



HAL
open science

Nanoparticules d'oxydes de fer et de ferrites obtenues par nano-réplication : réactivité chimique et application en dépollution des eaux

Nabil Tabaja

► **To cite this version:**

Nabil Tabaja. Nanoparticules d'oxydes de fer et de ferrites obtenues par nano-réplication : réactivité chimique et application en dépollution des eaux. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI; Université Libanaise. Faculté des Sciences (Beyrouth, Liban), 2015. Français. NNT : 2015PA066315 . tel-01255306

HAL Id: tel-01255306

<https://theses.hal.science/tel-01255306>

Submitted on 13 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

École doctorale de physique et chimie de matériaux (ED397)

Laboratoire de Réactivité de surface

Université Libanaise

École doctorale des sciences et technologie (EDST)

Laboratoire de matériaux, catalyse, environnement et méthodes analytiques

Nanoparticules d'oxydes de fer et de ferrites obtenues par nano-réplication

Réactivité chimique et application en dépollution des eaux

Par Nabil TABAJA

Thèse de doctorat de Chimie-Physique, Matériaux et Catalyse

Co-dirigée par Mme. Anne DAVIDSON et Prof. Joumana TOUFAILY

Présentée et soutenue publiquement le (date à définir)

Devant un jury composé de :

Mme. Anne BLEUZEN	Professeur (Paris Sud)	Rapporteur
Mme. Nancy BRODIE-LINDER	MC1 (Cergy)	Rapporteur
M. Antoine GEDEON	Professeur (UPMC)	Examineur
M. Sébastien ABRAMSON	MC1 (UPMC)	Examineur
M. Franck LAUNAY	Professeur (UPMC)	Examineur
M. Tayssir HAMIEH	Professeur (UL)	Examineur
Mme. Joumana TOUFAILY	Professeur (UL)	Co-directrice
Mme. Anne DAVIDSON	MC1 (UPMC)	Co-directrice



Résumé

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une cotutelle de thèse (3 ans) Franco-Libanaise entre l'Université Pierre et Marie Curie de Paris et l'Université Libanaise de Beyrouth. Nabil Tabaja a été entièrement financé par le Groupe de Recherche MAPE (Nanosized Porous Materials, Preparation, Advanced Characterization and Environmental Applications) de Beyrouth que nous tenons à remercier.

Le but de ce travail était de tester et de valoriser des catalyseurs à base d'oxydes de fer et de ferrites pour la dépollution des eaux par photocatalyse sous lumière visible puis solaire. Les catalyseurs étudiés ont été préparés en employant des silices poreuses en tant que gabarits pour obtenir majoritairement : soit des nanoparticules, NP, d'oxydes de fer ayant cristallisé à l'intérieur des pores des silices (INTERNES, répliquées), soit des nanoparticules ayant cristallisé à l'extérieur des grains de silice et formées lors des traitements d'activation thermiques (EXTERNES). Nous avons employées des techniques faciles à transférer pour obtenir les silices (Chapitre 1). Notre objectif à ce niveau était d'obtenir plus de 50g d'au moins six silices ayant des diamètres de mésopores différents. La variation de ces diamètres s'accompagne de modifications des connections entre les mésopores principaux et des propriétés des surfaces des silices. Différents sels précurseurs de fer (chlorure, nitrate) ou des mélanges de métaux ont été déposées sur les différentes silices obtenues par des techniques de dépôt de type deux solvants (2S). Les échantillons ont été traités thermiquement à 700°C sous air pour obtenir des nanoparticules d'oxydes (Chapitre 2). Nous montrons que, si le diamètre des NP nanorépliquées est en général proche du diamètre des pores des silices initiales, les formes et la dispersion des nanoparticules internes dans les grains de silice dépendent de différents facteurs expérimentaux, des sels précurseurs, des solvants et du type de silice sélectionnée. Nous montrons également que la formation des particules externes est associée au traitement thermique imposé et peut être favorisée en choisissant le bon solvant et le bon sel précurseur pour une silice déterminée. Des premiers tests ayant démontrés un taux de lixiviation important dans le cas de catalyseur au fer, nous avons testé des ferrites de différentes compositions (cations (II) de différentes électronégativités, Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II) ; cation (III), Cr(III)). Afin de comparer la réactivité catalytique des catalyseurs, deux types de réactions sont introduites successivement. Le premier type

de réaction, l'oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde, a été employé à titre fondamental. Dans ce cas, notre objectif était d'étudier la sélectivité de la réaction et d'identifier de façon inambigue quelles nanoparticules présentes dans la formulation des catalyseurs permettent, partant d'une espèce à un seul carbone, d'obtenir des produits à 2 ou plus atomes de carbone (Chapitre III). La seconde réaction, l'oxydation photocatalytique d'un pesticide, a été employée pour démontrer que les catalyseurs peuvent être utiles à titre appliqué. Le pesticide sélectionné a été le carbendazime (Chapitre IV) dont nous avons suivi la décomposition. Ces études n'ont été possibles que grâce à l'emploi de techniques de caractérisation avancées, de type TOC et GC-MS. Les meilleures activités catalytiques ont été analysées en fonction de la présence d'une majorité de NP internes et/ou externes et d'autres espèces plus dispersées et non visibles par DRX.

Sommaire

Liste des figures	1
Table des Tableaux	11
Introduction générale	15
Chapitre I. Silices poreuses à porosité hiérarchisée	19
I.1. Introduction bibliographique	23
I.1.1. Silices naturelles.....	23
I.1.2. Silices synthétiques	23
I.1.2.i. Les synthèses traditionnelles	23
I.1.2.ii. Matériaux hybrides	24
a) Moulage moléculaire et Zéolithe	25
b) Moulage supramoléculaire.....	26
c) Les silices mésoporeuses de la famille M41S.....	29
d) Les silices de type SBA-15	34
e) Point particulier: les parois siliciques et les connections au travers ces parois.....	35
I.2. Approche expérimentale développée: quelles techniques et pourquoi?	38
I.3. Principaux résultats obtenus	41
I.3.1. Compositions chimiques (par fluorescence-X).....	41
I.3.2. Forme des grains de silice (par MEB et MET)	41
I.3.3. Structure et ordre entre les mésopores (par SAXS)	44
I.3.4. Propriétés texturales (analyse des isothermes d'adsorptions d'azote à 77K) 46	
a) Première analyse	46
b) Seconde analyse	50
I.3.5. Défauts de surface de la silice (par spectroscopie NIR).....	52
I.4. Conclusions.....	59
Chapitre II. Nanoparticules d'oxydes semi-conducteurs FER et FERRITES.....	57
II.1. Introduction bibliographique	63
II.1.1. Les « Nanos » et la catalyse hétérogène.....	63
II.1.2. Quelles propriétés nouvelles sont attendues à l'échelle « nano » ? ...	64
II.1.3. Pourquoi favoriser des NP asymétriques ?.....	66

Sommaire

II.1.3.i.	Sol-gel.....	67
II.1.3.ii.	Polyols	68
II.1.3.iii.	Ajouts d'organiques et de surfactants	69
II.1.3.iv.	Hydrothermales	72
II.1.3.v.	Réplication.....	72
II.1.4.	Quelles variétés allotropiques sont attendues pour des oxydes de fer ou des ferrites?	75
II.1.4.i.	Structure spinelle : généralité	76
II.1.4.ii.	Maghémite et magnétite	77
II.1.4.iii.	Hématite	78
II.1.4.iv.	FeO wurtzite	79
II.1.4.v.	Ferrites	79
II.2.	Catalyseurs contenant des NP d'oxydes de fer	81
II.2.1.	Partie expérimentale	81
II.2.2.	Caractérisation des échantillons préparés	82
II.2.2.i.	Compositions chimiques.....	82
II.2.2.ii.	Forme et localisation des NP appréhendée par microscopie électronique.....	83
a)	Instabilités des grains contenant un précurseur de fer sous le faisceau électronique du MET (200 kV).....	83
b)	Formation des NP externes en cours de calcination	84
c)	Informations concernant des NP internes et externes	87
d)	Informations additionnelles obtenues par réduction sous H ₂	91
e)	Nanoparticules extraites.....	93
II.2.2.iii.	Volumes poreux résiduels – Qu'apportent des mesures de physisorption d'azote ?	94
II.2.2.iv.	Identifications et analyses structurales par DRX.....	99
II.2.2.v.	Informations par des mesures de spectroscopies NIR – UV et visible	104
a)	Suivi d'une calcination in situ –enregistrements de spectres en DRS en fonction de la température sur un échantillon non calciné	106
b)	Comparaison des spectres UV obtenus à partir des différentes silices	108
c)	Tauc plot et détermination des valeurs en énergie des transitions interdites.....	112

Sommaire

d) D'autres signatures inattendues mise en évidence à partir des mesures optiques.....	113
II.3. Catalyseurs contenant des ferrites.....	115
II.3.1. Partie expérimentale.....	115
II.3.2. Caractérisations des échantillons préparés.....	116
II.3.2.i. Compositions chimiques.....	116
II.3.2.ii. Microscopie.....	117
a) Nanoparticules internes et externes.....	117
b) Informations additionnelles apportées par des mesures en EDS.....	120
c) Nanoparticules extraites.....	123
II.3.2.iii. Physisorption.....	124
II.3.2.iv. Identifications et microstructures telles qu'étudiées par DRX.....	126
II.3.2.v. Spectroscopie UV-Visible-NIR.....	132
a) Informations préliminaires.....	132
b) Description des spectres dans la gamme UV visible NIR.....	135
c) Mesures de BG.....	141
II.4. Conclusions.....	143
Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde.....	137
III.1. Introduction bibliographique.....	147
III.1.1. Qu'est ce que la photocatalyse.....	147
III.1.2. Pourquoi des semi-conducteurs en tant que photocatalyseur.....	148
III.1.3. Mécanisme attendu de la réaction et interactions lumière-solide.....	148
III.1.4. Réactivité, mécanisme et cinétique du radical HO•.....	154
III.1.5. Généralité sur le méthanol et le formaldéhyde.....	156
III.1.5.i. Généralité.....	156
III.1.5.ii. Synthèse.....	157
III.1.5.iii. Oxydation du méthanol.....	157
III.1.5.iv. Mécanisme d'oxydation du méthanol.....	159
III.2. Partie expérimentale.....	161
III.2.1. Photo-oxydation du méthanol.....	161
III.2.2. Formaldéhyde, dosage par colorimétrie (réaction de Nash).....	162
III.2.3. Mesure des taux de lixiviations de fer.....	164
III.3. Principaux résultats obtenus.....	165

Sommaire

III.4.	Quelques informations sur le mécanisme et la sélectivité de la réaction.....	181
III.4.1.	Mesures de TOC	182
III.4.1.i.	Appareil et méthode.....	182
III.4.1.ii.	Résultats	183
III.4.2.	Mesures de GC-MS	184
III.4.2.i.	Appareil	184
III.4.2.i.	Résultats (plateforme de Chimie – UPMC, collaboration Isabelle Pelerin) 184	
III.4.2.ii.	Collaboration - Professeur R. Cole (UPMC)	186
III.5.	Conclusions.....	188
Chapitre IV.	Application pour la dépollution des eaux, oxydation photocatalytique du Carbendazime	181
IV.1.	Introduction bibliographique	193
IV.1.1.	Généralité sur l'eau.....	193
IV.1.2.	Origine de la pollution de l'eau	193
IV.1.3.	Les principales classes des polluants.....	195
IV.1.3.i.	Les métaux lourds.....	195
IV.1.3.ii.	Les colorants	196
IV.1.3.iii.	Produits pharmaceutiques	196
IV.1.3.iv.	Polluants microbiologiques et champignons	197
IV.1.3.v.	Pesticides.....	198
a)	Généralité.....	198
b)	Classification.....	200
IV.1.4.	Le Carbendazime	203
IV.1.4.i.	Généralité.....	203
IV.1.4.ii.	Toxicité de Carbendazime :	204
IV.1.4.iii.	Décomposition du Carbendazime :	205
IV.1.5.	Procédés de traitement des eaux pollués	207
IV.1.5.i.	Les procédés de traitement classiques	208
a)	Les procédés de traitement physiques.....	208
i)	Adsorption	208
ii)	Filtration	208
iii)	Technologie membranaire-osmose inverse	209
b)	Procédés de traitement biologiques	209

Sommaire

c) Coagulation-floculation-décantation.....	210
d) Méthodes d'oxydations classiques.....	210
i) Ozonation :	210
ii) Chloration :	211
iii) L'Irradiation UV :	211
IV.1.5.ii. Les procédés de traitement avancé (les POA)	211
a) Principes fondamentaux des POA	212
b) Processus basée sur l'ozonation	214
c) Processus basés sur Fenton	214
i) Processus Fenton classique.....	214
ii) Processus Photo-Fenton et photo-Fenton-like	215
iii) Processus électro-Fenton	216
d) Photocatalyse hétérogène	216
IV.2. Partie expérimentale.....	217
IV.2.1. Réacteur	217
IV.2.2. Chromatographie liquide haute performance (HPLC)	220
IV.2.3. Développement du test photocatalytique.....	221
IV.3. Principaux résultats	222
IV.4. Conclusions.....	234
Conclusion générales	222
Références.....	228
Annexes.....	241
1) Liste des produits chimiques utilisés	261
2) Méthodes de caractérisation.....	262
a) Analyse chimique :	262
b) Analyse texturale, physisorption d'azote :	262
c) Analyse texturale, microscopie électronique à balayage et à transmission MEB et TEM.....	262
d) Spectroscopie UV-Visible-NIR	263
e) Structure, diffraction des rayons-X à petits et à grands angles (SAXS et WAXS)	264
3) Courbes de calibrations.....	265
4) Identifications par GC-MS.....	266
5) Résultats des tests d'oxydation du méthanol.....	268

Table des Figures

Figure I-1- Schéma de principe d'une synthèse par réplication (moléculaire)	25
Figure I-2- Schémas représentatifs de trois types de surfactants (A) surfactant cationique le CTA ⁺ , (B) surfactant anionique, le SDS ⁻ et (C) surfactant neutre, le triblocs copolymère P123	26
Figure I-3- Action des différentes forces physiques entre des molécules amphiphiles et définition du paramètre d'empilement g (Israëlachvili) [7].....	28
Figure I-4- Topologie des micelles attendues dans une solution aqueuse de surfactants cationiques [7]	28
Figure I-5- Schéma du mécanisme de synthèse de MCM-41 comme il a été proposé par les chercheurs de la société Mobil [4]	30
Figure I-6- Les types d'interactions entre un surfactant organique et des espèces inorganiques [11]	31
Figure I-7- Mécanisme de l'auto-assemblage coopératif, tel que proposé dans la référence [12]......	32
Figure I-8- Schéma de diagramme de phases pour un système lyotrope.....	33
Figure I-9- (Gauche) Représentation schématique de la structure de la SBA-15 où les mésopores sont reliés par des micropores. La quantité de micropores diminue avec l'augmentation de la température de synthèse, les micropores sont disparus pour la synthèse à 130 ° C. (Droite) Les micropores sont formés en raison des interactions des chaînes PEO et des parois siliciques. Lorsque la température de synthèse augmente, les chaînes PEO sont déshydratées, la taille des mésopores augmente car les chaînes de PEO sont incluses dans les micelles [27].....	36
Figure I-10- Diffractions des rayons-X sur des poudres de silice SBA-15, le surfactant utilisé est le Pluronic P123. Échantillons on calcinés: P123AU et P123BU. Échantillons calcinés: P123AC et P123BC. A a été utilisé pour une silice SBA-15 non traitée hydrothermalement et B a été utilisé pour une silice SBA-15 traitée hydrothermalement à 100°C, 24 heures [28]	36
Figure I-11- Micrographies MEB sur les deux silices (A) SiO ₂ (2M) et (B) SiO ₂ (0.3M) traitées hydrothermalement à 130°C, 33 heures, et calcinées.....	42

Table des Figures

Figure I-12- Des micrographies MEB obtenues sur les trois silices (A) SiO ₂ (0.3M), (B) SiO ₂ (0.3M+MA) et (C) et (D) SiO ₂ (2M) traitées hydrothermalement à 130°C, 33 heures et calcinées.....	43
Figure I-13- Micrographies TEM de quelques grains de silice caractéristiques, A) SiO ₂ (0.3M+MA), B) et C) SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)	44
Figure I-14- Diffractogrammes des rayons-X à petits angles (SAXS).....	45
Figure I-15- Isothermes de physisorption d'azote	48
Figure I-16- Distributions différentielles des volumes poreux en fonction des diamètres des pores, résultats obtenus après physisorption d'N ₂ sur les trois silices, (a) SiO ₂ (0.3M+MA), (b) SiO ₂ (0.3M) et (c) SiO ₂ (2M), traitées hydrothermalement à 130°C, 33 heures, puis calcinées à 500°C, 2°C.min ⁻¹ et palier de six heures	50
Figure I-17- Spectres dans la gamme NIR (entre 800 et 2500 nm) et en réflexion diffuse obtenus sur les silices synthétisées dans un milieu acide de concentration 2 mol.L ⁻¹ HCl, (a) avec traitement hydrothermal à 130°C, 33 heures et calcinées SiO ₂ (2M) et (b) sans traitement hydrothermale SiO ₂ (2M-sans HT).....	53
Figure I-18- Spectres en réflexion diffuse dans le domaine NIR (entre 800 et 2500 nm) sur les trois SBA-15, (a) SiO ₂ (2M), (b) SiO ₂ (0.3M) et (c) SiO ₂ (0.3M+MA), traitées hydrothermalement à 130°C, 33 heures, et calcinées	54
Figure I-19- Effet d'un broyage (3 minutes), spectres obtenus sur la même silice SiO ₂ (0.3M), (a) avant et (b) après un broyage dans un mortier d'agate	56
Figure I-20- Cellule environnementale (atmosphère, température contrôlée) Harrick et montage optique associé [35], dans cette référence la cellule était utilisée pour étudier la gamme IR et l'appliquer des réactions de catalyse hétérogène	57
Figure I-21- Spectres Visible-NIR mesurés en RD lors du suivi in situ de la déshydratation de la silice SiO ₂ (2M) traitée hydrothermalement à 130°C, 33 heures : les enregistrements ont été effectués à température croissante de la température ambiante à 400°C	58
Figure II-1- Nombre d'articles correspondant aux mots clefs « nanoparticule » et « catalyse hétérogène » sur SciScholar Finder (mai 2015).....	64
Figure II-2- Schéma illustrant différentes étapes de la réaction qui conduit à la formation de nanoparticules de métal noble avec des formes différentes. Après la formation de petits nuclei (clusters), des graines se forment puis grandissent pour donner un monocristal, ou deux cristaux jumelés, ou des structures de multiple. Défauts d'empilement dans les graines formées dans les structures en forme de	

plaquette. Les couleurs verte, orange, et violette sont relatives aux facettes indexées (100), (111) et (110). Le paramètre R est défini comme le rapport entre les taux de croissance le long des directions (100) et (111) [44].....69

Figure II-3- (A) Spectres d'absorption Vis-NIR mesurés avec des octaèdres Au (métal), de différentes longueurs de bord (dispersées dans l'eau). Les longueurs de bord correspondant aux spectres notés de «a» à «i», sont de 20, 50, 63, 80, 95, 110, 125, 160 et 230 nm. (B) Images de MEB d'octaèdres caractéristiques ayant une longueur moyenne de bord de 63 nm [45].....70

Figure II-4- (A) Image MEB de nano-cristaux d'or (métallique) octaédriques. Les zones exposées montrent de nombreuses structures auto-assemblées. (B) Spectres d'absorption Vis-NIR de nanoparticules octaédriques de différentes tailles [48].72

Figure II-5- (A et B) Micrographies FEG-MEB d'une membrane d'alumine. (C) Représentation schématique des étapes successives pendant la formation de NP par la méthode du moulage. (D) micrographies TEM de NP obtenues par le procédé de moulage [49].73

Figure II-6- Technique de double solvants utilisés comme technique de réplification dans les silices SBA-15 utilisant le pentane comme solvant organique et du nitrate de cobalt comme précurseur [51]74

Figure II-7- Micrographies MET sur des coupes longitudinales effectuées sur un échantillon Co/SBA-15 obtenu après réplification par la technique double solvants [54]75

Figure II-8- Schéma d'un réseau cubique à faces centrées, les sphères vertes représentent les anions oxygènes O^{2-} qui occupent les sommets et les centres des faces, la sphère A représente un cation dans un site tétraédrique et la sphère B un cation dans un site octaédrique76

Figure II-9- Représentation de type ball and stick de la maille spinelle. Les billes bleues correspondent à des cations Fe^{2+} entourées de quatre anions O^{2-} en rouge (sites tétraédriques) ; les billes vertes correspondent à des cations Fe^{3+} qui sont entourées de six anions O^{2-} . (A) un site tétraédrique au centre, (B) un site octaédrique au centre ..77

Figure II-10- Structure cristalline de l'hématite78

Figure II-11- Évolution de deux grains caractéristiques sous l'effet du faisceau d'électrons de la microscopie MET (200 kV) sur l'échantillon Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl84

Table des Figures

- Figure II-12-** Micrographies MEB des poudres de l'échantillon Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl après calcination à l'air, (A1) et (A2) jusqu'à 170°C, (B1) et (B2) jusqu'à 315°C et (C1) et (C2) jusqu'à 700°C, 2°C.min⁻¹ et quenching.....85
- Figure II-13-** Micrographie MEB des deux échantillons (A) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl et (B) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl, les deux échantillons ont été calcinés jusqu'à 700°C, 2°C.min⁻¹, à l'air86
- Figure II-14-** Micrographies MEB sur les échantillons, (A) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl et (B) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃87
- Figure II-15-** Micrographie TEM sur l'échantillon Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl, calciné à 700°C, 2°C.min⁻¹ à l'air. Une grande NP externe et une plus petite « quantum-dot » externe indiquée par une flèche.88
- Figure II-16-** Micrographies MET des échantillons obtenus à partir des silices,.....90
- Figure II-17-** Micrographie MEB de l'échantillon Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl, calciné à 700°C, 2°C.min⁻¹, sous air, puis réduit sous hydrogène dilué dans l'argon (5% en volume H₂/Ar).92
- Figure II-18-** Analyses de RTP effectuées sur trois échantillons, (a) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl, 10°C.min⁻¹, (b) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl, 2°C.min⁻¹ et (c) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl, 10°C.min⁻¹.92
- Figure II-19-** NP extraites de la silice, par une solution NaOH 2 mol.L⁻¹ pour 2 heures à une température 80°C, de l'échantillon Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃, (A) et (B) avant test catalytique et (C) après un test catalytique d'oxydation de méthanol.....94
- Figure II-20-** Isothermes de physisorption d'azote :96
- Figure II-21-** Isothermes de physisorption d'azote.....97
- Figure II-22-** Diffractogrammes de rayons-X à grands angles (Wide Angles X-ray Scattering -WAXS) sur deux échantillons utilisés comme des références (A), maghémite synthétique (obtenue par une technique de type ferrofluides) et (B), hématite synthétique obtenue par diffusion thermiquement activée avec des grains de silice SBA-15 100
- Figure II-23-** Diffractogrammes de Rayons-X à grands angles (WAXS) 101
- Figure II-24-** Diffractogrammes WAXS des échantillons préparés avec la SBA-15 synthétisée dans un milieu acide de concentration 0,3 mol.L⁻¹ d'HCl, maturée 63 heures à 35°C, avec traitement hydrothermale à 130°C, 33 heures, (a) Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ et (b) Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_Cl et

Table des Figures

la même silice mais sans traitement hydrothermale (c) Fe(7)_ SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl et (d) Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO₃ 102

Figure II-25- Spectres NIR enregistrés de réflexion diffuse sur un échantillon non calciné le Fe (12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃, les mesures ont été effectuées lors de traitements thermiques in-situ avec une cellule environnementale Harrick sous flux de gaz oxydant (mélange 5% en volume d'oxygène dans du xénon, flux de 20 ml.min⁻¹), une vitesse de chauffe moyenne de 2°C.min⁻¹ les spectres sont représentés de (a) à (f) qui correspondent aux températures ambiante, 30, 80, 100, 200 et 400°C..... 107

Figure II-26- Spectres UV enregistrés de réflexion diffuse sur un échantillon non calciné le Fe (12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃, les mesures ont été effectuées lors de traitements thermiques in-situ avec une cellule environnementale Harrick sous flux de gaz oxydant (mélange 5% en volume d'oxygène dans du xénon, flux de 20 ml.min⁻¹), une vitesse de chauffe moyenne de 2°C.min⁻¹ les spectres sont représentés de (a) à (f) qui correspondent aux températures ambiante, 50, 100, 200 et 400°C..... 108

Figure II-27- Spectres DR UV-Visible..... 109

Figure II-28- Spectres DR enregistrés en unités F(R) Kubelka-Munk en fonction de la longueur d'onde sur des échantillons contenant des NP d'hématite de différentes tailles et de forme plaquettaire..... 110

Figure II-29- Spectres DR enregistrés en unités de réflexion en fonction de la longueur d'onde sur des échantillons contenant des NP d'hématite de différentes tailles et de forme plaquettaire (a) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_Cl (b) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_Cl (c) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl et (d) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl..... 111

Figure II-30- Exemple de spectre traité en énergie $[F(R)*hv]^2$ en fonction de hv présentant la partie linéaire entre 2,6 et 2,8 eV sur laquelle a été faite une régression linéaire et une extrapolation sur l'axe Ox pour la mesure de l'énergie de la bande interdite 112

Figure II-31- Spectres représentant $[F(R)*E]^2$ en fonction de E (avec E, énergie des photons)..... 114

Figure II-32- Micrographies MEB sur l'échantillon Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl 118

Figure II-33- Micrographies MEB 119

Table des Figures

Figure II-34- Micrographies MET à deux différentes échelles sur les échantillons, (A1) et (A2) Fe(6)/Co(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl et (B1) et (B2) Fe(6)/Ni(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl.....	120
Figure II-35- Micrographies MET et des EDS effectués sur des zones représentatives sur l'échantillon Fe(6)/Co(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl.....	121
Figure II-36- Micrographies MET et des EDS effectués sur des zones représentatives sur l'échantillon Fe(6)/Ni(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl.....	122
Figure II-37- Micrographies HR-MET sur les échantillons, (A) Fe(6)/Co(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl et (B) Fe(6)/Ni(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl pour montrer que les NP sont monocristallines et entourées d'une pellicule inorganique (carbone ou silice).....	123
Figure II-38- Micrographies MET pour des NP extraites de la silice à l'aide d'une solution NaOH 2 mol.L ⁻¹ pour 2 heures à 80°C, sur l'échantillon Fe(6)/Ni(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl.....	124
Figure II-39- Isothermes de physisorption d'azote.....	125
Figure II-40- Diffractogrammes des rayons-X WAXS.....	127
Figure II-41- Diffractogrammes des rayons-X WAXS.....	129
Figure II-42- Diffractogrammes des rayons-X (WAXS) des échantillons préparés sur la silice SiO ₂ (0.3M+MA).....	130
Figure II-43- Spectres DR UV-visible-NIR des échantillons contenant du cobalt :	138
Figure II-44- Spectres DR UV-visible-NIR des échantillons,.....	139
Figure II-45- Spectres DR UV-Visible-NIR.....	141
Figure III-1- Représentation schématique de la formation des porteurs de charge photo-générés (électrons et trous) suite à l'absorption de la lumière dans les deux domaines UV et visible [83].	149
Figure III-2- NP de TiO ₂ dopées par du fer [96].....	152
Figure III-3- Recombinaison des charges photo-induites.....	153
Figure III-4- Sort des paires électron-trou dans les semi-conducteurs platinées: diffusion des porteurs de charge à la surface en concurrence avec leur recombinaison, conduisant à la production de chaleur avant le piégeage à la surface par des accepteurs d'électrons A et des donneurs d'électrons D. Piégeage des électrons de la bande semi-conducteurs de conduction est renforcée par des îlots de platine en raison d'une barrière de Schottky à l'interface métal-semi-conducteur, ce qui conduit à une réduction de la recombinaison des porteurs de charge. [98].	154

Figure III-5- Utilisation industrielle du méthanol	157
Figure III-6- Mécanisme général de l'oxydation photocatalytique du méthanol proposé par L.M. Ahmed et al. sur la surface du TiO ₂ platiné, sous oxygene (a) et sous gaz inerte (b) [130].....	161
Figure III-7- Dessin détaillé du réacteur utilisé pour les réactions de photo-oxydation du méthanol.....	162
Figure III-8- Augmentation de l'intensité du pic d'absorption maximal de la molécule DDT en fonction du temps de réaction	164
Figure III-9- Résultats des réactions effectuées sans catalyseur (a) et avec une silice blanche, la SiO ₂ (0.3M) (b).....	165
Figure III-10- Études cinétiques des réactions effectuées avec le catalyseur Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_CYC_NO ₃ , (a), sans catalyseur, (b), et avec le même catalyseur mais en l'absence de la lumière, (c).....	166
Figure III-11- Étude cinétique des réactions effectuées sur le catalyseur Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_CYC_NO ₃ , (a), et sur un échantillon de ferrofluide maghémite, (b).....	167
Figure III-12- Étude cinétique des réactions sur les échantillons Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_CYC_NO ₃ , (a), Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_HEX_Cl, (b), Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_CYC_Cl, (c), et Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_HEX_NO ₃ , (d)	168
Figure III-13- Étude cinétique (1) Deux réactions consécutives effectuées sur le même échantillon Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_CYC_NO ₃ , après filtration et lavage par l'eau distillée (a) première réaction et (b) deuxième réaction. (2) Deux réactions consécutives effectuées sur le même échantillon Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_HEX_Cl, après filtration et lavage par l'eau distillée (a) première réaction et (b) deuxième réaction.	171
Figure III-14- Étude cinétique des réactions sur les échantillons Fe(12)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO ₃ , (a), Fe(12)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl, (b), Fe(7)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl, (c), et Fe(7)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO ₃ , (d).....	173
Figure III-15- Étude cinétique des réactions à températures croissantes sur l'échantillon Fe(12)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO ₃	174
Figure III-16- Étude cinétique des réactions à 26°C sur l'échantillon Fe(12)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO ₃ et les NP extraites de la silice du même échantillon.....	175

Figure III-17- Étude cinétique des réactions sur les échantillons préparés sur la silice SiO₂ (2M) traitée hydrothermalement et calcinée à 700°C, (a) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl, (b) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃ (c) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_NO₃ et (d) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl..... 176

Figure III-18- Étude cinétique des réactions sur les échantillons ferrites/SBA-15 synthétisés sur la silice SiO₂ (0.3M+MA) traitée hydrothermalement et calcinée à 700°C, et en utilisant le CYC comme solvant, (a) Fe(6)/Cd(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (b) Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (c) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl et (d) Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl..... 177

Figure III-19- Étude cinétique des réactions sur des échantillons ferrites/SBA-15 synthétisés sur la silice SiO₂ (0.3M+MA) traitée hydrothermalement et calcinée à 700°C, et en utilisant le CYC comme solvant, (a) Fe(6)/Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (b) Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃ et (c) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl 178

Figure III-20- Étude cinétique des réactions sur les échantillons ferrites/SBA-15 synthétisés sur la silice SiO₂ (0.3M+MA) traitée hydrothermalement et calcinée à 700°C, et en utilisant le CYC comme solvant, ces réactions ont été effectuées à 26°C, (a) Fe(6)/Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃ (b) Fe(6)/Cd(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (c) Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (d) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl et (e) Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl..... 180

Figure III-21- Étude cinétique des réactions d'oxydation du formaldéhyde (0,33 mol.L⁻¹) sur les catalyseurs (a) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_NO₃, (b) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃, (c) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl, et (d) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl,..... 182

Figure III-22- Étude cinétique des réaction sur le formaldéhyde (0,0085 mol.L⁻¹) sur l'échantillon Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl..... 182

Figure III-23- Résultats GC-MS obtenus sur des solutions initiales de méthanol, acide acétique et formaldéhyde. Les chromatogrammes sont présentés en haut et les spectres MS correspondent aux pics les plus intenses sont présentés en bas 185

Figure III-24- Chromatogrammes GC obtenus sur trois échantillons après des tests photocatalytiques, (1) le solide de l'échantillon Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃, (2) le liquide après test sur Fe(6)Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ et (3) le liquide après test sur Fe(9)/Cr(3)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ 186

Table des Figures

Figure III-25- Chromatogramme obtenu après test catalytique sur l'échantillon Fe(6)/Zn(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃ qui montre la formation du méthyle formate... 187	187
Figures IV-1- Formules moléculaires des molécules DDT, DDD et DDE. Interdits en Europe.201	201
Figure IV-2- Exemples des pesticides de la famille des pyrethrinoides202	202
Figure IV-3- Exemples des molécules de la famille des triazines203	203
Figure IV-4- Réaction de décomposition du bénomyl qui donne le carbendazime et l'acide carbamique204	204
Figure IV-5- Spectre d'absorption du carbendazime dans une solution aqueuse à différents pH206	206
Figure IV-6- Produits de décomposition du carbendazime207	207
Figure IV-7- Dessin détaillé du réacteur utilisé dans les réactions d'oxydation photocatalytiques du carbendazime218	218
Figure IV-8- Représentation de la lampe utilisée de type Halogène RJH-TD Radium (A) et une photo réelle du réacteur utilisé (B)219	219
Figure IV-9- Spectre d'émission de la lampe utilisée.....219	219
Figure IV-10- Représentation des parties de l'HPLC.....220	220
Figure IV-11- Courbes cinétiques de décomposition du carbendazime, (a) sur le catalyseur Fe(12)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO ₃ mais en l'absence de la lumière et (b) sans présence de catalyseur.....222	222
Figure IV-12- Courbe de cinétique de la réaction de la dégradation du carbendazime en présence de la silice SiO ₂ (0.3M+MA)223	223
Figure IV-13- Courbes cinétiques des réactions de décomposition du carbendazime en présence d'une silice seule la SiO ₂ (0.3M+MA) (a) et en présence du TiO ₂ de type P25 Degussa (massique)224	224
Figure IV-14- Courbes cinétiques des réactions sur le catalyseur Fe(12)_SiO ₂ (2M)_HEX_NO ₃ (a) dans un milieu basique (pH=9) et (b) dans un milieu acide (pH=2,6)225	225
Figure IV-15- Courbes cinétiques de la décomposition du carbendazime sur la série des catalyseurs préparés avec la silice SiO ₂ (2M), (a) Fe(12)_SiO ₂ (2M)_CYC_NO ₃ , (b) Fe(12)_SiO ₂ (2M)_CYC_Cl, (c) Fe(12)_SiO ₂ (2M)_HEX_Cl et (d) Fe(12)_SiO ₂ (2M)_HEX_NO ₃226	226
Figure IV-16- Courbes cinétiques des réactions de décomposition du carbendazime sur une série de catalyseurs préparés sur la silice SiO ₂ (0.3M+MA) avec et sans	

Table des Figures

traitement hydrothermale, (a) Fe(12)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO ₃ , (b) Fe(12)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl, (c) Fe(7)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO ₃ et (d) Fe(7)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl.....	227
Figure IV-17- Courbes cinétiques de décomposition du carbendazime sur les deux échantillons (a) Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃ /Cl/NO ₃ et (b) Fe(3)/Co(2)/Cr(2)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_NO ₃ /Cl/NO ₃	228
Figure IV-18- Coubes comparatives entre la cinétique de décomposition du carbendazime sur l'échantillon Fe(12)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO ₃ (a) et les nanoparticules du même échantillon extraites de la silice par une solution NaOH 2 mol.L ⁻¹ 2 heures à 80°C (b).....	229
Figure IV-19- Courbes cinétiques des réactions de décomposition du carbendazime sur la série des catalyseurs préparés sur la silice SiO ₂ (0.3M+MA) (a) Fe(6)/Ni(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl, (b) Fe(6)/Co(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl, (c) Fe(6)/Zn(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO ₃ et (d) Fe(6)/Cd_SiO ₂ (0.3M)_CYC_NO ₃	230
Figure IV-20- Variation de l'activité catalytique en fonction du taux de chrome dans le catalyseur, cadran (1) les échantillons préparés sur la silice SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT), (a) Fe(6)/Cr(1)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_NO ₃ et (b) Fe(3,5)/Cr(3,5)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_NO ₃ et cadran (2) les échantillons préparés sur la silice SiO ₂ (0.3M+MA), (a) Fe(9)/Cr(3)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃ et (b) Fe(7)/Cr(5)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	231
Figure 0-1- Courbe de calibration de la mesure de la concentration des ions Fe ³⁺ lixiviés après tests catalytiques	265
Figure 0-2- Courbe de calibration de la mesure de la concentration du carbendazime restante dans le milieu réactionnel en fonction du temps	265
Figure 0-3- Chromatogramme de l'éluant (Blanc)	266
Figure 0-4- Chromatogramme GC-MS obtenu sur le formaldéhyde.....	266
Figure 0-5- Chromatogramme GC-MS obtenu sur une solution d'acétaldéhyde 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ extraite par CH ₂ Cl ₂ (15 ml aqueux par 5 ml CH ₂ Cl ₂).....	266
Figure 0-6- Chromatogramme GC-MS obtenu sur une solution de méthanol 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ extraite par CH ₂ Cl ₂ (15 ml aqueux par 5 ml CH ₂ Cl ₂).....	267
Figure 0-7- Chromatogramme GC-MS obtenu sur une solution de méthyle formate 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ extraite par CH ₂ Cl ₂ (15 ml aqueux par 5 ml CH ₂ Cl ₂).....	267

Table des Tableaux

Tableau I-1- Diamètre des pores en nm de silices moulées avec des surfactants cationiques de longueur de chaînes alkyles hydrophobes variables [4].	30
Tableau I-2- Rapport entre le diamètre des mésopores et le rapport molaire entre l'agent de gonflement (mésitylène) et le surfactant cationique [4].....	31
Tableau I-3- Nomenclature des silices SBA-15 synthétisées et conditions de synthèse employées	40
Tableau I-4- Les pourcentages en poids des éléments Si, Fe et Cl sur toutes les silices, les résultats ont été obtenus expérimentalement par fluorescence des rayons-X	41
Tableau I-5- Distances réticulaires et paramètres de mailles a mesurés sur les trois silices traitées hydrothermalement et calcinées (500°C, 6 heures)	46
Tableau I-6- Résultats de physisorption d’N ₂ obtenues sur toutes les silices synthétisées. Le numéro entre parenthèse indique la concentration d’HCl dans le milieu de synthèse, et sans HT signifie que la silice n’a subi aucun traitement hydrothermale	49
Tableau I-7- Les valeurs des volumes microporeux et des volumes poreux totaux obtenues par la méthode t-plot.....	51
Tableau I-8- Gammes de diamètres de pores dans lesquelles ont été tracées les droites (1) et (2) sur les courbes de t-plot obtenues sur chaque silice	52
Tableau I-9- Les attributions des pics obtenus par spectroscopie, dans le domaine de NIR (entre 800 et 1200 nm) sur des silices sol-gel [34]	55
Tableau I-10- Positions des principales bandes de réflexion diffuse observées sur les spectres des figures (I-17) et (I-18). Ces mesures ont été effectuées directement sur les courbes traitées en Excel.....	56
Tableau II-1- Échantillons Fe/SBA-15 obtenus par nano-réplication du fer sur toutes les silices synthétisées, les nomenclatures et les conditions de préparation	82
Tableau II-2 - Compositions chimiques des échantillons Fe/SBA-15 synthétisés obtenues par fluorescence-X.....	83

Table des Tableaux

Tableau II-3- Les résultats de physisorption d' N_2 sur tous les échantillons Fe/SBA-15 et sur les silices blanches utilisées pour les préparations à base de silices SiO_2 (0.3M), SiO_2 (0.3M+MA), SiO_2 (0.3M+MA-sans HT) et SiO_2 (2M).....	98
Tableau II-4- Etude des phases dominantes par DRX avec le logiciel EVA pour une seule phase, la majoritaire considérée par échantillon.....	104
Tableau II-5- Valeurs des bandes interdites évaluées sur les échantillons Fe/SBA-15.....	113
Tableau II-6- Échantillons ferrites/SBA-15 obtenus après nano-réplication avec des précurseurs du fer et d'autres métaux sur la SBA-15 synthétisée dans un milieu acide de concentration $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ d'HCl, maturée 63 heures à 35°C , avec traitement hydrothermale à 130°C , 33 heures SiO_2 (0.3M+MA) ou sans traitement hydrothermale SiO_2 (0.3M+MA-sans HT)	116
Tableau II-7- Compositions chimiques des échantillons ferrites/SBA-15 synthétisés	117
Tableau II-8- Résultats de physisorption d' N_2 sur des échantillons Ferrites/SBA-15 et sur les silices blanches utilisées pour les préparations.....	126
Tableau II-9- Etude des phases dominantes par DRX avec le logiciel EVA pour une seule phase, la majoritaire considérée par échantillon.....	131
Tableau II-10- Potentiels standard des couples de cations étudiés (exprimés vis-à-vis d'une électrode standard à hydrogène, SEH).....	132
Tableau II-11- Valeurs des rayons ioniques des cations métalliques utilisés [72]...	133
Tableau II-12- Modélisations effectuées pour des mailles hémaitite théoriques (symétrie R3c) [73]. (HS pour haut spin, BS pour bas spin) – Théorie fonctionnelle de la densité tenant compte des orbitales moléculaires hybrides entre M (3p) et O (2p). Energie en eV, valeur de la bande interdite et shift de la position de l'OMHO et de l'OMBV par rapport aux valeurs imposées pour de l'oxyde de fer de structure hémaitite Cr^{3+} BS non pris en compte.	135
Tableau II-13- Position des maxima observés sur les spectres UV-visible de quelques spinelles.....	136
Tableau II-14- Bandes interdites comme calculées par la methode Tauc sur les echantillons ferrites avec les cations divalents	142
Tableau III-1- Résultats des taux de conversion après 1400 min de la réaction.....	167

Table des Tableaux

Tableau III-2- Résumé des taux de conversion après 1400 minutes de la réaction et des vitesses initiales sur l'échantillon Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_CYC_NO ₃ et sur l'échantillon ferrofluide maghémite	168
Tableau III-3- Résumé des taux de conversion obtenus sur les quatre échantillons testés et quelques propriétés optiques et structurales.....	170
Tableau III-4- Résultats des tests catalytiques, sur deux échantillons de taux de lixiviations différents, effectués pour étudier l'effet de la lixiviation sur la perte de l'activité catalytique.....	172
Tableau III-5- Résumé des résultats obtenus sur la série des échantillons synthétisés sur la silice SiO ₂ (0.3M+MA) avec et sans traitement hydrothermal, et de quelques propriétés optiques et structurales de ces échantillons	173
Tableau III-6- Résumé des résultats obtenus sur la série des échantillons synthétisés sur la silice SiO ₂ (2M) avec et sans traitement hydrothermal, et de quelques propriétés optiques et structurales de ces échantillons	176
Tableau III-7- Résultats des concentrations de formaldéhyde formé après 1400 minutes des réactions sur les différents échantillons ferrites/SBA-15 comparés avec les taux de lixiviation de fer et les propriétés optiques et structurales des échantillons.	179
Tableau III-8- Résultats des tests catalytiques sur les échantillons ferrites/SBA-15 comparés avec les propriétés magnétiques et structurales des métaux utilisés dans les synthèses	179
Tableau III-9- Comparaison des activités catalytiques et des taux de lixiviation en fonction de la température sur les différents échantillons ferrites/SBA-15	180
Tableau III-10- Valeurs du carbone total TC mesurées avec les liqueurs de tests ..	183
Tableau IV-1- Comparaison des activités catalytiques et des taux de lixiviation de fer entre deux échantillons préparés sur la même silice (SiO ₂ (0.3M+MA)) avec et sans traitement hydrothermale	227
Tableau IV-2- Comparaison des activités catalytiques et des taux de lixiviation de fer entre deux échantillons préparés sur la même silice (SiO ₂ (0.3M+MA)) avec et sans HT	228
Tableau IV-3- Comparaison des activités catalytiques et des taux de lixiviation de fer entre deux échantillons préparés sur la même silice (SiO ₂ (0.3M+MA)) avec et sans traitement hydrothermale	231

Table des Tableaux

Tableau IV-4- Valeurs de TC mesurées sur les liqueurs après tests catalytiques de quelques échantillons à base d'oxyde de fer et de ferrites.....	232
Tableau IV-5- Activités catalytiques des catalyseurs dans les conditions ambiantes de température, de pression et de lumière (solaire et lumière de la chambre).....	233
Tableau 0-1- Attributions des pics GC du solvant utilisé pour l'extraction (le dichlorométhane)	266
Tableau 0-2- Attribution du pic de l'acétaldéhyde	267
Tableau 0-3- Attribution du pic du méthanol	267
Tableau 0-4- Attribution du pic du méthyle formate	267
Tableau 0-5- Résultats des tests d'oxydation du méthanol sur les échantillons préparés avec la silice SiO ₂ (0,3M+MA) avec et sans traitement hydrothermal	268
Tableau 0-6- Résultats des quelques tests d'oxydation du méthanol sur l'échantillon Fe(12)_SiO ₂ (0,3M)_CYC_NO ₃ et des autres tests pour montrer que la réaction est photocatalytique.....	268
Tableau 0-7- Les résultats des cycles des réactions sur les deux échantillons Fe(12)_SiO ₂ (0,3M)_CYC_NO ₃ et Fe(12)_SiO ₂ (0,3M)_HEX_Cl	269
Tableau 0-8- Résultats des tests d'oxydation du méthanol sur les échantillons préparés avec la silice SiO ₂ (2M).....	269
Tableau 0-9- Résultats des tests d'oxydation du méthanol sur les échantillons préparés avec la silice SiO ₂ (0,3M).....	270
Tableau 0-10- Résultats des tests d'oxydation du méthanol sur l'échantillon Fe(12)_SiO ₂ (0,3M+MA)_CYC_NO ₃ à des températures différentes	270
Tableau 0-11- Résultats des tests d'oxydation du méthanol à température ambiante sur les échantillons ferrites préparés avec la silice SiO ₂ (0,3M+MA)	271
Tableau 0-12- Résultats des tests d'oxydation du méthanol à 26°C sur les échantillons ferrites préparés avec la silice SiO ₂ (0,3M+MA).....	271

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les développements industriels et agricoles ont augmentés de façon exponentielle et ont été associés à une utilisation accrue des ressources naturelles et à des problèmes récurrents de pollution de l'air comme de l'eau. 59% de l'eau aujourd'hui utilisée dans les pays développés est destinée à l'usage industriel, et ces mêmes pays sont aussi responsables de 80% des eaux polluées du monde. 70% des effluents industriels sont libérés dans l'environnement sans recevoir de traitement de décontamination [1]. Il convient donc de trouver des traitements appropriés pour les effluents industriels contaminés. Des traitements biologiques ont été mis au point mais ne peuvent pas être appliqués lorsque les polluants sont toxiques. Les principales difficultés concernant le traitement des effluents toxiques est que leurs natures chimiques sont extrêmement variables et que leurs concentrations sont très faibles [2].

Outre les polluants industriels bien référencés, de nombreux polluants organiques (engrais, colorants, pesticides, médicaments) ont aussi été identifiés dans les eaux superficielles, y compris dans celles qui sont destinées à la consommation humaine. La purification de ces eaux fait l'objet de Recherches Pluridisciplinaires et d'intenses efforts en Biologie, en Chimie comme en Physique. L'oxydation des polluants organiques par voie biologique est efficace mais s'avère inefficace avec certains polluants qui sont particulièrement agressifs et résistants. Une première étape de décomposition de ces polluants par voie thermique est possible mais irréaliste au long terme du fait des coûts qui sont introduits. Des oxydations par voie chimique, employant l'ozone, l'eau oxygénée, l'oxygène de l'air ou des dérivés chlorés sont aussi intéressantes. Mais ces méthodes n'entraînent pas toujours la minéralisation complète des polluants, c'est-à-dire leur transformation complète en CO_2 et en H_2O . Des intermédiaires plus ou moins toxiques que leurs molécules d'origine sont potentiellement emprisonnés dans les sols (piégés dans des cavités, adsorbés en surface de matrices inorganiques).

Pour des applications en Oxydation Avancée de Polluants, l'utilisation d'eau oxygénée et de sulfate de fer est préconisée et s'appelle la réaction de Fenton. C'est une réaction typique de catalyse homogène dans la mesure où le catalyseur et les molécules visées font partie de la même phase, la phase liquide. Ce type de réactions a

évolué récemment pour être remplacé par des procédés de catalyse hétérogène dans lesquels un catalyseur solide sert à absorber et à transformer par oxydation les polluants présents en phase aqueuse. La catalyse hétérogène permet une récupération plus facile du catalyseur solide à la fin de la réaction. Elle est souvent testée avec du dioxyde de titane, oxyde présentant des propriétés de semi-conduction électronique de large band-gap. Afin d'augmenter l'activité de ces catalyseurs, les réactions peuvent être assistées par des rayonnements lumineux du domaine UV (Photo-Fenton), des injections d'électrons (Électro-Fenton) et/ou des procédés combinés de photo et d'électro catalyse. Des mélanges de plusieurs oxydants, par exemple des mélanges d'ozone O_3 et d'eau oxygénée H_2O_2 sont également possibles. Dans les procédés de Fenton hétérogènes, des espèces radicalaires très réactives telles que des radicaux hydroxyles $\cdot OH$, superoxyde $O_2\cdot^-$ et hydro-péroxyde $HO_2\cdot$ sont générées.

Les nanoparticules d'oxyde de fer ont des applications potentielles en tant que senseurs de gaz, pour le diagnostic médical et pour la catalyse. L'abondance naturelle du fer, sa faible toxicité, les propriétés magnétiques de certaines de ces variétés et leurs bandes interdites appartenant au domaine spectral du visible, donnent à ces oxydes des avantages par rapport à d'autres oxydes semi-conducteurs. Les propriétés de particules de dimensions habituelles dépendent également de leurs propriétés de surface (lacunes en oxygène en particulier). Les défauts de structure, de bulk, des oxydes ne sont généralement pas introduits. Comme les objets sur lesquels nous allons travailler sont des nanoparticules, c'est à dire des objets dont une dimension au moins est de l'ordre du nanomètre, et que ces nanoparticules sont fortement anisotropes, de nouvelles propriétés vont être observées. Les tailles de ces objets sont telles que des électrons, comme les paires d'électrons et de trous qui sont générés par photocatalyse, vont être confinés (confinement quantique) et cet effet de confinement va impliquer des variations de propriétés, optiques en particulier, qui vont dépendre de la taille, de la forme mais aussi de la structuration des NP les unes par rapport aux autres (voir introduction chapitre 2).

Nous avons comme objectif de préparer des NP d'oxyde de fer de différentes variétés allotropiques, de différentes formes (en restant anisotropes si possibles de façon à avoir des plasmons détectables dans le visible) et de différents degrés de dispersion. Afin de limiter au maximum l'hétérogénéité des NP et pour faciliter au

maximum leur manipulation à sec, nous avons choisi dans ce travail de préparer des NP d'oxydes de fer uniquement en utilisant comme supports des silices de type SBA-15. Quelques NP extraites ont été obtenues en dissolvant la silice à la soude et ont été gardées sous forme dispersée dans un solvant. Différentes stratégies expérimentales destinées à changer la taille des grains, des pores et leurs interconnexions ainsi que les propriétés de surface de ces silices ont été testées ainsi que leur incidence pratique sur les caractéristiques observées sont résumés dans le Chapitre I. Le Chapitre II est consacré aux NP qui ont été obtenues par la technique à deux solvants afin de disperser intimement les sels précurseurs de fer et d'autres métaux de transition dans les volumes poreux des silices. Les précurseurs ont ensuite été transformés en oxydes par des traitements thermiques adaptés. Lors des traitements thermiques, des intermédiaires peuvent subir des diffusions thermiquement activées et forment soit des dépôts monocouche (silicate de fer monocouche), soit des particules externes. Les méthodes employées et les principaux résultats obtenus, en particulier les arguments qui nous ont permis de différencier des NP externes et des NP internes avec différents degrés de dispersion sont décrits. Des techniques donnant accès à des informations sur la structure (DRX) et sur la texture des échantillons (physisorption d'azote) et sur les formes de grains de silice comme des NP d'oxyde de fer microscopie électronique : TEM et FEG-MEB ont été utilisées. Une analyse détaillée des spectres UV-visible obtenus avec des NP externes, qui sont formées par une diffusion thermiquement activée, a permis de démontrer leur anisotropie : un mode plasmon révélant une anisotropie (une excitation collective des électrons de surface) a, en effet, été identifié vers 800 nm. L'identification de ce mode plasmon repose sur un déplacement de son maximum lorsque des molécules organiques (éthanol) sont absorbées. D'autres propriétés optiques des NP (la valeur de leur bande interdite ainsi que des vibrations caractéristiques dans l'UV dues à des lacunes en oxygène) ont été étudiées. Les défauts silanols des silices et leurs transformations lors des dépôts de fer et des traitements thermiques employés a également été suivie par spectroscopie NIR (enregistrement en réflexion diffuse).

Les Chapitres III et IV sont consacrés à la réactivité photocatalytique des échantillons. Deux réactions distinctes d'oxydation ont été étudiées sous irradiation visible et après un ajout de H₂O₂. Le chapitre III est consacré à l'oxydation du méthanol. Partant de cet alcool à un seul atome de carbone, nous voulions vérifier si

la formation de produits de condensation (2C, 3C...) était possible. Nous voulions également vérifier si la sélectivité des réactions étudiées était dépendante des formes et de la nature des NP identifiées. L'oxydation du méthanol donne un premier intermédiaire organique non condensé, le formaldéhyde. La quantité de formaldéhyde formée en fonction du temps après un délai d'absorption, est mesurée simplement par colorimétrie. Des mesures par spectroscopie UV-visible ont permis de doser le formaldéhyde (réaction de Nash). Dans la mesure où le formaldéhyde lui-même sert de réactif, ces analyses ont été complétées par TOC et par RMN ^{13}C et ^1H afin d'identifier les molécules présentes dans les liqueurs des tests catalytiques isolées après 1400 min de réaction. Un des solides récupéré a également été étudié par GC-MS en employant une fibre afin de détecter les espèces organiques principalement piégées sur sa surface. Des essais avec des NP extraites de la silice et avec du dioxyde de titane (Degussa P25) ont également été faits à titre de comparaison. Le chapitre IV regroupe les informations que nous avons obtenues pour vérifier l'applicabilité des catalyseurs préparés à un polluant réel des eaux, le Carbendazime qui est employé comme fongicide agricole et a récemment été identifié en quantité non négligeable dans certaines eaux destinées à la consommation humaine. La cinétique de décomposition du carbendazime a été suivie par HPLC (au Liban). Quelques tests sur les liqueurs en fin de réaction (pas de carbendazime résiduel) ont également pu être faits par GC-MS avec l'aide du Prof. Cole de l'UPMC, à Paris. Les études initiales, consacrées à des catalyseurs au fer seul ayant montré une photo-corrosion non négligeable des NP associée à une désactivation, les résultats ont ensuite été transférés avec des ferrites contenant du fer associé à différents cations de charge +2 d'électronégativités différentes du cobalt, du nickel, du cadmium et du zinc pour introduire l'effet de la charge des cations additionnels, des cations +3, dérivés du chrome ont également été introduits. Les tests effectués ont eu deux applications pratiques : 1) vérifier si des NP dispersées dans les grains de SBA sont accessibles à des photons du domaine solaire, 2) situer l'activité des formulations chimiques proposées vis-à-vis d'autres catalyseurs potentiels aujourd'hui décrits dans la littérature.

Chapitre I. Silices poreuses à porosité hiérarchisée

Chapitre I. Silices poreuses à porosité hiérarchisée

I.1. Introduction bibliographique

I.1.1. Silices naturelles

Les silices, de formule chimique SiO_2 ou $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont formées par des motifs SiO_4 tétraédriques, enchaînés par des sommets oxygénés. La silice est majoritairement présente autour de nous sous des formes naturelles cristallines (3 variétés allotropiques distinctes principales : tridymite, cristoballite et quartz) et/ou amorphes (verre) sous des formes denses, sans présenter de pores.

Elle existe également sous des formes naturelles et poreuses dans certaines plantes comme les bambous et les salicornes ainsi que des squelettes d'animaux marins, éponges, diatomées. Les pores de ces silices ont des tailles régulières et peuvent être désordonnés, hiérarchisés ou agencés de façon périodique. En fonction des tailles de ces pores, trois familles de solides sont définies suivant les normes IUPAC [3]:

- Les solides microporeux dont le diamètre des pores est inférieur à 20\AA
- Les solides mésoporeux dont le diamètre des pores est compris entre 20\AA et 500\AA
- Les solides macroporeux dont le diamètre des pores est supérieur à 500\AA .

I.1.2. Silices synthétiques

I.1.2.i. Les synthèses traditionnelles

En fonction des précurseurs et des techniques de préparation qui sont employées pour les obtenir, différentes familles de silices peuvent être distinguées :

- Les silices à arc sont obtenues en soumettant des grains de sable à un arc électrique entre 1800 et 2100°C pendant 15h. Le verre fondu est ensuite coulé

en lingots puis broyé. Ce type de silice particulièrement propre est employé pour encapsuler des composants microélectroniques.

- Des silices pyrogéniques : elles sont obtenues par pyrolyse de SiCl_4 à 1000°C et sont faiblement hydrophiles. Elles sont employées comme charges de renforcement dans des élastomères, des résines et comme additifs (épaississants) dans des encres, des produits agroalimentaires. Un exemple typique est la gamme des silices Aerosil qui sont commercialisées par DEGUSSA.
- Des silices obtenues par des procédés de précipitation dans l'eau: elles sont obtenues par précipitation par un acide de solutions aqueuses contenant du silicate de sodium et de pH supérieur à 9. Portant de nombreux groupements silanoles, aussi bien des groupements isolés, des groupements géminés (2 hydroxyles sur le même atome de Si) et des silanoles liés entre eux par des liaisons hydrogène, ces silices sont hydrophiles. Ces silices sont utilisées comme charges de renforcement dans les élastomères et en addition au noir de carbone dans les semelles et les pneumatiques et également employées dans certains matériaux de construction.
- Des silices sont obtenues comme les silices précipitées mais à un pH inférieur à 7. On parle de procédés « sol-gel » parce que des étapes de formation de sols puis de gels vont se succéder.

1.1.2.ii. Matériaux hybrides

Il s'agit de matériaux dans lesquels sont associés une composante inorganique, rigide, à base par exemple de silicium et d'aluminium, et de la matière organique. L'intérêt majeur de ces hybrides, tient au fait que par lavage ou calcination la matière organique sera éliminée et une charpente minérale, poreuse, sera obtenue. Fonction des mécanismes de synthèse, on distingue des hybrides obtenus par « templating » ou moulage moléculaires, dans lesquels les molécules organiques restent individualisées à l'intérieur de la charpente minérale, et des hybrides obtenus par « templating » supramoléculaires, dans lesquels les molécules organiques sont auto-assemblées. La figure (I-1) est une représentation d'une synthèse par moulage moléculaire.

a) Moulage moléculaire et Zéolithe

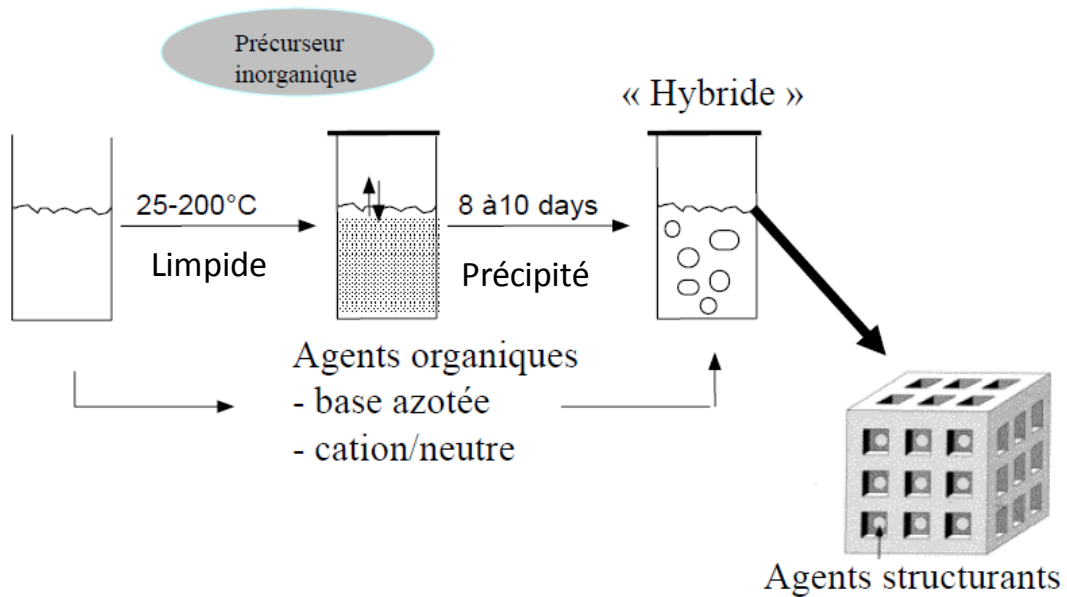


Figure I-1- Schéma de principe d'une synthèse par répllication (moléculaire)

Plus de 50 types de zéolite ont été synthétisés, chaque nouveau type structural est associé à un code de 3 lettres en majuscule. On distinguera des zéolithes BEA de type structural beta et ZSM5 de composition aluminosilicique. La zéolithe parente 100% silicique est la MFI.

Dans le cas de silice, on peut utiliser comme précurseur du silicate de sodium (verre soluble en français) très peu cher. Un inconvénient majeur dans ce cas est la présence de cations sodium, fondants de la silice. Un précurseur moléculaire de type tétraéthoxyorthosilicate (TEOS) ou tétraméthoxyorthosilicate (TMOS) peut être purifié par distillation. Dans ce cas l'hydrolyse et la condensation des précurseurs (procédé sol-gel) conduisent à la formation de la charpente minérale.

La matière organique peut, par exemple, être constituée d'alcools et/ou de bases azotées, protonnées ou non en fonction des pH sélectionnés. Les synthèses ont généralement lieu en milieu aqueux avec un contrôle strict du pH, de la température, des compositions chimiques, d'éventuels additifs cationiques ou anioniques. Dans les solides qui précipitent, les molécules organiques sont disposées de façon régulière (périodique) et autour d'elles les espèces inorganiques seront condensées. Un squelette minéral emprisonne la matière organique.

De très nombreux éléments parmi lesquels on peut citer P, Ge, Ga, V, Ti ont tous pu être incorporés en position intra-réseau dans le squelette minéral, l'architecture

microporeuse. Malgré tous les efforts des chimistes, une barrière empirique avec un diamètre de pores maximal de 13 Å n'a jamais pu être franchie (la clovèrite a des pores ayant une dimension de 13 Å mais il s'agit de pores non accessibles). Pour augmenter la taille des pores, on peut penser à utiliser des molécules organiques plus volumineuses, mais alors des problèmes de solubilité apparaissent.

b) Moulage supramoléculaire

Plusieurs équipes ont tenté de détourner la difficulté en prenant des molécules/anions/cations organiques amphiphiles, plus volumineuses mais solubles dans l'eau [4] [5]. Ces molécules ont des parties polaires, hydrophiles, et des parties apolaires, hydrophobes. Ce sont des surfactants puisqu'en solution ces molécules modifiant les énergies des interfaces entre l'air et l'eau. Il existe trois types de surfactants (figure (I-2)):

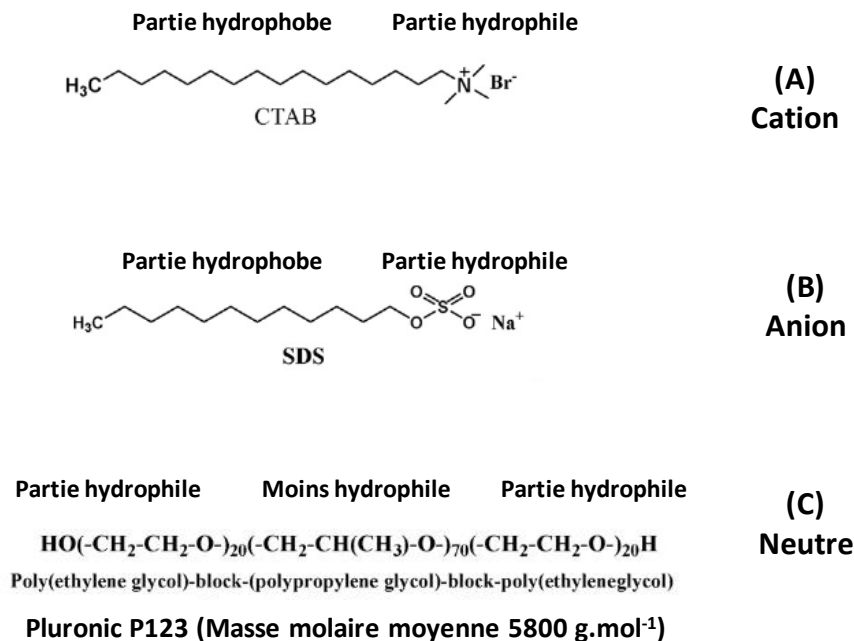


Figure I-2- Schémas représentatifs de trois types de surfactants (A) surfactant cationique le CTA⁺, (B) surfactant anionique, le SDS⁻ et (C) surfactant neutre, le tri-blocs copolymère P123

- Les surfactants cationiques (figure (I-2-A)) sont des cations amphiphiles comme les ammoniums quaternaires, le cetyltriméthylammonium par exemple, l'hexadécyltriméthylammonium (CTA⁺), le cetylpyridinium (CP⁺).

Un anion est associé à une dernière lettre pour compenser la charge, il s'agit de bromure pour le CTAB ou du chlorure pour le CPC par exemple.

- Les surfactants anioniques (figure (I-2-B)) sont des anions amphiphiles comme le sulfonate d'alkylbenzène, le sulfate de lauryl, le sulfosuccinate d'alkyle.
- Les surfactants non ioniques (figure (I-2-C)) ne sont pas dissociables dans l'eau, comme les alcools, les éthers, les esters et les amides. La partie hydrophile de ces surfactants est une polycondensation des oxydes d'éthylène, qui conduisent à la formation du polyéthylène glycol, alors que la partie moins hydrophile est une polycondensation des oxydes de propylène qui conduisent à la formation du polyéther faiblement hydrophobe. L'association de ces deux parties, conduit à la formation d'un copolymère tri-bloc, comme le Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) commercialisé par BASF (Poloxamer chez Aldrich Sigma) [6].

Le comportement des surfactants dans l'eau, la formation d'émulsions qui sont définies comme des gouttes, des volumes fermés d'un solvant immiscible dans l'eau, a été étudié et détaillé par des physiciens depuis plus de 20 ans. J. Israelaschvili a, par exemple, publié à propos des aspects fondamentaux des émulsions de surfactants ainsi que de leurs possibles applications [7]. Fonction du rapport géométrique entre la taille des molécules amphiphiles telle qu'attendue à la surface des micelles (qui détermine des répulsions électrostatiques entre les charges électrostatiques identiques qui se repoussent) et les longueurs des chaînes hydrophobes (qui ont tendance à interagir positivement), un facteur d'empilement empirique, appelé facteur d'empilement ou de forme, g ($g = \frac{V}{a_0 l_c}$ avec, a_0 est l'aire de la surface de la tête du groupe, l_c est la longueur de la chaîne et V est le volume efficace de la molécule c'est à dire le volume occupé par la chaîne hydrocarbure), permet de prévoir la géométrie des micelles qui seront favorisées (Figure (I-3)). Les différentes topologies des micelles attendues en fonction de la valeur de g dans une de ses publications datant de 1994 sont reprises Figure (I-4).

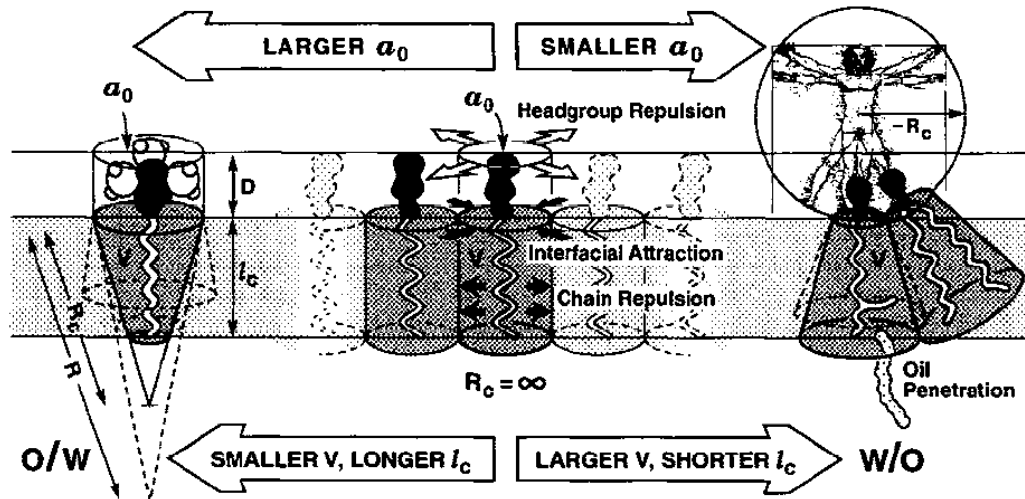


Figure I-3- Action des différentes forces physiques entre des molécules amphiphiles et définition du paramètre d'empilement g (Israëlachvili) [7]

L'auto-assemblage des micelles formées, est assuré par des faibles forces d'interaction, comme des interactions de type Van Der Waal ou des liaisons par pont hydrogène, conduisant à la formation des sphères, de bâtonnets ou de plaquettes.

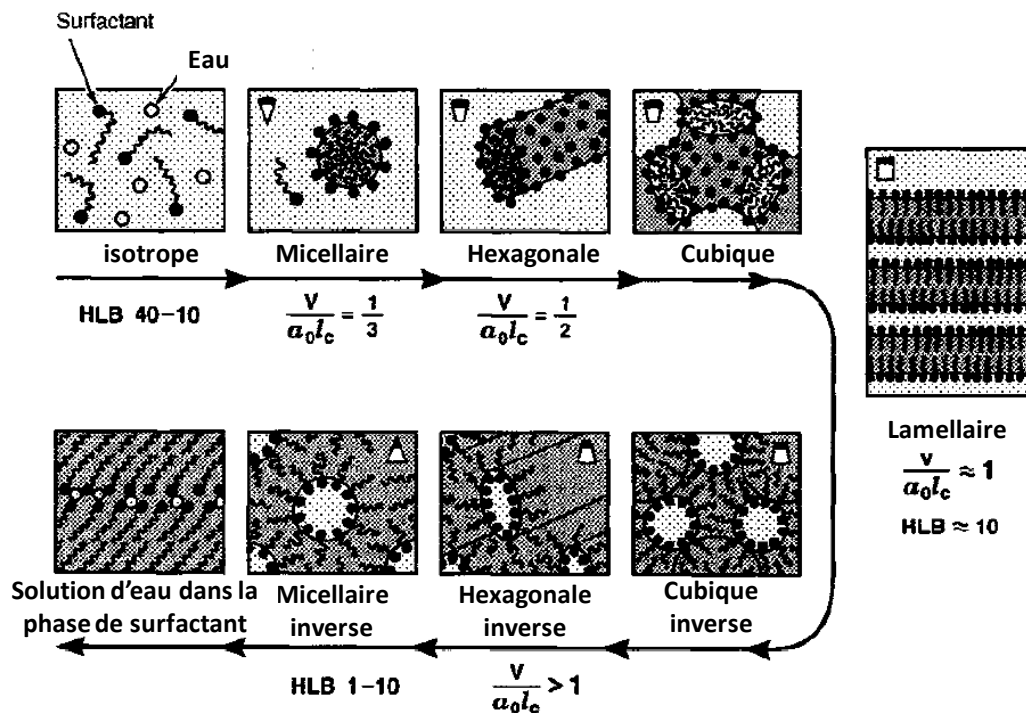


Figure I-4- Topologie des micelles attendues dans une solution aqueuse de surfactants cationiques [7]

Des diagrammes de phases ont été publiés qui décrivent la topologie des micelles obtenues pour une molécule amphiphile particulière et dans des conditions de température et de concentration données. Une certaine concentration limite, appelée la concentration micellaire critique (CMC), est nécessaire avant que le surfactant forme spontanément des agrégats dispersés dans l'eau [8]. Dans ces agrégats, les parties hydrophobes, internes, sont protégées de l'eau alors que les parties les plus hydrophiles affleurent à la surface de la micelle où elles sont stabilisées par leurs interaction avec l'eau [9].

c) Les silices mésoporeuses de la famille M41S

Les M41S, font partie de la famille des « Silices Mésoporeuses Ordonnées », SMO, et ont été découvertes par une équipe de chercheurs de la société Mobil, Vartuli, Beck et al. Ces travaux datent de 1992. Il s'agit de silices de type MCM (Mobil Composition of Matter). Les 2 chiffres suivant caractérisent un numéro de brevet 41 pour l'architecture 2D hexagonale, 48 pour une variété cubique, 50 pour une variété lamellaire [4].

Les synthèses initiales étaient réalisées à pH basique et à partir de surfactants cationiques avec des têtes polaires, ammonium quaternaires, et des queues alkyles hydrophobes, plus ou moins longues, de 7 à 15 groupements CH_2 et donc atomes de carbone et un CH_3 terminal. Le plus souvent utilisé est le cétyltriméthylammonium le cation CTA^+ . Fonction des conditions opératoires, différentes phases « cristal liquide » sont formées, des bâtonnets, des réseaux tridimensionnels, des feuilletts. Différentes architectures siliciques poreuses seront obtenues après l'élimination, par lavage ou calcination [6]. En milieu basique le précurseur silicique (anion silicate) de degré de condensation variable, est déprotonné et chargé négativement alors que le surfactant CTA^+ est positivement chargé, alors l'interaction inorganique-organique est de type S^+I^- avec S le surfactant et I le précurseur inorganique. La synthèse est également possible à pH acide. Par exemple, dans la synthèse décrite en 1992 [4], le CTAB (association de cations CTA^+ et d'anions bromure) est utilisé comme surfactant, et le silicate de sodium comme précurseur de la silice, avec un rapport surfactant/silice de 0,5, dans un milieu acidifié par de l'acide sulfurique concentré et à 100°C . L'interaction est alors indirecte de type $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$ avec X^- intermédiaire

anionique. Un mécanisme approximatif de synthèse de MCM-41 a été proposé par les chercheurs de la société Mobil (figure (I-5)).

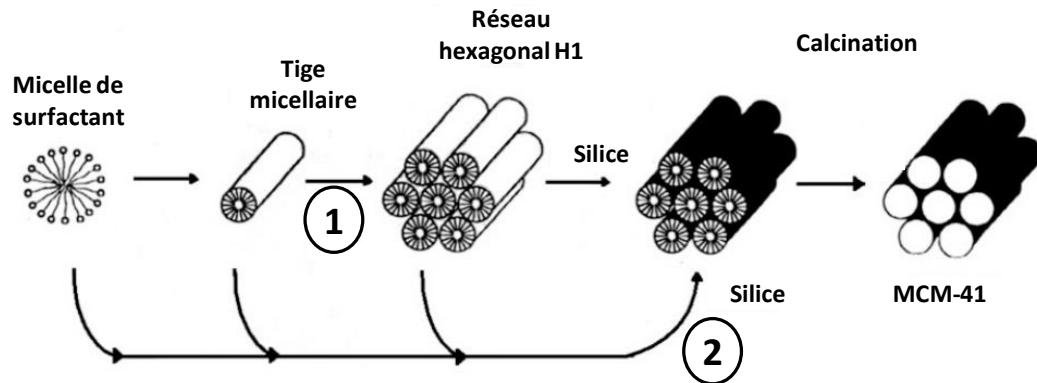


Figure I-5- Schéma du mécanisme de synthèse de MCM-41 comme il a été proposé par les chercheurs de la société Mobil [4]

La taille moyenne des pores obtenus, après calcination à 540°C sous azote pour une heure, puis sous air pour 6 heures, était de 3,25 nm. La taille des pores peut être modifiée en changeant la taille de la chaîne alkyle du surfactant ou en ajoutant un agent organique pour gonfler les micelles. Le 1,3,5-triméthylbenzène (TMB), a été utilisé par Beck et al. en tant qu'agent de gonflement pour augmenter le diamètre de mésopores principaux. Une augmentation du volume poreux total et du diamètre de pores ont été observés en augmentant le rapport molaire (TMB)/CTA⁺. Les tableaux (I-1) et (I-2) représentent la variation du diamètre expérimental des mésopores avec la longueur de la chaîne alkyle et avec le rapport (TMB)/CTA⁺.

Tableau I-1- Diamètre des pores en nm de silices moulées avec des surfactants cationiques de longueur de chaînes alkyles hydrophobes variables [4].

N	Diamètre de pore en nm
8	1,8
9	2,1
10	2,2
12	2,2
14	3,0
16	3,7

Tableau I-2- Rapport entre le diamètre des mésopores et le rapport molaire entre l'agent de gonflement (mésitylène) et le surfactant cationique [4].

Rapport MES/surfactant	Diamètre de pore en nm
0	3,8
0,7	4,5
2,0	6,2

Dans la même étude, Beck et al. ont montré que différentes géométries peuvent coexister, la géométrie hexagonale reste dominante avec un rapport organique/inorganique inférieur à 1, mais avec un rapport plus grand, une phase additionnelle cubique est détectée.

Les interactions entre les espèces organiques et inorganiques peuvent également être de type S^+I^- , $S^+M^+I^-$, S^0I^0 ou N^0I^0 , M est un intermédiaire cationique, X est un intermédiaire anionique, S^0 est le surfactant neutre, I^0 est un oligomère inorganique hydraté, et N^0 est un Template non ionique [10]. La figure (I-6) résume les types d'interaction inorganique-organique qui ont été décrits dans les hybrides.

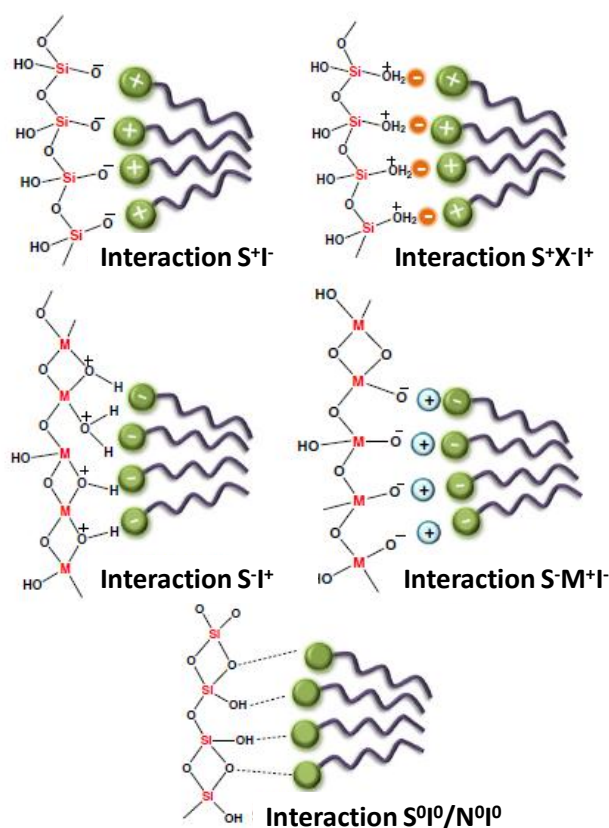


Figure I-6- Les types d'interactions entre un surfactant organique et des espèces inorganiques [11]

La charge de la source de silice peut être contrôlée par le pH, les espèces siliciques sont positivement chargées à pH plus petit que 2, neutres à pH = 2 (point isoélectrique) et négativement chargées à pH plus grand que 2. On parle d'auto-assemblage coopératif parce que la formation des phases est spontanée mais la chimie dans l'eau des surfactants est modifiée par la présence des espèces inorganiques. En effet pour une composition qui ne correspond qu'à une phase organique lamellaire pure, un réseau 2D hexagonal va être formé. De même la chimie dans l'eau des espèces inorganiques, chargées va être différente de celle des espèces inorganiques seules : des condensations vont pouvoir être détectées entre des agrégats portant les mêmes charges qui devraient se repousser. Un schéma proposé par G.D. Stucky pour résumer ce mécanisme a été publié dans la référence [10] est repris ci-dessous (figure (I-7)). On parle de mécanisme d'auto-assemblage coopératif pour indiquer que les molécules organiques et inorganiques s'assemblent et que dans l'assemblage obtenu les propriétés des molécules organiques sont modifiées par la présence des espèces inorganiques et qu'inversement, les propriétés des molécules inorganiques sont modifiées par la présence des molécules organiques.

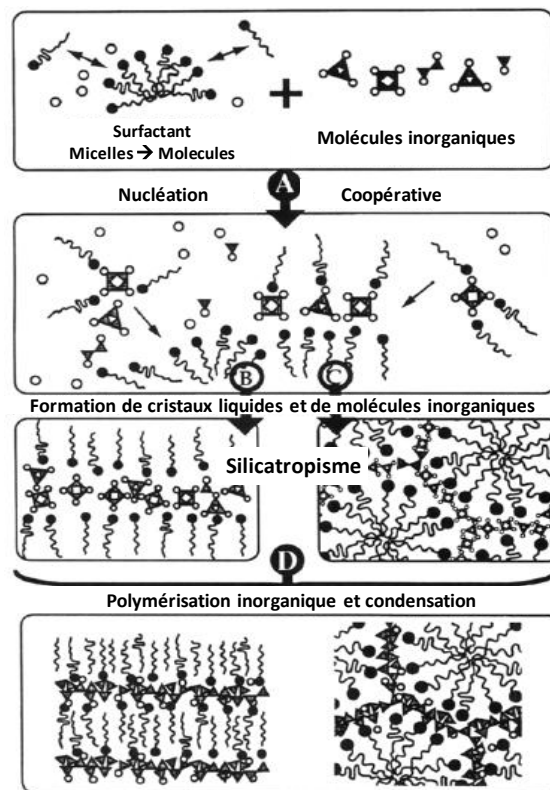


Figure I-7- Mécanisme de l'auto-assemblage coopératif, tel que proposé dans la référence [12].

Plusieurs paramètres influencent l'auto-assemblage des surfactants, et par la suite affectent la forme, les dimensions et la taille des pores. La nature du surfactant utilisé, la longueur de la chaîne alkyle, la concentration du surfactant, la température, le pH du milieu sont autant de paramètres qui influencent la structure et la géométrie. Les contre ions intermédiaires ont une grande influence sur l'interaction organique-inorganique. Les micelles peuvent s'allonger et passer d'une forme sphérique à la forme des bâtonnets en changeant de contre-ions, [13] [14]. Le changement de force ionique dû à l'ajout d'un sel comme NaCl ou NaBr, assure également la transformation des micelles sphériques en une forme lamellaire. Le passage d'une faible concentration en surfactant à une concentration plus élevée assure l'allongement des micelles d'une forme de sphère à une forme cylindrique. Des concentrations plus élevées facilitent le passage à la phase lamellaire. Zielinski et al. et Lindman et al. ont étudié le passage de la forme sphérique à la forme cylindrique qui peut pour une concentration donnée avoir lieu sous l'effet de la température. Le volume des micelles ioniques diminue avec un abaissement de la température alors que l'effet inverse a été observé avec des surfactants non ioniques [15] [16].

Différentes architectures ont été positionnées sur des diagrammes de phases, (figure (I-8)), reprenant les paramètres expérimentaux, concentration et température. Un exemple est reproduit ci-dessous dans le cas du CTAB. L'utilisation de ce type de diagrammes avec addition d'un précurseur inorganique, n'a rien de trivial.

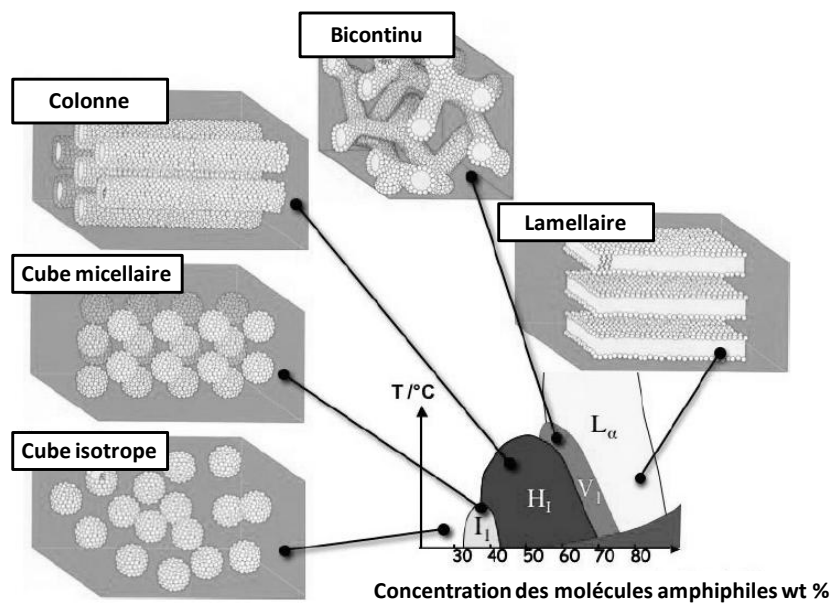


Figure I-8- Schéma de diagramme de phases pour un système lyotrope

d) Les silices de type SBA-15

Des essais de synthèse des silices mésoporeuses en remplaçant les surfactants ioniques par des surfactants neutres ont été effectués avec l'objectif affiché de diminuer les interactions entre les surfactants organiques et l'architecture minérale en passant d'interactions électrostatiques fortes à des interactions plus faibles (par exemple des liaisons hydrogène) afin de faciliter l'élimination des organiques et de les rendre réutilisables.

Plusieurs essais de Pinnavaia ont décrites des silices à porosité non ordonnées (des MSU pour Michigan State University) [17]. La première description d'architectures ordonnées est due au groupe du Prof. G.D. Stucky en 1998 [18] [19] en utilisant plusieurs copolymères tri-blocs, en particulier du Pluronic P123 comme surfactant. Ces silices sont appelées les SBA pour Santa Barbara. Différents types de SBA avec des architectures différentes en particulier des architectures 2 D hexagonale et une variété cubique (I_{3ad}), SBA-15 et SBA-16, ont été obtenues en adaptant la température, de copolymère (P123 pour hexagonale et F127 pour cubique) et le pH de la synthèse. Ces silices présentent plusieurs avantages par rapport à d'autres silices mésoporeuses comme les MCM-41 et MCM-48. Premier avantage, l'épaisseur de leurs murs inorganiques est ajustable entre 3 et 6 nm, ce qui leur confère une bonne stabilité en particulier dans l'eau même en l'absence de greffage. Deuxième avantage, les diamètres de mésopores sont grands et peuvent être continuellement ajustés entre 3 et 30 nm. Troisième avantage, les chaînes EO sont hydratées et pénètrent profondément à l'intérieur des parois siliciques. Dans des conditions très précises de préparation, une architecture complexe et à porosité bimodale sera obtenue après calcination.

Ces silices en elles-mêmes n'ont pas de propriétés valorisables mais leurs propriétés de surface leur permettent d'être très facilement fonctionnalisables. Elles portent, en effet, de nombreux groupements silanols qui vont réagir chimiquement avec des greffons qui vont leur ajouter la propriété recherchée. Des amines peuvent être stabilisées par réaction entre de l' amino-propyltriéthoxysilane l'APTES et ces silanols. Les amines peuvent ensuite réagir avec du CO₂, et former des groupements carbamates. Des groupements thiols, destinés à piéger des métaux sont également utilisables. Les SBA-15 greffées sont maintenant présentes dans un large domaine

d'applications, la séparation [20], l'immobilisation d'enzymes [21], la libération de médicament [22], l'absorption de polluants [23], ou encore en tant que phases stationnaires polaires en chromatographie [24] [25].

Des efforts importants ont été consacrés à la préparation des silices SBA-15 avec un contrôle des paramètres expérimentaux tels que les vitesses et les modes d'agitation et les vitesses de mélange des réactifs afin de moduler la taille et de la connectivité entre les pores, la morphologie et la dimension des grains. Des travaux les plus anciens ont bien démontré l'importance des étapes de synthèse, de maturation ainsi que de traitements hydrothermaux pour altérer les volumes qui permettent des connections entre les mésopores ainsi que des mésopores à la surface externe des grains. Toutes ces étapes s'accompagnent également de modifications des diamètres des mésopores, des épaisseurs des murs inorganiques et de sa surface (la nature et la dispersion des groupements silanoles) [26].

e) Point particulier: les parois siliciques et les connections au travers ces parois

La caractéristique la plus intéressante qui sera prise en compte pour notre travail est la présence des inter-jonctions microporeuses dans les murs siliciques des silices SBA-15 qui créent une communication entre les mésopores et entre les mésopores et la surface externe des grains. Ce sont des aspects qui ont été introduits dans la littérature à partir de différentes techniques de caractérisation. 1) physisorption d'azote figure (I-9) [27] 2) par RMN du ^{129}Xe . Une autre étude par SAXS avaient conduit à la prise en compte d'une densité électronique hétérogène à l'intérieur des parois siliciques, figure (I-10) [28].

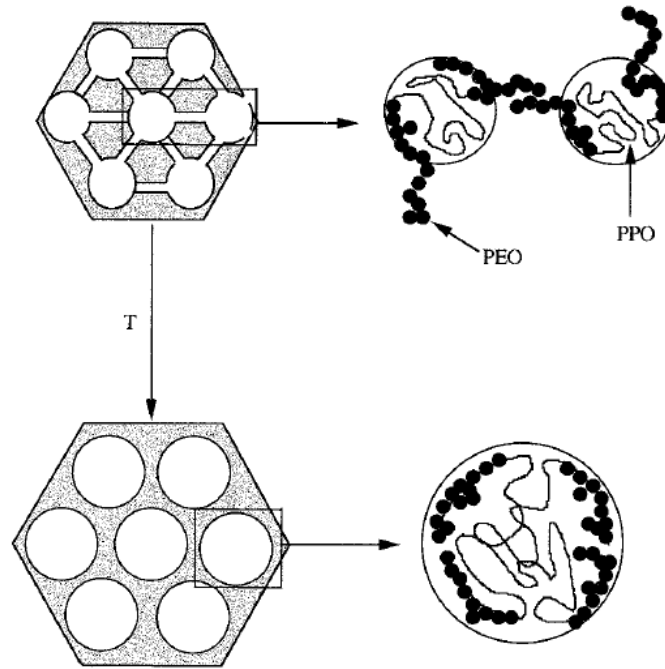


Figure I-9- (Gauche) Représentation schématique de la structure de la SBA-15 où les mésopores sont reliés par des micropores. La quantité de micropores diminue avec l'augmentation de la température de synthèse, les micropores sont disparus pour la synthèse à 130 ° C. (Droite) Les micropores sont formés en raison des interactions des chaînes PEO et des parois siliciques. Lorsque la température de synthèse augmente, les chaînes PEO sont déshydratées, la taille des mésopores augmente car les chaînes de PEO sont incluses dans les micelles [27]

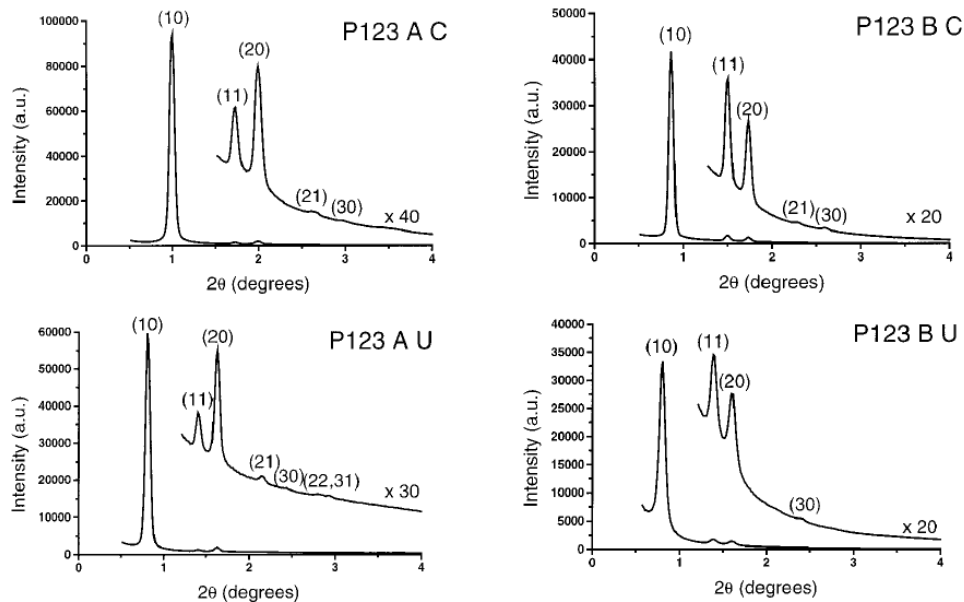


Figure I-10- Diffractions des rayons-X sur des poudres de silice SBA-15, le surfactant utilisé est le Pluronic P123. Échantillons on calcinés: P123AU et P123BU. Échantillons calcinés: P123AC et P123BC. A a été utilisé pour une silice SBA-15 non traitée hydrothermalement et B a été utilisé pour une silice SBA-15 traitée hydrothermalement à 100°C, 24 heures [28]

L'importance de cette caractéristique vient de son influence sur la forme et la taille des nanoparticules répliquées. Par exemple des pores non connectés sont appropriés en tant que nano-réacteurs pour la préparation des nano-tiges ou de nano-fils monodimensionnelles (1-D), tandis que des cadres poreux communiquants à 3-D, conduisent à la formation de répliques tridimensionnelles (3-D). Par exemple dans les travaux publiés par V. Escax et al. [29] on retrouve des nanoparticules liées les unes aux autres (fagots).

L'intérêt de cette propriété, intervient dans la forme et la morphologie des nanoparticules qui peuvent être formées par réplication, et également la formation de nanoparticules externes par diffusion thermiquement activée.

I.2. Approche expérimentale développée: quelles techniques et pourquoi?

Toutes les synthèses effectuées sont à base de tétraéthoxyorthosilane TEOS comme précurseur de la silice et d'un seul copolymère tribloc de type P123, EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀, Pluronic chez BASF. Nous avons dilué cet agent organique dans des solutions aqueuses de HCl en gardant des proportions relatives de HCl, TEOS et P123 constantes, identiques à celles préconisées par SAYARI et al. [30]. Nous avons utilisée une méthode qui a été mise au point lors du stage au LRS de Nicolas Pasquier (2008). Cette méthode dérive de celles qui ont été décrites également en partie par Sayari et al. rapport entre organique et inorganique de 60 et arrêt de l'agitation rapidement après l'addition de TEOS [30] Nous avons juste augmenté les quantités des différents réactifs jusqu'à avoir au final 2150 ml de solution aqueuse d'HCl et afin de pouvoir récupérer en une seule fois (un seul batch) 60 g de silice structurée et non calcinée.

Synthèse 1 (préparation de SBA-15 dans un milieu fortement acide, 2 mol.L⁻¹ HCl):

Un volume de 2150 mL d'HCL (1.9 mol.L⁻¹, pH zéro) est préparé à partir d'une solution commerciale d'acide à 37% en poids. Un litre de cette solution est mis dans le réacteur à doubles parois. La partie restante (1150 mL) de la même solution est utilisée pour assister l'addition de 71,78 g de P123. Le thermostat lié au réacteur est réglé à 35°C et l'agitateur mécanique est mis en rotation à une vitesse de 160 t.min⁻¹. Le volume total est maintenu à 2150 mL par une addition éventuelle d'eau. On ajoute ensuite 168 ml de TEOS goutte à goutte avec une vitesse d'addition de 2 mL.min⁻¹ avec une pompe péristaltique. L'agitation est réglée à 100 t.min⁻¹ et est arrêtée directement après l'ajout du TEOS [30]. La température est maintenue à 35°C dans les conditions statiques (bêcher ouvert pour permettre l'évaporation de l'alcool formé par l'hydrolyse du TEOS). Après 24 heures à 35°C, on récupère les grains blancs qui ont précipité en suspension dans 800 mL de liqueur de synthèse. Cet ensemble est séparé en deux lots. Dans le premier lot, le solide est récupéré par filtration sur papier, et lavage par de l'eau distillée (3 L), séché 24 heures à l'air puis calciné. Les

conditions de cette calcination, communes pour toutes les silices sont présentées à la fin de cette partie expérimentale. La silice obtenue est appelée SiO₂ (2M-sans HT). L'autre lot subi un traitement hydrothermal à 130°C avant filtration. Les bombes hydrothermales sont en acier peu oxydable et sont chemisées de polytétrafluoroéthylène (marque déposée Teflon, PTFE). Après 33 heures de traitement, les autoclaves sont refroidis jusqu'à température ambiante et ouvertes. La poudre est récupérée par filtration et lavée avec de l'eau distillée (3 L). La poudre est séchée 24 h à l'air, calcinée, et sera ensuite appelée SiO₂ (2M).

Synthèse 2 (préparation de SBA-15 dans un milieu d'acidité modérée, 0.3 mol.L⁻¹ HCl): Cette synthèse se déroule en milieu moins acide mais plus concentré. On acidifie 1319 ml d'eau avec 35,5 ml de HCl (35% ; W/W) puis on dissout dans la solution acide obtenue 71,61 g de P123. Le thermostat lié au réacteur est réglé à 35°C et l'agitation mécanique est mise en rotation à une vitesse de 160 t.min⁻¹. On ajoute ensuite 168 ml de TEOS goutte à goutte avec une vitesse de 2 mL.min⁻¹. L'agitation est réglée à 100 t.min et est arrêtée directement après l'ajout du TEOS [30] et la température est maintenue à 35°C dans les conditions statiques (bêcher ouvert pour évaporer l'alcool). Après 24 heures à 35°C en statique, on récupère 800 ml de grains blancs précipités et de liqueur de synthèse. Cet ensemble est séparé en deux lots. Dans le premier lot, le solide est récupéré par filtration et lavage par l'eau distillée (3 L), et séchage 24 h à l'air puis calcination. Les conditions de cette calcination, communes pour toutes les silices sont présentées à la fin de cette partie expérimentale. La silice obtenue est appelée SiO₂ (0.3M-sans HT). L'autre lot subit un traitement hydrothermal à 130°C, 33h avant filtration, puis il est filtré et lavé par de l'eau distillée (3 L). La poudre est séchée 24 h à l'air puis calcinée et est appelée SiO₂ (0.3M).

Synthèse 3 (préparation de SBA-15 dans un milieu à acidité modéré, 0.3 mol.L⁻¹ HCl avec maturation à basse température): Dans cette synthèse, le même protocole expérimental de la deuxième synthèse a été suivi, mais une étape de maturation a été ajoutée. Alors après l'ajout du TEOS, la température est maintenue à 35°C pour 63h 30 min dans les conditions statiques (bêcher ouvert pour évaporer l'alcool). Comme dans toutes les synthèses, on récupère les grains blancs précipités et de la liqueur de synthèse pas plus de 800 mL. Cet ensemble est séparé en deux lots. Dans le premier lot, le solide est récupéré par filtration et lavage par l'eau distillée (3 L), et séchage 24

h à l'air puis calciné. Les conditions de cette calcination, communes pour toutes les silices sont présentées à la fin de cette partie expérimentale. La silice obtenue est appelée SiO₂ (0.3M+MA-sans HT). L'autre lot subit un traitement hydrothermal à 130°C, 33h avant filtration, puis il est filtré et lavé par de l'eau distillée (3 L). La poudre est séchée 24 h à l'air puis calcinée et est appelée SiO₂ (0.3M+MA).

Pour toutes les préparations, pour supprimer les agents structurants organiques, nous avons employée une calcination à l'air à 2°C.min⁻¹ jusqu'à 500°C en maintenant à cette température pendant 6h. Suite au refroidissement spontané du four, les silices calcinées sont récupérées entre 200 et 150°C puis stockées à l'abri de l'humidité et de l'air. Cette précaution permet (comme nous le verrons lors de l'étude par spectroscopie NIR) de minimiser la présence d'eau et de silanols liés par des liaisons hydrogène.

Le tableau ci-dessous résume les noms des silices et les conditions de synthèse :

Tableau I-3- Nomenclature des silices SBA-15 synthétisées et conditions de synthèse employées

Nom de la SBA-15	Concentration d'HCl du milieu de synthèse	Traitement hydrothermal	Maturation	Calcination
SiO ₂ (0.3M)	0,3 mol.L ⁻¹ V _T = 1354,5 ml d'acide	130°C, 33 heures	Sans maturation	Calcination à 500°C, 6 heures avec une vitesse de 2°C.min ⁻¹
SiO ₂ (0.3M-sans HT)	0,3 mol.L ⁻¹ V _T = 1354,5 ml d'acide	Sans traitement hydrothermale		
SiO ₂ (0.3M+MA)	0,3 mol.L ⁻¹ V _T = 1354,5 ml d'acide	130°C, 33 heures	Maturation 63 heures à 35°C	
SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)	0,3 mol.L ⁻¹ V _T = 1354,5 ml d'acide	Sans traitement hydrothermale		
SiO ₂ (2M)	2 mol.L ⁻¹ V _T = 2150 ml d'acide	130°C, 33 heures	Sans maturation	
SiO ₂ (2M-sans HT)	2 mol.L ⁻¹ V _T = 2150 ml d'acide	Sans traitement hydrothermale		

I.3. Principaux résultats obtenus

I.3.1. Compositions chimiques (par fluorescence-X)

Les compositions chimiques des différentes silices ont été mesurées par fluorescence des rayons-X et sont résumées dans le tableau (I-4). Des teneurs en poids de silicium de l'ordre de 46-47% sont systématiquement obtenues. L'autre élément principal (oxygène) n'a pas pu être déterminé (car l'appareil n'est sensible aux éléments qu'à partir du numéro atomique $Z=12$). Des teneurs non négligeables en fer ont été mises en évidence. Le film utilisé pour préparer les échantillons est de qualité Prolene et contient des ppm de Fe (Chemplex). Les ions chlorures sont des résidus de la synthèse et leurs concentrations dépendent du pH et donc de la quantité d'HCl employé. Des teneurs résiduelles en chlore sont également détectées et dix fois plus importantes pour les silices préparées dans HCl 2 mol.L⁻¹ que dans les préparations plus diluées.

Tableau I-4- Les pourcentages en poids des éléments Si, Fe et Cl sur toutes les silices, les résultats ont été obtenus expérimentalement par fluorescence des rayons-X

Échantillon	% Si	% Fe	% Cl
SiO₂ (2M)	47	0,03	0,03
SiO₂ (2M-sans HT)	47	0,03	0,03
SiO₂ (0.3M)	46	0,03	0,003
SiO₂ 0.3M-sans HT)	47	0,02	0,003
SiO₂ (0.3M+MA)	46	0,04	0,004
SiO₂ (0.3M+MA-sans HT)	47	0,02	0,004

I.3.2. Forme des grains de silice (par MEB et MET)

Les micrographies MEB sont regroupées sur les figures (I-11) et (I-12). La figure (I-11) illustre l'importance du pH initial. Anisotropes et très allongés avec une concentration initiale en HCl de 2 mol.L⁻¹, les grains deviennent plus larges et moins longs avec une concentration initiale de 0,3 mol.L⁻¹. Les formes sont globalement plus petites au pH le plus acide et à la dilution la plus importante.

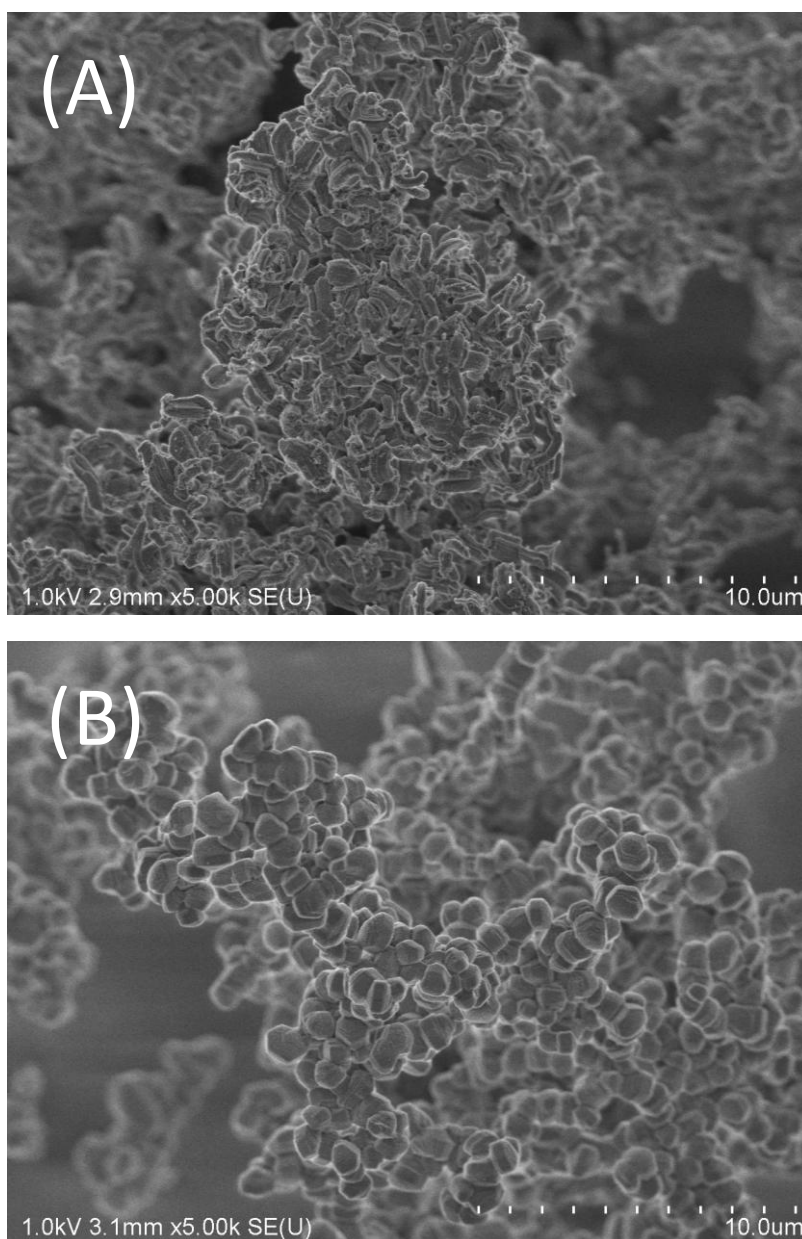


Figure I-11- Micrographies MEB sur les deux silices (A) SiO_2 (2M) et (B) SiO_2 (0.3M) traitées hydrothermalement à 130°C, 33 heures, et calcinées

Les micrographies des figures (I-12-A) à (I-12-D) ont été obtenues avec de plus grands grossissements. Les figures (I-12-A) et (I-12-B) sont à la même échelle sur SiO_2 (0.3M) et SiO_2 (0.3M+MA). Les grains sont courts, plus grands (facteur 2 sur l'épaisseur comme sur la largeur) après maturation que sans. De plus, sur les deux silices, la surface accessible et perpendiculaire au grand axe des mésopores est extrêmement rugueuse, alors que les faces parallèles au grand axe des mésopores sont très plates.

Les figures (I-12-C) et (I-12-D) correspondent à deux synthèses effectuées dans du HCl 2 mol.L⁻¹, la forme anisotrope des grains de silice principaux est conservée, alors le degré d'homogénéité est inférieur dans le second.

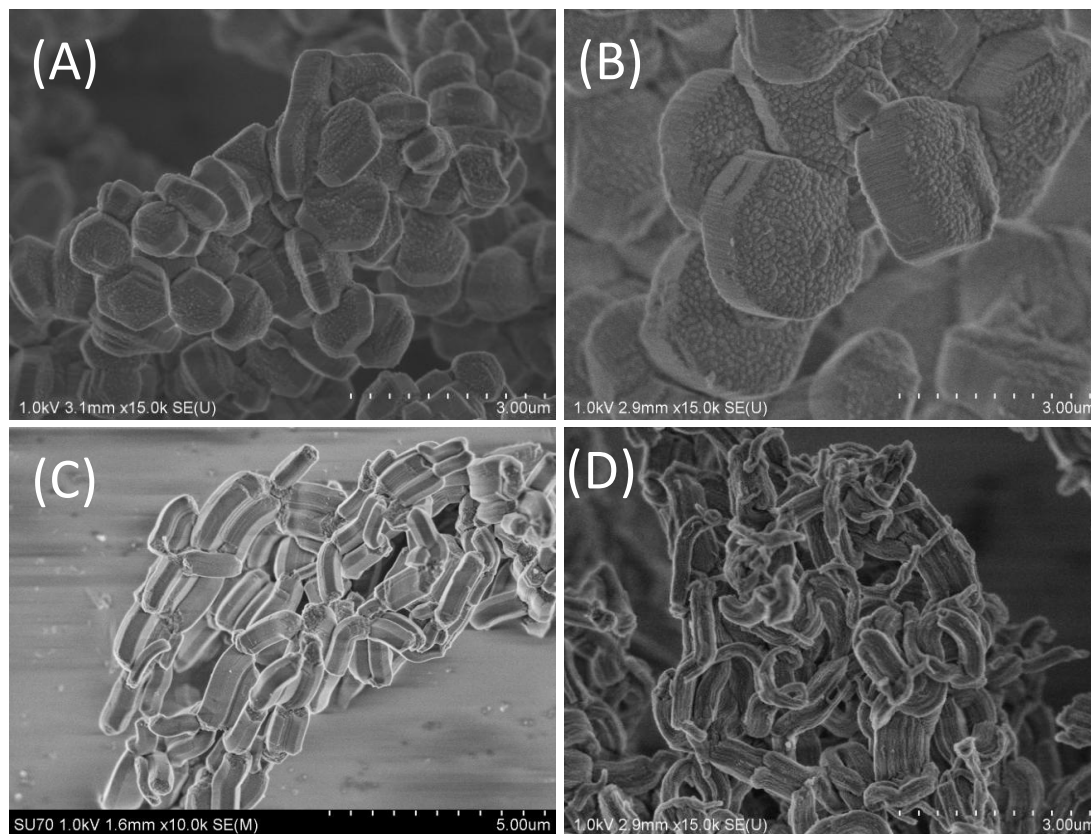


Figure I-12- Des micrographies MEB obtenues sur les trois silices (A) SiO₂ (0.3M), (B) SiO₂ (0.3M+MA) et (C) et (D) SiO₂ (2M) traitées hydrothermalement à 130°C, 33 heures et calcinées

Quelques micrographies caractéristiques obtenues en TEM sont regroupées figure (I-13). Sur deux des micrographies, figure (I-13-A et C), les mésopores sont orientés perpendiculairement au faisceau d'électrons et des bandes claires et sombres dues aux variations de densité électronique sont observées. La troisième micrographie, figure (I-13-B) a été sélectionnée pour illustrer l'aspect d'un grain en présence de débris de silice.

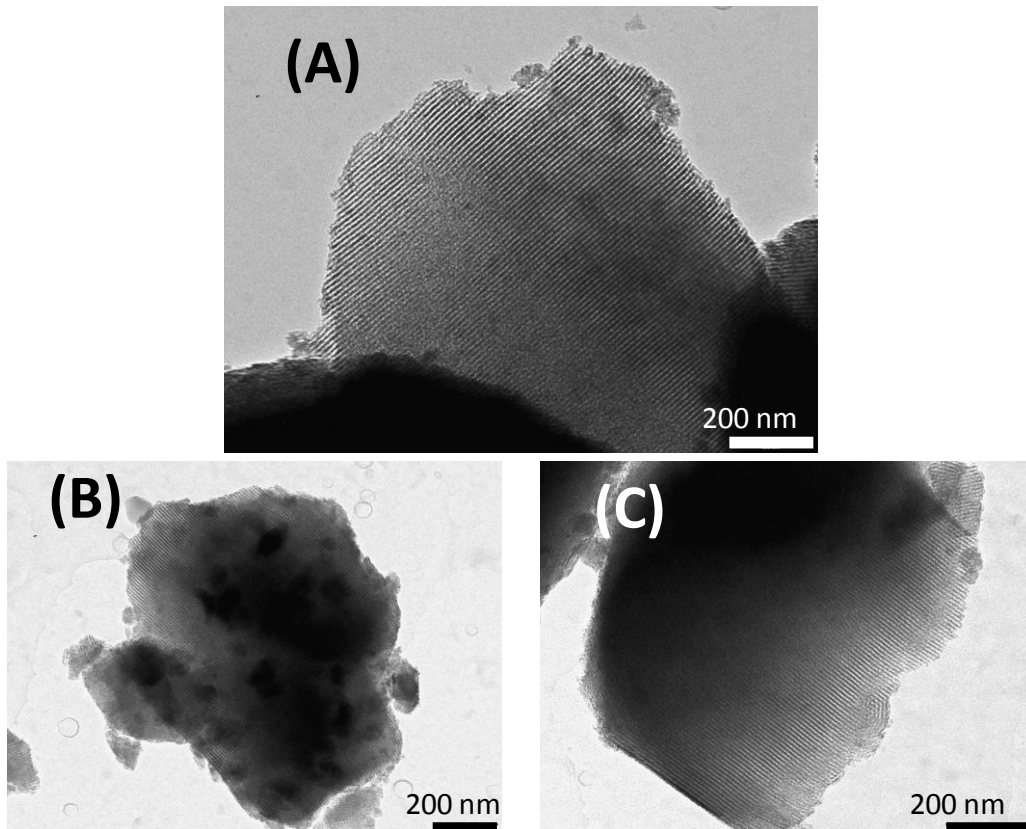


Figure I-13- Micrographies MET de quelques grains de silice caractéristiques, A) SiO_2 (0.3M+MA), B) et C) SiO_2 (0.3M+MA-sans HT)

I.3.3. Structure et ordre entre les mésopores (par SAXS)

L'ordre entre les mésopores a été étudié par SAXS. Les diffractogrammes obtenus en réflexion, sont présentés sur la figure (I-14). Avec les silices les mieux structurées, on observe trois pics de diffraction principaux corrélés à une maille 2D hexagonale. La diffraction indexée (100) apparaît à bas angles et elle est la plus intense. Les deux diffractions suivantes indexées (110) et (210) sont détectées entre 1,5 et 2,2 en angle 2θ . La comparaison proposée, figure (I-14-1), entre les SAXS enregistrés sur les silices SiO_2 (2M), SiO_2 (0.3M) et SiO_2 (0.3M+MA), n'est que qualitative car les 3 enregistrements ont été effectués avec des réglages différentes du couteau employé pour éviter la réflexion spéculaire (l'éblouissement du détecteur par le faisceau incident à très petits angles, cet éblouissement se manifeste clairement sur la courbe 1-b).

Les diffractogrammes des silices SiO₂ (2M) calcinées, avec et sans traitement hydrothermal, sont comparés dans la figure (I-14-2). Le traitement hydrothermal s'accompagne d'une forte augmentation du paramètre de maille et de l'intensité diffracté, ce qui indique des mésopores parfaitement ordonnés.

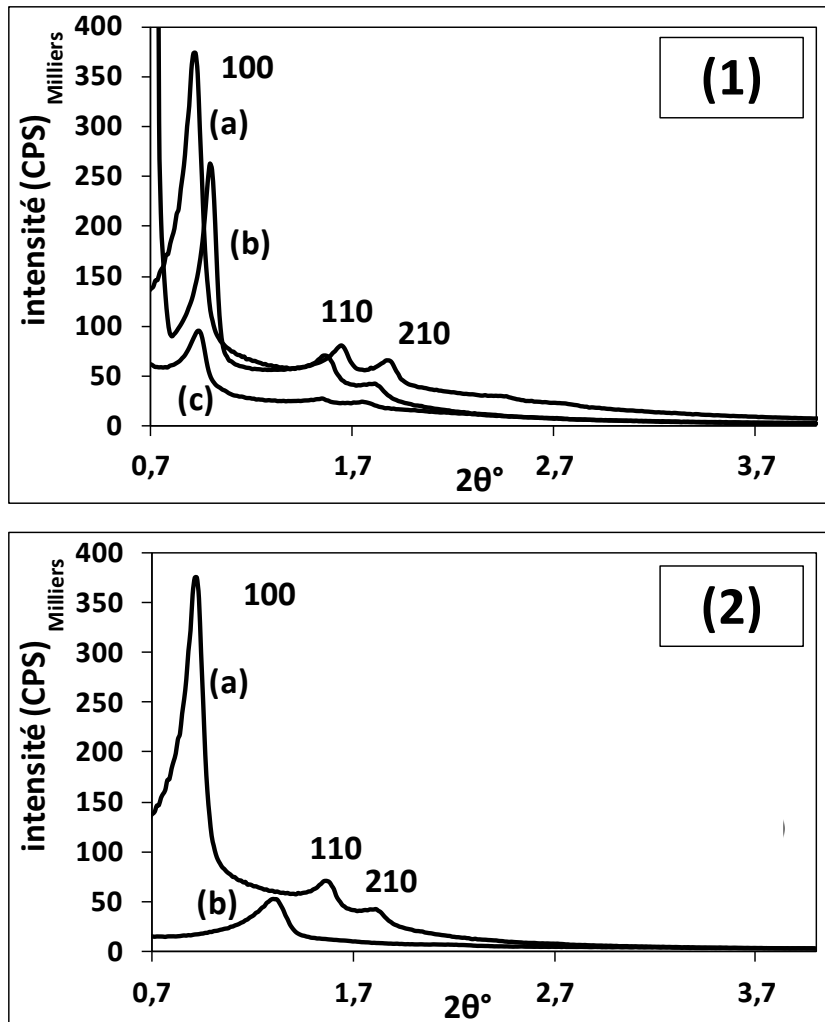


Figure I-14- Diffractogrammes des rayons-X à petits angles (SAXS)

(1) les trois silices traitées hydrothermiquement à 130°C, 33 heures, et calcinées :

(a) 2 mol.L⁻¹ SiO₂ (2M), (b) SiO₂ (0.3M+MA) et (c) SiO₂ (0.3M+MA)

(2) les silices préparées dans un milieu acide de concentration 2 mol.L⁻¹ d'HCl, et calcinées :

(a) SiO₂ (2M) et (b) SiO₂ (2M-sans HT) sans traitement hydrothermale

Le calcul du paramètre de maille a , est basé sur la position du pic (100) et la relation géométrique suivante :

$$a = \frac{2d_{hkl}}{\sqrt{3}}$$

Les résultats de structure sont regroupés dans le tableau (I-5).

Tableau I-5- Distances réticulaires et paramètres de mailles a mesurés sur les trois silices traitées hydrothermalement et calcinées (500°C, 6 heures)

Échantillons	d_{100} (nm)	D_{110} (nm)	d_{210} (nm)	Paramètre de maille (a) (nm)
SiO ₂ (0.3M)	10,2	5,9	5,1	11,8
SiO ₂ (0.3M+MA)	8,7	5,3	4,7	10,0
SiO ₂ (2M)	9,6	5,6	4,8	11,1

I.3.4. Propriétés texturales (analyse des isothermes d'adsorptions d'azote à 77K)

a) Première analyse

Les isothermes des silices SBA-15 sont complexes et analysées en tenant compte de la présence simultanée des micropores et des mésopores. Une isotherme standard, telle que mesurée sur la silice SiO₂ (0.3M), se décompose en 4 domaines figure (I-15-1). Le domaine (I), avant $P/P^0 = 0,25$ correspond essentiellement à la condensation capillaire de l'azote dans les pores les plus petits (les micropores) et à la formation d'une monocouche de molécules d'azote sur toutes les surfaces accessibles. Le domaine (II) correspond à la formation d'une multicouche d'azote sur toutes les surfaces accessibles (mésoporeuses et externes). Le domaine (III) correspond à une augmentation brutale de la quantité d'azote adsorbée et au remplissage des mésopores. La valeur de P/P^0 à laquelle se termine la désorption est utilisée pour obtenir le diamètre des mésopores. Un calcul a été effectué en employant la méthode simple du BJH (Barett-Joyner-Halenda) [31]. Lorsqu'on arrive au domaine (IV) l'ensemble des pores est rempli et la multicouche d'azote sur la surface externe s'épaissit. Il s'agit d'une isotherme de type (IV) qui présente une hystérésis de type H1 dans les classifications proposées par l'IUPAC et décrite en détails dans la référence [32]. L'hystérésis est observée entre les branches d'adsorption et de désorption d'azote qui ne sont pas superposées. Les deux branches sont verticales et

parallèles lorsque les mésopores sont cylindriques et régulièrement espacés. Un paramètre C thermodynamique, caractérise l'interaction entre la surface solide et les molécules d'azote et s'exprime par la relation : $C = Ke^{(E_l - E_{liq})/RT}$ avec $K = a_1 n_2 / a_2 n_1$, les index 1 et 2 sont relatifs à la première et à la seconde couche d'azote adsorbées, a_i est la fraction de molécules d'azote condensées, et n_i est une constante d'échange. E_l est l'enthalpie d'adsorption de l'azote dans la première couche formée à la surface du solide, E_{liq} est l'enthalpie d'adsorption en deuxième couche et est égale à l'enthalpie de liquéfaction de l'azote, R est la constante des gaz parfaits $8,32 \text{ J.K}^{-1}$ et T est la température exprimée en Kelvin (K). Des valeurs négatives de C_{BET} sont possibles, et ont été observées sur des silices poreuses [27], mais elles indiquent généralement que le modèle simple monocouche d'azote, multicouche d'azote ne s'applique pas comme par exemple s'il y a majorité de micropores. Des variations importantes de ce paramètre s'interprètent soit par une modification de la fraction microporeuse, soit par des changements dans les propriétés de surface de la silice. Dans le cas des MCM-41, un paramètre C_{BET} de l'ordre de 100 a été reporté [27].

Les isothermes d'adsorption de l'azote sur les différentes silices sont comparés figure (I-15). Dans le premier cadran (1), sont superposées les isothermes mesurées sur les silices SiO_2 (0.3M) avec et sans traitement hydrothermal. Le traitement hydrothermal s'accompagne : a) d'une diminution de la surface spécifique, b) d'un recul de la boucle d'hystérésis qui indique une augmentation du diamètre des mésopores, c) d'une augmentation très nette du volume d'azote qui désorbe, ce qui indique une augmentation du volume des mésopores. La non superposition des deux courbes pour des pressions relatives P/P^0 inférieures à 0,25 indique une contribution microporeuse plus importante en l'absence de traitement hydrothermal. Cette conclusion est conforme à l'évolution du paramètre C_{BET} qui diminue d'un facteur supérieur à 5 après le traitement hydrothermal.

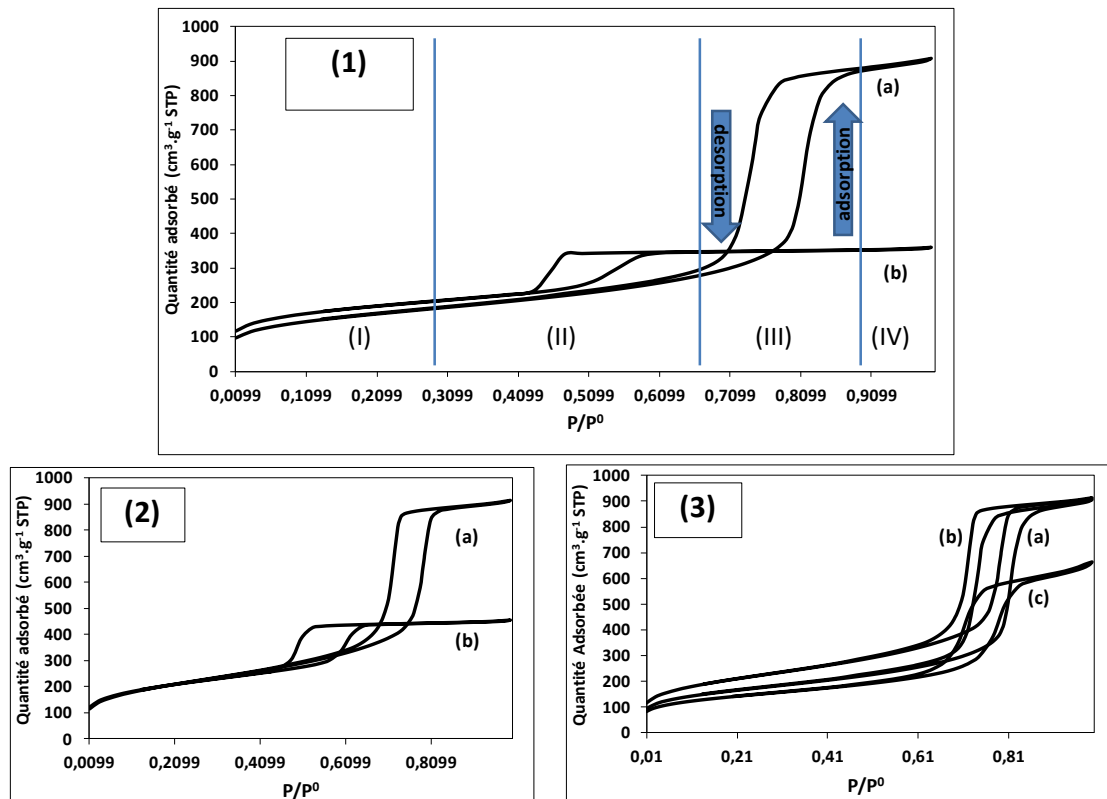


Figure I-15- Isothermes de physisorption d'azote

Cadran (1) les silices synthétisées dans un milieu acide de concentration $0,3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$:

(a) avec traitement hydrothermale à 130°C , 33 heures SiO_2 (0.3M) et (b) sans traitement hydrothermale SiO_2 (0.3M-sans HT)

Cadran (2) les silices synthétisées dans un milieu acide de concentration $0,3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$ maturées 63 heures à 35°C :

(a) avec traitement hydrothermale à 130°C , 33 heures SiO_2 (0.3M-+MA) et (b) sans traitement hydrothermale SiO_2 (0.3M-+MA-sans HT)

Cadran (3) les trois silices traitées hydrothermalement à 130°C , 33 heures, mais synthétisées dans des milieux acides de concentrations différentes :

(a) SiO_2 (0.3M), (b) SiO_2 (0.3M+MA) et (c) SiO_2 (2M)

La figure (II-15-2) présente les résultats obtenus sur les silices SiO_2 (0.3M+MA), avec et sans traitement hydrothermal. Cette fois, la surface spécifique est pratiquement constante, le diamètre de pores et le volume poreux augmentent. Une différence essentielle est observée à basse valeur de pression relative P/P^0 en dessous de 0,25. En effet, après maturation et avec ou sans traitement hydrothermal, les courbes sont superposées. On peut estimer que sur cette silice, la contribution microporeuse avant traitement hydrothermal est faible. Dans ce cas, la diminution du paramètre C_{BET} , après le traitement hydrothermal, n'est que d'un facteur 2.

La courbe de physisorption sur la silice SiO₂ (2M) sans traitement hydrothermal n'est pas présentée. Elle indique une silice très microporeuse et des pores très connectés entre eux.

Les courbes obtenues avec les trois silices, SiO₂ (0.3M), SiO₂ (0.3M+MA) et SiO₂ (2M) après traitement hydrothermal à 130°C, 33 heures et calcination à 500°C sont superposées Figure (I-15-3). D'après l'allure des courbes, le diamètre des mésopores le plus important, est mesuré avec la silice SiO₂ (0.3M), le plus petit avec la silice SiO₂ (0.3M+MA). La contribution microporeuse la plus importante est observée avec la silice SiO₂ (0.3M+MA). L'ensemble des caractérisations texturales obtenues est résumé dans le tableau (I-6).

Tableau I-6- Résultats de physisorption d' N_2 obtenues sur toutes les silices synthétisées. Le numéro entre parenthèse indique la concentration d'HCl dans le milieu de synthèse, et sans HT signifie que la silice n'a subi aucun traitement hydrothermale

Nom du SBA-15	V _{poreux} (cm ³ .g ⁻¹)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Diamètre des pores (nm)	Paramètre C _{BET}
SiO ₂ (2M)	0,99	472	8,9	918,8
SiO ₂ (2M-sans HT)	0,37	596	3,8	-260,0
SiO ₂ (0.3M)	1,38	582	9,1	166,2
SiO ₂ (0.3M-sans HT)	0,55	653	3,8	1032,8
SiO ₂ (0.3M+MA)	1,40	741	8,2	119,5
SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)	0,70	732	4,2	212,6

La distribution des valeurs différentielles dV/dD en fonction des diamètres des pores est présentée dans la figure (I-16). La figure (I-16-1) correspond aux mesures en désorption et a été utilisé pour caractériser les mésopores. La figure (I-16-2) correspond aux mesures en adsorption et nous l'avons utilisé pour comparer les fractions microporeuses des trois silices. Cette figure confirme une présence de micropores minimale dans le cas de la silice SiO₂ (2M). Les plus larges des mésopores sont bien, comme indiqué précédemment ceux de la silice SiO₂ (0.3M).

Dans le cas de la silice SiO₂ (2M), les micropores deviennent plus ouverts après le traitement hydrothermal, et des petits mésopores de diamètres proches de 3,6 nm sont détectés.

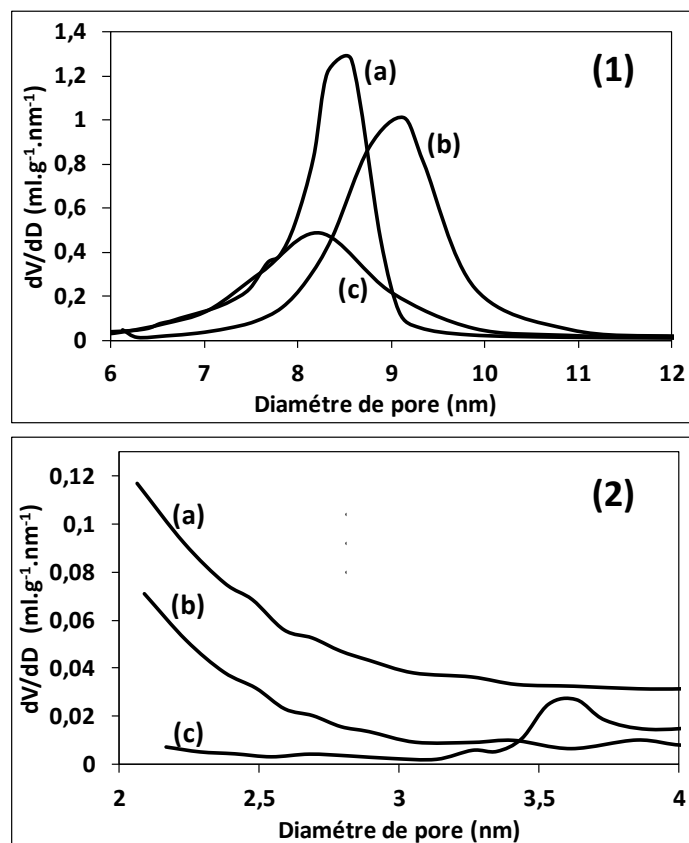


Figure I-16- Distributions différentielles des volumes poreux en fonction des diamètres des pores, résultats obtenus après physisorption d’N₂ sur les trois silices, (a) SiO₂ (0.3M+MA), (b) SiO₂ (0.3M) et (c) SiO₂ (2M), traitées hydrothermalement à 130°C, 33 heures, puis calcinées à 500°C, 2°C.min⁻¹ et palier de six heures

b) Seconde analyse

De façon à évaluer les volumes microporeux, et à n’est pas être obligé d’introduire un isotherme de référence, nous avons employé la méthode de calcul de *t* (épaisseur statistique de la couche d’azote) proposée par Harkin et Jura [32]. La valeur de *t*, est calculée à partir de l’équation :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{p}{p^0}\right)}}$$

La courbe est tracée en reportant les volumes adsorbés en fonction de t . On repère trois domaines, une première ligne oblique, proche d'horizontale (droite (1)), une seconde très verticale qui correspond au remplissage des mésopores, et une troisième oblique (droite(2)). L'ordonné à l'origine et la pente des droites (1) et (2) ont été calculées. L'ordonné à l'origine de la droite (1), donne le volume microporeux en unité standard de température et de pression (STP). La conversion entre les valeurs en STP et les valeurs en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à 77K est obtenue en multipliant par un facteur tenant compte de la masse molaire, du volume molaire et de la densité à 77K de l'azote, $M_{\text{N}_2}/(V_m \cdot \rho_{\text{N}_2})$. L'ordonné à l'origine de la droite (2) est égale à la somme du volume microporeux et du volume mésoporeux.

Les valeurs obtenues sur les différentes silices synthétisées sont présentées dans le tableau (I-7)

Tableau I-7- Les valeurs des volumes microporeux et des volumes poreux totaux obtenues par la méthode t-plot

Échantillon	Droite (1)				Droite (2)			
	O.O ₁	Pente (1)	V _{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	S _{totale} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	O.O ₂	pente (2)	V _{poreux total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	S _{externe} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
SiO ₂ (0.3M)	18,1	332	0,028	1243	803	56,8	1,24	213
SiO ₂ (0.3M-sans HT)	68,1	276	0,105	1030	339	11,4	0,52	42
SiO ₂ (0.3M+MA)	25,4	415	0,039	1550	843	36,9	1,3	138
SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)	63,0	333	0,097	1245	427	16,0	0,66	60
SiO ₂ (2M)	12,7	283	0,019	1057	488	93,7	0,75	350
SiO ₂ (2M-sans HT)	53,4	279	0,082	1042	199	24,8	0,31	92

Le volume microporeux le plus petit, a été mesuré sur la silice SiO₂ (2M), les plus grands ont été obtenus sur les silices synthétisées dans un milieu 0,3 mol.L⁻¹ d'HCl, et sans traitement hydrothermale, et sur la même silice maturée. Une diminution des volumes microporeux et une augmentation des volumes poreux totaux ont été observées après traitement hydrothermal. Ces résultats confirment les résultats obtenus par la première étude.

Dans le cas des silices traitées hydrothermalement, les volumes microporeux résiduels sont de plus sans doute surévalués car les gammes de diamètres de pores prises en compte pour définir les droites (1), intègrent des valeurs comprises entre 1,9 et 5,6 nm (tableau (I-8)).

Tableau I-8- Gammes de diamètres de pores dans lesquelles ont été tracées les droites (1) et (2) sur les courbes de t-plot obtenues sur chaque silice

Échantillon	Droite (1)			Droite (2)		
	Borne inférieur de t (nm)	Borne supérieur de t (nm)	Gamme de diamètres de pores (nm)	Borne inférieur de t (nm)	Borne supérieur de t (nm)	Gamme de diamètres de pores (nm)
SiO ₂ (0.3M)	0,437	0,827	1,9-5,6	1,091	1,761	10,6-75,4
SiO ₂ (0.3M-sans HT)	0,417	0,524	1,8-2,6	0,714	1,754	4,1-73,0
SiO ₂ (0.3M+MA)	0,469	0,716	2,1-4,2	1,093	1,791	10,7-87,1
SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)	0,427	0,597	1,8-3,0	0,766	1,776	4,8-80,9
SiO ₂ (2M)	0,501	0,728	2,3-4,3	1,035	1,790	9,3-86,5
SiO ₂ (2M-sans HT)	0,417	0,551	1,8-2,7	1,777	1,962	81,1-357,0

Les surfaces spécifiques ont été calculées en partant des volumes adsorbés à P/P⁰ de 0,4 sur les silices (n_{0,4}) et sur une silice de référence Aerosil 300 (Degussa) (n_(référence)) et l'utilisation de la formule suivante:

$$\frac{S_{\text{à déterminer}}}{S_{\text{référence}}} = \frac{n}{n_{0,4}(\text{référence})}$$

La surface externe la plus importante est obtenue sur la silice SiO₂ (2M), ce résultat est conforme à la petite taille des grains de cette silice qui a été observée sur les micrographies de MEB.

I.3.5. Défauts de surface de la silice (par spectroscopie NIR)

Les spectres en réflexion diffuse dans le domaine NIR ont été enregistrés directement sur les poudres de silice calcinées, avec une cellule interne de 7 cm de diamètre, recouverte de polytétraéthylène (téflon, ≈ 100% réfléchissante) et avec une résolution de 1 nm et à une vitesse de 600 nm.min⁻¹. Sur ces spectres on remarque trois zones distinctes contenant des informations sur les molécules d'eau et sur les groupements silanols contenus dans les échantillons. Un exemple typique de spectre tel qu'obtenu sur la silice SiO₂ (2M) avec ces trois zones indiquées par les symboles (I), (II) et (III) est présentée à la figure (I-17-a). Les bandes observées dans la gamme NIR sont des harmoniques et/ou des combinaisons des bandes de vibration primitives qui sont observables dans la gamme IR. Des identifications de ces bandes ont été proposées

pour différentes silices. Les attributions qui sont regroupées dans le tableau (I-9) ont été obtenues pour des silices d'origine sol-gel et sont transférables à nos silices. Les positions obtenues sur nos spectres sont résumées dans le tableau (I-10).

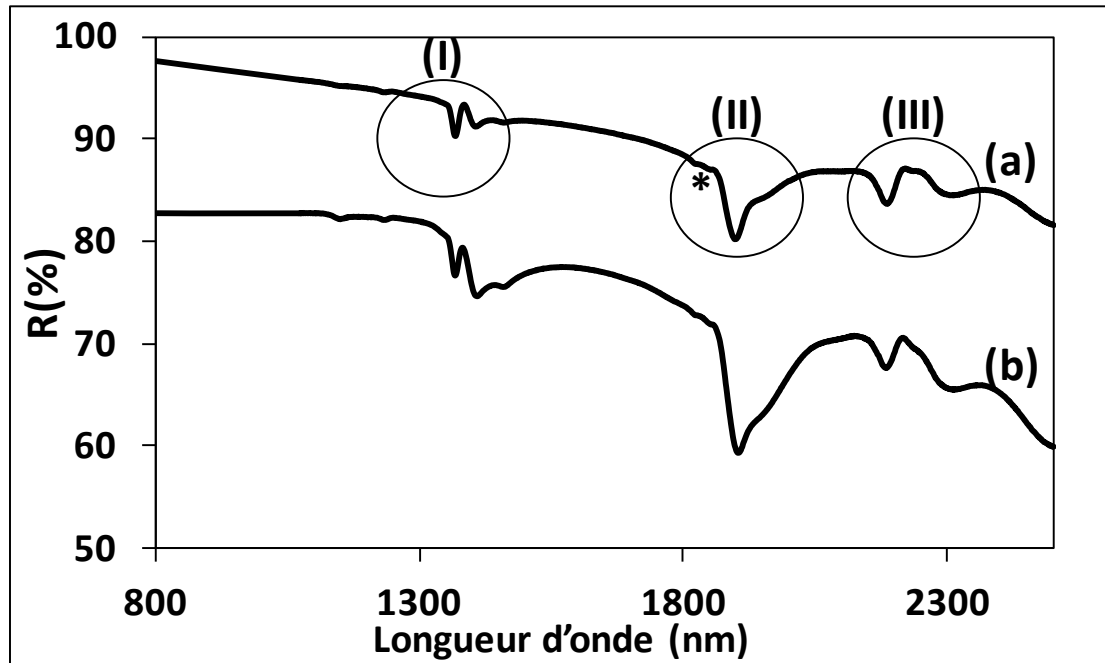


Figure I-17- Spectres dans la gamme NIR (entre 800 et 2500 nm) et en réflexion diffuse obtenus sur les silices synthétisées dans un milieu acide de concentration 2 mol.L^{-1} HCl, (a) avec traitement hydrothermal à 130°C , 33 heures et calcinées SiO_2 (2M) et (b) sans traitement hydrothermale SiO_2 (2M-sans HT)

Dans la zone (I), on remarque la signature fine correspondant à des groupements silanoles isolés ou vicinaux. Deux bandes plus larges impliquent des liaisons hydrogène entre des groupements silanoles voisins et/ou entre des silanoles et des molécules d'eau. La zone (II) est plus directement sensible à la présence de molécules d'eau. La zone (III), très souvent décomposée dans la littérature pour obtenir des pourcentages relatifs en eau et en groupements silanoles. Elle semble de fait moins précise qu'une comparaison visuelle entre les zones (I) et (II) qui ne sont pas toujours accessibles avec des appareils de laboratoire. Dans cette zone (III), on note la présence de deux pics bien distincts localisés à 2183 et 2294 nm. Les silices de différentes origines contiennent toutes ces vibrations et déformations, un travail d'identification utilisant des spectres NIR bruts ou dérivés sur des gels de silice [33] [34].

Les silices SiO_2 (2M) avec et sans traitement hydrothermal, sont comparées sur les figures (I-17-a) et (I-17-b). Sans traitement hydrothermale, il y a plus d'eau dans la

zone (II). Dans la zone (I), on note l'absence d'évolution du premier pic, ce qui confirme son attribution principale à des silanols isolés (et non géminés). Dans la zone (III), les deux pics restent observables.

Dans la figure (I-18), sont comparés les spectres obtenus avec trois silices, SiO_2 (2M), SiO_2 (0.3M) et SiO_2 (0.3M+MA), ayant subit le même traitement hydrothermale (130°C, 33 heures). L'acidité initiale du milieu de synthèse est un des facteurs capable de modifier la quantité d'eau. Une augmentation importante du nombre de groupements silanols isolés ou géminés est observée sur la silice qui a subit une maturation. Des quantifications plus précises, par ATD-ATG et par RMN des noyaux ^{29}Si . Dans la zone (III), on note un élargissement progressif du premier pic qui est localisé à 2183 nm, bien distinct du second pic localisé à 2294 nm avec la silice SiO_2 (2M). Les deux pics donnent un massif continu avec la silice SiO_2 (0.3M). Après maturation, le second pic n'apparaît plus que sous une forme d'épaulement. La forte intensité du premier pic observé après maturation est à corrélérer à une présence importante de groupements siloxanes dissymétriques qui semble associé à l'aspect rugueux des surfaces qui a été mis en évidence sur les micrographies MEB.

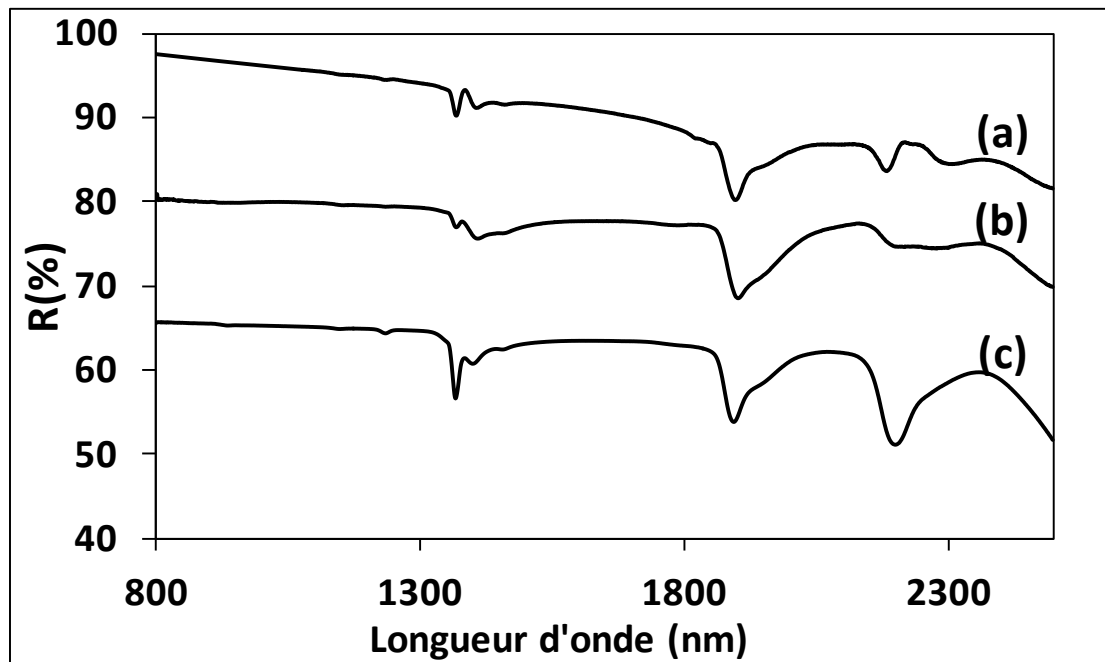


Figure I-18- Spectres en réflexion diffuse dans le domaine NIR (entre 800 et 2500 nm) sur les trois SBA-15, (a) SiO_2 (2M), (b) SiO_2 (0.3M) et (c) SiO_2 (0.3M+MA), traitées hydrothermalement à 130°C, 33 heures, et calcinées

Les spectres NIR qui sont présentés figure (I-19) sont particuliers car ils ont été enregistrés sur la même silice, mais avant et après un broyage mécanique dans un

mortier en agathe. Une augmentation des signaux est observée dans les trois zones. La zone (III) est particulièrement informative, puisque deux nouveaux signaux indiquent l'ouverture de ponts siloxanes. Les radicaux formés sont également étudiables dans la gamme UV mais ont pu évoluer en présence de l'oxygène de l'air, de traces d'eau et de CO₂ présentes et n'ont pas été étudiés plus avant dans ce travail.

Tableau I-9- Les attributions des pics obtenus par spectroscopie, dans le domaine de NIR (entre 800 et 1200 nm) sur des silices sol-gel [34]

Zone	Domaines	Position – longueur d'onde (nm)	Attribution
I-	Autour de 1400 nm	1367 1384 1404 1457	Troisième Harmonique des élongations des liaisons OH - Silanoles isolés Silanoles vicinaux (2 OH sur le même atome de silicium) - Silanoles liés par des liaisons hydrogène - Molécules d'eau liées au silanoles - Molécules d'eau liées entre elles
II-	Autour de 1900 nm	1881 1897 1953	Bandes de combinaison entre des élongations de liaisons OH et des déformations de liaisons Indicateur de la présence des molécules d'eau et du degré d'hydratation des silices
III-	Autour de 2200 nm	2183 (2213) 2261	Bande de combinaison avec une contribution des élongations OH et des déformations Si-O-Si Bande de combinaison avec une contribution des élongations OH (silanoles liés par des liaisons hydrogène) et des déformations Si-O-Si

Tableau I-10- Positions des principales bandes de réflexion diffuse observées sur les spectres des figures (I-17) et (I-18). Ces mesures ont été effectuées directement sur les courbes traitées en Excel

Silice	Zone (I)	Zone (II)	Zone (III)
SiO ₂ (0.3M)	1366, 1404 et 1462	1901 et 1949	2194 et 2296
SiO ₂ (0.3M+MA)	1366, 1398 et 1457	1894 et 1947	2203 et épaulement 2294
SiO ₂ (2M)	1365, 1403 et 1453	1896 et 1956	2183 et 2294
SiO ₂ (2M-sans HT)	1366, 1406 et 1461	1904 et 1962	2183 et 2296

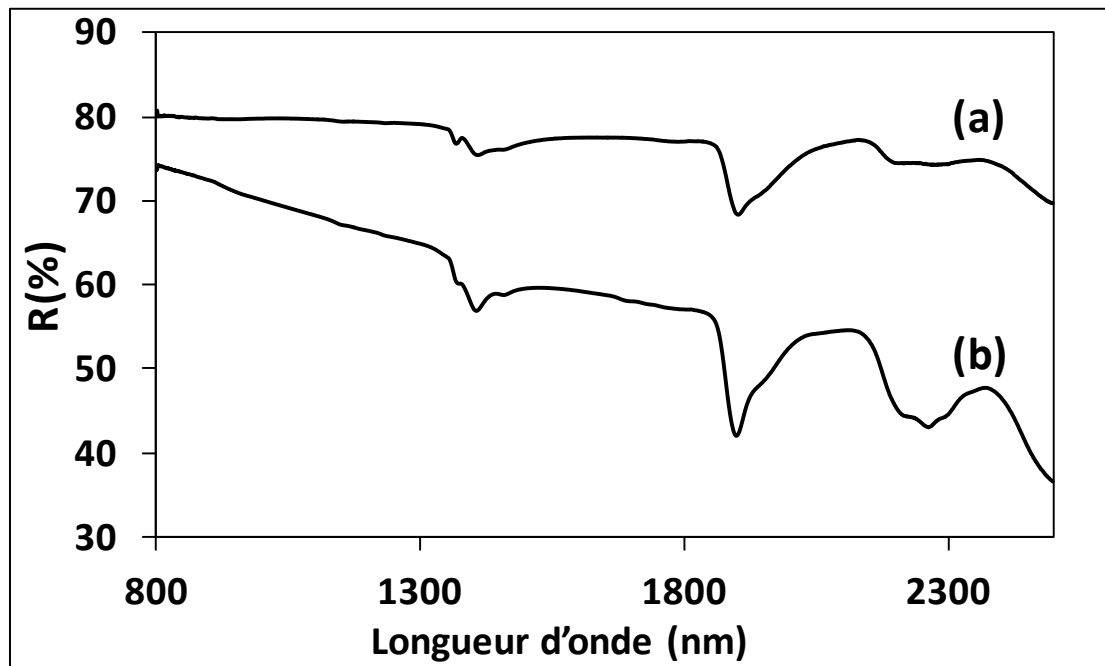


Figure I-19- Effet d'un broyage (3 minutes), spectres obtenus sur la même silice SiO₂ (0.3M), (a) avant et (b) après un broyage dans un mortier d'agate

Outre un effet marqué sur la quantité d'eau, qui augmente avec le broyage, la zone (III) est très fortement modifiée, à la place des deux pics identifiés sur les silices précédentes (2226 et 2308 nm), un pic intermédiaire à 2265 nm est observé.

Les enregistrements de spectres suivants, ont été effectués avec une cellule environnementale et en employant un jeu de miroirs appelé mante religieuse. Ces deux éléments sont repris sur la photo et le schéma présentés figure (I-20). Sur la cellule, on reconnaît à l'extrême gauche et l'extrême droite des connexions métalliques qui permettent l'entrée et la sortie d'un gaz, au centre une connexion additionnelle permet une addition de gaz secondaire ou une mise sous vide. Le dôme du dessus porte trois fenêtres optiques, une pour l'entrée du faisceau lumineux, une pour la détection du faisceau transformé par l'échantillon et une troisième pour

permettre le suivi visuel des couleurs des échantillons. L'échantillon sous forme de poudre est déposé au sommet d'une cartouche chauffante. Un courant d'eau est indispensable pour éviter toute augmentation de température au niveau du dôme et des fenêtres. Les tuyaux transparents qui apportent l'eau qui permet de thermostatier la cellule sont visibles. Le montage optique surnommé « mante religieuse » est composé de quatre miroirs plans et d'un miroir parabolique qui permettent de focaliser le faisceau lumineux sur l'échantillon et de collecter les rayonnements émis (réflexion).

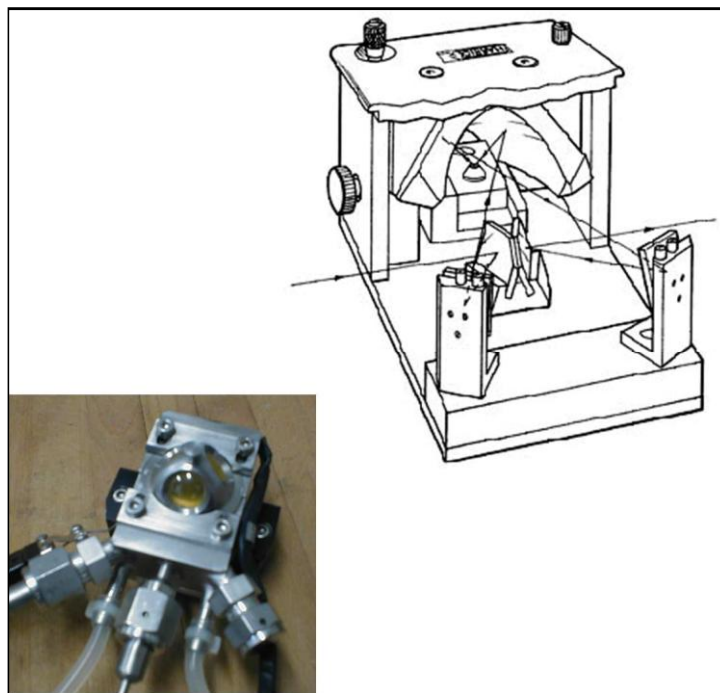
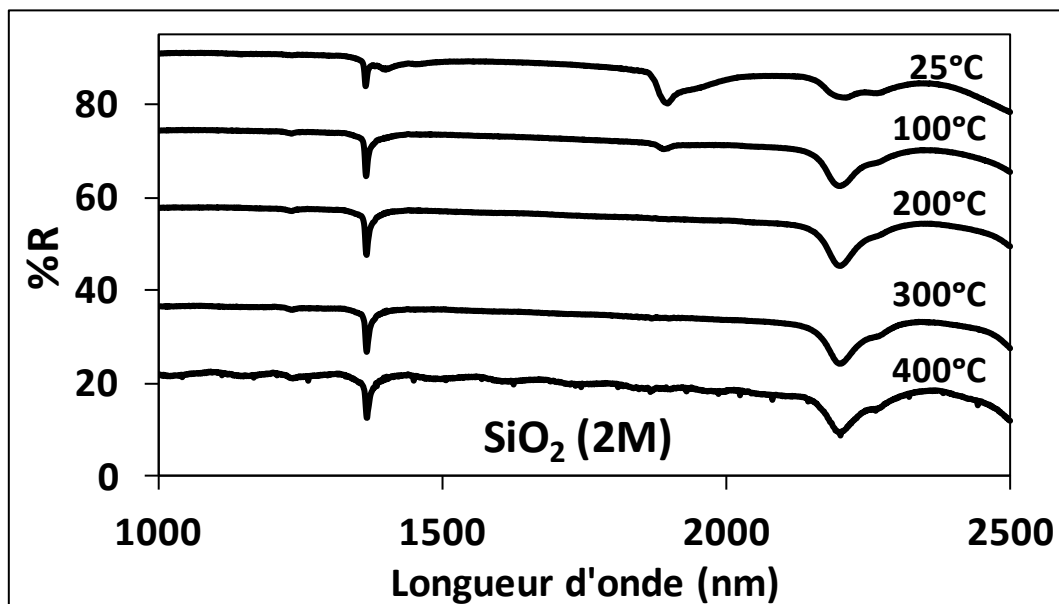


Figure I-20- Cellule environnementale (atmosphère, température contrôlée) Harrick et montage optique associé [35], dans cette référence la cellule était utilisée pour étudier la gamme IR et l'appliquer des réactions de catalyse hétérogène

Les spectres de déshydratation in-situ de la silice SiO_2 (2M) sont présentés sur la figure (I-21). Les spectres ont été enregistrés sous oxygène dilué dans de l'hélium, (5%/95%) et à un flux de $4,5 \text{ ml.min}^{-1}$. Le pic fin localisé à 1366 nm est le pic caractéristique des silanoles isolés, ce pic se déplace légèrement lors de l'augmentation de la température mais reste parfaitement détectable après traitement thermique à 400°C . L'intensité de ce pic est directement corrélée à celle du premier pic détecté vers 2200 nm. Les massifs larges à la droite du pic à 1366 nm correspondent à des molécules d'eau en interaction avec des silanoles ou en interaction entre elles. Seule une faible quantité d'eau en interaction avec les silanoles, reste après traitement à 400°C , la majorité des molécules d'eau est déjà supprimée à 200°C , ce qui est surtout démontré par la baisse de l'intensité des signaux

localisés vers 1900°C. Cette bande, elle réapparaît spontanément au retour à température ambiante, à cause des traces d'eau qui restent adsorbées sur les parties refroidies de la cellule.



I.4. Conclusions

Nous disposons de lots (plus de 20 g) de 6 silices distinctes. Les différentes caractérisations effectuées nous ont permis de montrer qu'au-delà de la forme des grains qui va de cylindres (1 μm long et diamètre 200 nm) à des formes plus plates et plus larges (1,5 μm de large et 300 nm d'épaisseur) et du diamètre des mésopores principaux (allant de 8,9 à 3,8 nm), ces silices se différencient par :

- Des connections entre mésopores soit très ouvertes (SiO_2 (2M) avec traitement hydrothermal), soit fermées (SiO_2 (0.3M+MA) avec et sans traitement hydrothermal).
- Une réactivité de surface différente qui a pu être corrélée, qualitativement, à des mesures de vibrations et de déformation de groupements silanols et d'eau par spectroscopie NIR et par une étude de l'eau chimisorbée et physisorbée en surface des silices

Des quantifications, sur la base des spectres NIR seront envisagées quand des problèmes techniques en particulier un meilleur contrôle de la température à l'intérieur de la cellule HARRICK sera possible. Des expériences complémentaires de RMN du ^{28}Si et d'ATD-ATG (analyses différentielles et thermogravimétriques) seraient envisageables.

Chapitre II. Nanoparticules d'oxydes semi-conducteurs Fer et Ferrites

Chapitre II. Nanoparticules d'oxydes semi-conducteurs FER et FERRITES

II.1. Introduction bibliographique

Dans cette partie sont reprises successivement: 1) la définition des nanoparticules et leur importance actuelle dans le secteur de la nano-catalyse hétérogène, 2) les propriétés attendues pour des NP à l'échelle nanométriques, 3) les modes de synthèse qui permettent d'obtenir des NP, particulièrement des NP anisotropes, 4) cette partie est spécifique aux oxydes de fer et décrit la structure des principaux oxydes de fer qui ont été étudiés.

II.1.1. Les « Nanos » et la catalyse hétérogène

Dans un oral initiateur, G. Feynman (American Physical Society, Caltech, 1959, "There is plenty of room at the bottom") a introduit l'idée de manipuler la matière à l'échelle atomique, moléculaire. La définition de particules nanométriques, ayant au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm est ensuite apparue et le terme « nanotechnologie » a été défini en 1974 par le Prof. Norio Tanigushi (Université des Sciences de Tokyo). Depuis les nanotechnologies et les nanoparticules (NP) qui en dérivent sont devenues incontournables tant pour des études fondamentales que pour des applications pratiques. En mars 2011, le « Emerging Nanotechnology Project de l'Institut Woodrow-Wilson aux Etats Unis a identifié 1300 produits de grande consommation contenant des NP avec une évolution prévue de 2000 pour l'année 2014. Le nombre actuel (2015) de produits contenant des NP est en fait sans doute supérieur mais pas encore évalué de façon fiable. On trouve des nanoparticules, par exemple, dans les clubs de golf, les lave-vaisselles, les pneus, les vêtements, les écrans informatiques et dans certains produits à base de semi-conducteurs, les peintures anti-salissures par exemple. Les NP les plus communes en ce moment sont à base d'or, d'argent, de carbone (nanotubes, fullerène), d'oxyde de titane et de zinc.

Les NP ont également été introduites de façon plus modeste en catalyse hétérogène. C'est un domaine très important, car il brasse des centaines de milliards de dollars. La figure (II-1) reprend par année le nombre de publications concernant des mots clefs « nanoparticules » et « catalyse hétérogène » accessibles sur SciScholar Finder le 03 mars 2015 dans la rubrique « article ». On peut donc parler de « nano-catalyse » et nos travaux s'inscrivent directement dans ce thème de Recherche, nouveau et très compétitif.

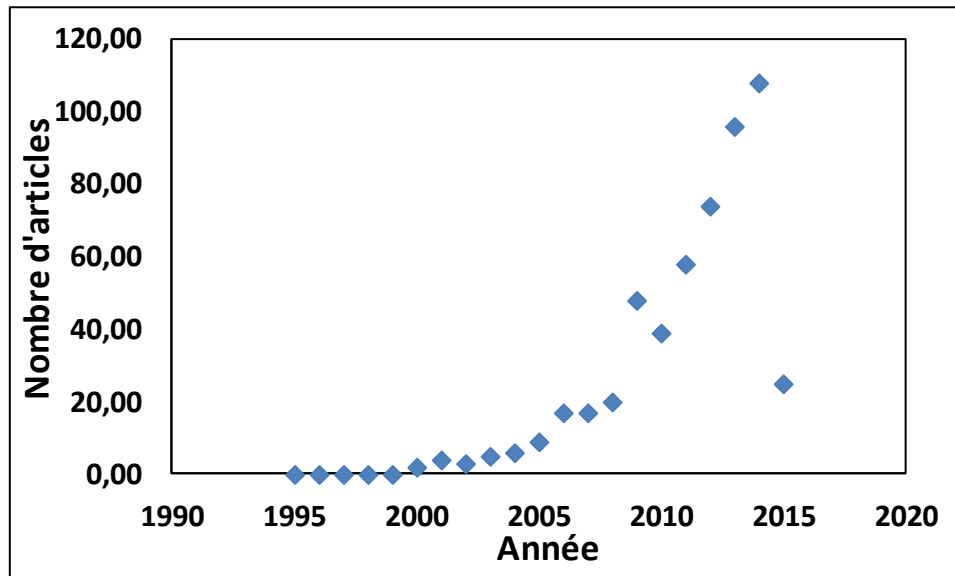


Figure II-1- Nombre d'articles correspondant aux mots clefs « nanoparticule » et « catalyse hétérogène » sur SciScholar Finder (mai 2015).

II.1.2. Quelles propriétés nouvelles sont attendues à l'échelle « nano » ?

Une liste non exhaustive des principales propriétés attendues à l'échelle « nano » est reprise ci-dessous, et a été établie à partir d'un livre très récent [36].

Les premiers effets attendus sont chimiques. Une nanoparticule d'or de moins de 5 nm de diamètre est un catalyseur alors qu'à l'échelle micronique, il n'y a plus de réactivité. Le rapport entre le nombre d'atomes exposés en surface (potentiellement réactifs) et de cœur est également augmenté. Des super-atomes formés de quelques atomes peuvent mimer les propriétés d'autres éléments : ainsi un cluster de 13 atomes d'aluminium se comporte comme un atome d'iode unique.

Les seconds effets sont électroniques. Des oxydes isolants à l'échelle micronique deviennent semi-conducteurs à l'échelle nanométrique et peuvent conduire du courant électrique. Ce point est particulièrement important à signaler ici puisque la maghémite, une des variétés allotropique d'oxyde de fer considérée comme isolante à l'échelle « macro » sera capable de réagir avec des photons solaires et de conduire du courant à l'échelle « nano ».

Les troisièmes effets sont optiques. Des nanoparticules d'oxyde de zinc ZnO suffisamment petites sont utilisées dans les écrans solaires parce qu'elles sont transparentes sous lumière visible et arrêtent des rayons UV. Plus grandes, elles apparaissent blanches et diffractent la lumière ce qui rend les crèmes opaques. Toujours à propos des couleurs, des excitations collectives des électrons dans les nanoparticules provoquent des bandes d'absorption, appelées « plasmons » qui vont être sensibles à la taille, à la forme et aux interactions entre les nanoparticules. C'est quelque chose de très original puisqu'à grande échelle, la taille n'influence pas la couleur : une feuille de papier de couleur rose donne par découpage des dizaines de fragments, tous de couleur rose. C'est la première fois qu'une couleur réelle change avec la taille des objets qui sont observés. On peut citer les NP d'or métallique qui en suspension dans un solvant donneront une couleur rouge ou bordeaux. Des NP d'oxydes semi-conducteurs donnent aussi des palettes de couleur magnifiques. Des NP donneront également des photoluminescences qui seront affectées par leurs tailles. Enfin, des propriétés de photo-activation, par des photons UV dans le cas du dioxyde de titane ou des photons visibles avec d'autres oxydes semi-conducteurs seront observées. C'est le phénomène et la propriété qui nous intéresse dans ce travail et sur laquelle nous reviendrons dans les paragraphes suivants.

Il y a aussi des effets thermiques et des effets physiques attendus à l'échelle « nano ». Des NP métalliques fondent à bien plus basse température que des particules plus grosses. Dans le cas de NP de nickel, une fusion a été observée avant 800°C (en atmosphère réductrice) alors que la fusion du métal n'est pas attendue avant 1453°C à l'air [37]. Parmi les effets physiques, on peut penser à la ductilité, la malléabilité, la dureté.

De plus, la plupart des nanoparticules initialement décrites étaient sphériques. Il s'agit d'un abus de langage puisque ces nanoparticules, souvent facettées, ne sont pas de

vraies sphères régulières. Le terme pseudo-sphère est plus adapté. On distingue maintenant des nanoparticules à 0, 1, 2 ou 3 dimensions : des 0 D (pseudo-sphères ou clusters, quelques atomes), des NP 1 D, des nano-fils par exemple, des NP 2 D films, triangles ou grilles et des 3 D, nano-cubes par exemple. Il existe aussi beaucoup d'autres variétés de nanoparticules, des nano-oursins, des nano-cages, des grains de riz, des grains de maïs, des nano-pyramides, des nano-étoiles, des nano-fleurs... etc.

L'intérêt principal des études publiées à ce jour est de démontrer que les propriétés physico-chimiques des nanoparticules sont variables et dépendent très fortement de leurs tailles. Cette incidence de la taille, d'abord assez controversée, est maintenant largement démontrée. Une diminution de taille a deux conséquences : 1) une augmentation de la fraction d'atomes exposés en surface (du rapport entre nombre d'atomes en surface et en volume), 2) des effets de piégeage spatial (de confinement quantique) des électrons comme des trous qui apportent de nouvelles propriétés. Ces effets quantiques de taille sont responsables en particulier des changements de couleurs observés.

II.1.3. Pourquoi favoriser des NP asymétriques ?

L'article de revue le plus récent introduit ici concerne spécifiquement les croissances de nanoparticules anisotropes, leur assemblage et leurs fonctions [38]. Des informations concernant cinq méthodes maintenant classiques pour obtenir des nanoparticules, NP, en particulier des NP anisotropes et leurs propriétés optiques, sont décrites:

- 1) les méthodes sol-gel,
- 2) les méthodes polyols, avec des stabilisants polymères,
- 3) les méthodes avec des additifs organiques, en particulier des surfactants
- 4) les méthodes avec des traitements hydrothermaux

Une partie bibliographique 5 est ensuite consacrée aux techniques de réplique à partir de moules inorganiques solides. C'est cette dernière technique qui a été sélectionnée dans la suite de ce travail de thèse et les raisons de ce choix seront brièvement exposées.

II.1.3.i. Sol-gel

Cette méthode ne demande que de basses températures et emploie des précurseurs hydrolysables d'espèces inorganiques. Dans le cas de la silice par exemple, il peut s'agir de précurseurs simples contenant 4 fonctions hydrolysables (TMOS tétraméthyl orthosilicate ou TEOS tétraéthyl orthosilicate). Des précurseurs plus complexes contenant des fonctions hydrolysables et non hydrolysables ont également été utilisés pour disperser de façon homogène des fonctions organiques à l'intérieur de la silice. Par hydrolyse et condensation des précurseurs, des réticulations entre espèces inorganiques se forment et la transformation d'un système de l'état liquide dit « sol » ne contenant que des espèces peu condensées invisibles à l'œil constitué d'entités moléculaires et/ou de particules colloïdales en système solide dit gel. Le gel séché est lavé et utilisé tel quel quand des fonctions organiques doivent être protégées ou séché et traité thermiquement pour améliorer la condensation du réseau inorganique.

Pour décrire ce type de procédés quand ils sont appliqués à des synthèses d'hybrides, on peut citer par exemple les fonctions dithiocarbamate qui ont été introduites dans un travail de thèse de 2007 [39]. Il s'agit d'un apport important du domaine des « hybrides », matériaux mixtes organiques-inorganiques car de tels groupements, sont intéressants en pratique pour piéger des cations inorganiques. Ils peuvent être préparés en utilisant une approche en deux étapes : 1) un greffage de fonctions amines, aminopropyles par exemple, sur la silice, 2) une réaction avec du disulfure de carbone. Dans ce cas, des fonctions amines résiduelles, s'il en reste, sont susceptibles d'être conservées et peuvent, à cause de leurs propriétés basiques, entraîner une dégradation importante des matériaux en présence d'eau.

Dans le cas des oxydes de fer, cette méthode a beaucoup été employée [40]. Dans le cas particulier de l'hématite, elle a été utilisée pour la préparation de couches minces [41] [42]

II.1.3.ii. Polyols

Les techniques polyols ont été décrits initialement en 1989 par Fievet et sont détaillées dans un livre récent [43]. Un sel inorganique de précurseurs métalliques (nitrate, acétate) est réduit en présence de polyols (plusieurs fonctions alcool R-OH) à une température élevée. La réaction poussée à l'extrême ne génère que du CO₂ et de l'eau.

Dans le cas des nanoparticules d'argent, il a été établi qu'à une température de 160°C, de l'éthylène glycol anhydre suffit à réduire des cations Ag⁺ en Ag⁰. On peut ensuite ajouter du nitrate d'argent, AgNO₃, et un polymère, du PVP, mélangés à part dans de l'éthylène glycol. A partir d'une taille critique, les nuclei formés se transforment en graines, qui, en fonction de leur nombre de défauts de structure (macles 2D ou dislocation 1D, cristaux simples, doubles, quintuples...) vont conduire à des nanocristaux de différentes formes. Les dislocations de symétrie 5 sont les plus abondantes naturellement et les plus réactives. Les décaèdres formés s'allongent pour donner des bâtonnets de section pentagonale Les cristallisations observées sont résumées dans la figure ci-dessous [38], figure (II-2). Elles demandent parfois des catalyseurs, en particulier des ions chlorures, qui en s'absorbant sur les facettes des nanoparticules, empêchent leur agrégation trop rapide.

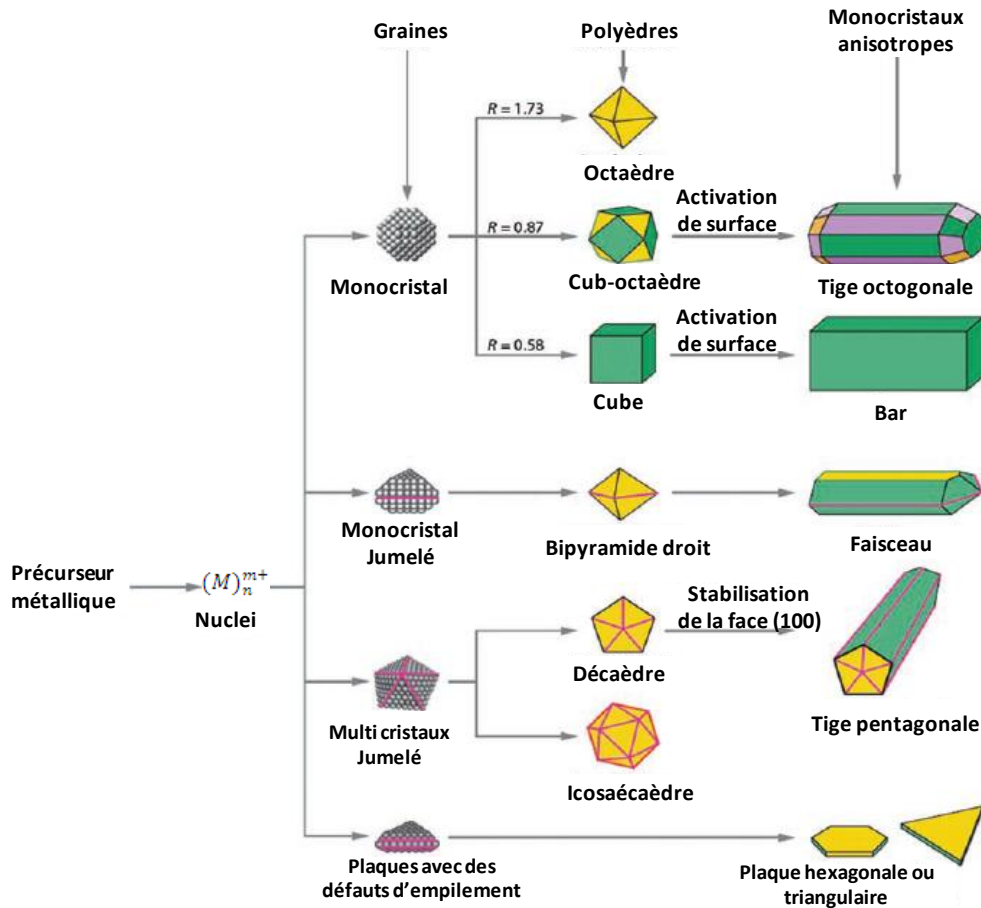


Figure II-2- Schéma illustrant différentes étapes de la réaction qui conduit à la formation de nanoparticules de métal noble avec des formes différentes. Après la formation de petits nuclei (clusters), des grains se forment puis grandissent pour donner un monocristal, ou deux cristaux jumelés, ou des structures de multiple. Défauts d'empilement dans les grains formés dans les structures en forme de plaquette. Les couleurs verte, orange, et violette sont relatives aux facettes indexées (100), (111) et (110). Le paramètre R est défini comme le rapport entre les taux de croissance le long des directions (100) et (111) [44].

II.1.3.iii. Ajouts d'organiques et de surfactants

Des molécules organiques ajoutées en cours de synthèse complexent les cations métalliques initiaux ou s'absorbent sur les germes pour provoquer des croissances cristallines particulières. Ainsi, dans le cas de l'or des nanocristaux de différentes formes, en particulier des nano-octaèdres de tailles allant de 20 à 230 nm ont été obtenus par réduction de HAuCl_4 dans du 1,5-pentanediol (une chaîne pentane avec un groupement hydroxyle à chaque extrémité). Pour obtenir ces formes, du chlorure de poly-diallyldiméthylammonium a été ajouté et c'est absorbé sur les faces (111) des nuclei. Cet additif a inhibé la croissance des cristaux dans la direction

cristallographique (111). Les tailles différentes ont été obtenues par des ajustements progressifs du pH. Les spectres UV visible de nano-octaèdres de différentes tailles ont été publiés. Un pic plasmon unique (une excitation collective des électrons de surface, typique de nanoparticules) caractérise les octaèdres de petites dimensions et son maximum se déplace de 530 nm (octaèdres les plus petits) vers 750 nm (les plus gros). De plus, sur les plus gros octaèdres une anisotropie dans les trajets des électrons (confinement quantique différents dans deux directions de l'espace parce que les nano-octaèdres ont des formes allongées) est détectable. Une première composante à 750 nm (dans le NIR, en anglais longitudinal surface plasmon, LSP, le long du grand axe de la nanoparticule) et une seconde à 520 nm (dans le visible, en anglais transverse surface plasmon, TSP) sont observées. Les spectres obtenus et une micrographie MEB de ces octaèdres sont repris Figure (II-3) [38]. Quand la taille des NP augmente, la TSP reste proche de 520 nm mais la LSP se déplace dans le rouge de façon régulière.

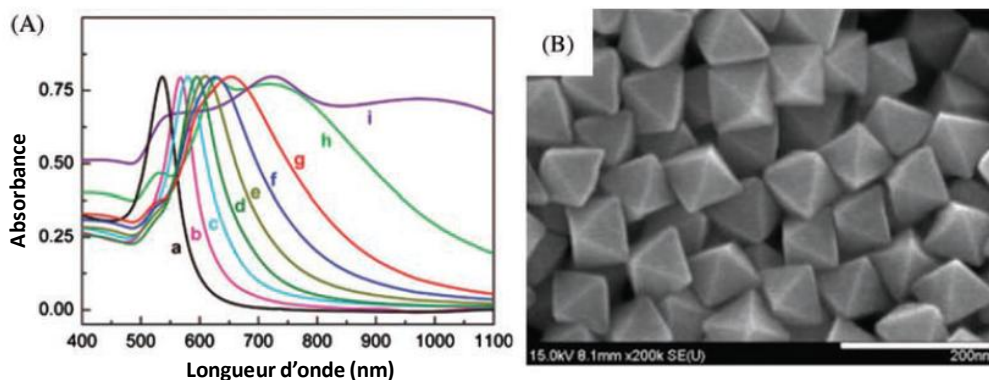


Figure II-3- (A) Spectres d'absorption Vis-NIR mesurés avec des octaèdres Au (métal), de différentes longueurs de bord (dispersées dans l'eau). Les longueurs de bord correspondant aux spectres notés de «a» à «i», sont de 20, 50, 63, 80, 95, 110, 125, 160 et 230 nm. (B) Images de MEB d'octaèdres caractéristiques ayant une longueur moyenne de bord de 63 nm [45].

Les additions de surfactants ont été décrites dans des ouvrages très généraux et maintenant anciens [46] et dans des premières thèses de spécialité [47]. Des nanocristaux colloïdaux d'oxydes semi-conducteurs ayant deux composantes, un cœur inorganique et une couche de surface organique ont été décrits. La pellicule de surface protège le cœur inorganique vis-à-vis de l'eau et est formée de molécules amphiphiles, contenant une partie polaire, hydrophile (qui aime l'eau) et une partie

apolaire hydrophobe. Dans l'eau, ces molécules forment spontanément des micelles ou agrégats. Pour comprendre la formation des nanocristaux, il faut analyser les interactions entre les atomes inorganiques dans les cœurs, les interactions entre les atomes inorganiques de surface et les surfactants, les interactions entre les molécules de surfactants entre elles à la surface de la NP comme en solution. Le choix des molécules amphiphiles de surface est important pour contrôler la taille des NP et pour les stabiliser correctement en solution aqueuse. Les plus classiques des surfactants sont des amines, des acides gras, des composés phosphorés ou soufrés. On peut citer en tant qu'exemple la 1-hexadécylamine, l'acide oléique ou l'acide octadécylphosphonique.

Le Laboratoire leader du domaine est celui du Professeur Paul Alivisatos de l'Université de Californie à Berkeley et du Laboratoire National Lawrence Berkeley. Diverses molécules amphiphiles, seules comme en mélanges, ont été utilisées dans ce Laboratoire. Les détails qui expliquent et rationalisent entièrement les raisons des formes et des cinétiques de croissance qui ont été observées ne sont pas encore totalement comprises mais des méthodes expérimentales permettant d'obtenir des objets de forme raisonnablement calibrées, très anisotropes et de pureté importante, des baguettes en particulier, ont été publiées.

D'un point de vue applications, ce groupe de Recherche Californien a beaucoup insisté sur les propriétés optiques des NP d'oxydes semi-conducteurs et a démontré que si des nanoparticules d'oxydes semi-conducteurs peuvent émettre et absorber de la lumière visible, l'écart entre les énergies nécessaires pour l'absorption et pour l'émission est plus marqué avec des nano-baguettes (NP allongées) qu'avec des pseudo-sphères. Il s'agit d'un point important par exemple pour la fabrication de LED, Light Emitting Diodes. C'est également un point à prendre en compte pour des applications dans le domaine du photovoltaïsme où des émissions spontanées de lumière après excitation peuvent perturber l'efficacité de la conversion entre l'absorption et l'électricité fabriquée.

II.1.3.iv. Hydrothermales

Les nanoparticules sont obtenues par précipitation dans de l'eau ou des solvants portés à haute température. Des additifs variés (de l'acide fluorhydrique par exemple) ont été testés. Dans le cas de l'or des nano-octaèdres proches de ceux décrits précédemment mais sans anisotropie, ont été obtenus à partir d'une solution aqueuse de HAuCl_4 avec des additifs comme du citrate de sodium (complexant des cations métalliques) et un surfactant, du CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium), chauffés à 110°C pour des périodes allant de 6 à 72 h. Des nanoparticules octaédriques symétriques de dimensions allant de 543 à 635 nm ont été obtenues. Un plasmon de surface unique se déplaçant de 543 à 635 nm leur a été associé. La figure ci-dessous (figure (II-4)) reprend une micrographie MEB de ces octaèdres et de leurs spectres visible-NIR.

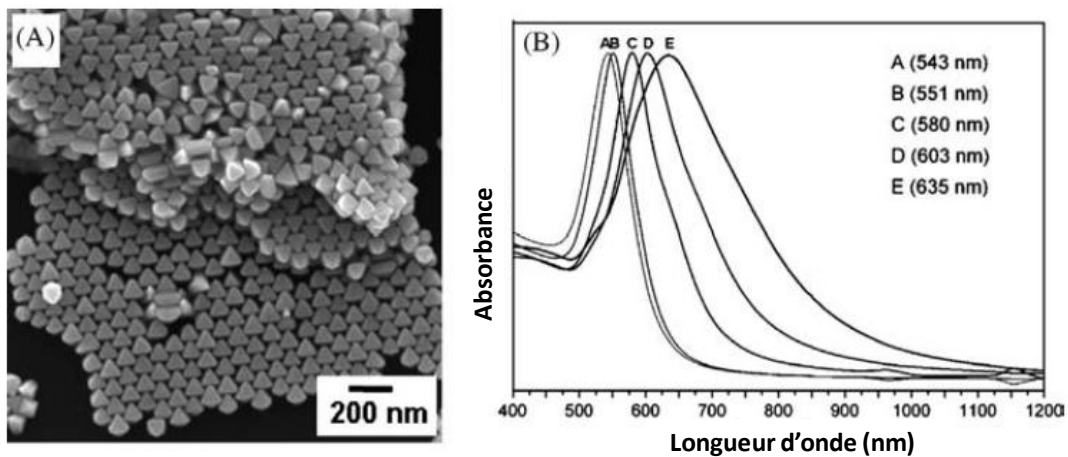


Figure II-4- (A) Image MEB de nano-cristaux d'or (métallique) octaédriques. Les zones exposées montrent de nombreuses structures auto-assemblées. (B) Spectres d'absorption Vis-NIR de nanoparticules octaédriques de différentes tailles [48].

II.1.3.v. Réplication

Les méthodes par réplication à partir de moules inorganiques poreux sont de loin les plus populaires des techniques qui ont été employées pour obtenir des nanoparticules. En plus de leurs faibles coûts, elles sont faciles à mettre au point puisqu'elles se font à pression ambiante.

Employées initialement avec des alumines poreuses dont les pores étaient obtenus par des voies électrochimiques, les précurseurs métalliques mis en solution dans de l'eau et directement déposés par imprégnation à l'intérieur des pores. Des voies électrochimiques ont aussi été employées. Le protocole le plus habituel consiste à déposer un premier film de cuivre conducteur sur un support. Une couche d'alumine est déposée dessus et rendue poreuse par des traitements électrochimiques (pores ouverts vers la solution). Si la solution contient des précurseurs d'or, ils vont se déposer dans les pores. Le moule d'alumine et le film initial de cuivre sont ensuite retirés en présence d'un stabilisant (du PVP par exemple). Les NP sont ensuite lavées par centrifugation et dispersées en solution par des techniques micro-ondes. Une figure illustrant ces différentes étapes (Figure (II-5)) est reprise ci-dessous.

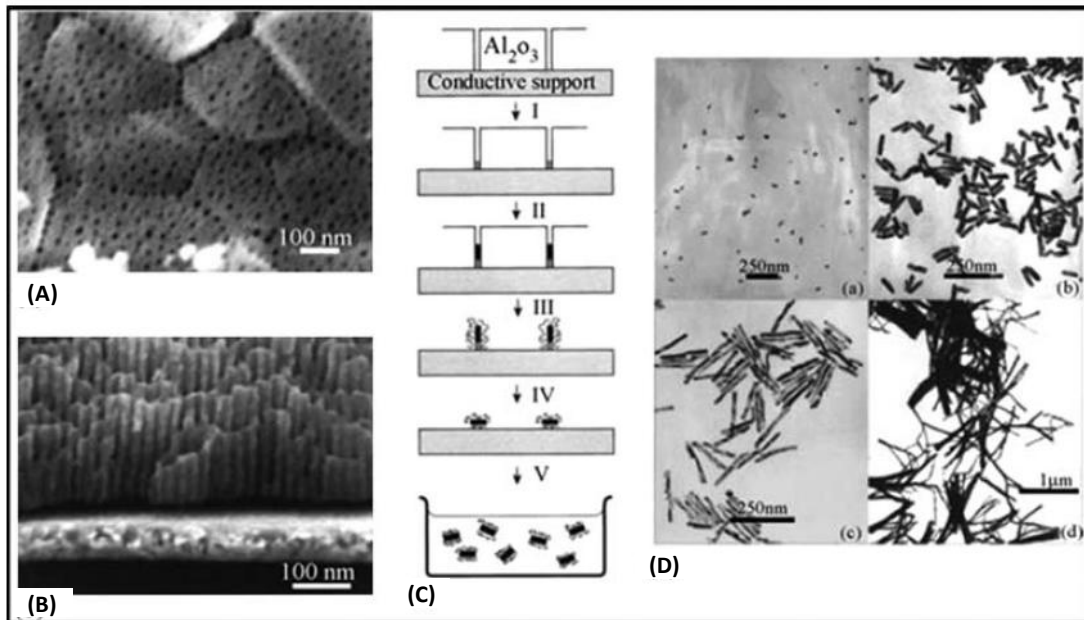


Figure II-5- (A et B) Micrographies FEG-MEB d'une membrane d'alumine. (C) Représentation schématique des étapes successives pendant la formation de NP par la méthode du moulage. (D) micrographies TEM de NP obtenues par le procédé de moulage [49].

Les techniques de répliquations, ont également été employées en utilisant comme gabarit, des silices méso-structurées à pores ordonnés. Dans le cas des silices mésostructurées, l'emploi des techniques habituelles d'imprégnation n'est pas suffisant car des NP internes comme externes sont formées. Une technique appelée « deux solvants » a été mise au point (figure (II-6)). Des mesures de TEM ont bien démontré qu'avec cette technique (avec de l'hexane et du nitrate de cobalt) les solutions aqueuses contenant les précurseurs métalliques sont déposés presque

intégralement à l'intérieur des pores. Une contamination mineure en NP externes peut toutefois également être obtenue si la technique 2S est mal appliquée et que des gouttes de solution aqueuse restent piégées hors des grains. A l'issue de la calcination qui est nécessaire pour transformer les sels précurseurs en oxydes, des NP soit répliquées à l'intérieur des pores, soit ayant migré à l'extérieur des grains de silice ont été obtenues avec des silices de natures différentes. L'un des objectifs du travail présenté sera de confirmer les identifications qui ont été proposées pour ces NP dans le cas des oxydes de fer et de tester de quelle façon la silice doit être travaillée pour obtenir des catalyseurs très enrichis soit en NP internes, soit en NP externes.

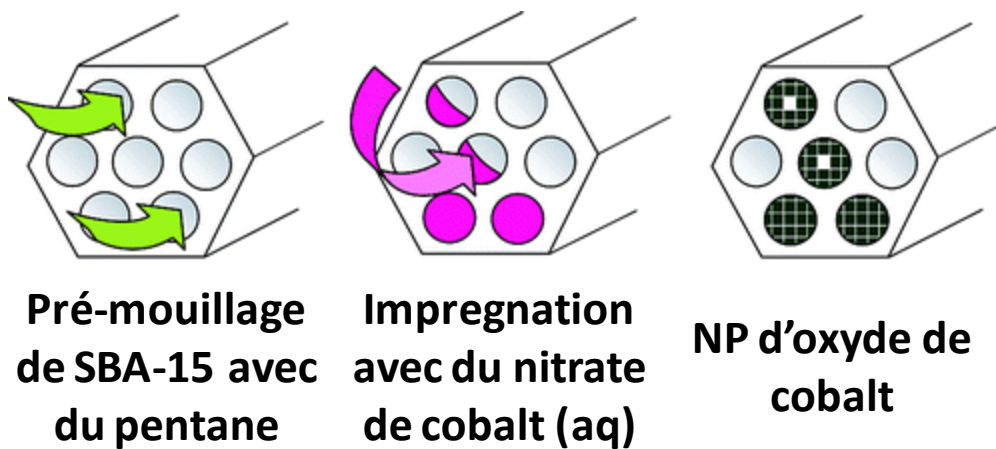


Figure II-6- Technique de double solvants utilisés comme technique de répllication dans les silices SBA-15 utilisant le pentane comme solvant organique et du nitrate de cobalt comme précurseur [50]

Le passage du sel précurseur de fer (nitrate de fer) à l'oxyde (Fe_2O_3) s'accompagne d'une contraction de volume importante. Même si l'ensemble des pores sont remplis d'une solution aqueuse initiale, il n'y a que 6,34% des pores occupés par l'oxyde après calcination [51]. Une grande partie des volumes poreux redeviendront donc accessibles. Autre information importante, la répllication donne soit des NP anisotropes et indépendantes, soit des NP liées entre elles par des connections solides. Dans le second cas, on parlera de fagots de NP, et dans le cas de Co_3O_4 , des fagots regroupant plusieurs dizaines de NP avec des formes globales ovoïdes ont été observées figure (II-7). Des objets de formes semblables (ovoïdes) ont été observés par l'équipe de Terasaki pour d'autres espèces, des dérivés du carbone ou du Pt (métallique) moulés [52].

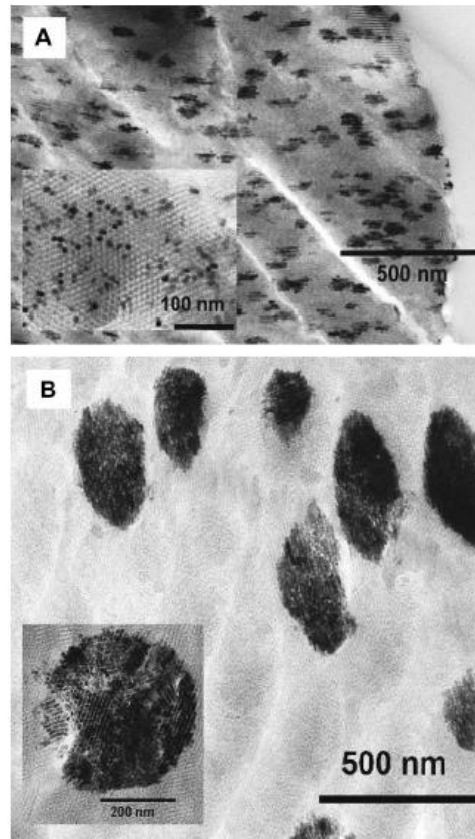


Figure II-7- Micrographies MET sur des coupes longitudinales effectuées sur un échantillon Co/SBA-15 obtenu après réplcation par la technique double solvants [53]

II.1.4. Quelles variétés allotropiques sont attendues pour des oxydes de fer ou des ferrites?

Les oxydes de fer sont les matériaux magnétiques les plus connus et les plus étudiés, car ils sont omniprésents dans la nature, ils sont faciles à synthétiser et ont de faibles coûts. À ce jour, il existe 16 types différents d'oxydes/hydroxydes de fer. Les trois polymorphes les plus étudiés, sont la magnétite (Fe_3O_4) de structure spinelle inverse, la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de structure spinelle dérivé, et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de structure rhomboédrique. Un autre oxyde important est FeO de structure wurtzite. D'autres variétés plus ou moins hydratées existent dans la nature comme la géothite ($\alpha\text{-FeOOH}$), l'akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$), la lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), la feroxyhyte ($\delta\text{-FeOOH}$), et la ferrihydrite($\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

II.1.4.i. Structure spinelle : généralité

Une structure spinelle a une formule générale AB_2O_4 , dont « A » représente les cations divalents (M^{II}) et « B » représente les cations trivalents (M^{III}). La structure spinelle est basée généralement sur un réseau cubique à faces centrées (CFC) d'ions oxygènes. Cette structure contient huit sites tétraédriques et quatre sites octaédriques. Dans une structure spinelle directe, les cations de type A occupent un huitième des sites tétraédriques et les cations de types B occupent la moitié des sites octaédriques. La figure (II-8) est une représentation d'un réseau cubique à faces centrées avec un site tétraédrique et un site octaédrique occupés.

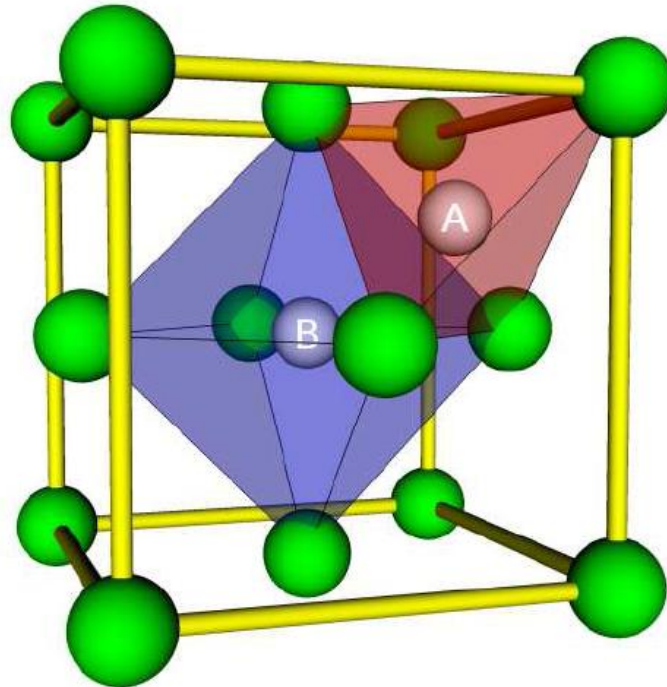


Figure II-8- Schéma d'un réseau cubique à faces centrées, les sphères vertes représentent les anions oxygènes O^{2-} qui occupent les sommets et les centres des faces, la sphère A représente un cation dans un site tétraédrique et la sphère B un cation dans un site octaédrique

Dans une maille spinelle, le cation divalent (A) peut être un cation Mg^{II} , Zn^{II} , Fe^{II} , Mn^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Cd^{II} tandis que le cation trivalent (B) peut être un cation Al^{III} , Fe^{III} , Mn^{III} , Cr^{III} . La position des cations de type (A) déterminent la nature du spinelle, alors on parle d'un spinelle direct si les cations (A) occupent les sites tétraédrique et d'un spinelle inverse si les cations (A) occupent la moitié des sites octaédriques. Dans une structure inverse, on obtient des sites octaédriques de valence mixte, des cations divalents (A) et des cations trivalents (B). Le degré d'inversion γ , représente la

fraction des sites octaédriques occupés par les cations (A). À longue distance, cette propriété de valence mixte en site octaédrique est favorable pour la conduction électronique.

II.1.4.ii.

Maghémite et magnétite

La magnétite, Fe_3O_4 , est un oxyde de structure spinelle inverse. Deux types de cations de fer, 1 chargé (2+), le Fe^{2+} et 2 chargés (3+), le Fe^{3+} , par unité formulaire sont présents. Deux types de sites leurs sont accessibles : des sites tétraédriques « Td » entourés de quatre atomes d'oxygènes (figure (II-9-A)) et des sites octaédriques « Oh » entourés de six atomes d'oxygènes (figure (II-9-B)). Les sites Td sont occupés par les cations Fe^{3+} et les sites Oh sont occupés par les cations Fe^{2+} et Fe^{3+} en alternance.

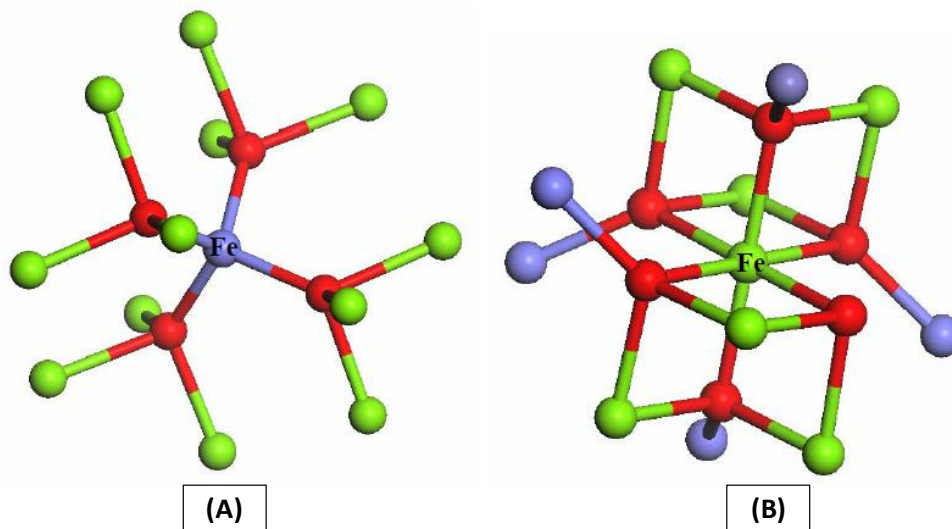


Figure II-9- Représentation de type ball and stick de la maille spinelle. Les billes bleues correspondent à des cations Fe^{2+} entourées de quatre anions O^{2-} en rouge (sites tétraédriques) ; les billes vertes correspondent à des cations Fe^{3+} qui sont entourées de six anions O^{2-} . (A) un site tétraédrique au centre, (B) un site octaédrique au centre

La maghémite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, est une structure apparentée obtenue en supprimant les cations chargés 2+. Les sites Td sont vacants ou partiellement occupés seulement. La transformation de la magnétite en maghémite est obtenue par calcination. La différence entre les deux variétés est l'absence des cations Fe^{2+} dans le cas de maghémite, car la fixation de l'oxygène en surface de magnétite entraîne la migration

des cations Fe^{2+} vers la surface où ils s'oxydent en cations Fe^{3+} , c'est à l'origine de la création de lacunes cationiques au sein du matériau sans changer sa structure. On obtient alors la phase maghémite lorsque tous les cations Fe^{2+} sont oxydés en cations Fe^{3+} . La maghémite est un composé ferrimagnétique lacunaire de structure spinelle inverse.

II.1.4.iii. Hématite

Autre variété allotropique correspondant à la formule $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, il s'agit de la variété hématite. L'hématite est le plus stable des oxydes de fer, d'un point de vue thermodynamique, dans les conditions normales de température et de pression. L'hématite, est composé de fer (III), il a un structure cristallin rhomboédrique de type (Al_2O_3), ces paramètres de maille sont, $a=b= 0.5038 \text{ nm}$ et $c=1.3772 \text{ nm}$. La structure est composée d'un empilement compact d'atome d'oxygène. Les cations Fe^{3+} , occupent $2/3$ des sites octaédriques, alors chaque cation est entouré de 6 anions d' O^{2-} . La figure (II-10) représente la structure cristalline de l'hématite.

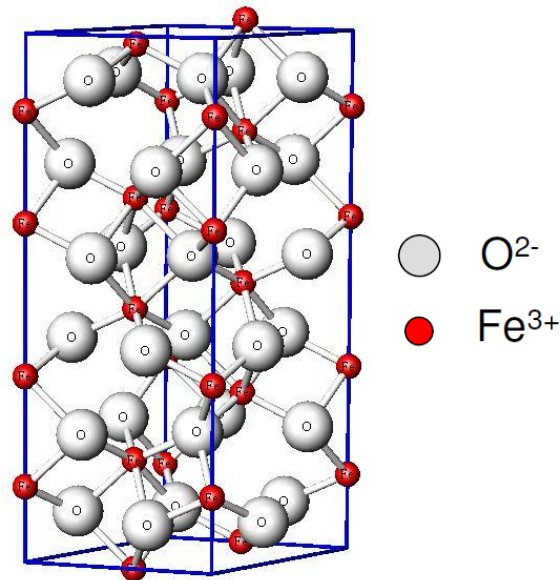


Figure II-10- Structure cristalline de l'hématite

L'hématite est un oxyde semi-conducteur à l'échelle du micron. Ces propriétés optiques mesurables par spectroscopie d'absorption traduisent sa structure

électronique. La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, telle que mesurées pour des plaquettes d'hématite de 500 Å à quelque micron d'épaisseur à l'aide de mesure de photo-courant, est de l'ordre de 2,2 eV (564 nm) [54]. Avec des NP plus petites, un shift progressif vers le bleu serait attendu.

II.1.4.iv. FeO wurtzite

Des phases FeO de type structural wurtzite (comme ZnS) ont été décrites. La maille wurtzite est une maille ionique qui a été décrite initialement pour le sulfure de zinc. Les anions soufre S^{2-} forment un réseau hexagonal compact. Les cations Zn^{2+} occupent un site octaédrique sur deux. Dans le cas de l'oxyde de fer, ce sont des cations Fe^{2+} qui occupent ces sites cristallographiques.

II.1.4.v. Ferrites

Les ferrites sont essentiellement étudiées pour leurs propriétés magnétiques mais leur utilisation en photocatalyse est en train de devenir courante (99 publication sur « Web of Science » le 30/04/2015). Cet engouement récent tient au fait que des cations très différents peuvent être introduits en substitution des cations Fe(II) comme Fe(III) ce qui permet d'obtenir des propriétés de semi-conduction électronique très variées et des valeurs de bandes interdites ajustables. La réactivité vis-à-vis de la lumière solaire peut ainsi être ajustée.

La ferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$) est la plus étudiée des ferrites dans la littérature car elle possède une forte anisotropie magnétique, une haute coercivité à température ambiante (5400Oe), une aimantation modérée à saturation (80 emu.g^{-1}) et une bonne stabilité mécanique comme chimique [55] [56]. Les NP de ferrites de zinc ($ZnFe_2O_4$) ont de potentielles applications en photocatalyse et ont été testées pour la photodécomposition d'un colorant. Pour ce colorant particulier, une activité différente a été mise en évidence en fonction de la taille des NP [57]. D'autres dopants bivalents du zinc, du manganèse, du nickel ont aussi été introduits. Des introductions de cations

trivalents comme des Cr(III) sont également possibles [58] [59]. Des études antérieures, il ressort que les propriétés photocatalytiques des ferrites peuvent être améliorées par la substitution des ions Fe(III) localisés dans les sites octaédriques par différentes cations trivalents (Cr III en particulier). L'action à attendre de la substitution de cations Fe (II) par des cations M (II) n'est pas encore aussi clairement démontrée. Du moins, il n'y a d'étude claire présentant la comparaison des améliorations à attendre des substitutions de l'introduction de cations M(II) et M(III) pour une réaction photocatalytique simple et sous lumière visible.

Les oxydes principalement étudiés ici sont des ferrites de structure spinelle, AB_2O_3 qui peuvent être décrits par l'association entre un oxyde fer contenant des cations Fe (III), Fe_2O_3 et un oxyde d'un autre métal M au degré d'oxydation (II), MO avec M = Ni (II), Co (II), Zn (II) et Cd (II). Toutes les ferrites ont de nombreux points communs:

- 1) Le squelette de la maille est formé d'anions oxygène O^{2-} ayant un rayon important (1,32 Å, [60]) et formant un réseau cubique à faces centrées.
- 2) Les oxygènes définissent des sites cristallographiques dans lesquels les cations sont insérés, sites tétraédriques (entourés de 4 anions O^{2-}) et octaédriques (entourés de 6 anions O^{2-}).
- 3) La structure est dite spinelle inverse car les cations M (II) et Fe (III) sont échangeables. Les cations M (II) sont donc majoritairement localisés en sites octaédriques.

Des cations divalents dérivés du cobalt, du nickel, du cadmium et du zinc ont été introduits pour varier leur électronégativité et suivre son incidence sur la structure obtenue et sur la réactivité des NP. Des cations Cr(III) ont été également introduits. Malgré l'abondance de travaux du domaine, nos résultats restent originaux puisque les réactions photocatalytiques, une fois optimisées, seront suivies dans les mêmes conditions opératoires. De plus, nous nous intéresserons à des NP de ferrites anisotropes alors que la plupart des études actuelles s'intéresse à des NP sphériques. Enfin, nous allons nous intéresser à l'influence de la dispersion de ces NP dans les grains de silice et cet aspect n'est encore que peu étudié dans la littérature. Les deux parties suivantes regroupent les parties relatives à la préparation et à la caractérisation

des catalyseurs contenant des NP d'oxyde de fer puis sur des catalyseurs contenant des ferrites.

II.2. Catalyseurs contenant des NP d'oxydes de fer

II.2.1. Partie expérimentale

Une technique de nano-réplication, la technique à double solvant (2S), a été utilisée et appliquée avec du cyclohexane (CYC) et de l'hexane (HEX). Des solutions aqueuses 2 mol.l^{-1} de deux sels précurseurs, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ont été utilisées pour préparer des catalyseurs à 12 et à 7% en poids de fer.

En résumé, 1 g de la silice SBA-15, précédemment préparée, et fraîchement calciné, a été mis en suspension dans un mortier dans 75 ml du solvant organique, puis 1,1 ml (dans le cas de la silice SBA-15 traité hydrothermiquement) ou 0,55 ml (dans le cas de la silice SBA-15 non traité hydrothermiquement) de la solution aqueuse du sel a été ensuite ajoutée goutte-à-goutte. Après moins de 10 min de contact, la fraction solide et la solution ont été séparés par décantation et le solide a été laissé à sécher dans les conditions ambiantes pendant au moins 12h avant la calcination. La calcination a été systématiquement effectuée dans l'air à une température montant jusqu'à 700°C dans un four à moufle avec une vitesse de 2°C par min pour convertir les sels déposés en oxydes. La température finale de 700°C a été déterminée avec une précision de $\pm 5^\circ\text{C}$ par un thermocouple secondaire. Les solides ont été directement trempés à la température ambiante.

Toutes les synthèses effectuées sont résumés dans le tableau (II-1). Les échantillons sont nommés de la façon suivante : Fe(a)_X_Y_Z dont (a) représente la pourcentage du fer, (X) la silice (4 silices sont utilisés, $\text{SiO}_2(2\text{M})$ pour SBA-15 synthétisée dans un milieu acide à concentration 2 mol.l^{-1} et traitée hydrothermiquement, $\text{SiO}_2(0.3\text{M})$ pour SBA-15 synthétisée dans un milieu acide à concentration $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ et traitée hydrothermiquement, $\text{SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA})$ pour SBA-15 synthétisée dans un milieu acide à concentration $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$, maturée et traitée hydrothermalement et $\text{SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA}-\text{sans HT})$ pour la SBA-15 synthétisée dans un milieu acide à concentration $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$, maturée mais non traitée hydrothermiquement), (Y) représente le solvant organique (CYC pour cyclohexane et HEX pour hexane) et (Z)

représente la nature du précurseur (deux types de précurseurs sont utilisés, Cl pour chlorure de fer et NO₃ pour nitrate de fer)

Tableau II-1- Échantillons Fe/SBA-15 obtenus par nano-réplication du fer sur toutes les silices synthétisées, les nomenclatures et les conditions de préparation

Nom de l'échantillon	Pourcentage de fer	Silice	Solvant	Précurseur
Fe(12)_SiO2(2M)_CYC_Cl	12	SBA-CC(2M)	Cyclohexane	FeCl ₃ .6H ₂ O
Fe(12)_SiO2(2M)_CYC_NO3	12	SBA-CC(2M)	Cyclohexane	Fe(NO ₃)3.9H ₂ O
Fe(12)_SiO2(2M)_HEX_Cl	12	SBA-CC(2M)	Hexane	FeCl ₃ .6H ₂ O
Fe(12)_SiO2(2M)_HEX_NO3	12	SBA-CC(2M)	Hexane	Fe(NO ₃)3.9H ₂ O
Fe(12)_SiO2(0.3M)_CYC_Cl	12	SBACC(0.3M)	Cyclohexane	FeCl ₃ .6H ₂ O
Fe(12)_SiO2(0.3M)_CYC_NO3	12	SBACC(0.3M)	Cyclohexane	Fe(NO ₃)3.9H ₂ O
Fe(12)_ SiO2(0.3M)_HEX_Cl	12	SBACC(0.3M)	Hexane	FeCl ₃ .6H ₂ O
Fe(12)_ SiO2(0.3M)_HEX_NO3	12	SBACC(0.3M)	Hexane	Fe(NO ₃)3.9H ₂ O
Fe(12)_SiO2(0.3M+MA)_CYC_NO3	12	SBACC(0.3M+MA)	Cyclohexane	Fe(NO ₃)3.9H ₂ O
Fe(12)_ SiO2(0.3M+MA)_CYC_Cl	12	SBACC(0.3M+MA)	Cyclohexane	FeCl ₃ .6H ₂ O
Fe(7)_ SiO2(0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO3	7	SBACC(0.3M+MA)	Cyclohexane	Fe(NO ₃)3.9H ₂ O
Fe(7)_ SiO2(0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl	7	SBACC(0.3M+MA)	Cyclohexane	FeCl ₃ .6H ₂ O

II.2.2. Caractérisation des échantillons préparés

II.2.2.i. Compositions chimiques

Les compositions chimiques expérimentales en Si, Fe et Cl, dans les échantillons préparés sont résumées tableau (II-2). Des teneurs en fer comprises entre 10,2 et 13,0% en poids ont été observées. Des teneurs en chlore particulièrement importantes sont mises en évidence avec les échantillons préparés avec du chlorure de fer (à l'exception de l'échantillon Fe(12)_SiO2(0.3M+MA)_CYC_NO3 dans lequel 0,25 % en poids de chlore ont été mesurés).

Tableau II-2 - Compositions chimiques des échantillons Fe/SBA-15 synthétisés obtenues par fluorescence-X.

Nom de l'échantillon	%Si	%Fe	%Cl
Fe(12)_SiO2(2M)_CYC_Cl	41	11,3	0,12
Fe(12)_SiO2(2M)_CYC_NO3	41	12,0	0,03
Fe(12)_SiO2(2M)_HEX_Cl	41	11,6	0,07
Fe(12)_SiO2(2M)_HEX_NO3	39	11,5	0,04
Fe(12)_SiO2(0.3M)_CYC_Cl	38	12,0	0,03
Fe(12)_SiO2(0.3M)_CYC_NO3	37	13,0	0,04
Fe(12)_SiO2(0.3M)_HEX_Cl	38	12,0	0,19
Fe(12)_SiO2(0.3M)_HEX_NO3	39	10,5	0,03
Fe(12)_SiO2(0.3M+MA)_CYC_NO3	38	12,2	0,25
Fe(12)_SiO2(0.3M+MA)_CYC_Cl	39	10,2	0,15
Fe(7)_SiO2(0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO3	42	6,5	0,19
Fe(7)_SiO2(0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl	42	6	0,18

II.2.2.ii. Forme et localisation des NP appréhendée par microscopie électronique

a) Instabilités des grains contenant un précurseur de fer sous le faisceau électronique du MET (200 kV)

Le remplissage des grains de silice par les précurseurs de fer n'est pas parfaitement optimisé et des grains hétérogènes, les uns riches en fer, les autres plus pauvres sont mis en évidence dans un même échantillon. Les images (A) et (B) de la figure (II-11) ont été collectées avec l'échantillon Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl juste à la mise sous le faisceau d'électrons et correspondent visiblement à deux teneurs métalliques très différentes (l'image A contient moins de NP de densité électronique élevée). Les images (C) et (D) correspondent aux deux mêmes grains après quelques minutes d'exposition à l'intérieur du microscope. L'exposition au faisceau d'électrons

provoque une déformation des grains de silice clairement détectable. Des zones de constriction apparaissent dans les deux cas. L'image (A) correspond à un grain peu chargé en fer et orienté avec l'axe principal des mésopores perpendiculaire au faisceau d'électrons. Dans ce cas, un amincissement et la disparition du tracé net des mésopores sont observées (image (C)). L'image (B) correspond à un grain pris avec la même orientation mais plus enrichi en espèces métalliques et l'évolution qui est observée (de larges traces noires au lieu de grains sombres isolés) est un argument en faveur d'une fusion.

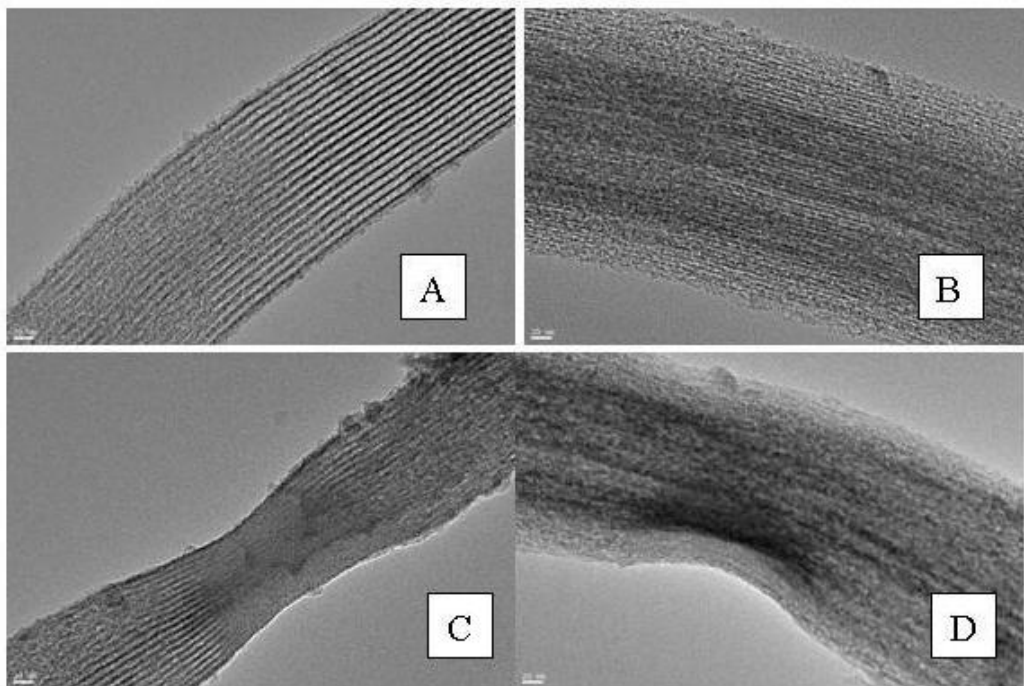


Figure II-11- Évolution de deux grains caractéristiques sous l'effet du faisceau d'électrons de la microscopie MET (200 kV) sur l'échantillon Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl

b) Formation des NP externes en cours de calcination

Le même échantillon, le Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl, a été utilisé pour suivre la formation progressive de NP externes en fonction de la température. Les micrographies obtenues sont présentées figure (II-12). Les NP externes sont identifiées principalement à partir de leurs formes (plaquettes très minces), sur les images où il n'y a pas superposition avec les grains de silice. Visible mais de très faible dimension après une calcination à 170°C, sous air à 2°C.min⁻¹, les particules

externes deviennent plus clairement observables après calcination à 315 °C. Après une calcination à 700 °C, elles sont toujours visibles. Les distributions par grain sont très hétérogènes. L'identification de la phase hématite est associée à des diffractions électroniques qui ont été obtenues en 2011 sur cet échantillon.

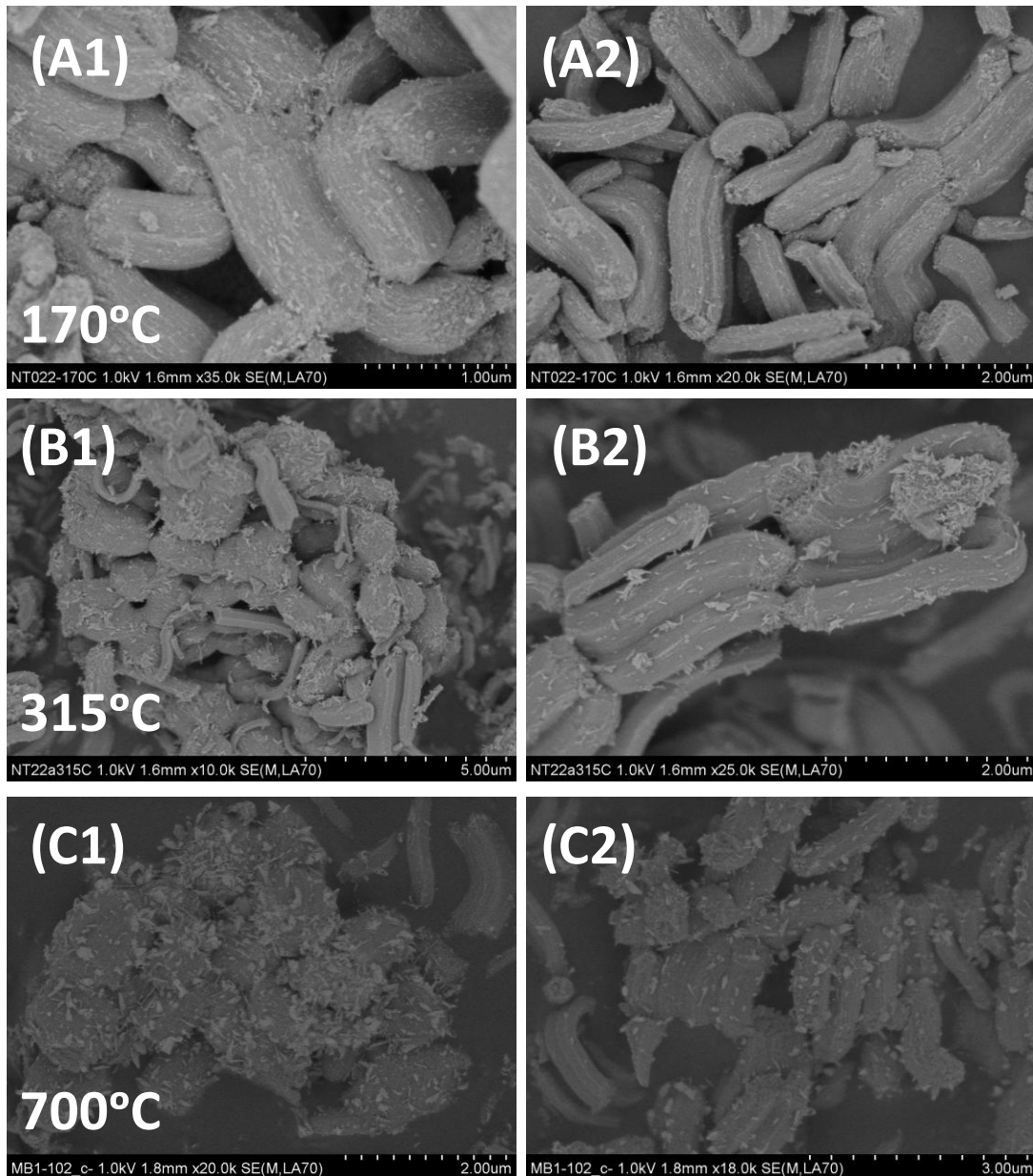


Figure II-12- Micrographies MEB des poudres de l'échantillon Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_C1 après calcination à l'air, (A1) et (A2) jusqu'à 170°C, (B1) et (B2) jusqu'à 315°C et (C1) et (C2) jusqu'à 700°C, 2°C.min⁻¹ et quenching.

Sur la silice SiO₂ (2M), et afin d'optimiser la technique 2S, des échantillons semblables ont été préparés à partir de chlorure de fer, pour une teneur en fer de 12% et une calcination à 700°C et pour deux solvants différents, cyclohexane et hexane. Comme il est visible sur la figure (II-13), des nanoparticules externes en forme de

plaquettes sont formées avec les deux solvants. La taille de ces nano-plaquettes sera évaluée par DRX plus loin.

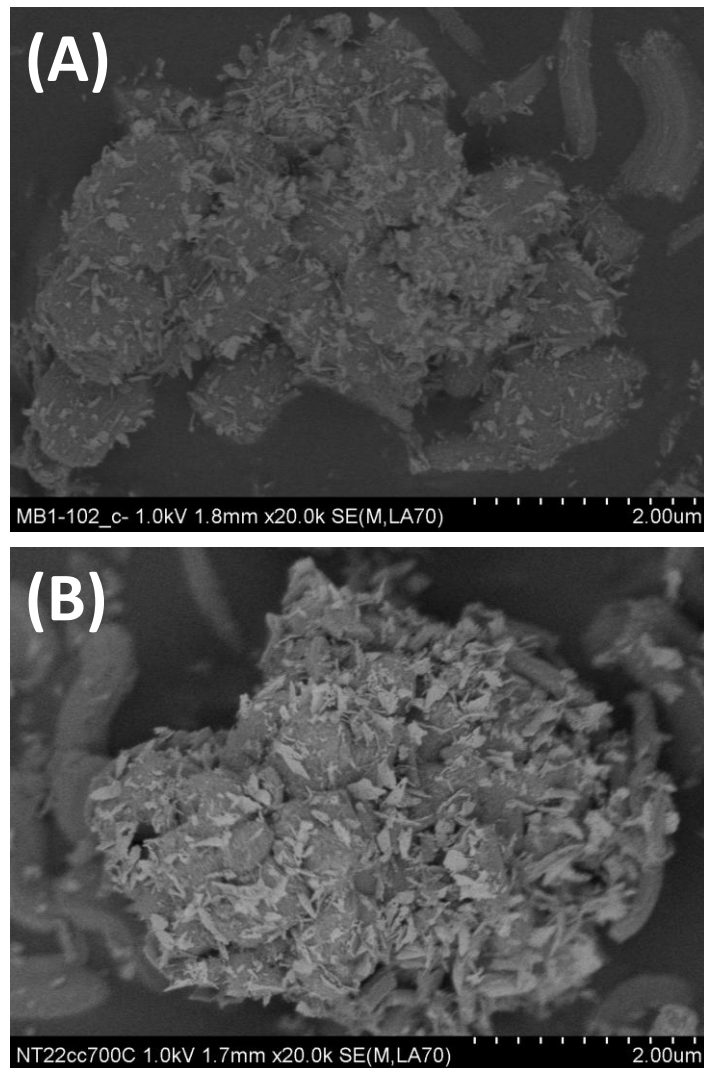


Figure II-13- Micrographie MEB des deux échantillons (A) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl et (B) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl, les deux échantillons ont été calcinés jusqu'à 700°C, 2°C.min⁻¹, à l'air

Toujours sur la même silice, l'influence des sels introduits en tant que précurseurs de fer, pour un même solvant, a également été étudiée. Les micrographies de la figure (II-14) sont relatives à deux échantillons préparés à partir de nitrate de fer (Fe(NO₃)₃,9H₂O) et de chlorure de fer (FeCl₃,6H₂O), les nano-plaquettes externes ne sont clairement visibles qu'avec le chlorure.

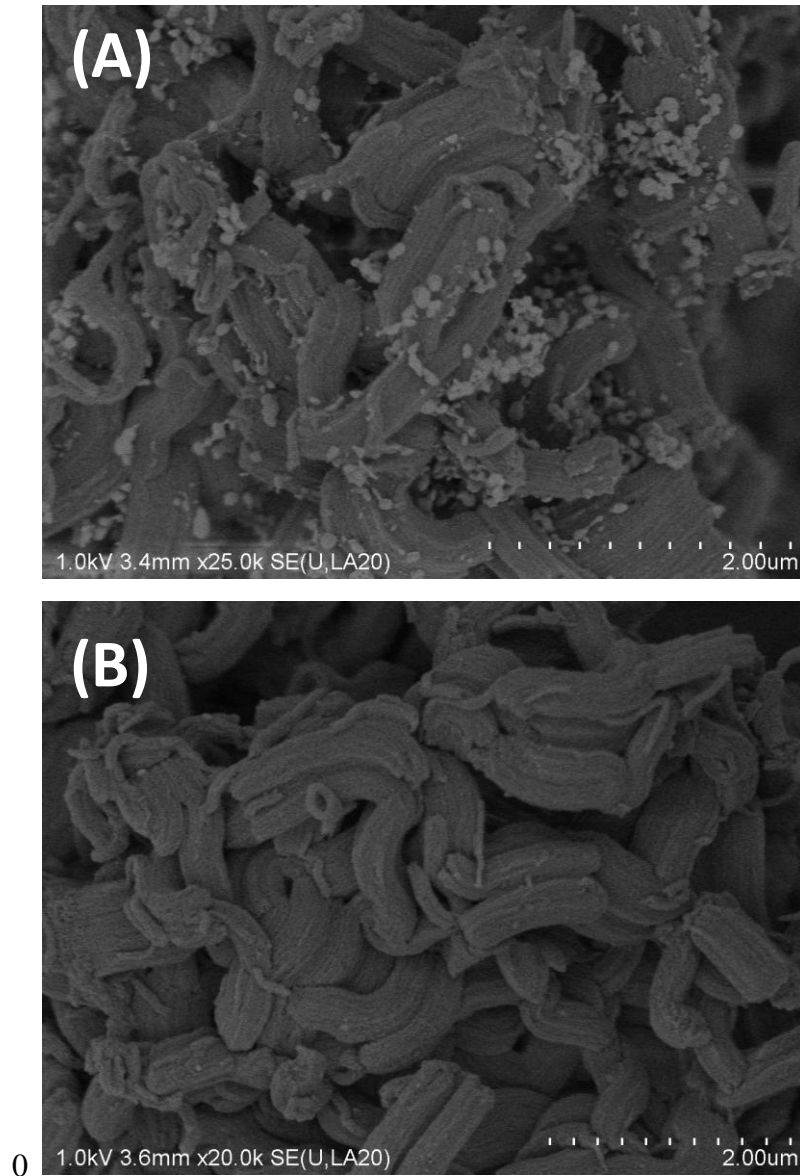


Figure II-14- Micrographies MEB sur les échantillons, (A) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl et (B) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃

c) Informations concernant des NP internes et externes

Les NP d'oxydes de fer comme de ferrites, ont des densités électroniques supérieures à celles de la silice et apparaîtront en sombre sur des grains de silice gris clairs. En MET, les micrographies sont collectées en transmission et la localisation précise des NP (interne ou externe) est le plus souvent difficile à définir. Toutefois, les formes des NP peuvent être analysées et des NP beaucoup plus grandes que la dimension des mésopores seront considérées comme des NP externes. Inversement des NP plus

petites et qui suivent le tracé des mésopores et des fagots de NP qui ne peuvent être formés que par moulage dans les pores de la silice seront plutôt considérées comme des NP internes. Ces hypothèses de localisation seront validées par la suite grâce à des micrographies enregistrées sur des coupes ultraminces des échantillons.

La micrographie présentée figure (II-15) est relative à l'échantillon Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl, calciné à 700°C à 2°C.min⁻¹. Le grain de silice est suffisamment fin pour que le tracé des mésopores soit bien apparent. Peu de NP externes sont identifiables, en dehors d'une NP très allongée et qui est orientée perpendiculairement au grand axe des mésopores. Les autres NP, bien plus petites et très dispersées sont plutôt internes, à l'exception de quelques externes indiquées par des flèches.

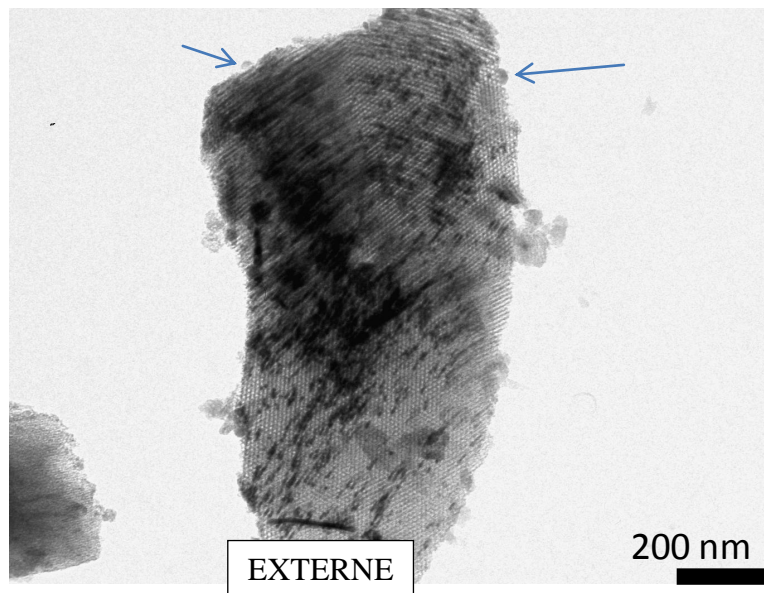


Figure II-15- Micrographie TEM sur l'échantillon Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl, calciné à 700°C, 2°C.min⁻¹ à l'air. Une grande NP externe et une plus petite « quantum-dot » externe indiquée par une flèche.

Les micrographies de la figure (II-16) ont été sélectionnées pour montrer les différences entre des échantillons préparés avec la même teneur en fer (12 %) mais sur trois silices distinctes (A1) et (A2) sur la SiO₂ (2M), (B1) et (B2) sur la SiO₂ (0.3M), et (C1) et (C2) sur la SiO₂ (0.3M+MA). (A1) est une micrographie particulière obtenue avec plusieurs grains de silice SiO₂ (2M) et des fagots de NP sont clairement visibles sur la plupart des grains. Une comparaison visuelle entre (A2), (B1) et (C1), toutes obtenues avec du nitrate de fer, montre que la dispersion du fer augmente entre la silice SiO₂ (2M) et la silice SiO₂ (0.3M) et qu'elle augmente

également entre la silice SiO_2 (0.3M) et la silice SiO_2 (0,3M+MA). Cette augmentation de dispersion progressive est conforme aux mesures de volumes microporeux. Des volumes microporeux ne connectant pas des mésopores voisins, comme dans le cas des silices SiO_2 (0.3M) et SiO_2 (0.3M+MA) permettent une meilleure dispersion. Des micropores élargis et jouant le rôle d'interconnexions entre des mésopores voisins, comme dans le cas de la silice SiO_2 (2M) traitée hydrothermalement, conduisent à des fagots de NP. Le diamètre projeté de ces fagots peut être estimé et les tailles obtenues peuvent être divisées par la valeur du paramètre de maille a (un diamètre de mésopore plus deux fois et demie l'épaisseur d'une paroi silicique). Les valeurs obtenues sont comprises entre 16 et 8 qui indiquent que les diamètres des fagots sont formés par l'association de 16 à 8 NP parallèles et que les fagots regroupent entre 50 et 25 NP adjacentes. D'un point de vue spectroscopique, nous avons également obtenues des informations par spectroscopie NIR, l'augmentation de dispersion correspond à des quantités croissantes de défauts silanols (isolés ou géminés) auxquels les précurseurs de fer ont pu s'associer.

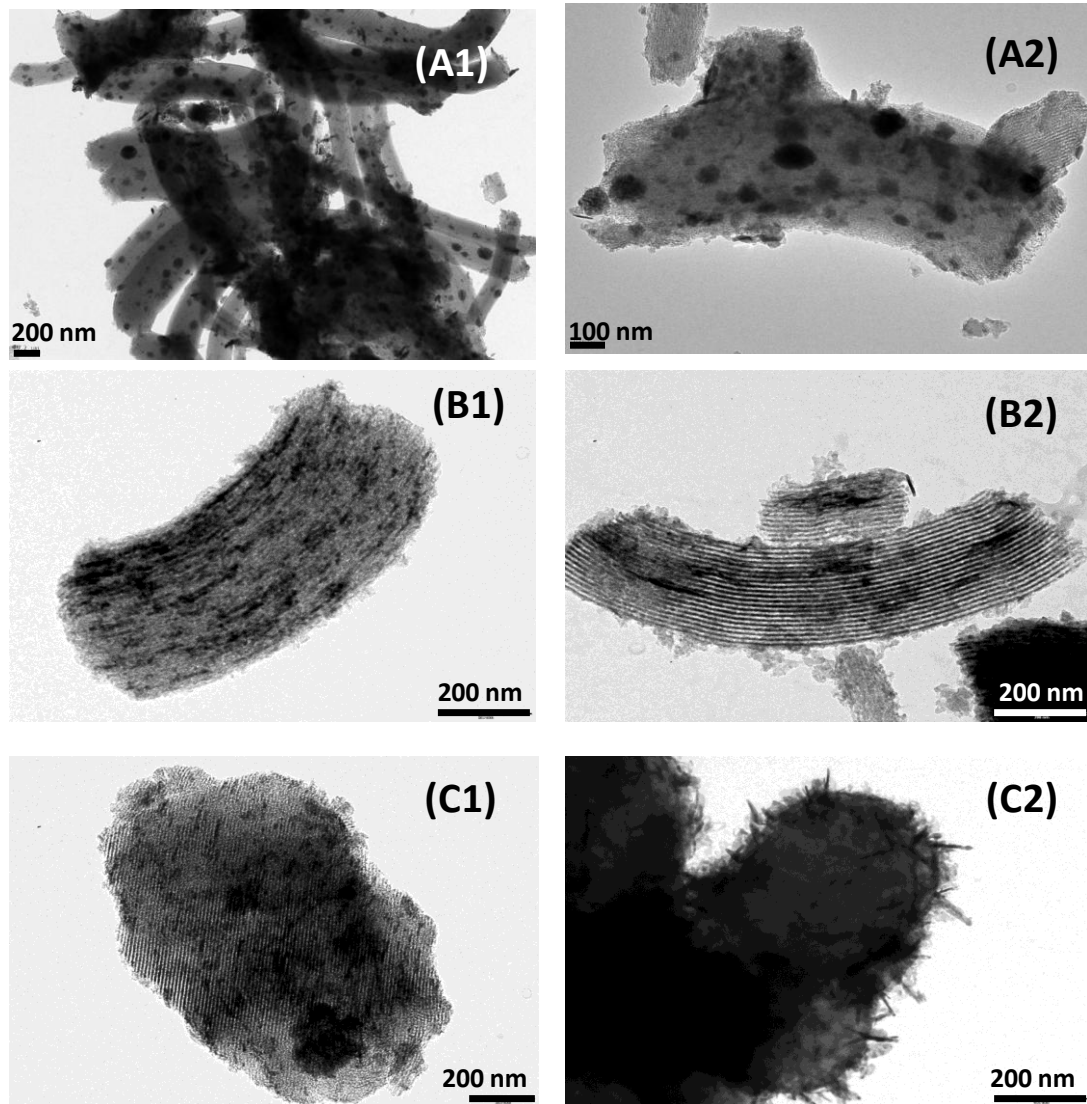


Figure II-16- Micrographies MET des échantillons obtenus à partir des silices,

(A) les échantillons préparés sur la silice SiO₂ (2M)

(A1) et (A2) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃

(B) les échantillons préparés sur la silice SiO₂ (0.3M)

(B1) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_NO₃ et (B2) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_Cl

(C) les échantillons préparés sur la silice SiO₂ (0.3M+MA)

(C1) Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ et (C2) Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_Cl

Il est également important d'analyser la micrographie (C2) obtenue sur un échantillon préparé à partir de cyclohexane et de chlorure de fer sur la silice SiO₂ (0.3M+MA): elle révèle la présence de nombreuses NP externes. La quantité de NP externes est beaucoup plus importante que celles observées sur les micrographies (C1) obtenue sur une même silice, toujours avec du cyclohexane mais avec du nitrate de fer ou la

micrographie (B2) obtenue avec de l'hexane, du chlorure de fer et une silice SiO₂ (0.3M) non maturée.

d) Informations additionnelles obtenues par réduction sous H₂

Conscients que des espèces métalliques très dispersés, invisibles par MET comme par DRX, pouvaient être présentes dans nos échantillons, nous avons eu recours à des mesures de thermo-réduction programmée sous flux d'hydrogène (mélange H₂/Ar à 5% en volume) pour les mettre en évidence. Cette étude n'a été faite qu'à titre prospectif et avec des échantillons préparés avec la silice SiO₂ (2M).

Les courbes de TPR obtenues pour 12% de Fe dispersé sur cette silice sous forme traitée hydrothermalement et non traitée et pour deux vitesses de chauffe distinctes 2 et 10°C par min sont superposées figure (II-18). Sur cette figure, on distingue facilement les pics de consommations d'hydrogène qui correspondent à la réduction des particules d'oxyde de fer (avant 600°C) et les pics localisés plus haut en température qui correspondent à la réduction d'espèces stabilisées par des liaisons Si-O-Fe, des silicates de fer superficiels. Ces espèces sont beaucoup plus présentes avec l'échantillon préparé avec de la silice non traitée hydrothermalement. Cette silice est donc plus sensible, plus réactive d'un point de vue chimique et va donc se dissoudre pour donner des espèces mixtes dans nos conditions opératoires.

Une image MEB après la réduction jusqu'à 900°C de l'échantillon Fe(12)_SiO₂ (2M) est présentée figure (II-17). Des NP métalliques apparaissent blanches très claires, de dimensions homogènes (diamètres de 22 à 14 nm) et assez bien dispersées à la surface de la silice (distances inter-particules moyennes de l'ordre de 50 nm). On distingue des NP métalliques associées par paires, d'autres plus isolées.

Ces résultats ne sont présentés ici que pour ouvrir les discussions dans une direction de Recherche nouvelle et intéressante : pourra-t-on faire le lien entre la façon dont les silices sont préparées et la structuration de NP métalliques qui sont formées sur leur surface ? Y aura-t-il un lien entre cette structuration et leur activité catalytique (telle que mesurée en oxydation de CO par exemple) ?

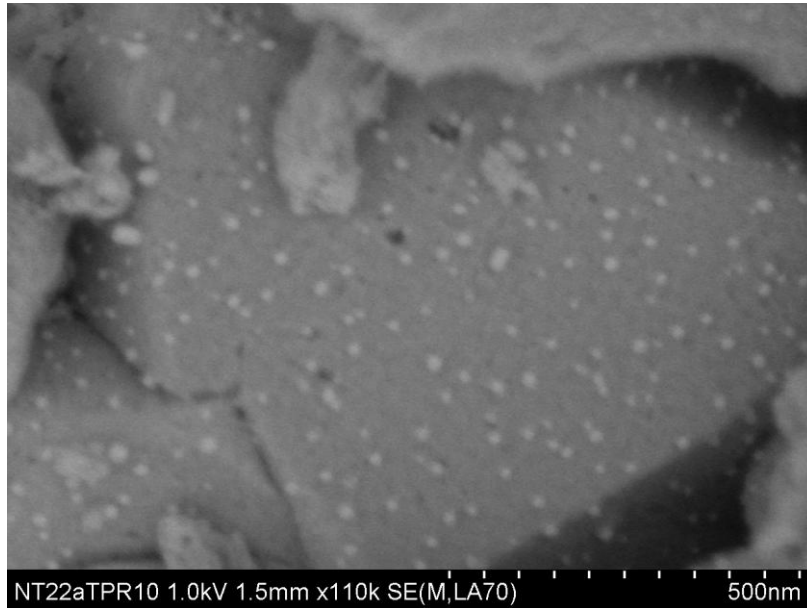


Figure II-17- Micrographie MEB de l'échantillon Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl, calciné à 700°C, 2°C.min⁻¹, sous air, puis réduit sous hydrogène dilué dans l'argon (5% en volume H₂/Ar).

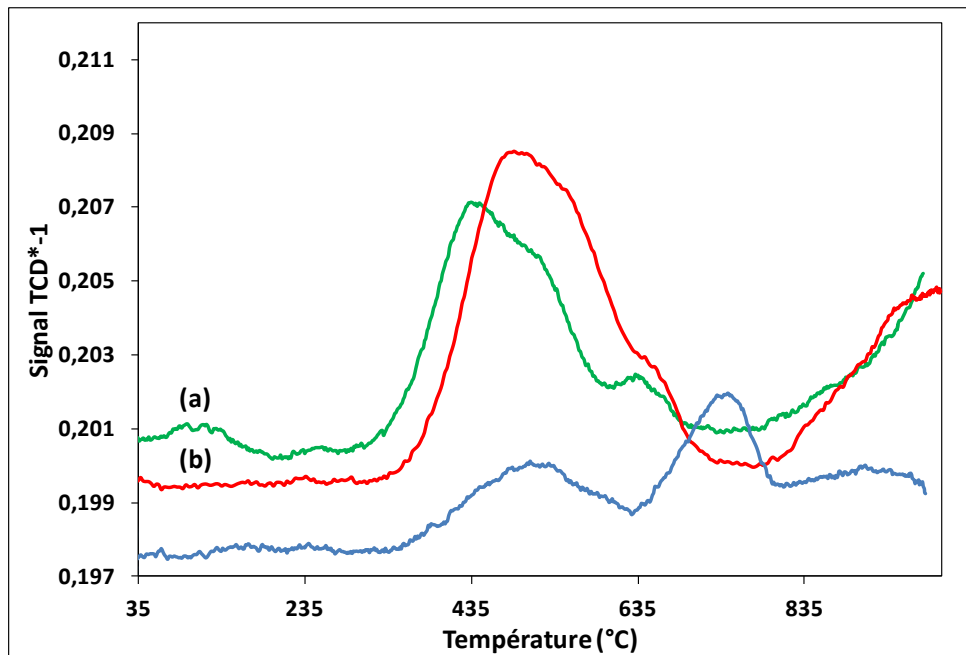


Figure II-18- Analyses de RTP effectuées sur trois échantillons, (a) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl, 10°C.min⁻¹, (b) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl, 2°C.min⁻¹ et (c) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl, 10°C.min⁻¹.

Appareil Micromeritics 2910, au moins 30 mg de l'échantillon, 5% en volume H₂/Ar et débit 20 ml.min⁻¹.

e) Nanoparticules extraites

Des extractions des NP de la silice ont été effectuées sur un échantillon, le Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃. Les extractions ont été effectuées à l'aide d'une solution de NaOH 2 mol.L⁻¹, pour deux heures à une température de 80°C. Après extraction, les solutions ont été centrifugées avec une vitesse de 7000 rpm pour 15 minutes pour séparer les NP de la liqueur (qui reste colorée, orangée). Le culot contenant les NP les plus denses est ensuite lavé 3 fois avec de l'eau distillée. Après chaque lavage, la solution est centrifugée avec la même vitesse (7000 rpm) pour 15 minutes pour récupérer à la fin les NP extraites. Les NP extraites ont été utilisées pour faire un test catalytique d'oxydation du méthanol (H₂O₂, pH 2,6 et lumière visible). Et ont été caractérisées avant et après ce test par MET (100 kV).

Les micrographies MET des NP extraites avant et après test catalytique sont présentées Figure (II-19). Les micrographies (A) et (B), représentent les NP avant test catalytique. Des fagots des NP liées sont observés sur la micrographie (A) alors que des NP dispersées ont été observées dans la liqueur sur la micrographie (B). La micrographie (C) est très importante car elle est relative à un fagot après test catalytique. Des particules très denses en électrons sont présentes des vérifications sont nécessaire pour vérifier si ces NP se sont formées sous le faisceau d'électrons ou sont présente dans les échantillons après tests.

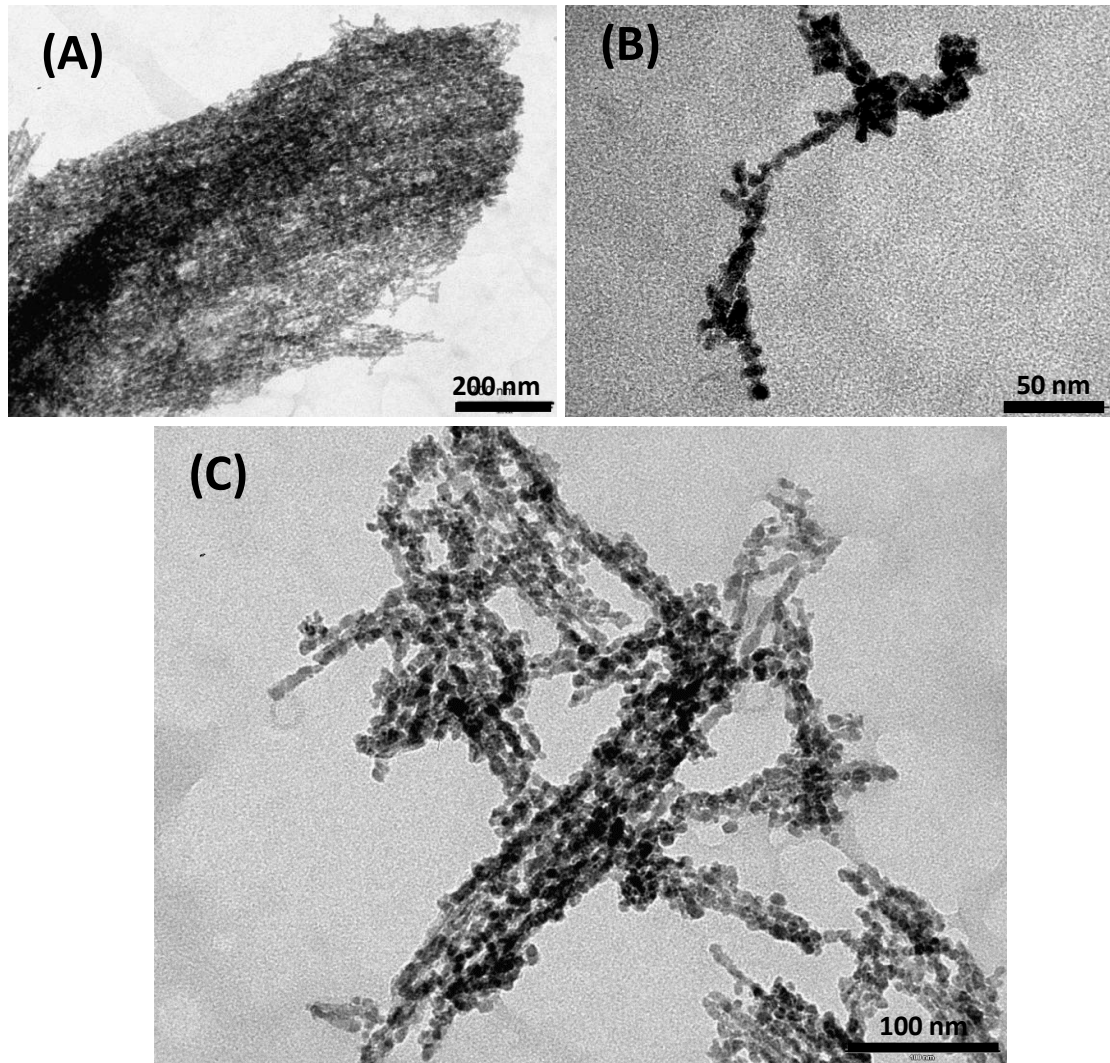


Figure II-19- NP extraites de la silice, par une solution NaOH 2 mol.L⁻¹ pour 2 heures à une température 80°C, de l'échantillon Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃, (A) et (B) avant test catalytique et (C) après un test catalytique d'oxydation de méthanol

II.2.2.iii. Volumes poreux résiduels – Qu'apportent des mesures de physisorption d'azote ?

Pour illustrer les différences observables avec les silices que nous avons préparées, les physisorptions obtenues les silices SiO₂ (0,3 M) et SiO₂ (2M), d'origine avec traitement HT et les mêmes silices après dépôt de 12% de fer et une même calcination à 700°C sous air mais soit à partir de nitrate de fer, soit à partir de chlorure de fer et soit avec de l'hexane, soit avec du cyclohexane sont regroupées Figure (II-20). Dans le cadran (1), avec les échantillons Fe(12) SiO₂ (0,3M), le dépôt du fer et la calcination imposées se traduisent par une baisse de volume poreux importante, qui, pour une même calcination, s'avèrent différentes en fonction du précurseur et du

solvant employés. La présence de quantités variables de NP à l'intérieur des pores de la silice est ainsi démontrée. Avec de l'hexane, une baisse de volume plus importante est observée avec le nitrate de fer qu'avec le chlorure. Avec cette silice, le volume poreux d'origine n'est jamais rétabli. Les cadrans (2) et (3) de la même figure sont relatifs à des échantillons contenant la même quantité de fer mais préparés avec de la silice SiO₂ (2M), toujours soumise à un traitement hydrothermal. On note la superposition des courbes obtenues avec le cyclohexane pour du chlorure de fer et du nitrate de fer. Par contre, il n'y a pas de superposition pour les courbes obtenues avec de l'hexane et les mêmes précurseurs. Dans ce cas, on note que le volume poreux initial n'est pratiquement retrouvé qu'avec le chlorure de fer. Sur toutes ces courbes, la quantité de micropores diminue après le dépôt du fer et la calcination et reste pratiquement la même sur les deux échantillons préparés avec du nitrate de fer. Elle est également diminuée mais reste un peu plus grande si du chlorure de fer est utilisé.

Nous avons vérifié indépendamment l'évolution de la microporosité d'une silice (2M) après un dépôt de nitrate de sodium. Les mésopores sont alors peu modifiés mais les micropores sont supprimés après une calcination à 700°C sous air. Il faut être vigilant avant d'interpréter cette donnée puisque des cations sodium sont de potentiels «fondants» de la silice. Toutefois, ce comportement n'est pas observé avec du NaCl. De plus, puisqu'un comportement analogue a été observé sur les échantillons préparés au nitrate de fer, nous avons associée la diminution des micropores aux anions nitrates et à la calcination à 700°C imposée.

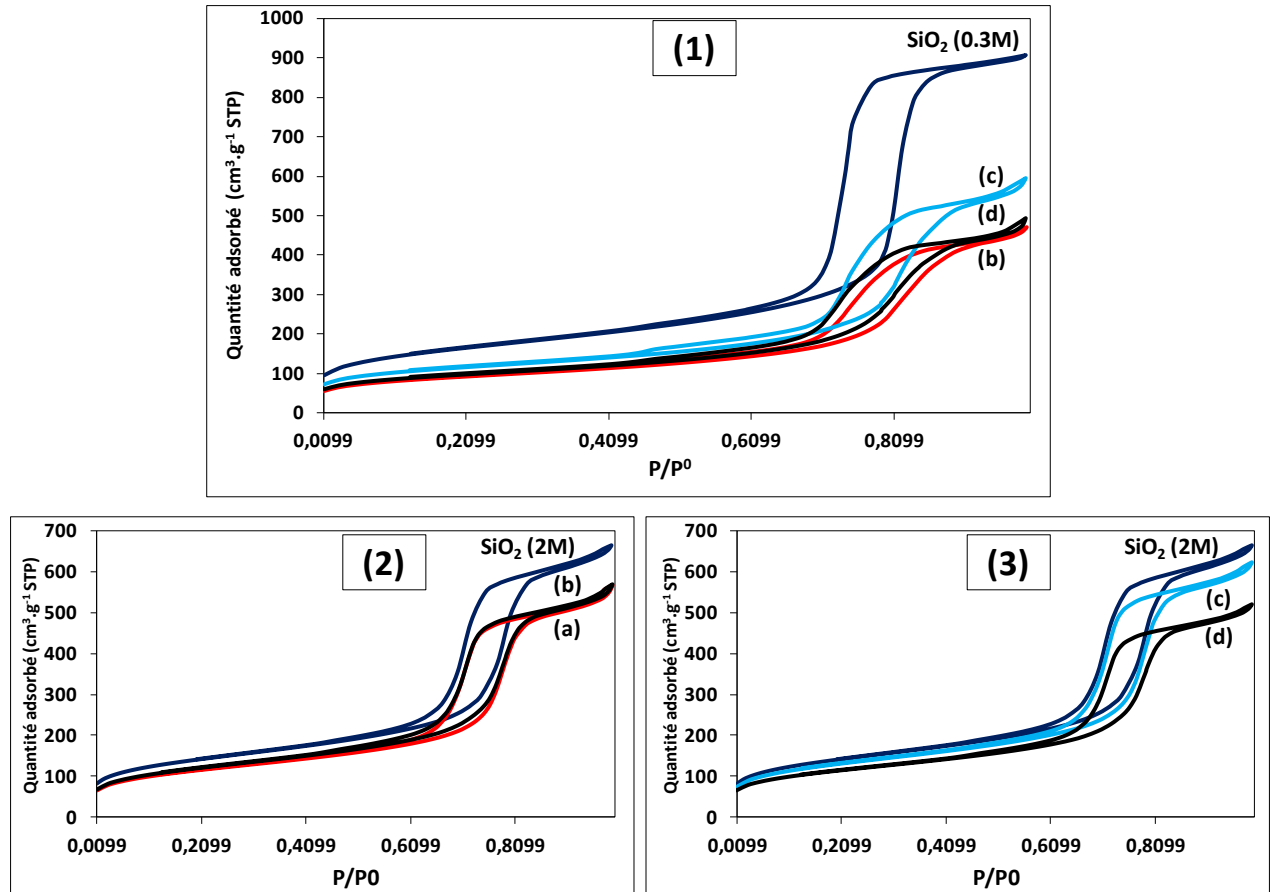


Figure II-20- Isothermes de physiorption d'azote :

(1) échantillons préparés avec la silice SiO₂ (0.3M)

(b) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_NO3,

(c) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_Cl,

(d) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_NO3

(2) et (3) échantillons préparés avec la silice SiO₂ (2M)

(a) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl,

(b) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_NO3

(c) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl

(d) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO3

Pour illustrer l'influence du traitement hydrothermal subit par la silice, les courbes de physiorption obtenues avec 12 % et 7% de fer et la troisième silice (0.3M+MA) avec et sans traitement hydrothermal (cadran du haut) et (cadran du bas), toutes deux sont regroupées Figure (II-21). Dans les deux cadrans, la physiorption obtenue avec l'échantillon préparé au cyclohexane et avec le chlorure de fer est le plus proche de

celle de la silice d'origine. Pour le volume microporeux, on remarque l'absence de baisse avec le cyclohexane et le chlorure de fer. Avec l'hexane, la baisse est identique avec le nitrate avec le chlorure de fer.

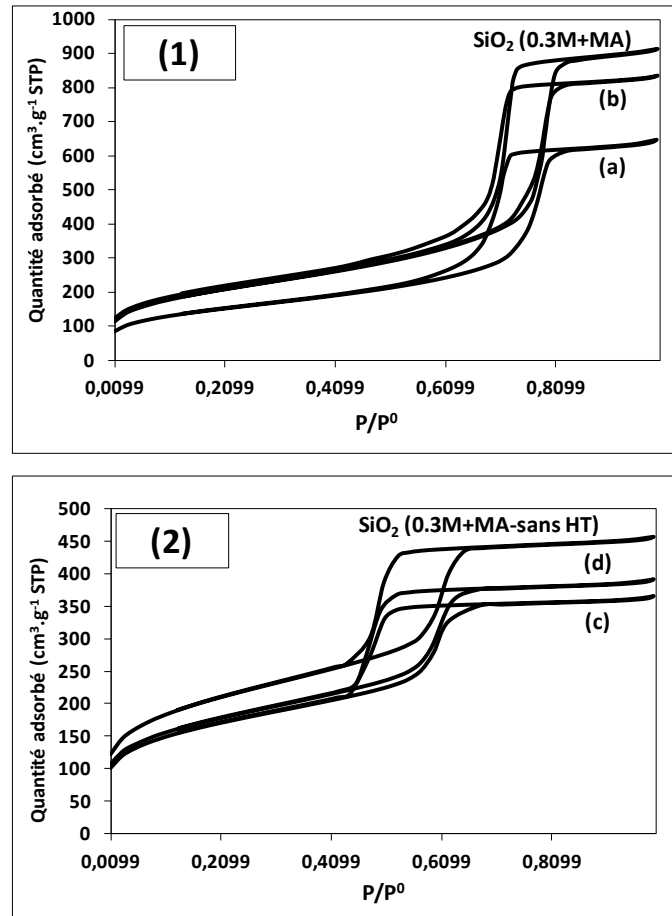


Figure II-21- Isothermes de physisorption d'azote

(1) échantillons préparés avec la silice SiO₂ (0.3M+MA),

(a) Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO3

(b) Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_Cl.

(2) échantillons préparés avec la silice SiO₂ (0.3M+MA-sans HT)

(c) Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO3

(d) Fe(7)_ SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl

Pour aller plus loin dans les analyses, il faut comparer les V_p, les surfaces spécifiques et les diamètres des mésopores (avant et après le dépôt du fer et la calcination). Il faut également quantifier les volumes microporeux. Ces volumes peuvent être comparés qualitativement comme nous venons de le faire à partir des figures représentant les

isothermes d'adsorption d'azote. Pour leur donner une valeur plus précise, nous nous avons eu recours à celles détectées sur des analyses de type t-plot. Les valeurs numériques obtenues sont présentées tableau (II-3).

Tableau II-3- Les résultats de physisorption d' N_2 sur tous les échantillons Fe/SBA-15 et sur les silices blanches utilisées pour les préparations à base de silices SiO_2 (0.3M), SiO_2 (0.3M+MA), SiO_2 (0.3M+MA-sans HT) et SiO_2 (2M).

Nom de l'échantillon	V_{poreux} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	ΔV ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$\frac{\Delta S}{1}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$D_{\text{mésopores}}$ (nm)	ΔD (nm)	V_{microP} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
SiO₂ (0.3M)	1,38		582		9,1		0,028
Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_NO₃	0,69	-0,69	319	-263	8,1	-1,0	0,025
Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_NO₃	0,71	-0,67	336	-246	7,7	-1,4	0,031
Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_Cl	0,87	-0,51	401	-181	8,0	-1,1	0,050
SiO₂ (2M)	0,99		472		8,9		0,019
Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl	0,83	-0,16	411	-61	7,2	-1,7	0,016
Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_NO₃	0,83	-0,16	430	-42	7,1	-1,8	0,015
Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl	0,92	-0,07	461	-11	7,3	-1,6	0,034
Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃	0,77	-0,22	406	-66	7,2	-1,7	0,022
SiO₂ (0.3M+MA)	1,40		741		8,2		0,039
SiO₂ (0.3M+MA-sans HT)	0,70		732		4,2		0,097
Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃	0,98	-0,42	538	-203	6,5	-1,7	0,032
Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_Cl	1,28	-0,12	758	+17	6,5	-1,7	0,058
Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO₃	0,56	-0,14	595	-137	4,1	-0,1	0,083
Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl	0,60	-0,10	619	-113	4,1	-0,1	0,081

Avec la silice SiO_2 (2M), bien condensée, les volumes poreux, les surfaces spécifiques et les diamètres de pores diminuent de façon notable et indiquent la formation de dépôts sur les parois. Les variations observées avec les deux autres silices, SiO_2 (0.3M) et SiO_2 (0.3M+MA), sont supérieures. La variation de volume

poreux est dans tous les cas bien supérieure à ce qui est attendue avec les quantités de fer introduites. Des NP bouchent donc efficacement l'accès à des zones entières des pores.

Avec les échantillons dérivant des silices SiO₂ (2M) et SiO₂ (0.3M), on note des évolutions semblables des volumes microporeux en fonction des solvants et des précurseurs de fer. Avec le cyclohexane, il y a une diminution alors qu'avec l'hexane on note une augmentation du volume microporeux, cette augmentation est plus marquée pour le chlorure de fer qu'avec le nitrate. Le plus grand volume microporeux est observé pour Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_Cl. Dans la mesure où la condensation capillaire doit favoriser le remplissage des micropores par les solutions aqueuses initiales contenant les précurseurs, les micropores sont apparemment vidés pendant la calcination. Une autre évolution non identifiée justifie l'augmentation du volume microporeux.

II.2.2.iv. Identifications et analyses structurales par DRX

Les diffractions telles qu'enregistrées sur notre appareil et dans la gamme d'angles de 5-90° sur des échantillons contenant essentiellement des NP externes (article C. Cornu) et de la maghémite préparée par les techniques de précipitation d'un Laboratoire spécialisé en ferrofluides sont reportées Figure (II-22) avec les indexations qui peuvent être proposées respectivement pour une maille d'hématite (B – rhomboédrique, groupe d'espace R-3c) et pour une maille (A- cubique, groupe d'espace F d-3m) qui peut être associée à la magnétite Fe₃O₄ comme à la maghémite γ -Fe₂O₃. Une attribution à de la maghémite γ -Fe₂O₃ dans le cas du diffractogramme présenté sur cette figure est validée par l'absence de la diffraction indexée (111) qui est attendue à petits angles. Les indexations des pics sont basées sur les fichiers ICDD 25-1402 et 33-0664 relatives aux deux phases cristallines.

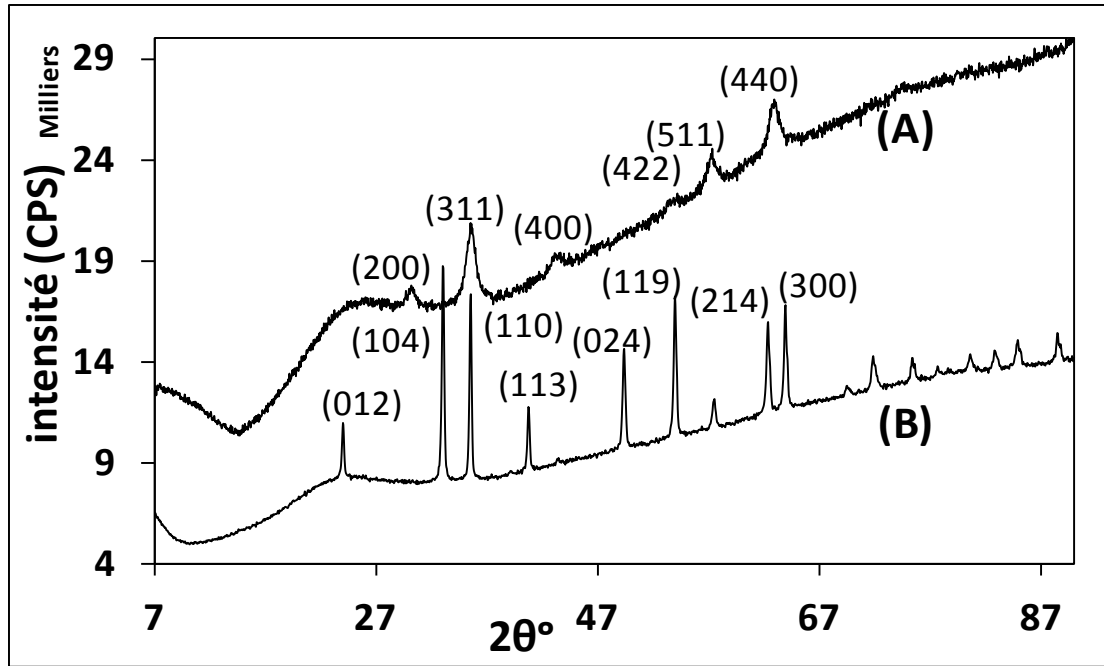


Figure II-22- Diffractogrammes de rayons-X à grands angles (Wide Angles X-ray Scattering -WAXS) sur deux échantillons utilisés comme des références (A), maghémite synthétique (obtenue par une technique de type ferrofluides) et (B), hématite synthétique obtenue par diffusion thermiquement activée avec des grains de silice SBA-15

Les 8 diffractogrammes obtenus en changeant de précurseurs de fer (chlorure, nitrate) et de solvants (cyclohexane, hexane), quatre sur la silice SiO₂ (0.3 M) et quatre sur la silice SiO₂ (2M) toutes deux soumises à un traitement hydrothermal à 130°C, 33h sont regroupés dans les cadrans (1) et (2) de la Figure (II-23). Les deux pics les plus larges observés sont en fait les deux plus intenses qui révèlent la présence d'une phase cubique. L'hématite n'est observée qu'à l'état de traces dans le premier cadran et est révélée par l'augmentation d'intensité du pic à 2,52Å (superposition du pic (110) de l'hématite et du pic (311) de la phase cubique) et par la détection d'une raie caractéristique de l'hématite à 2,69Å (indexée (104)) sur les deux échantillons obtenus avec du chlorure de fer. Un pic très large indique la présence additionnelle de magnétite. L'hématite est, par contre, bien identifiée (au moins 8 diffractions distinctes mesurables) dans le second cadran et sur les deux échantillons obtenus avec le chlorure de fer (a) et (c). Le solvant employé a un rôle également car l'intensité des diffractions de l'hématite est un peu plus faible avec l'hexane qu'avec le cyclohexane. Dans ce second cadran, un peu d'hématite est également visible avec le nitrate de fer mais uniquement lorsque du cyclohexane est employé comme solvant. Dans les deux cadrans, il n'y a que peu de modifications du pic large vers 20° qui correspond à des diffusions des rayons X par la silice amorphe.

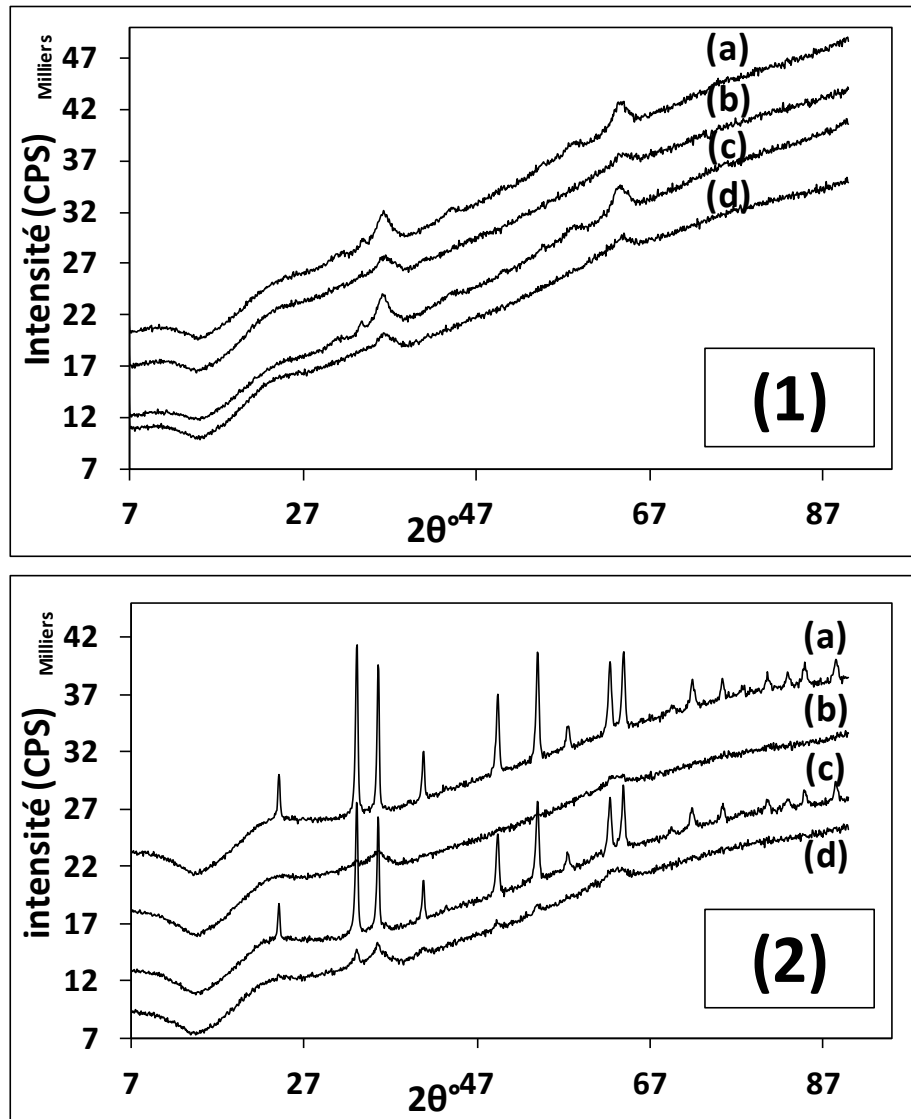


Figure II-23- Diffractogrammes de Rayons-X à grands angles (WAXS)

- (1) échantillons préparés avec la silice SiO_2 (0,3 M) avec un traitement hydrothermal de condensation à 130°C , 33 heures,
- (a) Fe(12)_ SiO_2 (0.3M)_HEX_Cl
 - (b) Fe(12)_ SiO_2 (0.3M)_HEX_NO3
 - (c) Fe(12)_ SiO_2 (0.3M)_CYC_Cl
 - (d) Fe(12)_ SiO_2 (0.3M)_CYC_NO3
- (2) échantillons préparés avec la silice SiO_2 (2M) avec un traitement hydrothermal à 130°C , 33 heures,
- (a) Fe(12)_ SiO_2 (2M)_HEX_Cl
 - (b) Fe(12)_ SiO_2 (2M)_HEX_NO₃
 - (c) Fe(12)_ SiO_2 (2M)_CYC_Cl
 - (d) Fe(12)_ SiO_2 (2M)_CYC_NO₃

Les diffractions de la figure (II-24) sont relatives à la silice SiO_2 (0,3M+MA) maturée longtemps puis avec et sans HT. On retrouve les deux pics larges qui sont relatifs à la variété cubique sur les quatre échantillons. Ils sont seuls détectés sur les diffractions (a) et (d) qui correspondent à deux échantillons préparés avec du nitrate de fer. Des pics indiquant de l'hématite sont communs aux diffractions (b) et (c). La diffraction (b) est particulièrement complexe car en plus de la détection couplée de l'hématite et d'une variété cubique, on note également la présence de pics très larges que nous attribuons à des « boîtes quantiques » et qui, du fait de leurs positions, indiqueraient de la magnétite.

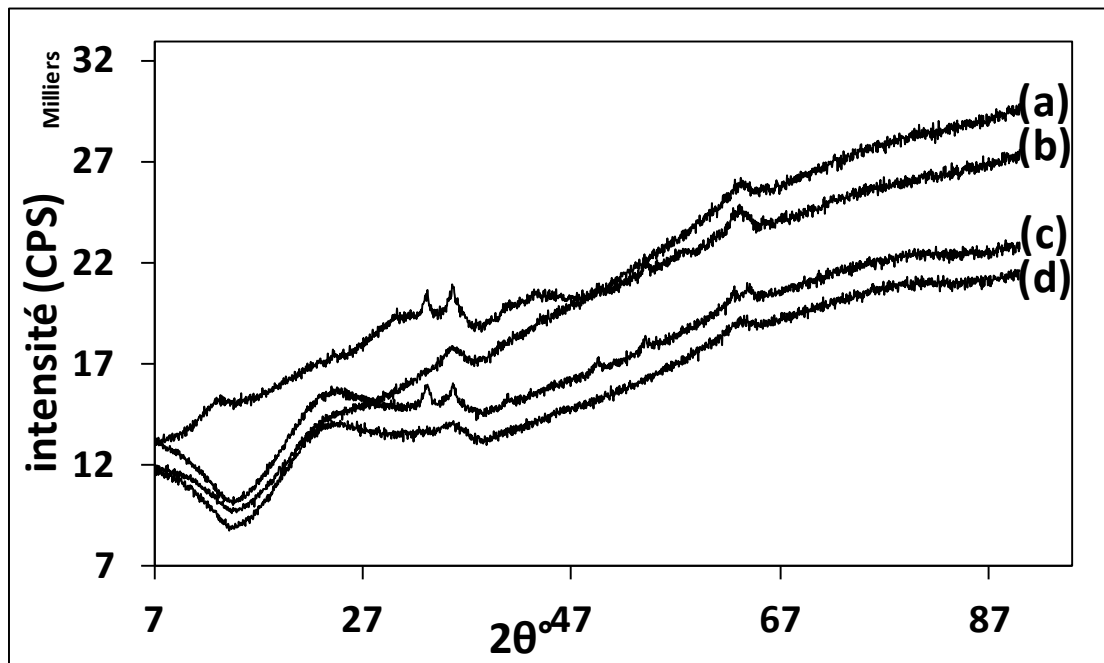


Figure II-24- Diffractogrammes WAXS des échantillons préparés avec la SBA-15 synthétisée dans un milieu acide de concentration $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ d'HCl, maturée 63 heures à 35°C , avec traitement hydrothermale à 130°C , 33 heures, (a) $\text{Fe}(12)\text{-SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA})\text{-CYC-NO}_3$ et (b) $\text{Fe}(12)\text{-SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA})\text{-CYC-Cl}$ et la même silice mais sans traitement hydrothermale (c) $\text{Fe}(7)\text{-SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA-sans HT})\text{-CYC-Cl}$ et (d) $\text{Fe}(7)\text{-SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA-sans HT})\text{-CYC-NO}_3$

L'analyse des phases cristallines principales à l'aide du logiciel EVA est résumée dans le tableau (II-4). Dans ce tableau, ne sont reportés, par échantillon, que les paramètres calculés pour une seule phase cristalline (la phase dominante d'après les intensités intégrées). La maille cubique est soit simple, soit multiple indiquant des

défauts de structure (lacunes cationiques, anioniques) ordonnées. L'hématite est principalement observée avec les échantillons suivants : Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_Cl, Fe(12)_ SiO₂ (2M)_CYC_Cl et Fe(12)_ SiO₂ (2M)_HEX_Cl. Les paramètres de maille obtenus (5,036 et 13,749Å) avec ce programme simple restent très proches et compatibles avec ceux proposés dans la fiche ICDD 71-5088 (5,0385 et 13,7400 Å) de l'hématite. Dans le cas de la maille cubique, nous avons noté que le paramètre a est le plus souvent proche de 8,340 Å alors qu'il passe à 8,396 Å pour l'échantillon Fe(12)_ SiO₂ (0.3M)_HEX_Cl qui contenait le plus de magnetite. Avec tous les autres échantillons, une maille maghémite est plus proche.

Par contre, des variations de largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction indiquent des différences de tailles entre les domaines cohérents. Par exemple, pour un même solvant cyclohexane et un même sel précurseur le chlorure de fer, les cristallites d'hématite sont deux à trois fois plus petites pour Fe(12)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl que pour Fe(12)_ SiO₂ (2M)_CYC_Cl. De même, les NP de structure cubique, principalement observées lorsque du nitrate de fer est introduit sont les plus petites pour Fe(7)_ SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO3 et leurs tailles augmentent ensuite pour Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO3 (effet de teneur et/ou de silice condensée par HT) puis pour Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_NO3 (effet de silice et de solvant). Le dernier échantillon est comparable plus directement au Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO3 obtenu avec le même solvant et le même précurseur : les NP sont de tailles plus importantes avec la silice SiO₂_2M et sont encore plus grandes si l'hexane est remplacé par du cyclohexane, pour l'échantillon Fe(12)_ SiO₂(2M)_CYC_NO3.

Tableau II-4- Etude des phases dominantes par DRX avec le logiciel EVA pour une seule phase, la majoritaire considérée par échantillon

Échantillon	Paramètre de maille a (Å)	Paramètre de maille c (Å)	Symétrie	variété allotropique	taille moyenne des domaines cohérents(Å)
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_CYC_CI	5,036	13,749	Rhomboédrique	Hématite	58,0
Fe(12)_ SiO ₂ (0.3M)_CYC_NO3	8,340	25,020	Quadratique	Maghémite	55,0
Fe(12)_ SiO ₂ (0.3M)_HEX_CI	8,396		Cubique	Magnétite	56,3
Fe(12)_ SiO ₂ (0.3M)_HEX_NO3	8,340	25,020	Quadratique	Maghémite	48,0
Fe(12)_ SiO ₂ (2M)_CYC_CI	5,036	13,749	Rhomboédrique	Hématite	270,8
Fe(12)_ SiO ₂ (2M)_CYC_NO3	NON MESURABLE, PHASE CUBIQUE MAJORITAIRE MAIS LE PROGRAMME FAIT LE CALCUL SUR L'HEMATITE				
Fe(12)_ SiO ₂ (2M)_HEX_CI	5,036	13,749	Rhomboédrique	Hématite	270,8
Fe(12)_ SiO ₂ (2M)_HEX_NO3	8,340	25,020	Quadratique	Maghémite	53,3
Fe(12)_ SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3	8,340	25,020	Quadratique	Maghémite	40,5
Fe(12)_ SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_CI	5,036	13,749	Rhomboédrique	Hématite	106,1
Fe(7)_ SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO3	8,340	25,020	Quadratique	Maghémite	34,3
Fe(7)_ SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_CI	5,036	13,749	Rhomboédrique	Hématite	110,5

II.2.2.v. Informations par des mesures de spectroscopies NIR – UV et visible

Les spectres attendus pour des catalyseurs de type Fe/silices ou zeolithes et des oxydes de fer sont maintenant bien décrits dans les gammes spectrales UV-visible [61] comme NIR [62]. La gamme spectrale NIR contient des informations sur les

molécules d'eau et les groupements hydroxyles qui sont présents dans les échantillons. Les gammes UV et visible enregistrés sur des échantillons contenant des ions de métaux de transition s'interprètent tout d'abord à partir de transitions électroniques intenses qui ont lieu entre les ligands et les métaux, LMTC. Les positions spécifiques de ces bandes vont dépendre du degré d'oxydation du métal et de son environnement. Des transitions de type transitions « d-d », dont les analyses se font à partir de la théorie du champ cristallin, sont observées mais avec des intensités beaucoup plus faibles. D'autres transitions qui concernent les transitions électroniques de métal-à-métal entre des sites métalliques voisins, MMTC, sont détectées dans le visible et le NIR. Les positions des bandes sont particulièrement informatives car elles vont être différentes en fonction des conceptions électroniques et donc vont différer pour des cations isolés, des clusters, des agrégats puis des NP d'oxydes. Différents solides, en particulier des zéolithes dopées avec des ions Fe^{3+} ont été étudiées finement par spectroscopie UV-visible du fait de leur activité en catalyse de NO_x : des catalyseurs Fe/ZSM-5 [63] ou Fe/HBEA [64] par exemple. En travaillant avec des teneurs variables en fer, des bandes avec des longueurs d'onde inférieures à 295 nm ont pu être attribuées à des cations Fe^{3+} ou Fe^{2+} dilués dans les architectures poreuses (2 CT $O \rightarrow Fe^{3+}$ à 302 et 505 nm ; 2 CT $O \rightarrow Fe^{2+}$ à 215 et 241 nm) alors que des transitions entre 300 et 400 nm concernent essentiellement des oligomères Fe_xO_y de tailles croissantes. La différence entre l'hématite et la maghémite est possible à partir des positions qui ont été observées par la communauté des minéralistes, l'hématite donnant au moins une bande très basse (230 nm) et une à plus haute longueur d'onde (vers 600 nm). Il est à noter également que les pics au-delà de 300 nm qui caractérisent des oligomères et des NP d'oxyde ne sont pas détectés avec l'échantillon Fe(7)_SiO2(0,3M-sans HT)_CYC_NO3 ce qui indique qu'avec cette silice les cations restent majoritairement dispersés, même la calcination qui a été effectuée à 700°C.

Dans des solides semi-conducteurs, des transitions électroniques entre la bande de valence contenant des électrons et la bande de conduction seront détectables. Pour mesurer les propriétés optiques des NP dans nos échantillons nous avons procédé de la façon suivante: les spectres ont été tracés en réflexion puis ont été convertis en $F(R)$, en unités de Kubelka-Munk suivant la relation [65]:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Des représentations de Tauc [66] sont obtenues ensuite en introduit E_p ou $h\nu$, énergies d'excitation, des valeurs de n de $\frac{1}{2}$ ou 2 et la formule suivante :

$$[F(R)*E_p] = K*(E_p-E_g)^{1/n}$$

Dans cette formule E_g est la différence en énergie entre la bande de conduction et la bande de valence, K est une constante et n vaut soit $1/2$, soit 2, en fonction du type de transition électronique. La formule de Tauc utilise le coefficient d'absorption α qui est ici remplacé par $F(R)$ pour éviter le paramètre d'épaisseur d'échantillon sondée qui est difficile à exprimer lorsque des mélanges d'oxydes sont étudiés. Le tracé est fait en reportant $[F(R)*E_p]^n$ exprimé en $eV^2.nm^{-2}$ en fonction de E_p . Le coefficient n vaut 2 pour une transition interdite (directe) et $\frac{1}{2}$ pour une transition interdite indirecte qui inclue un mode de phonons. Pour les NP d'hématite, la situation est complexe puisque certains auteurs ont considérés des transitions directes seulement [67]. D'autres auteurs ont introduites des transitions indirectes [68].

a) Suivi d'une calcination in situ –enregistrements de spectres en DRS en fonction de la température sur un échantillon non calciné

Les spectres enregistrés à des températures croissantes et entre 1200 et 2500 nm sur l'échantillon Fe(12)_ SiO₂ (2)_HEX_Cl non calciné sont superposés sur la figure (II-25). Ils ont tous été enregistrés en réflexion diffuse avec la cellule environnementale Harrick et le jeu de miroirs « mante religieuse ». Comme dans le cas des silices étudiées dans le Chapitre 1, ces spectres peuvent être analysés à partir d'une décomposition en trois parties. Dans la zone 1, vers 1400 nm, on remarque d'abord des signaux indifférenciés puis dès 200°C, des signaux de silanoles isolés/gémérés ou liés par des liaisons hydrogène deviennent distincts. Entre ces deux signaux qui ont été identifiés sur les silices, un nouveau signal très net et localisé vers 1460 nm correspond à d'autres groupements hydroxylés, peut être des groupements Fe-OH. Dans la zone 2, des signaux intenses dus à l'eau diminuent progressivement et ne sont plus détectés à 400°C. Dans la zone 3, trois signaux distincts sont observés. Le tout premier signal localisé en 2275 nm reste à la même position sur toute la gamme de température étudiée et indique des liaisons Si-O-Fe. Deux autres signaux ayant une composante associée à des silanoles isolés ou gémérés et à des silanoles liés par des

liaisons hydrogène sont observés lorsque la température augmente. A 400°C, le signal ayant une composante associée à des silanols isolés ou géminés est largement majoritaire.

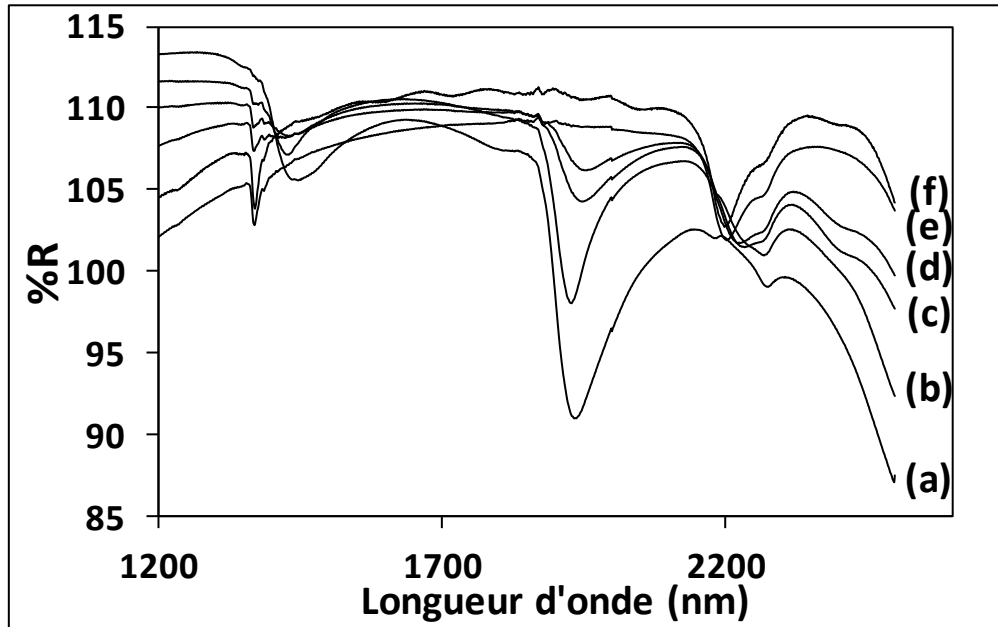


Figure II-25- Spectres NIR enregistrés de réflexion diffuse sur un échantillon non calciné le Fe (12)_{SiO₂(2M)_{HEX}NO₃, les mesures ont été effectuées lors de traitements thermiques in-situ avec une cellule environnementale Harrick sous flux de gaz oxydant (mélange 5% en volume d'oxygène dans du xénon, flux de 20 ml.min⁻¹), une vitesse de chauffe moyenne de 2°C.min⁻¹ les spectres sont représentés de (a) à (f) qui correspondent aux températures ambiante, 30, 80, 100, 200 et 400°C}

Les enregistrements entre 1200 et 400 nm ne sont pas présentés mais une vibration large localisée à 850 nm est détectée. Des spectres ont, par contre, pu être enregistrés dans la gamme UV entre 400 et 200 nm (figure (II-26)): Sur le spectre obtenu à température ambiante; trois bandes larges localisées en 360, 315 et 230 nm sont observées. Les bandes à 360 et 315 nm sont dues aux CT $O \rightarrow Fe^{3+}$ pour des ions en coordinance octaédrique. Lorsque la température s'élève, ces deux bandes deviennent indifférenciées et l'analyse spectrale devient très complexe parce que les ions nitrates peuvent entrer dans la sphère de coordination des ions Fe^{3+} . La dernière bande est divisée en deux, une première bande de faible intensité vers 210 nm et une seconde, plus intense, vers 240 nm. La bande à 240 nm peut être associée à des ions Fe dispersés par la silice. Au-delà toutes les bandes sont confondues mais un large maximum localisé vers 250 nm est détecté. Le fait que ces différentes bandes se superposent à haute température interdit les interprétations plus poussées.

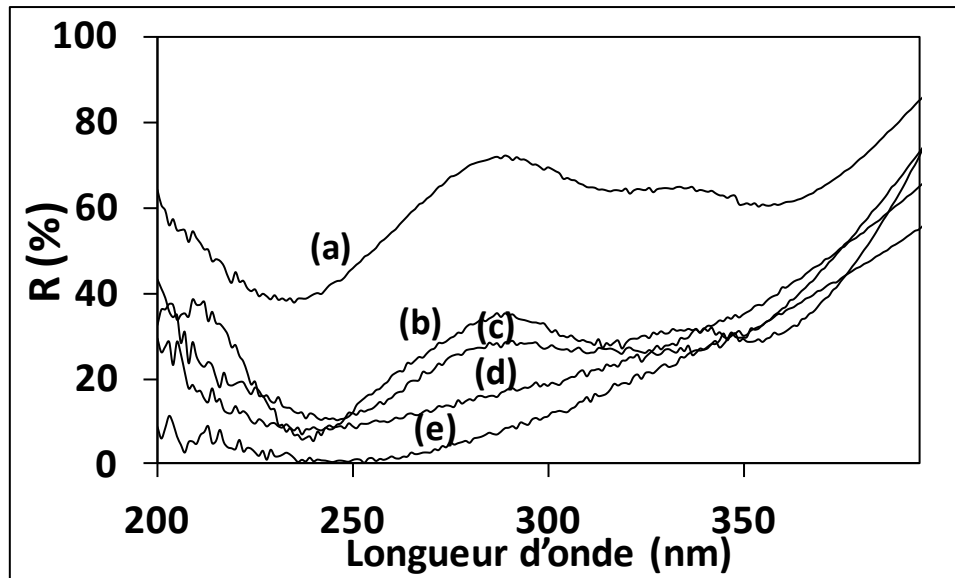


Figure II-26- Spectres UV enregistrés de réflexion diffuse sur un échantillon non calciné le Fe (12)_{SiO₂(2M)_{HEX}NO₃, les mesures ont été effectuées lors de traitements thermiques in-situ avec une cellule environnementale Harrick sous flux de gaz oxydant (mélange 5% en volume d'oxygène dans du xénon, flux de 20 ml.min⁻¹), une vitesse de chauffe moyenne de 2°C.min⁻¹ les spectres sont représentés de (a) à (f) qui correspondent aux températures ambiante, 50, 100, 200 et 400°C}

b) Comparaison des spectres UV obtenus à partir des différentes silices

Les spectres UV des différents échantillons tous calcinés jusqu'à 700°C ont été enregistrés à l'air et à pression ambiante sur des échantillons à base de silice SiO₂ (2M) et SiO₂ (0,3M) et sont superposés Figure (II-27) dans les cadrans (1) et (2). Les spectres du cadran (1) ont été enregistrés sans dilution, dans la mesure où il s'agit d'échantillons ne contenant que 12 % en poids de fer dans des silices blanches. Malgré ces teneurs en fer faibles, ils sont saturés et la gamme UV n'est pas analysable. Toutefois, un épaulement vers 600 nm est clairement observé et conforme à la présence d'hématite comme déjà été observé pour des NP de cet oxyde. Le second signal vers 862 nm est plus inhabituel.

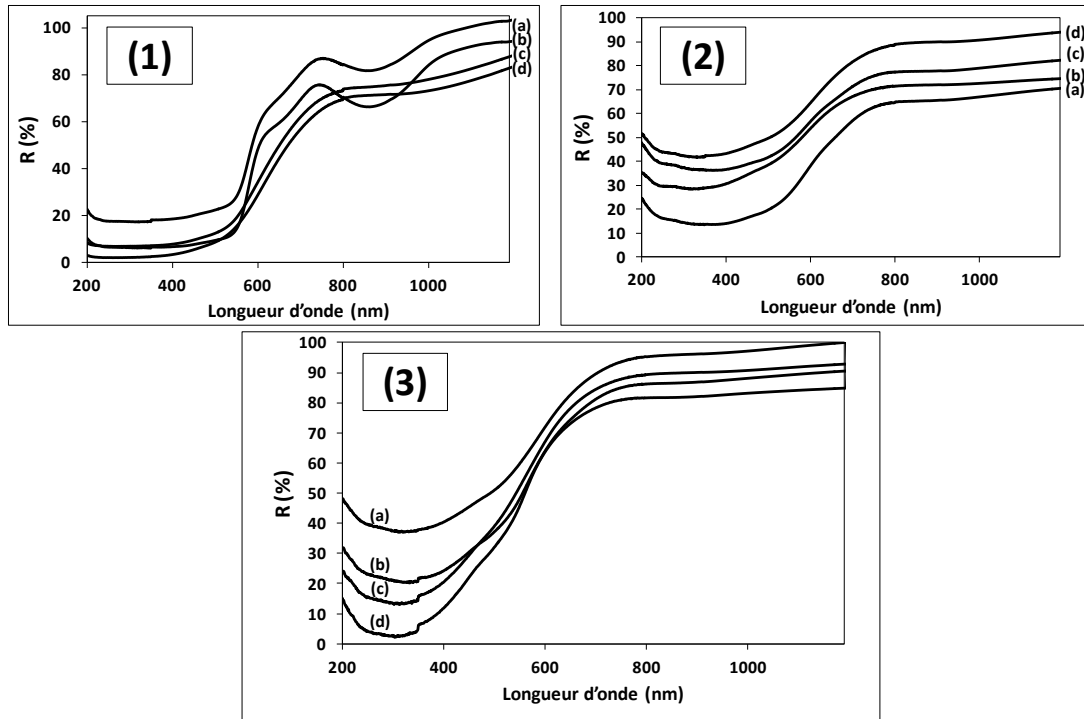


Figure II-27- Spectres DR UV-Visible

(1) échantillons préparés avec la silice SiO₂ (2M) :

- (a) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl
- (b) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl
- (c) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_NO₃
- (d) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃

(2) échantillons préparés avec la silice SiO₂ (0.3M) :

- (a) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_Cl
- (b) Fe(12)_ _CYC_NO₃
- (c) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_Cl
- (d) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_NO₃

(3) échantillons préparés avec la silice SiO₂ (0.3M+MA) avec et sans traitement hydrothermal :

- (a) Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃
- (b) Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_Cl
- (c) Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_HEX_NO₃
- (d) Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_HEX_Cl

Ce signal se déplace un peu en présence d'adsorbats, d'éthanol par exemple, ce qui nous a conduit à l'attribuer à un mode de plasmon (une excitation collective des

électrons de surface) dans des nano-plaquettes d'hématite. Les NP d'hématite qui ont été observées par microscopie sont très anisotropes. Leur épaisseur est bien inférieure au rayon de Bohr des électrons et un confinement quantique dans leur épaisseur est possible. Ce pic est observé à des positions voisines pour des nano-plaquettes de dimensions moyennes 27,1 et 20,0 nm (figure II-28). C'est l'effet attendu puisque les dimensions mesurées sont relatives aux grandes dimensions des nanoplaquettes alors que ce signal est essentiellement associé à leur épaisseur. Par contre, il n'est pas observé avec des NP de 5,6-5,8 nm et dont nous n'avons pas pu vérifier les formes comme il est montré par la figure (II-29) qui montre des spectres enregistrés pour des échantillons présentant des NP d'hématite de tailles différentes (5,6-5,8 nm et 27nm). Il a déjà été observé par des physiciens pour des films minces d'hématite [54] et attribué à une transition (d-d) dans les ions Fe^{3+} (${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$) et décrit comme spécifique de films minces.

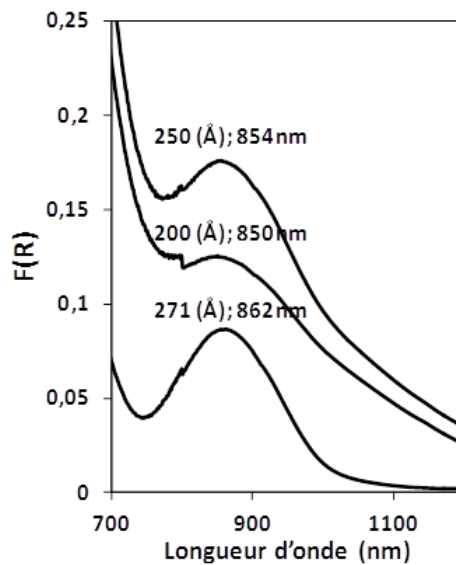


Figure II-28- Spectres DR enregistrés en unités F(R) Kubelka-Munk en fonction de la longueur d'onde sur des échantillons contenant des NP d'hématite de différentes tailles et de forme plaquettaire

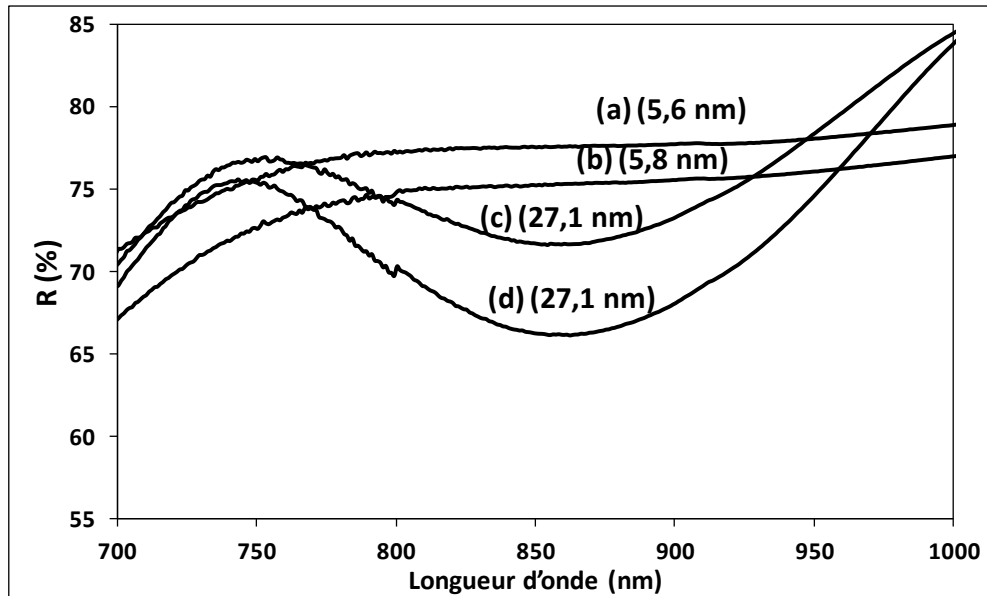


Figure II-29- Spectres DR enregistrés en unités de réflexion en fonction de la longueur d'onde sur des échantillons contenant des NP d'hématite de différentes tailles et de forme plaquettaire (a) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_Cl (b) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_Cl (c) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl et (d) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl

Les spectres des second et troisième cadrans de la figure (II-27) ont été enregistrés pour des dilutions dans le téflon. Dans le second cadran, l'hématite n'est plus observée qu'à l'état de traces, par un épaulement vers 600 nm qui est commun aux enregistrements (a) et (d), tous deux relatifs à des échantillons obtenus avec du chlorure de fer. Les superpositions observées entre 250 et 485 nm sont compatibles avec la présence de différents oxydes et/ou ions dispersés.

Des décompositions de spectres semblables et des quantifications entre des espèces isolées et des NP ont été tentées dans la littérature, en particulier pour des échantillons de zéolithes, de Fe/HBEA ou de Fe/ZSM-5. Ces études conduisent souvent à une surestimation des NP d'oxydes et nous avons choisi de ne pas poursuivre dans cette direction. Le cadran (3) de la même figure (II-27) regroupe des spectres obtenus avec des échantillons préparés avec les silices SiO₂ (0.3M+MA) avec et sans traitement hydrothermal. Sur ces spectres, les signatures des espèces isolées semblent moins marquées.

c) Tauc plot et détermination des valeurs en énergie des transitions interdites

Seule l'hématite a un comportement semi-conducteur à l'état massif. La magnétite est un conducteur et la maghémite un isolant. Mais avec des NP, de nouvelles bandes associées à des transitions électroniques collectives deviennent détectables. Un comportement de semi-conducteur a été décrit pour des NP de maghémite en particulier [69]. Sur cette base, nous avons décidé de mesurer les valeurs des transitions interdites sur l'ensemble de nos échantillons. La figure (II-30) représente un exemple de la méthode de calcul de la bande interdite. Dans cette figure la courbe $(F(R)*E)^2$ en fonction de l'énergie est prise dans la zone entre 2 et 3 eV. Sur la courbe, une droite a été tracée sur la partie linéaire entre 2,6 et 2,8 eV. L'ordonnée à l'origine de cette droite est ensuite divisée par la pente pour obtenir la bande interdite.

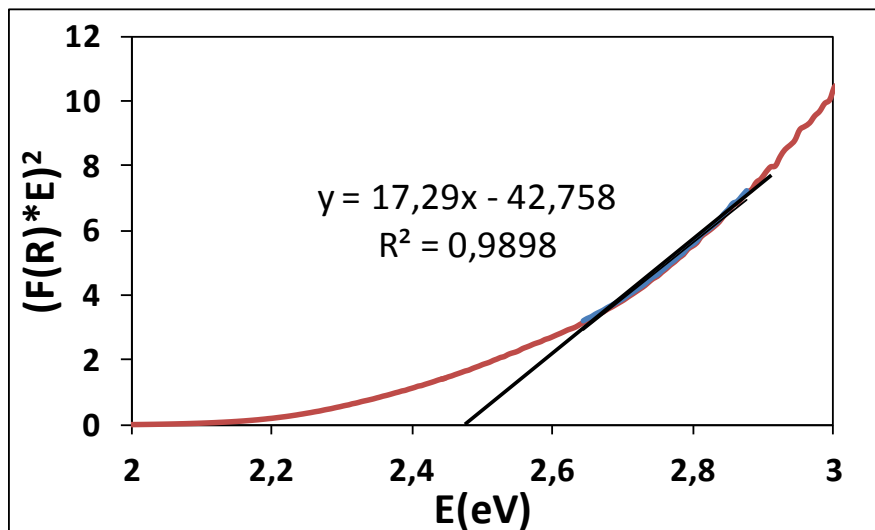


Figure II-30- Exemple de spectre traité en énergie $[F(R)*hv]^2$ en fonction de hv présentant la partie linéaire entre 2,6 et 2,8 eV sur laquelle a été faite une régression linéaire et une extrapolation sur l'axe Ox pour la mesure de l'énergie de la bande interdite

Les valeurs des bandes interdites des différents échantillons sont résumées dans le tableau (II-5)

Tableau II-5- Valeurs des bandes interdites évaluées sur les échantillons Fe/SBA-15

Échantillon	Bande interdite (eV)
Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl	2,36
Fe(12)_ SiO₂ (2M)_CYC_NO3	2,51
Fe(12)_ SiO₂ (2M)_HEX_Cl	2,33
Fe(12)_ SiO₂ (2M)_HEX_NO3	2,53
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M)_CYC_Cl	2,26
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M)_CYC_NO3	2,33
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M)_HEX_Cl	2,19
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M)_HEX_NO3	2,27
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3	2,42
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl	2,47

Les valeurs les plus faibles sont proches entre elles et proches de celles décrites pour des nano-plaquettes d'hématite. Les différences observées peuvent être associées à des différences de tailles et de formes, à des impuretés, à des taux de lacunes en oxygène différents comme à des rugosités de surface. Néanmoins, nous estimons que les NP les plus petites correspondent à des transitions interdites plus grandes, ce qui est conforme aux évaluations de tailles faites par DRX et sur les micrographies MEB et TEM. Les valeurs beaucoup plus importantes correspondent plutôt aux NP de maghémite/magnétite moulées.

d) D'autres signatures inattendues mise en évidence à partir des mesures optiques

Nous avons vérifié les signaux observables sur toute la gamme d'énergie accessible avec notre spectromètre. Sur la gamme en énergie allant de 0,5 à 1,5 eV (Spectres

présentés dans la figure (II-31)), des signaux habituellement attribuables à des harmoniques de vibration et de déformation des groupements silanoles (vers 0,9, 0,65 et 0,57 eV) sont habituellement seules observés. Trois signaux très particuliers à très basse énergie ont été détectés uniquement sur les échantillons dérivant de la silice SiO₂ (2M) avec traitement hydrothermal et obtenus à partir de chlorure de fer (cadran 1, spectres (a) et (c)). Ces signaux sont plus intenses avec du cyclohexane (cadran 1-a) qu'avec de l'hexane (cadran 1-c). Nous les attribuons à des défauts de type lacunes en oxygène, à des transitions intra-bandes affectant les électrons de NP semi-conductrices, ayant un comportement proche de celui de boîtes quantique [70] ou à des transitions intermétalliques. Ces propositions d'attributions restent à démontrer.

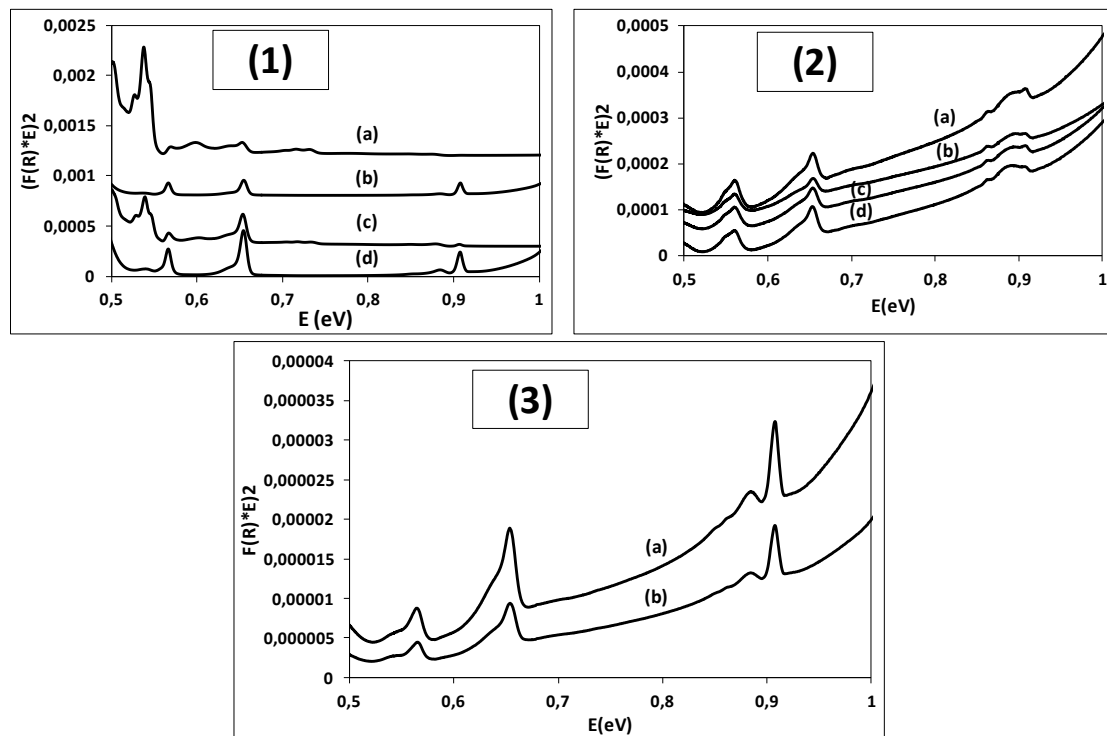


Figure II-31- Spectres représentant $[F(R)*E]^2$ en fonction de E (avec E, énergie des photons)

(1) échantillons préparés sur la silice SiO₂ (2M) : (a) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl, (b) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_NO₃, (c) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl et (d) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃

(2) échantillons préparés sur la silice SiO₂(0.3M) : (a) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_Cl, (b) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_NO₃, (c) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_Cl et (d) Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_NO₃

(3) échantillons préparés sur la silice SiO₂(0.3M+MA) avec et sans traitement hydrothermal : (a) Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃, (b) Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_Cl, (c) Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_HEX_NO₃ et (d) Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_HEX_Cl

II.3. Catalyseurs contenant des ferrites

II.3.1. Partie expérimentale

Des ferrites avec des atomes de fer associés à des atomes de chrome, de nickel, de cobalt de cadmium et de zinc ont toutes été synthétisées par la technique de Double Solvants, avec du cyclohexane et en préparant à l'avance les mélanges de cations métalliques en solution aqueuse. En pratique, pour chacune des préparations, 1g de la silice est mis en suspension dans 75 ml de cyclohexane, une solution aqueuse de chlorure ou de nitrate de fer et une solution aqueuse de chlorure ou de nitrate de l'un des métaux (M = Cr, Co, Ni, Cd ou Zn) sont ajoutés goutte-à-goutte. Le volume et la concentration, de chacune des solutions aqueuses ajoutées, sont calculés afin d'obtenir le pourcentage désiré en métal total (M+Fe). Une simple décantation est effectuée pour séparer la phase solide de la solution. La poudre récupérée est séchée dans des conditions ambiantes pour au moins 12 heures. Une étape de calcination, à 700°C avec une vitesse de 2 °C.min⁻¹ dans un four à moufle et à l'air, est ensuite effectuée afin de transformer les sels précurseurs en oxydes. L'ensemble des préparations et ces formulations chimiques, qui ont été étudiées, est résumé dans le tableau (II-6).

Les échantillons sont nommés de la façon suivante : Fe(a)/M(b)_X_Y, dont (a) est le pourcentage massique du fer métallique, (b) est le pourcentage massique du métal ajouté, (X) représente la SBA-15 (les deux silices utilisées dans ces préparations sont des SBA-15 synthétisées dans un milieu acide de concentration 0,3 mol.L⁻¹ d'HCl, maturées à 35°C pour 63 heures, traitées HT SiO₂(0.3M+MA) et non traitées HT SiO₂(0.3M+MA-sans HT)), et (Y) est la nature du précurseur (Cl pour le précurseur chlorure et NO₃ pour le précurseur nitrate).

Tableau II-6- Échantillons ferrites/SBA-15 obtenus après nano-réplication avec des précurseurs du fer et d'autres métaux sur la SBA-15 synthétisée dans un milieu acide de concentration 0,3 mol.L⁻¹ d'HCl, maturée 63 heures à 35°C, avec traitement hydrothermale à 130°C, 33 heures SiO₂ (0.3M+MA) ou sans traitement hydrothermale SiO₂ (0.3M+MA-sans HT)

Nom de l'échantillon	Silice	Précurseur du fer	Volume (ml)/ Concentration (mol.L ⁻¹)	Précurseur du métal	Volume (ml)/ Concentration (mol.L ⁻¹)
Fe(6)/Co(6)_SiO2(0.3M+MA)_Cl	SiO2(0.3M+MA)	FeCl ₃ .6H ₂ O	0,85 / 1,264	CoCl ₂ .6H ₂ O	0,85 / 1,126
Fe(3,5)/Co(3,5)_SiO2(0.3M+MA-sans HT)_Cl	SBA-SiO2(0.3M+MA-sans HT)	FeCl ₃ .6H ₂ O	0,275 / 2,28	CoCl ₂ .6H ₂ O	0,275 / 2,157
Fe(6)/Cr(6)_SiO2(0.3M+MA)_NO3	SiO2(0.3M+MA)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,85 / 1,264	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,85 / 1,357
Fe(3,5)/Cr(3,5)_SiO2(0.3M+MA-sans HT)_NO3	SiO2(0.3M+MA-sans HT)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,275 / 2,272	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,275 / 2,447
Fe(7)/Cr(5)_SiO2(0.3M+MA)_NO3	SiO2(0.3M+MA)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,99 / 1,264	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,71 / 1,357
Fe(6)/Cr(1)_SiO2(0.3M+MA-sans HT)_NO3	SiO2(0.3M+MA-sans HT)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,471 / 2,28	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,079 / 2,447
Fe(9)/Cr(3)_SiO2(0.3M+MA)_NO3	SiO2(0.3M+MA)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1,275 / 1,264	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,425 / 1,357
Fe(5)/Cr(2)_SiO2(0.3M+MA-sans HT)_NO3	SiO2(0.3M+MA-sans HT)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,392 / 2,272	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,157 / 2,447
Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO2(0.3M+MA)_NO3/Cl/NO3	SiO2(0.3M+MA)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,56 / 1,264	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O/ CoCl ₂ .6H ₂ O	0,56 / 1,357 et 0,56 / 1,196
Fe(3)/Co(2)/Cr(2)_AC_NO3/Cl/NO3	SiO2(0.3M+MA-sans HT)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,236 / 2,28	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O/ CoCl ₂ .6H ₂ O	0,157 / 2,447 et 0,157 / 2,157
Fe(6)/Ni(6)_SiO2(0.3M+MA)_Cl	SiO2(0.3M+MA)	FeCl ₃ .6H ₂ O	0,85 / 1,264	NiCl ₂ .6H ₂ O	0,85 / 1,19
Fe(6)/Cd(6)_SiO2(0.3M+MA)_NO3	SiO2(0.3M+MA)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,85 / 1,264	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	0,85 / 0,63
Fe(6)/Zn(6)_SiO2(0.3M+MA)_NO3	SiO2(0.3M+MA)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	0,85 / 1,264	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	0,85 / 1,086
Fe(6)/Zn(6)_SiO2(0.3M+MA)_Cl	SiO2(0.3M+MA)	FeCl ₃ .6H ₂ O	0,85 / 1,264	ZnCl ₂	0,85 / 1,086

II.3.2. Caractérisations des échantillons préparés

II.3.2.i. Compositions chimiques

Les échantillons de ferrites sont beaucoup plus propres que les échantillons contenant du fer étudiés précédemment, en particulier en ce qui concerne les teneurs en Cl, sans doute à cause d'un soin particulier apporté aux étapes de récupération des solides (qui ont été effectuées avec lavage à l'eau). Les % atomiques en différents métaux sont proches de ceux ciblés dans les préparations. Des écarts que nous attribuons à des teneurs en eau variables des silices sont observés. Les valeurs expérimentales sont résumées dans le tableau (II-7).

Tableau II-7- Compositions chimiques des échantillons ferrites/SBA-15 synthétisés

Nom de l'échantillon	%Si	%Cl	%Fe	%Cr	%Co	%Ni	%Cd	%Zn
Fe(6)/Co(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl	40	0,02	5,0	x	5,0	X	X	X
Fe(3,5)/Co(3,5)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_Cl	43	0,01	3,0	x	3,3	X	X	X
Fe(6)/Cr(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	40	0,02	5,0	4,2	x	X	X	X
Fe(3,5)/Cr(3,5)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_NO ₃	43	0,01	3,0	2,3	x	X	X	X
Fe(9/Cr3)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	38	0,015	10,0	3,0	x	X	X	X
Fe(5)/Cr(2)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_NO ₃	43	0,02	4,0	1,2	x	X	X	X
Fe(6)/Ni(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl	38	0,05	6,0	x	x	7,0	X	X
Fe(6)/Cd(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	40	0,03	6,5	x	x	X	4,1	X
Fe(6)/Zn(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	39	0,03	6,3	x	x	X	X	6,3
Fe(6)/Zn(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl	39	0,05	6,0	x	x	X	X	5,6
Fe(7)/Cr(5)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	39	0,05	6,7	4,5	x	X	X	X
Fe(6)/Cr(1)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_NO ₃	43	0,03	4,7	0,7	x	X	X	X
Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃ /Cl/NO ₃	40	0,04	3,0	2,8	3,5	X	X	X
Fe(3)/Cr(2)/Co(2)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_NO ₃ /Cl/NO ₃	43	0,02	2,5	1,4	1,8	X	X	X

II.3.2.ii. Microscopie

a) Nanoparticules internes et externes

Deux micrographies MEB de l'échantillon Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl à deux agrandissements différents sont présentées Figure(II-32). Des NP externes non superposées sur les grains de silice et très minces sont observées. La distribution de ces particules sur les grains de silice n'est pas parfaitement homogène. La figure (II-33) regroupe des micrographies d'échantillons obtenus à partir de chlorure et de nitrate de fer, (A) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl, (B) Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl, (C) Fe(6)/Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (D) Fe(7)/Cr(5)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (E) Fe(6)/Cd(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃ et (F) Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, sur les deux premiers des NP externes sont clairement observées et ce n'est pas le cas sur les quatre échantillons suivants obtenus

à partir du nitrate de fer. Sur la micrographie (D), deux cristallites de grande dimension sont observées et n'ont pas été identifiées.

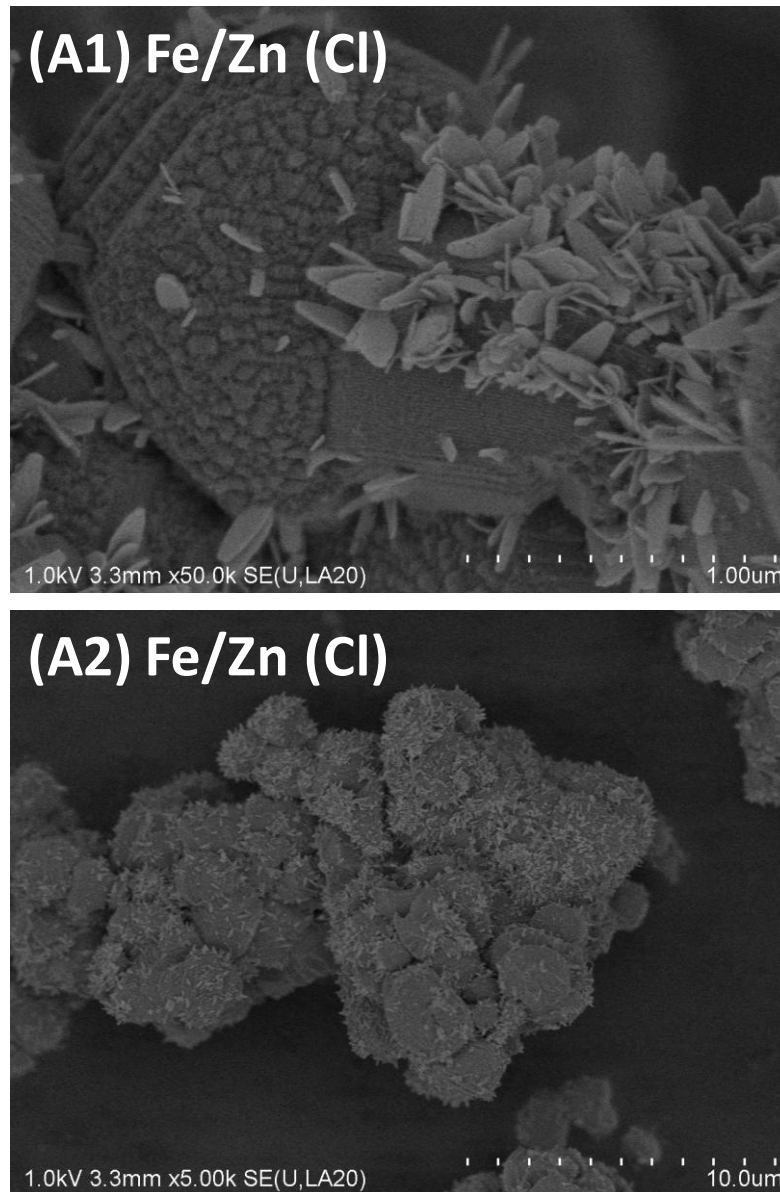


Figure II-32- Micrographies MEB sur l'échantillon Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_CI

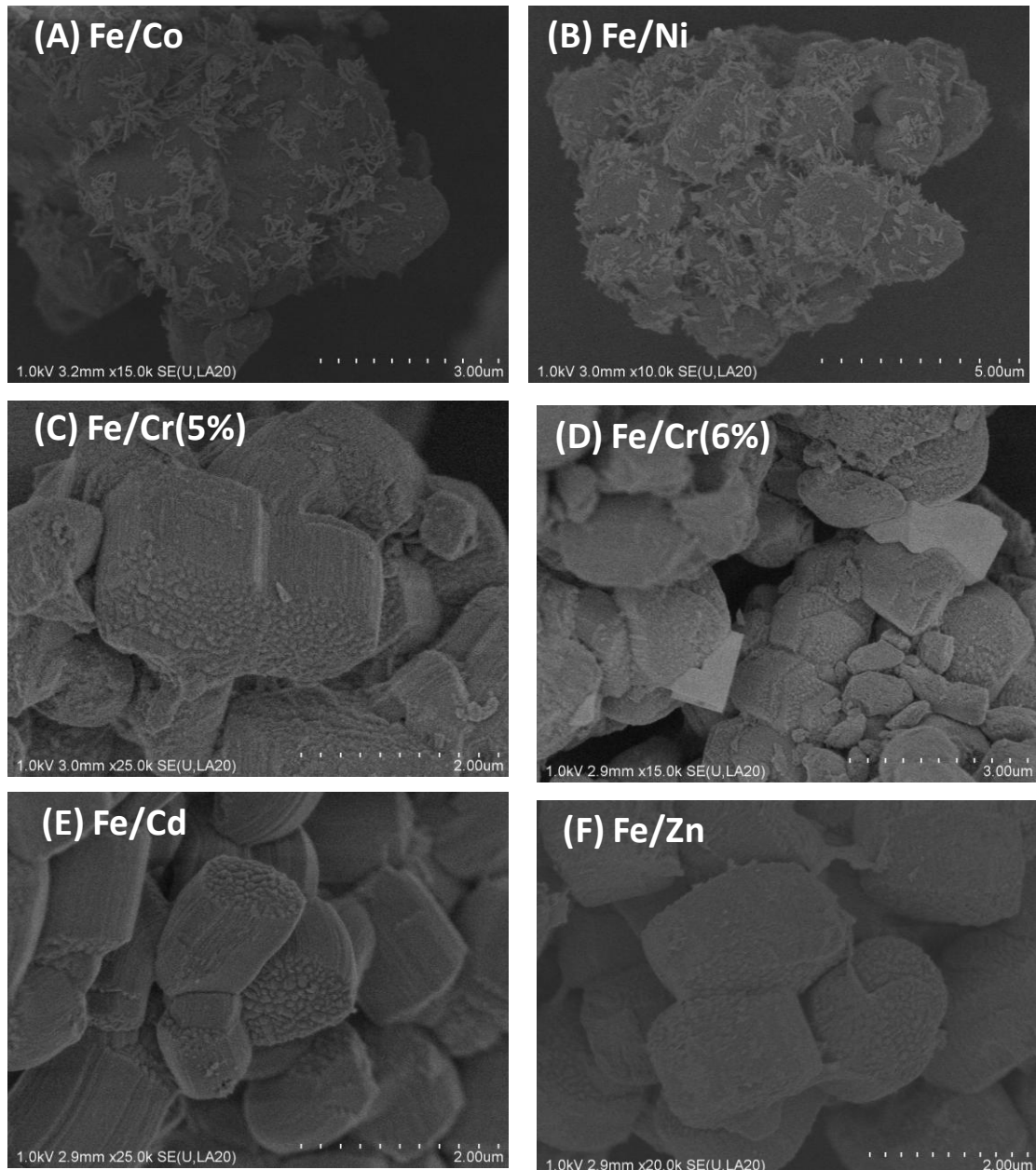


Figure II-33- Micrographies MEB

(A) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl

(B) Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl

(C) Fe(6)/Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃

(D) Fe(7)/Cr(5)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃

(E) Fe(6)/Cd(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃

(F) Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃

Les micrographies de MET plus résolues des échantillons (A1) et (A2) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl et (B1) et (B2) Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl

sont présentées figure (II-34). On note la formation de deux types de particules externes, d'une part des plaquettes et d'autre part des bâtonnets. D'autres particules ayant des formes très voisines de celles observées pour des nanoparticules de GaAs [70] et qui vont présenter des dimensions se traduisant par un confinement quantique des électrons et des trous sont parfois visibles à la surface de la silice. Ces particules semblent emballées dans la silice et à priori non accessibles aux réactifs, mais leur présence peut modifier les propriétés optiques des catalyseurs.

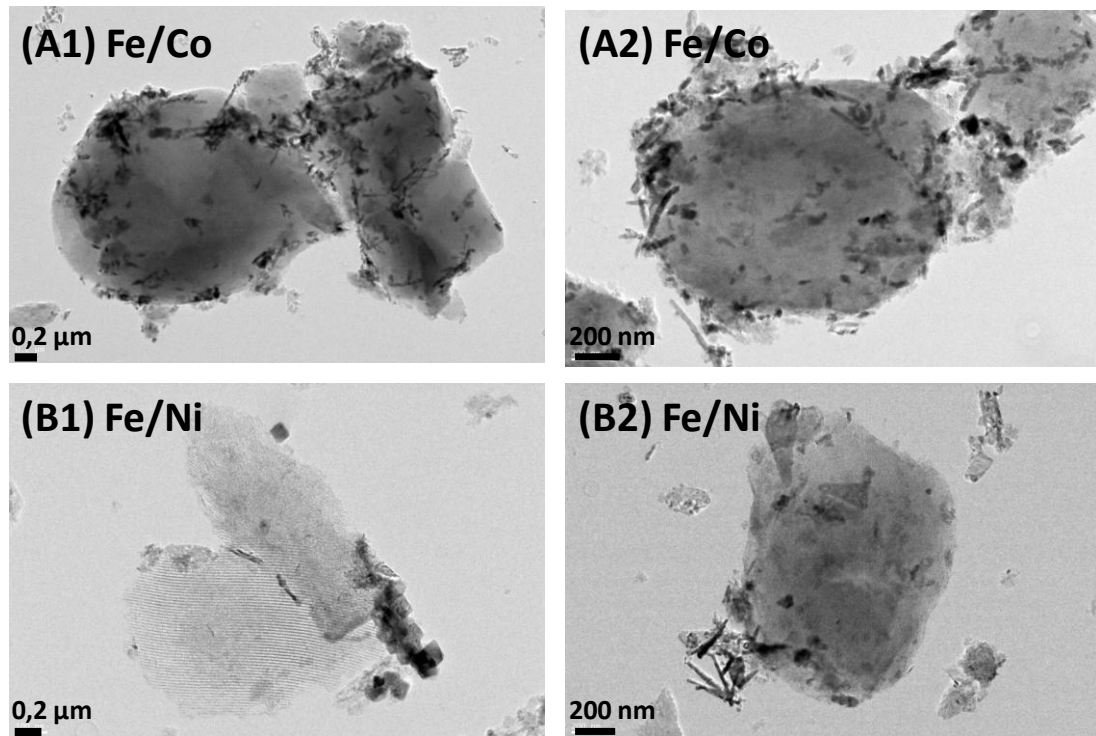


Figure II-34- Micrographies MET à deux différentes échelles sur les échantillons, (A1) et (A2) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl et (B1) et (B2) Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl

Sur la micrographie (B1), une cristallite rectangulaire est observée isolée à la surface du grain de silice, mais c'est une exception car la plupart des NP externes s'agrègent comme le montre l'agrégat détecté dans le bas de la même micrographie.

b) Informations additionnelles apportées par des mesures en EDS

Les micrographies regroupées Figure (II-35) ont été obtenues sur l'échantillon Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl et un seul type de forme de NP, des bâtonnets sont observés. Deux types de bâtonnets distincts (diamètres moyens respectifs de 33,5 (en haut) et 100,1Å (en bas)) sont mesurés. Sur les premiers, quelques plans réticulaires espacés d'une distance réticulaire de 1,17 Å ont été mesurés. Cette distance est

compatible avec des oxydes de fer ou des silicates de fer. Les analyses EDS indiquent une pollution en Si dans les deux types de bâtonnets mais plus de Fe et plus d'oxygène sont associés aux premières et plus petites NP.

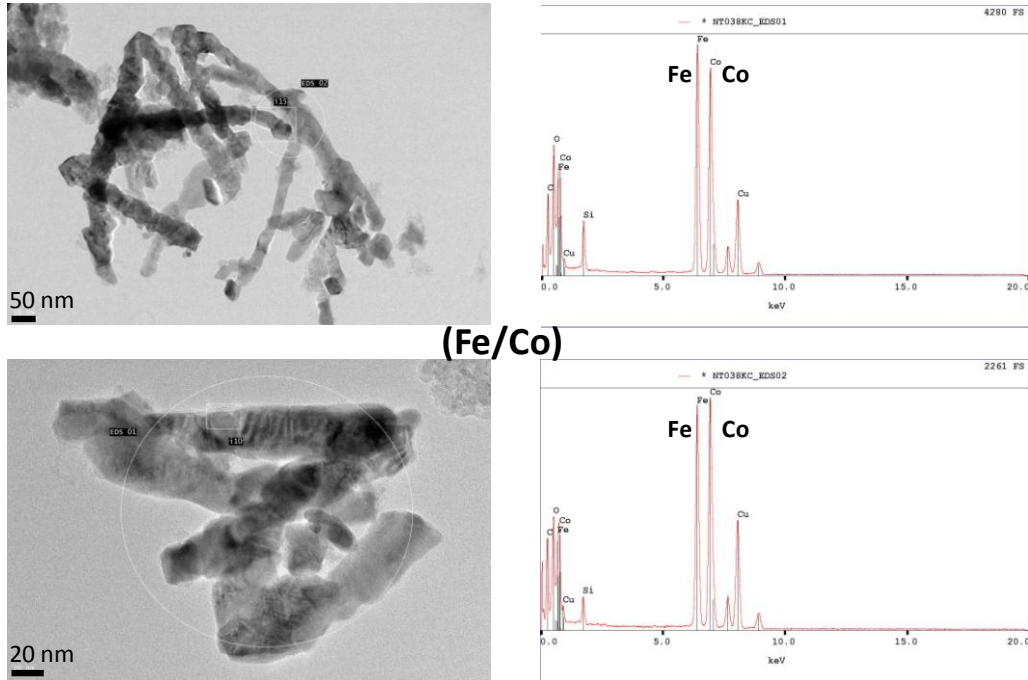


Figure II-35- Micrographies MET et des EDS effectués sur des zones représentatives sur l'échantillon Fe(6)/Co(6)_{SiO₂(0.3M+MA)_{Cl}}

Les micrographies regroupées Figure (II-36) sont relatives à deux types de NP observées avec l'échantillon Fe(6)/Ni(6)_{SiO₂(0.3M+MA)_{Cl}. Les premières sont des bâtonnets et les analyses EDS montrent une faible pollution en Si, beaucoup d'oxygène et qu'ils contiennent du fer et du nickel. Les secondes sont des plaquettes et sont très enrichies en nickel (faibles contamination en Si, pas d'oxygène).}

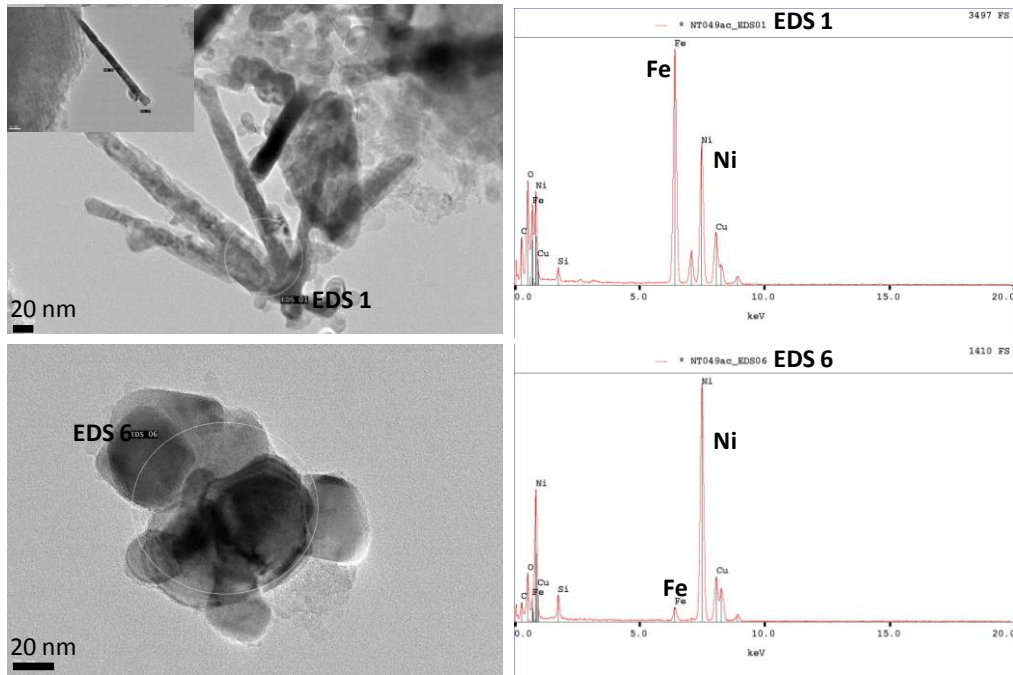


Figure II-36- Micrographies MET et des EDS effectués sur des zones représentatives sur l'échantillon Fe(6)/Ni(6)₂SiO₂(0.3M+MA)₂Cl

Deux micrographies ont été enregistrées en haute résolution (HR-MET) pour identifier les phases cristallines et mettre en évidence des orientations préférentielles (figure (II-37)). Dans la micrographie (A) relative à l'échantillon Fe(6)/Co(6)₂SiO₂(0.3M+MA)₂Cl on reconnaît une forme de nano-octaèdre. Une distance entre les plans réticulaires observés est compatible avec une maille hématite. L'image (B) est relative à un nano-bâtonnet de l'échantillon Fe(6)/Ni(6)₂SiO₂(0.3M+MA)₂Cl. Dans ce cas, la maille quadratique qui est mesurable est en accord avec une attribution à une phase cubique lacunaire avec une disposition ordonnée de lacunes. La forte rugosité de la surface est compatible avec une formation au cours de laquelle il y a emballage progressif de la nanoparticule dans du carbone (ou de la silice).

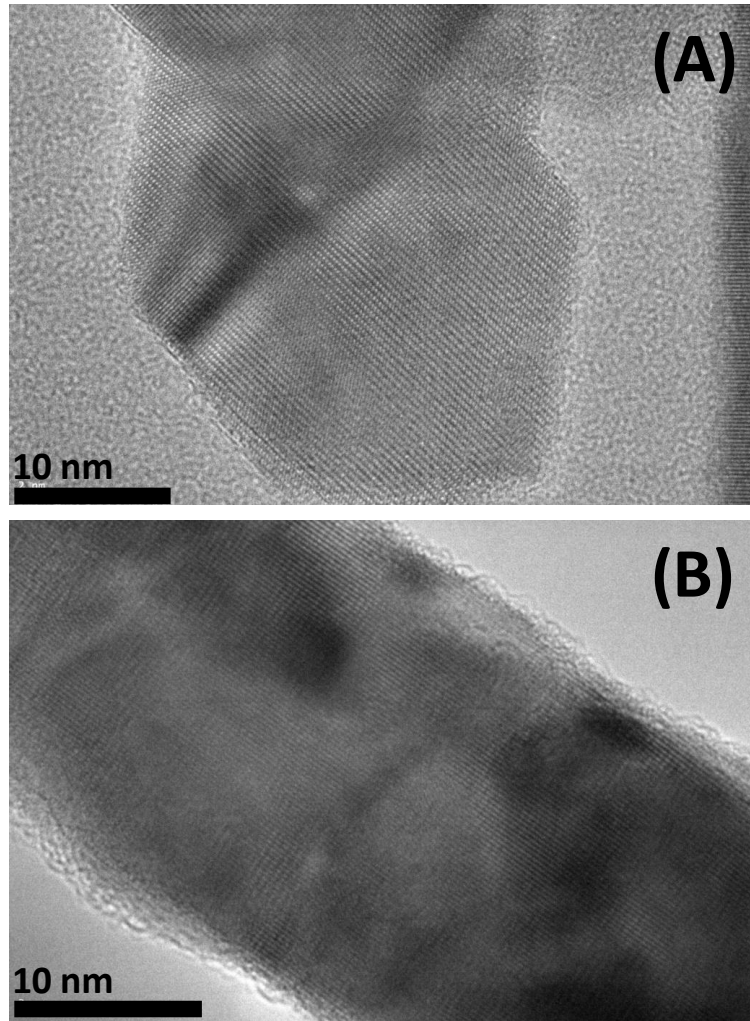


Figure II-37- Micrographies HR-MET sur les échantillons, (A) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl et (B) Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl pour montrer que les NP sont monocristallines et entourées d'une pellicule inorganique (carbone ou silice)

c) Nanoparticules extraites

Des micrographies MET ont été enregistrées sur des NP après extraction de la silice sur l'échantillon Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_Cl. Un mode d'extraction similaire à celui précédemment décrit dans le cas des oxydes de fer a été utilisé. Les micrographies sont présentées Figure (II-38). La micrographie (A) montre des très petites NP moulées très dispersées telles qu'on peut en observer dans les liqueurs après décantation. La micrographie (B) est très enrichie en particules externes en forme de navette. Ces NP ont été dispersées dans de l'éthanol au moment de la mesure de microscopie. Une réaction entre ces NP et l'éthanol de dispersion conduit à la formation d'un film de carbone poreux sous l'effet du faisceau d'électrons.

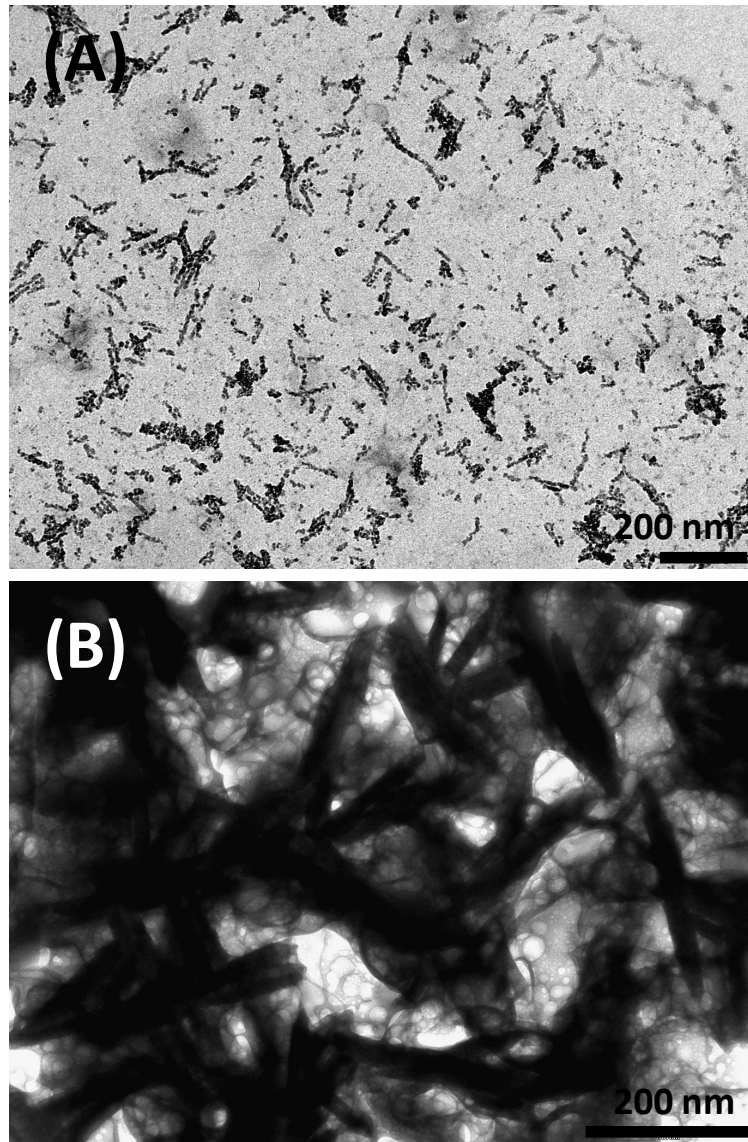


Figure II-38- Micrographies MET pour des NP extraites de la silice à l'aide d'une solution NaOH 2 mol.L-1 pour 2 heures à 80°C, sur l'échantillon Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_Cl

II.3.2.iii. Physisorption

Cinq physisorptions obtenues sur des échantillons caractéristiques, sont reprises à la figure (II-39). Dans le cadran du haut on remarque la superposition des trois isothermes mesurées sur Fe(6)/Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, Fe(9)/Cr(3)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃ et Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_ SiO₂(0.3M+MA)_NO₃/Cl/NO₃. En particulier, les volumes microporeux sont identiques sur les trois échantillons. L'isotherme de l'échantillon Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl, est

intermédiaire entre celui de la silice seule (SiO_2 (0.3M+MA)) et des trois échantillons précédents dans la gamme de P/P^0 correspondant aux mésopores.

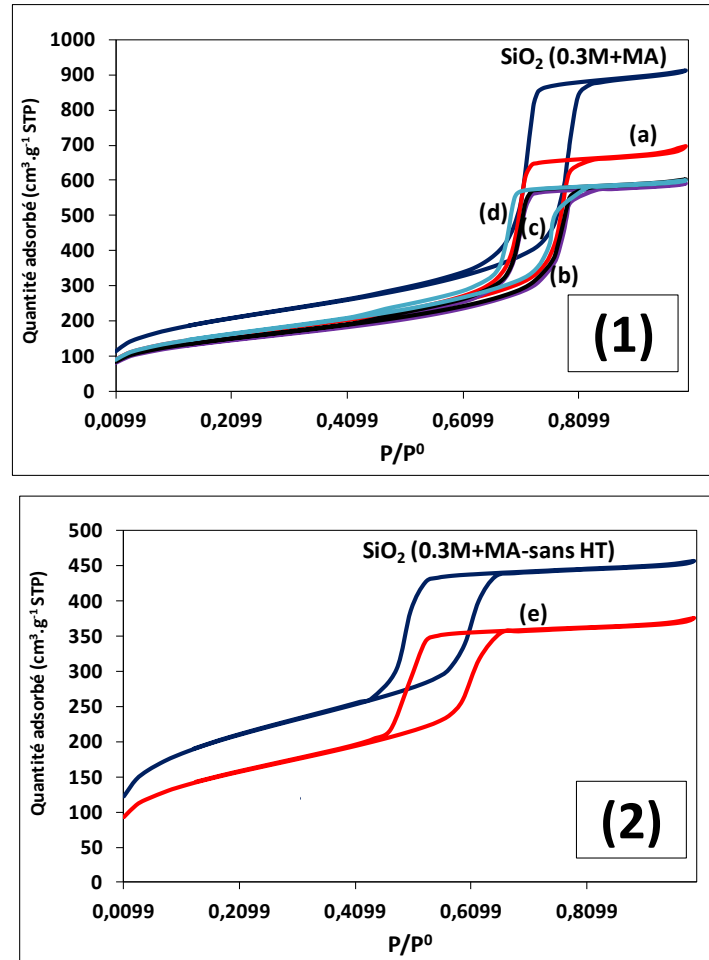


Figure II-39- Isothermes de physisorption d'azote

(1) échantillons préparés avec SiO_2 (0.3M+MA) :

- (a) Fe(6)/Co(6)_ SiO_2 (0.3M+MA)_Cl
- (b) Fe(6)/Cr(6)_ SiO_2 (0.3M+MA)_ NO_3
- (c) Fe(9)/Cr(3)_ SiO_2 (0.3M+MA)_ NO_3
- (d) Fe(7)/Cr(5)_ SiO_2 (0.3M+MA)_ NO_3

(2) échantillon préparé avec SiO_2 (0.3M+MA-sans HT) :

- (e) Fe(3.5)/Cr(3.5)_ SiO_2 (0.3M+MA-sans HT)_ NO_3

Tableau II-8- Résultats de physisorption d' N_2 sur des échantillons Ferrites/SBA-15 et sur les silices blanches utilisées pour les préparations

Nom de l'échantillon	V_{poreux} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	ΔV ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	ΔS ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_{pore} (nm)	ΔD (nm)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
SiO2 (0.3M+MA-sans HT)	0,70		732		4,2		0,097
SiO2 (0.3M+MA)	1,40		741		8,2		0,039
Fe(6)/Co(6)_SiO2(0.3M+MA)_Cl	1,05	-0,35	574	-167	6,6	-1,6	0,030
Fe(6)/Cr(6)_SiO2(0.3M+MA)_NO3	0,91	-0,49	511	-229	6,4	-1,8	0,020
Fe(9)/Cr(3)_SiO2(0.3M+MA)_NO3	0,92	-0,48	532	-209	6,3	-1,9	0,019
Fe(7)/Cr(5)_SiO2(0.3M+MA)_NO3	0,92	-0,48	582	-159	6,0	-2,2	0,024
Fe(3,5)/Cr(3,5)_SiO2(0.3M+MA-sans HT)_NO3	0,57	-0,13	550	-182	4,2	0,0	0,050

II.3.2.iv. Identifications et microstructures telles qu'étudiées par DRX

Nous avons conservés dans cette partie les noms hématite, maghémite, magnétite pour décrire les mailles observées sachant que des cations Fe et M peuvent être présents. Les compositions chimiques seront ensuite étudiées d'un peu plus près à partir des paramètres de maille. Les diffractogrammes enregistrés sur la même silice pour trois teneurs en chrome, les échantillons (a) Fe(7)/Cr(5)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (b) Fe(6)/Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃ et (c) Fe(9)/Cr(3)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, sont présentées dans le cadran (1) de la figure (II-40). Dans les trois cas, on retrouve les deux pics très larges, en 37 et 63°, qui correspondent à une maille spinelle cubique, a priori plus proche de la maghémite que de la magnétite, du fait de l'absence du pic indexé (111) et de la valeur du paramètre de maille. On remarque également sur le diffractogramme de l'échantillon Fe(6)/Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃ des pics de diffraction très fins (8 pics, 24, 34, 36, 50, 55, 63 et 65 °) appartenant à une maille hématite.

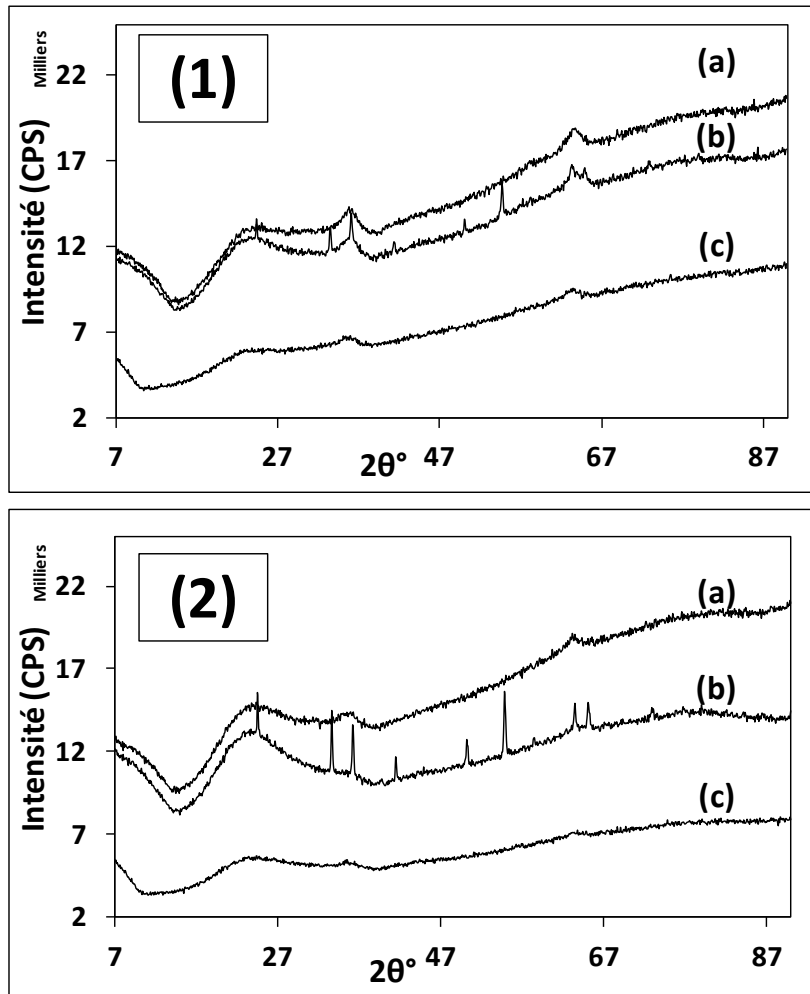


Figure II-40- Diffractogrammes des rayons-X WAXS

(1) les échantillons préparés sur la silice SiO_2 (0.3M+MA) :

- (a) Fe(7)/Cr(5)_ SiO_2 (0.3M+MA)_ NO_3
- (b) Fe(6)/Cr(6)_ SiO_2 (0.3M+MA)_ NO_3
- (c) Fe(9)/Cr(3)_ SiO_2 (0.3M+MA)_ NO_3

(2) les échantillons préparés sur la silice SiO_2 (0.3M+MA) :

- (a) Fe(6)/Cr(1)_ SiO_2 (0.3M+MA-sans HT)_ NO_3
- (b) Fe(3.5)/Cr(3.5)_ SiO_2 (0.3M+MA-sans HT)_ NO_3
- (c) Fe(5)/Cr(2)_ SiO_2 (0.3M+MA-sans HT)_ NO_3

Les diffractions des échantillons (a) Fe(6)/Cr(1)_ SiO_2 (0.3M+MA-sans HT)_ NO_3 , (b) Fe(3.5)/Cr(3.5)_ SiO_2 (0.3M+MA-sans HT)_ NO_3 , et (c) Fe(5)/Cr(2)_ SiO_2 (0.3M+MA-sans HT)_ NO_3 obtenus avec la même silice SiO_2 (0.3M+MA) mais sans traitement hydrothermal (et pour une teneur globale de métal de 7%) sont regroupés dans le cadran (2) de la figure (II-40). Les diffractions de

l'hématite ne sont visible que pour le deuxième échantillon, la présence d'une maille additionnelle de type spinelle n'est observable que sur le premier.

Les diffractions enregistrées sur deux échantillons contenant du cobalt sont présentées dans le cadran (1) de la figure (II-41). Une maille spinelle donne des pics de diffraction très fins (31, 37, 45, 59 et 65°) seuls présents dans le cas du Fe(3.5)/Co(3.5)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_Cl. Dans le diffractogramme du Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl, une maille additionnelle de type structurale wurzite MO (avec M = Co, Fe) est observée.

Dans le cadran (2) de la figure (II-41), sont superposées les diffractions obtenues pour des compositions chimiques triples Fe/Co/Cr. Les échantillons sont Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃/Cl/NO₃, et Fe(3)/Co(2)/Cr(2)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_NO₃/Cl/NO₃. Les diffractions observées correspondent à des mailles spinelles, et le paramètre de maille a de 8,340 Å suggère une maille spinelle lacunaire.

La figure (II-42) regroupe des enregistrements de diffraction des rayons-X effectués sur des échantillons dopés au nickel, au zinc et au cadmium. Dans tous les cas la maille principale détectée est de type spinelle. Une phase additionnelle qui donne des pics intenses et fins localisés en 37, 43 et 63° sont en accord avec une pollution par un oxyde de maille wurzite.

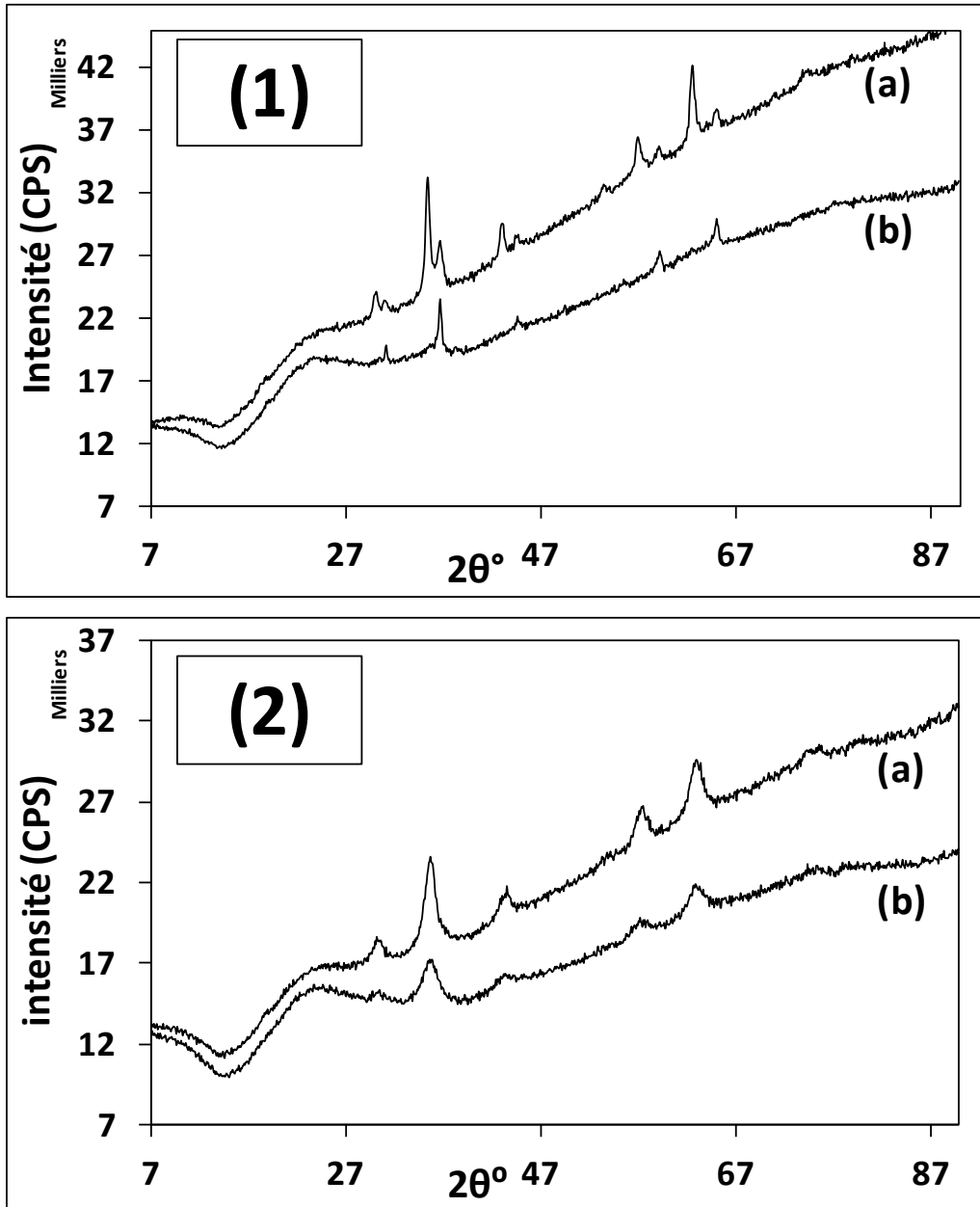


Figure II-41- Diffractogrammes des rayons-X WAXS

(1) les échantillons ferrites-cobalt/SBA-15,

(A) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl,

(B) Fe(3.5)/Co(3.5)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_Cl.

(2) les échantillons mixtes Fer-cobalt-chrome

(A) Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃/Cl/NO₃

(B) Fe(3)/Co(2)/Cr(2)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_NO₃/Cl/NO₃

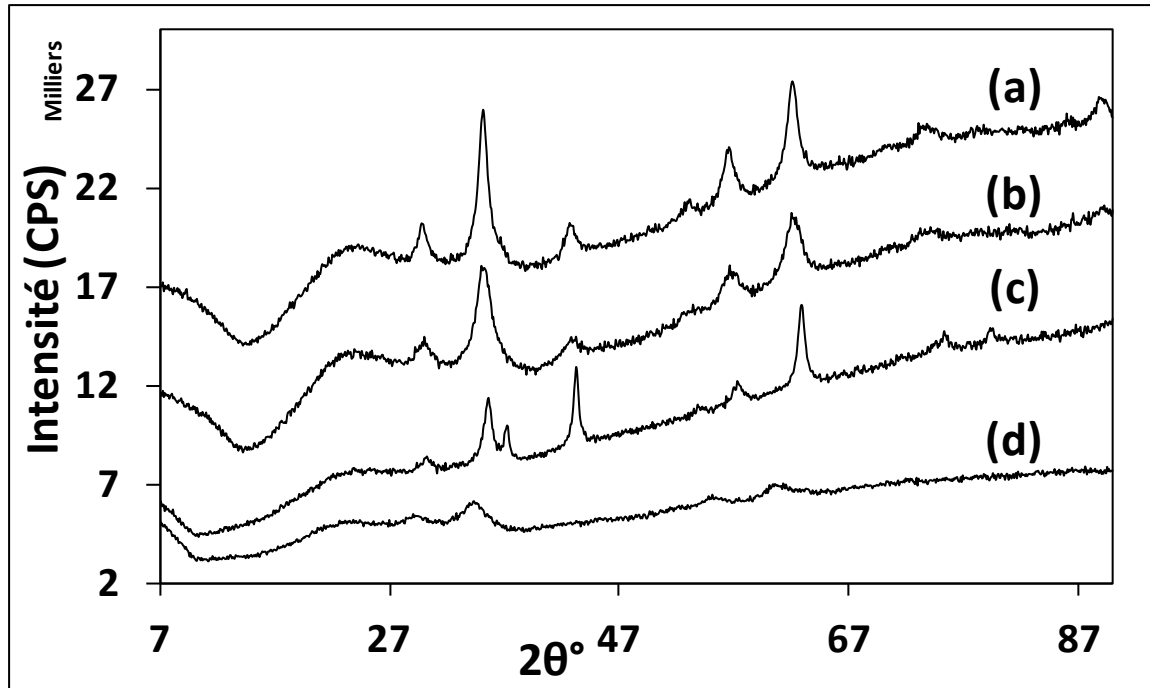


Figure II-42- Diffractogrammes des rayons-X (WAXS) des échantillons préparés sur la silice SiO_2 (0.3M+MA)

(a) Fe(6)/Zn(6)_ SiO_2 (0.3M+MA)_Cl

(b) Fe(6)/Zn(6)_ SiO_2 (0.3M+MA)_ NO_3

(c) Fe(6)/Ni(6)_ SiO_2 (0.3M+MA)_Cl

(d) Fe(6)/Cd(6)_ SiO_2 (0.3M+MA)_ NO_3

Une étude des phases majoritaires par DRX a été tentée et les résultats principaux sont regroupés dans le Tableau (II-9). Les mailles cristallines mises en évidence sont simples de type würtzite (AO), hématite ou spinelle (AB_2O_4 ou ABO_3). Parmi les phases spinelles distordues (mailles multiples, paramètre c correspondant au regroupement de plusieurs mailles) on distingue à partir de la valeur du paramètre a des phases riches en fer soit proches de la magnétite (a de l'ordre de 8,39 Å), soit lacunaires proches de la maghémite (a proche de 8,34 Å). Un paramètre a proche de 5 Å révèle une variété hématite. Parmi les spinelles, le paramètre a mesuré dépend directement du métal dopant introduit, de sa localisation exacte (sites Td ou Oh), de sa charge et de son rayon ionique.

Tableau II-9- Etude des phases dominantes par DRX avec le logiciel EVA pour une seule phase, la majoritaire considérée par échantillon

Échantillon	Paramètre de maille a (Å)	Paramètre de maille c (Å)	Symétrie	Variété allotropique dominante	Taille dominant (Å)
Fe(6)/Co(6)_ SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl	8,392		Cubique Spinelle	CoFe ₂ O ₄	
	4,307		Wurtzite	FeO	155,5
Fe(3,5)/Co(3,5)_ SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl	8,392		Cubique Spinelle	CoFe ₂ O ₄	233,0
Fe(6)/Cr(6)_ SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3	5,017	13,643	Rhomboédrique	α-Fe ₂ O ₃	354,0
	8,340		Quadratique spinelle	FeCrO ₃	229,3
Fe(7)/Cr(5)_ SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3	8,340		Quadratique spinelle	FeCrO ₃	41,5
Fe(9)/Cr(3)_ SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3	8,340		Quadratique spinelle	FeCrO ₃	42,1
Fe(3,5)/Cr(3,5)_ SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO3	5,017	13,621	Rhomboédrique	α-Fe ₂ O ₃	666,4
Fe(5)/Cr(2)_ SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO3	8,340	13,621	Quadratique spinelle	FeCrO ₃	66,5
Fe(6)/Cr(1)_ SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO3	8,340	13,621	Quadratique spinelle	FeCrO ₃	30,1
Fe(6)/Ni(6)_ SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl	8,347		Cubique Spinelle	Ni _{1,43} Fe _{1,7} O ₄ (trivorite)	168,7
Fe(6)/Cd(6)_ SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3	8,699		Cubique Spinelle	CdFe ₂ O ₄	41,6
Fe(6)/Zn(6)_ SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3	8,425		Cubique Spinelle	(Zn _{0,333} Fe _{0,666})(Fe _{1,223} Zn _{0,612})O _{3,9} 14 Spinelles inverses	66,5
Fe(6)/Zn(6)_ SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl	8,425		Cubique Spinelle	(Zn _{0,333} Fe _{0,666})(Fe _{1,223} Zn _{0,612})O _{3,9} 14 Spinelles inverses	30,1
Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_ SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3/Cl/ NO3	8,340		Lacunaire Spinelle	Fe _x Co _y Cr _z O ₃ x+y+z = 2	61,5
Fe(3)/Co(2)/Cr(2)_ SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO3/Cl/NO3	8,340		Lacunaire Spinelle	Fe _x Co _y Cr _z O ₃ x+y+z = 2	50,2

II.3.2.v. Spectroscopie UV-Visible-NIR

a) Informations préliminaires

Avant de décrire les spinelles qui ont été obtenues en spectroscopie UV visible, il est important d'avoir en tête les valeurs des potentiels d'oxydo-réduction des différents couples de cations potentiellement présents. Dans le Tableau ci-dessous (tableau (II-10)), nous avons regroupées les valeurs qu'on peut trouver sur un ouvrage d'enseignement Inorganic Chemistry de Shiver et Atkins, 6th Edition, W.H. Freeman and Company, New York (2010) ainsi que la référence initiale citée dans ce livre [71].

Tableau II-10- Potentiels standard des couples de cations étudiés (exprimés vis-à-vis d'une électrode standard à hydrogène, SEH)

Couple	E0 (SEH)
H⁺/H₂	0
Cr³⁺/Cr²⁺	-0,424
Fe³⁺/Fe²⁺	0,77
Ni²⁺/Ni⁰	-0,257
Cd²⁺/Cd⁰	-0,402
Zn²⁺/Zn⁰	-0,762
Co³⁺/Co²⁺	1,92
Co²⁺/Co⁰	-0,282

Les valeurs respectives des potentiels d'oxydation-réduction des cations qui ont été introduits et du couple Fe³⁺ /Fe²⁺ sont telles qu'il n'y a pas de réactivité de type « rédox » attendues lors du mélange des cations en solution aqueuse. Les valeurs des rayons ioniques que nous avons utilisées ont été extraites de la référence classique de R.D. Shannon [Acta Cryst. 1976, A32, 751] et de la suivante de Shannon et Prewit. Ces rayons ioniques sont fonction du degré d'oxydation du cation et de son environnement immédiat (son nombre de coordination) et différent pour des cations introduits en sites octaédriques, Oh et tétraédrique, Td. Les cations les plus gros sont

en général un peu plus stables en sites Oh mais ce n'est pas toujours vrai le cas. Un critère de choix simple qui permet de savoir si un cation va préférer un site Td ou un site Oh est le coefficient q, le rapport entre le rayon du cation et celui de l'anion, ici l'anion O²⁻ pour lequel une valeur de 138 (Td)-140 (Oh) pm est tabulée. La valeur de q permet de vérifier quel polyèdre de coordination va être favorisé. Cette valeur est calculée à partir des relations entre les ions dans les mailles cristallines. Les valeurs de q limites valent 0,255 pour un environnement Td et 0,414 pour un environnement Oh. Les valeurs des rayons ioniques sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-11- Valeurs des rayons ioniques des cations métalliques utilisés [72]

Cation	État de spin	Rayon ionique	Valeur de q
Ni²⁺ (VI)		0,84	0,61
Ni³⁺ (VI)	Haut Spin	0,74	0,54
	Bas Spin	0,7	0,51
Co²⁺ (VI)	Haut Spin	0,87	0,63
	Bas Spin	0,79	0,57
Co³⁺ (VI)	Haut Spin	0,75	0,54
	Bas Spin	0,66	0,48
Fe²⁺ (IV)	Haut Spin	0,77	0,56
Fe²⁺ (VI)	Bas Spin	0,69	0,50
	Haut Spin	0,76	0,55
Fe³⁺ (IV)	Haut Spin	0,63	0,46
Fe³⁺ (VI)	Bas Spin	0,69	0,50
	Haut Spin	0,78	0,57
Cd²⁺ (IV)		0,98	0,71
Cd²⁺ (VI)		1,09	0,79
Cr³⁺ (VI)		0,75	0,54
Cr⁴⁺ (IV)		0,59	0,43
Cr⁴⁺ (VI)		0,68	0,49
Zn²⁺ (IV)		0,74	0,54
Zn²⁺ (V)		0,82	0,59
Zn²⁺ (VI)		0,88	0,64

En maille spinelle, des cations Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} au même titre que les cations Cr^{3+} auront donc une préférence pour un site Oh du fait de leur taille. Une balance tenant en compte les compensations de charge sera nécessaire.

Des études théoriques sont disponibles et permettent de comprendre l'influence de différents cations lorsqu'ils sont utilisés comme dopants dans le réseau des oxydes de fer. Il est difficile de corréler nos résultats directement avec ce genre d'étude car différents oxydes sont souvent présents dans nos échantillons. Toutefois, pour nous familiariser avec ce genre d'études, nous avons choisi ici de présenter les résultats d'une étude récente qui concerne le dopage de l'hématite et qui sur la base de raisonnements théoriques simples (calculs tenant compte des orbitales hybrides entre cations métalliques et anions oxygène de type Hartree-Fock). Cette étude permet de comprendre et de rationaliser certaines des observations que nous avons faites et de comprendre à quoi sont dus les abaissements de bandes interdites observés suite au dopage [73]. Cette étude rappelle d'abord que l'hématite massive est un isolant électronique. Elle utilise la théorie du champ cristallin et rappelle que dans la maille hématite, les cations Fe^{3+} sont soumis à un champ Oh déformé d'anions O^{2-} . Il y a une levée de dégénérescence en énergie entre 3 orbitales atomiques métalliques, OA, 3d qui sont stabilisées et s'abaissent en énergie (t_{2g}) alors que 2 OA 3d sont déstabilisées et remontent en énergie (e_g). Les cations Fe^{3+} ont une configuration électronique $[\text{Ar}] 3d^5$. La valeur du paramètre de champ cristallin Oh est suffisante pour que seule une configuration bas-spin soit considérée et qu'il ne reste qu'un seul électron célibataire par cation Fe^{3+} . Les autres cations Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} sont également haut-spin. Dans les cristaux d'hématite, les moments magnétiques de spin électroniques entre les cations Fe^{3+} se compensent et sont alignés le long de la direction [0001] de la maille avec des alternances $+++$. L'oxyde n'a donc pas de propriétés magnétiques globales. La bande interdite est définie entre une orbitale moléculaire qui sera appelée l'OMHO (plus haute orbitale moléculaire contenant des électrons) et une OMBV (plus basse orbitale vide d'électrons). L'OMHO est obtenue par un mélange (une hybridation) entre les OA 3p des cations métalliques et les OA 2p des anions O^{2-} . Les cations dopants vont introduire des modifications de cette bande interdite : avec tous les dopants, elle va diminuer parce que de nouveaux niveaux énergétiques entre OMHO et OMBV deviennent accessibles. Les calculs proposés donnent une valeur de bande interdite directe pour l'oxyde de fer de 2,56 eV (un peu sur-estimée vis-à-vis de mesures

expérimentales mais mieux que la valeur de 2,70 eV que donnent les calculs SFC sans tenir compte d'une hybridation). Le tableau ci-dessous résume les résultats qui ont été obtenus avec les cations que nous avons sélectionnés :

Tableau II-12- Modélisations effectuées pour des mailles hématiche théoriques (symétrie $R\bar{3}c$) [73]. (HS pour haut spin, BS pour bas spin) – Théorie fonctionnelle de la densité tenant compte des orbitales moléculaires hybrides entre M (3p) et O (2p). Energie en eV, valeur de la bande interdite et shift de la position de l'OMHO et de l'OMBV par rapport aux valeurs imposées pour de l'oxyde de fer de structure hématiche Cr^{3+} BS non pris en compte.

Cation	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}
Configuration électronique	$3d^5$ (HS)	$3d^7$ (HS)	$3d^8$ (HS)	$3d^{10}$	$4d^{10}$	$3d^3$ (HS)
Bande interdite	2,08	0,53	1,41	0,86	0,84	1,70
Δ Energie OMHO	0,00	+0,11	+0,11	-0,20	+0,24	+0,36
Δ Energie OMBV	2,08	-1,44	-0,56	-1,03	-1,01	-0,03

Avec tous les dopants cations, on s'attend donc à un abaissement de bande interdite. L'OMHO remonte systématiquement en énergie et l'OMBV est stabilisée (-) ou déstabilisée (+).

b) Description des spectres dans la gamme UV visible NIR

Les spectres UV visible NIR des différents échantillons caractérisés ci-dessus par DRX et correspondant à des mailles « spinelle » ou « spinelle lacunaire » ont été enregistrés de façon à confirmer les identifications proposées et à vérifier si il était possible d'obtenir des informations complémentaires sur les positions cationiques. En l'absence de déshydratation, les spectres UV sont très difficiles à analyser du fait de multiples superpositions et ils ne sont pas introduits ici. La partie visible des spectres est par contre très bien résolue. Les positions des longueurs d'onde correspondant à des maxima d'absorption pour 4 échantillons sont regroupées dans le tableau (II-12). Les longueurs d'onde sont données en nm et traduites en eV (division par un coefficient 1238).

Tableau II-13- Position des maxima observés sur les spectres UV-visible de quelques spinelles

Échantillon	Longueurs d'onde maxima (nm)	Énergie (eV)
Fe(6)/Ni(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl	525 ; 612 ; 758 ; 1120	2,36 ; 2,02 ; 1,63 ; 1,11
Fe(6)/Zn(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	506 ; 800 ; 1183	2,45 ; 1,55 ; 1,05
Fe(6)/Zn(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl		
Fe(3,5)/Co(3,5)_SiO ₂ (0.3M+MA-sansHT)_Cl	1237 ; 1350 ; 1460 ; 1514	1,00 ; 0,92 ; 0,85 ; 0,82
Fe(3)/Co(2)/Cr(2)_SiO ₂ (0.3M+MA-sansHT)_NO ₃ /Cl/NO ₃	1353 ; 1451 ; 1665	0,92 ; 0,85 ; 0,74
Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃ /Cl/NO ₃	1317 ; 1445 ; 1637	0,94 ; 0,86 ; 0,76
Fe(6)/Co(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl	1207 ; 1332 ; 1449 ; 1519 ; 1675	1,03 ; 0,93 ; 0,85 ; 0,82 ; 0,74
Fe(6)/Cd(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	497	2,49

Les spectres obtenus sont présentés de la Figure (II-43) à la Figure (II-45). La figure (II-43) est relative aux mixtes Co/Fe et aux triples métaux Co/Cr/Fe. La figure (II-44) résume les spectres obtenus avec les six échantillons Cr/Fe. La figure (II-45) compare les spectres de tous les mixtes M/Fe (M=Ni, Zn et Cd).

Cobalt. Commençons par l'analyse de la figure (II-43) (a), le spectre de l'échantillon Fe(3,5)/Co(3,5)_SiO₂(0.3M+MA-sansHT)_Cl : deux pics qui sont observés à 0,92 et 0,82 eV sont intéressants parce que deux pics semblables, localisés en 0,92 et 0,85 eV, ont été décrits pour de l'oxyde Co₃O₄ obtenu par voie sol-gel [74]. Ces deux pics ont été attribués à des transitions de transfert de charge métal-métal entre le niveau d (t₂) donneur de cations Co²⁺ Td et le niveau accepteur d (e_g) des cations Co³⁺ octaédriques (calcination à 700°C sous air). Les mixtes Fe/Co que nous avons préparés contiennent donc des cations Co²⁺ Td et également Co³⁺ Oh capables, sous excitation visible, de se transférer un électron. De plus, Belova et al. [75] ont étudié des films minces d'oxyde de cobalt non-stœchiométriques, très déficitaires en cations comme en anions et formés par évaporation de cobalt métallique dans le vide et sur des substrats de quartz (température maintenue entre 300 et 800°C). Un seul pic à

0,88 eV a été observé dans ce cas. Ce pic a été associé à une transition (d-d) intracation dans des cations inhabituels, des cations Co^{3+} en champ faible (spin fort) dont la présence a été confirmée par une étude de spectroscopie Mössbauer et par XPS. Nous pensons que le signal que nous observons à 0,86 eV a la même origine mais cela reste à démontrer. Un autre pic, plus bas en énergie, vers 0,82 eV est observé sur la Figure (II-43) (a) et cela correspond bien à la position attendue pour des transitions (d-d) dans des cations Co^{2+} en coordinance Td. Ces observations sont bien conformes à la maille CoFe_2O_4 qui a été proposée par DRX et complémentaire puisque un léger pourcentage d'inversion et la détection de cations Co^{3+} inhabituels (après la calcination utilisée) est démontrée. Les spectres qui sont présentés Figure (II-43) (b) et (c), sont relatifs à deux échantillons triples Co/Cr/Fe, le $\text{Fe(3)/Co(2)/Cr(2)}_{\text{-SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA}\text{-sansHT)}_{\text{-NO}_3/\text{Cl}/\text{NO}_3}$ et le $\text{Fe(4)/Co(4)/Cr(4)}_{\text{-SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA)}_{\text{-NO}_3/\text{Cl}/\text{NO}_3}$. Dans les 2 spectres, il y a absence du pic à 1,00 eV associé à des cations Co^{3+} Oh, alors qu'un nouveau pic apparaît à 0,74 eV qui correspond à des ions Co^{2+} Td. Cela conforte la proposition d'une maille lacunaire qui a été faite par DRX. La maille serait très fortement lacunaire avec absence de cations en sites Oh, ce qui correspond à la formule proposée $\text{Co}_x\text{Cr}_y\text{Fe}_z\text{O}_3$ avec $(x+y+z)=2$ de spinelle inverse. Les cations Co^{2+} ont pu être oxydés par les ions nitrates et/ou lors de la calcination car seuls des cations Co^{3+} localisés en sites Oh sont pris en compte. La préférence des cations Cr^{3+} pour les sites Oh est conforme à leur taille. Dans ces oxydes complexes, la nouvelle transition vers 0,74 eV, qui met en jeu une transition électronique entre les cations Co (Oh) et d'autres cations Oh est présente mais cette transition n'est pas encore parfaitement identifiée. La figure (II-43) (d) relative à un échantillon Co/Fe seulement ($\text{Fe(6)/Co(6)}_{\text{-SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA)}_{\text{-Cl}}$ (taille des domaines cristallins 15,6 nm en DRX) est particulièrement intéressante parce que malgré l'absence des cations Cr^{3+} et des ions nitrates, oxydants, des bandes sont observables à 0,74 eV comme à 1,03 eV. Des ions Co^{2+} en sites Td et Co^{3+} en sites Oh ou distordus sont donc présents avec des NP de petite taille et ce n'est pas le cas avec les NP plus grosses de l'échantillon $\text{Fe(3,5)/Co(3,5)}_{\text{-SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA}\text{-sansHT)}_{\text{-Cl}}$ (23,3 nm en DRX).

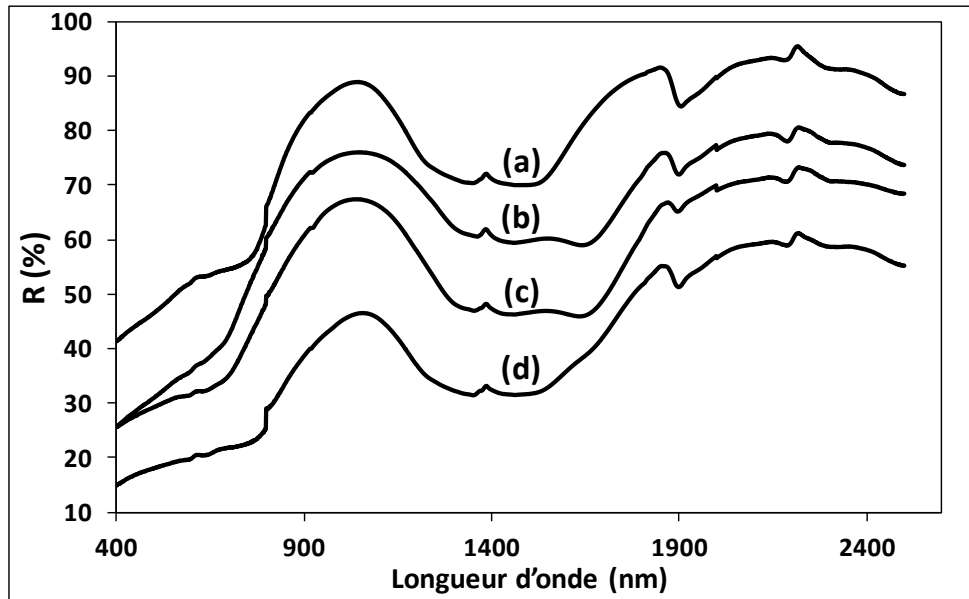


Figure II-43- Spectres DR UV-visible-NIR des échantillons contenant du cobalt :

(a) Fe(3,5)/Co(3,5)_SiO₂(0.3M+MA-sansHT)_Cl,

(b) Fe(3)/Co(2)/Cr(2)_SiO₂(0.3M+MA-sansHT)_NO₃/Cl/NO₃,

(c) Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃/Cl/NO₃,

(d) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl

Autres cations : La figure (II-44) est relative à six spectres obtenus avec des mélanges Fe/Cr. Le cas des ferrites Cr/Fe a été détaillé dans plusieurs publications récentes [76] [77] [78]. Il n'y a pas d'électrons susceptibles d'être excités facilement sur les cations Cr³⁺, ni entre les cations Fe³⁺ et Cr³⁺ ce qui est dû à la configuration électronique très stable des cations Cr³⁺ (18Ar 3d³).

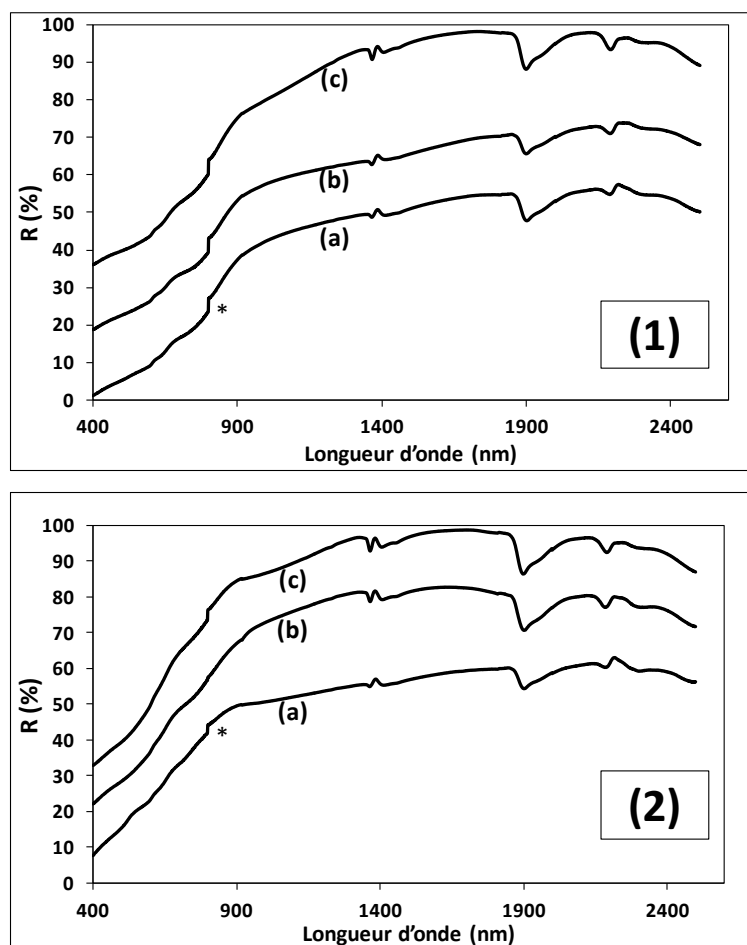


Figure II-44- Spectres DR UV-visible-NIR des échantillons,

Cadran (1) $\text{SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA})$:

(a) $\text{Fe}(6)/\text{Cr}(6)\text{-SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA})\text{-NO}_3$

(b) $\text{Fe}(9)/\text{Cr}(3)\text{-SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA})\text{-NO}_3$

(c) $\text{Fe}(7)/\text{Cr}(5)\text{-SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA})\text{-NO}_3$

Cadran (2) $\text{SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA}\text{-sans HT})$:

(a) $\text{Fe}(3,5)/\text{Cr}(3,5)\text{-SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA}\text{-sans HT})\text{-NO}_3$

(b) $\text{Fe}(5)/\text{Cr}(2)\text{-SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA}\text{-sans HT})\text{-NO}_3$

(c) $\text{Fe}(6)/\text{Cr}(1)\text{-SiO}_2(0.3\text{M}+\text{MA}\text{-sans HT})\text{-NO}_3$

Le cas des ions Ni^{2+} en champ octaédrique, entouré de 6 molécules d'eau par exemple, demande à être traité en introduisant des transitions (d-d) et des notations de termes spectroscopiques. Le cas a été traité dans différents articles, parmi lesquels le

plus concis et compréhensible est celui de L. Bonneviot et al. « Characterization by UV-vis.-NIR Reflectance Spectroscopy of the exchange sites of Nickel in zeolites » [79]. Quatre transitions distinctes sont attendues:

ν_1 : terme fondamental ${}^3A_{2g}$ (P) → terme excité ${}^3T_{2g}$ (F), $\nu_0 = 10 Dq$, paramètre de champ cristallin octaédrique

ν_{sf} : spin-forbiden, interdite de spin, terme fondamental ${}^3A_{2g}$ (P) → terme excité 1E_g (D)

ν_2 : terme fondamental ${}^3A_{2g}$ (P) → terme excité ${}^3T_{1g}$ (F)

ν_3 : terme fondamental ${}^3A_{2g}$ (P) → terme excité ${}^3T_{1g}$ (P)

Dans le cas du complexe $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ en solution aqueuse les 4 transitions sont observées à 1176, 741, 649 et 395 nm. Avec ce complexe, dispersé par échange sur une silice AEROSIL DEGUSSA 380 humide, les quatre transitions sont observées à 980, 749, 579 et 362 nm. Après un séchage doux (293 K, 15h), elles sont détectées à 1064, 751, 635 et 375 nm. Après un séchage plus dur (353 K, 15h) et une calcination à 773K sous O_2 puis rehydratation à 293K (un an), elles sont détectées respectivement à : 1136, 751, 666, 390 nm et 1163, 746, 671, 406 nm. Les trois premières transitions qui sont observables avec l'échantillon Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl sont localisées en : 1120, 758 et 612 nm (Figure (II-45-c)). Les positions observées sont donc très proches (un peu plus basses) que celles obtenues avec une silice AEROSIL DEGUSSA 380 échangées avec du nitrate de nickel et calcinée à 773K. La ν_2 a la même position. Comme la transition interdite de spin ν_{sf} elle est peu sensible au champ cristallin. La position de la transition ν_1 indique un champ cristallin un plus faible que dans la silice calcinée mais plus fort que dans l'eau (6 molécules H₂O autour du cation Ni²⁺). Cette position intermédiaire correspond bien à ce qui est attendu pour des cations Ni²⁺ en position octaédrique et en maille spinelle.

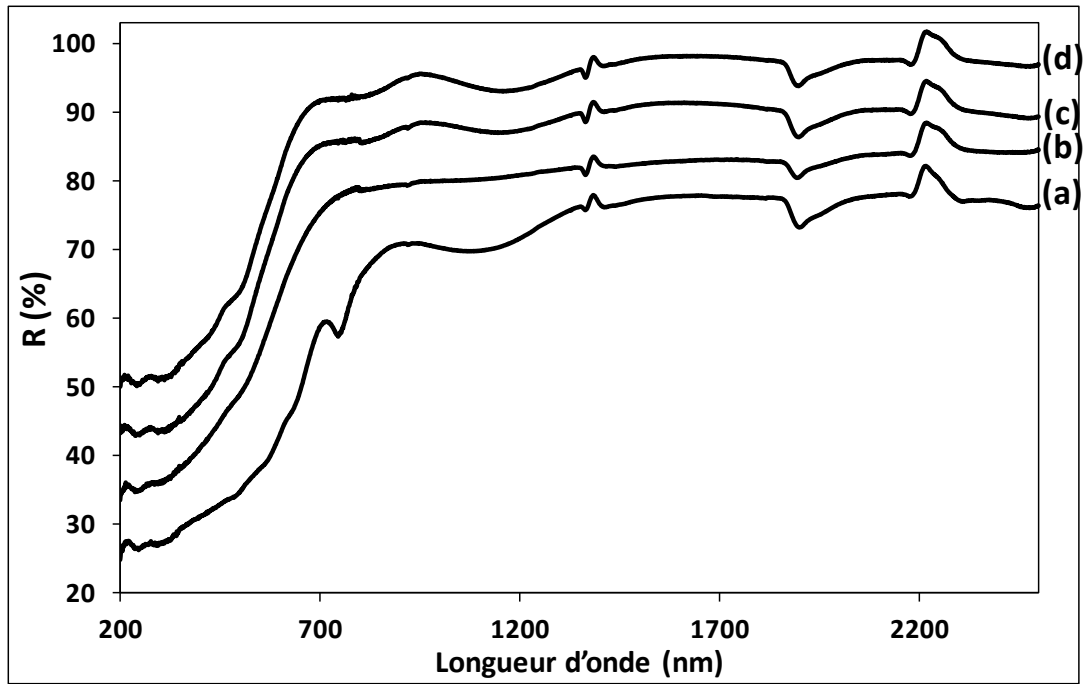


Figure II-45- Spectres DR UV-Visible-NIR

(a) Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl,

(b) Fe(6)/Cd(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃,

(c) Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃

(d) Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl

c) Mesures de BG

Les valeurs des transitions interdites ont été évaluées avec l'ensemble des échantillons et sont résumées Tableau II-10.

Tableau II-14- Bandes interdites comme calculées par la méthode Tauc sur les échantillons ferrites avec les cations divalents

Échantillon	Bande interdite (eV)
Fe(6)/Co(6)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl	2,02
Fe(3.5)/Co(3.5)_ SiO₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl	2,17
Fe(6)/Ni(6)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl	2,11
Fe(6)/Cd(6)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3	2,28
Fe(6)/Zn(6)_ SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO3	2,41
Fe(6)/Zn(6)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl	2,40
Fe(6)/Cr(6)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3	2,10
Fe(3.5)/Cr(3.5)_ SiO₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO3	2,29
Fe(9)/Cr(3)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3	2,08
Fe(5)/Cr(2)_ SiO₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO3	2,25
Fe(7)/Cr(5)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3	2,10
Fe(6)/Cr(1)_ SiO₂ (0.3M+MA-sansHT)_CYC_NO3	2,28
Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3/Cl/NO3	2,08
Fe(3)/Co(2)/Cr(2)_ SiO₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO3/Cl/NO3	2,21

II.4. Conclusions

En nous basant sur quatre des silices dont nous disposions, deux sels métalliques, deux solvants et des conditions de préparation qui restent originales, nous avons pu obtenir :

- Des échantillons contenant du fer, les uns enrichis en NP externes, les autres plutôt enrichis en NP internes, moulées à l'intérieur des pores des silices. Avec le fer et dans nos conditions opératoires, trois oxydes de fer distincts ont été identifiés (maghémite (spinelle lacunaire), magnétite, hématite).

- Des échantillons contenant des NP bi ou trimétalliques bien différentes. Ces échantillons ont été caractérisés aussi bien d'un point de vue forme et localisation des NP (MEB et MET) que d'un point de vue structure DRX (mise en évidence de phases lacunaires et/ou multiples du fait d'une disposition ordonnée de défauts). Des phases très variées spinelle mais également würtzite ont été mise en évidence.

Parmi ces échantillons, ceux qui contiennent des phases spinelles seront préférés pour les études de réactivité qui suivront dans les chapitres III et IV.

**Chapitre III. Étude fondamentale:
oxydation photocatalytique du
méthanol et du formaldéhyde**

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

III.1. Introduction bibliographique

III.1.1. Qu'est ce que la photocatalyse

L'épuisement des sources d'énergie non renouvelables, comme le pétrole, le bois, le charbon, le gaz naturel... et leurs coûts fluctuants menacent les économies des pays, en particulier ceux qui manquent de ressources d'énergie. Les recherches Universitaires et Industrielles se sont orientées vers des ressources renouvelables, en particulier, vers les procédés qui valorisent l'utilisation de la lumière solaire. De façon naturelle, toutes les plantes vertes utilisent la lumière solaire pour produire de l'énergie utilisable dans la production des nutriments dont elles ont besoin, ce phénomène est appelée la photosynthèse. Industriellement, les premiers bénéfices autour de l'utilisation de la lumière solaire ont concerné la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Des cellules photovoltaïques de plus en plus efficaces ont été progressivement mises au point, en particulier une cellule Japonaise qui fonctionne à partir d'une hétérojonction or-ferrite. Un autre domaine dans lequel la lumière solaire pourrait avoir un impact positif est celui de la décomposition par voie photochimique de polluants organiques ou biologiques en phase gaz (l'élimination des « Composés Organiques Volatiles » COV). L'utilisation de l'énergie lumineuse pour la dégradation de substances organiques nocives et toxiques, de colorants et des produits chimiques est aussi possible. C'est un procédé photocatalytique qui comprend une étape d'absorption des réactifs puis des étapes de photo-oxydation et de dégradation. Les matériaux qui absorbent la lumière solaire et la transfère vers les réactifs pour assurer leur oxydation ou leur dégradation sont appelés des photocatalyseurs. C'est le procédé, en lui-même, assisté par la lumière solaire et par un catalyseur qui est appelé la photocatalyse.

III.1.2. Pourquoi des semi-conducteurs en tant que photocatalyseur

Les oxydes semi-conducteurs sont de bons exemples de photocatalyseurs. La structure de bande de ces oxydes, quand ils sont non dopés et contiennent uniquement des cations métalliques éventuellement à plusieurs degrés d'oxydations et des anions O^{2-} se décrit à partir de la dernière bande d'énergie qui est occupée par des électrons (bande de valence, BV) et de la plus basse bande d'énergie non occupée (de conduction, BC) qui sont séparées par une énergie appelée « bande interdite » (band gap en Anglais) [80]. La bande interdite est l'énergie minimale dont a besoin un électron de la BV pour passer dans la BC. Ces deux bandes et leurs positions relatives en énergie sont à l'origine de l'interaction avec la lumière et par suite de l'absorption de l'énergie lumineuse fournie par les photons. La BC est essentiellement construite à partir des orbitales atomiques des cations métalliques. La BV est essentiellement construite à partir des orbitales atomiques de type $2 p_z$ des anions O^{2-} qui assurent la cohésion de l'oxyde. La capacité d'absorption de la lumière provient principalement des transitions d'électrons entre les deux bandes et elle sera contrôlée par la valeur numérique de la largeur de la bande interdite [81]. Le dioxyde de titane, TiO_2 , est le semi-conducteur dont les propriétés photocatalytiques sont le plus étudié mais, en l'absence de prétraitements, cet oxyde ne présente de performances photocatalytiques que sous lumière UV en raison de sa large bande interdite (3,2 eV pour la variété rutilé).

III.1.3. Mécanisme attendu de la réaction et interactions lumière-solide

Une fois excités par les photons, les électrons du photocatalyseur passent de la bande de valence BV à la bande de conduction BC. Des paires d'électrons et de trous, lacunes en électrons (e^-_{BC}/h^+_{BV}) sont formées. Les électrons photo-générés et les trous réagissent ensuite avec les molécules de réactif cibles et conduisent au procédé d'oxydoréduction qui a lieu à la surface du photocatalyseur [82]. En fin de réaction, le photocatalyseur doit être récupéré inchangé (puisque'il s'agit de catalyse).

Dans une réaction photocatalytique typique (Figure (III-1)), les paires électrons-trous (e^-_{BC}/h^+_{BV}) génèrent des radicaux libres. Les trous h^+_{BV} réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et des produits organiques (R) qui sont, à leur tour, adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ces différentes réactions favorisent la formation de radicaux hydroxyles HO^\bullet et de radicaux R^\bullet . Les électrons e^-_{BC} , quant à eux, réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène O_2 et/ou l'eau oxygénée H_2O_2 pour former des radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$ puis des hydroxyles HO^\bullet .

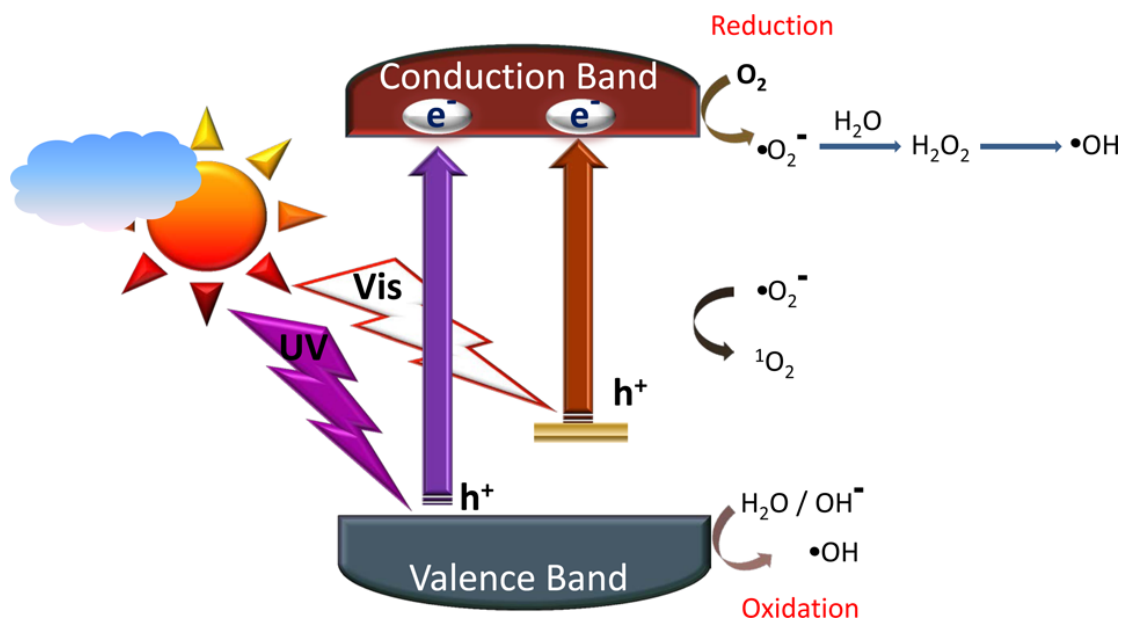


Figure III-1- Représentation schématique de la formation des porteurs de charge photo-générés (électrons et trous) suite à l'absorption de la lumière dans les deux domaines UV et visible [83].

La photocatalyse hétérogène (en surface d'un oxyde) demande 5 étapes réactionnelles successives qui vont toutes impacter l'efficacité du catalyseur et qui demandent à être optimisées:

- (i) le transfert des réactifs de la phase fluide vers le photocatalyseur – diffusion matérielle;
- (ii) l'adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur ;
- (iii) les réactions de surface;
- (iv) la désorption des produits;

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

- (v) le transfert des produits réactionnels du photocatalyseur vers la phase fluide.

La structure de bande du semi-conducteur détermine ses propriétés de transport électroniques et de transitions électroniques. La valeur de la bande interdite d'un oxyde semi-conducteur va dépendre de sa composition chimique, de la valence des cations qui le constitue et de sa structure cristalline (ainsi que de ses défauts structuraux). Dans le cas des NP, d'autres facteurs vont intervenir la taille, la forme des NP mais aussi de possibles impuretés si elles donnent des niveaux d'énergie localisés entre BV et BC. L'aptitude à l'absorption de la lumière, la mobilité des porteurs de charge, leur durée de vie intrinsèque et par conséquent la photo-activité d'un semi-conducteur sont a priori ajustables en modifiant sa structure de bande [84]. Les photocatalyseurs actifs sous lumière UV ont de grandes bandes interdites (env.> 3eV) et ne répondent qu'à de la lumière UV. Heureusement, le dopage de ces oxydes ou la construction d'une hétéro-structure (hétérojonctions entre deux oxydes distincts ou entre un métal et un oxyde par exemple) peut permettre de piéger les électrons de valence et d'augmenter la durée de vie des porteurs de charge.

Revenons sur le cas très intéressant d'un point de vue pédagogique du dioxyde de titane. Il est maintenant largement démontré que l'introduction d'hétéro-cations ou anions dans la structure cristalline de cet oxyde influence sa structure de bande et permet de diminuer la valeur de la bande interdite. Selon les différents éléments dopants introduits, on parlera de dopage non métallique (anion) et de dopage métallique (cation). Le dopage non métallique le plus célèbre et le plus étudié est celui du remplacement de l'oxygène par de l'azote, qui induit une baisse de la bande interdite. Cette baisse est due à la combinaison entre les orbitales atomiques N 2p et les O 2p dans la BV [85] [86] sachant que les anions O^{2-} et N^{2-} ont des tailles ioniques comparables. [87] La structure de bande du semi-conducteur détermine ses propriétés de transport électronique et de transitions électroniques. Les trous photo-générés ont une très faible mobilité dans la bande électronique réglée par la teneur en azote et on s'attendrait donc à une augmentation de la durée de vie des paires électrons-trous. Malheureusement, lors du dopage par l'azote, des lacunes en oxygène se forment (parce que les tailles des 2 anions sont en fait différentes) ce qui induit une forte augmentation de la vitesse de recombinaison entre les électrons et les trous. [88] [89].

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

Ainsi, l'activité photocatalytique des catalyseurs N-TiO₂ est inférieure à celle du dioxyde de titane TiO₂ pur. Une situation inverse a été observée dans le cas d'un dopage à l'azote dans des nano-feuillets de La₂Ti₂O₇. Dans ce cas, des états électroniques nouveaux qui sont localisés juste au-dessus de la bande de valence, ce qui induit un rétrécissement de la transition interdite, sont observés et dans ce cas, l'activité photocatalytique est activée [90]. L'effet d'un dopage non métallique, pour un dopant donné comme l'azote est donc déterminé par les interactions entre l'élément dopant et l'oxyde substrat, plutôt que simplement par la nature chimique de l'élément dopant.

La transition interdite de TiO₂ peut être aussi être modifiée par un dopage métallique avec des cations de métaux de transition (V, Co, Fe, etc avec différentes valences) ainsi que par des cations Ti³⁺ réduits dans les sites réticulaires occupés habituellement par des cations Ti⁴⁺ [91] [92] [93] [94] [95]. L'incorporation des métaux de transition, schématisée en Figure (III-2) donne lieu à la formation de nouveaux niveaux d'énergie entre BV et BC ce qui induit un déplacement de la position de l'absorption de la lumière, de la lumière UV vers la lumière visible. Cependant, les métaux de transition peuvent également agir comme des sites de recombinaison pour les porteurs de charge photo-générés. Le dopage par des hétéro-cations peut créer des régions de compositions chimiques plus ou moins hétérogènes qui limitent l'amélioration des performances photocatalytiques et ralentissent les applications pratiques.

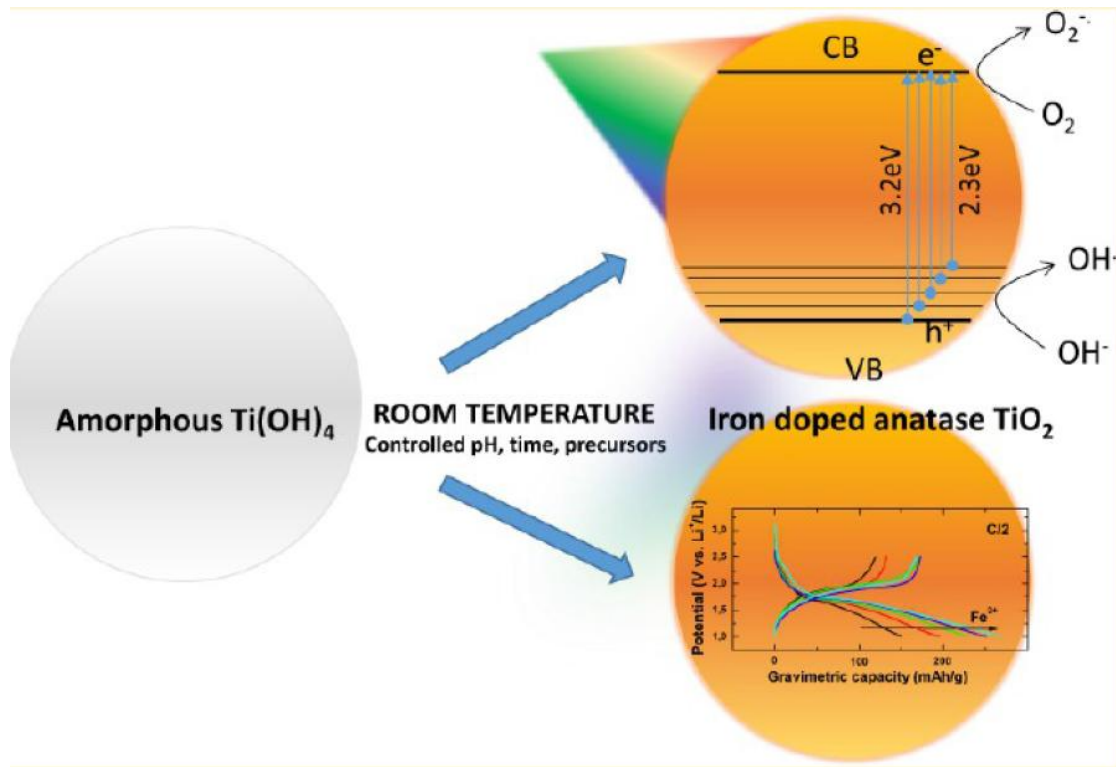


Figure III-2- NP de TiO₂ dopées par du fer [96]

Le pouvoir d'absorption intrinsèque d'un semi-conducteur est déterminé par l'énergie de sa bande interdite, lorsque la bande de conduction minimale (BCM) et la bande de valence maximale (BVM) ont la même valeur de l'élan (la même réactivité vis-à-vis des électrons). Dans le cas d'une « transition interdite » indirecte, cette valeur est relativement faible. Elle est bien meilleure avec une transition directe, qui ne requière pas de couplage avec des phonons. Cela suggère qu'un semi-conducteur avec une bande interdite directe sera préférable pour une récolte de lumière supérieure. Cependant, la recombinaison rapide présentée figure (III-3) n'est pas favorable pour les applications en photocatalyse. Ainsi, un semi-conducteur avec une transition interdite indirecte peut posséder de bonnes propriétés photocatalytiques en raison de la plus longue vie des paires électron-trou.

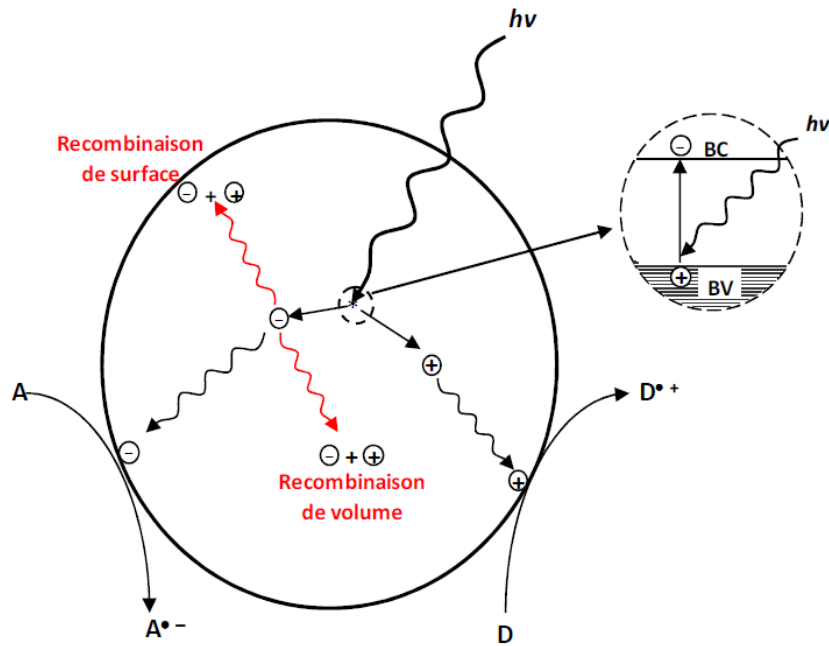


Figure III-3- Recombinaison des charges photo-induites

La recombinaison des paires e^-_{BC}/h^+_{BV} peut s'effectuer à l'intérieur du volume du photocatalyseur ou à sa surface et s'accompagne d'une perte d'énergie sous la forme d'un dégagement de chaleur. La diminution de l'effet de la recombinaison des charges, qui affaiblit l'activité photocatalytique d'un semi-conducteur, fait l'objet d'un très grand nombre de recherches. Le piégeage des électrons et/ou des trous rend un photocatalyseur plus efficace mais le piégeage doit être extrêmement rapide parce que la recombinaison en elle-même est très rapide (de quelques nanosecondes) [97]. De très bons résultats ont été obtenus par des dopages de semi-conducteurs avec des NP de métaux nobles comme de l'or, de l'argent et du platine Figure (III-4).

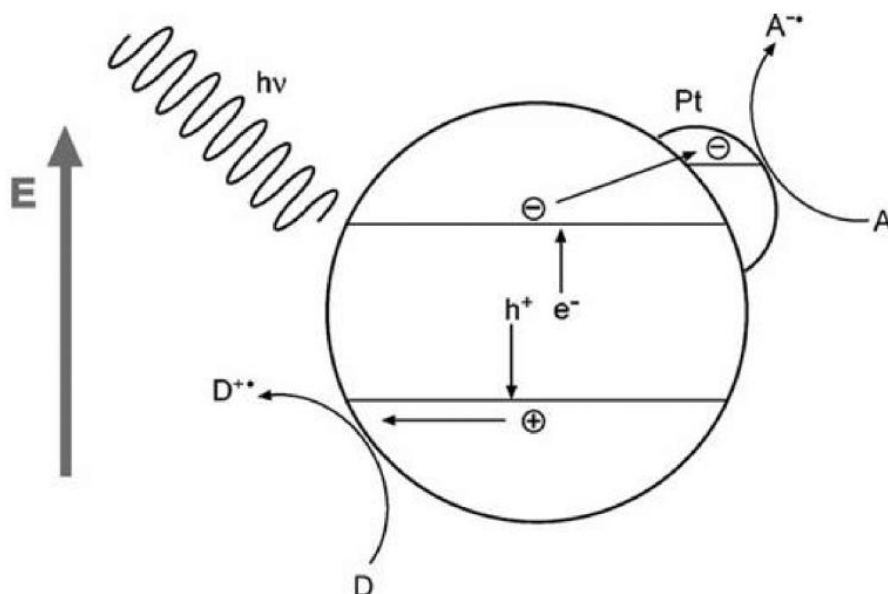


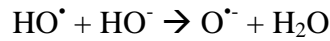
Figure III-4- Sort des paires électron-trou dans les semi-conducteurs platinées: diffusion des porteurs de charge à la surface en concurrence avec leur recombinaison, conduisant à la production de chaleur avant le piégeage à la surface par des accepteurs d'électrons A et des donneurs d'électrons D. Piégeage des électrons de la bande semi-conducteurs de conduction est renforcée par des îlots de platine en raison d'une barrière de Schottky à l'interface métal-semi-conducteur, ce qui conduit à une réduction de la recombinaison des porteurs de charge. [98]

Les défauts de la structure cristalline (défauts au niveau du réseau cristallin) sont associés à des états électroniques différents de ceux du semi-conducteur. Ces défauts, à la surface ou dans la masse du photocatalyseur, constituent des pièges au transfert de charge et évite les recombinaisons électrons-trous trop rapide [99]. Le nombre et la nature de ces défauts dépend grandement de la méthode de synthèse du matériau. Dans toutes nos préparations de photocatalyseurs, une étape de quenching après une calcination à 700°C est systématiquement introduite. Ici, il s'agissait de stabiliser à température ambiante une variété métastable formée à 700°C et donc un plus grand nombre de lacunes à l'intérieur du réseau cristallin.

III.1.4. Réactivité, mécanisme et cinétique du radical HO•

Les radicaux HO• sont des oxydants très forts avec un potentiel d'oxydoréduction de 2,8V/par rapport à une électrode standard à hydrogène, ESH [100]. Dans un milieu acide, ce radical existe sous sa forme d'hydroxyle qui est la plus active, alors qu'en milieu basique, il existe plutôt sous la forme du radical anion oxygène qui est sa base conjuguée, O^{•-}. Ces deux espèces sont en équilibre par la réaction suivante :

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

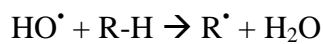


Le radical anion oxygène est moins actif que le radical hydroxyle et il réagit lentement par attaque nucléophile [100].

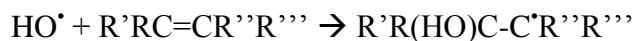
La recombinaison des radicaux hydroxyles est très rapide, avec une durée de vie de moins de 70 ns, qui conduit à leur désactivation, alors que sa réaction avec des molécules organiques se déroule à une vitesse de 10^6 - 10^{10} L.mol⁻¹.S⁻¹. Ce radical a une affinité particulière vis-à-vis des molécules organiques aromatiques plus que pour les molécules saturées comme les alcanes et les dérivés du méthane. L'affinité vis-à-vis des aromatiques est activée par des groupements donneurs d'électrons comme le –OH et/ou un groupement méthyle –CH₃. D'autres groupements fonctionnels sont désactivant, par exemple qu'aux composés qui portent des groupements désactivant comme le –NO₂ et le –COOH.

L'attaque du radical hydroxyde (HO[•]) sur les composés organiques, conduit toujours à la formation des produits de carbones radicalaires, ces réactions se font selon les mécanismes suivants [100] [101]:

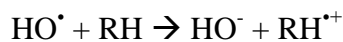
- 1- Par arrachement d'un atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H ou O-H:



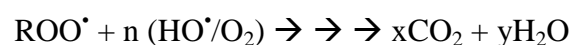
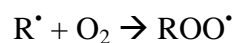
- 2- Par addition électrophile sur des liaisons π ou des cycles aromatiques:



- 3- Par transfert d'électron, cas dans lequel HO[•] est l'accepteur d'électron :



Le radical R[•] réagit avec l'oxygène pour former le radical peroxyde ROO[•], qui complète par une séquence de réactions, qui conduisent finalement à la dégradation partielle ou totale du composé selon les réactions suivantes :



III.1.5. Généralité sur le méthanol et le formaldéhyde

III.1.5.i. Généralité

Le méthanol est le premier de la famille des alcools, il a la molécule la plus simple de cette famille, c'est une molécule à un seul atome de carbone, de formule générale CH_3OH , avec une fonction hydroxyle (OH), qui donne au méthanol son réactivité et sa grande miscibilité dans un milieu aqueux. À température ambiante, le méthanol est un liquide volatil, incolore, inflammable et toxique, il a une température d'ébullition de 65°C (qui est plus basse que celle de l'éthanol), une masse volumique de $0,791 \text{ g.cm}^{-3}$ et une température d'auto-combustion de 464°C . Le méthanol est produit naturellement par le métabolisme d'organismes anaérobies et par la distillation des bois. On en trouve une quantité non négligeable dans l'air et dans l'eau. Il est l'un des plus importants produits chimiques de base dans les industries pétrochimiques et pour la production d'énergie. Il est très important en raison de l'épuisement actuel des ressources de combustibles fossiles. Il est considéré comme un carburant alternatif idéal en raison de l'épuisement rapide des ressources actuelles de pétrole et de gaz [102]. Dans l'industrie chimique, les utilisations commerciales du méthanol comprennent la production de formaldéhyde, des composés aromatiques, de l'éthylène, de l'éther butylique tertiaire de méthyle (MTBE), d'acide acétique et d'autres produits chimiques [103]. Il y a aussi une demande croissante de méthanol utilisé pour donner des carburants, la production de carbonate de diméthyle (DMC), la production de biodiesel. Le méthanol pourrait également fournir un stockage d'énergie conventionnelle pour les applications dans les piles à combustible en raison de ses émissions plus propres que celles des ressources à combustible fossile [104]. Ce produit est en grande demande, en raison de son stockage facile (en utilisant du méthanol en tant que ressource de protons pour des piles à combustible à membrane échangeuse de protons à basse température) et son transport facile. La figure (III-5) illustre les données relatives à sa consommation mondiale.

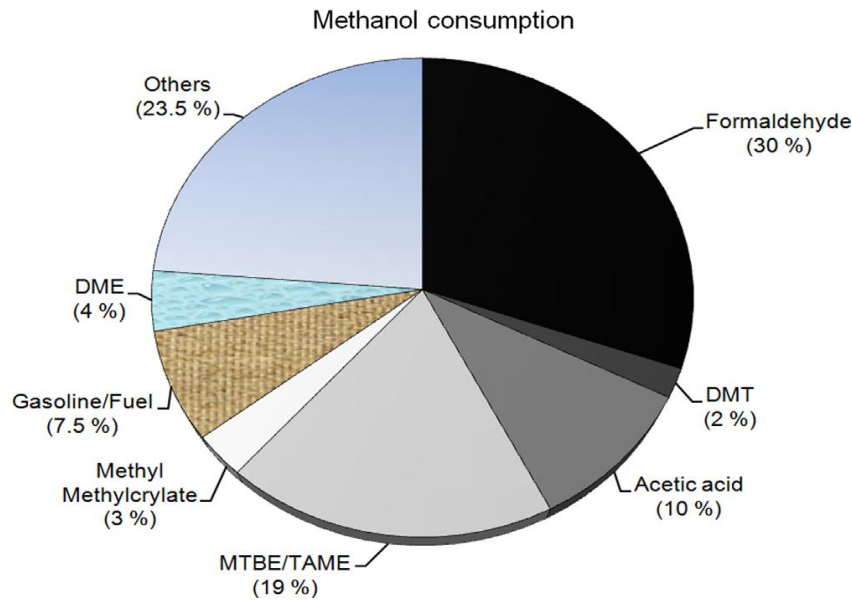


Figure III-5- Utilisation industrielle du méthanol

III.1.5.ii. Synthèse

En utilisant un matériau semi-conducteur approprié comme catalyseur, l'absorption de l'énergie lumineuse génère des électrons et des trous nécessaires à la réaction de réduction. Dans ce cas, le CO₂ peut être réduit à des produits chimiques utiles tels que l'acide formique, le formaldéhyde, le méthane et le méthanol [105]. À cet égard, son recyclage est un moyen de réduire la concentration de CO₂ dans l'atmosphère [106]. Ce gaz de synthèse est converti en méthanol dans les plages de température, de 250 à 300°C, et de pression de 5 à 10MPa selon la réaction suivante [107]:



III.1.5.iii. Oxydation du méthanol

La réaction d'oxydation du méthanol a fait l'objet d'un grand nombre d'études dans le passé [108] [109]. La plupart de ces réactions sont basées sur de l'électrocatalyse, où le catalyseur est disposé sur une électrode. Dans ces réactions, le potentiel d'équilibre thermodynamique pour l'oxydation totale du méthanol en CO₂ est $E = 0.02\text{V}$. En outre, l'oxydation totale, $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ délivre 6 moles d'électrons par mole de méthanol. Elle peut être accompagnée par la formation de

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

sous-produits suivants des réactions parallèles comme suggéré par Breiter [110]. Cette formulation peut être critiquée car le formaldéhyde et l'acide formique doivent être considéré comme des intermédiaires de la réaction et/ou non des sous-produits de réaction. Il est bien connu que ces deux substances peuvent également former du CO qui reste adsorbé sur les surfaces Pt (en l'absence d'oxygène et donc pas sous air) et que l'acide formique lui-même subit une oxydation pour former du CO₂.

Plusieurs catalyseurs métalliques ont été proposés pour la réaction, la plupart d'entre eux sont basés sur des modifications d'un métal noble, de Pt avec un autre métal [111] [112] [113]. Le métal promoteur doit remplir l'exigence de former des espèces de surface stockant de l'oxygène à de faibles potentiels. Beaucoup des métaux adsorbants d'oxygène peuvent produire des effets négatifs: inhiber l'adsorption du méthanol ou être instable et inutilisables à long terme pour une pile à combustible. Le coût élevé et les réserves limitées des métaux nobles nous ont conduit à travailler avec des catalyseurs alternatifs à base de métaux nobles L'activité des cations du nickel est particulièrement élevée et leur chimie redox est unique (comme par exemple celle de mixtes Ni et Co: NiCo₂O₄). Les oxydes de métaux de transition sont efficace en raison de leur conductivité électronique élevée (des semi-conducteurs) et de leur structure [114] [115] [116].

Il est bien connu que lorsque les semi-conducteurs, comme le TiO₂ ou le Fe₂O₃, sont soumis à la lumière, ils sont excités (si l'énergie des photons est plus grande ou égale à la bande interdite du semi-conducteur) et des paires e^-_{BC}/h^+_{BV} sont produites qui peuvent réagir avec les composés organiques, soit directement à la surface du photocatalyseur (réaction d'oxydation avec les trous, h^+_{BV}) soit d'une manière indirecte, en réagissant avec les radicaux HO[•] qui sont générés à la surface du catalyseur vers le milieu réactionnel. Ces radicaux hydroxyles sont produits à la surface du photocatalyseur par plusieurs réactions, soit par des réactions d'oxydation entre les anions HO⁻ ou les molécules H₂O et les trous h^+_{BV} , soit par une réaction de réduction des molécules d'oxygène O₂ par les électrons photo-générés, suivie de nouvelles réactions avec des molécules H₂O qui à leur tour libèrent des radicaux HO[•]. Comme le méthanol est l'un des composés organiques les plus simples avec un seul atome de carbone et une seule fonction hydroxyle, l'oxydation photocatalytique du méthanol forme une réactions modèles parfaite pour comparer l'activité de catalyseurs préparés dans différentes conditions et permettre une compréhension fondamentale des mécanismes des réactions photochimiques et photocatalytiques [117]. Cette

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

réaction est aussi connue comme une réaction modèle pour évaluer la réactivité et la sélectivité des catalyseurs ainsi que de déterminer les espèces les plus actives sur leur surface [118].

III.1.5.iv. Mécanisme d'oxydation du méthanol

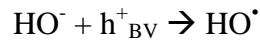
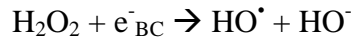
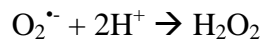
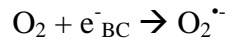
Un certain nombre d'études antérieures dans la photo-oxydation de méthanol ont été récemment décrit dans l'article de revue [119], qui met en évidence les lacunes dans la compréhension actuelle de cette réaction et révèle les zones où plusieurs études fournissent des interprétations contradictoires de la dynamique de réaction. Ce travail suggère qu'il y a deux processus d'oxydations, une oxydation directe [120] [121] [122] et une indirecte [121] [123] [124]. Dans une série d'études, le formiate et le formaldéhyde sont rapportés comme étant des intermédiaires primaires des réactions d'oxydation directe et indirecte, respectivement, alors que d'autres études [125] [126] arrivent à des conclusions opposées.

Le mécanisme d'oxydation du méthanol, ne conduit pas toujours à la décomposition totale, dont les produits sont le CO₂ et le H₂O. Le mécanisme impliqué dépend de plusieurs facteurs, dont les plus importants sont la nature du catalyseur, l'acidité du milieu et la concentration du méthanol [127] [128]. Micic et al. [121] [129] ont conclu que, en milieu aqueux, l'oxydation indirect du méthanol par les radicaux HO[•], est le mécanisme dominant dans le cas où l'eau est l'espèce dominante avec un rapport molaire eau/méthanol aux alentours de 300, alors que avec des concentrations plus élevées du méthanol, une oxydation directe avec les trous photo-générés h⁺_{BV} va avoir lieu. Dans les deux mécanismes, l'oxydation du méthanol conduit à la formation du radical [•]CH₂OH qui ensuite réagit pour former le formaldéhyde comme intermédiaire et un produit primaire de la réaction [118], qui ensuite réagit pour former l'acide formique.

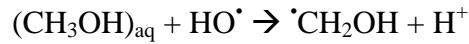
Les séries de réactions qui sont attendues sont résumées comme suit et dans une publication récente concernant du dioxyde de titane dopé avec du Pt:

Formation des radicaux hydroxyles HO[•] par une série des réactions avec les paires e⁻_{BC}/h⁺_{BV} sur la surface du photocatalyseur

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde



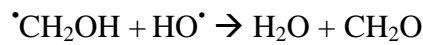
Oxydation indirecte du méthanol par les radicaux HO[·] formés



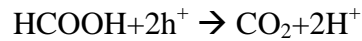
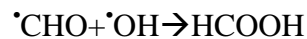
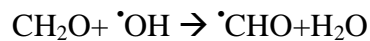
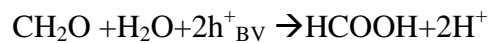
Oxydation directe du méthanol par les h⁺_{BV} sur la surface du catalyseur



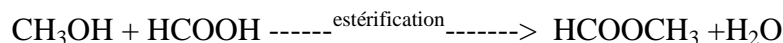
Formation du formaldéhyde par réaction directe et indirecte de radicaux [·]CH₂OH



Production et dégradation de l'acide formique



Enfin, on obtient également la formation d'un sous-produit, le méthyle formate par estérification entre le formaldéhyde et le méthanol :



Il peut également se former de l'acide acétique. Dans la mesure où nous avons travaillé sous air, c'est le mécanisme proposé à G de cette figure qui s'applique le mieux à notre étude. La formation du méthyle formate et de l'acide acétique est due aux conditions de concentration que nous avons volontairement employée pour que le formaldéhyde ne soit pas le seul produit de la réaction et pour pouvoir comparer la sélectivité de différents catalyseurs.

Des mécanismes d'oxydations photocatalytiques du méthanol ont été proposés dans la littérature. Celui proposé par L.M. Ahmed et al. [130] sur des catalyseurs à base de TiO₂ dopé par des NP de Pt est repris à la Figure (III-6). Dans cette figure, la partie gauche est relative à des réactions sous O₂ et la droite à des réactions sous azote (N₂).

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

Comme nous avons travaillé à l'air, c'est le mécanisme de gauche qui décrit le mieux nos expériences.

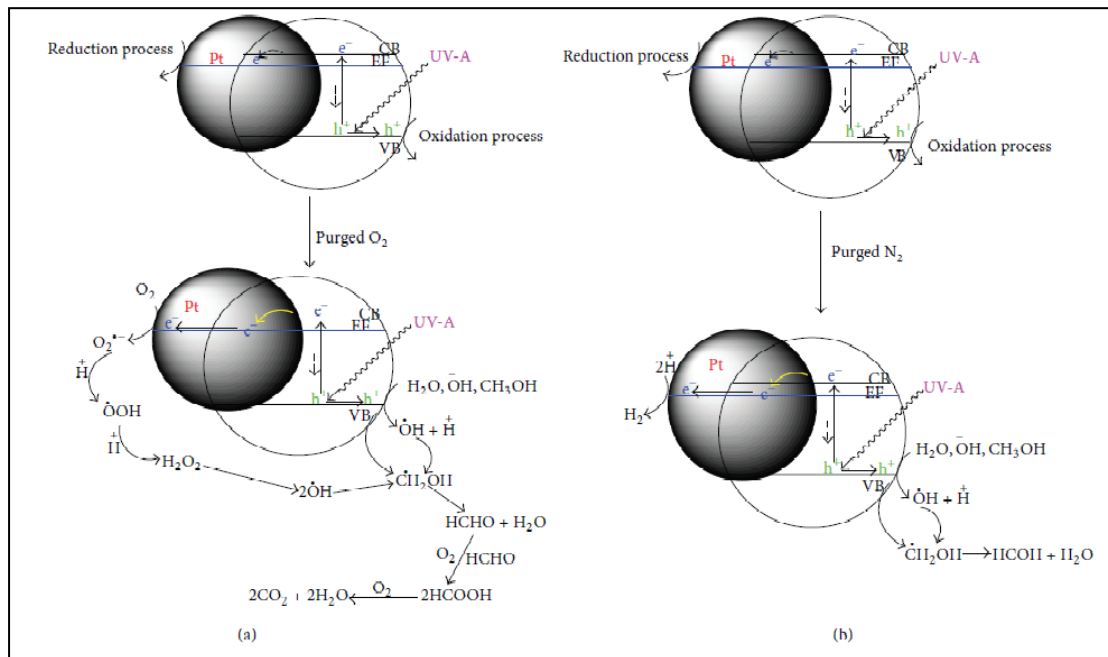


Figure III-6- Mécanisme général de l'oxydation photocatalytique du méthanol proposé par L.M. Ahmed et al. sur la surface du TiO₂ platiné, sous oxygène (a) et sous gaz inerte (b) [130]

III.2. Partie expérimentale

III.2.1. Photo-oxydation du méthanol

Toutes les réactions de photo-oxydation du méthanol ont été effectuées dans un réacteur double parois, la jaquette double parois est reliée à un thermostat pour contrôler la température de la réaction, et empêcher le réchauffement du milieu réactionnel sous l'intensité lumineuse. Le réacteur a une hauteur de 15 cm, et un volume total de 120 ml, il est mis sur un agitateur magnétique dans une boîte en aluminium très réfléchissant, pour assurer la réflexion et la distribution homogène de la lumière dans l'espace, la boîte a une hauteur de 50 cm, une longueur de 30 cm et un largeur de 20 cm. Cette boîte a été bien fermée et couverte par une couverture noire pour empêcher la diffusion de la lumière. Le réacteur est soumis d'une lampe halogène de type PAR 30 MAZDA, 75W (réflexion). La figure (III-7) représente un dessin détaillé du réacteur.

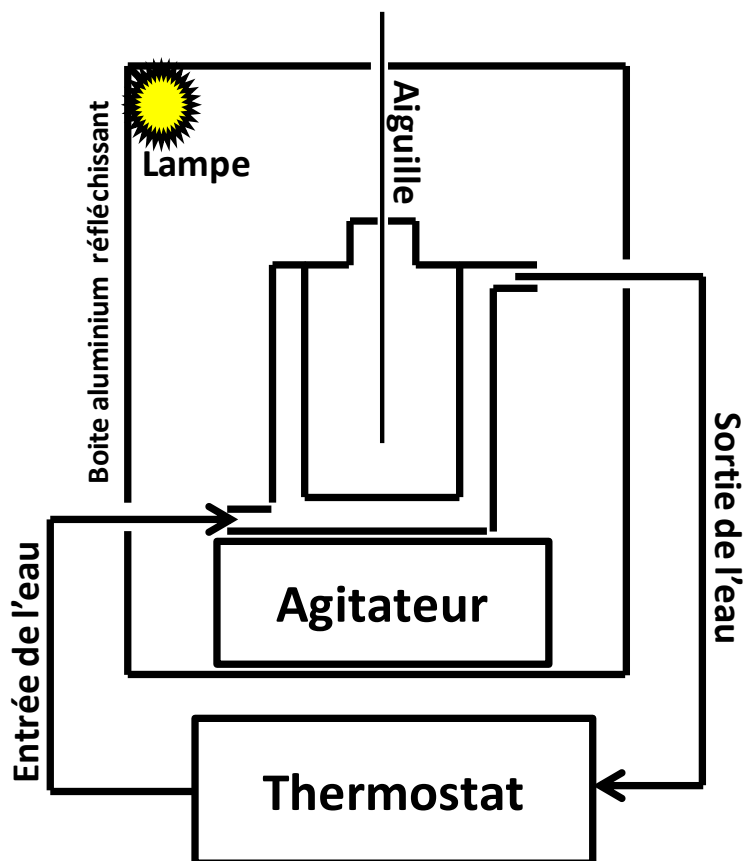


Figure III-7- Dessin détaillé du réacteur utilisé pour les réactions de photo-oxydation du méthanol

En pratique, pour chaque test photocatalytique, 75 mg de catalyseur ont été mis dans le réacteur, 90,85 ml de l'eau distillée a été ajouté, et le pH est réglé à 2,6 à l'aide d'un pH-mètre en utilisant une solution de H_2SO_4 de concentration 1 mol.L^{-1} . Le réacteur est mis dans la boite aluminium sur un agitateur magnétique et brancher avec le thermostat. Le mélange est mis en équilibre d'adsorption-désorption pour une durée de 30 min, puis un volume de 8,5 ml de H_2O_2 à 37% est ajouté, la lampe est allumée et le chronomètre est déclenché.

III.2.2. Formaldéhyde, dosage par colorimétrie (réaction de Nash)

Le formaldéhyde, comme un produit majeur de la réaction, a été suivi pour obtenir un début d'analyse. Une étude calorimétrique peut être utilisée pour doser le formaldéhyde (Nash, 1953 [131]), ce dernier réagit avec le pentane-2,4-dione et l'acétate d'ammonium très concentré, dans un milieu d'acide acétique, pour former

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

une molécule qui s'appelle 3,4-diacetyl-1,4-dihydrolutidine (DDL), fluorescente, de couleur jaune, qui a une absorbance maximale dans le visible à une longueur d'onde de 412 nm. Un mécanisme pour cette réaction a été proposé par Compton et Purdy [132].

Pour étudier les cinétiques des réactions, des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps déterminés (3, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 et 1400 min). Le volume de chaque prélèvement ne dépasse pas 0,25 ml (de 100 ml) pour n'est pas perturbé le milieu réactionnel. Les prélèvements ont été effectués à l'aide d'une longue aiguille (15 cm) menue d'un filtre de diamètre de pore de 20 μm et d'une seringue pour éliminer le solide. Après dilution des prélèvements 20 fois, à l'aide d'une balance, par une solution qui s'appelle la solution B, formée de 0,3 g d'acide acétique, 0,2 g d'acetylacétone et 15 g d'acétate d'ammonium dissous dans l'eau distillée dans un fiole jaugé de 100 ml, une couleur jaune est formée qui vient de la formation de la molécule DDL, Fluoral P® [131], après une heure (qui est le temps estimé par Nash pour que la réaction atteint son régime permanent), une mesure sur un spectrophotomètre d'absorption, à une longueur d'onde maximale de 412 nm, a été effectué, et la concentration est calculé selon la loi de Béer Lambert. La figure III-8 montre l'augmentation de l'intensité d'absorption de la molécule DDL en fonction du temps de réaction. Cette figure montre une la position de l'absorption maximale qui est située à la longueur d'onde 412 nm. L'augmentation de l'intensité indique une augmentation de la concentration du formaldéhyde formé durant le test photocatalytique.

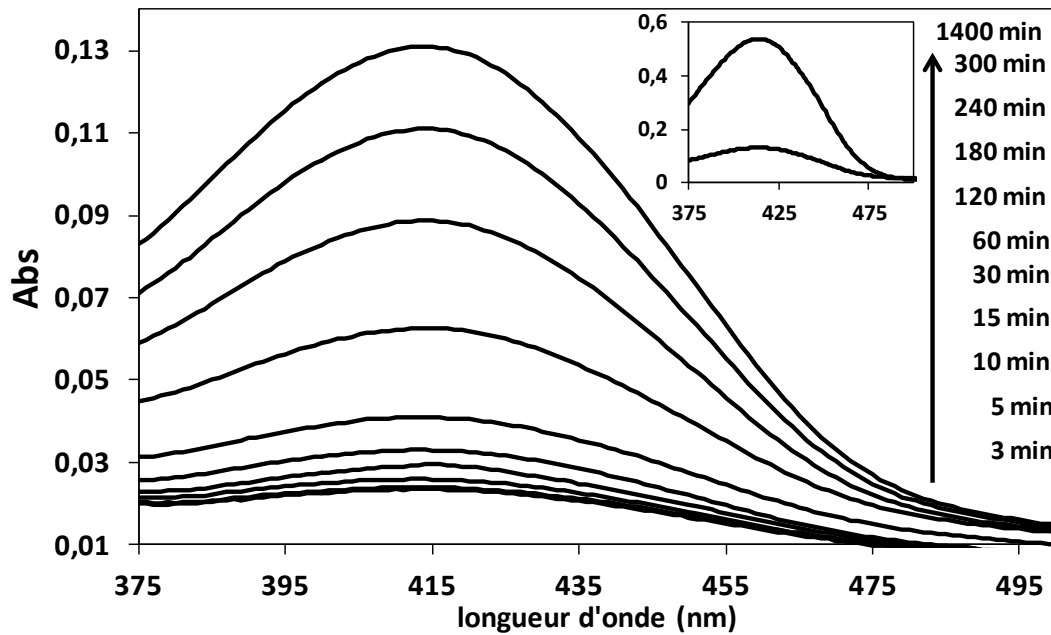


Figure III-8- Augmentation de l'intensité du pic d'absorption maximal de la molécule DDT en fonction du temps de réaction

III.2.3. Mesure des taux de lixiviations de fer

Les taux de lixiviations ont été mesurés par une méthode colorimétrique. Les ions Fe^{3+} réagissent avec les ions cyanures (SCN^-), pour former un complexe $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$, de couleur rouge vif qui a une absorbance maximale à 475 nm. Cette méthode est simple et facile mais elle ne mesure pas que la quantité du fer qui est lixiviée sous la forme d'ions Fe^{3+} . En pratique, à la fin de chaque réaction, et afin de séparer la phase solution de la phase solide du milieu réactionnel, une centrifugation a été effectuée avec une vitesse de 7000 rpm pour 15 minutes, puis une simple décantation est effectuée. La solution est ensuite filtrée à l'aide d'une seringue menue d'un filtre de 20 μm de diamètre afin d'éliminer les traces des NP les plus fin et qui peuvent exister en forme colloïdale dans le milieu réactionnel. La solution est laissée au frigo plus que 24 heures pour assurer l'oxydation des ions Fe^{2+} (par l'oxygène de l'air) en ions Fe^{3+} . Ensuite, 10 ml de la solution séparée sont mis dans un bécher et 1 ml d'une solution de cyanure de potassium (KSCN) de concentration 200 g.L^{-1} est ajouté. Un complexe rouge vif se forme, et directement l'absorbance est mesurée sur un

spectrophotomètre à une longueur d'onde de 475 nm. La concentration est calculée en utilisant la loi de B er-Lambert à l'aide d'une droite d'étalonnage.

III.3. Principaux résultats obtenus

Les taux de lixiviations ont été mesurés par une méthode colorimétrique. Les ions Fe^{3+} réagissent avec les ions cyanures (SCN^-), pour former un complexe $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$, de couleur rouge vif qui a une absorbance maximale à 475 nm. Cette méthode est simple et facile mais elle ne mesure pas que la quantité du fer qui est lixivi e sous la forme d'ions Fe^{3+} . En pratique, à la fin de chaque réaction, et afin de séparer la phase solution de la phase solide du milieu réactionnel, une centrifugation a été effectu e avec une vitesse de 7000 rpm pour 15 minutes, puis une simple décantation est effectu e. La solution est ensuite filtr e à l'aide d'une seringue menue d'un filtre de 20 μm de diamètre afin d'éliminer les traces des NP les plus fin et qui peuvent exister en forme colloïdale dans le milieu réactionnel. La solution est laiss e au frigo plus que 24 heures pour assurer l'oxydation des ions Fe^{2+} (par l'oxygène de l'air) en ions Fe^{3+} . Ensuite, 10 ml de la solution s par e sont mis dans un b cher et 1 ml d'une solution de cyanure de potassium (KSCN) de concentration 200 g.L^{-1} est ajouté. Un complexe rouge vif se forme, et directement l'absorbance est mesur e sur un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 475 nm. La concentration est calcul e en utilisant la loi de B er-Lambert à l'aide d'une droite d'étalonnage.

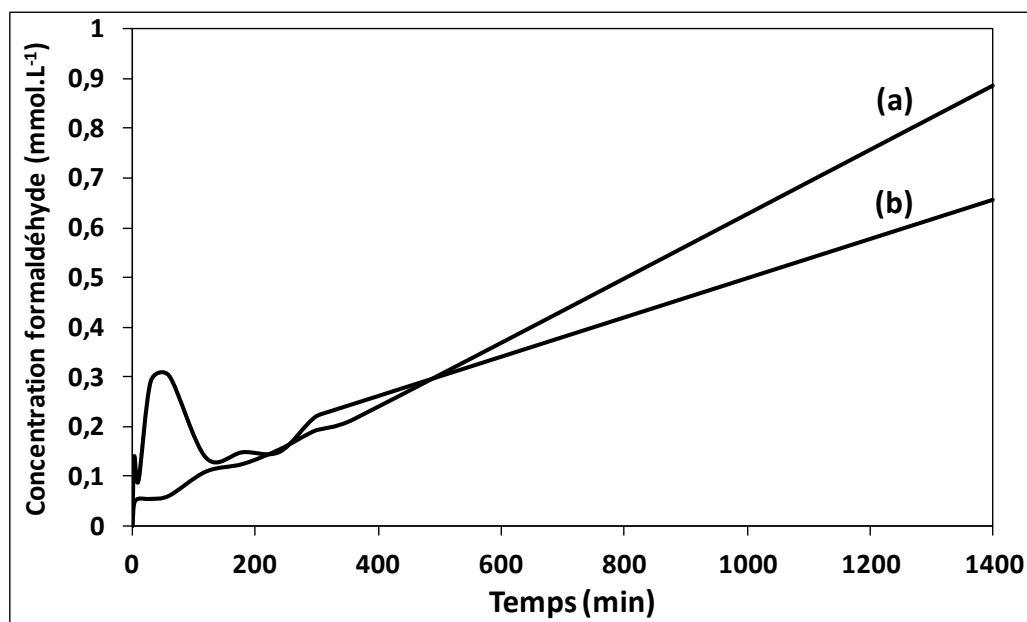


Figure III-9- Résultats des réactions effectu es sans catalyseur (a) et avec une silice blanche, la SiO_2 (0.3M) (b)

L'effet photocatalytique de la réaction a été montré par comparaison entre des réactions effectuées en présence et en absence du catalyseur, et sur le même catalyseur en présence et en l'absence de la lumière. Les réactions ont été effectuées sur le catalyseur Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_NO₃ et les résultats sont présentés figure (III-10).

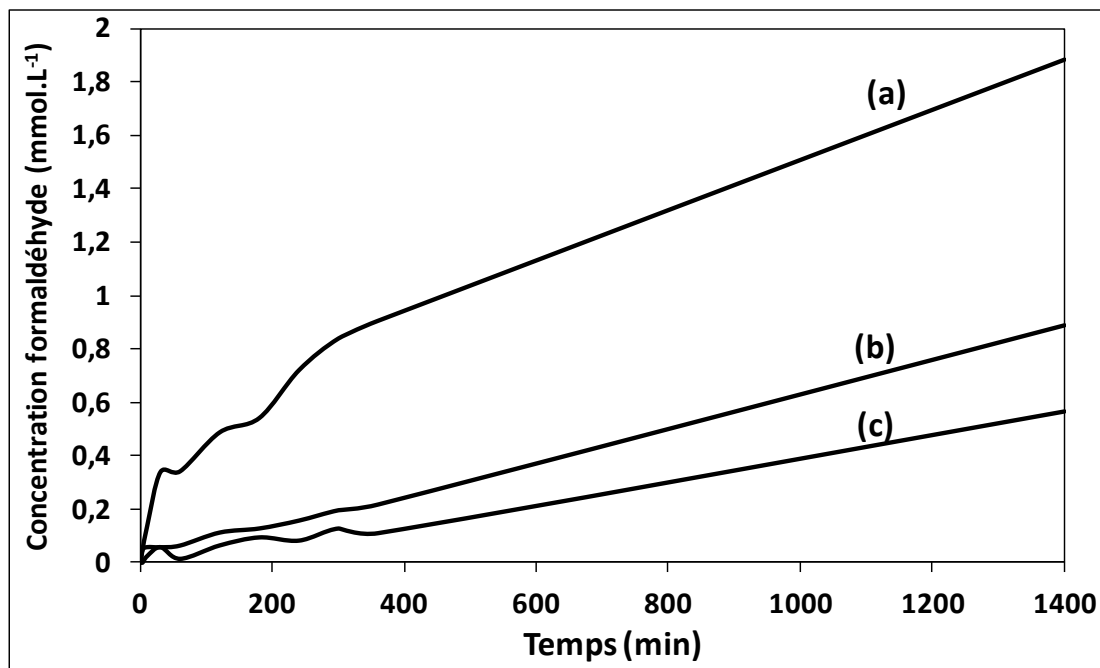


Figure III-10- Études cinétiques des réactions effectuées avec le catalyseur Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_NO₃, (a), sans catalyseur, (b), et avec le même catalyseur mais en l'absence de la lumière, (c).

L'allure des courbes montre une augmentation très importante (plus que 2 fois) de la conversion du méthanol en formaldéhyde, en présence du catalyseur, et à la lumière visible, après 24 heures de réaction. Une vitesse beaucoup plus élevée est observée au début de la réaction. En l'absence de la lumière, la réaction est très faible, un taux de conversion très bas et une vitesse initiale faible ont été observés, ce qui montre que la réaction est assistée par la présence de la lumière. Le tableau (III-1) ci-dessous, résume les résultats obtenus sur ces réactions.

Tableau III-1- Résultats des taux de conversion après 1400 min de la réaction

Échantillon	Concentration du formaldéhyde après 1400 min (mmol.L ⁻¹)	Pourcentage de lixiviation de fer (%)
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_CYC_NO ₃	1,89	10
H ₂ O ₂ , sans catalyseur	0,88	-
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_CYC_NO ₃ Sans lumière	0,57	10

Une réaction sur un échantillon de référence qui ne contient qu'un ferrofluide maghémite a été effectuée. 75 mg de cet échantillon a été utilisé, cette masse ne contient que de l'oxyde de fer. Le résultat obtenu sur cet échantillon a été comparé avec le résultat obtenu sur l'échantillon Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_NO₃, qui ne contient que 12% en poids du fer sur de la silice SBA-15, et dont la maghémite forme la phase majeure sur cet échantillon, comme il est montré par les études effectués en DRX.

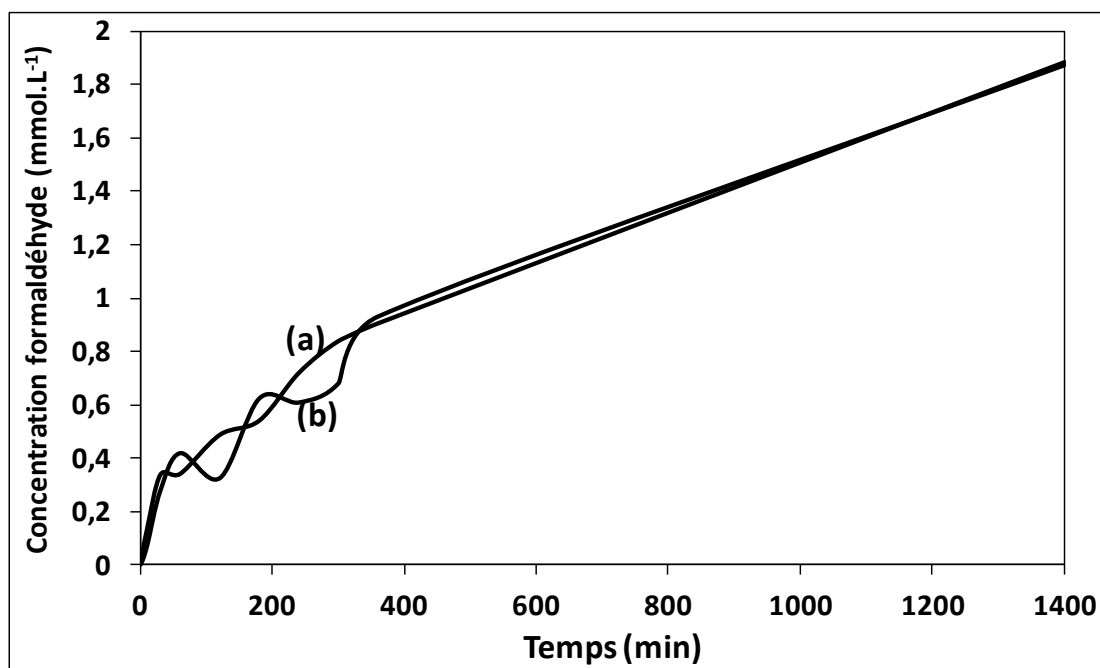


Figure III-11- Étude cinétique des réactions effectuées sur le catalyseur Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_NO₃, (a), et sur un échantillon de ferrofluide maghémite, (b)

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

Les résultats sont présentés figure (III-11). Des taux de conversion semblable ont été obtenus après 1400 minutes de la réaction. Des allures de courbe cinétique tres proche, et une vitesse initiale tres légèrement plus élevée a été observé sur notre échantillon.

Tableau III-2- Résumé des taux de conversion après 1400 minutes de la réaction et des vitesses initiales sur l'échantillon Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_NO₃ et sur l'échantillon ferrofluide maghémite

Échantillon	Concentration du formaldéhyde après 1400 min (mmol.L ⁻¹)
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_CYC_NO ₃	1,89
Ferrofluide maghémite	1,88

Afin de comparer les sélectivités et les activités des catalyseurs synthétisés sur la même silice (SiO₂ (0.3M)), plusieurs réactions ont été effectuées. Les résultats cinétiques sont présentés figure (III-12).

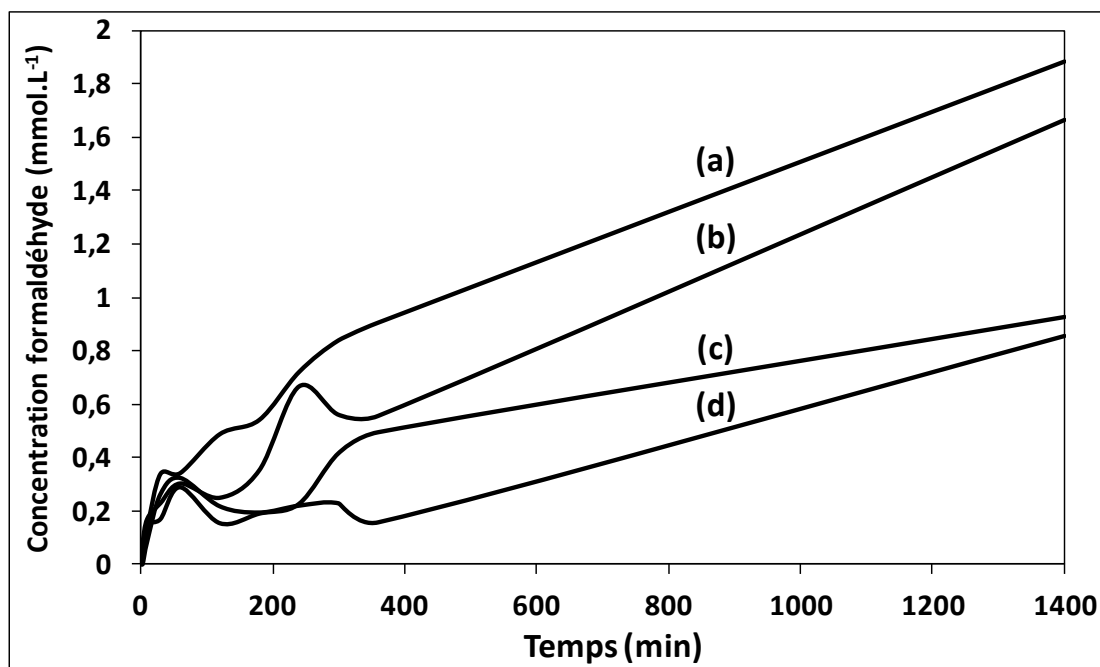


Figure III-12- Étude cinétique des réactions sur les échantillons Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_NO₃, (a), Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_Cl, (b), Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_Cl, (c), et Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_NO₃, (d)

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

Les résultats obtenus montrent des comportements différents des catalyseurs. Des vitesses initiales semblables et des oscillations sont observées dans les premiers temps de la réaction sur tous les catalyseurs. Ces oscillations apparaissent de manières différentes entre les échantillons. Une première oscillation est observée dans la même position sur toutes les courbes, ce n'est pas le cas des autres oscillations. Ce qui confirme que sur la même silice, des solvants et des sels précurseurs différents affectent la nature et les pourcentages des différentes espèces de fer déposées dans les catalyseurs Fe/SBA-15 synthétisés dans des conditions identiques.

Afin de bien comprendre les activités et les sélectivités catalytiques différentes des catalyseurs, un tableau qui résume les propriétés optiques et structurales a été effectué (tableau III-3). Tous les trois premiers catalyseurs les plus actifs contiennent de l'hématite alors que le moins actifs (Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_NO₃) ne contient que de la maghémite. Par comparaison entre les trois échantillons les plus actifs, où la phase hématite est la phase dominante, l'échantillon le plus actif (Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_NO₃) est celui qui contient des NP localisées à l'intérieur des pores de la silice. Par contre, les échantillons Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_Cl et Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_Cl, ont les mêmes tailles des domaines cohérents, mais la bande gap du premier catalyseur est plus faible que celui du deuxième, ce qui lui donne une meilleure activité photocatalytique.

La lixiviation du fer durant la réaction photocatalytique, a une grande influence sur l'activité. La réaction photo-Fenton est très connue dans ce domaine, cette réaction qui est basée sur des ions Fe²⁺/Fe³⁺ dissociés dans le milieu réactionnel en présence du H₂O₂, est aussi possible. Cet effet peut expliquer la grande différence entre les deux échantillons le plus actif (Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_NO₃) qui présente le plus de lixiviation et le moins actif (Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_NO₃) qui présente le moins de lixiviation, mais il n'explique pas la différence entre les deux autres échantillons qui ont des taux de lixiviation semblables de l'ordre de 8%. Alors la nature de la phase dominante, les tailles des NP et les valeurs de bande interdite semblent trois facteurs à prendre en compte.

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

Tableau III-3- Résumé des taux de conversion obtenus sur les quatre échantillons testés et quelques propriétés optiques et structurales

Échantillon	Concentration du formaldéhyde après 1400 min (mmol.L ⁻¹)	Pourcentage de lixiviation de fer	Bande gap (eV)	Taille de domaine cohérent (nm)
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_CYC_NO ₃	1,89	10 (%)	2,33	55,0
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_HEX_Cl	1,67	8 (%)	2,19	56,3
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_CYC_Cl	0,93	8 (%)	2,26	58,0
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_HEX_NO ₃	0,86	5 (%)	2,27	48,0

L'effet de la lixiviation du fer durant le test catalytique sur la désactivation des catalyseurs a été étudié. Deux réactions ont été effectuées sur les deux catalyseurs les plus actifs dans cette série mais qui ont des taux de lixiviations différents. C'est un début d'étude mais il est très significatif. Les résultats sont présentés dans la figure (III-13).

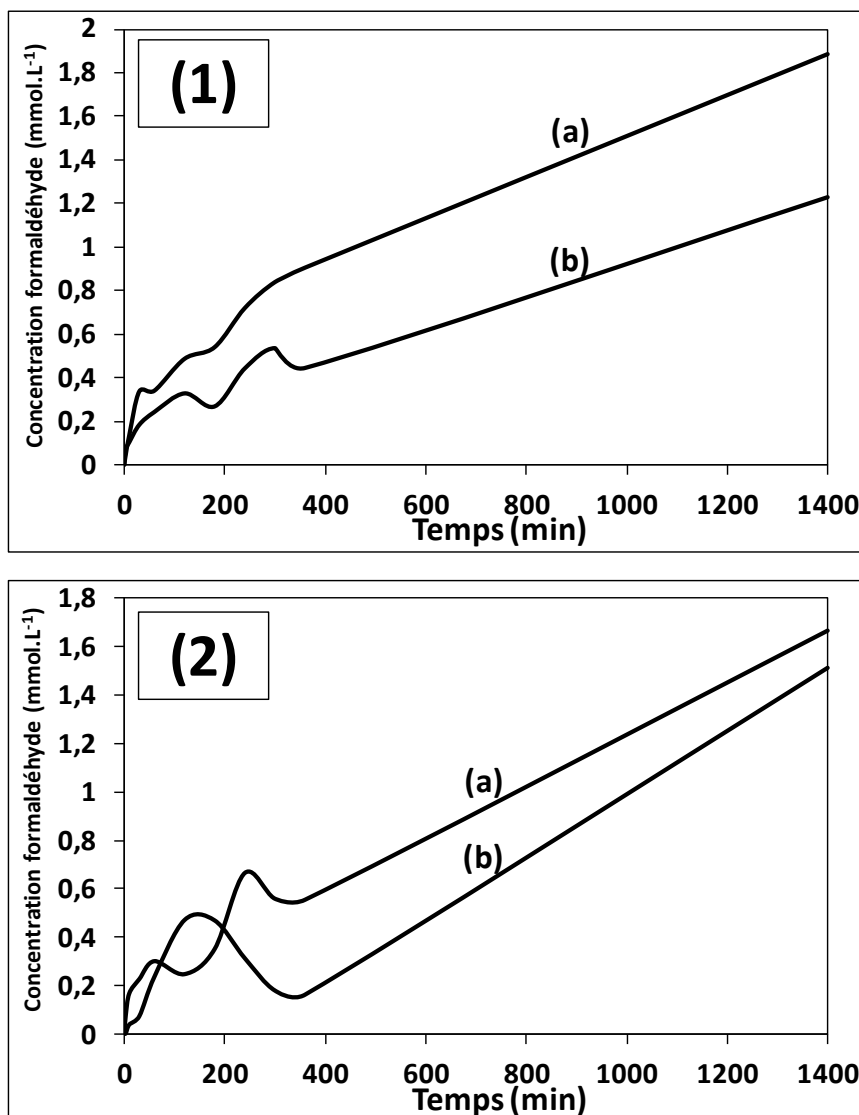


Figure III-13- Étude cinétique (1) Deux réactions consécutives effectuées sur le même échantillon Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_NO₃, après filtration et lavage par l'eau distillée (a) première réaction et (b) deuxième réaction. (2) Deux réactions consécutives effectuées sur le même échantillon Fe(12)_SiO₂(0.3M)_HEX_Cl, après filtration et lavage par l'eau distillée (a) première réaction et (b) deuxième réaction.

La figure (III-13-1) représente deux tests effectués sur le même catalyseur (Fe(12)_SiO₂(0.3M)_CYC_NO₃) deux fois consécutifs. Après le premier test (figure III-13-1-(a)), le solide a été isolé par centrifugation et décantation. Ensuite la poudre récupérée a été lavée avec de l'eau distillée et séchée à l'air, puis elle a été réutilisée dans un deuxième test (figure III-13-1-(b)). L'allure de la courbe est affectée au début de la réaction, ce qui montre que les espèces actives dans cette zone lors de la première réaction sont perdues (lixiviée et donc éliminées avant la seconde réaction). Une perte très importante de l'activité catalytique a été observée et atteint 35% de l'activité après un seul test pour un taux de lixiviation élevé observé sur cet

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

échantillon (10% de lixiviation). Cette perte d'activité catalytique a été observée également sur le deuxième échantillon, mais de manière moins importante (10% de perte d'activité seulement après un seul test). Ces résultats montrent une relation relative entre la lixiviation du fer durant les tests catalytiques et la perte de l'activité des catalyseurs. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-4- Résultats des tests catalytiques, sur deux échantillons de taux de lixiviations différents, effectués pour étudier l'effet de la lixiviation sur la perte de l'activité catalytique.

Échantillon	Concentration du formaldéhyde après 1400 min (mmol.L ⁻¹) Premier test	Concentration du formaldéhyde après 1400 min (mmol.L ⁻¹) Deuxième test	Perte d'activité	Taux de lixiviation
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_CYC_NO ₃	1,89	1,23	35 (%)	10 (%)
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M)_HEX_Cl	1,67	1,51	10 (%)	8 (%)

Des réactions ont été effectuées sur les catalyseurs synthétisés sur la silice SiO₂ (0.3M+MA) avec et sans traitement hydrothermal, calcinée à 700°C. Les résultats sont présentés figure (III-14). Un résumé des résultats et des taux de lixiviations est présenté dans le tableau (III-5). Ces résultats et les précédents sont à comparer avec les propriétés optiques et structurales des échantillons qui ont été mises en évidence au chapitre 2.

Les résultats montrent des activités plus faibles avec des échantillons synthétisés avec de la silice non traitée hydrothermalement que celles des mêmes échantillons synthétisés avec la même silice traitée hydrothermalement à 130°C pour 33 heures. Des taux de lixiviation plus importants ont été observés sur les échantillons les moins actifs, qui sont aussi ceux dans lesquels les NP d'oxyde de fer sont le mieux dispersées dans les grains de silice. L'échantillon Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ reste le plus actif, avec des NP majoritairement localisées à l'intérieur des pores de la silice.

Ce sont les espèces dispersées sur la silice qui ont été mise en évidence par TPR et par spectroscopie UV visible qui sont les plus actives mais elles sont rapidement éliminées par lixiviation (ne peuvent pas se ré-oxyder après la réduction imposée par la réaction catalytique).

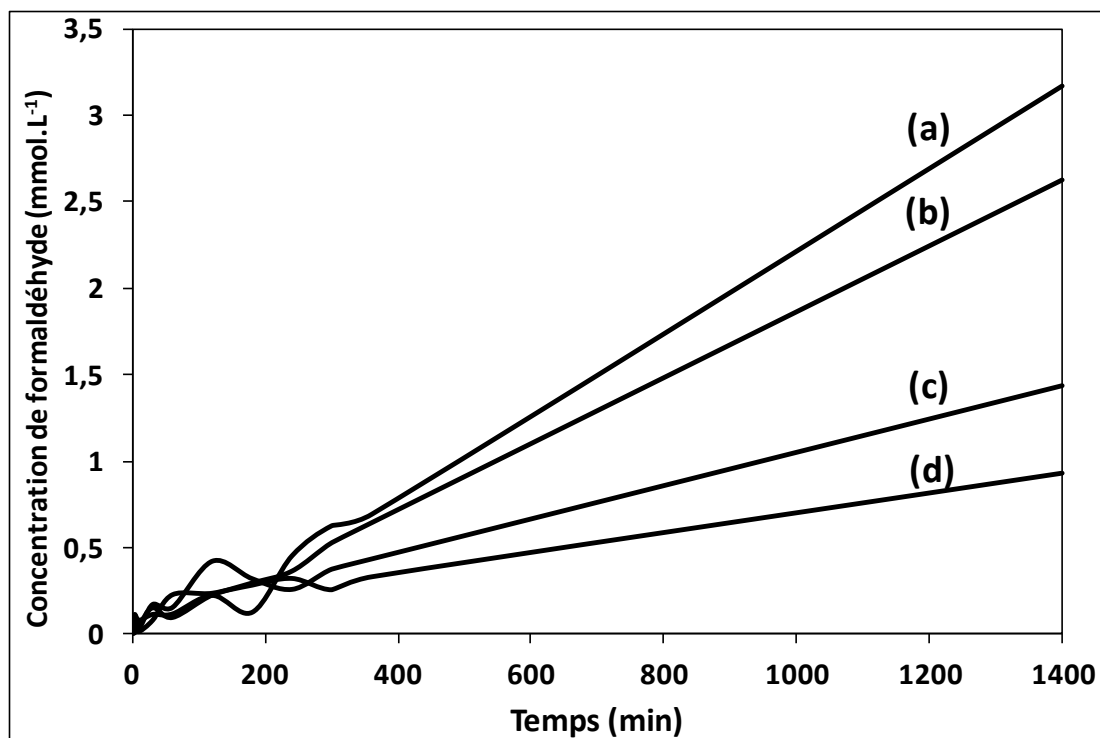


Figure III-14- Étude cinétique des réactions sur les échantillons Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃, (a), Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_Cl, (b), Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl, (c), et Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO₃, (d)

Tableau III-5- Résumé des résultats obtenus sur la série des échantillons synthétisés sur la silice SiO₂ (0.3M+MA) avec et sans traitement hydrothermal, et de quelques propriétés optiques et structurales de ces échantillons

Échantillon	Concentration du formaldéhyde après 1400 min (mmol.L ⁻¹)	Pourcentage de lixiviation de fer	Bande gap (eV)	Taille de domaine cohérent (nm)
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO ₃	3,17	6 (%)	2,42	40,5
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl	2,62	4 (%)	2,49	106,1
Fe(7)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl	1,44	8 (%)	2,54	110,5
Fe(7)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO ₃	0,93	8 (%)	2,55	34,3

Une augmentation de température permet de s'affranchir de la réactivité des espèces isolées et améliore sensiblement l'activité des catalyseurs. Cette idée est illustrée sur la figure (III-15) qui présente la réactivité d'un même catalyseur,

Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃, entre T Ambiante et 38°C. La concentration en formaldéhyde détecté est multipliée par 5.

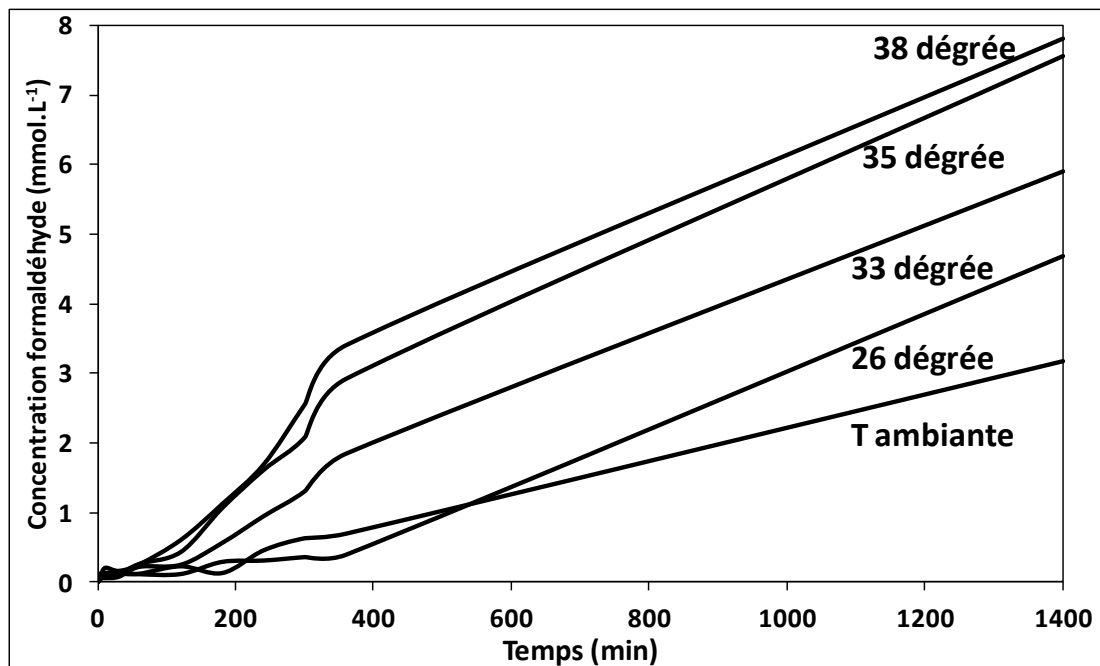


Figure III-15- Étude cinétique des réactions à températures croissantes sur l'échantillon Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃

Un résultat auquel nous ne nous attendions pas est présenté en Figure (III-16): nous avons testé la réactivité de l'échantillon Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ qui était très enrichi en NP internes, puis, dans strictement les mêmes conditions, la réactivité des NP extraites de cet échantillon. La réactivité observée est la même. En d'autres termes, nous avons vu précédemment que la réaction était photocatalysée. Le faisceau d'excitation du domaine visible passe au travers des parois des silices (ce n'est que de la silice amorphe, donc un verre et il n'est donc pas étonnant qu'elle soit transparente pour des photons de ce domaine). Cela a une autre conséquence : ce résultat démontre que les NP, même emballées dans des grains de silice sont accessibles pour de petits réactifs comme des molécules de méthanol.

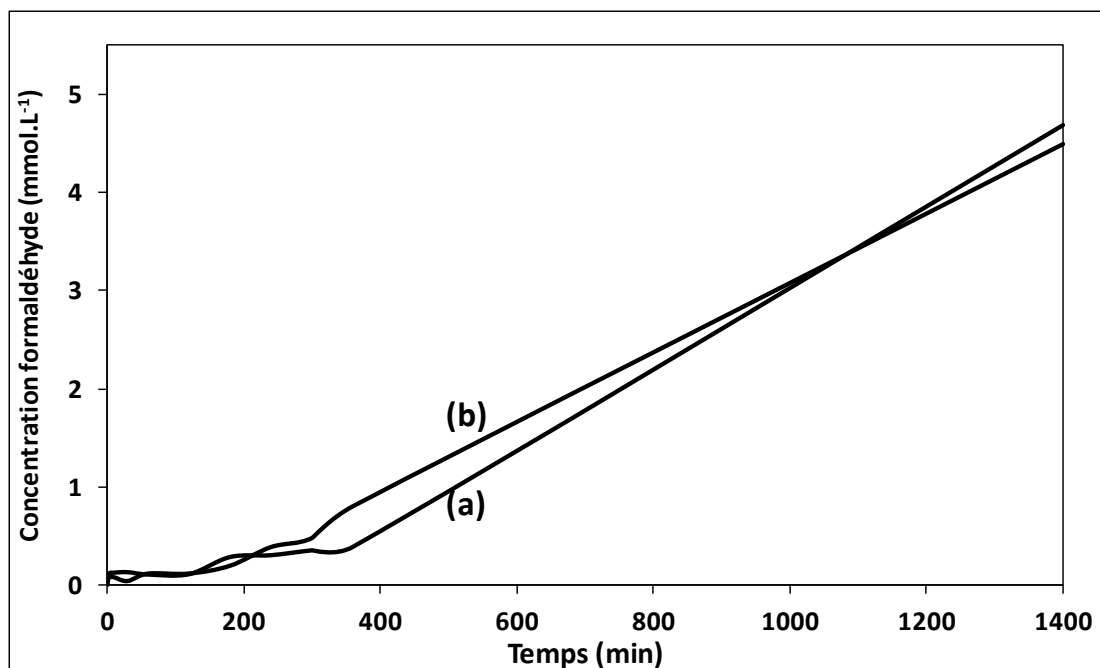


Figure III-16- Étude cinétique des réactions à 26°C sur l'échantillon Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ et les NP extraites de la silice du même échantillon

La figure (III-17) regroupe les résultats des tests effectués avec les catalyseurs préparés avec la silice SiO₂ (2M) avec 12% en poids de fer, de l'hexane ou du cyclohexane, du nitrate ou du chlorure de fer. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III-6. Les caractérisations effectuées au chapitre 2 ont montré que le Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl et le Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl sont très enrichis en NP extérieures d'hématite et que ces NP sont de taille inférieure avec l'échantillon préparé à l'hexane alors que le Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃ et le Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_NO₃ contiennent plutôt des NP internes. Le catalyseur le plus actif est le Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl, le moins actif le Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl et les deux échantillons préparés avec du nitrate de fer sont intermédiaires. La comparaison entre meilleur et moins bon échantillon est importante car les deux échantillons contiennent de l'hématite et donnent les transitions de bande interdites les plus faibles avec laquelle une meilleure activité catalytique était attendue. Cette comparaison était importante puisqu'elle démontre que les NP répliquées de structure spinelle ont une réactivité catalytique à prendre en compte au même titre que celle des nano-plaquettes d'hématite externe et que la taille de ces nano-plaquettes est un facteur déterminant pour expliquer leur réactivité.

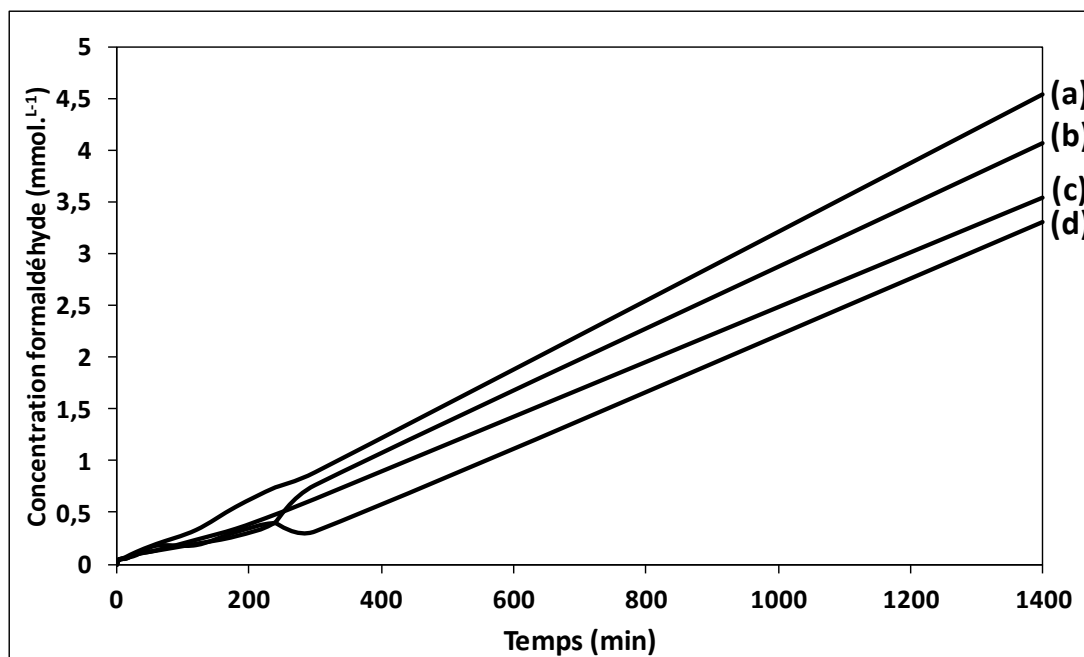


Figure III-17- Étude cinétique des réactions sur les échantillons préparés sur la silice SiO₂ (2M) traitée hydrothermalement et calcinée à 700°C, (a) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl, (b) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃ (c) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_NO₃ et (d) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl

Tableau III-6- Résumé des résultats obtenus sur la série des échantillons synthétisés sur la silice SiO₂ (2M) avec et sans traitement hydrothermal, et de quelques propriétés optiques et structurales de ces échantillons

Échantillon	Concentration du formaldéhyde après 1400 min (mmol.L ⁻¹)	Pourcentage de lixiviation de fer	Bande gap (eV)	Taille de domaine cohérent (nm)
Fe(12)_SiO ₂ (2M)_CYC_Cl	4,55	9 (%)	2,36	27,08
Fe(12)_SiO ₂ (2M)_HEX_NO ₃	4,07	9 (%)	2,53	5,33
Fe(12)_SiO ₂ (2M)_CYC_NO ₃	3,54	5 (%)	2,51	9,09
Fe(12)_SiO ₂ (2M)_HEX_Cl	3,30	7 (%)	2,33	27,08

Les % de lixiviation des échantillons au fer sont importants et nous les associons à des ions Fe³⁺ dispersés sur les charpentes siliciques mais ce ne sont pas les espèces dissoutes qui sont responsables de l'activité globale qui est mesurée. Ce sont donc bien les NP qui nous intéressent qui participent aux réactions que nous étudions.

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

Afin de diminuer la lixiviation en fer, nous avons eu recours à des dopants métalliques. Dans cette partie, la silice SiO₂ (0,3 M+MA) est principalement introduite. Les activités catalytiques obtenues pour les échantillons : (a) Fe(6)/Cd(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (b) Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (c) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl et (d) Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl sont comparées Figure (III-18). Elles sont moins bonnes que celles mises en évidence avec les catalyseurs au fer. Le meilleur catalyseur est le Fe(6)/Cd(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃.

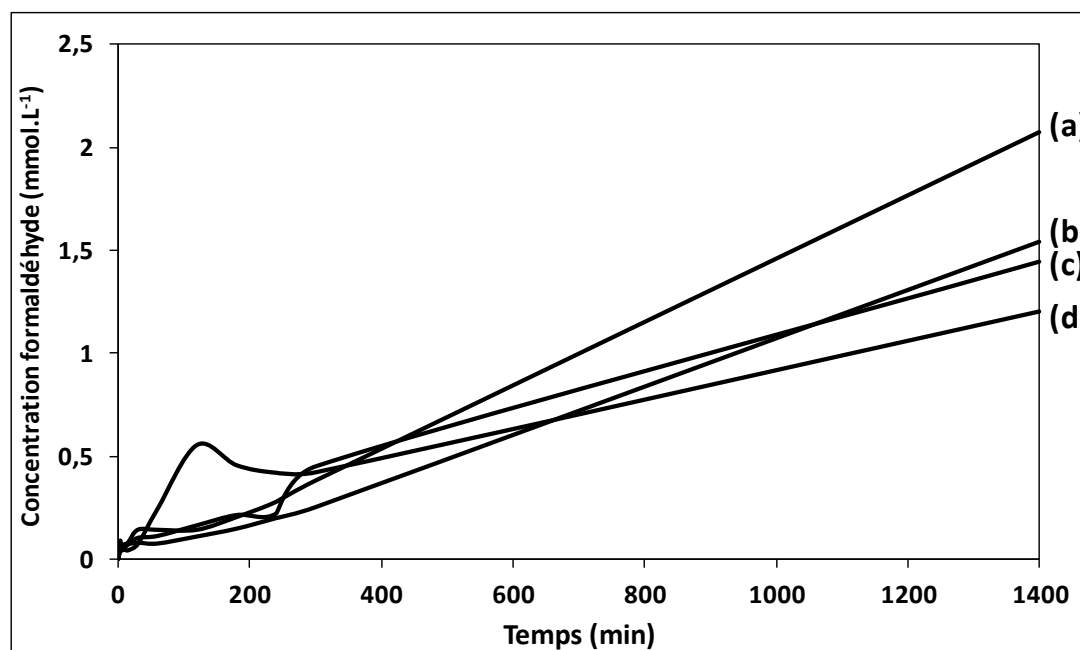


Figure III-18- Étude cinétique des réactions sur les échantillons ferrites/SBA-15 synthétisés sur la silice SiO₂ (0.3M+MA) traitée hydrothermalement et calcinée à 700°C, et en utilisant le CYC comme solvant, (a) Fe(6)/Cd(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (b) Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (c) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl et (d) Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl

Des tests comparatifs, effectués sur trois catalyseurs préparés sur la même silice SiO₂ (0,3 M + MA) avec du cyclohexane sont présentés Figure (III-19). Il s'agit des échantillons suivants :

- (a) Fe(6)/Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃,
- (b) Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃
- (c) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_Cl.

L'échantillon CYC_NO3 est bien plus réactif que le CYC_Cl et à silice identique, un ternaire Fe/Co/Cr a une réactivité très proche de l'échantillon double Cr/Fe mais avec un taux de lixiviation beaucoup plus faible. Un dopage ternaire est donc une bonne façon d'améliorer la réactivité de ces catalyseurs et de diminuer le taux de lixiviation.

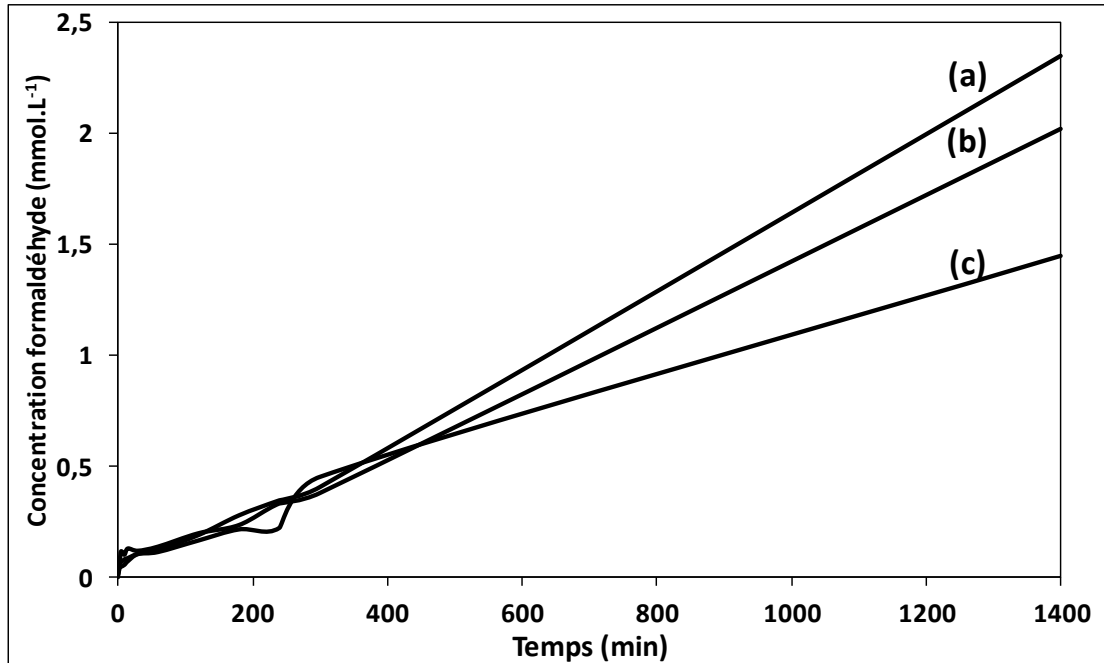


Figure III-19- Étude cinétique des réactions sur des échantillons ferrites/SBA-15 synthétisés sur la silice SiO₂ (0.3M+MA) traitée hydrothermalement et calcinée à 700°C, et en utilisant le CYC comme solvant, (a) Fe(6)/Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (b) Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃ et (c) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl

Une meilleure activité ne correspond ni à une lixiviation du fer importante, ni aux oxydes ayant les valeurs de bande interdite les plus faibles. D'autres facteurs doivent être introduits. Parmi ces facteurs on peut penser à l'identité de l'oxyde majoritaire mais les catalyseurs très enrichis en hématite ne sont pas plus actifs que les autres. Par contre, la taille des domaines cohérents, estimée par DRX a tout son sens ici et le catalyseur le plus actif est un mixte Cr/Fe qui contient des NP avec des domaines cohérents de 35 nm, bien supérieurs à la taille des pores de la silice.

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

Tableau III-7- Résultats des concentrations de formaldéhyde formé après 1400 minutes des réactions sur les différents échantillons ferrites/SBA-15 comparés avec les taux de lixiviation de fer et les propriétés optiques et structurales des échantillons.

Échantillon	Concentration du formaldéhyde après 1400 min (mmol.L ⁻¹)	Pourcentage de lixiviation de fer	Bande gap (eV)	Taille de domaine cohérent (nm)
Fe(6)/Cd(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	2,07	2,0 (%)	2,28	4,16
Fe(6)/Zn(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	1,54	2,0 (%)	2,41	6,65
Fe(6)/Co(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl	1,45	1,0 (%)	2,02	15,55
Fe(6)/Ni(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl	1,20	1,0 (%)	2,11	16,87
Fe(6)/Cr(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	2,35	2,0 (%)	2,10	35,40
Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃ /Cl/NO ₃	2,02	0,2 (%)	2,08	6,15

Pour justifier pourquoi le catalyseur Fe(6)/Cd(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃ est meilleur que le Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃ ou le Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, on peut se servir des données théoriques résumées dans le tableau (III-8).

Tableau III-8- Résultats des tests catalytiques sur les échantillons ferrites/SBA-15 comparés avec les propriétés magnétiques et structurales des métaux utilisés dans les synthèses

Échantillon	Concentration du formaldéhyde après 1400 min (mmol.L ⁻¹)	Électronégativité d'Allerd	Rayon métallique (pm)	Rayon ionique (pm)	Volume molaire (cm ³ .mol ⁻¹)
Fe(6)/Cd(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	2,07	1,46	151	95	13,00
Fe(6)/Zn(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	1,54	1,66	134	74	9,17
Fe(6)/Co(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl	1,45	1,70	125	65	6,69
Fe(6)/Ni(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl	1,20	1,75	124	69	6,59
Fe(6)/Cr(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	2,35	1,56	128	62	7,23

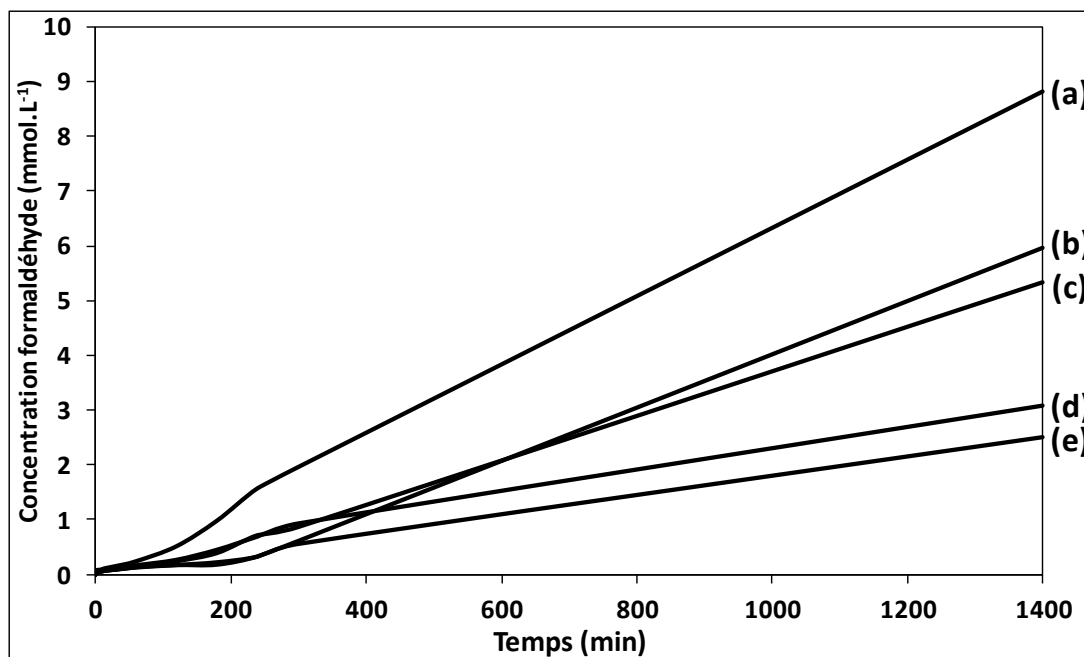


Figure III-20- Étude cinétique des réactions sur les échantillons ferrites/SBA-15 synthésés sur la silice SiO₂ (0.3M+MA) traitée hydrothermalement et calcinée à 700°C, et en utilisant le CYC comme solvant, ces réactions ont été effectuées à 26°C, (a) Fe(6)/Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (b) Fe(6)/Cd(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (c) Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃, (d) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl et (e) Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl

Tableau III-9- Comparaison des activités catalytiques et des taux de lixiviation en fonction de la température sur les différents échantillons ferrites/SBA-15

Échantillon	Concentration du formaldéhyde après 1400 min (mmol.L ⁻¹) T ambiante	Pourcentage de lixiviation de fer	Concentration du formaldéhyde après 1400 min (mmol.L ⁻¹) T = 26°C	Pourcentage de lixiviation de fer
Fe(6)/Cd(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	2,07	2 (%)	5,97	4 (%)
Fe(6)/Zn(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	1,54	2 (%)	5,35	6 (%)
Fe(6)/Co(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl	1,45	1 (%)	3,07	4 (%)
Fe(6)/Ni(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_Cl	1,20	1 (%)	2,51	2 (%)
Fe(6)/Cr(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	2,35	2 (%)	8,83	13 (%)

III.4. Quelques informations sur le mécanisme et la sélectivité de la réaction

Les oscillations dans les teneurs de formaldéhyde détectées en fonction du temps peuvent être expliquées du fait que le formaldéhyde n'est pas un produit final de la réaction d'oxydation du méthanol. Dans les conditions opératoires que nous avons sélectionnées, il est un intermédiaire seulement et sa concentration augmente puis diminue quand son oxydation continue pour donner de nouveaux produits. Pour caractériser ces produits, nous avons récupérées les liqueurs des tests après 1400 minutes de réaction et isolée la poudre de catalyseur sans rinçage.

Pour prouver que le formaldéhyde est à son tour transformé dans nos conditions opératoires, pendant le stage de master précédent cette thèse, nous avons fait des tests directement sur du formaldéhyde avec des concentrations initiales en formaldéhyde de $0,33 \text{ mol.L}^{-1}$ et des concentrations en H_2O_2 trois fois plus élevées (seulement $0,99 \text{ mol.L}^{-1}$ alors que Marrugan [133] propose des valeurs au moins 10 fois plus importante pour oxyder du méthanol et ne former que du formaldéhyde). Le formaldéhyde est consommé dans nos conditions opératoires. La solution commerciale du formaldéhyde utilisée était une solution 37 wt% de formaldéhyde stabilisée par 10-15 wt% du méthanol. Les résultats de ces tests sont présentés dans la figure (III-21). Ces résultats montrent bien une consommation non négligeable du formaldéhyde au bout de 90 minutes de réaction, et montrent les mêmes oscillations qui dues à l'oxydation du méthanol utilisé comme stabilisant dans la solution commerciale. Cette même réaction a été répétée avec une concentration plus proche de la concentration de formaldéhyde formée par oxydation du méthanol. Le résultat présenté dans la figure (III-22) montre le même effet que le formaldéhyde s'oxyde dans nos conditions opératoires. Les résultats montrent aussi une forte adsorption du formaldéhyde sur les surfaces des catalyseurs dans les premiers temps de la réaction, ce qui explique ensuite la formation des espèces qui reste adsorbés sur les catalyseurs. Ces résultats seront par la suite montrés par des autres techniques de TOC et de GC-MS.

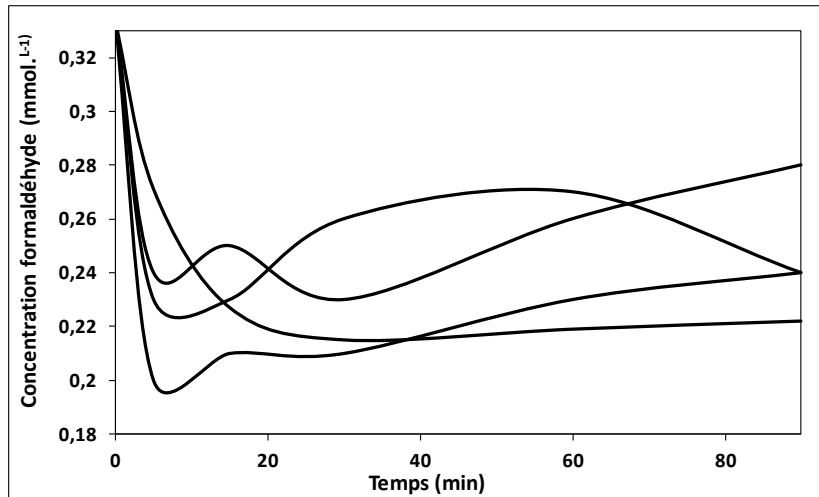


Figure III-21- Étude cinétique des réactions d'oxydation du formaldéhyde (0,33 mol.L-1) sur les catalyseurs (a) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_NO₃, (b) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃, (c) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl, et (d) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl,

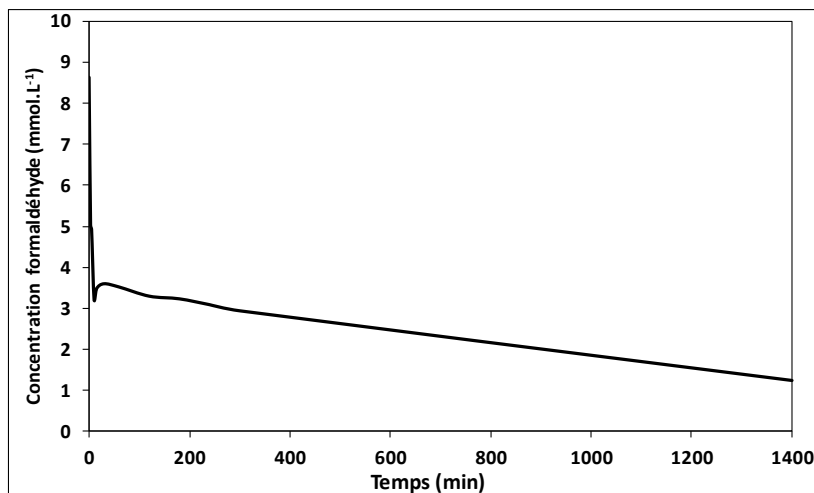


Figure III-22- Étude cinétique des réaction sur le formaldéhyde (0,0085 mol.L-1) sur l'échantillon Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl

III.4.1. Mesures de TOC

III.4.1.i. Appareil et méthode

Les mesures de carbone total (CT), de carbone inorganique (IC) et d'azote total (NT) ont été effectuées sur des échantillons en solution à l'aide d'un appareil TOC-L CSH de SHIMADZU équipé d'un passeur Octopus. Les calibrations de l'azote, du carbone organique total et inorganique ont été réalisées respectivement à partir de solutions de

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

phtalate de potassium, d'hydrogénocarbonate/carbonate de sodium et de nitrate de potassium. Avant d'être injectés, les échantillons liquides du milieu réactionnel ont été dilués préalablement 50 fois.

III.4.1.ii. Résultats

Il n'y a que peu de carbone inorganique. Celui qui est détecté correspond à un équilibrage avec le CO₂ atmosphérique qui est présent dans la pièce. Les valeurs de carbone total organique telles que mesurées sur les liqueurs de synthèse après 1400 min de test sont bien faibles que les valeurs de référence obtenues sur les solutions initiales et sont résumées Tableau (III-10). Elles sont inférieures, de 19 à 6%. Soit l'oxydation a continué et libéré du CO₂, soit des dérivés organiques sont restés piégés (adsorbés) sur les solides après les tests catalytiques. La seconde hypothèse semble la plus correcte puisque les IC ne sont pas augmentées, même juste après les tests catalytiques. Sur cette base, les trois catalyseurs les plus actifs en oxydation du méthanol sont : le Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃/Cl/NO₃, le Fe(6)/Cd(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃ et le Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl.

Tableau III-10- Valeurs du carbone total TC mesurées avec les liqueurs de tests

Échantillon	TC mg.L ⁻¹	ΔTC mg.L ⁻¹	% de TC adsorbé
Methanol (0,16 mol.L⁻¹)	1920		
Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl	1598	322	17 (%)
Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃	1646	274	14 (%)
Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_NO₃	1784	136	7 (%)
Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl	1704	216	11 (%)
Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃	1664	256	13 (%)
Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_Cl	1725	195	10 (%)
Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl	1777	143	7 (%)
Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO₃	1809	111	6 (%)
Fe(6)/Cd(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃	1587	333	17 (%)
Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃	1638	282	15 (%)
Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl	1631	289	15 (%)
Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_Cl	1687	233	12 (%)
Fe(6)/Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃	1686	234	12 (%)
Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃/Cl/NO₃	1549	371	19 (%)

III.4.2. Mesures de GC-MS

III.4.2.i. Appareil

Les appareils de GC-MS associent des mesures de spectrométrie de masse à une détection de molécules par chromatographie. Nous avons employé un appareil GC 1300 Thermo –TSQ 8000 avec une détection MS triple quadripôle. La colonne utilisée est très spéciale et permet les analyses d'acides carboxyliques qui sont souvent impossibles avec des colonnes plus standard dans lesquels ces dérivés s'absorbent. Il s'agit d'une colonne DB-FFAP (AGILENT) de 60 m de longueur recouverte d'une pellicule de 1 µm d'épaisseur de polymères à base d'acide téréphtalique. Une fibre de 2 cm DVB/CAR/PDMS (polydiméthylsiloxane, SUPELCO) a été utilisée directement pour prélever l'atmosphère en équilibre avec soit des solutions isolées après les tests catalytiques (jusqu'à 1 mois après les tests mais ces flacons ont été stockés à basse température et en flacons hermétiques), soit des solides isolés après les tests. Après les tests catalytiques, la séparation solide/solution en elle-même a été faite par centrifugation et les solutions ou liqueurs de tests ont été récupérées par décantation.

Les attributions des signaux observés en GC ont été proposées sur la base de mesures faites sur des solutions aqueuses diluées de méthyl formate, de méthanol, d'acide acétique et de formaldéhyde. Pour chaque composé, la conformité des spectres MS a été comparée à celles qui sont disponibles dans la base de données NIST_MS_SEARCH2 .0 MAIN LIBRARY (Wiley 6).

III.4.2.i. Résultats (plateforme de Chimie – UPMC, collaboration Isabelle Pelerin)

Les spectres de références, tels qu'obtenus avec des solutions aqueuses contenant des concentrations de 10^{-2} mol.L⁻¹ de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et de méthanol sont présentées Figure (III-23). Les chromatographies sont présentées en haut, les MS correspondant au pic de chromatographie le plus intense sont présentés en bas dans le cas de l'acide acétique et du méthanol. Un encart présente le spectre MS obtenu sur la banque de données, fournie avec l'appareil. Dans le cas du formaldéhyde, des espèces

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

condensées se forment spontanément en solution et ce sont les MS des deux pics les plus intenses (11,90 et 15,85 min) qui sont représentés.

Dans les conditions employées les signaux relatifs au méthanol, au formaldéhyde et à l'acide acétique sont localisés à 6,18, 7,84/11,90/15,85 et 13,99 minutes.

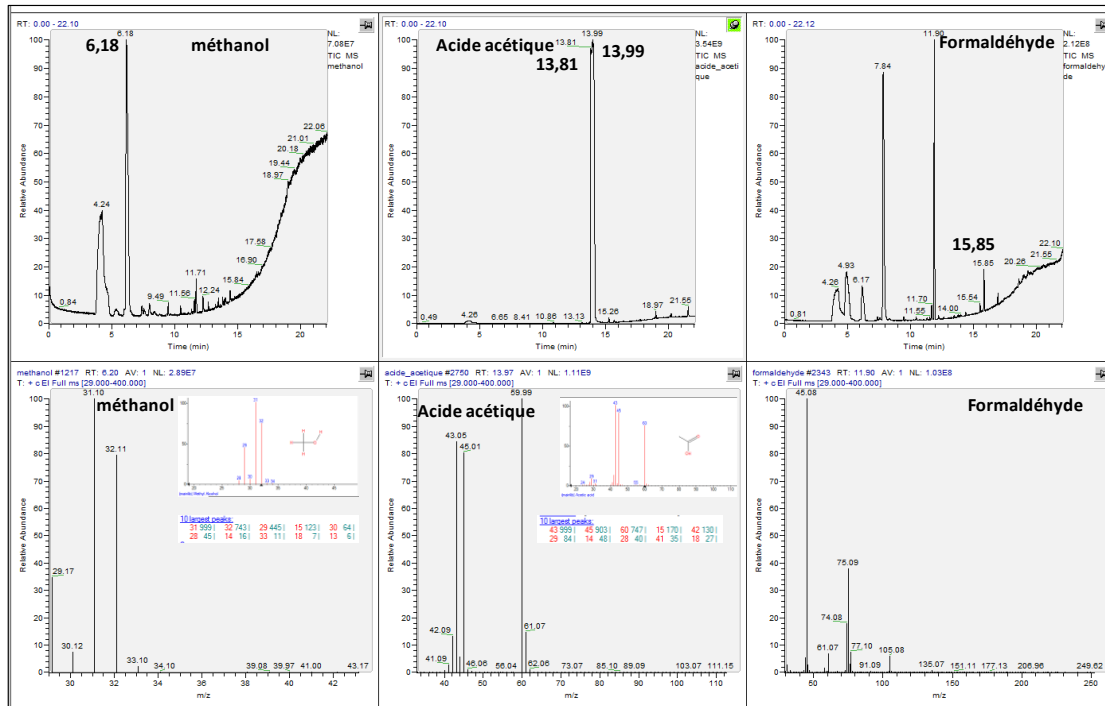


Figure III-23- Résultats GC-MS obtenus sur des solutions initiales de méthanol, acide acétique et formaldéhyde. Les chromatogrammes sont présentés en haut et les spectres MS correspondant aux pics les plus intenses sont présentés en bas

Des chromatogrammes GC-MS ont été effectués sur trois échantillons pour vérifier si il y a d'autres produits de réaction à considérer que du formaldéhyde. Les résultats sont présentés Figure (III-24). Le spectre obtenu avec la phase gaz en équilibre avec un solide après test Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ présente un signal intense localisé en 14,11 min et un petit pic vers 15,20 min. Le pic principal peut être attribué à de l'acide acétique et le plus faible à des traces de formaldéhyde.

Au début des tests catalytiques, une forte adsorption du méthanol qui produit du formaldéhyde a été observée. La concentration de formaldéhyde augmente rapidement. Une réaction d'oxydation sur le formaldéhyde continue sur la surface du catalyseur pour donner d'autres produits comme l'acide acétique et ou l'acide formique et alors la concentration en formaldéhyde chute. En TOC, une diminution du carbone organique est observée sans qu'il y ait détection de carbone inorganique ce

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

que nous associons à la formation de ces espèces qui portent un groupement fonctionnel acide carboxylique et qui restent adsorbées sur le catalyseur solide.

Les spectres obtenus avec les liqueurs des tests réalisés sur les échantillons Fe(6)Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ et Fe(9)/Cr(3)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ sont présentés Figure (III-24) (2) et (3) respectivement. Le signal du méthanol résiduel (6,20 min) est plus intense avec le second échantillon qu'avec le premier. Inversement, un signal à 15,13 min qui correspond à du formaldéhyde (non condensé) est plus intense avec le premier échantillon qu'avec le second. Comme ces deux échantillons sont surtout enrichis en NP internes moulées, ces observations confirment élégamment que l'activité catalytique des ferrites Fe/Cr augmente lorsque la teneur en Cr augmente.

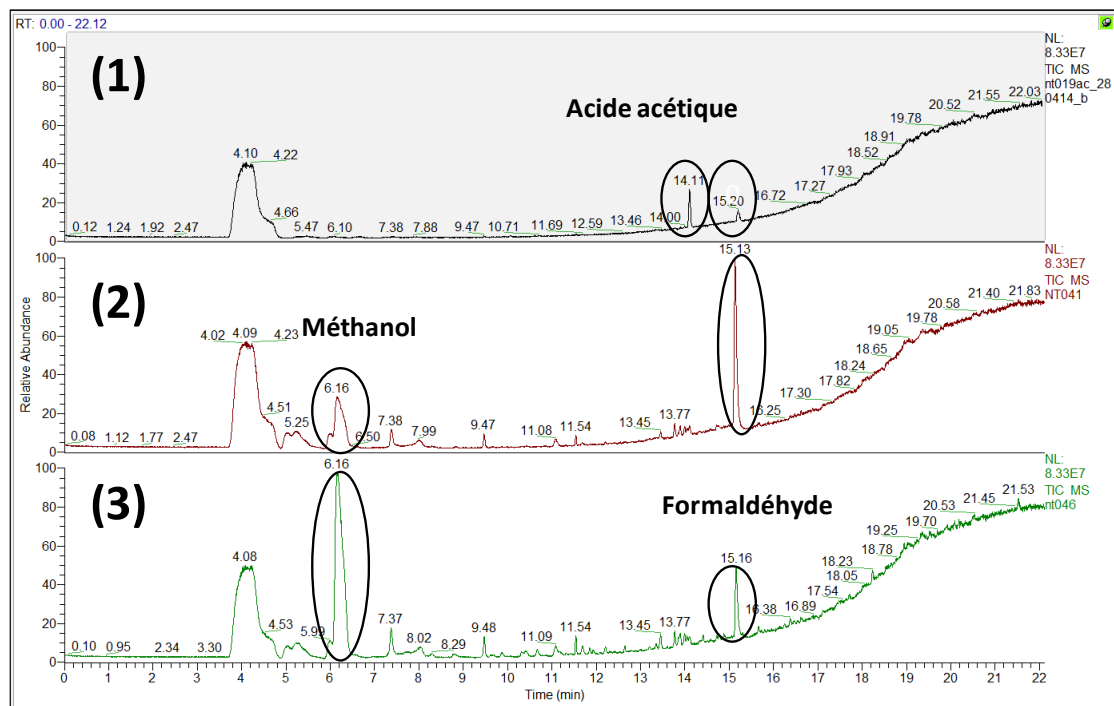


Figure III-24- Chromatogrammes GC obtenus sur trois échantillons après des tests photocatalytiques, (1) le solide de l'échantillon Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃, (2) le liquide après test sur Fe(6)Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ et (3) le liquide après test sur Fe(9)/Cr(3)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃

III.4.2.ii. Collaboration - Professeur R. Cole (UPMC)

Avec l'équipement perfectionné décrit précédemment, la raie attribuable à du méthyle formate vers 5 min en GC est difficile à différencier d'un signal dû à une

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

contamination par de l'air. Nous avons employé un équipement plus standard de GC-MS pour vérifier quelles informations étaient accessibles. Il s'agit d'un chromatographe GC 7890 B et d'un spectromètre de masse MA 5977 A commercialisé par la société Agilent Technology. La colonne de type VF-5 ms à une longueur de 30 m, un diamètre extérieur de 0,25 mm et une épaisseur de phase stationnaire de 0,25 μm . La phase stationnaire est de la silice. De l'hélium a été utilisé comme gaz vecteur. La température a été programmée de façon à monter de 60°C à 240°C à 3°C.min⁻¹. Les identifications ont été effectuées sur plusieurs produits comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le méthanol et le méthyle formate et sont présentées dans les annexes sous le titre « Identification en GC-MS » dans les figures (0-3) à (0-5). Les positions et les attributions sont présentées dans les tableaux (0-2) à (0-5). Les attributions proposées sont conformes avec les spectres disponibles dans la base de données NIST 62 MS. Un spectre obtenu sur une solution de test catalytique fraîche est présenté Figure (III-25). Sur ce chromatogramme, seul le méthyle formate apparaît en tant que produit de la réaction. Avec la colonne employée, les autres produits sont masqués. Le formaldéhyde, par exemple, n'apparaît pas, à cause d'un temps de rétention très proche avec celui du dichlorométhane qui est utilisé dans l'extraction (1,651 min). L'acétaldéhyde, quant à lui, sort à des temps de rétention très proches de celui du méthanol (1,533 min pour l'acétaldéhyde et 1,522 min pour le méthanol). Une colonne plus spécifique devra donc être utilisée à l'avenir pour bien séparer les produits de la réaction. Ces mesures nous ont permis toutefois de démontrer la présence de méthyle formate dans une liqueur de synthèse fraîche.

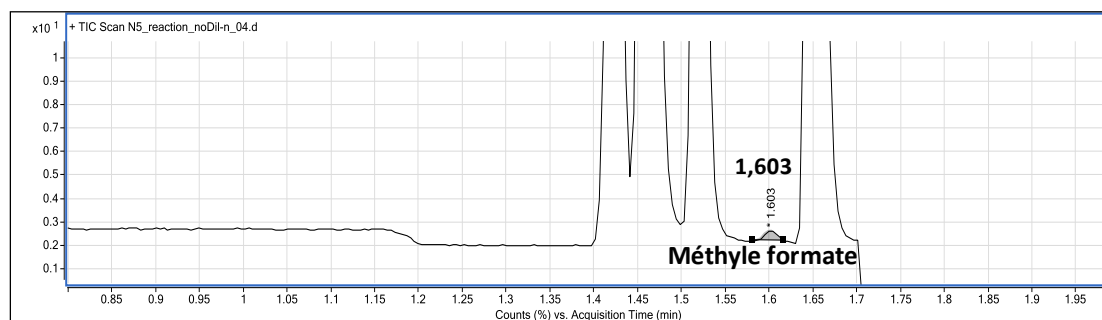


Figure III-25- Chromatogramme obtenu après test catalytique sur l'échantillon Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃ qui montre la formation du méthyle formate

III.5. Conclusions

Notre objectif dans ce chapitre, fondamental, était de vérifier si notre appareillage et nos méthodes nous permettaient d'étudier les catalyseurs complexes décrits au chapitre II et de mettre en évidence le comportement spécifique des NP d'oxydes semi-conducteurs qu'ils contiennent. Dans ce chapitre, seule une excitation avec une lampe halogène, une réaction activée par du H₂O₂, à pH acide et en conditions ambiantes (sous air) a été utilisée. La concentration en méthanol employée, un peu plus faible que celle employée par des spécialistes comme Marugan [133] nous a permis de mettre en évidence comme premier produit de la réaction, le formaldéhyde (détection et quantification colorimétrique, spectroscopie visible) et comme produits secondaires du méthyle formate et de l'acide acétique (détection seulement pour l'instant, GC-MS).

Le méthyle formate était attendu du fait de possibles réactions entre le formaldéhyde et le méthanol. L'origine de l'acide acétique est moins claire et va demander des études complémentaires. La sélectivité des catalyseurs en fonction de leur composition chimique n'a pas encore été abordée.

Malgré cet équipement très simple, nous avons pu montrer que les différents catalyseurs n'ont pas la même activité et tester leur fonctionnement pour des réactions d'oxydation photoactivées avec de la lumière visible. Nous avons observé :

- que des Fe/SBA et des ferrites/SBA sont actifs en oxydation du méthanol
- que des NP d'hématite ne sont pas plus actives que des NP de spinelles de forme convenable
- que la silice est transparente aux photons du visible et que les NP internes peuvent être activées
- que les lixiviations en fer sont observées et qu'elles affectent essentiellement des espèces dispersées sur la surface des silices
- que ces espèces dispersées ne sont pas intéressantes pour travailler dans l'eau puisqu'une fois réduites, elles ne peuvent pas se réoxyder et sont éliminées.
- que les NP d'oxyde de fer sont réduites au stade métallique lors des tests catalytiques et que de ce fait, le rôle d'une activation *in situ* par des interfaces métal/oxyde ne peut pas être négligé.

Chapitre III. Étude fondamentale : Oxydation photocatalytique du méthanol et du formaldéhyde

Les échantillons les plus actifs sont : 1) dans le cas du fer seul et sous forme de NP dispersées l'échantillon Fe(12)_SiO₂(0,3M)_HEX_NO₃, 2) toujours avec du fer seul et un taux de lixiviation très faible, l'échantillon Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_NO₃ qui contient des ovoïdes de NP internes plutôt que des NP dispersées est deux fois plus actif ; 3) dans le cas des ferrites, une activation n'est mise en évidence qu'avec le Fe(6)/Cr(6)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃.

La faible activité mise en évidence avec le dopage par le cobalt et par le nickel est peut être partiellement due à la formation de phases métalliques de type wurtzite MO (M = Fe, Co ou Ni).

**Chapitre IV. Application pour la
dépollution des eaux, Oxydation
photocatalytique du carbendazime**

Chapitre IV. Application pour la dépollution des eaux, oxydation photocatalytique du Carbendazime

IV.1. Introduction bibliographique

IV.1.1. Généralité sur l'eau

L'eau est le milieu de vie de la plupart des êtres vivants sur la terre. L'eau constitue 60% en moyenne de la masse de tous les animaux et 75% de la masse des végétaux. L'eau couvre les trois quart de la surface de la terre (la planète bleue) dont 97% est de l'eau salée (océan, mer...) et 3% seulement est de l'eau douce consommable (rivières, ruisseaux, eau souterraine...). Les 2/3 de cette eau sont immobilisés dans les glaces et les neiges.

L'eau intervient dans la plupart des activités des êtres vivants et surtout dans les activités humaines. Elle intervient par exemple dans les nourritures, les boissons, les activités industrielles, le transport, le refroidissement et surtout comme un solvant dans la plupart des solutions préparées d'où son nom de « solvant universel » [134].

IV.1.2. Origine de la pollution de l'eau

La pollution peut être définie comme toute modification des propriétés physiques, biologiques et chimiques de l'eau. A cause du développement démographique (qui modifie habitudes de consommation, d'usage, de nourritures, de transport, les activités industrielles, l'agriculture...), les besoins en eau sont en expansion. Ils sont accompagnés par la pollution de l'environnement et surtout de l'eau à cause de l'utilisation de grandes quantités de produits chimiques minéraux (métaux lourds) et organiques (colorants et solvants industriels, dérivés pharmaceutiques, pesticides introduits par l'agriculture) qui sont rejetés dans la nature et conduits au travers des courants d'eau vers les eaux souterraines par les écoulements naturels. La pollution peut être aussi d'origine biologique (microorganismes, virus, protozoaires) [135]

Chapitre IV. Application pour la dépollution des eaux, oxydation photocatalytique du carbendazime

L'agriculture est à l'origine d'une quantité non négligeable de contaminants des eaux, en particulier à cause de l'utilisation excessive d'engrais, qui ne sont pas consommés par les plantes et sont souvent des produits azotés et phosphatés très récalcitrants à la décomposition. Ce sont ces grandes quantités d'azote et de phosphore qui sont apportées par le ruissellement vers les cours d'eau et sont à l'origine du phénomène d'eutrophisation dans les eaux stagnantes. Dans ce phénomène, des algues se développent rapidement à la surface et provoquent une diminution de la luminosité et de la quantité d'oxygène dilué qui est nécessaire pour la survie des espèces aquatiques [136]. L'eutrophisation a un impact négatif sur la biodiversité. Ces algues peuvent par la suite provoquer des problèmes au niveau des stations d'épuration qui produisent de l'eau potable car elles encrassent les filtres utilisés et provoquent des augmentations du pH ce qui empêche l'utilisation de la floculation, utilisée comme méthode d'épuration avec des aluminates. L'efficacité de ce traitement très habituel dépend du pH de l'eau qui est traitée. Un autre problème peut être provoqué par les algues, la production du carbone organique dissout peut conduire à une nouvelle croissance de bactéries dans les tuyaux destinés à l'eau potable [136].

L'industrie est aussi à l'origine plus récente de la pollution chimique de l'eau. Sont incluses à ce titre toutes les activités industrielles par exemple l'industrie alimentaire qui utilise des stabilisants, des colorants, des conservateurs, des graisses, des dérivés d'hydrocarbures. Les autres industries particulièrement polluantes sont celles des vêtements et des textiles (acides et bases, colorants), les industries pharmaceutiques jusqu'à les industries lourdes et les plus développées. Toutes ces industries utilisent de l'eau qui est soit incluse directement dans les actions industrielles, soit incluse de façon indirecte (le refroidissement par l'eau dans les centrales nucléaires et les traitements des déchets radioactifs par exemple). Cette eau est responsable de la moitié des rejets de matières organique et de métaux lourds dans la nature.

D'autre part, des gaz d'origine industrielle ou naturelle et essentiellement des oxydes de soufre et des oxydes d'azote sont émis dans l'atmosphère. Ils réagissent avec l'oxygène de l'atmosphère et les eaux des pluies pour former l'acide sulfurique et l'acide nitrique qui rendent les pluies acides. Les pluies acides ont des conséquences directes sur la nature, en particulier une acidification du sol qui conduit à l'empoisonnement des arbres des forêts et à l'acidification des eaux de surface

stagnante comme celle des lacs ce qui empêche le développement normal des espèces animales aquatiques et des végétaux. Les pluies acides accélèrent également la corrosion des métaux et des pierres de calcaire qui sont les matériaux principaux dans les constructions (les bâtiments, les immeubles, les statues...). Elles sont à l'origine de la « maladie de la pierre » qui affecte les monuments en atmosphère urbaine.

IV.1.3. Les principales classes des polluants

Les composés polluants peuvent être classés en différentes classes selon leurs compositions et leurs domaines de toxicité ou d'utilisation. On a choisi ici de ne parler que des principales classes de polluants, les plus fréquents et ceux qui posent des problèmes reconnus au niveau de l'environnement. La partie à propos des pesticides est particulièrement développée puisque dans la suite de ce chapitre c'est un pesticide qui sera étudié.

IV.1.3.i. Les métaux lourds

Ces sont les métaux qui ont une masse volumique plus grande que 5 g/cm^3 (le plomb, le mercure, le cadmium, le chrome, le titane, le fer). Les métaux lourds ne sont pas dégradables même par biodégradation. Si ils s'accumulent, ils affectent tous les liens de la chaîne alimentaire, en commençant par les microorganismes qui existent spontanément dans les sols, en passant par les plantes et les animaux et en arrivant finalement jusqu'à l'homme. Leur consommation déclenche divers processus mutagènes et cancérogènes [137]. Les métaux lourds sont extraits de minerais et des normes très variées leur sont appliquées. Fonction des pays, les mêmes métaux seront considérés comme très toxiques ou inoffensifs. L'augmentation du taux de ces métaux dans le sol et dans les eaux de surface et les eaux souterraines vient des activités agricoles, des activités anthropiques, des activités liées aux minerais et surtout de l'industrie métallurgique. Quelques uns des éléments qui appartiennent aux métaux lourds sont considérés comme non toxiques comme le fer, des autres métaux sont plus toxiques comme l'arsenic et le béryllium.

IV.1.3.ii. Les colorants

Les colorants sont des composés chimiques, naturels ou synthétiques, organiques ou inorganiques. La plupart des colorants sont des composés chimiques organiques. Ils ont la propriété d'absorber les rayonnements dans le domaine spectral du visible entre 400 et 800 nm. Les colorants sont utilisés dans un vaste domaine, ils sont utilisés dans la coloration des textiles, des peintures, des encres, des vernis et ils sont également très utilisés dans les industries alimentaires et agroalimentaires.

D'un point de vue chimique, les colorants possèdent des groupements chromophores qui leur donnent leurs couleurs et la position de leur absorbance [138]. Les principaux chromophores sont des doubles liaisons C=C ou C=O et des atomes portant des doublets libres dont les électrons peuvent être mis en commun avec une double liaison proche, des groupements éthyléniques, carbonylés, nitrosés ou azoïques. Des groupements auxochromes modifient la couleur des chromophores et permettent, du fait de leur réactivité chimique, la fixation des colorants sur les substrats, ces groupements sont essentiellement des groupes basiques ou acides, parfois des acides carboxyliques. Ils sont polaires et permettent une meilleure solubilité des colorants dans l'eau.

Les industries du textile et du papier constituent la source la plus importante de contamination des eaux par les colorants [139]. Les eaux contenant des colorants organiques et ses dérivés de décomposition ont des effets toxiques et mutagènes [140]. Les eaux contaminées par des colorants causent des problèmes majeurs pour la santé et l'environnement en particulier dans des pays comme le Bangladesh où l'industrie textile est très développée [141].

IV.1.3.iii. Produits pharmaceutiques

Chapitre IV. Application pour la dépollution des eaux, oxydation photocatalytique du carbendazime

Un produit pharmaceutique ou un médicament est définie dans l'article L5111-1 de la code de la santé publique en France comme toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique. Sont notamment considérés comme des médicaments les produits diététiques qui renferment dans leur composition des substances chimiques ou biologiques ne constituant pas elles-mêmes des aliments, mais dont la présence confère à ces produits, soit des propriétés spéciales recherchées en thérapeutique diététique, soit des propriétés de repas de substitution.

Jusqu'à présent, les produits pharmaceutiques ont été dispersés dans l'environnement avec très peu d'attention [142]. Une fraction significative de ces produits se retrouve dans les milieux environnementaux aquatiques (les eaux de surface, les eaux souterraines et les sédiments) et même dans les eaux traitées pour la consommation. Cette fraction indique que leur élimination est incomplète par les traitements conventionnels des eaux usées [142] [143] [144] [145] [146]. 10-15% des médicaments qui sont trouvés en grande quantité dans les eaux de surface sont intrinsèquement toxiques [147]. Les composés pharmaceutiques les plus détectés dans les eaux usées urbaines sont des anti-inflammatoires, des narcotiques, des anticonvulsivants, des antibiotiques, des régulateurs de lipides et des hormones [148].

IV.1.3.iv. Polluants microbiologiques et champignons

La composante microbienne est diversifiée dans notre environnement, elle est représentée par des virus, des bactéries, des protozoaires, des algues unicellulaires et des champignons microscopiques. Parmi ces microorganismes, il y a ceux qui sont susceptibles de provoquer des maladies chez l'homme (diarrhées, maladies respiratoires, hépatite, tuberculose). Les maladies transmises par l'eau constituent l'un des problèmes de santé majeurs dans les pays en voie de développement. En effet, les nombreuses épidémies signalées depuis 2000 montrent que les agents pathogènes

Chapitre IV. Application pour la dépollution des eaux, oxydation photocatalytique du carbendazime

transmis par l'eau potable demeurent un problème récurrent. Ainsi, les diarrhées infectieuses liées à l'eau provoquent à elles seuls chaque année 3 millions de décès dans le monde selon l'OMS (organisation mondiale de la santé).

Des pathogènes d'origine hydrique peuvent aussi exister à l'état naturel dans l'environnement aquatique. Des pathogènes sont par exemple présents dans les matières fécales d'origine humaine ou animale et sont transférés vers les eaux de surface via les rejets d'eaux usées domestiques, les rejets d'eaux industrielles, les rejets directs d'effluents d'élevages ou les rejets d'eaux de ruissellement urbain et les sources de pollution diffuses qui sont soit d'origine humaine comme les eaux d'infiltration provenant de systèmes d'assainissement, les fuites de réseaux d'assainissement, soit d'origine animale via les animaux sauvages et le bétail [149] [150] [151].

D'autre part, le contrôle de la qualité microbiologique de l'eau, y compris fongique, n'est plus négligé dans les établissements de soins pour plusieurs raisons. Les champignons peuvent interagir avec d'autres organismes, s'organiser en bio-films, qui leur confèrent une résistance accrue aux traitements. D'autres champignons sont responsables d'infections fongiques invasives graves chez des patients fragilisés ou immunodéprimés et des infections à porte d'entrée pulmonaire souvent mortelles, dues à des champignons filamenteux, au premier rang desquels on retrouve *A. Fumigatus* [150].

IV.1.3.v. Pesticides

a) Généralité

Depuis l'antiquité, l'homme cherche à éliminer les espèces nuisibles à ses productions agricoles. Dans ce but, il cherche à utiliser les produits, les substances et les plantes qui ont des propriétés toxiques contre les insectes, les mauvaises herbes et les champignons. Le soufre était utilisé 1000 ans avant J.C, les aconits ont été utilisés au moyen âge, l'arsenic en chine en XVI^{ème} siècle. Les propriétés insecticides du tabac sont utilisées depuis 1690. Au début du XX^{ème} siècle, les produits de l'arsenic ont beaucoup été employés. Un premier produit chimique de synthèse a été préparé,

Chapitre IV. Application pour la dépollution des eaux, oxydation photocatalytique du carbendazime

ç'était le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane). Cette molécule complexe avait été synthétisée en 1874 par Zeidler mais il a fallu attendre 1948 et le prix Nobel de Paul Hermann Müller (Geigy) avant que ses propriétés en tant qu'insecticide soient reconnues. Son efficacité pour détruire les insectes porteurs du paludisme, du typhus ou des poux, des puces a été démontrée. Après avoir sauvées des millions de vies humaines en améliorant les rendements de l'agriculture et en détruisant ces insectes, ce dérivé comme la plupart des autres dérivés organochlorés se sont révélés toxiques et les conditions de leur utilisation ont dominé le débat scientifique. Des taux d'absorption élevés détectés chez des agriculteurs sont devenus l'objet de sérieuses critiques, qui ont été principalement simulées par la publication de l'article de Mme Carson (« Silent Spring » en 1962). Des contaminations importantes ayant été mises en évidence chez des agriculteurs [152] ces dérivés ont été interdits, il y a une quarantaine d'années. Aujourd'hui, d'un point de vue économique, l'utilisation des pesticides apparaît toujours indispensable car elle a diminué par un facteur 4, les pertes de produits agricoles dues aux polluants sur les cultures [153] mais les pesticides qui sont utilisés sont surveillés.

Dans les textes relatifs à la réglementation européenne, les pesticides sont appelés aussi les produits phytosanitaires. La directive européenne définit les produits phytosanitaires comme étant des substances actives et des préparations contenant une ou plusieurs substances actives qui sont présentes sous une forme dans laquelle elles sont livrées à l'utilisateur et qui sont destinées à :

- 1- Protéger les végétaux contre tous les organismes nuisibles et/ou à prévenir leur action.
- 2- Exercer une action sur les processus vitaux, pour autant qu'il ne s'agisse pas de substances nutritives.
- 3- Assurer la conservation des produits végétaux, pour autant que les substances ou produits ne fassent pas l'objet de dispositions particulières du conseil ou de la commission concernant les agents conservateurs.
- 4- Détruire les végétaux indésirables
- 5- Détruire, freiner ou prévenir une croissance indésirable de végétaux [154].

Chapitre IV. Application pour la dépollution des eaux, oxydation photocatalytique du carbendazime

Les pesticides sont alors des substances dont les propriétés chimiques contribuent à la protection des plantes cultivées et des produits récoltés. Les pesticides sont aussi utilisés pour protéger les espaces verts publics, les infrastructures de transport et les jardins.

Les pesticides sont composés de deux types de substances, les matières actives qui confèrent au produit l'effet désiré et les additifs qui renforcent l'efficacité, la sécurité du produit et sa facilité d'utilisation. Les substances présentes dans l'environnement ou dans des produits et qui constituent le surplus de l'emploi des pesticides, et les composés que produit la dégradation incomplète des pesticides, sont appelés les « résidus de pesticides ».

b) Classification

Les pesticides regroupent plus de 900 matières actives différentes qui rentrent dans la formulation de plus de 8800 produits de spécialités commercialisées (IUPP, Union des Industries de la Protection des Plantes). Une grande variété de structures chimiques, de groupements fonctionnels rend la classification des produits phytosanitaires très complexe. Les deux classifications les plus utilisées portent sur la nature de l'espèce à combattre et sur la nature chimique de l'agent actif.

La classification basée sur la nature de l'espèce à combattre divise les pesticides en trois grandes familles :

- 1- Les herbicides : ce sont les pesticides utilisés pour éliminer les végétaux entrant en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance, ils sont les plus utilisés dans le monde et possèdent différents mode d'action comme les perturbateurs de la régulation d'une hormone, les perturbateurs de la photosynthèse, les inhibiteurs de la division cellulaire, les inhibiteurs de la synthèse des lipides, les inhibiteurs de la synthèse de cellulose et les inhibiteurs de la synthèse d'acides aminés.
- 2- Les fongicides : ce sont les pesticides utilisés dans les cas des traitements des maladies provoqués par les champignons et les bactéries, les fongicides peuvent agir sur les plantes par différents modes parmi eux il y a les inhibiteurs respiratoires, les inhibiteurs de la division cellulaire, les

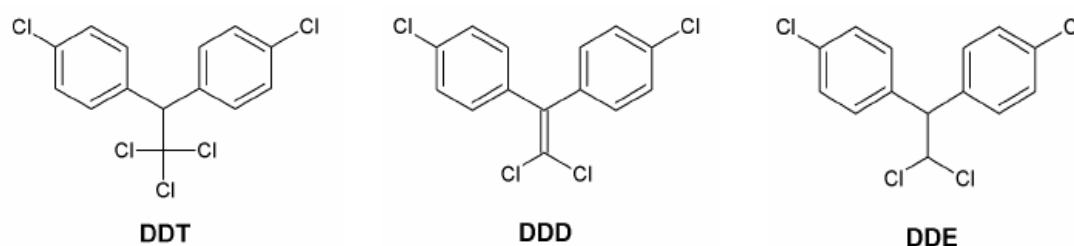
Chapitre IV. Application pour la dépollution des eaux, oxydation photocatalytique du carbendazime

perturbateurs de la biosynthèse des acides aminés ou des protéines et les perturbateurs du métabolisme des glucides.

- 3- Les insecticides : ce sont les pesticides utilisés pour protéger les plantes contre les insectes, il y a aussi plusieurs types des pesticides selon le mode d'action, il y a les neurotoxiques, les régulateurs de croissance et ceux agissant sur la respiration cellulaire.

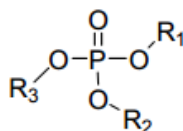
Le deuxième système de classification basé sur la nature chimique des pesticides, divise les pesticides en six groupes contenant des fonctions chimiques différentes:

- 1- Les organochlorés : nom donné aux molécules renfermant au moins une liaison carbone-chlore, comme par exemple les molécules de DDT, DDD et DDE représentées dans la figure (IV-1).



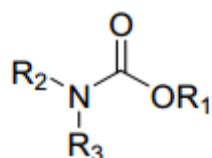
Figures IV-1- Formules moléculaires des molécules DDT, DDD et DDE. Interdits en Europe.

- 2- Les organophosphatés : nom donné aux molécules organiques dérivées de l'acide phosphorique et dont l'atome de phosphore à quatre atomes d'oxygène comme substituant et avec l'un des chaînes radicales doit être hydrocarbonée, exemple de la formule générale :



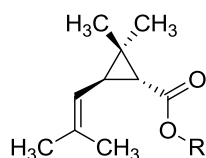
$R_1, R_2, R_3 = \text{H, alkyle, aryle}$

- 3- Les carbamates : nom donné aux molécules dérivées de l'acide carbamique ($\text{N}(\text{R}_2, \text{R}_3)\text{-COOR}_1$). Le radical R_1 est un métal ou un groupement alkyle. Les radicaux R_2 et R_3 peuvent être des atomes d'hydrogène, d'autres atomes, des chaînes alkyles ou des cycles, exemple de la formule générale :



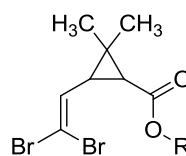
R₁ = métal, alkyle

- 4- Les pyréthrinoides : nom donné aux molécules qui dérivent des esters de l'acide chrysanthémique (figure (IV-2-A)), c'est-à-dire qu'elles sont constituées d'un cyclopropane substitué en position 1 par un groupement acide carboxylique, en position 2 par deux groupements méthyles et en position 3 par un groupement isobutényle. Les groupements méthyles géminés rattachés à la double liaison dans le groupement isobutényle peuvent être substitués par des atomes d'halogènes (figure IV-2-B et C). Les molécules ayant la structure du fenvalérate ou du flucythrinate sont aussi classées parmi les pyréthrinoides (figure (IV-2-D)).

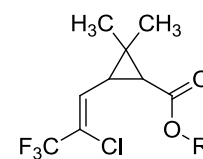


R = H : acide (+)-trans-chrysanthémique

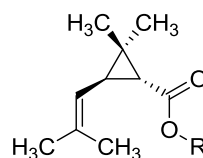
(A)



(B)



(C)



R = H : acide (+)-trans-chrysanthémique

(D)

Figure IV-2- Exemples des pesticides de la famille des pyrethrinoides

- 5- Les triazines : nom donné aux molécules ayant un cycle à six membres contenant trois atomes d'azote (figure (IV-3-A)). Deux exemples de cette famille sont le 1, 3, 5-triéthyl-1, 3, 5-triazine (figure (IV-3-B)) et le cyromazine (figure (IV-3-C)).

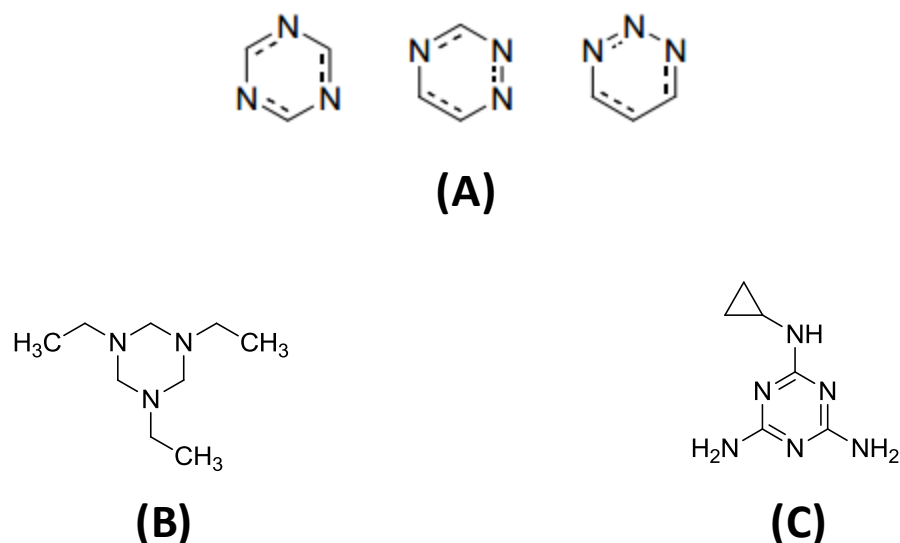
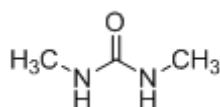


Figure IV-3- Exemples des molécules de la famille des triazines

6- Les urées substituées : nom donné aux molécules qui dérivent de la formule de l'urée (H_2NCONH_2). Exemple le diméthylurée :



IV.1.4. Le Carbendazime

IV.1.4.i. Généralité

Le Carbendazime, ou méthyle-2-benzimidazole carbamate (MBC) de formule générale $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ est l'ingrédient actif le plus utilisé dans la classe des carbamates fongicides (mais pas en Europe où il est interdit). Il s'agit d'un fongicide de protection et d'activité curative contre une large gamme de maladies fongiques, en particulier celle qui sont provoquées par Ascomycètes spp., Basidiomycètes, et Deutéromycètes spp., dans les fruits par exemple les raisins ou les oranges et les légumes [155]. Il est stable dans l'environnement et ne subit qu'une décomposition limitée dans des conditions ambiantes normales, avec un peu de rayonnement UV [156]. De plus, le MBC, est le principal produit de dégradation d'autres fongicides de la famille des benzimidazoles tels que le bénomyl et le thiophanate-méthyle. Le carbendazime est le principe actif de ces deux composés [155] (réaction de la figure

(IV-4)). Des traces de MBC ont été détectées dans les eaux de surface [157]. En raison de la large utilisation de ces fongicides, ils sont considérés comme des polluants pour les sources de l'eau [158].

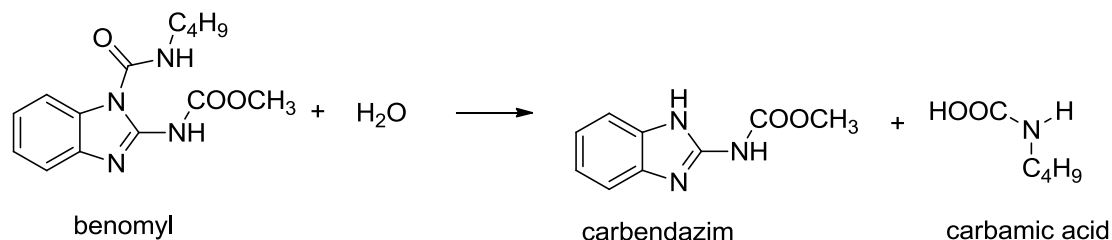


Figure IV-4- Réaction de décomposition du bénomyl qui donne le carbendazime et l'acide carbamique

IV.1.4.ii. Toxicité de Carbendazime :

Le MBC est classifié par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) comme « susceptible de présenter des risques en utilisation normale » [159]. Ce produit est toxique pour l'homme, les animaux et les plantes [160]. Cette toxicité inclut des effets sur le système reproducteur male chez les mammifères, une embriotoxicité, une tératogénèse et de la phytotoxicité (toxicité vis-à-vis des plantes). Par conséquent, une détermination quantitative très précise du MBC comme du bénomyl est très importante dans l'eau, le sol, les eaux usées et les aliments [160]. Une contamination par ces produits réduirait fortement la capacité des plantes à répondre contre des attaques pathogènes. Le carbendazime peut être trouvé comme un polluant des ressources en eaux où il peut s'accumuler [161]. Dans les conditions normales, le MBC est très stable [160]. Les études portant sur des résidus de MBC dans l'environnement ont montré des durées de demie vie, des $t_{1/2}$, allant de 6 à 25 semaines. La photo-dégradation sous lumière solaire semble être un processus envisageable pour amorcer sa destruction [155].

IV.1.4.iii. Décomposition du Carbendazime :

Dans les conditions ambiantes, le carbendazime se décompose très lentement. Sa photolyse sous lumière solaire directe peut prendre jusqu'à 300 min alors que cette décomposition se raccourcit à environ 15 min sous irradiation UV et le 2-aminobenzimidazol (figure (IV-5-F) est identifié en tant que principal sous-produit de décomposition [155]. Son élimination par des méthodes biologiques n'est pas efficace à cause de sa toxicité. Son adsorption sur des charbons actifs est possible et après cette adsorption des méthodes classiques d'oxydation par ozonation ont été testées [162]. La méthode la plus efficace pour l'instant reste la décomposition du carbendazime par photolyse sous irradiation UV et elle a été étudiée sous différentes conditions de pH et d'oxygène dissout [155] [158]. L'étude publiée par Boudina et al. en 2003 a montré que l'HPLC était une technique efficace pour doser le carbendazime et que des vitesses de dégradation croissantes pouvaient être mises en évidence en modulant le pH du milieu réactionnel. Cette vitesse est maximale à pH 9. Dans ces études, l'oxygène dissout était utilisé comme agent oxydant. Dans ce cas, sur un catalyseur adapté, l'oxygène va donner le radical superoxyde $O_2^{\cdot-}$ qui va à son tour se transformer en HO^{\cdot} . Si du H_2O_2 est introduit comme oxydant, son rayonnement UV la molécule se décompose spontanément en deux radicaux hydroxyle HO^{\cdot} . Par contre, à pH acide et sous irradiation visible, il n'y a pas de rupture attendue de cette liaison en l'absence de catalyseur. Dans la même étude, Boudina a montré que l'absorption maximale du carbendazime dépend du pH et il a constaté, par des mesures de spectroscopie UV-visible, que le coefficient d'extinction molaire du carbendazime (proportionnel à l'absorbance qui est 280 nm) augmente avec le pH (figure (IV-5)).

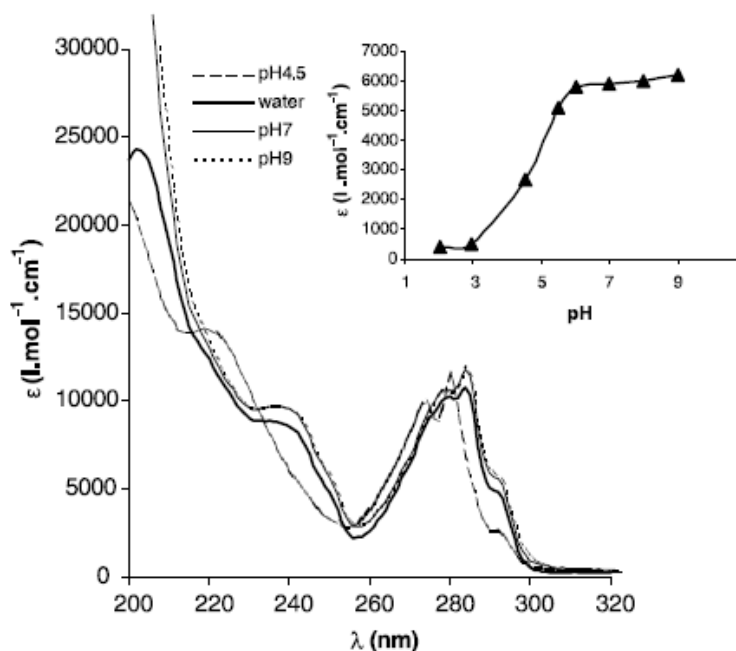


Figure IV-5- Spectre d'absorption du carbendazime dans une solution aqueuse à différents pH

Différents produits de décomposition du carbendazime ont été décrits. La figure IV-6 est consacrée aux principales réactions observées. Il y a plusieurs sites d'attaque possible par les radicaux hydroxyles sur la molécule de carbendazime (Figure IV-6-A) mais le principal est le cycle aromatique. Cette attaque conduit dans une première étape à une addition de groupement OH en substituant sur le cycle en position 4 ou 5 (figure (IV-6-B et C)). L'hydroxycarbendazime subit ensuite des réactions d'oxydation. En parallèle, la molécule de carbendazime peut ne pas résister et du 2-hydroxybenzimidazole peut être formé en atmosphère oxydante (figure (IV-6-D)). Avec des conditions plus réductrices, les produits principaux de la décomposition seront le benzimidazole et le 2-aminobenzimidazole [162], figure (IV-6-E et F). Il faut noter que la décomposition du carbendazime ne conduit pas obligatoirement à un milieu moins toxique [162].

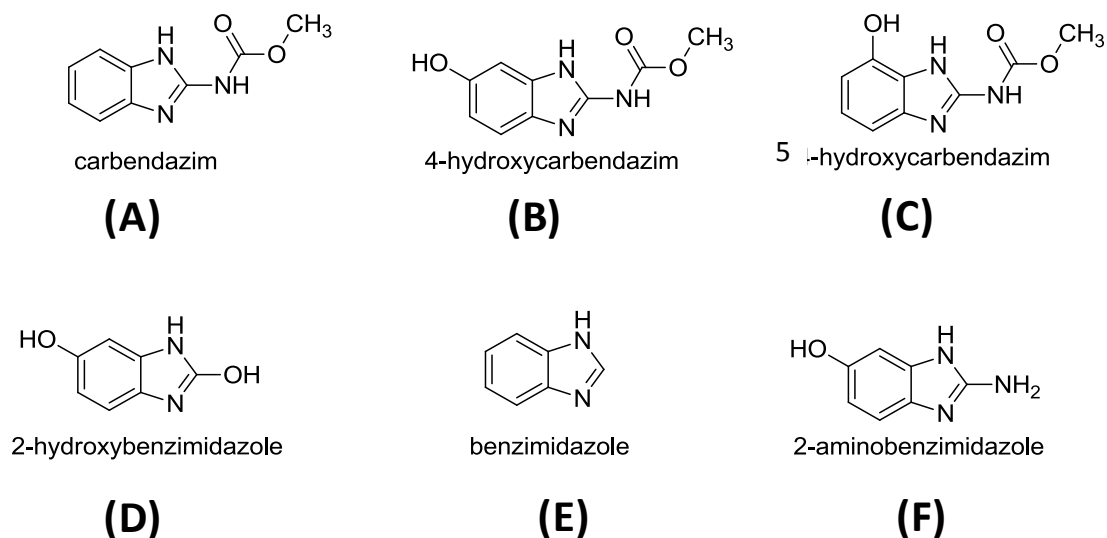


Figure IV-6- Produits de décomposition du carbendazime

IV.1.5. Procédés de traitement des eaux pollués

Les données épidémiologiques et toxicologiques restent insuffisantes [163] et l'élimination du carbendazime et de ses dérivés des eaux est un des enjeux majeurs pour améliorer la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Les sociétés et les organisations mondiales et régionales de la santé, imposent des normes réglementant la qualité de l'eau potable en déterminant la quantité permise des substances et des produits classés comme toxiques ou dangereux. Pour atteindre une qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est nécessaire de passer cette eau au travers d'étapes de traitement multiples et complémentaires qui constituent une véritable chaîne de traitements. Ces étapes sont divisées en 3 catégories principales : les procédés de traitements physiques, les procédés biologiques et les procédés chimiques.

IV.1.5.i. Les procédés de traitement classiques

a) Les procédés de traitement physiques

Un prétraitement de l'eau brute est assuré en appliquant des opérations mécaniques et physiques, ces opérations peuvent être :

i) Adsorption

L'adsorption sur des charbons actifs est la plus répandue des techniques à cause de la grande surface spécifique des charbons qui lorsqu'ils sont formés par pyrolyse atteint jusqu'à $700-1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [164]. Le charbon actif a une capacité importante d'adsorption pour une large gamme des polluants. Cette capacité est attribuée à sa porosité multimodale (condensation capillaire) et à la présence de nombreux groupements fonctionnels qui peuvent interagir avec de nombreuses catégories de molécules et en mettant en jeu différentes forces d'interactions : liaisons ioniques, liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals [165]. D'autres adsorbants ont été utilisés. Ces adsorbants présentent tous de grandes surfaces spécifiques et une grande capacité d'adsorption comme les zéolites, les argiles, les déchets agricoles solides, des dérivés contenant du chitosane (coquilles d'oursins), des dérivés issus de la biomasse (bio-polymères, algues) [166] [167] [168] [169].

ii) Filtration

C'est une technique de séparation utilisée pour les mélanges formés de deux phases liquide et solide. Dans cette technique, le mélange est passé au travers d'un filtre poreux et les particules qui sont plus grosses (celles de tailles supérieures aux diamètres des pores) sont retenues par le filtre. Cette technique est limitée par le diamètre des pores et commence par des filets à grands trous de l'ordre de cm pour aller jusqu'à des membranes de porosité très fine de l'ordre de 1 nm. On distingue les procédés de :

- filtration clarifiante : diamètre des pores plus supérieur que $10 \mu\text{m}$.
- microfiltration : diamètre des pores entre 10 nm et $10 \mu\text{m}$.
- ultrafiltration : diamètre des pores entre 1 et 10 nm.

Pour éliminer les floccs, une filtration sur un lit de sable est commune et elle consiste à faire passer l'eau à traiter au travers d'une épaisse couche de sable fin, les particules solides présentes dans l'eau sont alors retenues.

iii) Technologie membranaire-osmose inverse

L'osmose inverse, quant à elle, demande des pores plus petits et on parle d'ultrafiltration. Le diamètre des pores des membranes est inférieur à 1 nm. Cette technique est utilisée en post ou en prétraitement et elle est en général couplée avec d'autres techniques chimiques et/ou biologiques de dépollution de l'eau. Cette technique constitue une barrière efficace contre les bactéries, les virus, et les micro-organismes, et donc elle est donc souvent prise en compte comme une étape de désinfection [170] [171]. Elle réduit la quantité de produits chimiques ajoutés pendant la désinfection et permet une moindre consommation énergétique. Le principal inconvénient reste l'encrassement de la membrane qui conduit à une perte de rendement et à une diminution du flux de l'eau traitée, ce qui impose la recherche sur des techniques physiques et chimiques pour le nettoyage des membranes [172]. Le procédé d'osmose inverse est utilisé pour le dessalement de l'eau de mer et la production de l'eau ultra-pure [173].

La principale limite des procédés de traitement physiques (adsorption, filtration), c'est qu'en aucun cas les polluants ne sont dégradés, ils sont juste concentrés. Des opérations de post-traitement restent indispensables pour détruire les polluants.

b) Procédés de traitement biologiques

Les procédés de traitements biologiques sont habituellement prescrits pour le traitement des effluents industriels pour réduire la teneur en matières organiques. Ces processus se font à très faible coût et présentent donc un avantage économique par rapport à d'autres techniques d'oxydation [174]. Le principe des procédés de biodégradation repose sur l'utilisation des bactéries et des microorganismes qui dégradent les polluants en produits moins toxiques ou idéalement les minéralisent totalement en eau, en dioxyde de carbone et en sels inorganiques. Ces processus se déroulent dans des bioréacteurs sous des conditions aérobiques (en présence d'air) ou anaérobiques [175] [176] [177]. Dans la nature, la biodégradation est la principale

voie de traitement des polluants et peut fonctionner en parallèle d'autres processus comme leur hydrolyse et/ou photolyse par les photons solaires. Le problème fondamental c'est que la plupart des composés qui sont présents dans les eaux usées industrielles ne sont pas biodégradables et/ou sont toxiques [178] ce qui inhibe l'activité des microorganismes.

c) Coagulation-floculation-décantation

La coagulation-floculation des aluminates, des argiles, des limons qui sont en suspension dans l'eau est une étape intéressante pour entrainer les matières colloïdales qui sont responsables de la turbidité et des matières organiques présentes dans les eaux usées [179]. La coagulation-floculation est largement utilisée dans les grandes installations de traitement de l'eau et elle est particulièrement bien adaptée dans le traitement des eaux usées issues des raffineries de pétrole, des usines d'huile d'olive et des abattoirs [180] [181] [182]. Les coagulants-floculants qui sont habituellement utilisés dans le traitement des eaux usées domestiques et industrielles sont le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, et le FeCl_3 [183] [184]. Des autres coagulants synthétiques ont été utilisés comme les dérivés du polyacrylamide. Des floculants microbiens sont aussi employés. Dans l'eau et à pH 6, les polluants sont souvent négativement chargés alors que les floculants sont sous forme de suspension colloïdale et positivement chargés. La neutralisation des charges (déstabilisation) par coagulation puis une agglomération par floculation auront lieu. Les polluants seront ensuite éliminés sous forme par décantation ou par filtration. Plusieurs facteurs influencent l'efficacité de ce processus comme le type de coagulant et de floculant, le pH, la vitesse et le temps d'agitation, la température et le temps de rétention des polluants sur les matières ajoutées [185].

d) Méthodes d'oxydations classiques

i) Ozonation :

Le procédé d'ozonation est une méthode chimique d'oxydation. L'ozone possède plusieurs propriétés désirables pour le traitement des eaux usées, pour améliorer le goût, l'odeur, la couleur. Tout d'abord, c'est un puissant oxydant capable de dégrader par oxydation de nombreux composés organiques, conduisant à des minéralisations totales ou à des produits de dégradation plus facilement biodégradables. L'ozonation a

été utilisée pour la désinfection, pour l'oxydation de composés organiques et inorganiques [186] [187].

ii) Chloration :

Le dichlore, Cl_2 , est un désinfectant couramment utilisé pour contrôler l'odeur, le goût, la couleur et la croissance bactérienne dans les centres de traitements des eaux [188]. Il est généralement ajouté aux effluents sous forme gazeuse (par bullage). Il s'agit d'un oxydant puissant qui agit sur les micro-organismes en détruisant leurs acides nucléiques et leurs membranes cellulaires [189]. Les avantages de la chloration comprennent la disponibilité du chlore, son faible coût, la facilité de contrôler la dose employée, un temps moyen à modéré de traitement de l'effluent. L'inconvénient de l'utilisation du chlore est sa capacité à former des sous-produits nocifs (SPD) quand il réagit avec la matière organique [190]. Le chlore libéré en solution aqueuse est présent sous différentes formes acido-basiques et de degré d'oxydation différentes qui sont le Cl_2 dissout, l'acide hypochloreux (HOCl), l'ion hypochlorite (ClO^-), l'acide chlorique (HClO_2), l'acide chlorique HClO_3 , l'ion chlorate ClO_3^- , l'acide perchlorique (HClO_4), l'ion perchlorate ClO_4^- et l'ion chlorure (Cl^-) dont les domaines de prédominance en fonction des couples pH-potentiels sont disponibles dans les diagrammes de Pourbaix publiés.

iii) L'Irradiation UV :

L'irradiation UV est fréquemment appliquée pour la désinfection de l'eau potable et de l'eau usée. Plus récemment, l'irradiation UV a été utilisée dans des stations d'épuration des eaux pour la désinfection. L'efficacité de ce processus dans l'inactivation de micro-organismes a été démontrée. Certains auteurs ont rapporté l'efficacité de l'irradiation UV et plus précisément des UVC sur certaines espèces [191] [192] [193].

IV.1.5.ii. Les procédés de traitement avancé (les POA)

Parfois les procédés d'oxydation classiques ne conduisent pas à la minéralisation totale des polluants organiques jusqu'en dioxyde de carbone et en eau. Des molécules intermédiaires toxiques et non biodégradables sont formées. Pour cette raison, les

chercheurs ont proposé des nouveaux procédés de traitement des molécules organiques complexes et toxiques qui s'appellent les procédés d'oxydation avancée (POA). Les POA sont des techniques reconnues pour détruire les composés récalcitrants ou, au moins, pour les transformer en espèces biodégradables. Les POA basées sur la réaction de Fenton, c'est à dire l'utilisation de sulfate de fer solubilisé, sont les plus fréquemment utilisées et leur efficacité augmente avec la température de fonctionnement aussi bien sous UV que sous de la lumière solaire. La photocatalyse hétérogène est le deuxième traitement le plus utilisé pour détruire les polluants. De l'ozone est parfois ajouté pour favoriser l'oxydation partielle des polluants et une augmentation de la biodégradabilité des effluents, mais la minéralisation complète des polluants reste souvent difficile. Pour pallier cet inconvénient, l'ozonation est combinée avec des catalyseurs hétérogènes et/ou des ultrasons et on parle de réaction de Photo-Fenton ou de Sono-Fenton.

a) Principes fondamentaux des POA

Les POA sont considérées comme une technologie propre pour le traitement des eaux polluées. Elles reposent sur le concept de produire des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) qui vont oxyder les polluants organiques. L'efficacité des POA est basée de la génération de ces radicaux, très hautement réactifs et très oxydants ($E_0 = 2,80 \text{ V}$, ESH)

Lorsque les contaminants et les produits intermédiaires de la réaction sont complètement détruits par le procédé chimique (minéralisation), il n'y a pas de déchets secondaires critiques générés et, par conséquent, un post traitement ou une élimination finale n'est pas nécessaire [194]. Cependant, lorsque la minéralisation complète n'est pas atteinte ou nécessite beaucoup de temps, un post-traitement peut être nécessaire avant l'élimination finale. Dans la majorité des cas, les sous-produits ont une biodégradabilité plus élevée et/ ou une toxicité plus faible que celles des composés parents polluants.

Les POA typiques sont le processus Fenton, l'ozonation, l'oxydation catalytique de peroxyde humide, la photocatalyse hétérogène, l'oxydation catalytique de l'air humide, l'oxydation électrochimique ou encore la combinaison de certains de ces procédés (par exemple, les processus de photo-Fenton et d'électro-Fenton). Les POA

Chapitre IV. Application pour la dépollution des eaux, oxydation photocatalytique du carbendazime

conventionnels peuvent également être classés comme des processus homogènes et hétérogènes, selon qu'ils se produisent en une seule phase ou qu'ils utilisent un catalyseur hétérogène comme un catalyseur métallique supporté [195]. Les processus homogènes se caractérisent par des modifications chimiques en fonction des interactions entre les réactifs chimiques et les composés cibles seulement et les processus hétérogènes dépendent également de l'adsorption et la désorption des réactifs comme des produits qui se produisent au niveau des sites actifs de la surface du catalyseur.

Des exemples de procédés homogènes sont:

- 1) Des procédés basés sur O_3 , qui comprennent O_3 , $O_3 + UV$, $O_3 + H_2O_2$, $O_3 + UV + H_2O_2$.
- 2) Oxydation par le peroxyde humide, qui utilise H_2O_2 comme agent oxydant et opère généralement à des températures inférieures à 373 K.
- 3) Procédés basés sur la réaction de Fenton, tels que la réaction de Fenton classique ($H_2O_2 + Fe^{2+}$); ($H_2O_2 + Fe^{3+}$), les réactions de photo-Fenton ($UV + H_2O_2 + Fe^{2+}$) et électro-Fenton.
- 4) L'oxydation humide, fonctionnant à haute température (470-600 K) et pression (20 à 200 bar) où de l'oxygène dissous est utilisé comme agent oxydant.

Les POA hétérogènes couramment employées sont:

- 1) La photocatalyse hétérogène dans laquelle un oxyde photocatalyseur semi-conducteur est irradié par UV et / ou lumière visible.
- 2) L'oxydation catalytique de peroxyde humide qui met en oeuvre des catalyseurs hétérogènes à des températures entre 323 à 353 K.
- 3) L'ozonation catalytique où un catalyseur hétérogène augmente la production d'espèces hautement réactives, conduisant à des taux de minéralisation plus élevés.
- 4) Processus Fenton hétérogènes (par exemple, $H_2O_2 + (Fe^{2+} / Fe^{3+}) + \text{solide}$ ou $H_2O_2 + \text{fer de valence zéro}$).

b) Processus basée sur l'ozonation

Pendant l'ozonation, les polluants peuvent être dégradés par deux différentes voies: réactions directes avec O_3 et réactions indirectes avec des radicaux hydroxyles. A des valeurs de pH élevées, il y a une concentration plus élevée en groupements hydroxyles qui améliore la décomposition de l' O_3 par un mécanisme en chaîne complexe en radicaux hydroxyles qui peuvent réagir plus vite mais moins sélectivement que l'ozone [196]. En fait, les radicaux hydroxyles peuvent réagir 10^6 - 10^{12} fois plus rapidement que l'ozone et celui-ci est un oxydant sélectif qui attaque préférentiellement les fragments organiques riches en électrons [197]. Ainsi, l'oxydation de composés organiques par les radicaux hydroxyles à pH élevé est souvent plus efficace qu'à faible pH où la quantité des radicaux hydroxyles est plus faible et ne suffit pas à provoquer la décomposition attendue du fait de la présence d'ozone dissout [198].

La principale lacune dans l'ozonation est la minéralisation difficile de polluants. Les catalyseurs hétérogènes ont été trouvés comme une solution, ainsi que la photocatalyse hétérogène et, par conséquent, l'ozonation a été également associée à la photocatalyse, la recombinaison électron-trou baisse et la production de radicaux hydroxyles augmente [199] [200]. L'ajout de H_2O_2 pendant l'ozonation est également appliquée [194] [201].

L'ozonation c'est avérée être utile pour le traitement d'eau potable. Elle est particulièrement efficace quand des polluants toxiques sont présents et pour augmenter la biodégradabilité, pour permettre ensuite l'application de traitements biologiques [202].

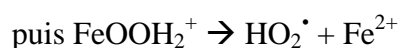
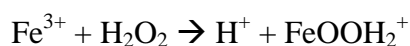
c) Processus basés sur Fenton

i) Processus Fenton classique

Le processus Fenton classique (Fenton, 1894) emploie des réactifs tous non toxiques pour l'environnement (décomposition de H_2O_2 en O_2 et H_2O avec de faibles quantités de sulfate de fer diluées) à la température et à la pression ambiantes et ne nécessite pas d'équipement particulier [194]. La réaction attendue est la suivante :



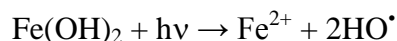
Il faut donc des cations Fe^{2+} pour initier la réaction. Le rendement optimal de ce procédé est typiquement réalisé à un pH d'environ 2,5-3,0 pour éviter la formation d'oxyhydroxyde avec les cations Fe^{3+} . Si le pH n'est pas suffisamment bas, la terminologie de processus "Fenton-like" est utilisée et la réaction s'écrit [194]:



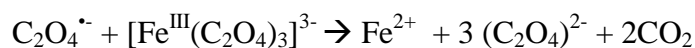
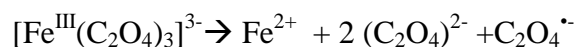
Les radicaux HO_2^\bullet réagissent ensuite avec l'eau pour donner des HO^\bullet .

ii) Processus Photo-Fenton et photo-Fenton-like

Ces Procédés ont été utilisés pour dégrader quelques pesticides. Il est bien admis que dans le photo-Fenton, l'irradiation UV- vis accélère la vitesse de régénération de cations Fe^{2+} (sous entendu hexaaqua) à partir de complexes et d'hydroxydes suivant :



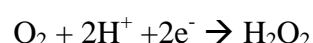
La réaction est aussi possible par décarboxylation de carboxylates ferriques [203]. De même, les complexes de trioxalate de Fe^{3+} sont aussi utilisés et ont une gamme d'absorption qui se prolonge jusqu'à 570 nm [204]. Dans ce cas, les réactions sont les suivantes :



Le processus photo-Fenton est plus efficace dans la génération des radicaux hydroxyles que le procédé Fenton conventionnel ou la photolyse seule et donne le taux de dégradation de composés organiques le plus élevé [205]. Le grand avantage est de permettre d'abaisser la quantité de catalyseur nécessaire pour assurer la réaction ce qui conduit à une compensation vis-à-vis des coûts supérieurs qu'impose l'utilisation de rayons UV ce qui rend le processus photo-Fenton concurrentiel avec le processus Fenton classique en ce qui concerne le coût global du traitement [203].

iii) Processus électro-Fenton

L'électro-Fenton se compose essentiellement d'un processus Fenton à assistance électrique et il s'agit d'un processus particulièrement respectueux de l'environnement. Les réactifs de Fenton sont ajoutés dans le réacteur et le matériau d'anode est une électrode inerte et/ou, en variante, fourni par les anodes, sous la forme de cations Fe^{2+} [206]. Il n'y a que H_2O_2 qui est ajouté. Il est possible d'éviter le stockage et le transport de cette eau oxygénée car elle peut être formée in situ par une réduction de l'oxygène à deux électrons dans un milieu acide, suivant la réaction:



Le procédé électro-Fenton est une option avantageuse par rapport au procédé conventionnel Fenton. Une plus faible concentration de cations Fe^{3+} est requise en comparaison avec le procédé de Fenton classique, du fait de l'électro-régénération des cations Fe^{3+} . La distance entre les électrodes doit être optimisée pour être suffisamment grande pour éviter l'oxydation des cations Fe^{2+} en Fe^{3+} à l'anode, mais pas trop grande parce qu'il faut un transfert de masse des cations Fe^{3+} vers la surface de la cathode [206]. Comme dans le cas du procédé photo-Fenton, le prix de revient du catalyseur doit être très faible pour conduire à la compensation des coûts de l'électricité. L'efficacité de l'Électro-Fenton peut être augmentée en appliquant un rayonnement UV et le procédé devient un photo-électro-Fenton [203].

d) Photocatalyse hétérogène

La photo-nano-catalyse qui fait l'objet de ce travail a été détaillée dans l'introduction du chapitre 3. Le principal avantage de ce procédé est la possibilité d'utiliser la lumière du soleil comme énergie renouvelable et sans coût pour produire des radicaux oxydants hydroxyles à partir de NP d'oxydes semi-conducteurs [207]. Cette approche présente un avantage économique certain vis-à-vis des processus qui impliquent l'utilisation d'ozone, des lampes et/ou des électrodes [208]. Autre avantage, il est possible d'utiliser la lumière solaire pour les molécules qui sont testées ici (carbendazime) et pour la désinfection d'eau contaminée par des micro-organismes pathogènes [209] [210].

IV.2. Partie expérimentale

IV.2.1. Réacteur

Toutes les réactions d'oxydation photocatalytiques ont été effectuées dans un réacteur à doubles parois de 22 cm de longueur et de 7 cm de diamètre (diamètre interne est de 6 cm). Le réacteur utilisé est muni d'une lampe halogène qui sert de source de lumière visible. Cette lampe est mise à l'intérieur du réacteur dans une jaquette à doubles parois de longueur 17 cm et de diamètre 4 cm (diamètre interne de 3,5 cm). Les deux récipients à doubles parois sont reliés à un thermostat. La double paroi du réacteur en lui-même est utilisée pour régler la température interne à la température ambiante, tandis que la jaquette à doubles parois est utilisée pour deux raisons i) pour protéger la lampe en empêchant le contact direct avec le milieu réactionnel, ii) pour empêcher le réchauffement rapide du milieu réactionnel sous la puissance de la lampe qui est proche du milieu réactionnel. Cette position interne de la lampe assure plus d'homogénéité dans la distribution des rayonnements et moins de perte de puissance. Le réacteur est aussi muni d'une entrée et d'une sortie de gaz afin d'être utilisable pour des réactions à atmosphères contrôlées. Le système est mis sur un agitateur magnétique à l'intérieur d'une chambre noire. Cette chambre noire empêche toute pollution par de la lumière externe. Un dessin détaillé du réacteur utilisé est présenté Figure (IV-7).

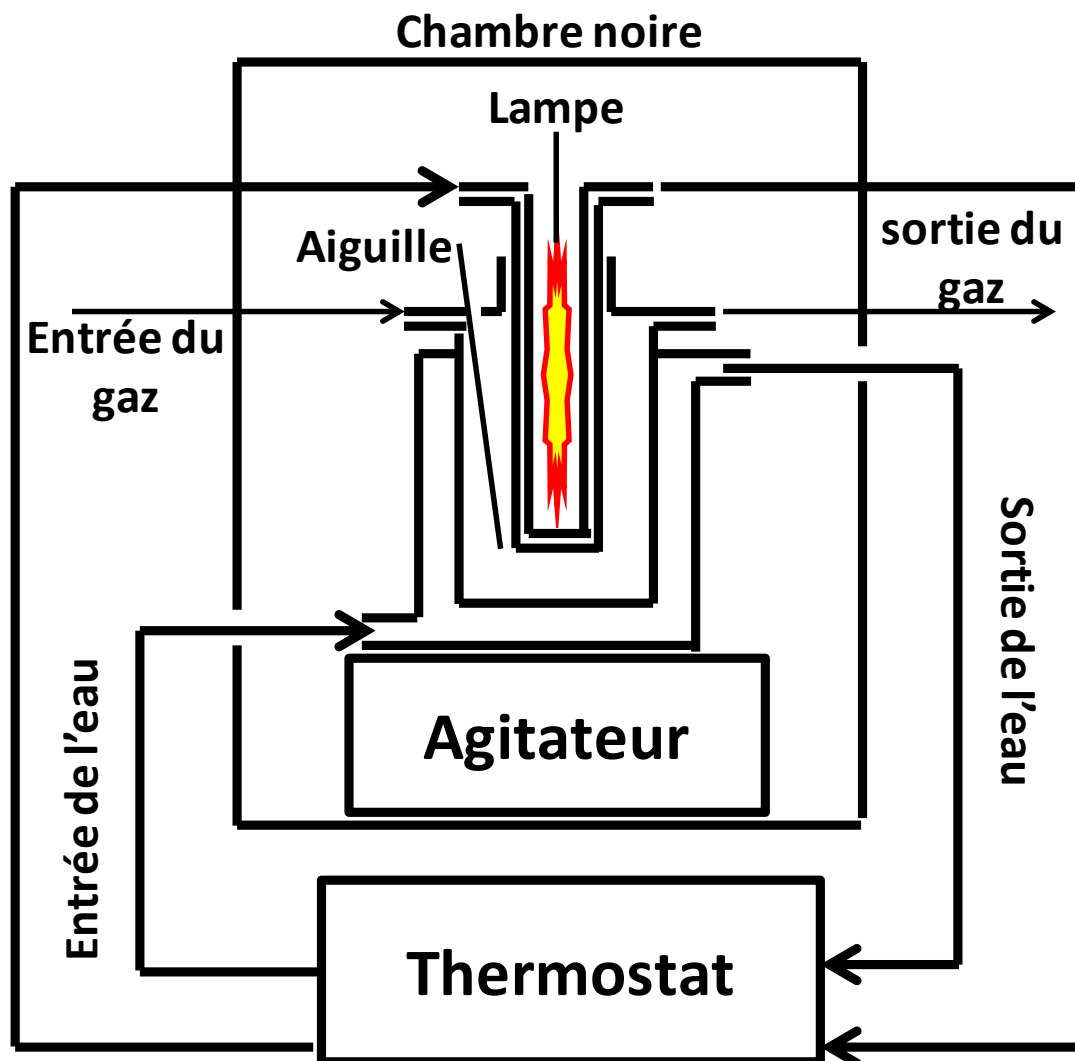
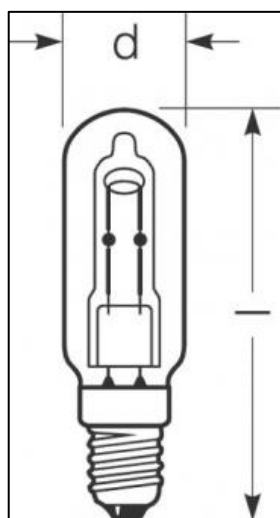


Figure IV-7- Dessin détaillé du réacteur utilisé dans les réactions d'oxydation photocatalytiques du carbendazime

La lampe utilisée est de type Halogène RJH-TD Radium, 100W/230V/c/E27, une représentation de la lampe ainsi qu'une photo réelle du réacteur sont présentées dans les Figures (IV-8-A et B). Le spectre d'émission de la lampe est présenté dans la Figure (IV-9).



(A)

(B)

Figure IV-8- Représentation de la lampe utilisée de type Halogène RJH-TD Radium (A) et une photo réelle du réacteur utilisé (B)

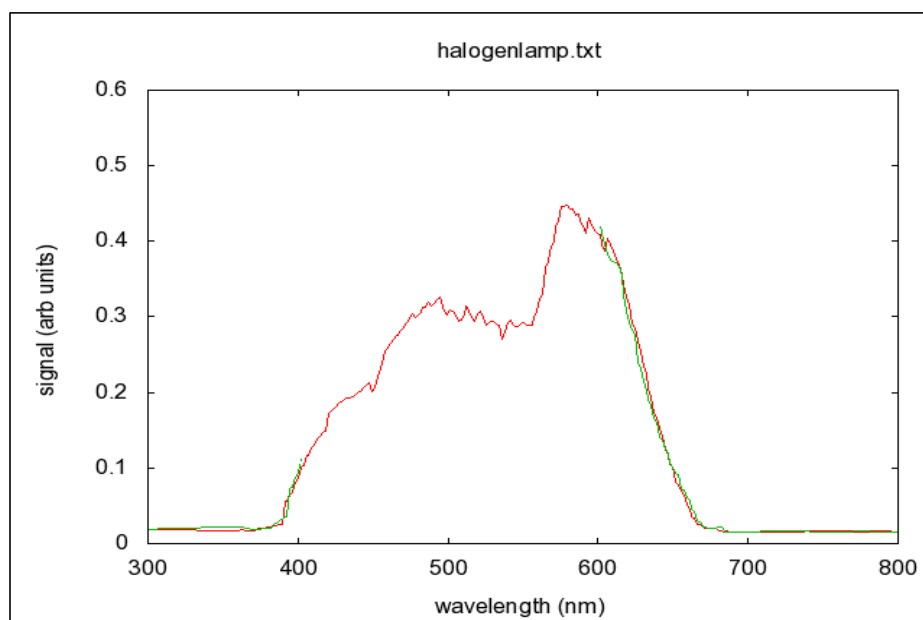


Figure IV-9- Spectre d'émission de la lampe utilisée

IV.2.2. Chromatographie liquide haute performance (HPLC)

L'identification des produits de la réaction a été réalisée d'abord en utilisant la technique de chromatographie liquide haute performance (HPLC). L'HPLC (figure (IV-10)) est une technique de séparation qui implique l'injection d'un petit volume d'échantillon liquide dans un tube rempli de petites particules (de 3 à 5 μm de diamètre) appelé la phase stationnaire, où les composants individuels de l'échantillon, se déplacent le long d'un tube tassé (colonne) avec un liquide (phase mobile) qui est forcé à passer dans la colonne par la très basse pression imposée par une pompe. En principe, le LC et l'HPLC fonctionnent de la même manière sauf que la vitesse, l'efficacité, la sensibilité et la facilité d'utilisation d'un appareil d'HPLC est largement supérieure. Les composants de l'échantillon liquide sont séparés les uns des autres le long de la colonne par des forces physiques et/ou chimiques qui se créent entre ces composants et les particules qui forment la colonne. Les composants séparés sont détectés à la sortie de la colonne, à des temps différents, par un dispositif qui s'appelle le détecteur. Le temps de sortie de chaque molécule est appelé son temps de rétention et il dépend de plusieurs facteurs comme la nature de la colonne, les forces d'interactions qui existent entre la molécule et les particules de la colonne, le volume de l'injection, le débit, la température du four et la nature du gaz employé en phase mobile. À la fin de chaque mesure, les résultats sont affichés sur l'écran de l'ordinateur sous forme de pics selon les temps de rétention de chaque molécule. Le résultat obtenu est appelé un chromatogramme. L'aire de chaque pic peut être utilisée pour calculer la concentration du composant à condition qu'une courbe d'étalonnage fiable soit effectuée.

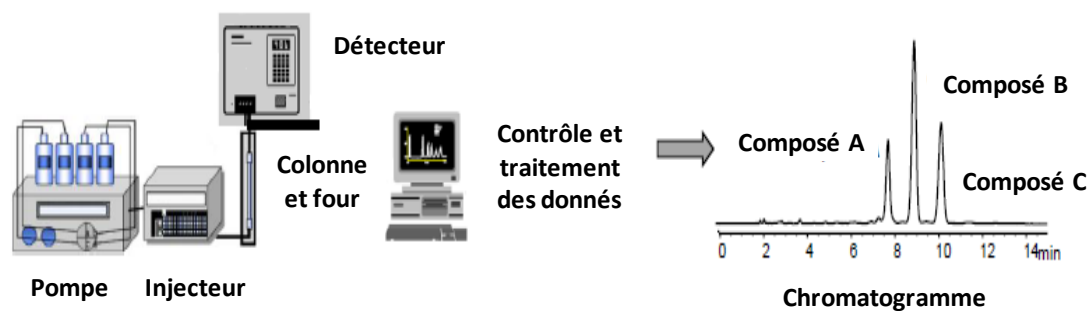


Figure IV-10- Représentation des parties de l'HPLC

Dans nos analyses, la suivie de la disparition du carbendazime a été réalisée par un appareil HPLC de type Shimadzu équipée d'un détecteur photodiode (DAD). La colonne utilisée était de type Elite LaChrom Genesis C₁₈ (4 µm, 120*4,6 mm). La détection à la sortie de la colonne a été effectuée à une longueur d'onde de 280 nm qui est la longueur d'onde maximale de l'absorption du carbendazime dans nos conditions de pH. Un mélange méthanol/eau (40/60% v/v) a été utilisé comme éluant. Le débit de l'éluant était de 1 ml.min⁻¹ et le volume de l'injection était de 20 µl. cette méthode a été réalisée par Boudina et al. en 2003 [211].

IV.2.3.Développement du test photocatalytique

En pratique, une solution de carbendazime de concentration 20,04 ppm a été préparée. Pour chacune des réactions photocatalytiques, 75 mg du catalyseur est mis dans le réacteur et 98 ml de la solution précédemment préparée de carbendazime est ajouté. Le pH du milieu réactionnel est ajusté à 2,6 à l'aide d'un pH-mètre et de quelques gouttes d'une solution 1 mol.L⁻¹ de H₂SO₄. Le réacteur est fixé sur un agitateur magnétique à l'aide d'un support muni de pinces et relié ensuite à un thermostat pour régler la température à 25°C dans le réacteur. Après 30 minutes d'équilibre, 2 ml d'une solution commerciale de H₂O₂ 30 % en poids sont ajoutés, la lampe est allumée et le chronomètre est déclenché. Des prélèvements ont été effectués à des temps différent (3, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 minutes) afin d'étudier la cinétique de chaque réaction. Les prélèvements ont été effectués à l'aide d'une longue aiguille de 15 cm et d'une seringue et d'un filtre membranaire (particules de 0,2 µm de diamètre) pour filtrer la solution et éliminer le solide et les petites NP qui restent dispersées en solution (colloïdes, non visibles à l'œil). Le volume de chaque prélèvement ne dépasse pas le 2 ml, et il est mis dans un petit pilulier spécifique. Les prélèvements sont ensuite passés sur un appareil HPLC-DAD en utilisant la méthode précédemment décrite afin de déterminer la quantité de carbendazime restant en solution et par suite, la quantité qui a disparu en fonction du temps. Cette concentration a été déterminée en se basant sur une courbe d'étalonnage préparée avec des solutions de carbendazime de concentrations connues.

Afin d'étudier la possibilité d'utiliser les catalyseurs préparés dans les conditions ambiante de température et de pression et à la lumière solaire (ou la lumière de la chambre), quelques tests ont été arrêtés après 300 minutes de réaction (la lampe et le thermostat ont été arrêtés) mais la solution est restée sous agitation en ouvrant la chambre noire et la réaction a continué d'abord sous la lumière du jour (et ensuite sous la lumière de la chambre le reste de la nuit) et jusqu'à 1400 minutes. Au bout des 1400 minutes, un prélèvement a été effectué et passé en HPLC-DAD pour déterminer la concentration restante de carbendazime et comparer cette quantité à la quantité qui a été déterminée à 300 minutes.

IV.3. Principaux résultats

Afin de montrer que la réaction est assistée par la lumière, deux réactions ont été effectuées et sont présentées dans la figure (IV-11), une a été faite avec le catalyseur Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ mais sans lumière, et la seconde dans les mêmes conditions mais sans catalyseur. Des concentrations de carbendazime pratiquement inchangées ont été mesurées après 330 minutes de réaction.

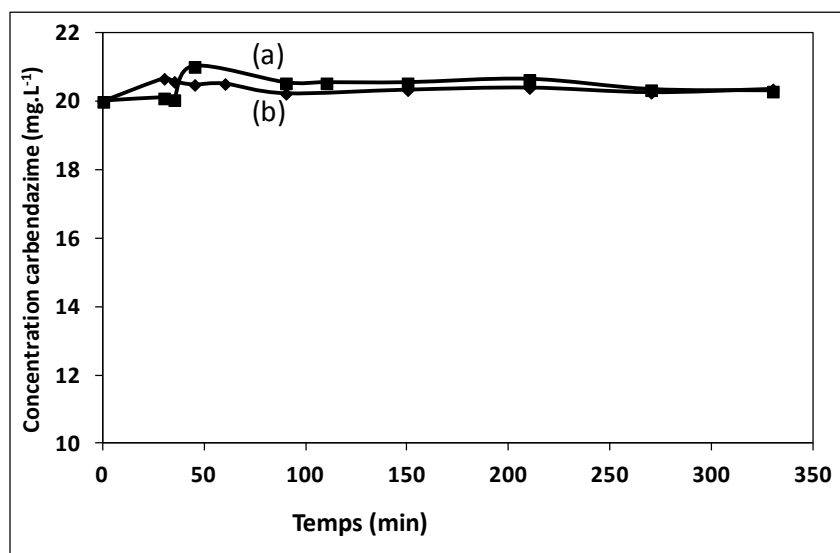


Figure IV-11- Courbes cinétiques de décomposition du carbendazime, (a) sur le catalyseur Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ mais en l'absence de la lumière et (b) sans présence de catalyseur

Une autre réaction a été effectuée sur la silice blanche SiO₂ (0.3M+MA). Les résultats obtenus sont présentés Figure (IV-12). Cette réaction a été effectuée à pH 2,6, en

présence de H_2O_2 et sous lumière visible. La courbe cinétique montre deux oscillations successives, une très étroite suivie d'une très large. La première oscillation est attribuée à une réaction sur la surface directement accessible des grains. La seconde correspond plutôt à une adsorption-désorption et puis une oxydation sur la surface interne des pores de la silice, mais la concentration en carbendazime reste très élevée à la fin de cette réaction (14,4 ppm résiduel après 330 min de test).

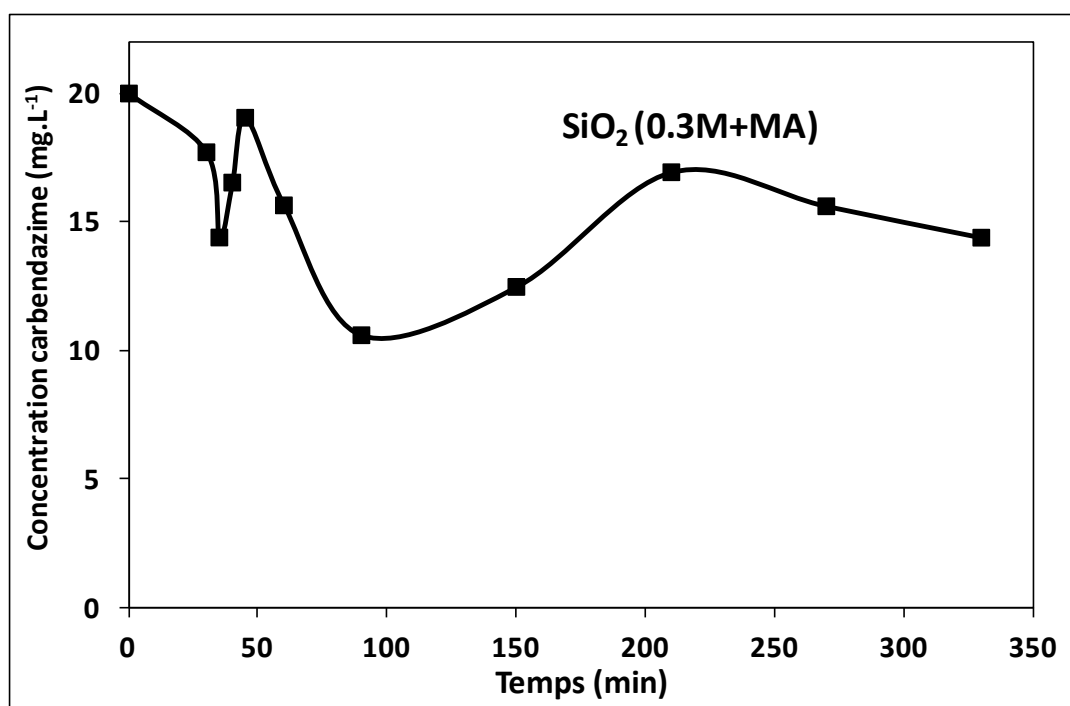


Figure IV-12- Courbe de cinétique de la réaction de la dégradation du carbendazime en présence de la silice SiO_2 (0.3M+MA)

Afin de comparer la cinétique et l'effet photocatalytique de nos catalyseurs avec le photocatalyseur le plus utilisé dans la littérature, la réaction a été effectuée d'abord avec l'oxyde de titane TiO_2 de type P25 Degussa 75% d'anatase et 25% de rutile et à pH 9. Une lampe UV a été utilisée dans cette réaction particulière qui a été effectuée à l'air et en présence de 2 ml de H_2O_2 à 30 % en poids. Le résultat cinétique est montré figure (IV-13) et est superposé dans cette figure avec le résultat obtenu avec la silice blanche SiO_2 (0.3M+MA). Une absorption importante est observée dans les premiers 30 minutes sur la silice blanche (sans dégradation). Par contre, le TiO_2 montre une activité photocatalytique et une vitesse de dégradation du carbendazime très importante. Plus de 90 % du carbendazime disparaît après 330 minutes de réaction. Mais tout le carbendazime n'est pas détruit.

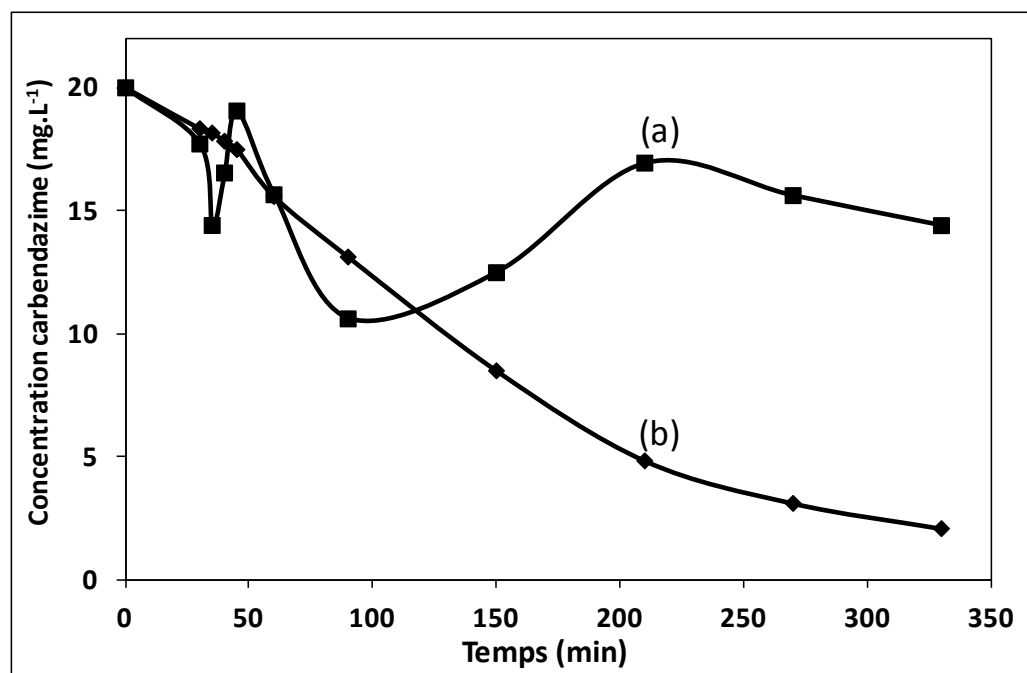


Figure IV-13- Courbes cinétiques des réactions de décomposition du carbendazime en présence d'une silice seule la SiO₂ (0.3M+MA) (a) et en présence du TiO₂ de type P25 Degussa (massique)

Deux réactions ont ensuite été effectuées en présence de la lumière visible et de 2 ml de H₂O₂ 30 % en poids sur le catalyseur Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃ qui avait donné de bons résultats en oxydation du méthanol, une des réactions a été faite à pH acide (2,6) et l'autre à pH basique (9, addition de soude). Les résultats cinétiques aux deux pH sont différents et comparés Figure (IV-14). Dans les premières 30 minutes, il y a une très forte absorption du carbendazime sur la surface du catalyseur à pH basique et avant l'ajout du H₂O₂ mais sans réaction. Après l'ajout de H₂O₂, la concentration libre en solution ré-augmente légèrement puis reste presque constante. L'activité catalytique n'est pas mauvaise puisque très peu de carbendazime en solution est détecté après 330 min de test (3,1 ppm). Le mécanisme de la réaction d'après des études antérieures sous UV et sans catalyseur [212] passe par une déprotonation et la formation de 2-aminobenzimidazole et le maximum activité est observé à pH 11. Avec nos catalyseurs, sous irradiation visible, le mécanisme de réaction est différent, et la meilleure activité est observée à pH acide. Dans ce cas, l'absorption initiale est moins importante mais tout le carbendazime est éliminé après 330 min de réaction. Ce résultat peut sembler en contradiction avec les résultats obtenus sur le TiO₂ de

référence qui donnait une activité photocatalytique importante à pH 9. La différence s'explique, comme déjà introduit dans la partie bibliographique, par la formation d'un oxyhydroxyde de fer qui ralentit la réaction lorsque le pH n'est pas suffisamment acide (Boudina et al).

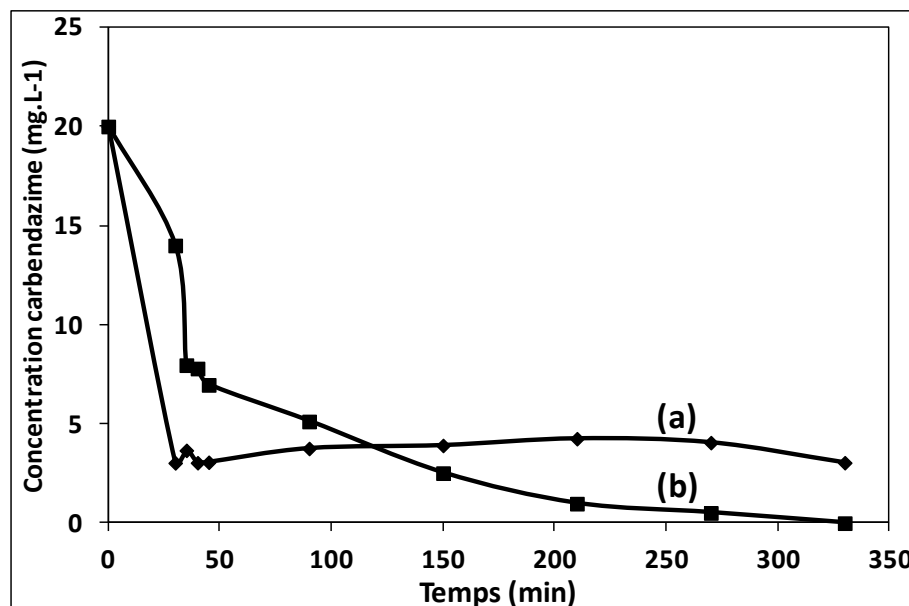


Figure IV-14- Courbes cinétiques des réactions sur le catalyseur Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃ (a) dans un milieu basique (pH=9) et (b) dans un milieu acide (pH=2,6)

Afin de comparer nos catalyseurs entre eux, des ensembles des réactions ont été effectués sur chaque série des catalyseurs. La figure (IV-15) montre les résultats obtenus sur la série de catalyseurs tous préparés avec la silice SiO₂ (2M) après traitement hydrothermal mais en utilisant différentes conditions pour déposer le fer b(chlorure ou nitrate de fer comme précurseurs ; cyclohexane ou hexane comme solvants organiques). Des adsorptions plus importantes ont été observées sur les catalyseurs préparés avec le nitrate de fer comme précurseur, et des activités catalytiques plus importantes sont observées sur ces mêmes catalyseurs avec des convertirons de 93% pour le Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_NO₃ et 100% sur Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃ qui est le plus actif. Le Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃ est exceptionnel car il correspond à une absorption particulièrement importante de carbendazime après les 30 min d'équilibration que nous avons employées et cette absorption continue au delà. De plus, ce catalyseur conduit à 100% d'élimination du carbendazime en moins de 330 min. Vu la façon dont la silice a été préparée dans cet échantillon, il s'agit essentiellement d'ovoïdes de NP dispersées dans les grains de

silice. Malgré la grande taille du carbendazime, bien supérieure à celle du méthanol étudié au chapitre précédent, ces ovoïdes sont accessibles et activées par la lumière visible.

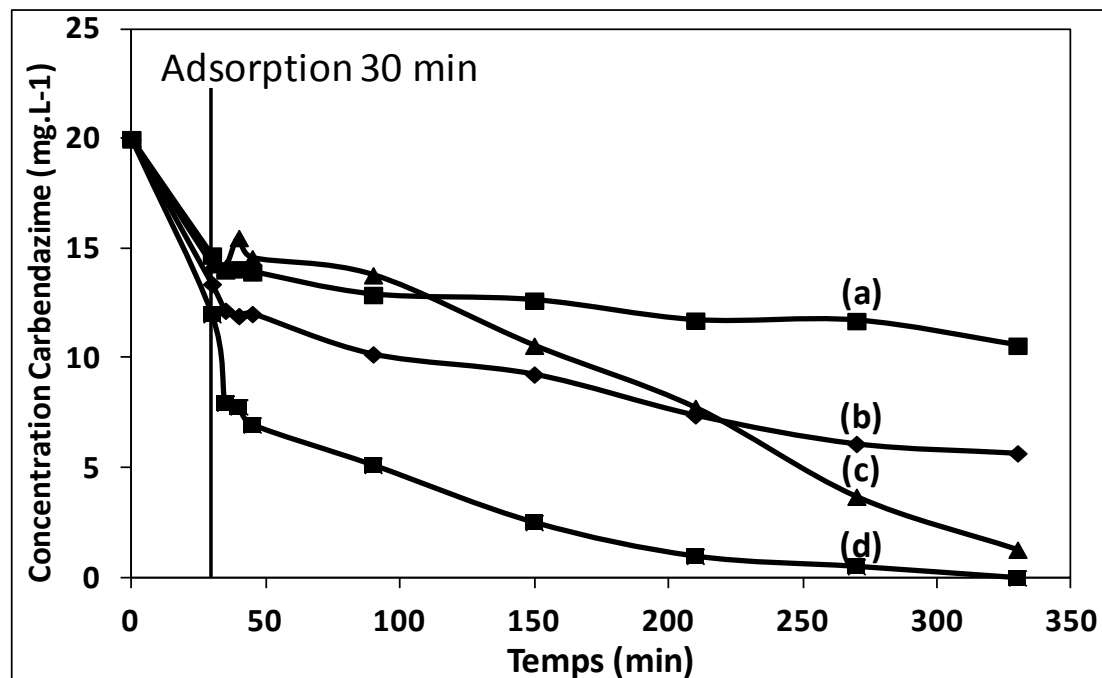


Figure IV-15- Courbes cinétiques de la décomposition du carbendazime sur la série des catalyseurs préparés avec la silice SiO₂ (2M), (a) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl, (b) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl, (c) Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_NO₃ et (d) Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃.

Les résultats obtenus sur la série des catalyseurs préparés avec la silice SiO₂ (0.3M+MA) d'abord avec traitement hydrothermal, mais avec deux modes de dépôt du fer (CYC NO₃ (a) et CYC Cl (b)) sont comparés Figure (IV-16). Ces deux catalyseurs qui ne contiennent pas d'ovoïdes sont plus actifs que ceux précédemment décrits. Une meilleure activité est obtenue si la silice est remplacée par la silice équivalente mais obtenue sans HT. Malgré une teneur moins importante en fer, l'échantillon Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl permet d'obtenir un taux de conversion du carbendazime de 95% après 330 minutes de réaction. Mais le taux de lixiviation avec cette silice est très important et il est difficile de savoir si la bonne activité provient des espèces lixiviées ou des NP d'oxyde. La lixiviation reste un problème majeur qui est rencontré quand les catalyseurs sont préparés avec les silices non traitées hydrothermalement. Le tableau (IV-1) résume les résultats obtenus avec les échantillons Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ et Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans

HT)_CYC_NO₃. Il y a beaucoup moins d'absorption que sur les échantillons obtenus avec des silices (2M). Cela semble cohérent avec l'idée de moins de connections ouvertes entre les mésopores qui gêne la diffusion des molécules de carbendazime vers l'intérieur des grains. Le taux de conversion du carbendazime est de 72% pour le premier échantillon et de 81% pour le second, mais un taux de lixiviation de fer est beaucoup plus important (3 fois plus élevé) avec le second catalyseur.

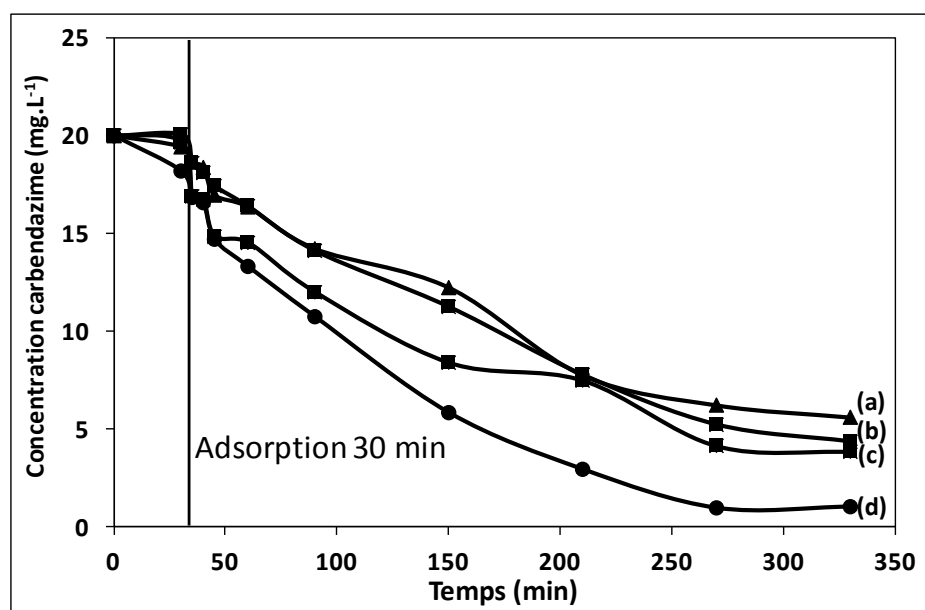


Figure IV-16- Courbes cinétiques des réactions de décomposition du carbendazime sur une série de catalyseurs préparés sur la silice SiO₂ (0.3M+MA) avec et sans traitement hydrothermale, (a) Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃, (b) Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_Cl, (c) Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO₃ et (d) Fe(7)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl

Tableau IV-1- Comparaison des activités catalytiques et des taux de lixiviation de fer entre deux échantillons préparés sur la même silice (SiO₂ (0.3M+MA)) avec et sans traitement hydrothermale

Échantillon	Concentration de carbendazime après 300 min (mg.L ⁻¹)	Pourcentage de lixiviation de fer
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO ₃	5,60	5 (%)
Fe(7)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO ₃	3,84	14 (%)

A titre prospectif, les mêmes tests ont été effectués sur deux catalyseurs ferrites triples/SBA-15. Les deux catalyseurs sélectionnés Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃/Cl/NO₃ et (b)

Chapitre IV. Application pour la dépollution des eaux, oxydation photocatalytique du carbendazime

Fe(3)/Co(2)/Cr(2)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_NO₃/Cl/NO₃ sont des ferrites contenant du cobalt et du chrome. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (IV-17) et le tableau (IV-2). Les ferrites sont beaucoup moins actives que les échantillons ne contenant que du fer : il n'y a que 50% de conversion du carbendazime après 330 minutes de réaction. Par contre le taux de lixiviation du fer sont bien plus faibles, trois à quatre fois plus bas, que ceux mesurés sur les échantillons de Fe/SBA-15. Le taux de lixiviation reste toutefois 5 fois plus élevé avec la silice non traitée hydrothermalement.

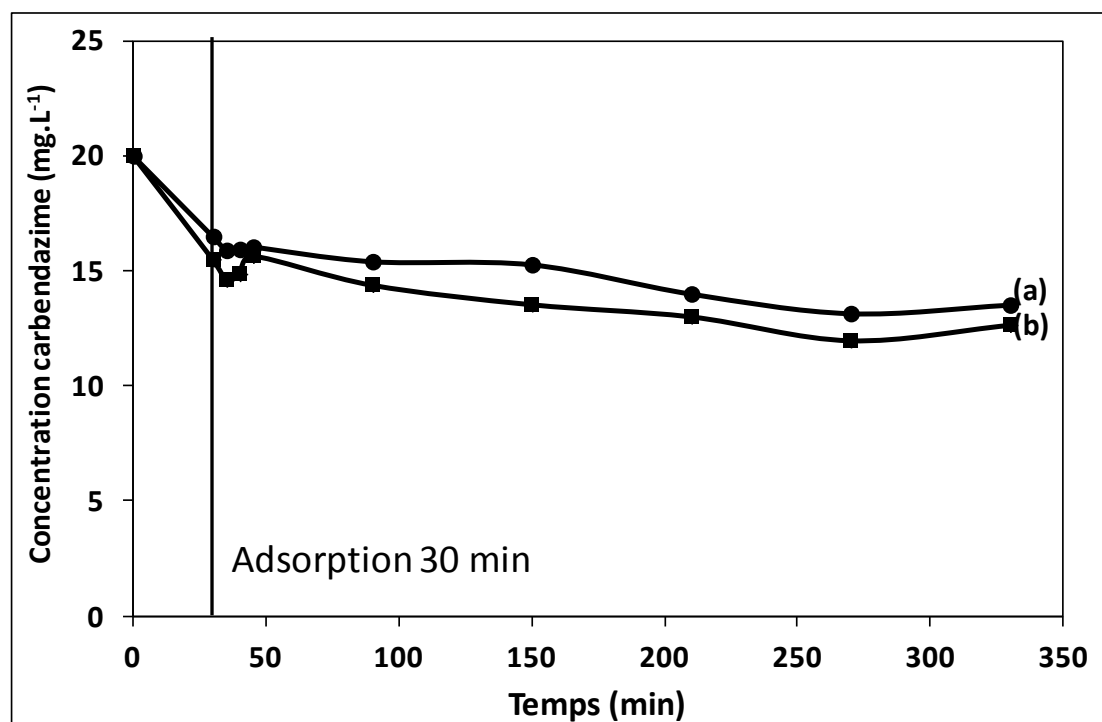


Figure IV-17- Courbes cinétiques de décomposition du carbendazime sur les deux échantillons (a) Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃/Cl/NO₃ et (b) Fe(3)/Co(2)/Cr(2)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_NO₃/Cl/NO₃

Tableau IV-2- Comparaison des activités catalytiques et des taux de lixiviation de fer entre deux échantillons préparés sur la même silice (SiO₂ (0.3M+MA)) avec et sans HT

Échantillon	Concentration de carbendazime après 300 min (mg.L ⁻¹)	Pourcentage de lixiviation de fer
Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃ /Cl/NO ₃	13,52	1 (%)
Fe(3)/Co(2)/Cr(2)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_NO ₃ /Cl/NO ₃	12,65	5 (%)

Concernant l'accessibilité des espèces actives dans les grains de silice, nous avons constaté que contrairement à ce qui a été observé pour le méthanol, et avec le même échantillon, l'activité de NP moulées de l'échantillon Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃, encagées dans la silice, est bien inférieure à celle des mêmes NP après leur extraction à la soude. Cela démontre l'importance de l'adsorption sur la surface de la silice dans le cas de carbendazime, puisqu'en oxydation du méthanol les mêmes résultats ont été obtenus avec les mêmes NP avant et après extraction de la silice. Ca peut être expliqué par un effet de confinement qui est perceptible avec le carbendazime qui est une grosse molécule mais ce n'est pas le cas avec une petite molécule comme le méthanol.

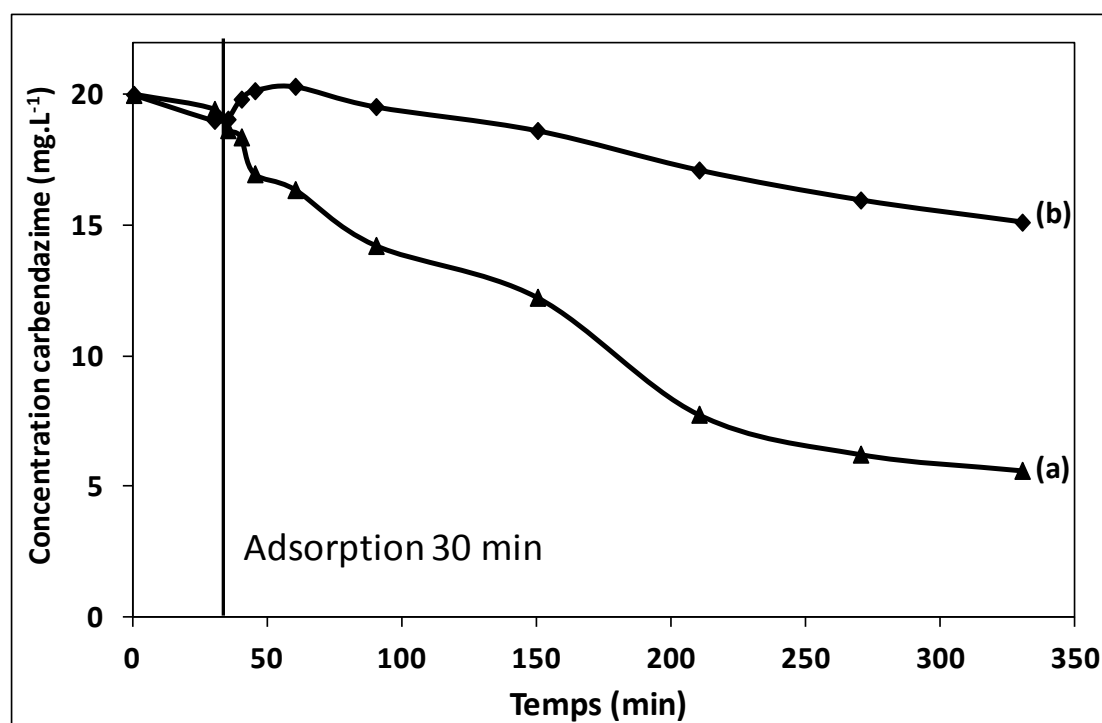


Figure IV-18- Courbes comparatives entre la cinétique de décomposition du carbendazime sur l'échantillon Fe(12)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ (a) et les nanoparticules du même échantillon extraites de la silice par une solution NaOH 2 mol.L⁻¹ 2 heures à 80°C (b)

Les résultats obtenus avec des ferrites doubles de Co, de Ni, de Zn et de Cd sont regroupés figure IV-18. Il n'y a qu'avec l'échantillon dopé au Cd²⁺ et au Zn²⁺ que l'activité est importante et permet l'élimination de 100% du carbendazime en moins de 330 min de tests.

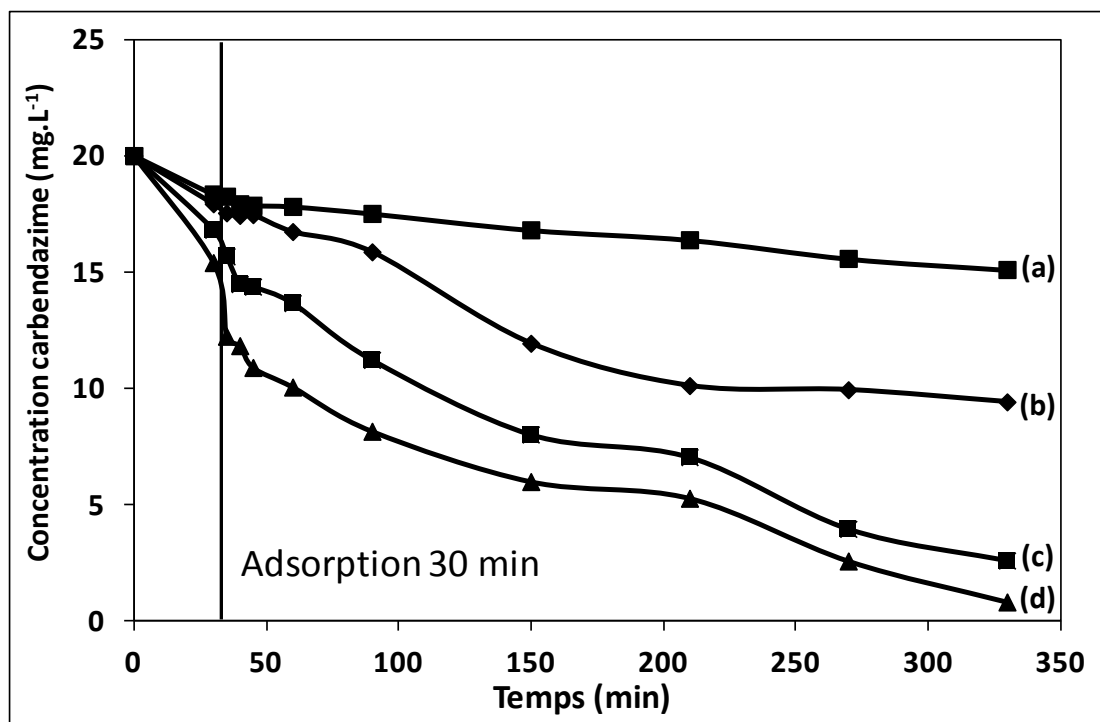


Figure IV-19- Courbes cinétiques des réactions de décomposition du carbendazime sur la série des catalyseurs préparés sur la silice SiO₂ (0.3M+MA) (a) Fe(6)/Ni(6)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_Cl, (b) Fe(6)/Co(6)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_Cl, (c) Fe(6)/Zn(6)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃ et (d) Fe(6)/Cd_SiO₂(0.3M)_CYC_NO₃

Les deux cadrans de la figure (IV-20) reprennent des courbes cinétiques obtenues sur des échantillons contenant du fer et du chrome. Les valeurs d'activité et de lixiviation sont résumées dans le tableau (IV-3). En générale, l'activité augmente avec les teneurs en chrome. Les échantillons qui sont les plus lividités (les échantillons préparés avec la silice SiO₂ (0.3M+MA- sans HT) ne sont pas les plus actifs. L'activité relative des NP d'oxydes éventuellement réduites in-situ lors de la catalyse, est ainsi démontrée.

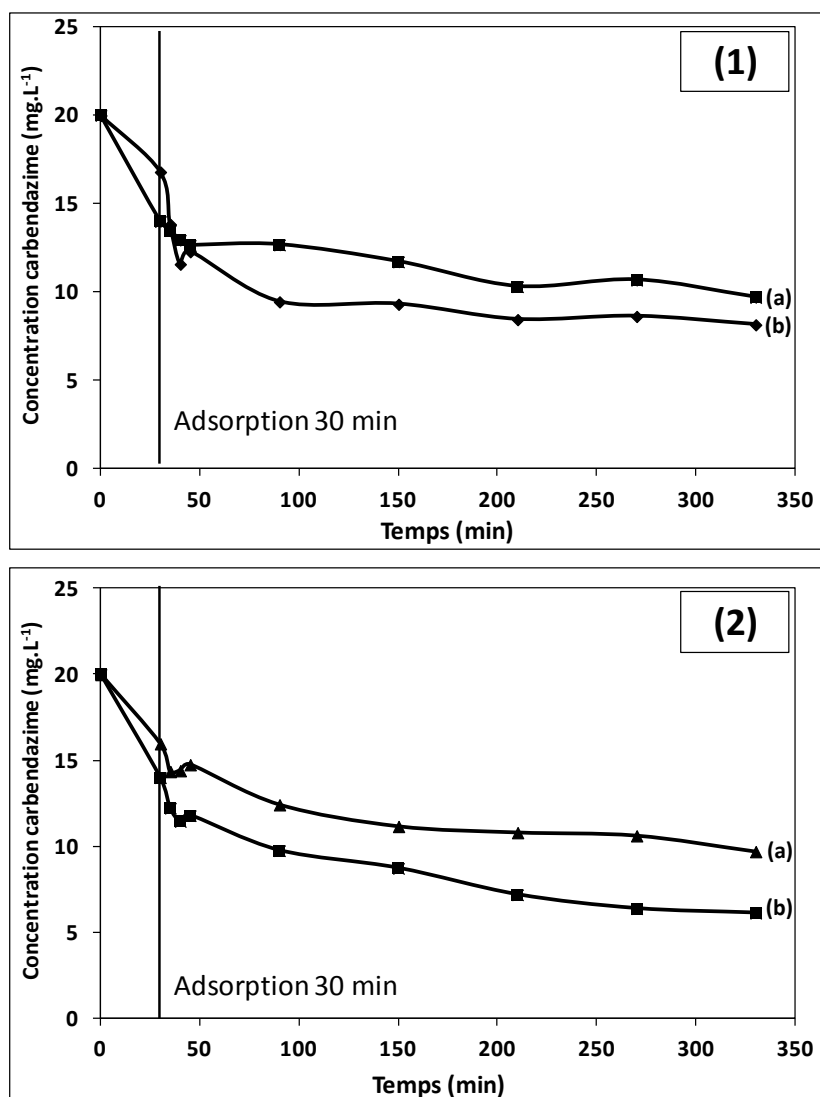


Figure IV-20- Variation de l'activité catalytique en fonction du taux de chrome dans le catalyseur, cadran (1) les échantillons préparés sur la silice SiO₂ (0.3M+MA-sans HT), (a) Fe(6)/Cr(1)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_NO₃ et (b) Fe(3,5)/Cr(3,5)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_NO₃ et cadran (2) les échantillons préparés sur la silice SiO₂ (0.3M+MA), (a) Fe(9)/Cr(3)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃ et (b) Fe(7)/Cr(5)_SiO₂(0.3M+MA)_NO₃

Tableau IV-3- Comparaison des activités catalytiques et des taux de lixiviation de fer entre deux échantillons préparés sur la même silice (SiO₂ (0.3M+MA)) avec et sans traitement hydrothermale

Échantillon	Concentration de carbendazime après 300 min (mg.L ⁻¹)	Pourcentage de lixiviation de fer
Fe(3,5)/Cr(3,5)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_NO ₃	8,16	10 (%)
Fe(7)/Cr(5)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	6,12	4 (%)
Fe(6)/Cr(1)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_NO ₃	9,70	-
Fe(9)/Cr(3)_SiO ₂ (0.3M+MA)_NO ₃	9,70	-

Chapitre IV. Application pour la dépollution des eaux, oxydation photocatalytique du carbendazime

Pour des raisons techniques, seuls les échantillons de cette année ont pu être passés en TOC, les résultats de carbone total obtenus sont résumés dans le tableau (IV-4). Les résultats du carbone inorganique ne sont pas mis car les valeurs sont identiques avec de l'eau pure utilisée, ce qui indique qu'une petite quantité d'IC est formée ou non détectable à cause de la faible concentration du carbendazime mise en initiale (seulement 20 ppm). Les résultats du TC montrent que l'activité de tous les catalyseurs est forte. Avec le catalyseur Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃, 100% du carbendazime est transformé, mais il ne reste que 53% du carbone introduit en solution. 47% du carbone reste donc adsorbé sur la surface du catalyseur. D'après les études structurales du chapitre 2, ce catalyseur contient essentiellement des NP d'oxyde moulées interne. Les catalyseurs très enrichis en particules externes d'hématite sont beaucoup moins actifs.

Tableau IV-4- Valeurs de TC mesurées sur les liqueurs après tests catalytiques de quelques échantillons à base d'oxyde de fer et de ferrites

Echantillon	TC (mg.L ⁻¹)	Pourcentage de décomposition
Carbendazime	11,30	-
Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl	8,64	24 (%)
Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_NO₃	9,69	14 (%)
Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_Cl	9,19	19 (%)
Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃	5,28	53 (%)
Fe(7)/Cr(5)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃	8,55	24 (%)
Fe(6)/Cr(1)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO₃	8,06	29 (%)
Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO₃/Cl/NO₃	8,56	24 (%)
Fe(3)/Co(2)/Cr(2)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO₃/Cl/NO₃	9,83	13 (%)
Fe(3,5)/Cr(3,5)_SiO₂(0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO₃	8,18	28 (%)

Le tableau (IV-5) résume les informations qui ont été obtenues à la lumière solaire. Le résultat obtenu sur le dioxyde de titane de référence est sans appel : l'activité catalytique s'arrête. Ce n'est pas le cas avec tous les échantillons au fer ou aux

Chapitre IV. Application pour la dépollution des eaux, oxydation photocatalytique du carbendazime

ferrites qui continuent tous à fonctionner et 100% de décomposition du carbendazime est obtenu après 1400 minutes de test.

Tableau IV-5- Activités catalytiques des catalyseurs dans les conditions ambiantes de température, de pression et de lumière (solaire et lumière de la chambre)

Nom de l'échantillon	Concentration après 300 min (mg.L ⁻¹)	Pourcentage consommé après 300 min	Concentration après 1400 min (mg.L ⁻¹)	Pourcentage consommé après 1400 min
TiO2 (P25 degussa)	2,07	90	2,76	86
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO ₃	5,60	72	0,13	99
Fe(12)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl	4,35	78	0,00	100
Fe(7)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_NO ₃	3,84	81	0,00	100
Fe(7)_SiO ₂ (0.3M+MA-sans HT)_CYC_Cl	1,03	95	0,00	100
NP-Fe(12)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO ₃	15,11	24	5,02	75
Fe(6)/Co(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl	9,40	53	0,84	96
Fe(6)/Cr(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO ₃	0,00	100	0,00	100
Fe(6)/Cd(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO ₃	0,79	96	0,00	100
Fe(6)/Ni(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl	15,10	25	13,99	30
Fe(6)/Zn(6)_SiO ₂ (0.3M+MA)_CYC_NO ₃	2,58	87	0,00	100

IV.4. Conclusions

Les résultats présentés dans ce chapitre sont prometteurs dans la mesure où il nous aide à bien comprendre la réactivité photocatalytique des catalyseurs que nous préparons en les appliquant directement à un problème sociétal (dépollution des eaux, le carbendazime en tant qu'exemple d'application).

Nos catalyseurs fonctionnent très bien sous irradiation visible. Des tests ont été effectués à la lumière solaire et ont également bien fonctionnés puisque 20 ppm de carbendazime ont été supprimés (ou absorbés). Avant une possible utilisation pratique, il reste à vérifier si il s'agit d'une simple absorption ou pas. De plus, est-il possible d'optimiser les conditions de synthèse de façon à n'avoir que des NP internes ou que des NP externes (sans espèces dispersées qui compliquent le problème sans activer les catalyseurs).

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse réalisé en trois ans et avec deux périodes de six mois annuelles a été particulièrement contraignant car il a fallu couvrir quatre sujets complémentaires et différents.

Le premier sujet a concerné la préparation de silice de propriétés contrôlées à partir d'un seul surfactant, le P123, et d'une seule source de silice, le TEOS. Nous avons employé des concentrations d'acide distinctes, des durées de maturation distinctes et également des traitements hydrothermaux (130°C, 33 heures), pour les mêmes concentrations de réactifs. Nous avons réalisé qu'il est impossible d'obtenir différentes tailles de mésopores par réplication de la silice autour des micelles organiques sans affecter fortement d'autres propriétés, par exemple, la taille et la forme des grains, la connectivité entre les mésopores et la réactivité chimique de la surface. Cette étude en elle-même, a demandé accès et interprétation de différentes techniques de caractérisation (MEB pour les formes des grains, SAXS pour l'ordre entre les mésopores, physisorption d'azote pour les volumes poreux, les surfaces spécifiques et les diamètres des pores). Une partie moins standard a concerné des expériences de déshydratation in-situ en spectroscopie UV-Visible et NIR. Cette partie a été initiée pour mettre en évidence les propriétés de surface différentes. Elle n'est que qualitative dans ce travail et une approche plus quantitative impliquant des mesures de RMN ^{29}Si et d'ATD-ATG est prévue. Autre aspect que nous n'avons pas eu le temps d'aborder : ces silices sont solubles dans les conditions que nous avons employé. Nous disposons de six silices distinctes en plus de 20g à chaque fois, ce qui permettra la préparation des NP d'oxyde de fer et de ferrites. Les caractérisations des trois silices obtenues avec un traitement hydrothermal, sont reprises dans le tableau ci-dessous à titre d'exemple :

Conclusions générales et perspectives

Échantillons	Paramètre de maille (a) (nm)	Diamètre des pores (nm)	Épaisseur de la paroi (nm)	V_{microporeux} (cm³.g⁻¹)
SiO₂ (0.3M)	11,8	9,1	2,7	0,028
SiO₂ (0.3M+MA)	10,0	8,2	1,8	0,039
SiO₂ (2M)	11,1	8,9	2,2	0,019

Le second sujet abordé a concerné la formation de NP à base de fer ou de ferrites sur ces silices. Les caractérisations effectuées ont été standards également (formes des NP en MEB et en MET, structures des oxydes en DRX) mais ont inclus des mesures de spectroscopie UV-Visible (environnement des ions de métaux de transition introduits comme dopants). Les observations essentielles faites avec les oxydes de fer sont:

- Le nitrate de fer conduit à une cristallisation d'oxyde de fer à l'intérieur des pores des silices. Dans ce cas, une structure spinelle (lacunaire) est obtenue dans nos conditions opératoires.
- Le choix d'une silice maturée et obtenue avec du HCl 0,3 mol.L⁻¹, permet d'obtenir des NP dispersées à l'intérieur des grains. Inversement, une silice obtenue dans l'HCl 2 mol.L⁻¹, donne des ovoïdes qui regroupent plusieurs dizaines de NP voisines. Cette forme particulière est associée au fait que les micropores de cette silice, se sont ouverts et sont passés dans le domaine mésoporeux et il n'y a qu'une très faible quantité de micropores détectée.
- Les échantillons obtenus à partir de chlorure de fer sont très différents du fait d'une migration des précurseurs de fer vers l'extérieur des grains. Dans ce cas, la cristallisation donne de l'hématite sous forme de plaquettes.
- Des ions dispersés sont également présents sur tous nos échantillons.

Concernant les ferrites, plusieurs phases cristallines ont été obtenues, le wurtzite, des équivalents d'hématite, des spinelles (lacunaires et inverses), le taux d'inversion en lui-même demandera des études complémentaires. Les paramètres de maille sont suffisamment différents, pour démontrer la présence de dopant dans la maille (par exemple, pour CdFe₂O₄, un paramètre de 8,699 Å est obtenu et pour la maille normale, on obtient 8,347 Å). Au moins deux types de particules externes ont été

Conclusions générales et perspectives

identifiés, des plaquettes, sans doute d'hydroxydes de cobalt ou de nickel, et des particules en forme de navette très cristallines.

Deux réactions photocatalytiques distinctes, une avec une petite molécule, le méthanol, (sujet 3), et une molécule plus encombrée dont l'élimination est un enjeu sociétal, le carbendazime, (sujet 4), ont ensuite été étudiées. Le tableau repris ci-dessous résume les résultats qui ont été obtenus uniquement dans les deux cas. Une colonne additionnelle est introduite pour discuter des propriétés optiques des catalyseurs. Un photocatalyseur idéal pour travailler sous lumière solaire devrait avoir une bande interdite la plus petite possible voir en dessous de 2 eV [213]. D'après ce tableau :

- La lixiviation n'est pas le facteur qui détermine l'activité catalytique.
- Les échantillons les plus actifs en méthanol comme en carbendazime sont ceux qui contiennent des ovoïdes moulés et internes.
- Le meilleur catalyseur est le Fe(12)_SiO₂(2M)_HEX_NO₃ dans le cas du carbendazime, et ce n'est pas le cas en oxydation du méthanol.
- Les ferrites souffrent moins de lixiviation que les échantillons à base de fer.

Les catalyseurs les plus prometteurs sont à base de fer plutôt que de ferrites et contiennent essentiellement des NP formées par moulage à l'intérieur des pores des silices, alors que les échantillons à base de ferrites ont présenté moins de lixiviation. Les particules externes d'hématite sont moins actives au moins quand la lumière visible artificielle est utilisée.

En perspective de ces travaux, trois voies semblent possibles :

- 1) Des études portant sur la sélectivité de la réaction dans le cas de l'oxydation du méthanol et sur les produits de dégradation formés dans le cas du carbendazime. Des techniques comme l'HPLC, le TOC, le GC-MS et des mesures d'IR sur les solides après tests. Les compléments qui seront apportés par spectroscopie NIR et UV-Visible avec la cellule environnementale HARRICK seront également évalués.
- 2) Des particules réduites ont été mises en évidence après les tests catalytiques sur les micrographies de MET, la nature exacte de ces NP reste à démontrer, mais leur forte coloration indique une forte densité en électrons qui serait

Conclusions générales et perspectives

compatible avec une attribution à une phase métallique. L'incidence des hétérojonctions métal-oxyde en agissant en jonctions de Schottky a sans doute un rôle à jouer pour expliquer les activités photocatalytiques que nous avons observées. Dans l'avenir nous allons continuer à étudier cet effet en privilégiant la réduction partielle des échantillons (par TPR ou par réduction avec NaBH_4) avant les utiliser pour effectuer les tests photocatalytiques. Des dépôts et réduction d'or ou d'argent sur les NP d'oxyde du fer seront également envisagés.

- 3) Les études les plus récentes dans le domaine de la photocatalyse ne concernent plus un oxyde seul et des mélanges de deux semi-conducteurs sont introduits. Pour obtenir des améliorations de l'activité catalytique nous allons déposer des NP de type sulfure de cadmium sur des échantillons contenant majoritairement des spinelles lacunaires [214]. Il s'agira de vérifier si des nouvelles propriétés qui ne sont pas obtenues avec un simple mélange mécanique d'oxyde de fer et de CdS sont accessibles.

Conclusions générales et perspectives

Échantillon	Bande interdite (eV)	Concentration de formaldéhyde détectée après 1400 minute (mmol.L⁻¹)	Pourcentage de Lixiviation du fer	Pourcentage dégradation de carbendazime
Ferrofluide maghémite (75mg)		1,88		
Fe(12)_SiO₂(2M)_CYC_Cl	2,36	4,55	9 (%)	72 (%)
Fe(12)_ SiO₂ (2M)_CYC_NO3	2,51	3,54	5 (%)	94 (%)
Fe(12)_ SiO₂ (2M)_HEX_Cl	2,33	3,30	7 (%)	47 (%)
Fe(12)_ SiO₂ (2M)_HEX_NO3	2,53	4,07	9 (%)	100 (%)
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M)_CYC_Cl	2,26	0,93	8 (%)	
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M)_CYC_NO3	2,33	1,89	10 (%)	
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M)_CYC_NO3 (sans lumière)	2,33	0,57	10 (%)	
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M)_HEX_Cl	2,19	1,67	8 (%)	
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M)_HEX_NO3	2,27	0,86	5 (%)	
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3	2,42	3,17	6 (%)	72 (%)
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl	2,47	2,62	4 (%)	78 (%)
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M+MA- sans HT)_CYC_NO3	2,55	0,93	8 (%)	81 (%)
Fe(12)_ SiO₂ (0.3M+MA- sans HT)_CYC_Cl	2,55	1,44	8 (%)	95 (%)
Fe(6)/Co(6)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl	2,02	1,45	1 (%)	53 (%)
Fe(6)/Ni(6)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_Cl	2,11	1,20	1 (%)	25 (%)
Fe(6)/Cd(6)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3	2,28	2,07	2 (%)	96 (%)
Fe(6)/Zn(6)_ SiO₂(0.3M+MA)_CYC_NO3	2,41	1,54	2 (%)	87 (%)
Fe(6)/Cr(6)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3	2,10	2,35	2 (%)	100 (%)
Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_ SiO₂ (0.3M+MA)_CYC_NO3/Cl/NO3	2,08	2,02	0,2 (%)	33 (%)

Références

Références

- [1] World Water Assessment Programme (WWAP), Water for People, Water for Life – UN Report on the Development of Water Resources in the World, France: UNESCO, 2003.
- [2] M.T. Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari,, *Desalination*, vol. 235, pp. 199-244, 2009.
- [3] L.B. McCusker, F. Liebau, G. Englhardt, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 58, pp. 3-13, 2003.
- [4] J.S. Beck, J.C. VartUli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C. T-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenkert, *J. Am. Chem. Sot.*, vol. 114, pp. 10834-10843, 1992.
- [5] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, vol. 359, pp. 710-712, 1992.
- [6] Q.S. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P.Y. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, *Nature*, vol. 368, pp. 317-321, 1994.
- [7] J. Israelachvili, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 91, pp. 1-8, 1994.
- [8] R.M.M. Britoand, W.L.C. Vaz, *Anal Biochem*, vol. 152, pp. 250-255, 1986.
- [9] P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman, *Langmuir*, vol. 14, pp. 2627-2638, 1998.
- [10] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Comar, D. Margolese, G. D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science*, vol. 261, pp. 1299-1303, 1993.
- [11] N. Pal, A. Bhaumik, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vols. 189-190, pp. 21-41, 2013.
- [12] A. Firouzi, D. Kumar, L. M.Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinsky, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolesse, G. D.Stuky, B. F. Chmelka, *Science*, vol. 261, p. 1138, 1995.
- [13] E. Leontidis, *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.*, vol. 7, pp. 81-91, 2002.

References

- [14] D. Nguyen, G.L. Bertrand, *Curr Opin Colloid Interface Sci*, vol. 150, pp. 143-157, 1992.
- [15] B. Lindman, H. Wennerstroem, *J Phys Chem*, vol. 95, pp. 6053-6054, 1991.
- [16] R. Zieliński, S. Ikeda, H. Nomura, S. Kato, *J Chem Soc Faraday Trans I* 1989;85:, vol. 85, pp. 1619-1629, 1989.
- [17] S.S. Kim, A. Karkamkar, T.J. Pinnavaia, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem.*, vol. 105, pp. 7663-7670, 2001.
- [18] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, vol. 279, pp. 548-552, 1998.
- [19] P. Yang, D. Zhao, D. Margolese, B. Chmelka, G. Stucky, *Nature*, vol. 396, pp. 152-155, 1998.
- [20] A. Stein, *Adv. Mater.*, vol. 15, pp. 763-775, 2000.
- [21] E. Serra, E. Diez, I. Diaz, R.M. Blanco, *Micro. Meso. Mater.*, vol. 132, pp. 487-493, 2010.
- [22] R. Mellaerts, C.A. Aerts, J. Van Humbeeck, P. Augustijns, G. Van den Mooter, J.A. Martens, *Chem. Commun.*, vol. 13, pp. 1375-1377, 2007.
- [23] E. Van Bavel, V. Meynen, P. Cool, K. Lebeau, E.F. Vansant, *Langmuir*, vol. 21, pp. 2447-2453, 2005.
- [24] H. Wan, L. Liu, C. Li, X. Xue, X. Liang, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 337, pp. 420-426, 2009.
- [25] X. Liu, L. Li, Y. Du, Z. Guo, T.T. Ong, Y. Chen, S.C. Ng, Y.J. Yang, *Chromatogr.*, vol. 1216, pp. 7767-7773, 2009.
- [26] T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, C. Marichal, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 153, pp. 100-114, 2012.
- [27] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir*, vol. 17, pp. 8328-8335, 2001.
- [28] M. Impérator-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 11925-11933, 2000.
- [29] V. Escax, M. Impérator-Clerc, D. Bazin, A. Davidson, *C. R. Chimie*, vol. 8, pp. 663-677, 2005.

References

- [30] A.Sayari, B. H. Han, and Y. Yang, *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 126, pp. 14348-14349, 2004.
- [31] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Alenda, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, pp. 373-380, 1951.
- [32] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, Adsorption by powders and porous solids principles, methods and applications, San Diego: Elsevier, 2014.
- [33] A.A Christy, *vib. Spectrosc*, vol. 54, pp. 42-49, 2010.
- [34] A.A. Christy, *int. J. Chem. Envir. Eng*, vol. 2, no. 1, pp. 27-32, 2011.
- [35] F.C. Meunier, A. Goguet, S. shekhtman, D. Rooney, H. Daly, *App. Catal. A: General*, vol. 340, pp. 196-202, 2008.
- [36] M. Tomczyk, NanoInnovation, Wiley-VCH Verlag, 2015.
- [37] K. Jabbour, N. El Hassan, S. Casale, A. Davidson, P. Massiani,, "Submitted," *Catal. Comm.*, 2015.
- [38] P.R. Sajani, T.S. Sreeprasad, A.K. Samal, T. Pradeep, *Nano-Review*, vol. 2, pp. 5883-5926, 2011.
- [39] S. Goubert-Renaudin, Thèse de Doctorat, Nancy, 2007.
- [40] J. P. Jolivet, De la solution à l'oxyde, ERREUR PERIMES EDP sciences, 1994.
- [41] M. S. Selim, A. Sawaby, Z. S. El Mandouh, *Materials Research Bulletin*, vol. 35, pp. 2123-2133, 2000.
- [42] L. Huo, Q. Li, H. Zhao, L. Yu, S. Gao, J. Zhao, *Sensors and Actuators B*, vol. 107, pp. 915-920, 2005.
- [43] M.A. Carpenter, S. Mathur, A. Kolmakov, metal oxide nanomaterials for chemical sensors, New York: Springer Science, 2013.
- [44] X. Lu, M. Rycenga, S.E. Skrabalak, B. Wiley, Y. Xia, *Annu Rev Phys chem*, vol. 60, pp. 167-192, 2009.
- [45] C. Li, K.L. Shuford, M. Chen, E.J. Lee, S.O. Cho, *ACS Nano*, vol. 2, pp. 1760-1769, 2008.
- [46] L. Williams, W. Adams, Nanotechnology Demystified, New York: McGraw-Hill, 2007.

References

- [47] E. Groeneveld, "Synthesis and optical spectroscopy of (hetero)-nanocrystals," Ph.D. Thesis, Utrecht University, Utrecht, 2012.
- [48] C.C. Chang, K.L. Wu, C.H. Kuo, M.H. Huang, *Chemistry of Materials*, vol. 20, pp. 7570-7574, 2008.
- [49] B. van der Zande, M.R. Bohmer, L.G.J. Fokkink, C. Schonenberger, *Langmuir*, vol. 16, pp. 451-458, 2000.
- [50] J. van der Meer, I. Bardez-Giboire, C. Mercier, B. Revel, A. Davidson, R. Denoyel, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 8, pp. 3507-3515, 2010.
- [51] A.H. Lu, D. Zhao, Y. Wan, *Nanocasting, a versatile strategy for creating nanostructured porous materials*, Cambridge: RSC Publishing, 2010.
- [52] B.Z. Tian, X.Y. Liu, L.A. Soloviove, Z. Liu, O. Terasaki, *J. Am. Soc.*, vol. 126, pp. 865-875, 2004.
- [53] J. van der Meer, I. Bardez, F. Bart, P.A. Albouy, G. Wallez, A. Davidson, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 118, pp. 183-188, 2009.
- [54] L. A. Marusak, R. Messier, W. B. White, *J. Chem Solids*, vol. 41, pp. 981-984, 1980.
- [55] M. Vadivel, R. ramesh Babu, K. Sethuraman, K. ramamurthi, M. Arivanandhan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 326, pp. 122-129, 2014.
- [56] Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, G. Zou, *Mater. Lett.*, vol. 60, pp. 3548-3552, 2006.
- [57] G. Fan, Z. Gu, L. Yang, S. Li, *Chemical engeneering journal*, vol. 155, pp. 534-541, 209.
- [58] H. Bayrakdar, O. Yalcin, U. Cengiz, S. Ozum, E. Anigi, O. Topel, *Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 132, pp. 160-164, 2014.
- [59] S. Ramesh, B. Chandra Sekhar, P.S.V Subba Rao, B. Parvatheeswara Rao, *Ceramics international*, vol. 40, pp. 8729-8735, 2014.
- [60] A. Michel, *Phénomènes magnétiques et structure*, Belgique: Masson and Co, 1966.
- [61] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides : structures, properties, reactions, and uses*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.,

References

- 2003.
- [62] L. Capek, V. Kreibich, J. Dedecek, T. Grygar, B. Wichterlova, Z. Sobalik, J.A. Martens, R. Brosius, V. Tokarova, *Microp. Mesop. Mater.*, vol. 80, pp. 279-289, 2005.
- [63] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, *Appl. Catal. B*, vol. 95, pp. 348-357, 2010.
- [64] L. Ma, H. Chang, S. Yang, L. Chen, L. Fu, J. Li, *Chemical Engineering Journal*, vol. 209, pp. 652-660, 2012.
- [65] Q. Li, R.C. Xie, Y.W. Li, E.A. Mintz, J.K. Shang, *Envir. Sci. Technol.*, vol. 41, pp. 5050-5056, 2007.
- [66] J. Tauc, R. Grigorovici, *Vancu A. Phys. Stat. Solid.*, vol. 15, pp. 627-636, 1996.
- [67] X. Teng, H. Yang, *J. Mater. Chem.*, vol. 14, pp. 774-779, 2004.
- [68] M.F. Al-Kuhaili, M. Saleem, S.M.A. Durrani, *J. Alloys Comp.*, vol. 521, pp. 178-182, 2012.
- [69] N.J. Cherepy, D.B. Liston, J.A. Lovejoy, H. Deng, J.Z. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, pp. 770-776, 1998.
- [70] M. Fox, *Optical properties of solids*, Oxford: University press, 2010.
- [71] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard potentials in aqueous solutions* Marcel Dekker, New York: Marcel Dakker, 1985.
- [72] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751-767, 1976.
- [73] Z.D. Pozun, G. Henkelman, *J. Chem. Phys.*, vol. 134, 224706 Doi 10.1063/1.3598947, 2011 .
- [74] S. Thota, A. Kumar, J. Kumar, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 164, pp. 30-37, 2009.
- [75] I.D. Belova, E. Yu, Roginskaya, R.R. Shifrina, S.G. Gagarin, Y.V. Plekhanov, Y.N. Venevtsev, *Solid Stat. Comm.*, vol. 47, pp. 577-587, 1983.
- [76] B. Gillot, J.F. Ferriot, *Mat. Res. Bull.*, vol. 11, pp. 843-850, 1976.
- [77] Mme. Nador, "Synthese par co-precipitation d'un oxyde mixte de fer et de chrome et caracterisation physico-chimique," Universit Mouloud Mameri de Tizi-Ouzou, Tizi-Ouzou, 2012.

References

- [78] F. Magalhaes, M.C. Perira, S.E.C. Botrel, J.D. Fabris, W.A. Macedo, R. Mondonça, M.N. Lago, L.C.A. Olivera, *App. Cata. A: General*, vol. 332, no. 1, pp. 115-123, 2007.
- [79] L. Bonneviot, O. Legendre, M. Kermarec, D. Olivier, M. Che, *J. Colloids Interf. Sci.*, vol. 134, no. 2, pp. 534-547, 1990.
- [80] J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, pp. 102-113, 2011.
- [81] X. Chen, S.S. Mao, *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 2891-2959, 2007.
- [82] F. E. Osterloh, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 2294-2320, 2013.
- [83] S. Banerjee, S.C. Pillai, P. Falaras, K.E. O'Shea, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 15, pp. 2543-2554, 2014.
- [84] W. E. Kaden, T. Wu, W. A. Kunkel, S. L. Anderson, *Science*, vol. 326, pp. 826-829, 2009.
- [85] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, vol. 293, pp. 269-271, 2001.
- [86] S.U. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler, *Science 2002*, vol. 297, pp. 2243-2245, 2002.
- [87] E. Mart_nez-Ferrero, Y. Sakatani, C. Boissiere, D. Grosso, A. Fuertes, J. Fraxedas, C. Sanchez, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, pp. 3348-3354, 2007.
- [88] R. Katoh, A. Furube, K. Yamanaka, T. Morikawa, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, pp. 3261-3265, 2010.
- [89] N.T. Nolan, D.W. Synnott, M.K. Seery, S.J. Hinder, A. Van Wassenhoven, S.C. Pillai, *J. Hazard. Mater.*, Vols. 211-212, pp. 88-94, 2012.
- [90] F.-K. Meng, Z.-L. Hong, J. Arndt, M. Li, M.-J. Zhi, F. Yang, N.-Q. Wu, *Nano Res. 2012*, vol. 5, pp. 213-221, 2012.
- [91] S. G. Kumar, L. G. Devi, *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, pp. 13211-13241, 2011.
- [92] K. Bhattacharyya, S. Varma, A. Tripathi, S. Bharadwaj, A. Tyagi, *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 19102-19112, 2008.
- [93] E.M. Rockafellow, J.M. Haywood, T. Witte, R.S. Houk, W.S. Jenks, *Langmuir*, vol. 26, pp. 19052-19059, 2010.

References

- [94] V. Khomenko, K. Langer, H. Rager, A. Fett, *Phys. Chem. Miner.*, vol. 25, pp. 338-346, 1998.
- [95] Z.H. Zhang, X.L. Yang, M.N. Hedhili, E. Ahmed, L. Shi, P. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, pp. 691-696, 2014.
- [96] C. Andriamiadamanana, C. Laberty-Robert, M. T. Sougrati, S. Casale, C. Davoisne, S. Patra, F. Sauvage, *Inorg. Chem.*, vol. 53, pp. 10129-10139, 2014.
- [97] Y. Nosaka, M.A. Fox, *J. Phys. Chem.*, vol. 92, pp. 1893-1897, 1988.
- [98] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J.J. Testa, C.A. Emilio, M.I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A*, vol. 148, pp. 223-231, 2002.
- [99] M. Archer, N. Nozick, "Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion," *Imperial college press, 2008.*, vol. 3, 2008.
- [100] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J Phys Chem Ref Data*, vol. 17, pp. 513-759, 1988.
- [101] C. Von Sonntag, H.P. Schuchmann, " Peroxyl radicals in aqueous solution," in *In Peroxyl radicals*, New York, J. Wiley and Sons, 1997, pp. 173-234.
- [102] L. William, W.L. Luyben, *Ind Eng Chem Res*, vol. 49, pp. 6150-6163, 2010.
- [103] F.T. Zangeneh, S. Sahebdehfar, M.T. Ravanchi, *J Nat Gas Chem*, vol. 20, pp. 219-231, 2011.
- [104] B. Steinhauer, M.R. Kasireddy, J. Radni, A. Martin, *Appl Catal, A*, vol. 366, pp. 333-341, 2009.
- [105] C.C. Lo, C.H. Hung, C.S. Yuan, J.F. Wu, *Sol Energy Mater Sol Cells*, vol. 91, pp. 1765-1774, 2007.
- [106] N. Ahmed, Y. Shibata, T. Tanigushi, Y. Izumi, *J. Catal.*, vol. 279, pp. 123-135, 2011.
- [107] H. Arakawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 114, pp. 19-30, 1998.
- [108] W. Vielstich, *Fuel Cells*, New York: Wiley Interscience, 1965.
- [109] M. W. Breiter, *Electrochemical Processes in Fuel Cells*, Berlin: Springer-Verlag, 1969.
- [110] M. Breiter, *Electrochim Acta*, vol. 12, p. 1213, 1967.

References

- [111] O. A. Petrii, B. I. Podlovchenko, A. N. Frumkin, H. Lal, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 10, pp. 253-269, 1965.
- [112] K. J. Cathro, *Electrochem. Soc.*, vol. 116, pp. 1608-1611, 1969.
- [113] M. M. P. Janssen, J. Moolhuysen, *J. Catal.*, vol. 46, p. 289, 1977.
- [114] B.P. Bastakoti, H.S. Huang, L.C. Chen, K.C. Wu, Y. Yamauchi, *Chemical communications*, vol. 48, pp. 9150-9152, 2012.
- [115] B.P. Bastakoti, Y. Kamachi, H.-S.Huang, L.-C. Chen, K.C.W. Wu, Y. Yamauchi, *European Journal of Inorganic Chemistry 2013*, pp. 39-43, 2013.
- [116] R. Ding, L. Qi, M. Jia, H. Wang, *Catalysis Science & Technology*, vol. 3, pp. 3207-3215, 2013.
- [117] D.A. Panayotov, S.P. Burrows, J.R. Morris, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, pp. 6623-6635, 2012.
- [118] A.Y. Ahmed, T.A. Kandiel, I. Ivanova, D. Bahnemann, *Applied Surface Science*, vol. 319, pp. 44-49, 2014.
- [119] C.D. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, pp. 4545-4549, 2003.
- [120] W. Balcerski, R. Su Young, M.R. Hoffmann,, *Int. J. Photoenergy*, Vols. 1, ID 964721, 2009.
- [121] O. Micic, Y. Zhang, K.R. Cromack, A. Trifunac, M. Thurnauer, *J. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 13284-13288, 1993.
- [122] C.Y. Wang, R. Pagel, D.W. Bahnemann, J.K Dohrmann, *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 14082-14092, 2004.
- [123] W.C. Wu, C.C. Chuang, J.L. Lin, *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 8719-8724, 2000.
- [124] C.C. Chuang, C.C. Chen, J. L. Lin, *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, pp. 2439-2444, 1999.
- [125] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, Pérez-Peña, *J. Appl. Catal., B*, vol. 53, pp. 221-231, 2004.
- [126] C.Y. Wang, J. Rabani, D.W. Bahnemann, J.K. Dohrmann, *J. Photochem. Photobiol., A*, vol. 148, pp. 169-176, 2002.

References

- [127] G. Nogami, J.H. Kennedy, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, pp. 2583-2588, 1989.
- [128] N. Hykaway, W.M. Sears, H. Morisaki, S.R. Morisson, *J. Phys. Chem.*, vol. 90, pp. 6663-6667, 1986.
- [129] O.I. Micic, Y.N. Zhang, K.R. Cromack, A.D. Trifunac, M.C. Thurnauer, *J. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 7277-7283, 1993.
- [130] L.M. Ahmed, I. Ivanova, F.H. Hussein, D.W. Bahnemann, "Role of Platinum Deposited on TiO₂ in Photocatalytic Methanol Oxidation and Dehydrogenation Reactions," *International Journal of Photoenergy*, 2014.
- [131] T. Nash, *Bio. Chem. J.*, vol. 55, pp. 416-421, 1953.
- [132] B.J. Compton, W.C. Purdy, *Can. J. Chem.*, vol. 58, pp. 2207-2211, 1980.
- [133] J. Marugan, D. Hufschmidt, M.J. Lopez-Munoz, V. Selzer, D. Bahnemann, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 62, pp. 201-207, 2006.
- [134] Daniel et Judith Voet, *Biochimie. Chapitre 2 : les solutions aqueuses*, ISBN 978-2804147952, « Lire en ligne », De Boeck Supérieur, 2005.
- [135] P. Hartemann, *EMG-Toxicologie Pathologie*, no. 1, pp. 63-78, 2004.
- [136] J. Garnier, J. Némery, G. Billen, S. Théry, *Journal of Hydrology*, no. 304, pp. 397-412, 2005.
- [137] A. Bartkowiak, J. Lemanowicz, *Int. J. Environ. Res.*, vol. 8, no. 1, pp. 93-100, 2014.
- [138] J. Paul, V. Kumar, L. Varshney, *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 96, pp. 195-200, 2014.
- [139] Y. Zhiyong, D. Laub, M. Bensimon, J. Kiwi, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 361, pp. 589-594, 2008.
- [140] O. Turgay, G. Ersoz, S. Atalay, J. Forss, U. Welander, *Separation and Purification Technology*, vol. 79, pp. 26-33, 2011.
- [141] J. H. Weisburger, *Mutation Research*, Vols. 506-507, pp. 9-20, 2002.
- [142] B. Hallig-Sorensen, S. Nores Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. Holten Lutzhoft, S. E. Jorgensen, *Chemospher*, vol. 36, no. 2, pp. 357-393, 1998.
- [143] R. Broséus, S. Vincent, K. Aboulfadl, A. Danishvar, S. Sauvé, B. Barbeau, M. Prévost, *Water Research*, vol. 43, pp. 4707-4717, 2009.

References

- [144] C.G. Daughton, T.A. Terns, *Environmental health Perspectives*, vol. 107, pp. 907-938, 1999.
- [145] M. Clara, N. Kreuzinger, B. Strenn, O. Gens, H. Kroiss, *Water Research*, vol. 39, pp. 97-106, 2005.
- [146] P.O. Segura, A. Garcia-Ac, A. Lajeunesse, D. Ghosh, C. Gagnon, S. Sauvé, *J. Environ. Monit.*, vol. 9, pp. 307-313, 2007.
- [147] H. Sanderson, R.A. Brain, D.J. Johnson, C.J. Wilson, K.R. Solomon, *Toxicology*, vol. 203, pp. 27-40, 2004.
- [148] S. Suarez, M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, *Rev environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 7, pp. 125-138, 2008.
- [149] J. Baudart, N. Paniel, *Revue Francophone Des Laboratoires*, vol. 495, pp. 29-39, 2014.
- [150] C. Kauffmann-Lacroix, D. Costa, A. Bousseau, C. Imbert, *Revue Francophone Des Laboratoires*, vol. 459, pp. 69-75, 2014.
- [151] L. Ritter, K. Solomon, P. Sibley, *J. Toxicol. Environ. Health. A*, vol. 65, no. 1, pp. 1-142, 2002.
- [152] H. W. J. C. Zadoks, *Netherlands Journal of Agricultural Science*, vol. 48, pp. 125-149, 2000.
- [153] T. Collet, *Reconnaissance du sous-sol de la mangrove entre la pointe des grives et la pointe des sables Fart de France-BRGM*, France: Martinique, 1988.
- [154] 91/414/CE, Directive européenne, 15 juillet 1991.
- [155] A. Boudina, C. Emmelin, A. Baaliouamer, M.F. Grenier-Loustalot, J.M. Chovelon, *Chemosphere*, vol. 50, pp. 649-655, 2003.
- [156] S.G. Muhamad, K.M. Shareef, H.A. Smail, *International Journal of Chemistry*, vol. 3, no. 2, pp. 218-226, 2011.
- [157] J.P. Escalada, A. Pajares, J. Gianotti, W.A. Massad, S. Bertolotti, F. Amat-Guerri, N.A. Garcia, *Chemosphere*, vol. 65, pp. 237-244, 2006.
- [158] P. Mazellier, E. Leroy, J. de Laat, B. Legube, *Environ. Chem. Lett.*, vol. 1, pp. 68-72, 2003.
- [159] The WHO, " Recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification," *International Program on Chemical Safety (IPCS)*,

References

- 1999.
- [160] R. Panades, A. Ibarz, S. Esplugas, *Water Res.*, vol. 34, pp. 2951-2954, 2000.
- [161] J. Saien, S. Khezrianjoo, *J. of Hazardous Materials*, vol. 157, pp. 269-276, 2008.
- [162] A. Bojanowska-Czajka, H. Nichipor, P. Drzewicz, B. Szostek, A. Gałęzowska, S. Me czyn'ska, M. Kruszewski, Z. Zimek, G. Nałecz-Jawecki, M. Trojanowicz, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 289, pp. 303-314, 2011.
- [163] J. Hospitalier-Rivillon, R. Poirier, *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, vol. 69, no. 3, pp. 496-505, 2008.
- [164] K. Gergova, A. Galushko, N. Petrov, V. Menkova, *Carbon*, vol. 30, pp. 721-727, 1992.
- [165] A. Santos, P. Yustos, S. Rodriguez, E. Simon, F. Garcia-Ochoa, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, pp. 595-601, 2007.
- [166] G. Crini, *Bioresour. Technol.*, vol. 97, pp. 1061-1085, 2006.
- [167] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviy, V.K. Gupta, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 344, pp. 497-507, 2010.
- [168] N.M. Mahmoodi, R. Salehi, M. Arami, H. Bahrami, *Desalination*, vol. 267, pp. 64-72, 2011.
- [169] C.Y. Tan, M. Li, Y.M. Lin, X.Q. Lu, Z.L. Chen, *Desalination*, vol. 266, pp. 56-62, 2011.
- [170] M.R. Wiesner, *Journal Am. Water Works Assoc.*, vol. 1, pp. 59-67, 1992.
- [171] P. Aptel, J.L. Bersiilon, In: J.A. Howell, V. Sanchez, R.W. Field, " Membranes in Bioprocessing Theory and Applications Blackie Academic&Professional, London," pp. 179-193, 1993.
- [172] B. Chakrabarty, A. Ghoshal, K. Purkait, *J. Membr. Sci.*, vol. 325, pp. 427-437, 2008.
- [173] L. Heinz, *desalination*, vol. 235, pp. 1-18, 2004.
- [174] S. Dogruel, E.A. Genceli, F.G. Babuna, D. Orhon, *J Chem Technol Biotechnol*, vol. 81, pp. 1877-1885, 2006.
- [175] J. Beltran, T. Gonzalez, J. Garcia, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 154,

References

- pp. 839-845, 2008.
- [176] M.H. Zwietering, I. Jongenburger, F.M. Rimbouts, K. Van Riet, *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 56, pp. 1857-1881, 1990.
- [177] M. Pelillo, B. Rincon, F. Raposo, A. Martin, R. Borja, *Biochem. Eng. J.*, vol. 30, pp. 308-315, 2006.
- [178] I. Oller, S. Malato, J.A. Sanchez-Perez, *Sci. Total Environ.*, vol. 409, pp. 4141-4166, 2011.
- [179] B. Sarkar, P.P. Chakrabarti, A. Vijaykumar, V. Kale, *Dessalination*, vol. 195, pp. 141-152, 2006.
- [180] M.I. Sanchis, J. Sáiz, M. Lloréns, A. Soler, J.F. Ortuno, *Environ. Prog.*, vol. 22, pp. 183-188, 2003.
- [181] C.E. Santo, J.P. Vilar, M.S. Botelho, A. Bhatnagar, E. Kumar, A.R. Boaventura, *Chem. Eng. J.*, vol. 183, pp. 117-123, 2012.
- [182] S. Verma, B. Prasad, I.M. Mishra, *J. Hazard. Mater.*, vol. 178, pp. 1055-1064, 2010.
- [183] S. Delgado, F. Diaz, D. Garcia, N. Otero, *Filtr. Sep.*, vol. 40, pp. 42-46, 2003.
- [184] S. Meriç, M. Guida, M. Mattei, A. Anselmo, G. Melluso, *Fresenius Environ. Bull.*, vol. 11, pp. 906-909, 2002.
- [185] J.P. Wang, Y.Z. Chen, X.W. Ge, H.Q. Yu, *Colloids Surf*, vol. 302, pp. 204-210, 2007.
- [186] J.B. Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominquez, J. Garcia, *Water Res.*, vol. 34, no. 14, pp. 3515-3522, 2000.
- [187] C. Gottschalk, J.A. Libra, A. Saupe, *Ozonation of Water and Wastewater – A Practical Guide Understanding Ozone and its Application*, Germany: Wiley-VCH, 2000.
- [188] M.J. Watts, K.G. Linden, *Water Res.*, vol. 41, no. 13, pp. 2871-2878, 2007.
- [189] A.I. Okoh, E.E. Odjadjare, E.O. Ignbinosa, A.N. Osode, *Afr. J. Biotechnol.*, vol. 25, no. 6, pp. 2932-2944, 2007.
- [190] J.J. Rook, *Water Treat. Exam.*, vol. 23, pp. 234-243, 1974.
- [191] H. Nourmoradi, M. Nikaeen, C.R. Stensvold, H. Mirhendi, *Water Res*, vol. 6,

References

- no. 4, pp. 5935-5940, 2012.
- [192] M. Begum, A.D. Hocking, D. Miskelly, *Int J Food Microbiol*, vol. 129, pp. 74-77, 2009.
- [193] M.D. Labas, R.J. Brandi, C.A. Martín, A.E. Cassano, *Chem. Eng. J.*, vol. 121, pp. 135-145, 2006.
- [194] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catal. Today*, vol. 53, pp. 51-59, 1999.
- [195] C. Oliveira, A. Alves, L.M. Madeira, *Chem. Eng. J.*, vol. 241, pp. 190-199, 2014.
- [196] K. Ikehata, M.G. El-Din, *Ozone Sci. Eng.*, vol. 26, pp. 327-343, 2004.
- [197] R. Munter, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, vol. 50, pp. 59-80, 2001.
- [198] P. Luis, M. Saquib, C. Vinckier, B. Van der Bruggen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, pp. 8686-8692, 2011.
- [199] T.E. Agustina, H.M. Ang, V.K. Vareek, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 6, pp. 264-273, 2005.
- [200] M.J. Farré, M.I. Franch, S. Malato, J.A. Ayllón, J. Peral, X. Doménech, *Chemosphere*, vol. 58, pp. 1127-1133, 2005.
- [201] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, *Appl. Catal. B*, vol. 47, pp. 219-256, 2004.
- [202] M.I. Maldonado, S. Malato, L.A. Pérez-Estrada, W. Gernjak, I. Oller, X. Doménech, J. Peral, *J. Hazard. Mater.*, vol. 138, pp. 363-369, 2006.
- [203] M.P. Ormad, N. Miguel, M. Lanao, R. Mosteo, J.L. Ovelleiro, *Ozone Sci. Eng.*, vol. 32, pp. 25-32, 2010.
- [204] P.R. Gogate, A.B. Pandit, *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, pp. 553-597, 2004.
- [205] Y. Valcarcel, F. Martinez, S. Gonzalez-Alonso, Y. Segura, M. Catala, R. Molina, J.C. Montero-Rubio, N. Mastroianni, M. Lopez de Alda, C. Postigo, D. Barcelo, *Environ. Int.*, vol. 41, pp. 35-43, 2012.
- [206] P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi, *Desalination*, vol. 299, pp. 1-15, 2012.
- [207] W. Gernjak, M. Fuerhacker, P. Fernández-Ibañez, J. Blanco, S. Malato, *Appl. Catal. B*, vol. 64, pp. 121-130, 2006.

References

- [208] M.L. Marin, V. Lhiaubet-Vallet, L.Santos-Juanes, J. Soler, J. Gomis, A. Arques, A.M. Amat, M.A. Miranda, *Appl. Catal. B*, vol. 103, pp. 48–53, 2011.
- [209] C. McCullagh, J.M.C. Robertson, D.W. Bahnemann, P.K.J. Robertson, *Res. Chem. Intermed.*, vol. 33, pp. 359-375, 2007.
- [210] A.G. Rincón, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B*, vol. 51, pp. 283-302, 2004.
- [211] A. Boudina, C. Emmelin, A. Baaliouamer, M.F. Grenier-Loustalot, J.M. Chovelon, *Chemosphere*, vol. 50, pp. 649-655, 2003.
- [212] R. Panades, A. Ibarz, S. Esplugas, *Water Res.*, vol. 34, pp. 2951-2954, 2000.
- [213] B. Ohtani, *Journal of Photochemistry, Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2011.
- [214] Z. Wu, H. Yu, L. Kuai, H. Wang, T. Pei, B.Geng, *J. Colloids and interfacial science*, vol. 426, pp. 83-89, 2014.

Annexes

Annexes

1) Liste des produits chimiques utilisés

Nom du produit	Formule	Pourcentage de pureté	Marque
Acide chlorhydrique	HCl	35%	SIGMA-ALDRICH
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	95,0-98,0%	SIGMA-ALDRICH
Poly(éthylène glycol)-block-poly(propylène glycol)-block-poly(éthylène glycol)	(CH ₃ -CH ₂) ₂₀ -(CH ₃ -CH ₂ -CH ₂) ₇₀ -(CH ₃ -CH ₂) ₂₀		Pluronic (P123) ALDRICH Chemistry
Tetraéthylorthosilicate (TEOS)	Si(OET) ₄	98%	SIGMA-ALDRICH
Méthanol	CH ₃ OH	100%	AnaLaR NORMAPUR (VWR/CHEMICALS PROLABO)
Formaldéhyde	CH ₂ O	35% stabilisé par 10-15% méthanol	SIGMA-ALDRICH
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	30 et 35%	SIGMA-ALDRICH
Acétylacétone	C ₅ H ₈ O ₂	99%	SIGMA-ALDRICH
Acétate d'ammonium	C ₂ H ₃ O ₂ NH ₄	98%	BioXtra SIGMA-ALDRICH
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	99,5%	CdS
Carbendazime	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂	99%	SIGMA-ALDRICH
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	99,5%	SIGMA-ALDRICH
Hexane	C ₆ H ₁₄	95%	SIGMA-ALDRICH
Nitrate de fer	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	98%	SIGMA-ALDRICH
Chlorure de fer	FeCl ₃ ·6H ₂ O	99%	PROLABO NORMAPUR
Chlorure de cobalt	CoCl ₂ ·6H ₂ O	98%	SIGMA-ALDRICH
Chlorure nickel	NiCl ₂ ·H ₂ O	98%	SIGMA-ALDRICH
Nitrate de chrome	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	99%	SIGMA-ALDRICH
Nitrate de cadmium	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	98%	SIGMA-ALDRICH
Nitrate de zinc	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	98%	SIGMA-ALDRICH
Chlorure de zinc	ZnCl ₂	98%	SIGMA-ALDRICH

2) Méthodes de caractérisation

a) Analyse chimique :

Les contenus chimiques des échantillons sont déterminés par la spectroscopie de fluorescence-X, sur un appareil de type XEPOS, SpectroAmetek. L'analyse chimique des éléments a été effectuée sur les SBA-15 synthétisés pour déterminer les pourcentages de Si, Cl et mettre en évidence des traces de fer. Les échantillons sous forme pulvérulente sont placés dans des portes objet dédiés sur un film Prolène qui contient des ppm de Fe (Chemplex). Les enregistrements ont été reproduits au moins deux fois.

b) Analyse texturale, physisorption d'azote :

Les principales caractéristiques texturales des silices, comme leurs surfaces spécifiques, les volumes poreux (totaux, microporeux et mésoporeux), et les diamètres de pores, ont été évalués par physisorption d'azote sur un appareil de type ASAP 2020. Avant chaque analyse, les poudres ont été dégazées à 200°C pendant plus de 4 h, et retour à température ambiante avec une vitesse de 2°C.min⁻¹. La distribution de la taille des pores a été calculée en utilisant la formule proposée par Barrett, Joyner et Halenda (BJH) appliquées à la branche de désorption. Les surfaces spécifiques ont été obtenues à partir de la gamme de P/P⁰ allant de 0,05 à 0,30 de pression relative en utilisant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Le volume poreux global a été mesuré à partir d'un seul point à une pression relative P/P⁰ = 0,98. Les volumes microporeux approchée (petites mésopores) ont été évalués en utilisant la technique t-plot.

c) Analyse texturale, microscopie électronique à balayage et à transmission MEB et TEM

Des micrographies électroniques à balayage ont été réalisées afin d'une part caractériser et obtenir des informations sur la morphologie de la silice blanche, et

d'autre part essayer de déterminer la position des particules d'oxyde se trouvant à la surface de la silice après réplique et calcination. Dans le cas des particules d'oxyde localisées hors des grains de la silice, des études de la morphologie seront possible. Ces micrographies ont été obtenues à l'aide d'un appareil MEB-FEG HITACHI SU-70, en travaillant avec une tension d'accélération de 1 kV et à une distance de travail de 1,4 mm (pas de métallisation nécessaire, FEG : field emission gun).

Des informations complémentaires concernant la morphologie de la plupart des particules (localisées dans ou hors des pores de la silice) ont été dérivées à partir des images de microscopie électronique à transmission, qui ont été obtenus à 100 KV sur un microscope JEOL100CX (100 kV). Certaines images HR-TEM ont également été obtenues sur un JEOL 2010 (200 kV). Les poudres ont été étudiées dans leurs formes sans l'ajout d'un solvant, et sont déposées sur une grille spécifique (grille de cuivre couverte par une membrane ultramince de carbone). Des enregistrements de diffraction d'électron, SAED, ont été effectués sur certaines zones pour identifier les particules cristallines. Un cliché original est un négatif, il est présenté en positif. Le point central représente le faisceau d'électrons transmis, une trace blanche oblique est l'ombre d'un bras mécanique qui permet de masquer le faisceau incident, et de ne pas éblouir le détecteur. Les taches de diffraction apparaissent en noir sur fond gris. Si ces taches sont disposées sur des anneaux, une poudre poly-cristalline est étudiée, un monocristal donne des anneaux qui ne sont pas continus. Les distances entre les taches et le point central, permettent de remonter à des distances réticulaires qui sont analysées par référence aux fiches éditées par l'international center for diffraction data (ICDD).

En l'absence de technique de tomographie (imagerie tridimensionnelle) [214], nous l'avons abordé en utilisant des coupes ultraminces après dispersion des poudres dans une résine. La résine employée Agar 100, une fois solidifiée est découpée en lamelles de 70 nm d'épaisseur. Un couteau muni d'une lame diamant est employée et les coupes obtenues sont disposées sur le film de carbone des portes échantillons.

d) Spectroscopie UV-Visible-NIR

Les spectres des solides ont été enregistrés sur un spectromètre CARY-5000 commercialisé par la société Agilent avec deux accessoires distincts a) une sphère

interne de 7 cm de diamètre recouverte de téflon qui permet de travailler sous conditions ambiantes, b) un jeu de six miroirs dont un miroir parabolique et une cellule environnementale HARRICK, dans laquelle la température et l'atmosphère autour de l'échantillon sont contrôlées. Le même type de cellules a beaucoup été utilisé pour des études in-situ en catalyse hétérogène [35]. Une difficulté concernant des gradients thermiques demande à être prise en compte et améliorée. Les enregistrements ont été effectués entre 200 et 400 nm (gamme UV), entre 400 et 800 nm (gamme visible) et entre 800 et 2500 nm (gamme NIR), avec une vitesse de 600 nm.min⁻¹ et une résolution λ de 2 nm.

e) Structure, diffraction des rayons-X à petits et à grands angles (SAXS et WAXS)

Un diffractomètre D8 Siemens avec une géométrie Bragg-Brentano travaille avec une longueur d'onde moyenne Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a été utilisé dans la gamme $0 < 2\theta < 5^\circ$, pour vérifier la géométrie 2D-Hexagonale des pores des silices SBA-15 synthétisées.

Les phases cristallines, des particules d'oxyde de fer ou de ferrites obtenues après nano-réplication et calcination, ont été identifiées par diffraction des rayons-X à grands Angles (WAXS) et ensuite par une comparaison directe avec les données de l'ICDD. Les positions des pics et leurs largeurs à mi-hauteur (FWHM) ont été obtenues avec le programme informatique EVA. Les FWHM de la diffraction la plus intense ont été utilisées pour évaluer la taille des domaines cristallographiques cohérents en utilisant la formule de Scherrer. Dans cette formule, par simplification, nous avons gardé un facteur constant de 0,9 pour des particules sphériques.

3) Courbes de calibrations

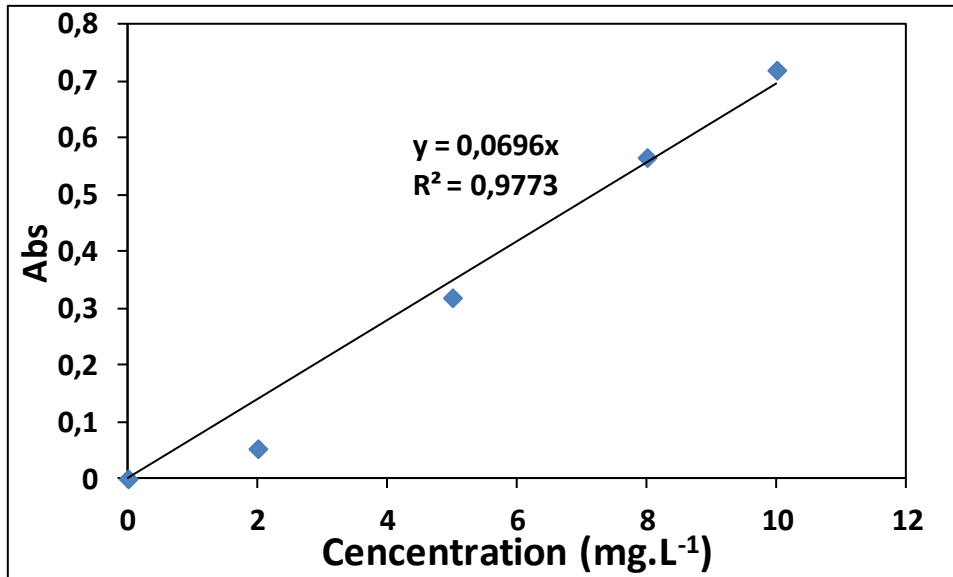


Figure 0-1- Courbe de calibration de la mesure de la concentration des ions Fe³⁺ lixiviés après tests catalytiques

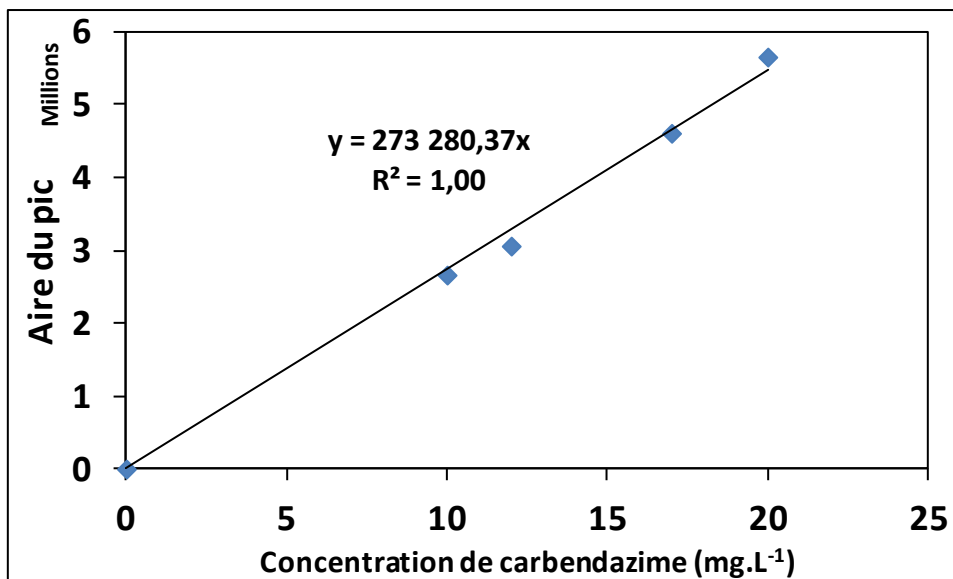


Figure 0-2- Courbe de calibration de la mesure de la concentration du carbendazime restante dans le milieu réactionnel en fonction du temps

4) Identifications par GC-MS

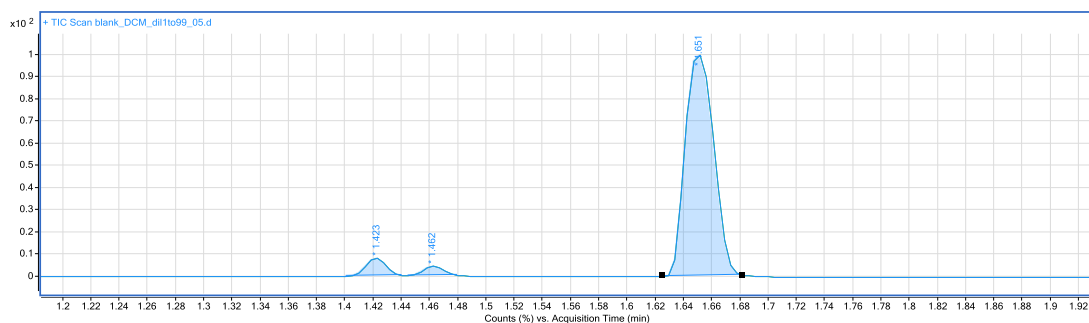


Figure 0-3- Chromatogramme de l'éluant (Blanc)

Tableau 0-1- Attributions des pics GC du solvant utilisé pour l'extraction (le dichlorométhane)

Label	Cpd	File	Name	Formula	RT	Score (Lib)	Ions	CAS	Hits (DB)
Cpd 1: 1.423 éthanol trace	1	blank_DCM_dil1to99_05.D			1,423				
Cpd 2: Water	2	blank_DCM_dil1to99_05.D	Water	H2O	1,462	79,87		7732-18-5	1
Cpd 3: Dichlorométhane	3	blank_DCM_dil1to99_05.D	Ethanol	C2H6O	1,651	99,07		64-17-5	20

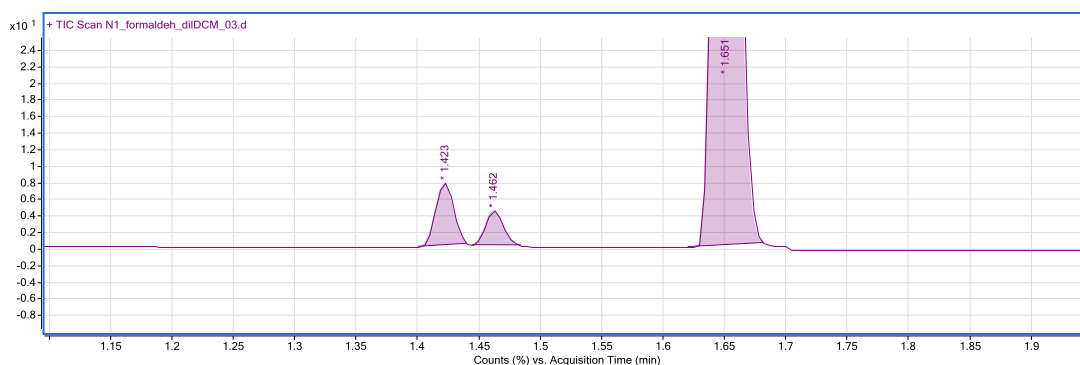


Figure 0-4- Chromatogramme GC-MS obtenu sur le formaldéhyde

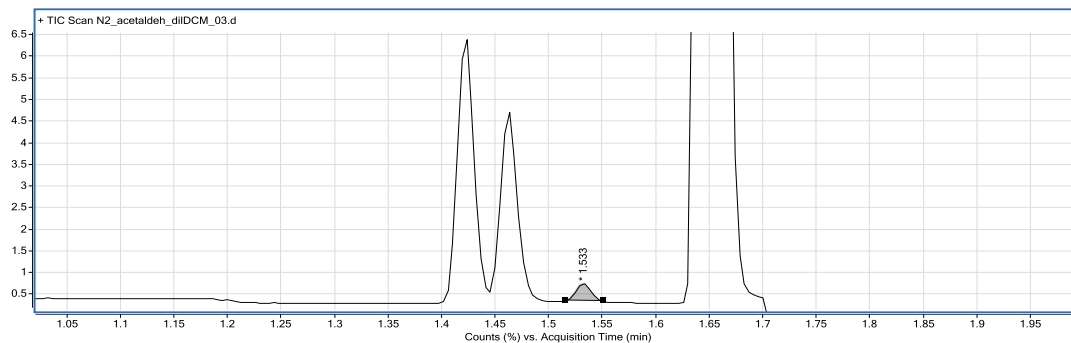
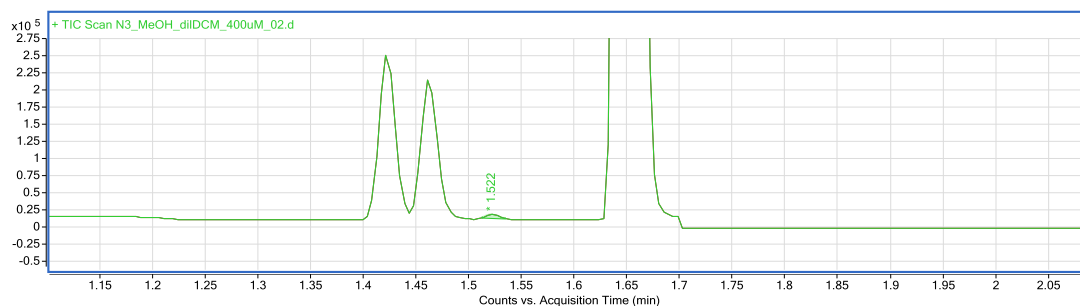
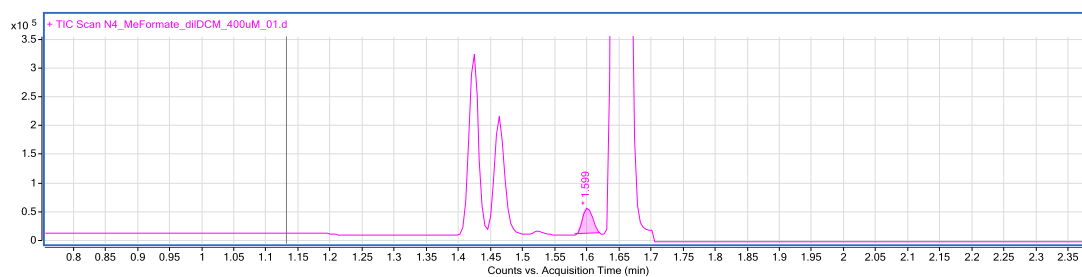
Figure 0-5- Chromatogramme GC-MS obtenu sur une solution d'acétaldéhyde $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ extraite par CH_2Cl_2 (15 ml aqueux par 5 ml CH_2Cl_2)

Tableau 0-2- Attribution du pic de l'acétaldéhyde

Label	Cpd	File	Name	Formula	RT	Score (Lib)	CAS
Cpd 1: Acétaldéhyde	1	N2_acetaldeh_diiDCM_03.D	Acétaldéhyde	C2H4O	1,533	94,82	75-07-0

**Figure 0-6-** Chromatogramme GC-MS obtenu sur une solution de méthanol 10⁻³ mol.L⁻¹ extraite par CH₂Cl₂ (15 ml aqueux par 5 ml CH₂Cl₂)**Tableau 0-3-** Attribution du pic du méthanol

Label	Cpd	File	Name	Formula	RT	Score (Lib)	CAS
Cpd 1: méthanol	1	N2_methanol_diiDCM_03.D	Méthanol	CH3OH	1,522	94,82	75-07-0

**Figure 0-7-** Chromatogramme GC-MS obtenu sur une solution de méthyle formate 10⁻³ mol.L⁻¹ extraite par CH₂Cl₂ (15 ml aqueux par 5 ml CH₂Cl₂)**Tableau 0-4-** Attribution du pic du méthyle formate

Label	Cpd	RT	File	Name	Formula	Score (Lib)	CAS
Cpd 1: Méthyle formate	1	1,559	N4_MeFormate_diiDCM_400uM_01.D	Méthyle formate	C2H4O2	94,7	107-31-3

5) Résultats des tests d'Oxydation du méthanol

0-5- Résultats des tests d'oxydation du méthanol sur les échantillons préparés avec la silice SiO₂(0,3M+MA) avec et sans traitement hydrothermal

	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M+MA)_CYC_NO ₃	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M+MA)_CYC_Cl	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M+MA-sans HT)_CYC_NO ₃	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M+MA-sans HT)_CYC_Cl
temps en min.	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹
0	0	0	0	0
3	0.102049485	0.021261606	0.003058242	0.110512149
10	0.07621049	0.012030744	0.048031656	0.033639972
30	0.110682154	0.076886295	0.147029137	0.16858698
60	0.113443898	0.224763201	0.091282774	0.151732213
120	0.220068662	0.23323305	0.221271867	0.419339652
180	0.122888637	0.292685206	0.278079636	0.317464172
240	0.450008634	0.361369608	0.316812877	0.255832304
300	0.623682267	0.525736199	0.251437357	0.373226347
360	0.6895	0.641125097	0.326369983	0.432200141
1400	3.166789171	2.623721353	0.92557737	1.43627566

0-6- Résultats des quelques tests d'oxydation du méthanol sur l'échantillon Fe(12)_SiO₂(0,3M)_CYC_NO₃ et des autres tests pour montrer que la réaction est photocatalytique

	ferrofluide maghemite (lumiere)	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M)_CYC_NO ₃	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M)_CYC_NO ₃ (sans lumiere)	sans catalyseur	SiO ₂ (0,3M)
temps en min.	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹
0	0	0	0	0	0
3	0.015242124	0.046564622	0	0.045529337	0.139024088
10	0.070976377	0.134765152	0.024396632	0.054958799	0.091133434
30	0.277571449	0.336599497	0.057863867	0.05460365	0.291266309
60	0.417829879	0.339842337	0.014028773	0.061031076	0.301966315
120	0.323911546	0.485992769	0.064363277	0.109757322	0.137093098
180	0.62342935	0.539700375	0.094343816	0.125065474	0.148487125
240	0.607975758	0.719045397	0.082325033	0.154555315	0.149328247
300	0.680546895	0.838308458	0.127732269	0.193432788	0.221329359
360	0.931074138	0.904598448	0.110270213	0.214881242	0.245611304
1400	1.875320032	1.884440778	0.566552115	0.886980118	0.656062364

Annexes

0-7- Les résultats des cycles des réactions sur les deux échantillons

Fe(12)_SiO₂(0,3M)_CYC_NO₃ et Fe(12)_SiO₂(0,3M)_HEX_Cl

	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M)_ CYC_NO ₃ (1)	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M)_ CYC_NO ₃ (2)	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M)_ HEX_Cl (1)	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M)_ HEX_Cl (2)
temps en min.	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹
0	0	0	0	0
3	0.046564622	0.070531716	0.076672218	0
10	0.134765152	0.103398714	0.167866962	0.036477055
30	0.336599497	0.183957895	0.227039973	0.071304506
60	0.339842337	0.24266897	0.301183625	0.234470566
120	0.585992769	0.328264073	0.247493558	0.469836883
180	0.839700375	0.268473536	0.351376974	0.468165375
240	1.119045397	0.443256333	0.66540569	0.311597807
300	1.338308458	0.536523409	0.559103829	0.177548951
360	1.604598448	0.445419044	0.554948403	0.160699725
1400	1.884440778	1.231266485	1.666345818	1.514891775

0-8- Résultats des tests d'oxydation du méthanol sur les échantillons préparés avec la silice
SiO₂(2M)

	Fe(12)_SiO ₂ (2M)_ CYC_Cl	Fe(12)_SiO ₂ (2M)_ CYC_NO ₃	Fe(12)_SiO ₂ (2M)_ HEX_Cl	Fe(12)_SiO ₂ (2M)_ HEX_NO ₃
temps (min)	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹
0	0	0	0	0
3	0.046715235	0.045799106	0.052413122	0.048511416
5	0.05554267	0.049067336	0.054906184	0.054804142
10	0.064833172	0.057333666	0.057834961	0.064473746
15	0.078801324	0.060463873	0.067022551	0.064494794
30	0.12510961	0.103984358	0.094292872	0.100737229
60	0.201215553	0.139995844	0.184913036	0.136641535
120	0.336504502	0.241138872	0.189901534	0.202461809
180	0.559865517	0.347258694	0.314344767	0.275371901
240	0.748623781	0.485467003	0.401692184	0.411268419
300	0.894350649	0.635561118	0.321955098	0.768976436
1400	4.54529145	3.537989628	3.301004405	4.06646808

Annexes

**0-9- Résultats des tests d'oxydation du méthanol sur les échantillons préparés avec la silice
SiO₂(0,3M)**

	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M))_CYC_Cl	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M))_CYC_NO ₃	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M)_ HEX_Cl	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M)_ HEX_NO ₃
temps (min)	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹
0	0	0	0	0
3	0.052084237	0.046564622	0.076672218	0
10	0.146938951	0.134765152	0.167866962	0.085880062
30	0.167859159	0.336599497	0.227039973	0.262588176
60	0.287868475	0.339842337	0.301183625	0.32361773
120	0.15248367	0.58592769	0.247493558	0.217207114
180	0.188653741	0.839700375	0.351376974	0.193861504
240	0.225223485	1.119045397	0.66540569	0.219670481
300	0.416306995	1.338308458	0.559103829	0.228424984
360	0.495083015	1.604598448	0.554948403	0.15705509
1400	0.928991198	1.884440778	1.666345818	0.856321799

**0-10- Résultats des tests d'oxydation du méthanol sur l'échantillon
Fe(12)_SiO₂(0,3M+MA)_CYC_NO₃ à des températures différentes**

	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M +MA)_CYC_NO ₃ (ambiante)	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M +MA)_CYC_NO ₃ (26 degree)	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M +MA)_CYC_NO ₃ (33 degree)	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M +MA)_CYC_NO ₃ (35 degree)	Fe(12)_SiO ₂ (0,3M +MA)_CYC_NO ₃ (38 degree)
temps en min.	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹
0	0	0	0	0	0
3	0.102049485	0.114122716	0.055571937	0.03055291	0.065047983
10	0.07621049	0.124878719	0.051596421	0.073546697	0.197622876
30	0.110682154	0.129972712	0.0705	0.111441972	0.15431804
60	0.113443898	0.106284098	0.213370251	0.255911952	0.249348415
120	0.220068662	0.109305136	0.242904242	0.42731428	0.600862849
180	0.122888637	0.283963126	0.558065022	1.060409283	1.116591497
240	0.450008634	0.302923798	0.942266476	1.607438534	1.684386819
300	0.623682267	0.352443182	1.303732988	2.079397276	2.552471112
360	0.6895	0.387869227	1.843409974	2.920540647	3.401147493
1400	3.166789171	4.681904484	5.905396679	7.564543218	7.808948821

Annexes

0-11- Résultats des tests d'oxydation du méthanol à température ambiante sur les échantillons ferrites préparés avec la silice SiO₂(0,3M+MA)

	Fe(6)/Ni(6)_SiO ₂ (0,3M+MA)_Cl	Fe(6)/Cd(6)_SiO ₂ (0,3M+MA)_NO ₃	Fe(6)/Zn(6)_SiO ₂ (0,3M+MA)_ NO ₃	Fe(6)/Co(6)_ SiO ₂ (0,3M+MA)_Cl	Fe(6)/Cr(6)_SiO ₂ (0,3M+MA)_NO ₃	Fe(4)/Co(4)/Cr(4)_SiO ₂ (0,3M+ MA)_NO ₃ /Cl/N O ₃
temps (min)	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹
0	0	0	0	0	0	0
3	0.03821744	0.062497805	0.087994087	0.042981968	0.070052328	0.072863114
5	0.040966931	0.063754584	0.064123349	0.04633916	0.067181355	0.115799271
10	0.045756349	0.072698369	0.069917163	0.055081151	0.079683858	0.100729005
15	0.042720812	0.079886334	0.072941344	0.071216957	0.085286662	0.128412187
30	0.073456202	0.142745292	0.079678473	0.10331911	0.104479897	0.118351606
60	0.244069399	0.142199582	0.075902041	0.112785987	0.123458471	0.136997886
120	0.554085684	0.14253125	0.110190415	0.164609359	0.189230082	0.197262852
180	0.455472714	0.204125	0.148042303	0.214463227	0.277684065	0.234130826
240	0.419148491	0.277864827	0.199141708	0.221215802	0.345260948	0.331637698
300	0.421097028	0.38106517	0.25241191	0.450741612	0.404884955	0.378374433
1400	1.201340394	2.071371975	1.541360606	1.446255511	2.347369264	2.020024856

0-12- Résultats des tests d'oxydation du méthanol à 26°C sur les échantillons ferrites préparés avec la silice SiO₂(0,3M+MA)

	Fe(6)/Co(6)_SiO ₂ (0,3M+MA)_Cl	Fe(6)/Cr(6)_SiO ₂ (0,3M+MA)_ NO ₃	Fe(6)/Ni(6)_SiO ₂ (0,3M+MA)_Cl	Fe(6)/Cd(6)_SiO ₂ (0,3M+MA)_NO ₃	Fe(6)/Zn(6)_SiO ₂ (0 ,3M+MA)_NO ₃
temps (min)	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹	C formaldéhyde mmol.L ⁻¹
0	0	0	0	0	0
3	0.08481685	0.08224271	0.0485397	0.047748711	0.055453383
5	0.089668366	0.082382283	0.057373332	0.05459332	0.062313224
10	0.088512061	0.102029178	0.061022993	0.062902408	0.071434351
15	0.095374839	0.121826833	0.077437649	0.07740899	0.078388526
30	0.13127719	0.158983404	0.095229351	0.09776284	0.096990265
60	0.173390689	0.247042056	0.134375	0.141663319	0.141696946
120	0.272806615	0.521345935	0.179833462	0.178451191	0.249419314
180	0.455725286	0.989377647	0.228660973	0.186677886	0.399064692
240	0.696038058	1.581406063	0.331996047	0.336061824	0.724950378
300	0.932749034	1.968538997	0.563887902	0.618223996	0.874206234
1400	3.072806814	8.825185185	2.508590099	5.96854141	5.346096221