur la surface de TiO₂ nanobelt

Conformément aux résultats donnés dans la section précédente, les échantillons nanobelts calcinés à 600°C ont été sélectionnés comme les meilleurs photocatalyseurs, et ont donc été choisis pour la photodéposition de surface avec des nanoparticules d'or (Au).

2.5.1 Préparation de photocatalyseur Au / TiO₂ nanobelt

Des nanoparticules d'or (Au) ont été déposées sur la surface de TiO₂ nanobelt par la méthode de photodéposition [10]. Des solutions appropriées de HAuCl₄·3H₂O (quantité calculée pour 1% en poids d'Au) et 2g de TiO₂ (HP25 ou SGH) nanobelts ont été ajoutées à une solution de mélange constitué de 400 mL d'eau distillé ultra-pure Milli-Q et 9.4 ml de 2-propanol. La photodéposition a été réalisée à l'aide d'un photoréacteur cylindrique avec une lampe à pression moyenne de 400 W Hg, dont l'émission est principalement dans la région UVA (longueurs d'onde < 400 nm), enfermée dans un tube intérieur en quartz. Le mélange a été illuminé pendant 6 h sous agitation continue et barbotage d'azote, qui a été introduit afin de maintenir une atmosphère réductrice. Le système a été conservé au-dessous de 15°C. Le produit obtenu a été soigneusement récupéré par filtration, en utilisant un papier filtre Millipore de 0,45 µm, lavé avec de l'eau distillé ultra-pure Milli-Q et séché à l'étuve à la température 105°C pendant 24 h (voir figure 10).

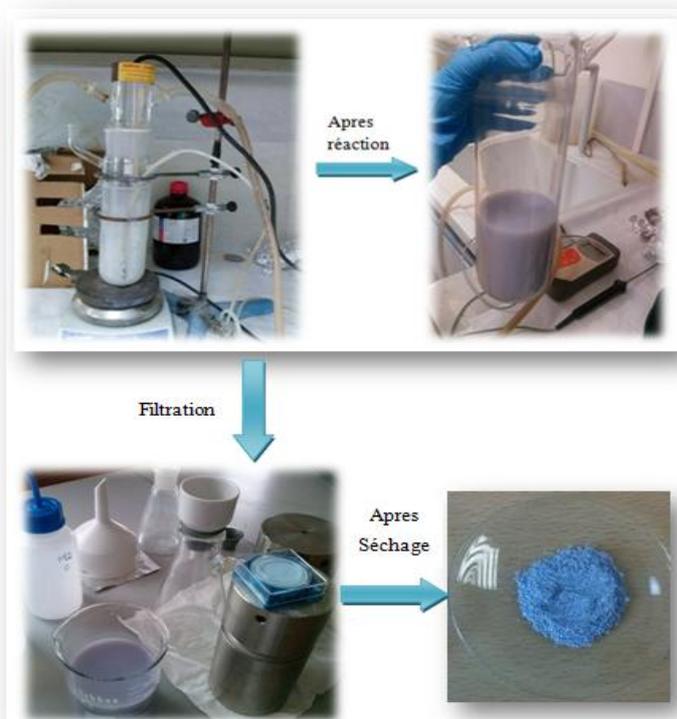


Figure 10. Préparation Au-HP25 et Au-SGH nanobelts par la méthode de photodéposition.

2.5.2 Techniques de caractérisation

2.5.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les figures 11 (a) et (b) montrent les diagrammes DRX des échantillons des deux séries photocatalyseurs sans et avec modification de la surface avec les nanoparticules d' Au.

Les pics de diffraction correspondant à l'or (Au) n'ont pas été détectés. La présence de particules d'or (Au) n'a produit aucune modification de la structure cristalline du matériau.

Tableau 3. Caractérisation DRX des photocatalyseurs.

Photocatalyseurs	Les Phases, %			La taille de cristallite nm			La cristallinité %
	Monoclinique	Anatase	Rutile	Monoclinique	Anatase	Rutile	
Au-HP25-600°C	37	63	--	21.2	n. m.	--	82
Au-SGH-600°C	67	33	--	n. m.	n. m.	--	82

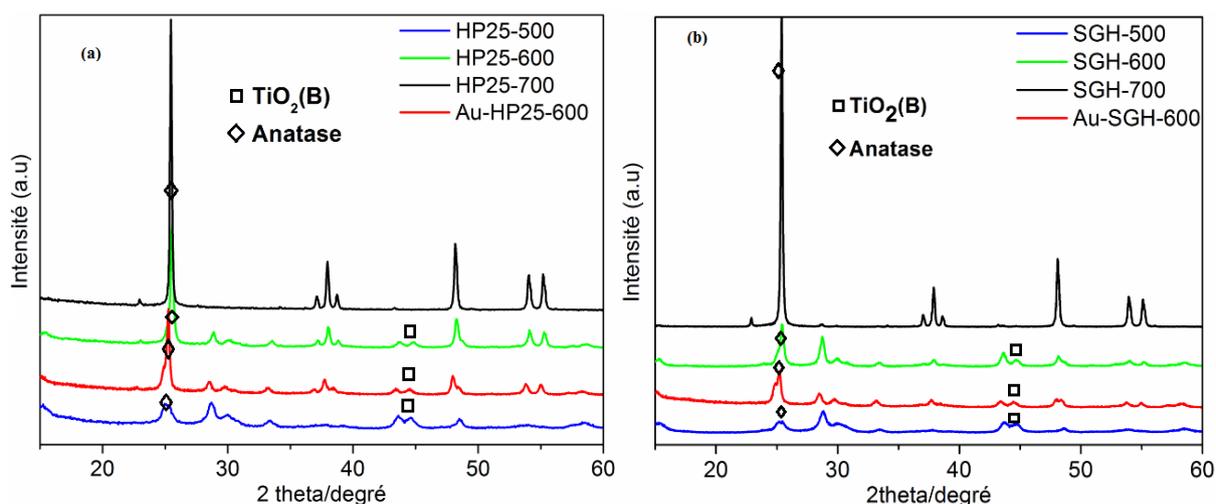


Figure 11. Diagrammes de diffraction des rayons X: (a) Série HP25 et Au-HP25-600, (b) Séries SGH et Au-SGH600.

2.5.2.2 Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure 12 (a) montre les spectres des catalyseurs de : référence P25, HP25-500, HP25-600 et HP25-700. Les bandes à 3400 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} sont attribuées de vibration de l'eau élongation (Stretching) et déformation (Bending) [11]. Une diminution de l'intensité de ces bandes est clairement observée lorsque la température de calcination augmente. Par contre, dans les catalyseurs HP25-500 et HP25-600, on peut observer une bande de 983 cm^{-1} qui n'est

pas observée dans le P25 ou dans le HP25-700. Dans cette région les vibrations caractéristiques du Ti-O apparaissent [12]. Il s'agit d'une large bande associée aux changements de position et d'intensité des bandes d'absorption caractéristiques de l'anatase due à la transformation en TiO₂(B) (monoclinique) et au rôle du traitement hydrothermal et du lavage acide ultérieur dans l'introduction de H et les groupes OH à la structure de TiO₂ [13]. Les caractéristiques des spectres des catalyseurs SGH (Fig. 12b) sont les mêmes que celles du HP25, avec une hydroxylation superficielle plus faible lorsque la température augmente et que la présence de la bande augmente à 983 cm⁻¹ dans les catalyseurs traités à 500°C et 600°C. Les photocatalyseurs modifiés avec l'Au, Au-HP25-600 et Au-SGH-600 présentent le même comportement.

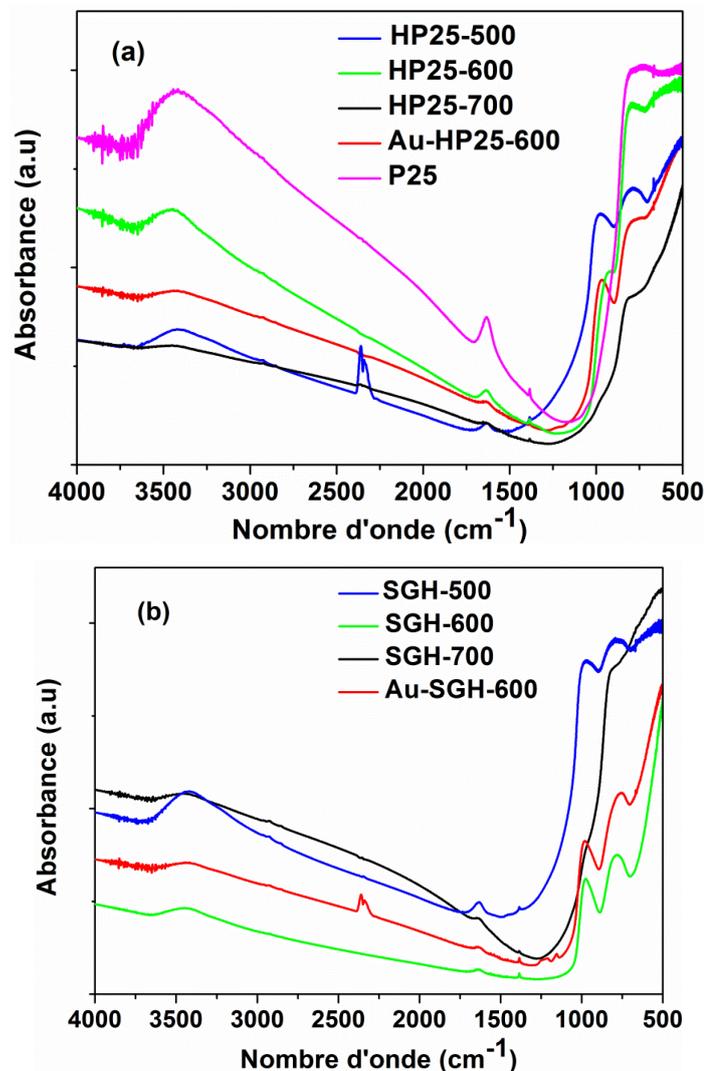


Figure 12. Les spectres FTIR des photocatalyseurs nanobelts (a) Série HP25 et (b) Série SGH.

2.5.2.3 La spectroscopie de réflectance diffuse UV-Vis (DRS)

La bande interdite a été estimée à l'aide des spectres UV-Vis des photocatalyseurs TiO₂ nanobelt obtenus à différentes températures de calcination, cette bande a été calculée selon la procédure décrite par Tandon et Gupta [14]. Sur la figure 13, des diagrammes de Tauc sont présentés pour les deux séries de photocatalyseurs (HP25 et SGH), avec et sans photodéposition des particules d'or (Au).

Les valeurs de bande interdite (band gap) sont très similaires pour les séries SGH et HP25, (le tableau 4). Dans les deux séries, montre comment la bande interdite augmente progressivement avec l'augmentation du pourcentage d'anatase et avec l'augmentation de la température. Cette tendance est fréquemment observée dans d'autres études [15,16], elle est attribuée à la transformation de phase de TiO₂(B) en structure anatase par chauffage à haute température, conduisant à un transfert de charge interphasique entre la structure de bande du TiO₂(B) et anatase. Bien que la transformation de phase de TiO₂(B) en anatase soit plus rapide dans la série HP25, aucune différence significative n'est observée dans les valeurs de bande interdite des deux séries. On voit aussi comment la présence de particules d'or affecte à peine les valeurs de la bande interdite. Le seul effet observé est une élévation du signal de background dans les tracés de Tauc qui est clairement perceptible dans toute la région visible et qui pourrait être associée à la présence de plasmons (voir la figure 13) [10,17].

Tableau 4. Les bandes interdites Bg (gap) des photocatalyseurs.

Photocatalyseur	Bg (gap) eV
P25	3.2
HP25-500°C	3.07
HP25-600°C	3.18
HP25-700°C	3.20
SGH-500°C	3.10
SGH-600°C	3.15
SGH-700°C	3.20
Au-HP25-600°C	3.17
Au-SGH-600°C	3.13

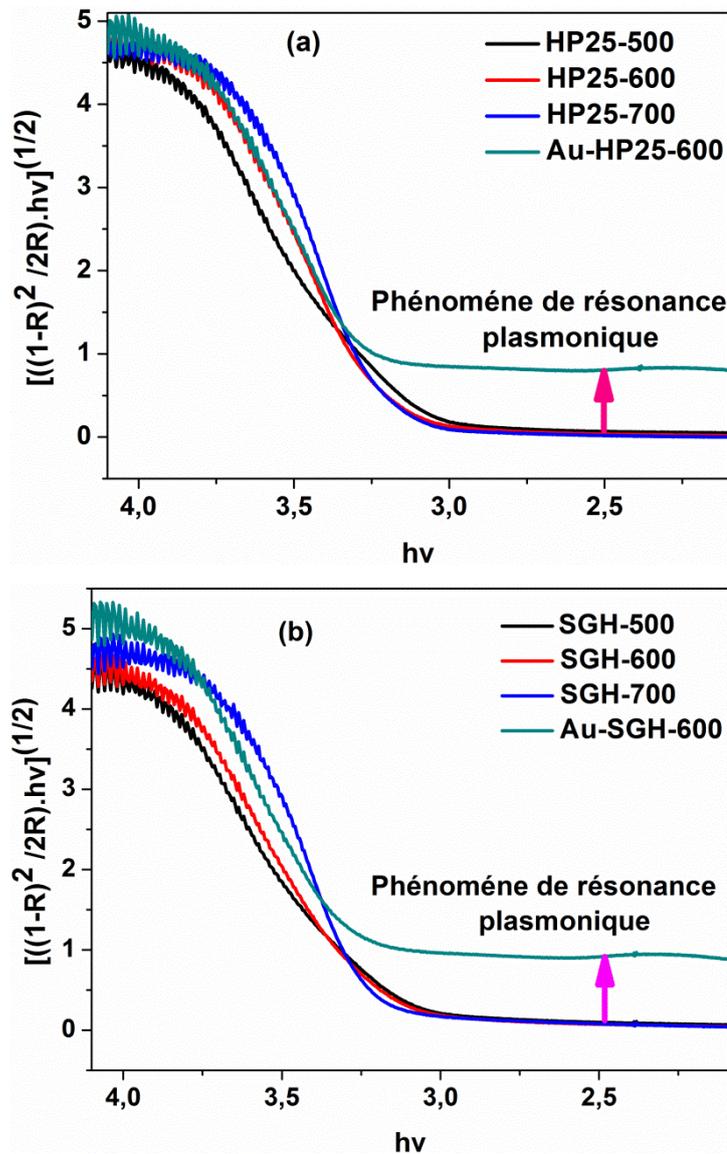


Figure 13. Les tracés de Tauc des photocatalyseurs nanobelts (a) HP25 et (b) SGH calcinés à différentes températures.

2.5.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la morphologie des TiO₂ nanobelts calcinés à différentes températures. Les figures 14 et 15 montrent que les échantillons préparés avaient une structure nanobelt homogène. On peut constater que les structures nanobelts sont plus grandes à des températures plus élevées. Cela peut être vu plus en détail dans les images de TEM montrées dans la figure 16. L'évolution des deux séries, HP25 et SGH, est similaire. Les images des nanobelts obtenus à partir du P25

montrent que l'augmentation de la température produit le frittage des particules et donc la croissance des nanobelts.

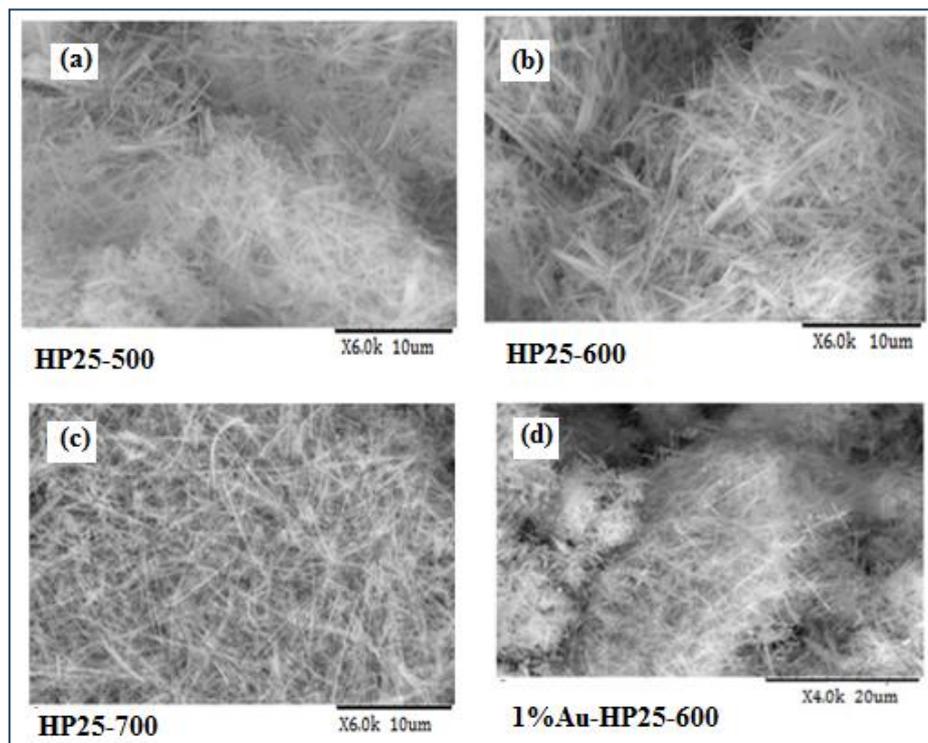


Figure 14. Micrographies MEB: (a), (b) et (c) des échantillons de HP25 calcinés à 500°C-600°C et 700°C, respectivement; (d) HP25 calciné à 600°C avec 1% Au.

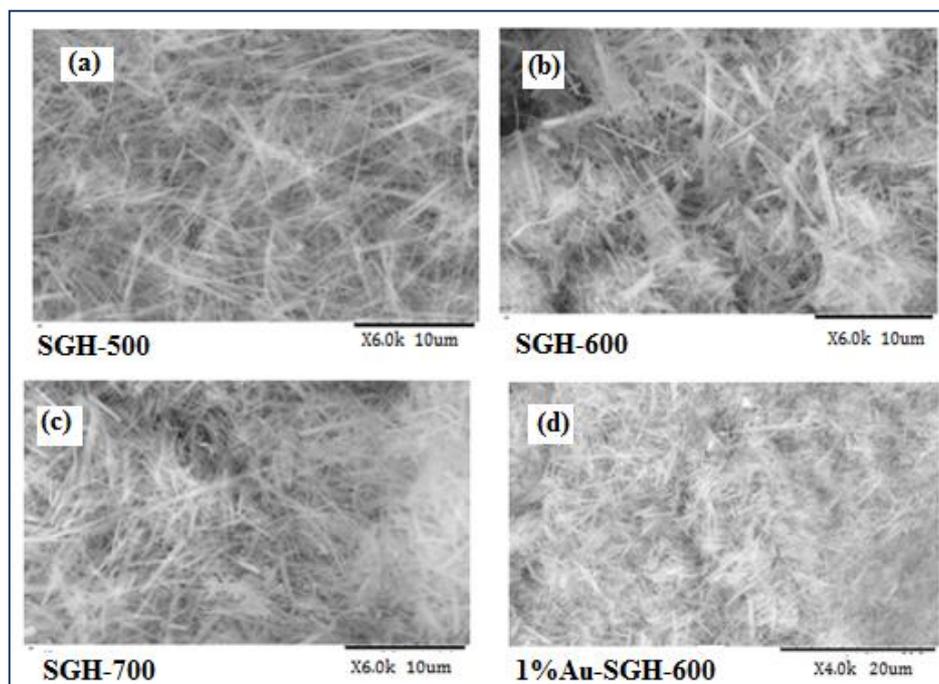


Figure 15. Micrographies MEB: (a), (b) et (c) des échantillons de SGH calcinés à 500°C-600°C et 700°C, respectivement, et (d) SGH calciné à 600°C avec 1% Au.

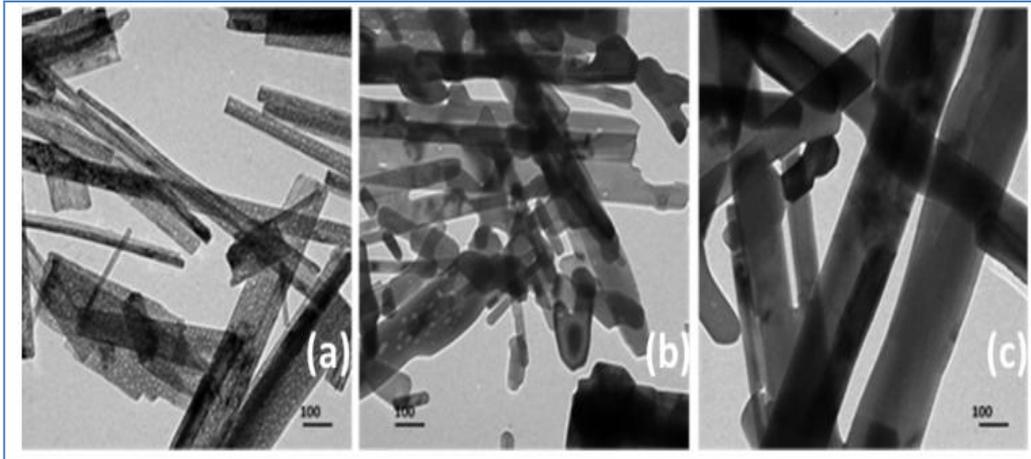


Figure 16. Images TEM (a) HP25-500, (b) HP25-700 et (c) HP25-900.

Pour confirmer la présence de l'or (Au) dans les deux photocatalyseurs photodéposé, l'analyse EDX a été effectuée. Cette analyse donne le pourcentage en poids de chaque catalyseur (Au-HP25-600 et Au-SGH-600). L'analyse EDX a également confirmé que la présence d'or (Au) ne semble pas être distribuée de manière homogène (la figure 17).

Au-SGH-600	
Elément	% en poids
Ti	66.1
O	33.2
Au	0.7

Au-HP25-600	
Elément	% en poids
Ti	60
O	39.3
Au	0.7

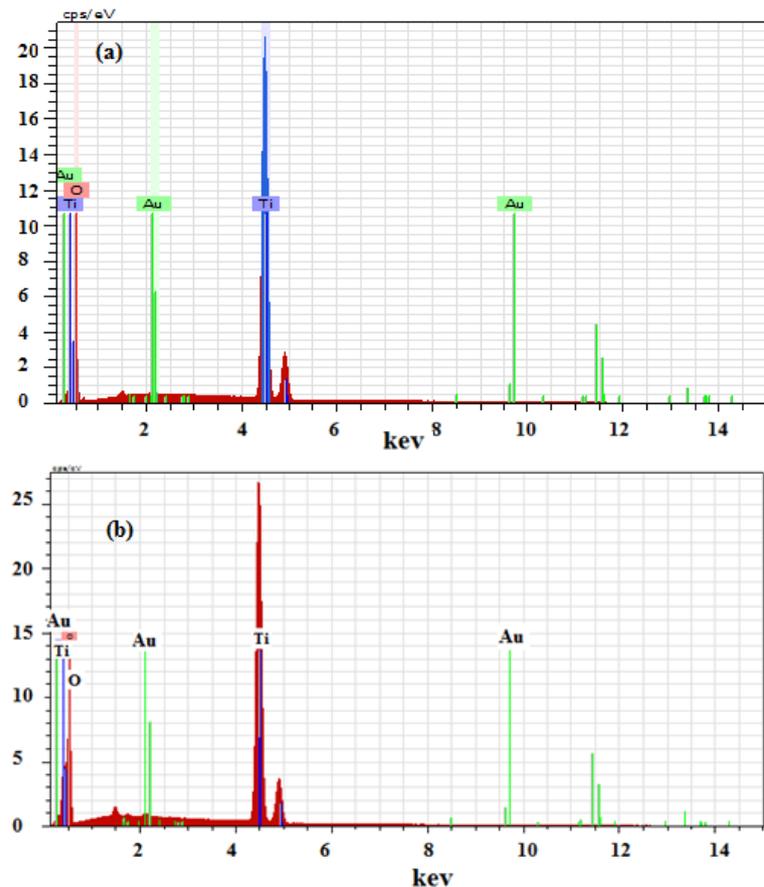


Figure 17. Analyse EDX des nanobelts (a) 1%Au-SGH-600 (b) 1%Au-HP25-600

-Deux techniques de caractérisation supplémentaires ont été réalisées pour les photocatalyseurs modifiés en or : 1% Au-HP25-600, 1% Au-SGH-600 et les photocatalyseurs non modifiés : HP25-600 et SGH-600

2.5.2.5 Analyse BET

Les résultats de l'analyse BET sont résumés dans le tableau 5. On peut observer que les photocatalyseurs TiO₂ nanobelts pur ont une surface spécifique de 22.30 m²·g⁻¹ et 23.13 m²·g⁻¹ pour HP25-600 et SGH-600 respectivement, ces surfaces étant similaires à celles trouvées par d'autres auteurs avec différents photocatalyseurs nanobelt [18,19]. Après modification avec les nanoparticules d'Or, une légère augmentation de la surface spécifique est observée pour les deux séries. Dans la figure 18, les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ sont présentées pour les deux séries de photocatalyseurs avec et sans photodéposition. On observe qu'il n'y a pratiquement pas de cycle d'hystérésis, ce qui signifie que les matériaux sont pratiquement non poreux (les volumes de pores sont indiqués dans le tableau 5).

Après la modification avec les nanoparticules d'Or (Au), on observe une légère augmentation de la surface spécifique pour les deux séries, ce qui implique que les TiO₂ nanobelt facilitent la dispersion des nanoparticules d'Or, et qui permet un transport rapide entre l'hétérostructure Au-TiO₂ et les polluants cibles, conduisant à une meilleure performance photocatalytique, est conforme à certaines études avec différents photocatalyseurs nanobelts [15].

En termes de volume des pores, il est évident une augmentation similaire pour les photocatalyseurs HP25-600 et SGH-600 après modification avec Au, Les valeurs de volume indiquent que les photocatalyseurs ne sont pas poreux (tableau 4). De plus, on peut voir que lorsque la surface spécifique augmente avec l'augmentation du volume des pores, c'est dû à la différence de densité entre le photocatalyseur et le métal, tel que rapporté dans certains travaux [10,20].

Dans le cas de la distribution du volume des pores (figure 19) : après la photodéposition les deux séries avec de l'Or (Au), il n'y a pas de changement, on peut observer que la taille moyenne des pores est de 3,8 nm, ce qui indique l'existence des mésopores.

Tableau 5. Surface spécifique BET, volume des pores.

Photocatalyseurs	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
HP25-600	21.85	0.0601
Au-HP25-600	22.30	0.0753
SGH-600	23.12	0.0749
Au-SGH-600	24.16	0.0809

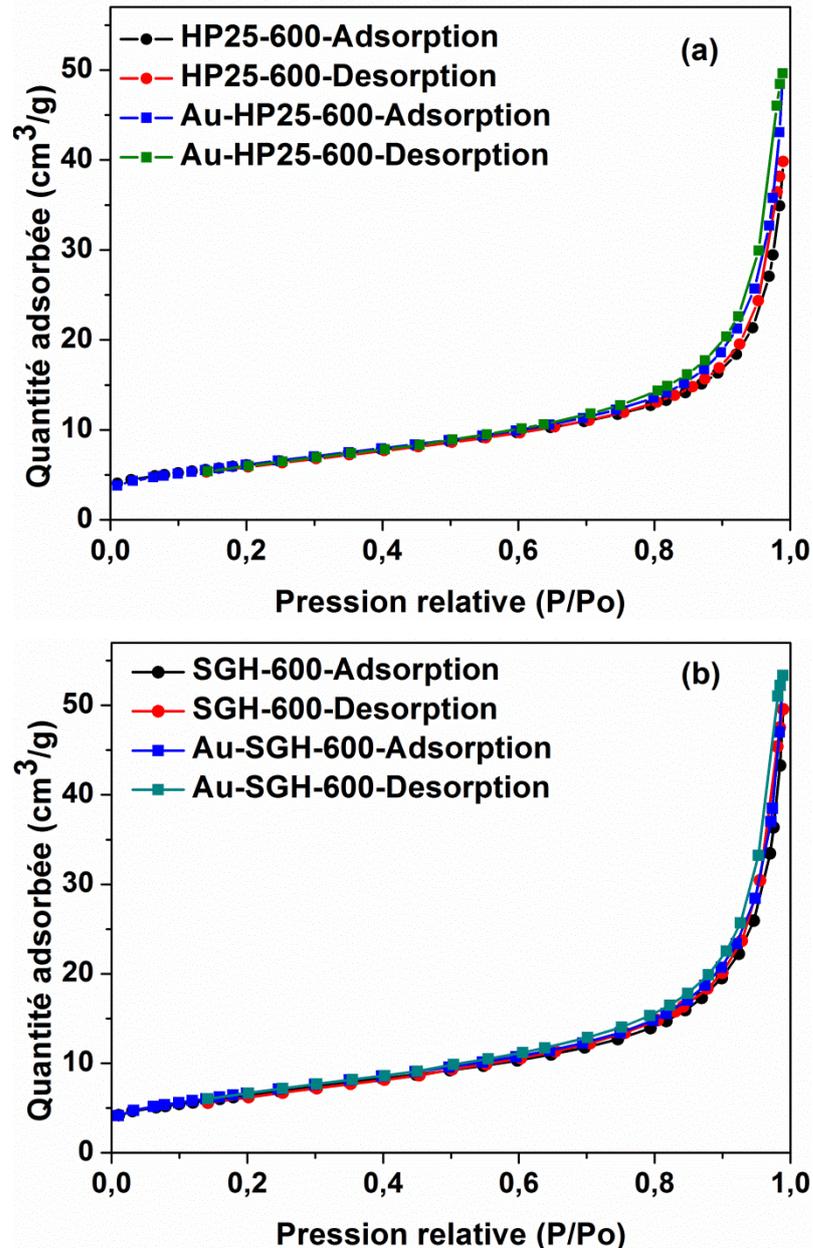


Figure 18. Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 : (a) HP25-600 et Au-HP25-600, (b) SGH-600 et Au-SGH-600.

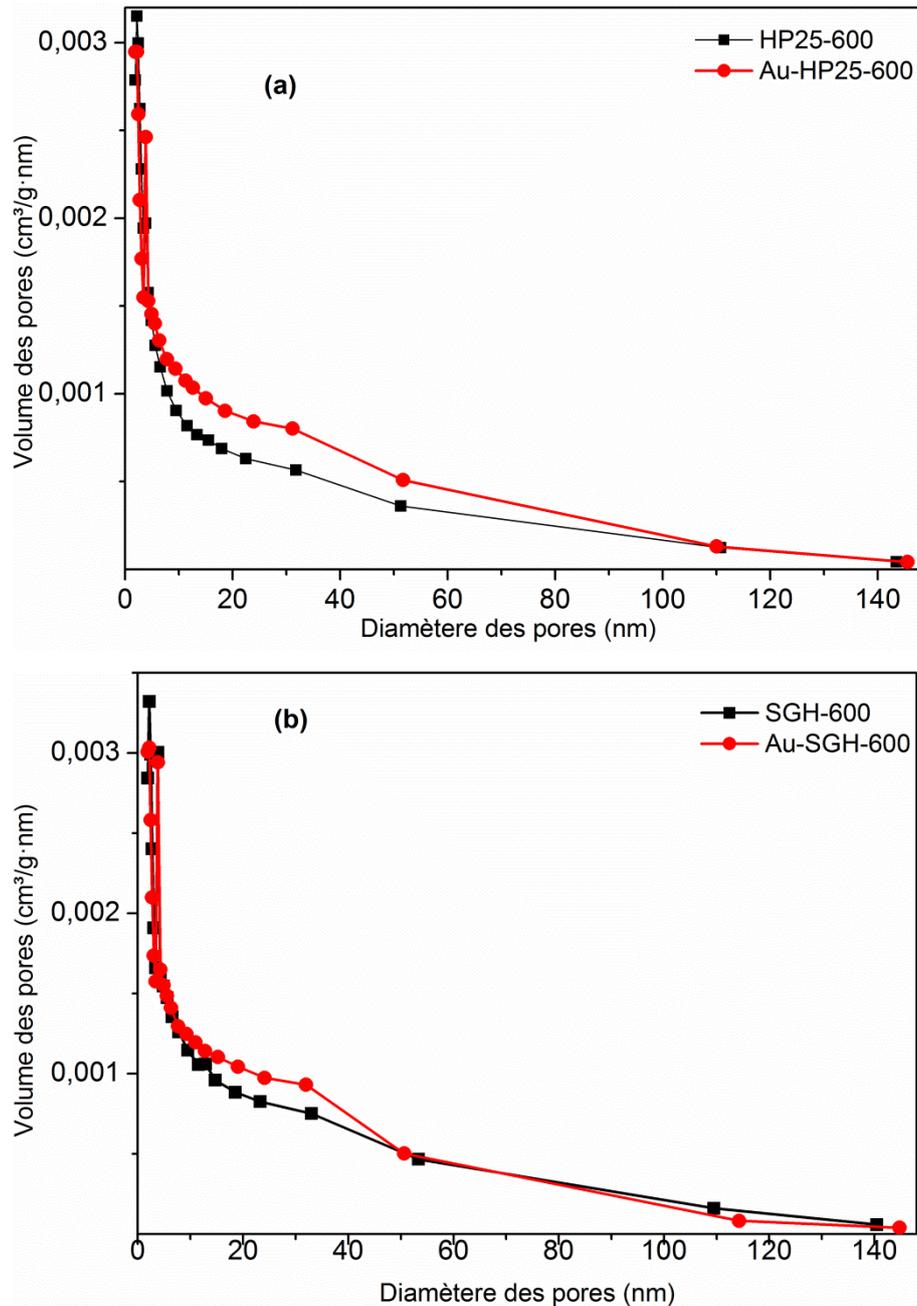


Figure 19. Diamètre des pores des photocatalyseurs nanobelts: (a) HP25-600 et Au-HP25-600, (b) SGH-600 et Au-SGH-600.

2.5.2.6 Analyses spectroscopie photo-électronique par rayons X (XPS)

Des mesures XPS ont été effectuées pour analyser la composition chimique de la surface. La figure 20 montre les spectres XPS de Ti 2p, C 1s, O 1s et Au 4f. Tous ces échantillons ont deux pics situés à 458.8 eV et 464.6 ($\pm 0,1$ eV) attribués aux valeurs typiques de Ti 2p^{3/2} et 2p^{1/2}, respectivement, qui correspondent Ti⁴⁺ l'état d'oxydation du TiO₂. Dans la Le spectre Au 4f comprend deux énergies de flexion des pics Au 4f^{7/2} et Au 4f^{5/2} centrés à 83.9 eV (4f^{7/2}) et 87.5 eV (Au 4f^{5/2}), confirmant que l'or dans le métal est à l'état d'oxydation zéro,

Au⁰ [21]. Cela implique l'existence d'une interface barrière Schottky Au-TiO₂, permettant le transfert d'électrons des TiO₂ nanobelts vers l'Au [22]. La figure 20 montre le spectre d'O1 comprend les valeurs d'énergies de flexion situées à 529.7 eV, qui sont attribuées au réseau l'oxygène O₂ mais pouvant également être assignées à la présence de H₂O ou du groupe hydroxyle libre (OH) sur la surface. Les pics C1s situés à 285.9 et 286.2 correspondant aux liaisons C-C qui n'ont pas été détectés avec la spectroscopie FTIR. Selon l'analyse quantitative présentée dans le tableau 6, la teneur en carbone est hautement significative. La présence de carbone est probablement due à la carbonatation possible du NaOH utilisé dans le traitement hydrothermal qui n'a pas été totalement neutralisé lors du traitement ultérieur avec une solution aqueuse de HCl.

Tableau 6. Analyse XPS des photocatalyseurs.

Photocatalysts	Ti (2p) Atomic%	O (1s) Atomic%	C (1s) Atomic%	Au (4f) Atomic%
HP25-600	15.87	40.09	44.04	--
Au-HP25-600	16.84	37.52	45.43	0.21
SGH-600	17.45	39.24	43.31	--
Au-SGH-600	17.10	38.37	44.36	0.19

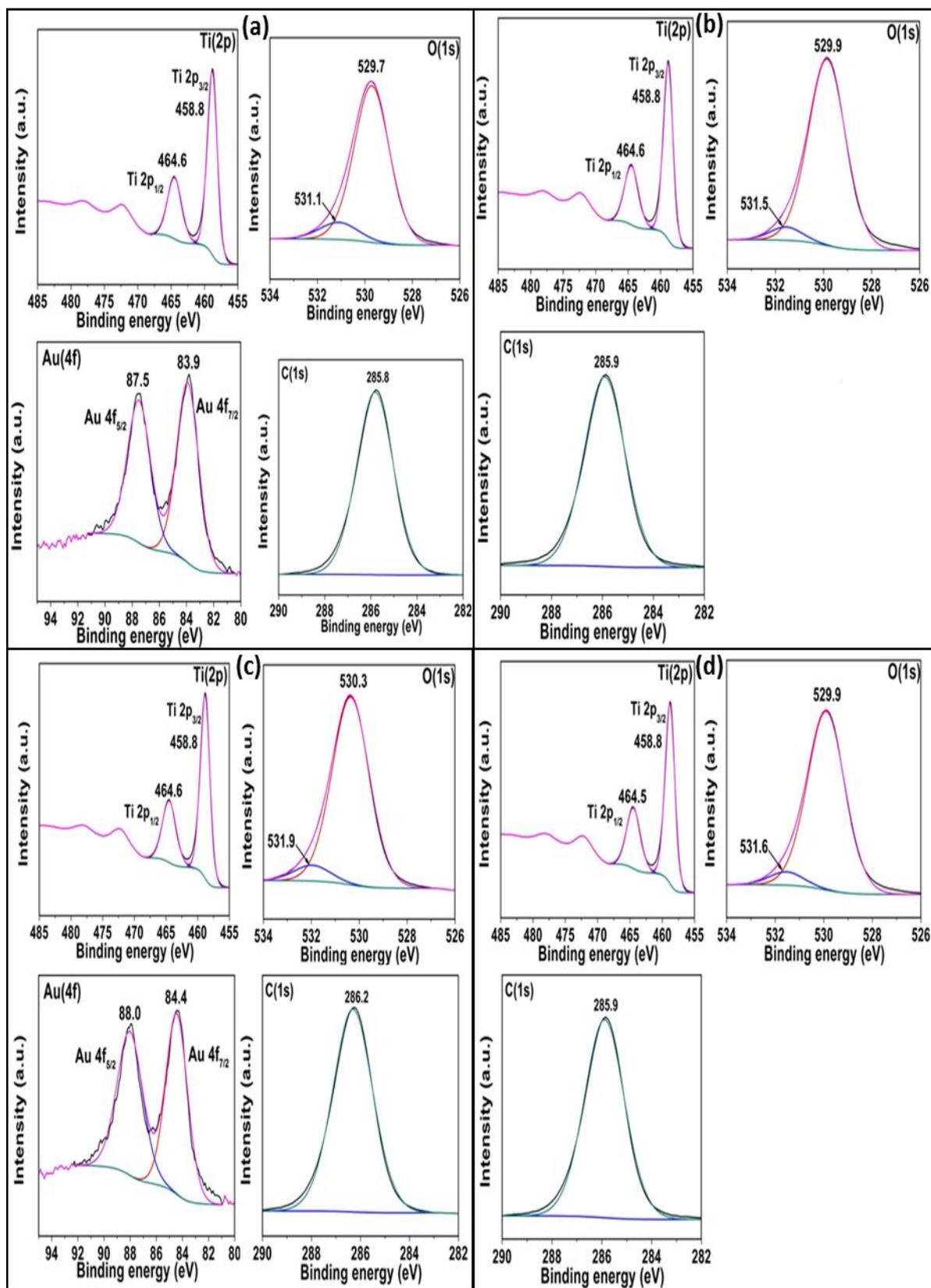


Figure 20. Les spectres XPS de (a) Au-HP25-600, (b) HP25-600, (c) Au-SGH-600 et (d) SGH-600.

2.5.3 Résultat de la photodégradation de 2,4-D avec les photocatalyseurs déposés

Les figures 21 et 22 montrent la concentration en 2,4-D (a), le degré de minéralisation (b), l'évolution temporelle intermédiaire du 2,4-DCP (c) et l'évolution temporelle des ions de chlorure.

On constate que l'activité photocatalytique était plus élevée avec les photocatalyseurs TiO₂ nanobelts photodéposé par les nanoparticules d'Or qu'avec les photocatalyseurs TiO₂ nanobelt non modifiés. Ces résultats pourraient être dus à la formation d'une barrière d'énergie pour les électrons formés à une jonction métal/semi-conducteur, la barrière de Schottky, (la dispersion des nanoparticules d'or à la surface de TiO₂ nanobelt). Cette formation de barrière peut affecter le transfert de charge interfacial et réduire le taux de recombinaison (e^-/h^+). Ceci est un processus important dans la performance des hétérostructures métal/semiconducteur, induit une amélioration de l'activité photocatalytique [23].

Comme le montre la figure 21 (a), les performances catalytiques des photocatalyseurs TiO₂ nanobelts ont augmenté avec l'incorporation d'Or, une dégradation complète du 2,4-D était de 99.2% et de 95.91% pour les photocatalyseurs nanobelt Au-HP25-600 et Au-SGH-600 respectivement. On peut voir dans la figure 22 (a) et (b) une augmentation des ions de chlorure formés dans la solution avec les photocatalyseurs Au-HP25-600 et Au-SGH-600 et qu'elle était meilleure que celle des photocatalyseurs non modifiés (HP25-600 et SGH-600), augmentant à 64.5% et 57.81%, respectivement.

Ainsi que, la formation de l'intermédiaire toxique était plus faible après l'incorporation d'or (Au), en particulier avec le photocatalyseur HP25-600.

Ensuite, la minéralisation a été suivie pendant plus de 4 heures. Il a été observé que 90% de la minéralisation a été atteinte après l'incorporation d'Or, contre 61% pour le HP25-600 et 71% pour le SGH-600. L'amélioration de l'activité était donc plus importante.

Il faut noter que dans le cas des HP25-600 et Au-HP25-600 qui ont une phase mixte TiO₂(B)/anatase, la phase anatase est prédominante (63.5%). Ces deux photocatalyseurs ont une efficacité photocatalytique élevée. Lorsque TiO₂ (B) est la phase prédominante (comme dans le cas des catalyseurs SGH-600 et Au-SGH-600 contenant 66.9% de TiO₂(B) et 33.1% d'anatase), l'activité photocatalytique est moins efficace [24] que lorsque l'anatase est la phase prédominante. Ceci peut être interprété avec une meilleure séparation des porteurs de

charge, ce qui peut être attribué à la phase riche en anatase qui facilite le transfert interfacial d'électrons entre les deux phases de la bande de conduction de TiO₂(B) vers l'anatase et la réduction du centre de recombinaison(e⁻/h⁺). Ceci est confirmé par d'autres études avec différents phase mixte anatase/rutile [25] et TiO₂(B)/anatase [24]. On peut affirmer que TiO₂(B) joue un rôle similaire à celui du rutile [16].

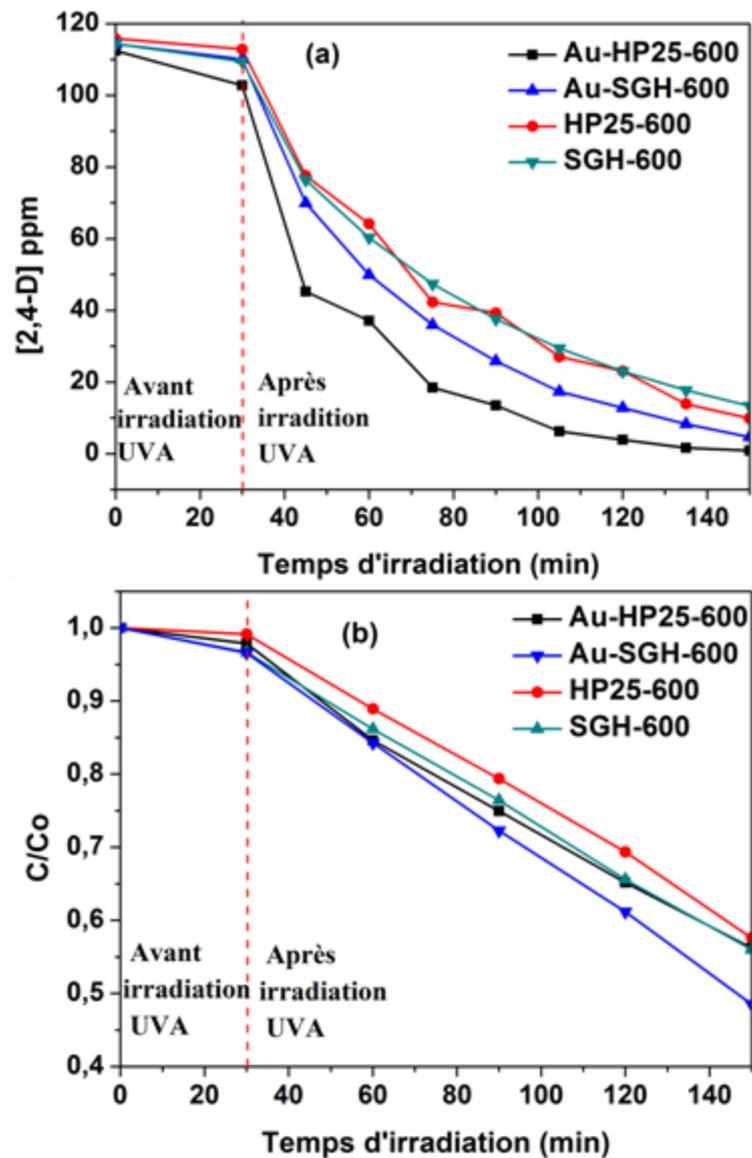


Figure 21. (a) Concentration du 2,4-D pendant la dégradation, (b) Evolution temporelle du COT (degré de minéralisation).

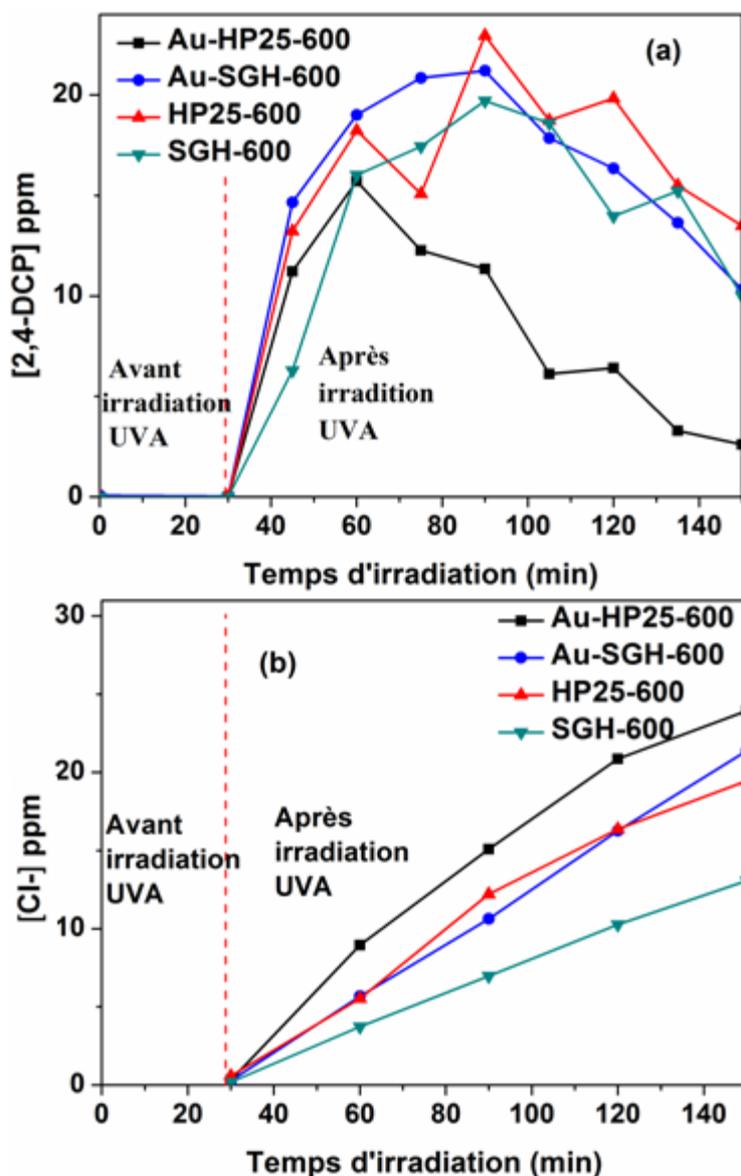


Figure 22. (a) Concentration de l'intermédiaire 2,4-DCP et (b) évolution temporelle des ions de chlorure.

2.5.3.1 Mécanisme proposé

Une représentation schématique du mécanisme de dégradation du 2,4-D est présentée dans la figure 23.

Dans la littérature, il a été trouvé que les potentiels de bande de conduction et de valence dans TiO₂(B) sont plus élevés que dans l'anatase [22, 26]. Le processus de transfert de charge des trous photogénérés stimulé dans l'anatase vers la phase TiO₂ (B) en raison d'un potentiel de la bande de valence le plus élevé (en anglais band edge potentials), par la suite ils s'oxydent les composés présents dans le milieu.

Les électrons photogénérés de la bande de conduction de TiO₂(B) migrent à la phase anatase en raison d'un potentiel de la bande de conduction inférieur. De plus, les particules de métal noble Au servent à piéger les électrons photogénérés dans les bandes de conduction et à empêcher leur retour à travers la barrière Schottky formée entre Au et TiO₂. Cette interface est bénéfique car elle contribue à réduire le taux de recombinaison électron-trou et améliore les performances photocatalytiques.

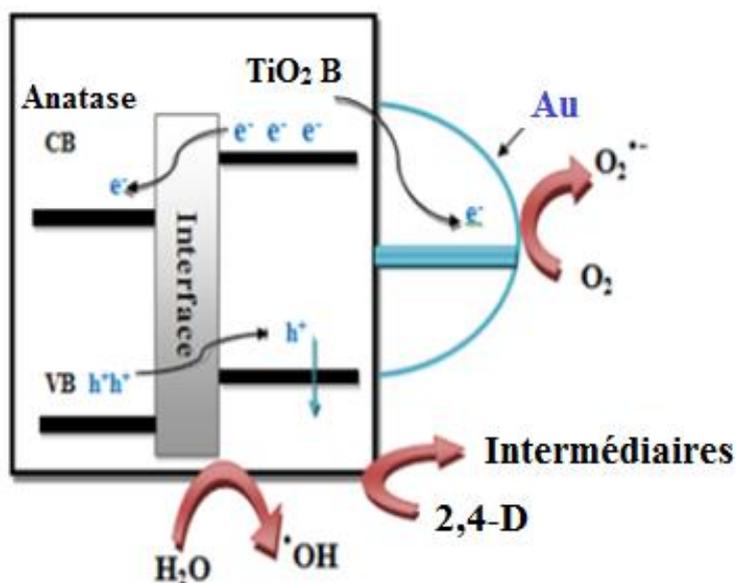


Figure 23. Mécanisme de la dégradation de 2,4-D avec le photocatalyseur Au-(TiO₂(B)-Anatase) nanobelts sous irradiation UVA.

2.5.4 La toxicité

2.5.4.1 Procédure

La procédure de ce test est basée sur la norme internationale UNE_EN_ISO 11348-3. Le pH des échantillons devrait être ajusté à $7,0 \pm 0,2$. Pour cela, de l'acide chlorhydrique (37%) ou de l'hydroxyde de sodium ($\geq 97\%$) ont été utilisés. Ensuite, le protocole Le protocole était le suivant [27]:

- 1) Allumez le thermobloc jusqu'à ce qu'il atteigne la température de 15 °C.
- 2) Dans chaque tube, on pipette 900 μ l de chaque échantillon plus 100 μ l de NaCl à 20% pour ajuster la salinité des échantillons finaux à 2%, après on laisse tempérer dans le thermobloc pendant une heure.
- 3) 30 minutes avant la fin de l'incubation des échantillons, la solution contenant les bactéries lyophilisées à 2% de NaCl est tempérée pendant 15 minutes au réfrigérateur. Ensuite, elles sont amenées au thermobloc où elles sont conservées à la température du bloc pendant 15 minutes supplémentaires.

- 4) Nous commençons maintenant le protocole 1 avec la mesure du nombre initial de bactéries avec le luminomètre en unités de RLU. Le nombre initial de bactéries devrait être d'environ 10000 RLU.
- 5) Une fois l'incubation terminée, on pipette 100 µl des bactéries dans les échantillons de contrôle et dans chacun des répliquats des échantillons. Deux répliques seront faites pour chaque échantillon. Ensuite, chacun des tubes, le contrôle et les répliquats sont mesurés dans le luminomètre, la luminescence doit se situer autour de 8 000 RLU pour tous les tubes.
- 6) Ensuite, 100 µl de 2% NaCl sont introduits dans les blancs.
- 7) Ensuite, pipeter 100 µl de 2% NaCl dans chacun des échantillons de contrôle et les blancs et 100 µl à l'échantillon avec le contaminant dans les répliquats, avec une cadence de 10 secondes entre les tubes.
- 8) Mesurer la luminescence des contrôles à 4 minutes, ce qui doit être similaire aux 15 minutes.
- 9) Nous commençons maintenant le protocole 2 pour mesurer le pourcentage d'inhibition. Lorsque les 15 minutes sont terminées, et dans chaque tube la même cadence de 10 secondes. On passe les échantillons dans l'appareil, utilisant le programme OPTOCOMP qui nous donnera directement le pourcentage d'inhibition.

2.5.4.2 Résultat de la toxicité

Le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) est le principal intermédiaire et le plus toxiques que le polluant initial 2,4-D [9] . Une étude de toxicité a été réalisée pour obtenir des informations toxicologiques sur le 2,4-D et son intermédiaire. La bactérie bioluminescente marine *Vibrio fischeri* a été utilisée, et le test étant basé sur l'inhibition de la bioluminescence.

Comme on peut le voir dans le tableau 7, tous les échantillons ont montré la même tendance à une forte augmentation de l'inhibition par rapport à la valeur initiale, suivie d'une diminution de l'inhibition. La valeur de toxicité la plus faible pendant 180 min a été obtenue avec le Au-HP25-600, c'est le catalyseur pour lequel le 2,4-DCP atteint sa valeur maximale (15 ppm) à 30 min avant de diminuer rapidement. Pour les autres catalyseurs, la toxicité continue d'augmenter à 180 min car il y a encore de très fortes concentrations (12 ppm) de 2,4-DCP après 120 min d'illumination UVA. Cependant, on peut voir que l'amélioration résultant de la présence d'Au conduit à une toxicité négligeable après 240 minutes, ce qui contraste avec des valeurs de toxicité toujours supérieures à 10% pour les HP25-600 et SGH-600.

Tableau 7. Résultat de la toxicité de la dégradation de 2,4-D dans différent temps avec les photocatalyseurs HP25-600, Au-HP25-600, SGH-600, et Au-SGH-600.

Temps	Inhibition%			
	Au-HP25-600	Au-SGH-600	HP25-600	SGH-600
0 min	46.73	45.98	30.05	36.33
60 min	97.92	99.15	84.08	97.78
120 min	91.83	87.81	93.71	98.76
180 min	16.06	75.82	81.66	98.23
240 min	OFF Curve (Very low)	OFF Curve (Very low)	10.77	61.67

2.5.5 L'interaction des photocatalyseurs avec le polluant 2,4-D

Après la caractérisation de la surface du photocatalyseur à travers les spectres FTIR, une étude a été réalisée pour expliquer les interactions entre le polluant testé et les centres actifs de la surface des catalyseurs.

Les photocatalyseurs (10 mg) ont été mis en suspension dans une solution saturée du polluant 2,4-D, après ils sont placés entre deux fenêtres de CaF₂, passés à l'équipement afin d'obtenir les spectres de transmission. Les spectres obtenus dans l'obscurité ont été étudiés, par la suite, ils ont été soumis à un rayonnement UVA afin de surveiller l'évolution temporelle des signaux FTIR dans la zone de l'empreinte du contaminant pour voir les bandes résultantes de l'interaction du 2,4-D avec les catalyseurs.

Les figures 24 (a) et (b) montrent les spectres obtenus par interaction du 2,4-D avec les catalyseurs sans illumination UVA. Le spectre du 2,4-D solide et dissous dans l'eau est également présenté pour faire la comparaison. Le tableau 8 montre les principales bandes du 2,4-D. Comme on peut le voir dans les spectres des P25 et SGH-600 (Fig. 24 (a)), la bande attribuée à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ disparaît et un élargissement des bandes est observé dans la région entre 1500-1400 cm^{-1} . Cela peut être dû à la formation d'un groupe carboxylate monodenté ou bidenté relié à la surface du catalyseur. Dans ces photocatalyseurs, le déplacement de l'acide 2,4-D en sa forme dissociée est favorisé. Dans les spectres obtenus avec le HP25 et les catalyseurs photodéposés avec de l'or (Au-HP25-600 et Au-SGH-600), la bande correspondant au groupe carbonyle ainsi que l'élargissement dû à la formation du carboxylate. Pour ces photocatalyseurs, l'interaction du contaminant avec la surface du photocatalyseur semble se réaliser, avec les deux espèces formées à partir de la dissociation

de l'acide (pK a 3,40) [28], des espèces moléculaires et des espèces anioniques (carboxylates). Les deux types d'interactions possibles observées sont présentés graphiquement dans la figure 25.

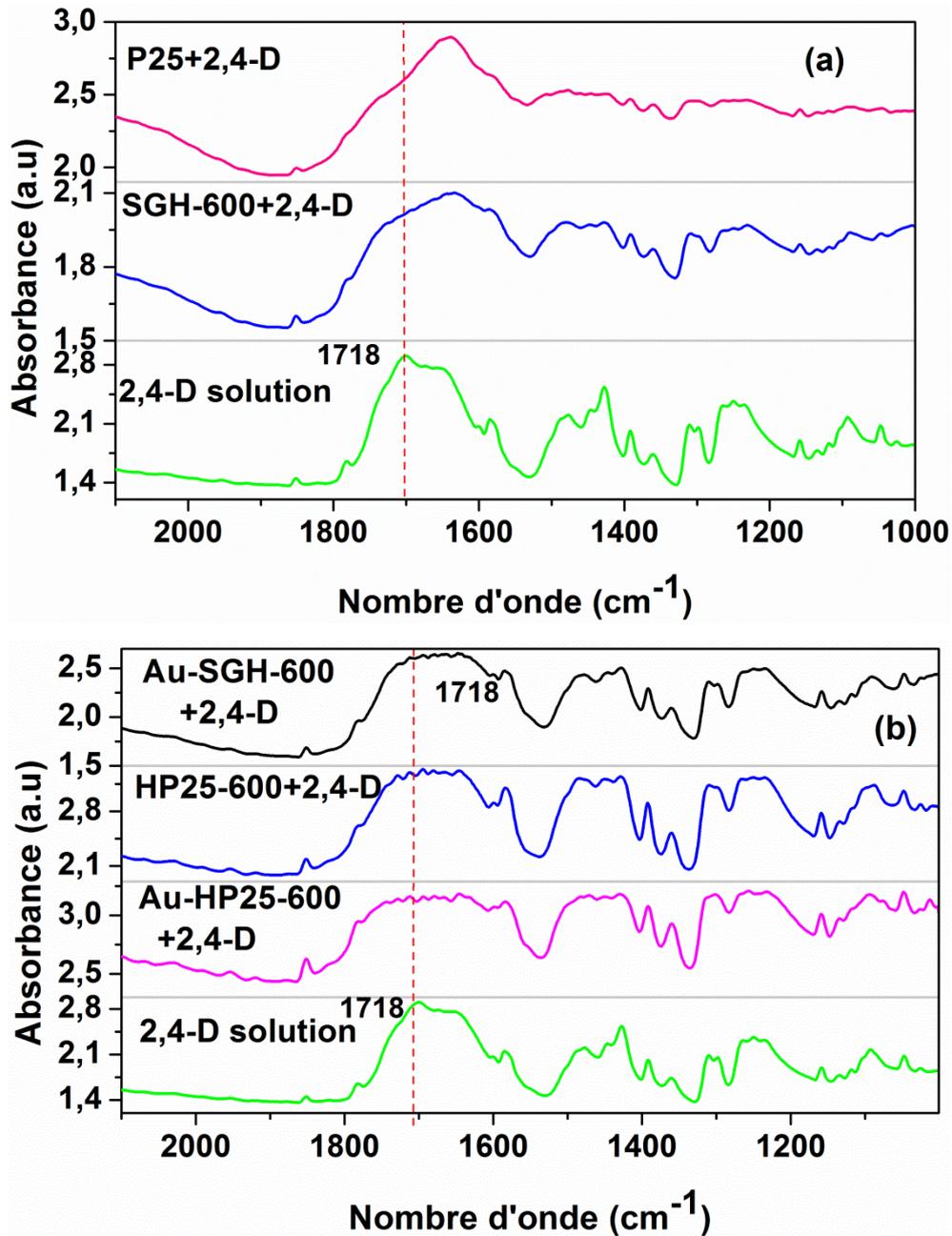


Figure 24. (a) et (b) Les spectres d'interaction des photocatalyseurs avec 2,4-D sans irradiation UVA.

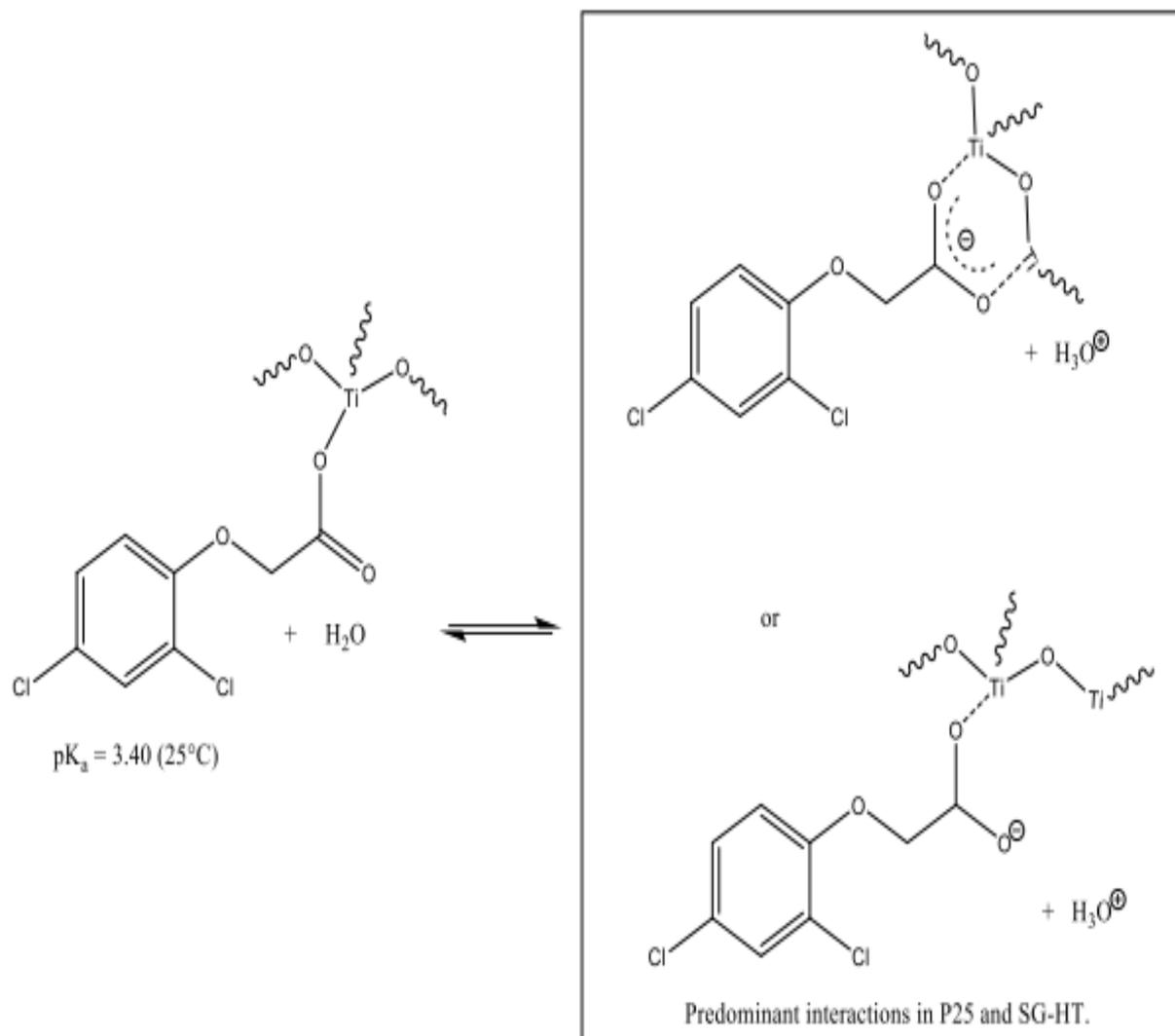


Figure 25. Interaction de la molécule de 2,4-D avec des catalyseurs.

Tableau 8. Les liaisons chimiques.

Bande (cm ⁻¹)	Liaison
1718	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1580, 1475	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1310, 1092	ν_s y $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
1422	CH_2

➤ Apres illumination

Dans les spectres obtenus après illumination (figure 26), les mêmes bandes sont observées, mais avec moins d'intensité, ce qui pourrait sans doute indiquer que les quantités d'intermédiaire générées ne sont pas suffisantes pour être identifiées par cette technique. Le point culminant de ces expériences est qu'il n'y a pas de différences significatives dans la position des bandes après irradiation, par rapport aux essais à l'obscurité, pour tous les photocatalyseurs. L'interaction du polluant dans l'obscurité et son processus de dégradation photocatalytique à la surface du photocatalyseur est similaire dans tous les cas.

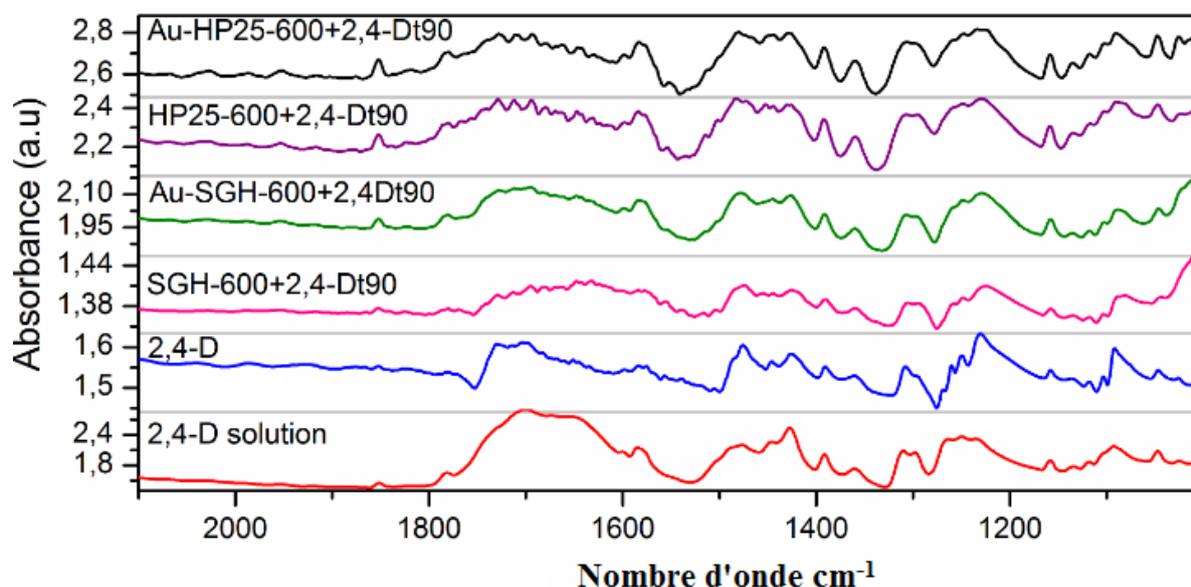


Figure 26. Spectre des interactions de 2,4-D avec les photocatalyseurs avec irradiation UVA.

3 Conclusion

Le photocatalyseur nanobelt Au-HP25-600 (TiO₂(B) / anatase) riche en anatase a produit une dégradation du 2,4-D plus élevée avec (99.2%) par rapport au photocatalyseur Au-SGH-600 (TiO₂(B)/anatase) riche en phase monoclinique TiO₂(B) avec (95%).

Les performances photocatalytiques du photocatalyseur nanobelt Au-HP25-600 (TiO₂(B) / anatase) riche en anatase sont meilleures que les nanobelts non dopé (HP25-600 et SGH-600).

Les performances photocatalytiques de Au-HP25-600, en particulier en termes de détoxification, indiquent qu'une structure nanobelt biphasique (TiO₂(B)/anatase) avec anatase en phase prédominante peut être considérée comme un bon support à l'incorporation de nanoparticules d'or (Au) et donne une meilleur activité photocatalytique.

Les nanoparticules Au agissent comme un piège pour les électrons photogénérés dans les bandes de conduction et empêchent leur retour à travers la barrière de Schottky transformée entre Au et TiO₂ nanobelt, contribuant la réduction de la recombinaison électron-trou, et améliorant les performances photocatalytiques.

La structure de phase de TiO₂ nanobelt a un effet significatif sur l'activité photocatalytique.

4 Références bibliographiques

- [1] E. P. Melián et al., “Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 5, pp. 2144–2155, 2013.
- [2] W. Zhou et al., “Nanoheterostructures on TiO₂ nanobelts achieved by acid hydrothermal method with enhanced photocatalytic and gas sensitive performance,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, no. 22, pp. 7937–7945, 2011.
- [3] W. Zhou et al., “Phase transformation of TiO₂ nanobelts and TiO₂(B)/anatase interface heterostructure nanobelts with enhanced photocatalytic activity,” *CrystEngComm*, vol. 13, no. 22, pp. 6643–6649, 2011.
- [4] E. I. Seck, J. M. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, O. M. González-Díaz, J. Araña, et J. Pérez-Peña, “Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO₂: Operational parameters optimization and toxicity studies,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 28–34, 2012.
- [5] S. Ghasemi, S. R. Setayesh, A. Habibi-yangjeh, M. R. Hormozi-nezhad, et M. R. Gholami, “Assembly of CeO₂-TiO₂ nanoparticles prepared in room temperature ionic liquid on graphene nanosheets for photocatalytic degradation of pollutants,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 199–200, pp. 170–178, 2012.
- [6] H. Chen, Z. Zhang, Z. Yang, Q. Yang, B. Li, et Z. Bai, “Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 273, pp. 481–489, 2015.
- [7] Z. Yang, X. Xu, M. Dai, L. Wang, X. Shi, et R. Guo, “Rapid degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid facilitated by acetate under methanogenic condition,” *Bioresource technology*, vol. 232, pp. 146–151, 2017.
- [8] A. V. Schenone, L. O. Conte, M. A. Botta, et O. M. Alfano, “Modeling and optimization of photo-Fenton degradation of 2, 4-D using ferrioxalate complex and response surface methodology (RSM),” *Journal of environmental management*, vol. 155, pp. 177–183, 2015.
- [9] C. Yu et al., “Photodegradation of 2, 4-D induced by NO₂ in aqueous solutions : The role of NO₂,” *Journal of Environmental Sciences*, vol. 26, no. 7, pp. 1383–1387, 2014.
- [10] J. A. O. Méndez et al., “Production of hydrogen by water photo-splitting over commercial and synthesised Au/TiO₂ catalysts,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147, pp. 439–452, 2014.

- [11] J. Soria, J. Sanz, I. Sobrados, J. M. Coronado, M. D. Hernández-Alonso, et F. Fresno, "Water-Hydroxyl Interactions on Small Anatase Nanoparticles Prepared by the Hydrothermal Route," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 39, pp. 16534–16540, 2010.
- [12] A. A. Anatoliĭ A. Davydov et C. H. Rochester, *Infrared spectroscopy of adsorbed species on the surface of transition metal oxides*. Wiley, 1990.
- [13] M. Shaban, A. M. Ashraf, et M. R. Abukhadra, "TiO₂ nanoribbons/carbon nanotubes composite with enhanced photocatalytic activity; fabrication, characterization, and application," *Scientific reports*, vol. 8, no. 1, p. 781, 2018.
- [14] S. P. Tandon et J. P. Gupta, "Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique," *physica status solidi (b)*, vol. 38, no. 1, pp. 363–367, 1970.
- [15] S. Ghasemi, S. J. Hashemian, A. A. Alamolhoda, I. Gocheva, et S. R. Setayesh, "Plasmon enhanced photocatalytic activity of Au@TiO₂-graphene nanocomposite under visible light for degradation of pollutants," *Materials Research Bulletin*, vol. 87, pp. 40–47, 2017.
- [16] Z. Zheng, H. Liu, J. Ye, J. Zhao, E. R. Waclawik, et H. Zhu, "Structure and contribution to photocatalytic activity of the interfaces in nanofibers with mixed anatase and TiO₂(B) phases," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 316, no. 1–2, pp. 75–82, 2010.
- [17] O. Rosseler, M. V Shankar, M. Karkmaz-Le Du, L. Schmidlin, N. Keller, et V. Keller, "Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO₂ (anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion," *Journal of Catalysis*, vol. 269, no. 1, pp. 179–190, 2010.
- [18] Y. Li, T. Li, J. Tian, X. Wang, et H. Cui, "TiO₂ Nanobelts Decorated with In₂S₃ Nanoparticles as Photocatalysts with Enhanced Full-Solar-Spectrum (UV–vis–NIR) Photocatalytic Activity toward the Degradation of Tetracycline," *Particle and Particle Systems Characterization*, vol. 34, no. 7, pp. 1–12, 2017.
- [19] J. Tian et al., "Carbon quantum dots/hydrogenated TiO₂ nanobelt heterostructures and their broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation," *Nano Energy*, vol. 11, pp. 419–427, 2015.
- [20] J. Yu, L. Qi, et M. Jaroniec, "Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 30, pp. 13118–13125, 2010.

- [21] M. Tahir, B. Tahir, et N. A. S. Amin, "Gold-nanoparticle-modified TiO₂ nanowires for plasmon-enhanced photocatalytic CO₂ reduction with H₂ under visible light irradiation," *Applied Surface Science*, vol. 356, pp. 1289–1299, 2015.
- [22] T. Jiang et al., "Gold and gold-palladium alloy nanoparticles on heterostructured TiO₂ nanobelts as plasmonic photocatalysts for benzyl alcohol oxidation," *Nanoscale*, vol. 7, no. 1, pp. 209–217, 2015.
- [23] D. L. et H. J. Weijia Zhou, Guojun Du, Peiguang Hu, Guohong Li, Dongzhou Wang, Hong Liu, Jiyang Wang, Robert I. Boughton, "Nanoheterostructures on TiO₂ nanobelts achieved by acid hydrothermal method with enhanced photocatalytic and gas sensitive performance," *Chemistry, Journal of Materials View*, vol. 21, pp. 7937–7945, 2011.
- [24] T. A. Kandiel, A. Y. Ahmed, et D. Bahnemann, "TiO₂ (B)/anatase heterostructure nanofibers decorated with anatase nanoparticles as efficient photocatalysts for methanol oxidation," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 425, pp. 55–60, 2016.
- [25] T. A. Kandiel, R. Dillert, A. Feldhoff, et D. W. Bahnemann, "Direct Synthesis of Photocatalytically Active Rutile TiO₂ Nanorods Partly Decorated with Anatase Nanoparticles," *J. Phys. Chem*, vol. 114, pp. 4909–4915, 2010.
- [26] H. Lo, N. O. Gopal, S. Sheu, et S. Ke, "Electron Paramagnetic Resonance Investigation of Charge Transfer in TiO₂(B)/Anatase and N-TiO₂(B)/Anatase Mixed-Phase Nanowires: The Relative Valence and Conduction Band Edges in the Two Phases," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, p. 2877–2884, 2014.
- [27] E. I. Seck, "Síntesis y caracterización de fotocatalizadores basados en TiO₂: estudios de la degradación de los herbicidas ácido 2,4Diclorofenoxiacético y bentazona mediante fotocatalisis heterogénea a escala de laboratorio y planta piloto solar," *Thèse de Doctorat, Université de Las Palmas de Gan Canaria (ULPGC)*, 2012.
- [28] A. E. R. Unit, "University of Hertfordshire for a variety of end users to support risk assessments and risk management," 2007.

Chapitre VI

Synthèse des photocatalyseurs nanobelts ternaires Au/(Ce-TiO₂)

1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est : de synthétiser des photocatalyseurs nanobelts ternaire à base de : Au/(Ce-TiO₂) performants dans la photodégradation d'un herbicide acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) sous l'irradiation UVA. Ces photocatalyseurs ont été préparés par deux méthodes: la coprécipitation et la photodéposition, en utilisant les TiO₂ nanobelts comme précurseurs élaboré dans le chapitre 5 précédant par le procédé hydrothermal. Une étude de caractérisation des photocatalyseurs synthétisés a été réalisée avec l'analyse de diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB).

1.1 Expérimental

1.1.1 Préparation de CeO₂-TiO₂ nanobelt par la méthode de co-précipitation

Des catalyseurs nanobelt CeO₂/TiO₂ ont été préparées avec la méthode de co-précipitation suivie du processus hydrothermal [1].

Le précurseur utilisé est le TiO₂ nanobelt (HP25-600) élaboré dans le chapitre 5 précédant dans la section 2.2.2 par le procédé hydrothermal. Le rapport molaire de TiO₂:CeO₂ était 10:2, 120 mg de poudre de nanobelt précurseur TiO₂ (HP25-600) et 0.1296 g de nitrate hexahydraté de cérium (III) ont été ajoutés à 100 ml d'éthanol et agités pendant 30 min. Le pH de la solution est ajusté par l'hydroxyde d'ammonium à pH = 10 sous agitation magnétique continue pendant 30 min, un précipité jaune apparait. Ensuite, la suspension finale est recouverte d'aluminium et vieillie toute la nuit. Suivi d'un lavage à l'éthanol et un procédé de filtration et séchage à 70°C pendant 10h, les poudres obtenues ont été calcinées à 550°C pendant 2 heure pour obtenir CeO₂ / TiO₂ nanobelt. Nommé Ce-HP25-550. (Voir figure 1).

1.1.2 Préparation de Au / (Ce-TiO₂)

Des nanoparticules d'or (Au) ont été déposées sur la surface de Ce-HP25-550 par la méthode de photodéposition [2]. Le même processus a été décrit précédemment dans le chapitre 5 section 2.5.1

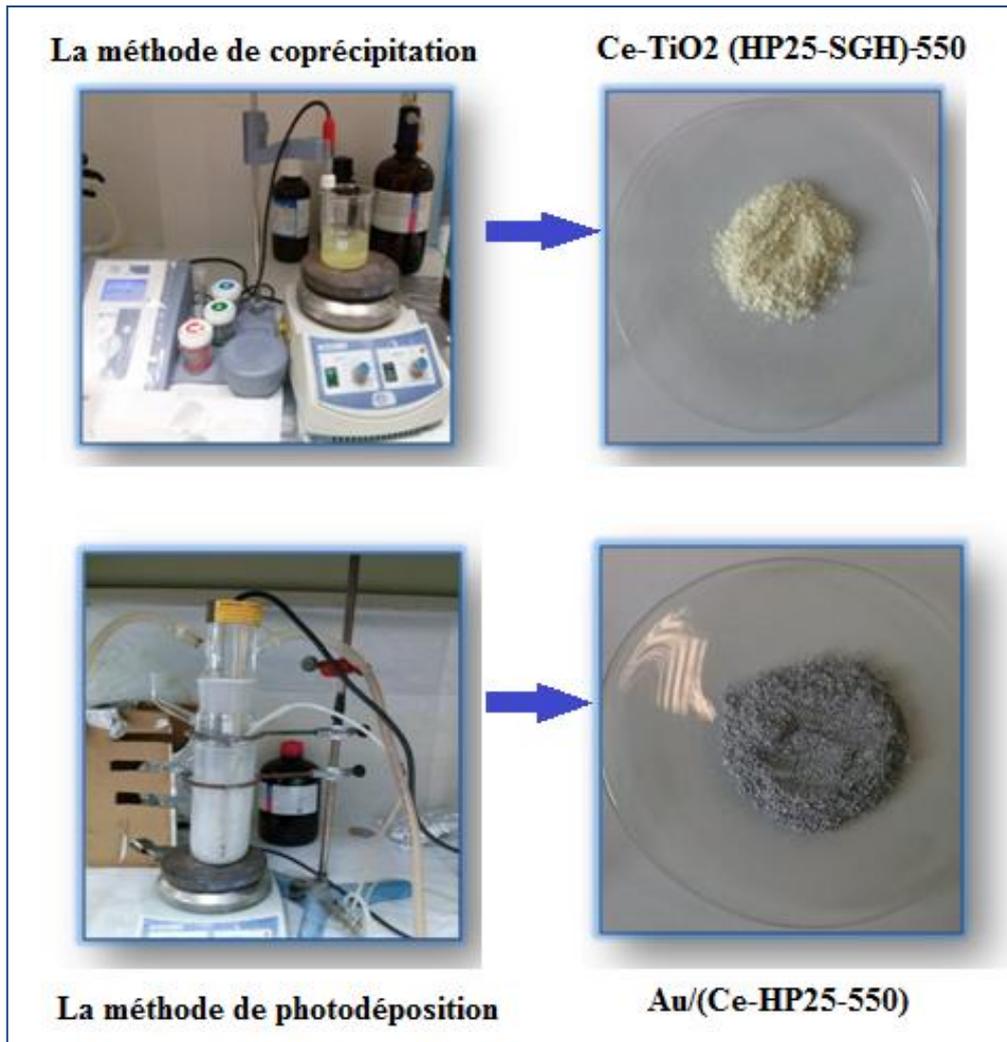


Figure 1. Préparation des photocatalyseurs nanobelts Ce-TiO₂ (HP25-500) et Au/(Ce-HP25-550).

1.1.3 Caractérisation physico-chimiques

1.1.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

- Photocatalyseur nanobelt Ce-HP25-sans calcination

Des nanoparticules de cérium ont été déposées sur le nanobelt HP25, il est impossible de déterminer la taille cristallites. La composition de la phase était de 47% d'anatase, la phase monoclinique de 37% et l'oxyde de cérium (IV) étaient présents avec 16%

- Photocatalyseur nanobelt Ce-HP25 calciné à 550°C (Ce-HP25-550)

Le diagramme de diffraction montre l'absence totale de phase rutile, la présence 70% d'anatase et 25% phase monoclinique et éventuellement 5% d'un oxyde de cérium (cubique) de type CeO₂. Cette évaluation doit néanmoins être prise avec prudence. Il est impossible de déterminer la taille des domaines cristallites en raison du chevauchement important entre les 3 phases.

- **Photocatalyseur nanobelt Au/(Ce-HP25-550)**

Les nanoparticules d'or (Au) ont été déposés à la surface du photocatalyseur Ce-HP25-550. L'échantillon présentait une cristallinité de 74%. La taille cristallite n'a pas pu être estimée. La composition de phase obtenue était la suivante: 51.4% d'Anatase (pic 101), 45.1% de TiO₂(B) monoclinique (pic 110) et oxyde mixte de Ce dans le système cubique 3.5% de Ce₄O₇ (111).

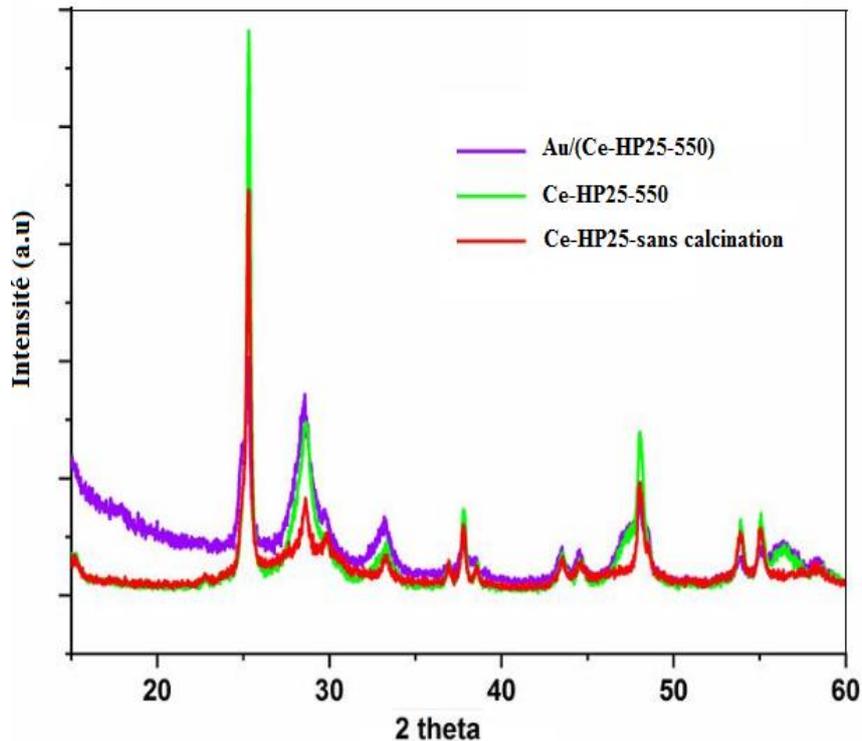


Figure 2. Diagrammes de diffraction des rayons X des photocatalyseurs nanobelts Ce-HP25-550 calciné, Ce-HP25 sans calcination et Au/(Ce-HP25-550).

1.1.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les morphologies des matériaux de Ce-HP25 calciné à 550°C et Au-(Ce-HP25-550) préparés ont été examinées par microscopie électronique à balayage (MEB). La Figure 3 montre que les échantillons préparés avaient une morphologie nanobeltique.

L'analyse EDX (a) a confirmé la présence de cérium avec une teneur en poids de 30.26% et 22.46% avant et après photodéposition avec de l'or (Au). L'analyse EDX (b) a confirmé que la présence d'or (Au) ne semble pas être distribuée de manière homogène.

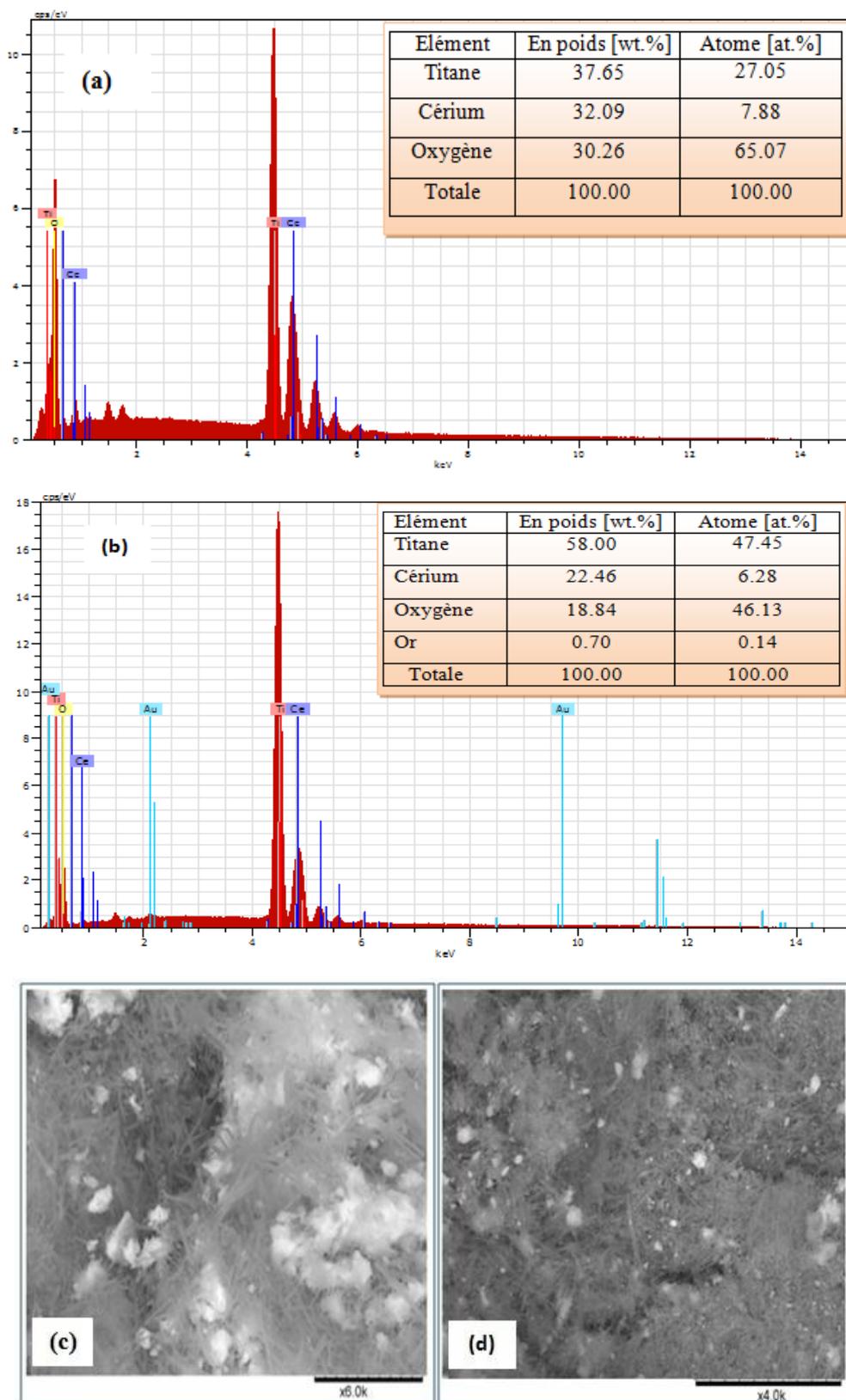


Figure 3. (a) et (b) Analyse EDX de Ce-HP25-500 et Au/(Ce-HP25-550), (c) et (d) Micrographies MEB de Ce-HP25-500 et Au/(Ce-HP25-550).

1.1.4 Photodégradation de 2,4-D

L'activité photocatalytique des photocatalyseurs préparés a été évaluée dans la photodégradation du 2,4-D sous l'irradiation ultraviolette (UVA). Les mêmes conditions et le même protocole que ceux décrits au chapitre 5 : à pH=3 et à une concentration initiale 0.53Mm de 2,4-D et 1 g.L⁻¹ de photocatalyseur ont été placés dans un réacteur cylindrique en pyrex de 250 ml.

Les résultats sont illustrés dans la figure (4). On peut constater que la dégradation du 2,4-D peut atteindre 82.77% et 39.43% taux de minéralisation. Par rapport au photocatalyseur HP25-600 non modifié était 91.45% taux de dégradation et 42.39% taux de minéralisation, les résultats indiquent que, lors du dopage au cérium, l'activité photocatalytique a diminué. Selon les recherches, il a été prouvé que la quantité de dopant au cérium affectait l'efficacité photocatalytique, une augmentation supplémentaire de la teneur en cérium jusqu'à 20% en poids provoque la recombinaison des paires électron-trou qui devient rapide, ainsi que blocage des sites actif de photocatalyseur, et conduit à une diminution de l'activité catalytique [3]. Dans notre cas la teneur du cérium était 32.09%.

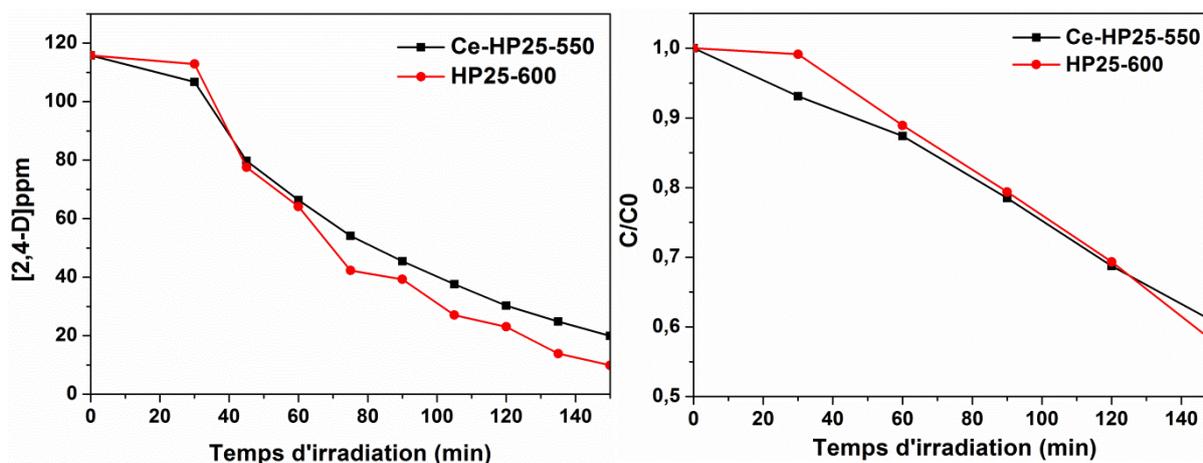


Figure 4. (a) Concentration de 2,4-D pendant la dégradation, (b) le degré de minéralisation avec le photocatalyseur Ce-HP25 calciné à 550°C et le photocatalyseur non modifié HP25 calciné à 600°C.

1.1.4.1 Identification des intermédiaires et évaluation du chlorure

Le principal intermédiaire de dégradation du 2,4-D était le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP), ainsi que l'apparition d'autres intermédiaires : 2,6-dichlorophénol (2,6-DCP), la chlorohydroquinone (CHQ) et 4-chlorocatéchol (4-CHC) (Voir figure 5 et 6). Par ailleurs, nous pouvons voir que la formation d'ions de chlorure en solution atteint 24.24%.

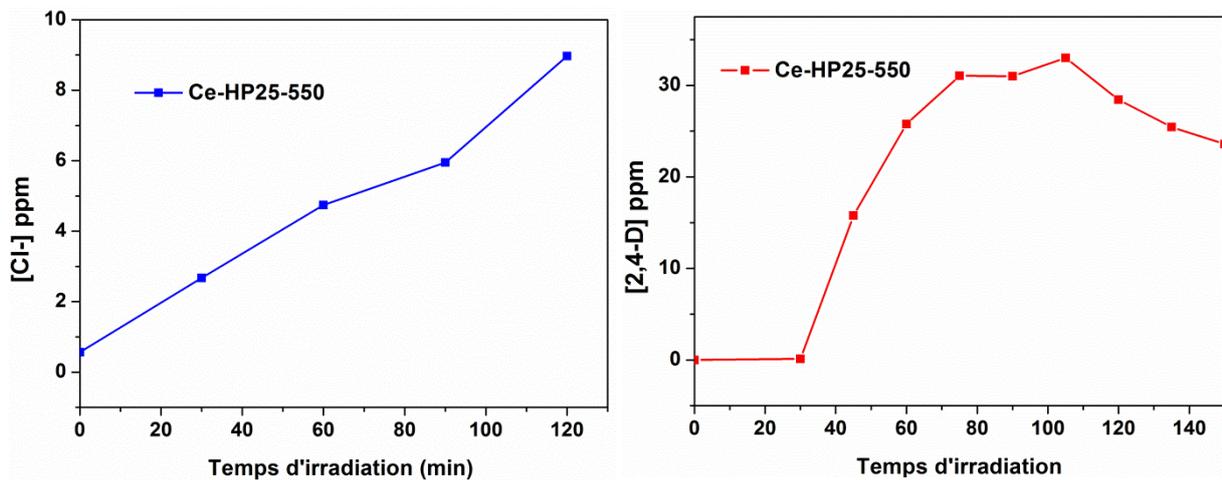


Figure 5. (a) Cl⁻ formé (b) Intermédiaire 2,4-DCP, avec le photocatalyseur Ce-HP25 calciné à 550°C.

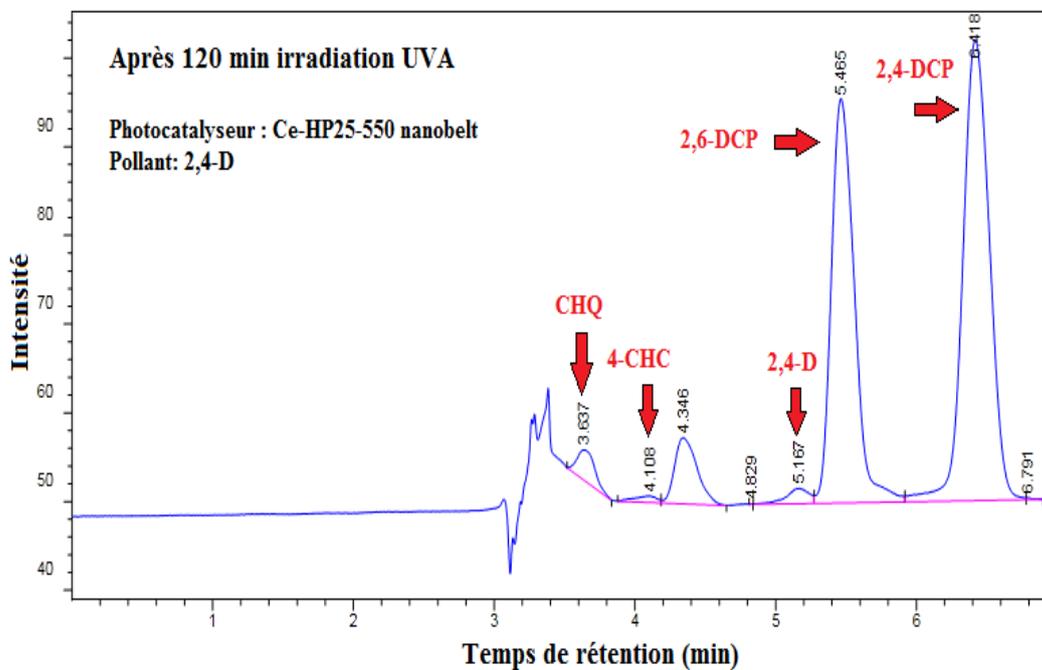


Figure 6. La photodégradation de 2,4-D après 120 min d'irradiation avec les photocatalyseurs nanobelts Ce-HP25-550.

1.1.4.2 Effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique

L'influence de la calcination sur l'activité photocatalytique a été montrée sur la figure (7). Nous pouvons voir que la dégradation du 2,4-D avec le catalyseur Ce-HP25- sans calcination présente une dégradation faible par rapport au catalyseur calciné Ce-HP25-550. La dégradation était 63.26 et 82.77% respectivement sans et avec calcination.

Le catalyseur Ce-HP25 non calciné est composé de 47% anatase, 37% TiO₂(B) monoclinique, on constate qu'après la calcination le pourcentage d'anatase a augmenté, le catalyseur Ce-HP25 calciné à 550 ° C, est devenu 70% d'anatase et de 25% de TiO₂(B) monoclinique, et qui présente une activité supérieure à celle du catalyseur Ce-HP25 non calciné. L'augmentation de l'activité photocatalytique observée pour les nanobelt à hétérostructure TiO₂(B)/ anatase riche en anatase pourrait être attribuée à la phase riche en anatase qui aurait facilité le transfert interfacial d'électrons entre les deux phases de la bande de conduction de TiO₂(B) à anatase. On peut déduire que la calcination est importante pour obtenir la cristallinité des catalyseurs et améliorer l'activité photocatalytique.

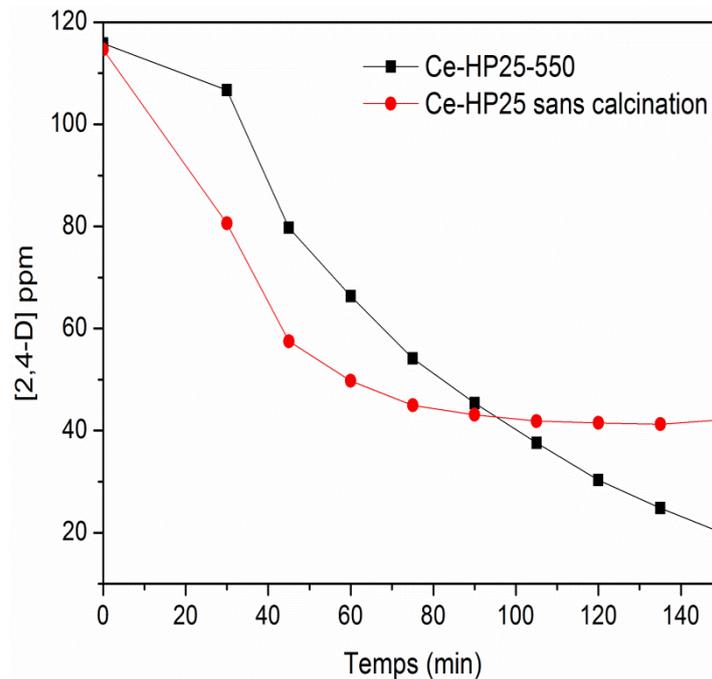


Figure 7. Effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique du photocatalyseur Ce-HP25-550 nanobelt.

1.1.4.3 Effet des nanoparticules Au chargées sur la surface de Ce-HP25-550 nanobelt

Afin d'améliorer l'activité photocatalytique de Ce-HP25-500, des nanoparticules d'or ont été déposées à la surface du photocatalyseur.

La photodéposition avec de l'au ne suppose pas une amélioration de l'activité photocatalytique pour la dégradation 2,4-D (voir la figure 8). On peut voir une diminution de l'activité catalytique : 82.72% et 76.06% avant et après dopage avec l'au à la surface du Ce-HP25-550 nanobelt, ainsi que, une légère diminution du taux de minéralisation : 39.43% et 36.63% respectivement avant et après modification de la surface. La figure 8 (c) montre que la conversion maximale des ions de chlorure formés dans la solution était respectivement de 24.24% et 22.27% pour Ce-HP25-550 et Au/(Ce-HP25-550). Les résultats indiquent qu'ils ont les même intermédiaire formés sont : 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP), 2,6-dichlorophénol (2,6-DCP), chlorohydroquinone (CHQ) et 4-chlorocatéchol (4-CHC) qui ont été détecté avec la chromatographie en phase liquide HPLC (voir les figure 9 et 6).

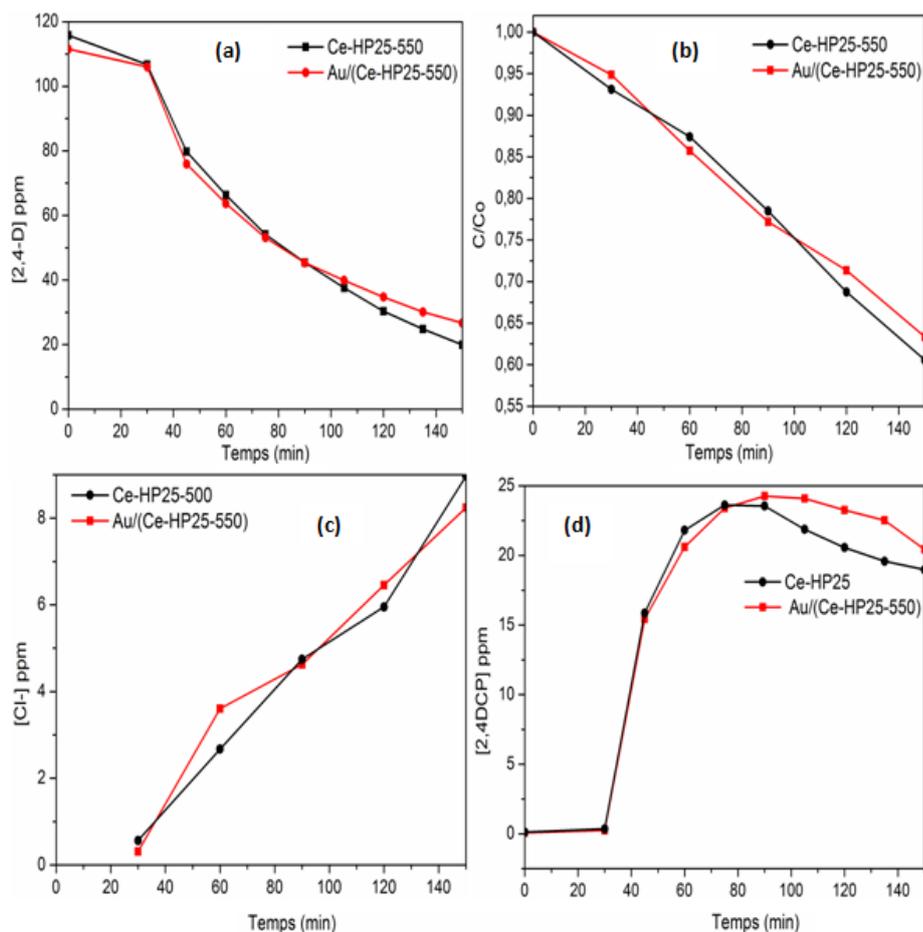


Figure 8. (a) concentration de 2,4-D pendant la dégradation, (b) le degré de minéralisation, (c) Cl⁻ formé (d) Intermédiaire 2,4-DCP, avec les photocatalyseurs Ce-HP25-550 et Au/(Ce-HP25-550).

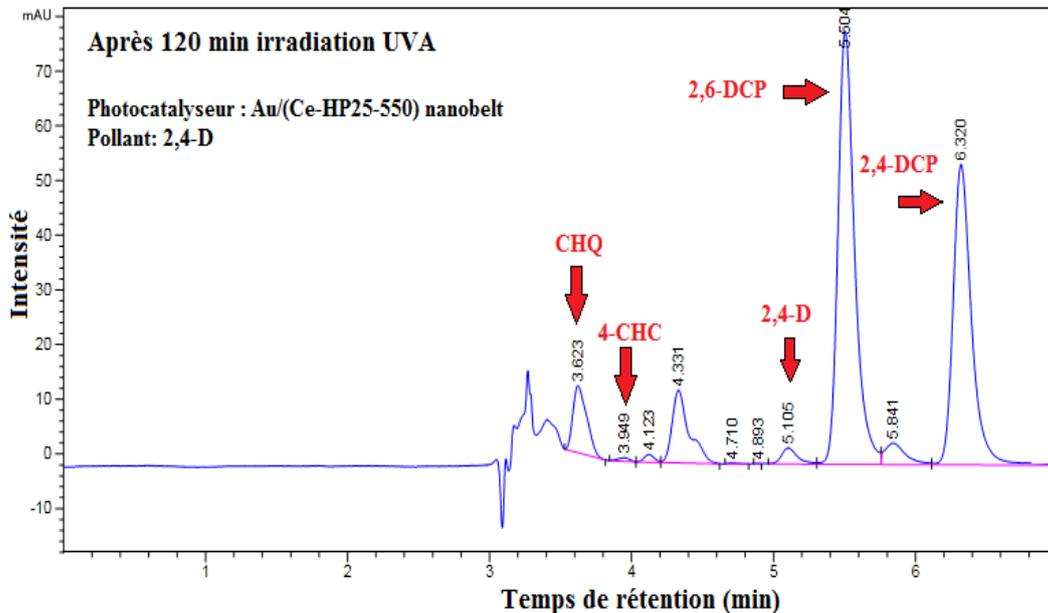


Figure 9. La photodégradation de 2,4-D après 120 min d'irradiation avec le photocatalyseur Au/(Ce-HP25-500) nanobelt.

Nous avons plusieurs explications sur cette diminution de la dégradation lors l'incorporation des nanoparticules d'Or à la surface des photocatalyseurs nanobelt Ce-HP25-550:

- L'influence négative de l'or est due au rôle de centres de recombinaison de charge (e/h^+).
- La quantité appropriée de particules métalliques chargées sur la surface du catalyseur peut piéger le plus grand nombre d'électrons photoexcités, ce qui entraîne une augmentation d'activité photocatalytique. Cependant, des études de recherches ont montré que [4, 5] :
- Les particules métalliques en excès servent de centres de recombinaison qui diminuent l'activité photocatalytique.
- De plus, les particules métalliques en excès peuvent masquer la surface de TiO₂ et réduire la capacité d'absorption de la lumière du catalyseur, réduisant ainsi la photo-excitation pour générer les électrons actifs.
- Un excès de dopage en Au ou Ce serait préjudiciable à la séparation des supports photogénérés, elle pourrait produire le centre de recombinaison de paires électron/trou photogénérées, inhibant la réaction photocatalytique.

Pour bien comprendre cette diminution de l'activité photocatalytique, il faut voir l'interaction entre Au et CeO₂, qui peut être démontrée par la spectroscopie

photoélectronique à rayons X (XPS), cela nous aide à connaître l'interaction entre Au et Ce qui sert de site d'ancrage pour la molécule d'O₂, où plus d'oxygène adsorbé pourrait réagir avec les électrons photogénérés à la surface de TiO₂ pour produire plus de radicaux superoxydes [4, 5].

2 Conclusion

L'activité photocatalytique du photocatalyseur Ce-HP25-500 nanobelt est diminuée lors du dopage d'une grande teneur en poids de cérium, ce qui provoque la recombinaison des paires électron-trou et bloque les sites actifs du photocatalyseur, et réduit les performances catalytiques du photocatalyseur.

La quantité appropriée de particules métalliques chargées sur la surface du catalyseur est très importante dans l'activité catalytique du photocatalyseur Au/(Ce-HP25-550) nanobelt. Dans ce système ternaire, l'or (Au) a joué le rôle de centres de recombinaison de charge (e⁻/h⁺), ce qui a entraîné une diminution de l'activité photocatalytique nanobelt.

La continuité de ce travail :

Afin de mieux comprendre cette diminution d'activité photocatalytique du système ternaire Au/(Ce-HP25-550) nanobelt, il faut voir l'interaction entre les deux métaux Au et Ce, qui peut être démontrée par la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), cela nous aide à connaître l'interaction entre Au et Ce qui sert de site d'ancrage pour la molécule d'O₂, où plus d'oxygène adsorbé pourrait réagir avec les électrons photogénérés à la surface de TiO₂ pour produire plus de radicaux superoxydes.

3 Références bibliographiques

- [1] H. He, C. Jia, et P. Yang, "TiO₂ nanobelts : Acid corrosion , enhanced photocatalytic activity and CeO₂ deposition," *Functional Materials Letters*, vol. 7, no. 1, pp. 1–5, 2014.
- [2] J. A. O. Méndez et al., "Production of hydrogen by water photo-splitting over commercial and synthesised Au/TiO₂ catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 147, pp. 439–452, 2014.
- [3] S. Ghasemi, S. R. Setayesh, A. Habibi-yangjeh, M. R. Hormozi-nezhad, et M. R. Gholami, "Assembly of CeO₂-TiO₂ nanoparticles prepared in room temperature ionic liquid on graphene nanosheets for photocatalytic degradation of pollutants," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 199–200, pp. 170–178, 2012.
- [4] X. Li, Z. Zhuang, W. Li, et H. Pan, "Photocatalytic reduction of CO₂ over noble metal-loaded and nitrogen-doped mesoporous TiO₂," *Applied Catalysis A, General*, vol. 429–430, pp. 31–38, 2012.
- [5] W. Zhu et al., "Highly Efficient and Stable Au/CeO₂- TiO₂ Photocatalyst for Nitric Oxide Abatement: Potential Application in Flue Gas Treatment," *Langmuir*, vol. 31, no. 39, pp. 10822–10830, 2015.

Conclusion générale

Conclusion général

L'objectif de cette étude est : la préparation et la caractérisation des nanomatériaux à base de Cobalt Molybdène (CoMo) et du semi-conducteur dioxyde de titane (TiO₂) pour des applications photocatalytiques. Dans ce travail, nous nous sommes orientés vers la dégradation des polluants organiques tels que le phénol et l'herbicide acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) par la photocatalyse sous irradiation UVA.

Nous avons utilisé différentes méthodes de synthèse. Dans la première partie de ce travail, nous avons étudié l'effet des facteurs affectant la préparation des nanoparticules de CoMo synthétisées par la méthode de co-précipitation et calcinées à température 550°C. La conception de Taguchi et l'analyse de variance (ANOVA) ont été utilisées pour estimer l'effet des paramètres et pour déterminer les conditions optimales des facteurs. D'après les analyses statistiques ANOVA le modèle obtenu est significatif, ayant P-value<0.0196 et des coefficients de détermination de régression satisfaisants de valeurs de $R^2 = 0.9934$ et de $R^2_{ajus} = 0.9737$, les niveaux optimaux de tous les paramètres pour une meilleure surface spécifique des nanoparticules CoMo sont : le temps de la réaction= 90 minutes, le rapport molaire Mo:Co= 0.25 et surfactant = SDS.

Après avoir utilisé les CoMo nanoparticules comme des photocatalyseurs dans la photodégradation du phénol, les résultats obtenus ont montré que les catalyseurs CoMo n'avaient pas une bonne activité photocatalytique et n'étaient donc pas adaptés à la dégradation du phénol sous irradiation UVA.

Dans la 2^{ème} partie du travail, de nouveaux catalyseurs à base de dioxyde de titane TiO₂ sous forme nanobelts ont été étudié. Deux séries de TiO₂ nanobelts avec des structures différentes : biphasique monoclinique TiO₂(B)/anatase, monoclinique TiO₂ (B) pur et anatase pure ont été obtenus par la réaction hydrothermale en utilisant deux nanoparticule de TiO₂ comme précurseurs: Aerioxide TiO₂ P25 (P25) commercial et TiO₂ synthétisés par le procédé sol-gel. Les échantillons obtenus ont été soumis à plusieurs températures de calcination à 500°C-600°C-700°C et 900°C. Cette étude prend en compte la photodégradation de l'herbicide acide 2,4-dichlorophénoxyacétique sous irradiation UVA.

Nous avons trouvé que le matériau initial de TiO₂ utilisé pour la synthèse des nanobelt joue un rôle essentiel dans la transformation de phase. Avec le P25 comme matériau initial, la transformation de la phase monoclinique TiO₂(B) en anatase est plus rapide qu'avec le

matériau SG: HP25-600 contient 64% d'anatase et 36% de monoclinique $\text{TiO}_2(\text{B})$, alors que pour SGH-600, le rapport est inversé.

Sur la base des résultats de la dégradation de 2,4-D et la formation de l'intermédiaire 2,4-DCP, on déduit que HP25 et SGH calcinés à 600 °C sont les optimaux catalyseurs. Afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique de ces catalyseurs sélectionnés ont été modifiée avec de l'or (Au) en utilisant un procédé de photodéposition et une fois avec les nanoparticules de Cérium par la méthode de co-precipitation.

Le photocatalyseur nanobelt Au-HP25-600 ($\text{TiO}_2(\text{B})$ /anatase) riche en anatase a produit une dégradation plus élevée du 2,4-D (99.2%) par rapport au Au-SGH-600 ($\text{TiO}_2(\text{B})$ / anatase) riche au $\text{TiO}_2(\text{B})$ (95%), ces deux photocatalyseurs ont obtenu de meilleurs résultats que les TiO_2 nanobelts non modifiés.

De plus, les performances photocatalytiques de Au-HP25-600, en particulier en termes de détoxification, indique que la structure nanobelt biphasique ($\text{TiO}_2(\text{B})$ /anatase) avec anatase, la phase prédominante peut être considérée comme un bon support à l'incorporation de nanoparticules d'or (Au) et donc une activité photocatalytique améliorée.

Les nanoparticules d'Au agissent comme un piège pour les électrons photogénérés dans les bandes de conduction et empêchent leur retour à travers la barrière de Schottky transformée entre l'Au et TiO_2 nanobelt, contribuant à réduire la recombinaison électron-trou (e^-/h^+) et améliorer les performances photocatalytiques.

Nous avons trouvé que la quantité de dopant au cérium affectait l'efficacité photocatalytique. Une augmentation supplémentaire de la teneur en cérium jusqu'à 32.09% en poids provoquait : la recombinaison des paires électron-trou (e^-/h^+) et un blocage des sites de TiO_2 actifs, entraînant une diminution de l'activité catalytique du catalyseur Ce-HP25-550 avec 82.77%.

Afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique de Ce-HP25-550, un dopage des nanoparticules d'or Au à la surface a été réalisé. Les résultats obtenus montraient que la photodéposition des nanoparticules d'Au ne présente pas une amélioration de l'activité photocatalytique, un déclin a été marqué. L'or (Au) est joue le rôle de centres de recombinaison de charge (e^-/h^+).

En perspective pour la continuité de ce travail, il serait intéressant d'étudier l'interaction entre l'or (Au) et cérium (Ce), qui peut être démontrée par la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), cela nous aide à connaître l'interaction entre Au et Ce qui sert en tant que site d'ancrage de la molécule O₂.

Publication scientifique



Full Length Article

Photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over TiO₂(B)/anatase nanobelts and Au-TiO₂(B)/anatase nanobeltsA. Chenchana^{a,b}, A. Nemancha^a, H. Moumeni^a, J.M. Doña Rodríguez^b, J. Araña^b, J.A. Navío^c, O. González Díaz^{b,*}, E. Pulido Melián^{b,*}^a Equipe: Surfaces, Interfaces et Nanostructures, Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Université 8 Mai 1945, Guelma, Guelma 24000, Algeria^b Grupo de Fotocatálisis y Espectroscopía para Aplicaciones Medioambientales (Unidad Asociada al CSIC), Dpto. Química, Instituto de Estudios Ambientales y Recursos Naturales (i-UNAT), Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Campus Universitario de Tafira, 35017 Las Palmas, Spain^c Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC, Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Au-TiO₂ (TiO₂(B)/anatase) nanobelts

Hydrothermal

Sol-gel process

Heterogeneous photocatalysis

ABSTRACT

In this work, novel TiO₂-based nanobelts with various phases were synthesized: biphasic TiO₂(B)/anatase, pure TiO₂(B) and pure anatase. These catalysts were obtained via hydrothermal reaction using two nanoparticulated TiO₂ photocatalysts as precursors: Aeroxide TiO₂ P25 (P25) and TiO₂ synthesized via a sol-gel process (SG). In addition, the surface of the photocatalysts was modified with gold using a photodeposition method. A characterization study of the different photocatalysts was performed with X-ray diffraction analysis (XRD), UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectrum analysis (XPS) and Brunauer-Emmett-Teller measurements (BET). The photocatalytic reaction of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) was investigated under UVA irradiation. A toxicity analysis was performed with the marine bioluminescent bacteria *Vibrio fischeri*. The highest 2,4-D removal efficiency of 99.2% was obtained with the biphasic Au-TiO₂(TiO₂(B)/anatase) nanobelts with anatase as predominant phase. Toxicity was mainly due to the intermediate 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) which was eliminated in 4 h. The TiO₂ nanobelt phase structure is shown to have a significant effect on photocatalytic activity.

1. Introduction

The excessive use of pesticides to increase agricultural production and contribute to covering the growing demand for food has led to the agricultural sector being considered a major worldwide source of water pollution. Pesticides, such as the agrochemical 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), have negative effects on human health and aquatic ecosystems, contaminating ground waters and surface waters. It has been reported that 2,4-D can seriously alter soil water quality and contaminate surface waters, adversely affecting human and animal life due to its disruptive effect on the hormonal system and its potential carcinogenic effects [1].

The most promising method for the decomposition of 2,4-D herbicides is by heterogeneous photocatalysis. The photocatalytic processes are based on absorption of photons by a semiconductor material whose energy is higher than the band gap energy, E_g , allowing the formation of an electron-hole pair (e^-/h^+) in the semiconductor [2]. The interfacial transfer of electrons and holes in the semiconductor results in the initiation of redox reactions with adsorbates [3].

Titanium dioxide (TiO₂) has been widely investigated as a semiconductor material due to its high photocatalytic activity and chemical stability [4,5]. Generally, the phase structure and the morphology of a TiO₂ catalyst play important roles in its photocatalytic performance. Anatase and rutile are generally considered the most efficient phases for the photocatalytic process, although in nature there exist four distinct polymorphs: anatase, rutile, brookite, and monoclinic TiO₂ (TiO₂ (B)) [6]. With the exception of anatase and rutile, phase mixtures have not been studied in depth. In this respect, the commercial Aeroxide TiO₂ P25 (P25) is a mixed phase catalyst (80% anatase and 20% rutile) and has displayed excellent photocatalytic activity in the elimination of different pollutants [7]. With respect to morphological structure, many scientific articles have focused on the efficient removal from water of the herbicide 2,4-D, using, for this purpose, different photocatalytic structures, such as the thin plate structure [8], nanospheres [9] and nanotubes [10]. Recent research studies have concentrated on a novel TiO₂ nanostructure morphology, one-dimensional (1D) nanobelts. These structures have intriguing potential, as they can be used in a variety of applications, including lithium batteries [11,12], sensors

* Corresponding authors.

E-mail addresses: oscar.gonzalez@ulpgc.es (O. González Díaz), elisendapm80@hotmail.com (E. Pulido Melián).

[13,14], hydrogen production [15,16] and its storage [17,18], solar cells [19,20] and photocatalysis [21,22].

In this work, TiO₂ nanobelts were obtained by subjecting the commercial Aeroxide TiO₂ P25 (P25) and a home-made TiO₂ synthesized in our laboratory to a sol-gel process and hydrothermal treatment. The samples obtained were subjected to several calcination temperatures, and the best-performing nanobelt photocatalysts were modified by surface photodeposition with Au nanoparticles. Photocatalytic activities were tested in the degradation of the herbicide 2,4-D and its main, most toxic intermediate, 2,4-DCP (2,4-dichlorophenol), which is considered even more toxic than the parent pollutant 2,4-D [2]. All photocatalysts were widely characterized by various physicochemical techniques (XRD, UV–Vis diffuse reflectance, BET, XPS, FTIR, TEM and SEM-EDX).

2. Experimental

2.1. Materials

Aeroxide TiO₂ P25 (P25) was obtained from Evonik Industries. Sodium hydroxide 98.0%_wt (NaOH), hydrochloric acid 37%_wt (HCl), ethanol absolute 99.5%_wt (CH₃CH₂OH), anhydrous citric acid 99.5%_wt (C₆H₈O₇), and sodium chloride 99.5%_wt (NaCl) were purchased from Panreac Quimica S.A. (Barcelona, Spain). Titanium (IV) *n*-butoxide 97%_wt, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid 97%_wt (C₈H₆Cl₂O₃), tetrachloroauric acid trihydrate 99.9%_wt (HAuCl₄·3H₂O) and 2-propanol 99.8%_wt were obtained from Sigma-Aldrich. Bacteria *Vibrio fischeri* (*aliivibrio fischeri*) were purchased from Gomensora S.A. (Madrid, Spain).

2.2. Preparation of TiO₂ nanoparticles with sol-gel procedure

In the first step, a mixture of ethanol (40 mL) and titanium (IV) *n*-butoxide (17 mL) was added drop by drop to a water-ethanol solution (15 mL of water and 40 mL of ethanol) containing 853 mg of citric acid. The solution was constantly stirred during the whole process. Subsequently, the suspension was stirred for an additional 30 min and then kept in the dark for 48 h. Finally, the gel was dried at 100 °C for 24 h. The obtained powder was named SG [23].

2.3. Preparation of TiO₂ nanobelts

The nanobelts were synthesized by our group either directly by hydrothermal treatment of the P25 photocatalyst (HP25 series) or of the SG photocatalyst (SGH series). A typical synthesis process involved 1 g of TiO₂ mixed with 140 mL of 10 M NaOH aqueous solution. The mixed solution was magnetically stirred until the solution could be homogeneously suspended, then transferred into a Teflon vessel with cap which was introduced into a stainless steel autoclave heated at 180 °C for 48 h. The obtained liquid was isolated by centrifugation at 4000 rpm for 30 min, washed with 140 mL of Milli-Q water and centrifuged again for 30 min, followed by a filtration process and 3 washes with 140 mL of Milli-Q water to obtain Na₂Ti₃O₇. The wet powder was then immersed in 140 mL of 0.1 M HCl aqueous solution for 24 h with continuous magnetic stirring. After washing and filtration H₂Ti₃O₇ nanobelts were produced and then dried at 105 °C for 24 h [24]. Finally, the powder was calcined at different temperatures (500 °C, 600 °C, 700 °C) for 3.5 h.

2.4. Preparation of Au/TiO₂

Au nanoparticles were deposited on the TiO₂ nanobelt surface using the photodeposition method [25]. Appropriate solutions of HAuCl₄·3H₂O (amount calculated for 1%_wt Au) and 2 g of TiO₂ (HP25 or SGH) nanobelts were added to a mixture solution containing 400 mL of Milli-Q water and 9.4 mL of 2-propanol. Photodeposition was

performed using a cylindrical photoreactor with a 400 W Hg medium pressure lamp enclosed inside a quartz inner tube. The mixture was illuminated for 6 h under continuous stirring and nitrogen bubbling. The obtained product was thoroughly recovered by filtration using a 0.45 μm Millipore filter, washed with Milli-Q water and oven dried at 105 °C for 24 h.

2.5. Characterization techniques

X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained using a Bruker D8 Advance diffractometer with Cu Kα radiation 1.5406 Å in the 2θ scan range of 15–60°.

Field emission scanning electron microscopy (SEM) images were obtained using a Hitachi TM3030 microscope equipped with an EDX analyzing system, and transmission electron microscopy (TEM) images using a Zeiss EM 910 instrument equipped with a ProScan slow-scan CCD camera and Soft Imaging System software.

Diffuse reflectance UV–Vis spectra (DRS-UV–Vis) were recorded on a Varian Cary 5 spectrophotometer using PTFE (Poly-Tetra-Fluoroethylene) as reference. The band gap energy was calculated according to the Tandon-Gupta method [26].

BET surface area and porosity measurements were carried out by N₂ adsorption at 77 K using a Micromeritics ASAP 2010 instrument.

Surface characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted on a Leybold-Heraeus LHS-10 spectrometer, working with constant pass energy of 50 eV. The spectrometer main chamber was maintained at a pressure < 2 · 10⁻⁹ Torr, and the machine was equipped with an EA-200 MCD hemispherical electroanalyzer with a dual X-ray source of Al Kα (hν) 1486.6 eV at 120 W and 30 mA. Samples were outgassed in the pre-chamber of the instrument at 150 °C up to a pressure < 2 · 10⁻⁸ Torr to remove chemisorbed water from their surfaces.

FTIR experiments were carried out with a Nicolet iS10 spectrophotometer and a custom-made cell equipped with CaF₂ windows. The samples were analyzed under the following parameters: intervals of 4000–1000 cm⁻¹, a 4 cm⁻¹ resolution with 32 scans and a mirror velocity of 0.6329 cm·s⁻¹.

2.6. Photodegradation of 2,4-D

Aqueous suspensions containing 0.53 mM of 2,4-D aqueous solution and 1 g·L⁻¹ photocatalyst were placed in a 250 mL Pyrex cylindrical reactor [2]. The photodegradation experiments were carried out at room temperature at pH 3, with continuous stirring and air-bubbling (air flow = 400 mL·min⁻¹). In order to achieve the adsorption-desorption equilibrium between the organic pollutant and the photocatalysts, the suspensions were magnetically stirred and bubbled in the dark for 30 min at room temperature. Subsequently, an aliquot was taken and filtered with a syringe filter (0.45 μm) and injected into the high-performance liquid chromatographer (HPLC) and total carbon analyzer to determine the initial instant concentrations of the contaminant and total organic carbon (TOC), respectively. After dark adsorption, the lamp was switched on to start the photocatalytic reaction for 120 min. A 60 W Philips HB175 solarium equipped with four 15 W Philips CLEO fluorescent tubes with emission spectrum from 300 to 400 nm (maximum around 365 nm, and 9 mW·cm⁻²) was used as UVA source of photons for the photocatalytic processes. Sample monitoring in the photocatalysis was carried out in the same way as at the end of the dark period.

2.7. Analytical procedures

The concentration of 2,4-D was evaluated by HPLC. The chromatographic column used was a Supelco Discovery C18 (250 mm × 4.6 mm ID, 5 μm particles), with mobile phase consisting of 70% methanol and 30% phosphoric acid buffer at pH 2.3.

Mineralization was determined using a total carbon analyzer (TOC-VCSN, Shimadzu). A Dionex LC25 chromatography unit equipped with GP50 pump and ED50 electrochemical detector in conductivity mode was used to determine chloride concentration.

2.8. Toxicity measurements: *Vibrio fischeri* toxicity bioassay

A luminescent bacteria test was performed to evaluate toxicity of the herbicide 2,4-D in aqueous solution. The bioassay used marine bioluminescent bacteria of the *Vibrio fischeri* type. The bacteria were hydrated by adding an adequate volume of solution at 2% NaCl by weight prior to testing. For each sample, the NaCl content was 2% (w/v), and luminescence intensity was recorded after 15 min of incubation at 35 °C. Percentage inhibition was calculated by comparing a non-toxic substance containing only *Vibrio fischeri* bacteria in 2% NaCl saline medium as reference.

3. Results and discussion

3.1. X-ray diffraction (XRD)

The structures of the TiO₂ nanobelts were investigated using the XRD technique. Table 1 shows the results of crystalline phase composition, percentage of crystallinity and crystallite sizes for several calcination temperatures without and with surface modification by gold nanoparticles for the two HP25 and SGH series. Crystallite size was obtained by applying the Scherrer equation in cases where there was no overlap between peaks. If there was an overlap it is indicated in the table as 'n.m.'.

In the case of the HP25 series, the samples calcined at 500 °C contain a pure phase of monoclinic TiO₂(B) which may be due to calcination of the H₂Ti₃O₇ structure [27]. The main peak of monoclinic TiO₂(B) is located at 45° (2θ) [PDF 35-0088]. After heating at 600 °C, a mixture of phases can be observed, monoclinic TiO₂(B) and anatase phase [PDF 21-1272]. In this sample, the transformation from monoclinic TiO₂(B) to anatase phase was initiated, with anatase the predominant phase (denoted TiO₂(A/B)). This mixture had 36% TiO₂(B) and 64% anatase. At 700 °C, TiO₂(B) was transformed almost completely to anatase structure (99%), with a small percentage of rutile phase (1%) [PDF 21-1276]. This sample exhibited higher crystallinity.

For the SGH series, it was found that the mixture of TiO₂(B) and anatase phase appeared in the sample calcined at 500 °C. When the temperature was increased to 600 °C, a slow transformation of TiO₂(B) into anatase structure was observed, with the TiO₂(B) phase remaining predominant (denoted TiO₂(B/A)). At this calcination temperature, anatase phase was just 39% in contrast to the 64% anatase structure of the HP25-600. Pure anatase phase was obtained with the sample obtained at 700 °C, which exhibited the highest crystallinity of 91%. Transformation from anatase to rutile phase did not occur at 700 °C for

the SGH series, though this transformation did begin with the HP25-700.

The results obtained appear to indicate that the non-calcined SG sample is amorphous, and so the hydrothermal process causes delay of phase transformation from TiO₂(B) to anatase. This phase transformation is achieved as the calcination temperature increases. Rutile phase is not detected in this series, even at 700 °C. The phase transformations from TiO₂(B) to anatase and from anatase to rutile took place rapidly in the HP25 series. Nevertheless, the original commercial photocatalyst, P25 (before hydrothermal treatment), has a crystalline structure formed by nanoparticles with a more or less bipyramidal structure (tetragonal system).

Fig. 1(a) and (b) show the XRD patterns of the samples of both series of photocatalysts without and with modification of photodeposited Au. Diffraction peaks corresponding to Au were not detected. The presence of Au particles did not produce any modification of the crystalline structure of the material.

3.2. FTIR spectroscopy analysis

Fig. 2(a) shows the spectra of the reference P25, HP25-500, HP25-600 and HP25-700 catalysts. The bands at 3400 cm⁻¹ and 1630 cm⁻¹ are attributed to vibrations of the water stretching and bending modes [28]. A decrease in the intensity of these bands is clearly observed as calcination temperature increases.

In the HP25-500 and HP25-600 catalysts, a 983 cm⁻¹ band can be seen that is not observed in either the P25 or HP25-700. It is in this region where the characteristic vibrations of the Ti-O appear [29]. This is a broad band associated with changes in the position and intensity of absorption bands characteristic of anatase due to the transformation to TiO₂-B (monoclinic) and reflects the role of the hydrothermal treatment and subsequent acid washing in the introduction of H and OH groups to the TiO₂ structure [30].

The characteristics of the spectra of the SGH catalysts (Fig. 2b) are the same as those of the HP25, with lower surface hydroxylation as temperature increases and the presence of the band increase to 983 cm⁻¹ in the catalysts treated at 500 °C and 600 °C. The Au-modified photocatalysts, Au-HP25-600 and Au-SGH-600, display the same behavior.

After photocatalyst surface characterization through the FTIR spectra, a study was performed aimed at explaining the interactions between the tested pollutant and the active centers of the surface of the catalysts. First, the reference spectra of the photocatalyst samples and pollutants were recorded. The catalysts were then suspended in a saturated solution of the pollutant and, after filtration, their spectra were recorded. Finally, they were subjected to UVA irradiation to follow the evolution over time of the bands resulting from interaction of the 2,4-D with the catalysts.

Fig. 3(a) and (b) show the spectra obtained from interaction of the

Table 1
XRD characterization and band-gap values of the photocatalysts.

Photocatalysts	Phases, %			Crystallite size, nm			Crystallinity %	Band-gap eV
	Monoclinic	Anatase	Rutile	Monoclinic	Anatase	Rutile		
P25	–	83	17	–	19.45	30.48	83	3.2
SG (amorphous)	–	–	–	–	–	–	n.m.	–
HP25-500 °C	100	–	–	n.m.	–	–	59	3.07
HP25-600 °C	36	64	–	n.m.	n.m.	–	81	3.18
HP25-700 °C	–	99	1	–	47.2	137.2	89	3.20
SGH-500 °C	80	20	–	n.m.	–	–	81	3.10
SGH-600 °C	61	39	–	21.8	19.1	–	82	3.15
SGH-700 °C	–	100	–	–	42.2	–	91	3.20
Au-HP25-600 °C	37	63	–	21.2	n.m.	–	82	3.17
Au-SGH-600 °C	67	33	–	n.m.	n.m.	–	82	3.13

n.m.: not measured. –: not present.

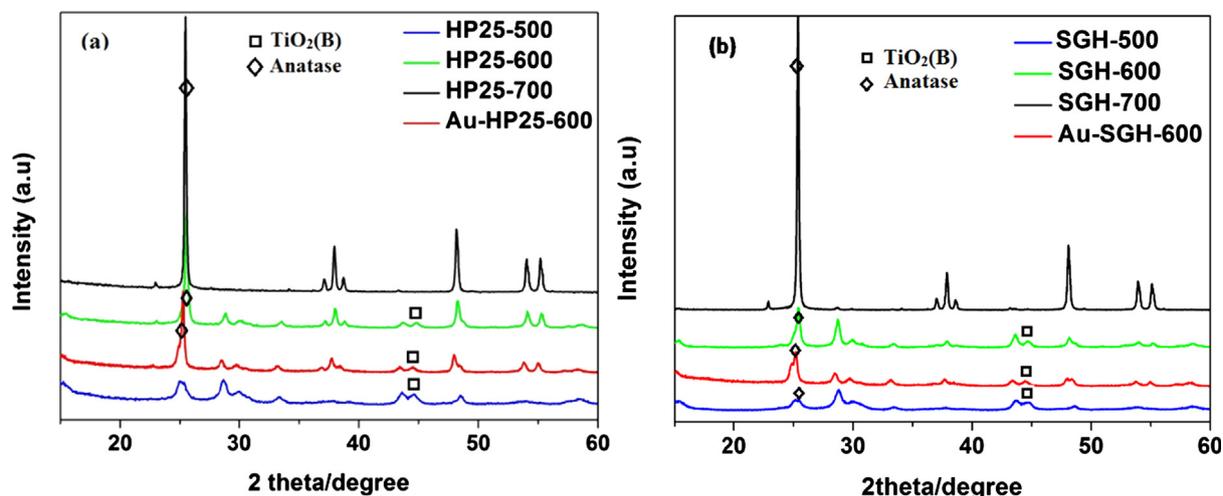


Fig. 1. XRD patterns of TiO₂ nanobelt samples: (a) HP25 series and Au-HP25-600, (b) SGH series and Au-SGH600.

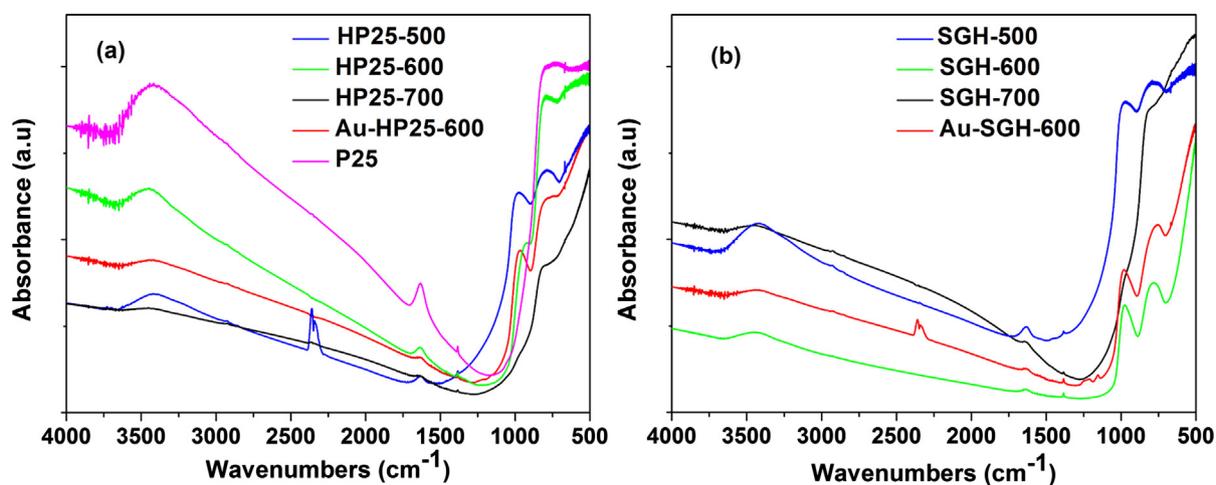


Fig. 2. FTIR of nanobelt photocatalysts (a) HP25 series, and (b) SGH series.

2,4-D with the catalysts. Also shown, for purposes of comparison, is the spectrum of the water-dissolved 2,4-D. Table 2 shows the main bands of the 2,4-D. As can be seen in the spectra of the P25 and SGH-600 (Fig. 3(a)), the band attributed to the vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ disappears and a widening of the bands is observed in the region between 1500 and 1400 cm^{-1} . This may be due to the formation of a monodentate or bidentate carboxylate group connected to the catalyst surface. In these photocatalysts, displacement of the 2,4-D acid to its dissociated form is favored.

Table 2

Assignments of the main FTIR bands of 2,4-D.

Band (cm^{-1})	Assignment
1718	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1580, 1475	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1310, 1092	ν_s and $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$
1422	CH_2

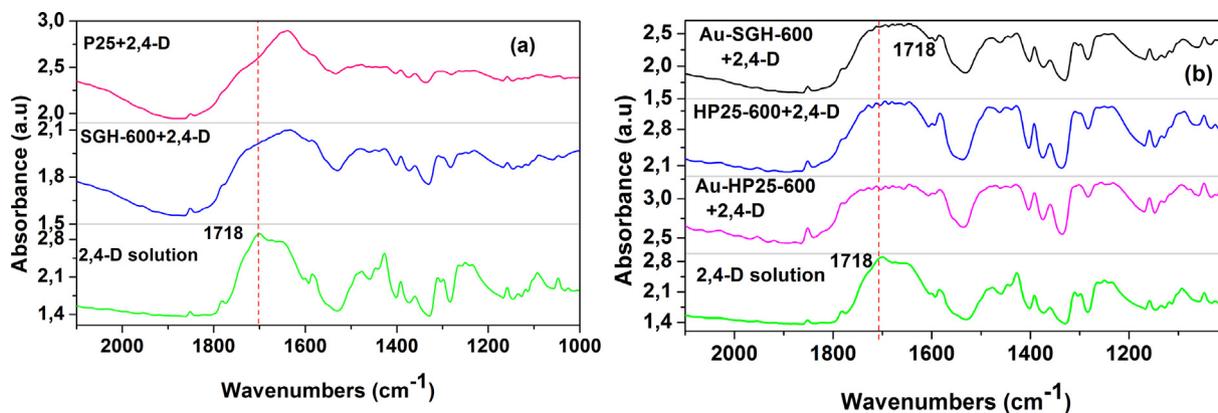
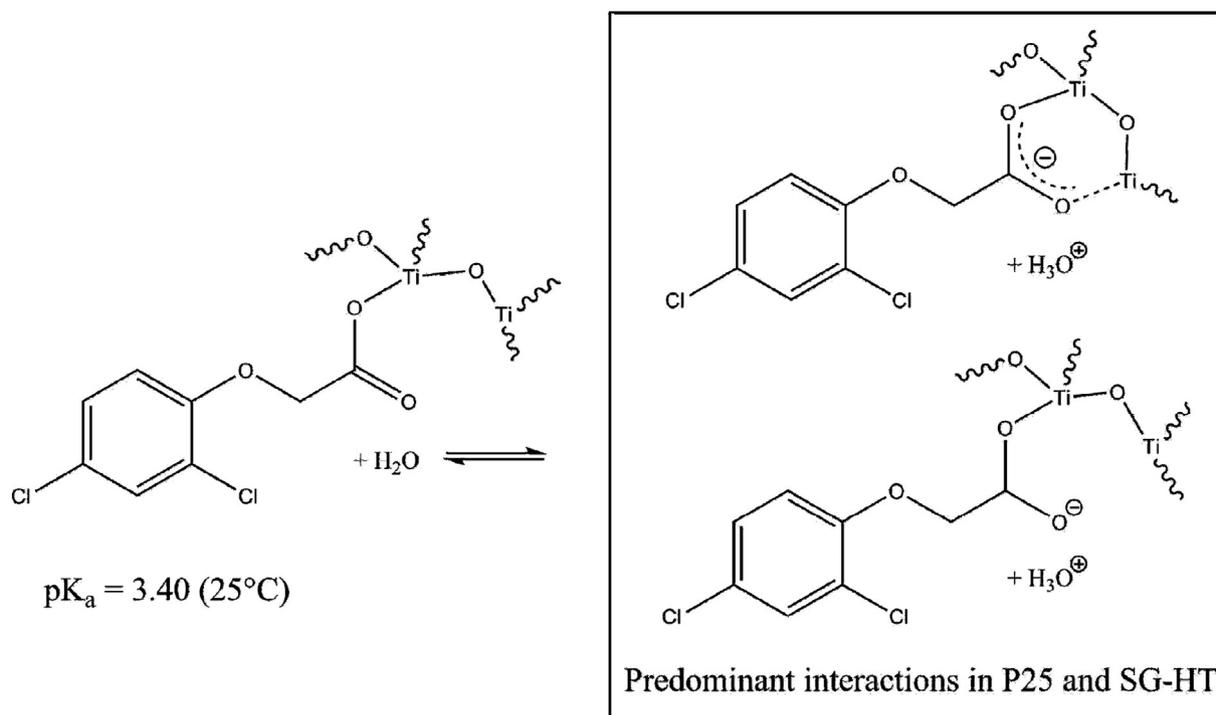


Fig. 3. (a) and (b): FTIR spectra of the interaction of 2,4-D with photocatalysts without UVA irradiation.



Scheme 1. Interaction of 2,4-D molecule with catalysts.

In the spectra obtained with the HP25-600 and the catalysts photodeposited with gold (Au-HP25-600 and Au-SGH-600), the band corresponding to the carbonyl group is observed together with the widening due to carboxylate formation. With these photocatalysts, interaction of the pollutant with the catalyst surface seems to take place with the two species formed from dissociation of the acid (pK_a 3.40) [31], the molecular species and the anionic (carboxylate) species. **Scheme 1** represents the two types of possible interaction observed.

3.3. Diffuse reflectance UV–Vis spectra

The band gap was estimated using UV–Vis spectra of TiO_2 nanobelts obtained at different calcination temperatures, and was calculated following the procedure described by Tandon and Gupta [26]. In Fig. 4, Tauc plots are shown for both series of photocatalysts, with and without Au particle photodeposition. Band gap values are very similar for the SGH and HP25 series.

It can be seen in **Table 1**, in both series, how the band gap progressively increases with increasing anatase percentage and increasing temperature. This tendency is commonly observed in other studies [32,33] and is attributed to phase transformation of $\text{TiO}_2(\text{B})$ to anatase structure by heating at high temperature leading to an interphase charge transfer between the band structure of the $\text{TiO}_2(\text{B})$ and anatase. Although the phase transformation of $\text{TiO}_2(\text{B})$ to anatase is faster in the HP25 series, no significant differences are observed in the band gap values of the two series. It is also seen how the presence of gold particles has very little effect on the band gap values. The only effect observed is an elevation of the background signal in the Tauc plots that is clearly noticeable throughout the visible region and that could be associated with the possible presence of plasmons [25,34].

3.4. Electron microscopy

Scanning electron microscopy (SEM) was used to study the

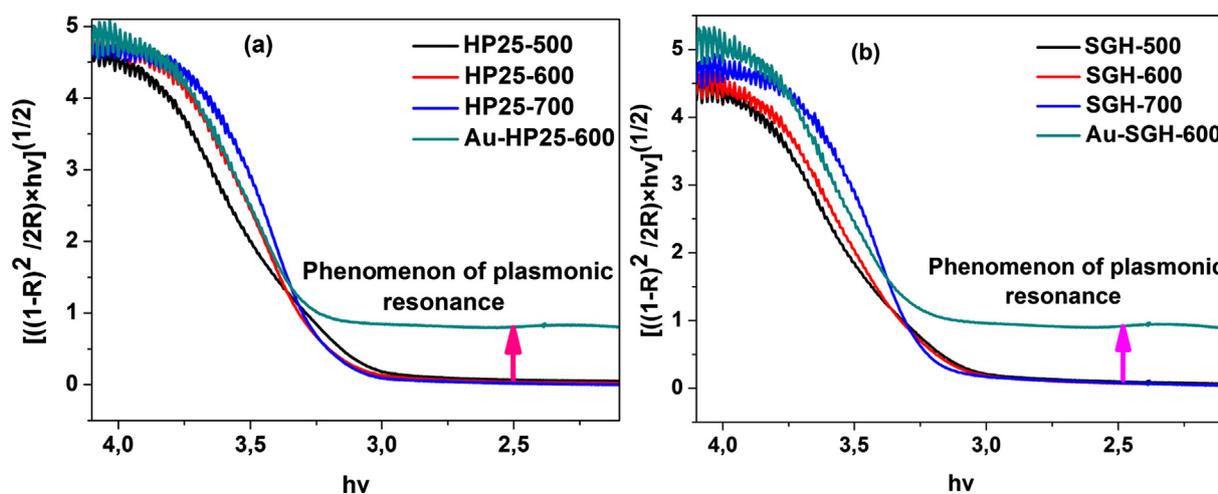


Fig. 4. Tauc plots of the TiO_2 nanobelts calcined at different temperatures: (a) HP25 and (b) SGH.

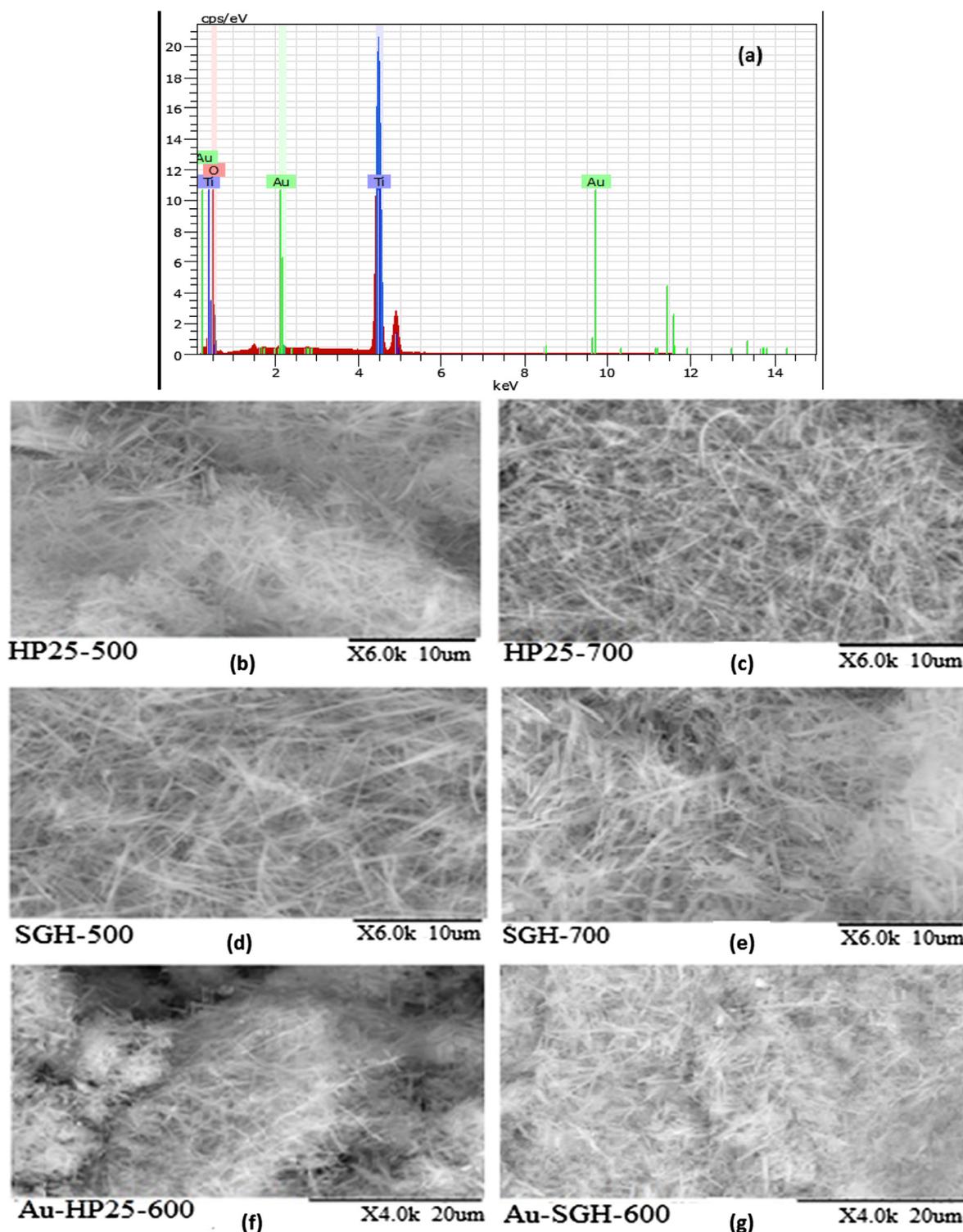


Fig. 5. (a) EDX analysis of Au-nanobelts; SEM micrographs: (b) and (c) samples of HP25 calcined at 500 °C and 700 °C, respectively; (d) and (e) samples of SGH calcined at 500 °C and 700 °C, respectively; (f) HP25 with 1% Au calcined at 600 °C; and (g) SGH with 1% Au calcined at 600 °C.

morphology of the TiO₂ nanobelts calcined at different temperatures. Fig. 5 shows that the prepared samples had a homogeneous nanobelt structure. The nanobelt structures are greater at higher temperatures. This can be seen in greater detail in the TEM images shown in Fig. 6. Evolution of the two series, HP5 and SGH, is similar. Images shown of the nanobelts obtained from the P25 reveal how the increase in temperature produces particle sinterization and hence nanobelt growth. The EDX analysis also confirmed that the presence of gold does not appear to be homogeneously distributed.

3.5. BET analysis

The BET analysis results of the samples are summarized in Table 3. It can be observed that the pure TiO₂ nanobelts have surface areas of 21.85 m²·g⁻¹ and 23.12 m²·g⁻¹ for HP25-600 and SGH-600, respectively, with these areas being similar to those found by other authors with different nanobelt photocatalysts [35,36]. After modification with Au nanoparticles, a slight increase in the specific surface area is observed for both series.

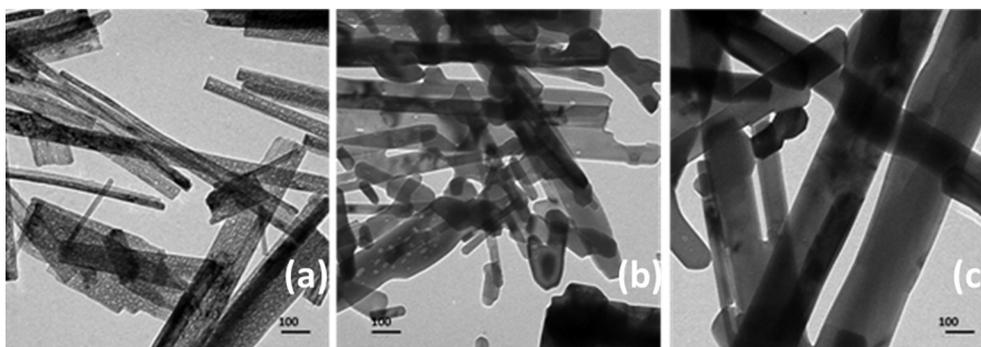


Fig. 6. TEM images (a) HP25-500, (b) HP25-700 and (c) HP25-900.

Table 3

XPS analysis and BET surface area and pore volume.

Photocatalysts	Ti(2p) atomic %	O(1s) atomic %	C(1s) atomic %	Au(4f) atomic %	BET surface area $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Pore volume $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
HP25-600	15.87	40.09	44.04	–	21.85	0.0601
Au-HP25-600	16.84	37.52	45.43	0.21	22.30	0.0753
SGH-600	17.45	39.24	43.31	–	23.12	0.0749
Au-SGH-600	17.10	38.37	44.36	0.19	24.16	0.0809

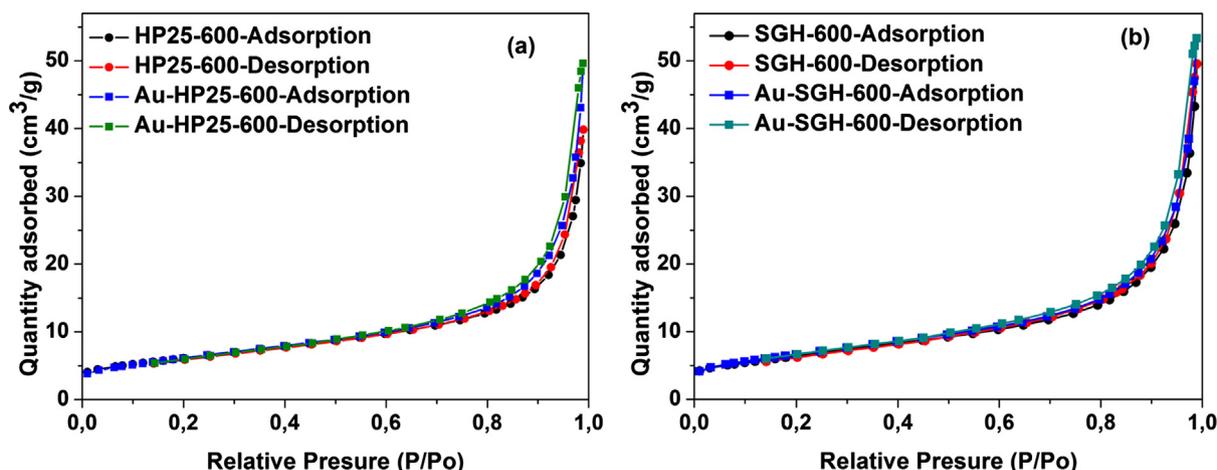


Fig. 7. N_2 adsorption/desorption isotherms: (a) HP25-600 and Au-HP25-600, (b) SGH-600 and Au-SGH-600.

In Fig. 7, the adsorption-desorption isotherms of N_2 are shown for both series of photocatalysts with and without surface photodeposited Au. It is observed that there is virtually no hysteresis cycle, which indicates that the materials are practically non-porous (pore volumes are shown in Table 3).

3.6. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis

XPS measurements were performed to analyze the chemical surface composition. Fig. 8 shows the XPS spectra of Ti 2p, C 1s, O 1s and Au 4f. All these samples have two peaks located at 458.8 eV and attributed to typical values of Ti $2p^{3/2}$ and $2p^{1/2}$, respectively, which correspond to the Ti^{4+} oxidation state of the TiO_2 . In Fig. 8, the Au 4f spectrum is comprised of two bending energies of the Au $4f^{7/2}$ and Au $4f^{5/2}$ peaks centred at 83.9 eV ($4f^{7/2}$) and 87.5 eV (Au $4f^{5/2}$), confirming that gold in the metal is in zero oxidation state, Au^0 [37]. This involves the existence of an Au- TiO_2 Schottky barrier interface, allowing electron transfer from TiO_2 nanobelts to the Au [38]. Fig. 8 shows the spectrum of O 1s with bending energies values located at 529.7 eV, ascribed to the lattice oxygen O_2 but also assignable to the presence of H_2O or the free hydroxyl group (OH) on the surface. The C 1s peaks located at 285.9 and 286.2 corresponding to C–C were not detected with FTIR

spectroscopy. According to the quantitative analysis shown in Table 3, carbon content is highly significant. The presence of carbon is likely due to possible carbonation of NaOH used in the hydrothermal treatment which was not totally neutralized in the subsequent treatment with HCl aqueous solution.

3.7. Photocatalytic activity

The results of the photocatalytic activity tests for the HP25 and SGH photocatalyst series are shown in Figs. 9 and 10, respectively. In both cases, the concentration profiles are shown of the pollutant 2,4-D, the toxic intermediate 2,4-DCP and chloride ions, as well as the evolution over time of the relative concentration of organic carbon during 120 min of illumination.

It can be observed that photocatalytic degradation performance decreased gradually with increasing calcination temperature and followed the order for HP25 catalysts calcined at 500 °C, 600 °C, and 700 °C (93.99%, 91.45% and 86.74%, respectively).

A similar tendency was seen in the SGH series, but with a decrease in degradation of 2,4-D compared to the HP25 series. The values obtained were 90.84%, 88.33% and 66.23% for SGH catalysts calcined at 500 °C, 600 °C and 700 °C, respectively.

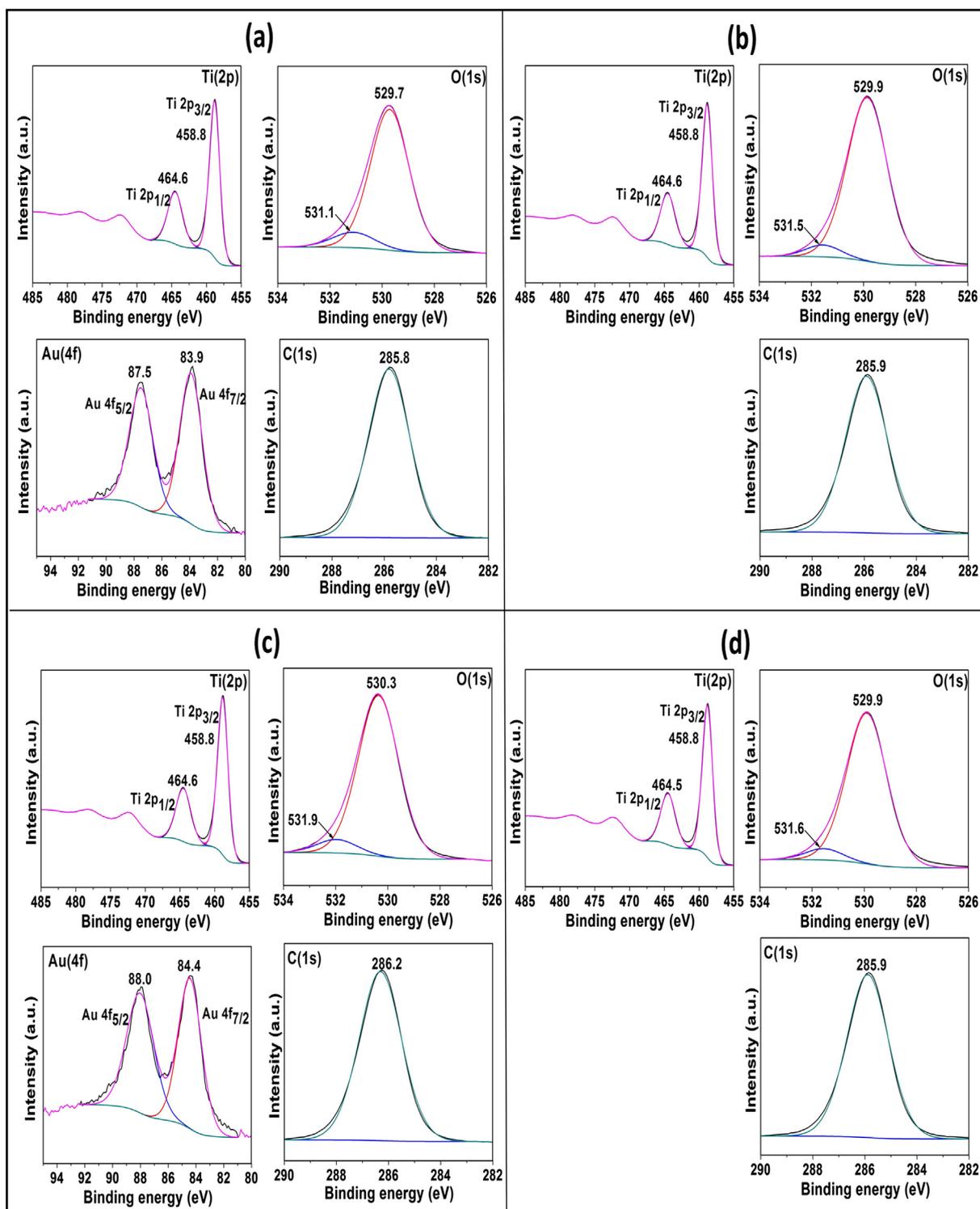


Fig. 8. XPS spectra of (a) Au-HP25-600, (b) HP25-600, (c) Au-SGH-600 and (d) SGH-600.

The simplified and integrated Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetic model (simplified in that the product of the adsorption constant and concentration is much lower than 1) is generally used to fit the concentration profile of pollutants in heterogeneous photocatalysis [39]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t$$

C_0 : The adsorption equilibrium concentration of 2,4-D.

C : concentration of 2,4-D at time t .

k : Apparent rate constant.

Table 4 shows the values of the apparent constant of the 2,4-D degradation rate calculated from the slopes obtained from the first order integrated kinetic equation. These constants follow the same tendency as the degradation percentages.

Mineralization was evaluated in terms of TOC removal. It was observed that TOC follows an apparent zero kinetic order in the first two hours of photoactivity. In the SGH series, TOC removal followed a

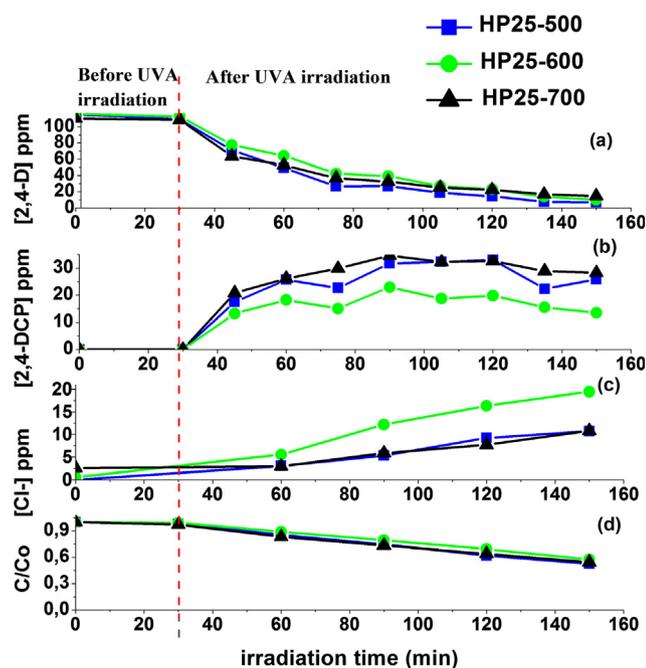


Fig. 9. (a) 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation, (b) Intermediate 2,4-DCP formed, (c) Cl^- formed, (d) total degree of mineralization with HP25 nanobelt series calcined at 500 °C–600 °C–700 °C.

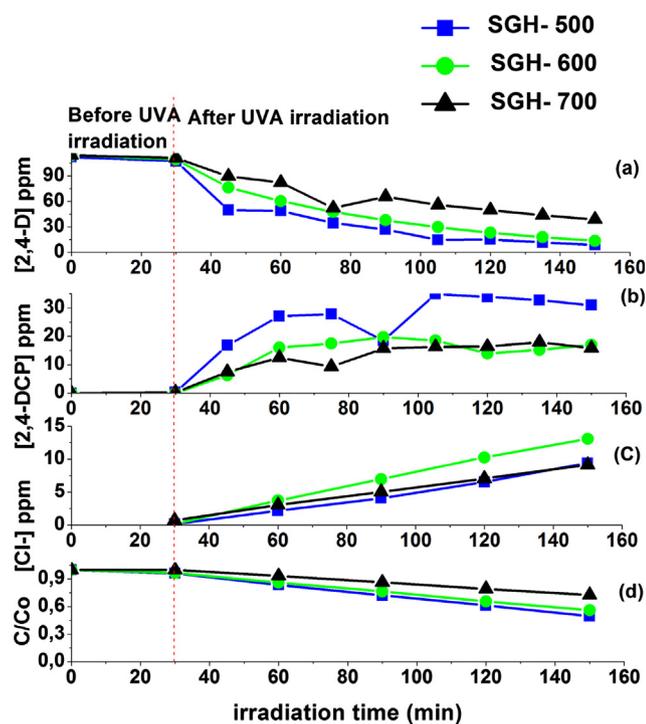


Fig. 10. (a) 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation, (b) intermediate 2,4-DCP formed, (c) Cl^- formed, (d) total degree of mineralization with SGH nanobelt series calcined at 500 °C–600 °C–700 °C.

similar pattern, decreasing with increasing calcination temperature. However, this behavior differed in the HP25 series, where it remained almost constant, with no increased temperature effect. It is clear that in the two series of TiO_2 nanobelts, the maximum TOC % removal values corresponded to TiO_2 nanobelt catalysts calcined at 500 °C (46.78% and 44.20% after 120 min for HP25-500 and SGH-500, respectively).

According to the photocatalytic activity results, it could be inferred that the TiO_2 nanobelts calcined at 500 °C with pure $\text{TiO}_2(\text{B})$ phase

Table 4

Percentage of TOC removal and apparent rate constant (min^{-1}) of photocatalytic degradation of 2,4-D.

Photocatalyst	TOC/%	k/min^{-1}	Photocatalyst	TOC/%	k/min^{-1}
HP25-500	46.78	0.020	SGH-500	44.20	0.017
HP25-600	42.39	0.017	SGH-600	43.97	0.015
HP25-700	45.50	0.014	SGH-700	27.32	0.007

exhibit the highest photocatalytic capacity. However, more useful information was required on chloride ion production in the reaction (for instance, whether the chloride ion concentration attains the stoichiometric value) and the intermediates of 2,4-D formed during the treatment.

3.7.1. Identification and time-evolution of intermediate and chloride ions

The 2,4-D degradation by-products were determined by HPLC. The results indicate that during degradation of 2,4-D, the more toxic intermediate, 2,4-DCP, was formed in all cases. This intermediate occurs as a result of the attack of the $\cdot\text{OH}$ radical on the C–O bond of the phenoxy group of the 2,4-D molecule. Another intermediate, chlorohydroquinone (CHQ), was generated via a dechlorination reaction in which a chlorine atom of 2,4-DCP situated in *para* position was replaced by an $\cdot\text{OH}$ radical [8]. A small amount of 2,4-DCP isomer, as 2,6-DCP, and the minor intermediate 4-chlorocatechol (4-CHC) were also detected. The degradation pathway of 2,4-D was similar to that reported in other publications [8,40,41].

Figs. 6(c) and 7(c) show that the maximum conversion of chloride ions formed in solution was 52.7% and 35.34% for HP25 and SGH, respectively, calcined at 600 °C. Moreover, these two catalysts are characterized by their lower production of 2,4-DCP which is considered more toxic than the initial pollutant 2,4-D [1]. Based on these results, it could be inferred that HP25 and SGH calcined at 500 °C and 700 °C are not the optimum catalysts if compared to the HP25 and SGH catalysts calcined at 600 °C which contain $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatase}$ mixed phases.

3.7.2. Effect of loaded Au nanoparticles

In accordance with the results given in the previous section, nanobelt samples calcined at 600 °C were selected as the best photocatalyst, and so were chosen for surface photodeposition with gold nanoparticles.

Fig. 11 shows the 2,4-D concentration profile (a), degree of mineralization (b), 2,4-DCP intermediate temporal evolution (c), and chloride ion temporal evolution. With both photocatalyst series, photocatalytic activity was higher with TiO_2 nanobelts and Au nanoparticles than with bare TiO_2 nanobelts. These results could be due to the formation of a potential energy barrier for electrons formed at a metal-semiconductor junction during the scattering of the Au nanoparticles on the surface of the TiO_2 nanobelts. This barrier formation may affect the interfacial charge-transfer and reduce the e^-/h^+ recombination rate in photocatalysis. This is an important process in the performance of metal-semiconductor heterostructures and induces an enhancement of photocatalytic activity [24].

As depicted in Fig. 11(a), catalytic performance of the TiO_2 nanobelt increased with Au incorporation. 2,4-D degradation reached 99.2% and 95.91% for the Au-HP25-600 and Au-SGH-600 nanobelts, respectively.

It can be seen in Fig. 11(c) and (d) that chloride ion growth formed in the solution using Au-HP25-600 and Au-SGH-600 was better than that of the bare photocatalysts HP25-600 and SGH-600, increasing to 64.5% and 57.81%, respectively. Thus, the formation of toxic intermediates was lower after Au incorporation, as can be especially observed for the HP25-600 in Fig. 11(c).

Mineralization was subsequently followed for longer times of 4 h. It was observed that 90% mineralization was attained after Au incorporation compared to 61% for the HP25-600 and 71% for the SGH-

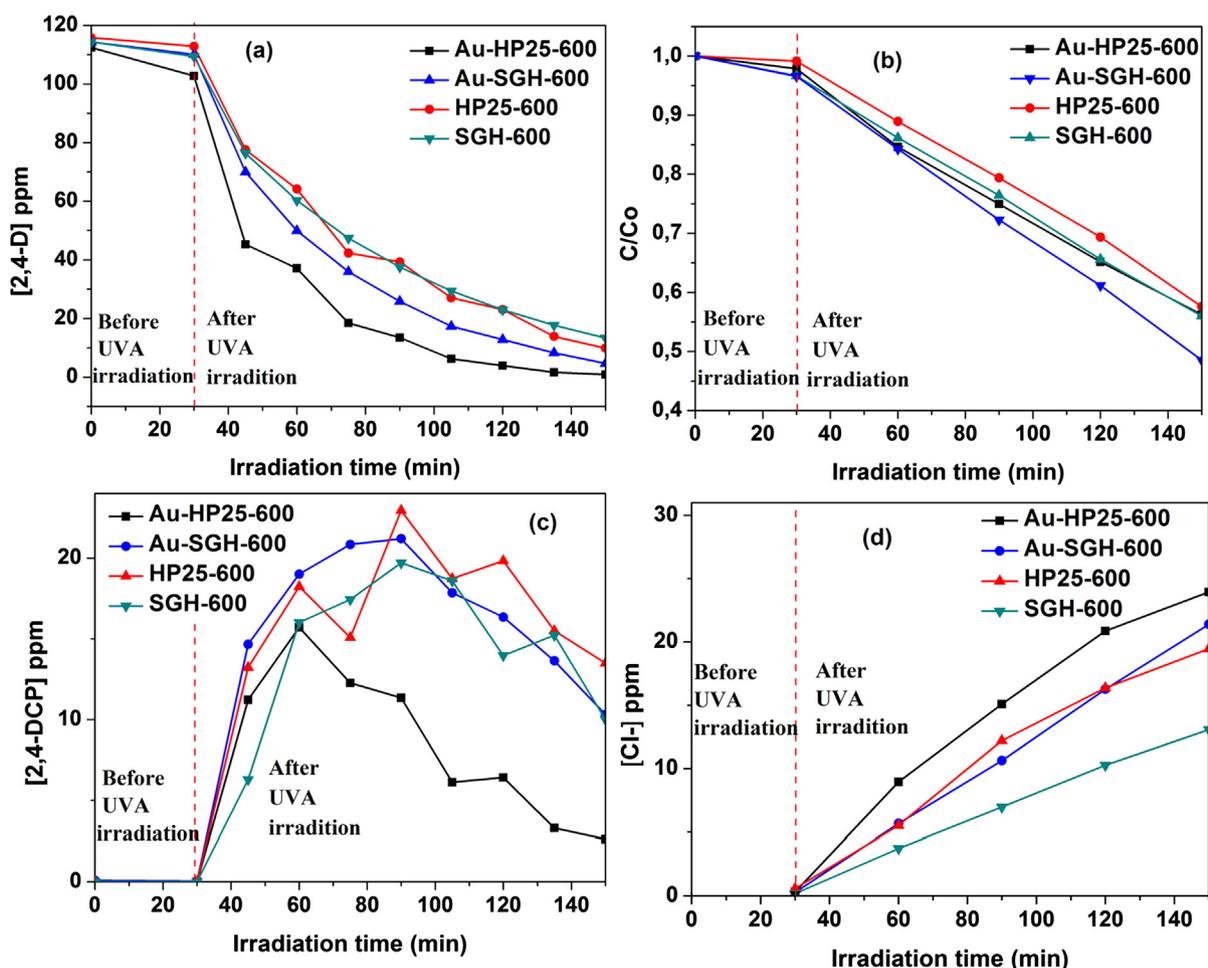
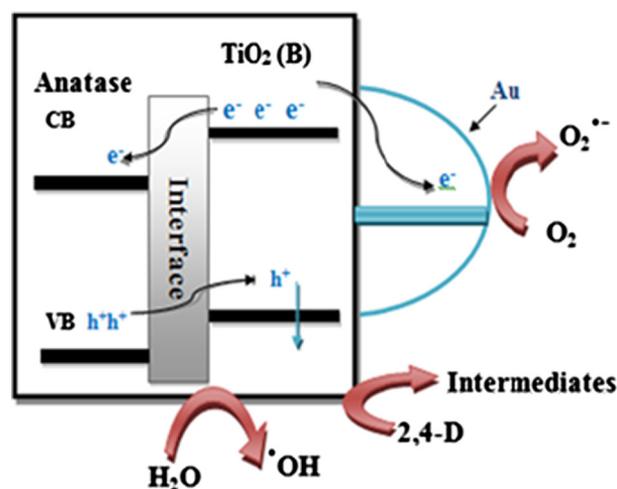


Fig. 11. (a) Concentration profile of 2,4-D, (b) Temporal evolution of relative TOC (degree of mineralization), (c) Concentration profile of 2,4-DCP (intermediate) and (d) Temporal evolution of chloride ions.

600. The increase in activity was therefore greater for the HP25.

It should be noted that, in the case of the HP25-600 and Au-HP25-600 of mixed $\text{TiO}_2(\text{B})$ /anatase phase, there is a predominance of anatase phase at around 63.5%. Both photocatalysts have high photocatalytic efficiency. However, when $\text{TiO}_2(\text{B})$ is the predominant phase (as is the case with SGH-600 and Au-SGH-600 with 66.9% of $\text{TiO}_2(\text{B})$ and 33.1% anatase) there is lower photocatalytic activity efficiency [32] than when anatase is the predominant phase. This may be interpreted as the result of better separation of the charge carriers, which can be attributed to the rich anatase phase leading to facilitation of the interfacial transfer of electrons between the two phases from the conduction band of $\text{TiO}_2(\text{B})$ to anatase and reduction of the e^-/h^+ recombination center. This is confirmed by other studies with different anatase/rutile [42], and $\text{TiO}_2(\text{B})$ /anatase [32] mixtures. It can be argued that $\text{TiO}_2(\text{B})$ plays a similar role to that of rutile [33].

A schematic representation of the degradation mechanism of 2,4-D is shown in Scheme 2. In the literature it has been reported that the conduction and valence band potentials in $\text{TiO}_2(\text{B})$ are higher than in anatase [38,43]. The charge transfer process from the photogenerated holes stimulated in anatase toward the $\text{TiO}_2(\text{B})$ phase due to the higher valence band edge potentials subsequently oxidizes compounds present in the medium. The photoinduced electrons of the conduction band of $\text{TiO}_2(\text{B})$ migrate to the anatase phase owing to a lower conduction band potential. Also, the noble metal Au particles trap the photoinduced electrons generated in the conduction bands and prevent their return through the Schottky barrier formed between Au and TiO_2 . This interface is beneficial because it contributes to reducing the electron-hole recombination rate and improves photocatalytic performance.



Scheme 2. Mechanism of the degradation of 2,4-D by Au-($\text{TiO}_2(\text{B})$ -Anatase) nanobelts under UVA irradiation.

3.7.3. Toxicity results

Finally, as 2,4-DCP, the main intermediate, or other organochlorides which are formed in the mineralization, are more toxic than the initial pollutant, 2,4-D [1], a toxicity study was carried out to obtain toxicological information on 2,4-D and its intermediates. For this purpose, the marine bioluminescent bacteria *Vibrio fischeri* was used, with the test based on inhibition of bioluminescence.

Table 5

Toxicity results of degradation of 2,4-D at different irradiation times with HP25-600, Au-HP25-600, SGH-600, and Au-SGH-600.

Time	Inhibition %			
	Au-HP25-600	Au-SGH-600	HP25-600	SGH-600
0 min	46.73	45.98	30.05	36.33
60 min	97.92	99.15	84.08	97.78
120 min	91.83	87.81	93.71	98.76
180 min	16.06	75.82	81.66	98.23
240 min	OFF Curve (Very low)	OFF Curve (Very low)	10.77	61.67

As can be seen in Table 5, all the samples showed the same tendency of a strong increase in inhibition compared to the initial value, followed by a fall in inhibition. The lowest toxicity value for 180 min was obtained with the Au-HP25-600, with this being the catalyst for which the 2,4-D attains its maximum value (15 ppm) at 30 min before rapidly decreasing. For the other catalysts, toxicity continues to be high at 180 min as there are still very high concentrations (12 ppm) of 2,4-DCP after 120 min of illumination. Even so, it can be seen how the improvement produced by the presence of Au results in insignificant toxicity after 240 min, which contrasts with the still higher than 10% toxicity values for the HP25-600 and SGH-600.

4. Conclusions

This study considers photodegradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with different TiO₂ nanobelt structures: TiO₂(B)/anatase mixed phases, pure TiO₂(B) and pure anatase. Two series of photocatalysts were generated with hydrothermal reaction using two different TiO₂ nanoparticles: commercial P25 (HP25 series) and amorphous home-made TiO₂ (SGH series). The initial TiO₂ material for nanobelt synthesis plays an essential role in phase transformation. With P25 as the initial material, the transformation from monoclinic to anatase phase in the nanobelts is faster than with the SG material: HP25-600 has 64% anatase and 36% TiO₂(B), whereas with SGH-600 the ratio is inverted.

The impact of the TiO₂ nanobelt structure on photocatalytic activity was studied with and without deposition of gold (Au).

The anatase-rich Au-HP25-600(TiO₂(B)/anatase) nanobelt photocatalyst produced higher degradation of 2,4-D (99.2%) compared to the TiO₂(B)-rich Au-SGH-600(TiO₂(B)/anatase) (95%) and performed better than bare TiO₂ nanobelts.

In addition, the photocatalytic performance of the Au-HP25-600, particularly in terms of detoxification, would seem to indicate that a biphasic nanobelt structure (TiO₂(B)/anatase) with anatase as predominant phase may be considered a good support for the incorporation of gold nanoparticles and hence improved photocatalytic activity. The Au nanoparticles act as a trap for the photoinduced electrons generated in the conduction bands and prevent their return through the Schottky barrier transformed between Au and TiO₂ nanobelts, thereby contributing to reducing electron-hole recombination and improving photocatalytic performance.

Acknowledgements

We are grateful for the financial support of the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness through the projects CTQ2015-64664-C2-1-P and of the Canary Islands Agency for Research, Innovation and the Information Society (ACIISI) of the Canary Islands Government through the FANOX Project (PROID2017010034). We would also like to thank the Spanish Ministry of Science and Innovation for the UNLP10-3E-726 infrastructure, co-financed with ERDF funds. Asma Chenchana would like to express gratitude for the mobility grant awarded under the UNETBA Erasmus Program. We are also grateful for

the expert advice offered by Davinia Garzón Sousa with respect to acquisition of the infrared spectra.

References

- [1] C. Yu, H. Wang, X. Liu, X. Quan, S. Chen, J. Zhang, P. Zhang, Photodegradation of 2,4-D induced by NO₂-in aqueous solutions: the role of NO₂, *J. Environ. Sci. (China)* 26 (2014) 1383–1387, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.05.002>.
- [2] E.I. Seck, J.M. Doña-Rodríguez, C. Fernández-Rodríguez, O.M. González-Díaz, J. Araña, J. Pérez-Peña, Photocatalytic removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol-gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO₂: operational parameters optimization and toxicity studies, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 28–34, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.028>.
- [3] K. Djebbar, T. Sehili, Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over titanium dioxide and zinc oxide in aqueous solution, *Pestic. Sci.* 54 (1998) 269–276, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199811\)54:3<269::AID-PS811>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199811)54:3<269::AID-PS811>3.0.CO;2-I).
- [4] Q. Chen, H. Liu, Y. Xin, X. Cheng, TiO₂ nanobelts – effect of calcination temperature on optical, photoelectrochemical and photocatalytic properties, *Electrochim. Acta* 111 (2013) 284–291, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.049>.
- [5] L. Yang, W. Sun, S. Luo, Y. Luo, White fungus-like mesoporous Bi₂S₃ ball/TiO₂ heterojunction with high photocatalytic efficiency in purifying 2,4-dichlorophenoxyacetic acid/Cr(VI) contaminated water, *Appl. Catal. B Environ.* 156–157 (2014) 25–34, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.02.044>.
- [6] J. Dai, J. Yang, X. Wang, L. Zhang, Y. Li, Enhanced visible-light photocatalytic activity for selective oxidation of amines into imines over TiO₂(B)/anatase mixed-phase nanowires, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 343–352, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.232>.
- [7] Q. Xu, Y. Ma, J. Zhang, X. Wang, Z. Feng, C. Li, Enhancing hydrogen production activity and suppressing CO formation from photocatalytic biomass reforming on Pt/TiO₂ by optimizing anatase-rutile phase structure, *J. Catal.* 278 (2011) 329–335, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.001>.
- [8] H. Chen, Z. Zhang, Z. Yang, Q. Yang, B. Li, Z. Bai, Heterogeneous Fenton-like catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS, *Chem. Eng. J.* 273 (2015) 481–489, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.079>.
- [9] A.A. Vega, G.E. Imoberdorf, M. Mohseni, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in a fluidized bed photoreactor with composite template-free TiO₂ photocatalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 405 (2011) 120–128, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.033>.
- [10] Y. Tang, S. Luo, Y. Teng, C. Liu, X. Xu, X. Zhang, L. Chen, Efficient removal of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water using Ag/reduced graphene oxide co-decorated TiO₂ nanotube arrays, *J. Hazard. Mater.* 241–242 (2012) 323–330, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.050>.
- [11] Q. Cai, Y. Li, L. Wang, Q. Li, J. Xu, B. Gao, X. Zhang, K. Huo, P.K. Chu, Freestanding hollow double-shell Se@CNxnanobelts as large-capacity and high-rate cathodes for Li-Se batteries, *Nano Energy* 32 (2017) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.010>.
- [12] D. Chao, X. Xia, J. Liu, Z. Fan, C.F. Ng, J. Lin, H. Zhang, Z.X. Shen, H.J. Fan, A V₂O₅/conductive-polymer core/shell nanobelt array on three-dimensional graphite foam: a high-rate, ultrastable, and freestanding cathode for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.* 26 (2014) 5794–5800, <https://doi.org/10.1002/adma.201400719>.
- [13] X. Fang, Y. Bando, M. Liao, U.K. Gautam, C. Zhi, B. Dierre, B. Liu, T. Zhai, T. Sekiguchi, Y. Koide, D. Golberg, Single-crystalline ZnS nanobelts as ultraviolet-light sensors, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2034–2039, <https://doi.org/10.1002/adma.200802441>.
- [14] L. Li, S. Yang, F. Han, L. Wang, X. Zhang, Z. Jiang, A. Pan, Optical sensor based on a single CdS nanobelt, *Sensors (Basel)* 14 (2014) 7332–7341, <https://doi.org/10.3390/s140407332>.
- [15] S. Sun, P. Gao, Y. Yang, P. Yang, Y. Chen, Y. Wang, N-doped TiO₂ nanobelts with coexposed (001) and (101) facets and their highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 18126–18131, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b05244>.
- [16] W. Zhou, D. Hou, Y. Sang, S. Yao, J. Zhou, G. Li, L. Li, H. Liu, S. Chen, MoO₂ nanobelts@nitrogen self-doped MoS₂ nanosheets as effective electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 11358–11364, <https://doi.org/10.1039/c4ta01898b>.
- [17] M. Harilal, S.G. Krishnan, B.L. Vijayan, M. Venkatasamy Reddy, S. Adams, A.R. Barron, M.M. Yusoff, R. Jose, Continuous nanobelts of nickel oxide–cobalt oxide hybrid with improved capacitive charge storage properties, *Mater. Des.* 122 (2017) 376–384, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.03.024>.
- [18] M. Lee, S.K. Balasingam, H.Y. Jeong, W.G. Hong, H.B.R. Lee, B.H. Kim, Y. Jun, One-step hydrothermal synthesis of graphene decorated V₂O₅ nanobelts for enhanced electrochemical energy storage, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–8, <https://doi.org/10.1038/srep08151>.
- [19] L. Zhang, L. Fan, Z. Li, E. Shi, X. Li, H. Li, C. Ji, Y. Jia, J. Wei, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, A. Cao, Graphene-CdSe nanobelt solar cells with tunable configurations, *Nano Res.* 4 (2011) 891–900, <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0145-6>.
- [20] K. Pan, Y. Dong, C. Tian, W. Zhou, G. Tian, B. Zhao, H. Fu, TiO₂-B narrow nanobelt/TiO₂ nanoparticle composite photoelectrode for dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 7350–7356, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.065>.
- [21] G. Chen, S. Ji, Y. Sang, S. Chang, Y. Wang, P. Hao, J. Claverie, H. Liu, G. Yu, Synthesis of sealy Sn₃O₄/TiO₂ nanobelt heterostructures for enhanced UV-visible light photocatalytic activity, *Nanoscale* 7 (2015) 3117–3125, <https://doi.org/10.1039/c5nr01898b>.

- 1039/c4nr05749j.
- [22] J. Long, S. Wang, H. Chang, B. Zhao, B. Liu, Y. Zhou, W. Wei, X. Wang, L. Huang, W. Huang, Bi₂MoO₆ nanobelts for crystal facet-enhanced photocatalysis, *Small* 10 (2014) 2791–2795, <https://doi.org/10.1002/sml.201302950>.
- [23] E.P. Melián, O.G. Díaz, A.O. Méndez, C.R. López, M.N. Suárez, J.M.D. Rodríguez, J.A. Navío, D.F. Hevia, J.P. Peña, Efficient and affordable hydrogen production by water photo-splitting using TiO₂-based photocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 2144–2155.
- [24] W. Zhou, G. Du, P. Hu, G. Li, D. Wang, H. Liu, J. Wang, R.I. Boughton, D. Liu, H. Jiang, Nanoheterostructures on TiO₂ nanobelts achieved by acid hydrothermal method with enhanced photocatalytic and gas sensitive performance, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 7937–7945, <https://doi.org/10.1039/c1jm10588d>.
- [25] J.A. Ortega Méndez, C.R. López, E. Pulido Melián, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, D. Fernández Hevia, M. Macías, Production of hydrogen by water photo-splitting over commercial and synthesised Au/TiO₂ catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 147 (2014) 439–452, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.09.029>.
- [26] S.P. Tandon, J.P. Gupta, Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance spectra, *Phys. Status Solidi B* (1970), <https://doi.org/10.1002/pssb.19700380136>.
- [27] W. Zhou, L. Gai, P. Hu, J. Cui, X. Liu, D. Wang, G. Li, H. Jiang, D. Liu, H. Liu, J. Wang, Phase transformation of TiO₂ nanobelts and TiO₂(B)/anatase interface heterostructure nanobelts with enhanced photocatalytic activity, *CrystEngComm* 13 (2011) 6643–6649, <https://doi.org/10.1039/c1ce05638g>.
- [28] J. Soria, J. Sanz, I. Sobrados, J.M. Coronado, M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, Water-hydroxyl interactions on small anatase nanoparticles prepared by the hydrothermal route, *J. Phys. Chem.* (2010) 16534–16540, <https://doi.org/10.1021/jp105131w>.
- [29] C.H.R.A.A. Davydov, *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, Wiley, New York, 1990.
- [30] M. Shaban, A.M. Ashraf, M.R. Abukhadra, TiO₂ nanoribbons/carbon nanotubes composite with enhanced photocatalytic activity; fabrication, characterization, and application, *Sci. Rep.* 8 (2018) 781, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19172-w>.
- [31] the A.& E.R. Unit, University of Hertfordshire for a variety of end users to support risk assessments and risk management, 2007. <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/index.htm>> (accessed March 2, 2007).
- [32] T.A. Kandiel, A.Y. Ahmed, D. Bahnemann, TiO₂(B)/anatase heterostructure nanofibers decorated with anatase nanoparticles as efficient photocatalysts for methanol oxidation, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 425 (2016) 55–60, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.09.017>.
- [33] Z. Zheng, H. Liu, J. Ye, J. Zhao, E.R. Waclawik, H. Zhu, Structure and contribution to photocatalytic activity of the interfaces in nanofibers with mixed anatase and TiO₂(B) phases, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 316 (2010) 75–82, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.10.002>.
- [34] O. Rosseler, M.V. Shankar, M. Karkmaz-Le Du, L. Schmidlin, N. Keller, V. Keller, Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO₂ (anatase/rutile) photocatalysts: influence of noble metal and porogen promotion, *J. Catal.* 269 (2010) 179–190.
- [35] Y. Li, T. Li, J. Tian, X. Wang, H. Cui, TiO₂ nanobelts decorated with In₂S₃ nanoparticles as photocatalysts with enhanced full-solar-spectrum (UV-vis-NIR) photocatalytic activity toward the degradation of tetracycline, *Part. Part. Syst. Char.* 34 (2017) 1700127, <https://doi.org/10.1002/ppsc.201700127>.
- [36] J. Tian, Y. Leng, Z. Zhao, Y. Xia, Y. Sang, P. Hao, J. Zhan, M. Li, H. Liu, Carbon quantum dots/hydrogenated TiO₂ nanobelt heterostructures and their broad spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation, *Nano Energy* 11 (2015) 419–427, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.025>.
- [37] M. Tahir, B. Tahir, N.A.S. Amin, Gold-nanoparticle-modified TiO₂ nanowires for plasmon-enhanced photocatalytic CO₂ reduction with H₂ under visible light irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 1289–1299, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.231>.
- [38] T. Jiang, C. Jia, L. Zhang, S. He, Y. Sang, H. Li, Y. Li, X. Xu, H. Liu, Gold and gold-palladium alloy nanoparticles on heterostructured TiO₂ nanobelts as plasmonic photocatalysts for benzyl alcohol oxidation, *Nanoscale* 7 (2015) 209–217, <https://doi.org/10.1039/c4nr05905k>.
- [39] S. Ghasemi, S.R. Setayesh, A. Habibi-Yangjeh, M.R. Hormozi-Nezhad, M.R. Gholami, Assembly of CeO₂-TiO₂ nanoparticles prepared in room temperature ionic liquid on graphene nanosheets for photocatalytic degradation of pollutants, *J. Hazard. Mater.* 199–200 (2012) 170–178, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.080>.
- [40] Z. Yang, X. Xu, M. Dai, L. Wang, X. Shi, R. Guo, Rapid degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid facilitated by acetate under methanogenic condition, *Bioresour. Technol.* 232 (2017) 146–151, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.069>.
- [41] A.V. Schenone, L.O. Conte, M.A. Botta, O.M. Alfano, Modeling and optimization of photo-Fenton degradation of 2,4-D using ferrioxalate complex and response surface methodology (RSM), *J. Environ. Manage.* 155 (2015) 177–183, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.028>.
- [42] T.A. Kandiel, R. Dillert, A. Feldhoff, D.W. Bahnemann, Direct synthesis of photocatalytically active rutile TiO₂ nanorods partly decorated with anatase nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 4909–4915, <https://doi.org/10.1021/jp912008k>.
- [43] H.-H. Lo, N.O. Gopal, S.-C. Sheu, S.-C. Ke, Electron paramagnetic resonance investigation of charge transfer in TiO₂(B)/anatase and N-TiO₂(B)/anatase mixed-phase nanowires: the relative valence and conduction band edges in the two phases, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 2877–2884, <https://doi.org/10.1021/jp411723m>.

Communications internationales

1. 2nd International Conference on Sustainable Materials Science and Technology (SMST2) Las Palmas Canary Islands, Spain, 19-21 Juillet 2017, ISBN: 978-84-697-4338-6

Titre:

”Synthesis, Optimization and Characterization of CoMoO₄.”

A. Chenchana, A. Nemascha, H.Moumeni, E. Pulido Melián, O. González Díaz,
J.M. Doña Rodríguez

2. 4th International Congress on Water, Waste and Energy Management Madrid, Spain, 18-20 Juillet 2018, ISBN :978-84-09- 03238-9

Titre:

Removal Of Herbicide In Water By Photodegradation Process Using TiO₂ Nanobelt.

A.Chenchana, H. Moumeni, E. Pulido Melián O. González Díaz J. Pérez Peña,
J.M. Doña Rodríguez, A. Nemascha