

**1- Détermination  $\lambda_{max}$  de Rhodamine B :**

Les valeurs de la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  obtenues avec les différentes concentrations de RhB en solution aqueuse sont regroupées dans le tableau 6. En effet, ces valeurs sont compatibles avec la valeur de la longueur d'onde  $\lambda_{max}$  du colorant RhB (554 nm) rapportée dans la littérature.

**2- Courbe l'étalonnage de Rhodamine B :**

Tableau 7 rapporte les valeurs de l'absorbance obtenues pour les différentes concentrations de RhB en solution aqueuse. Le tracé de l'absorbance A en fonction de la concentration de RhB est une droite linéaire ( $A = 0,096 C$ ) avec un coefficient de régression  $R^2 = 0,895$ . Ce qui permet de dire que cette droite est en accord avec la courbe théorique de Beer Lambert.

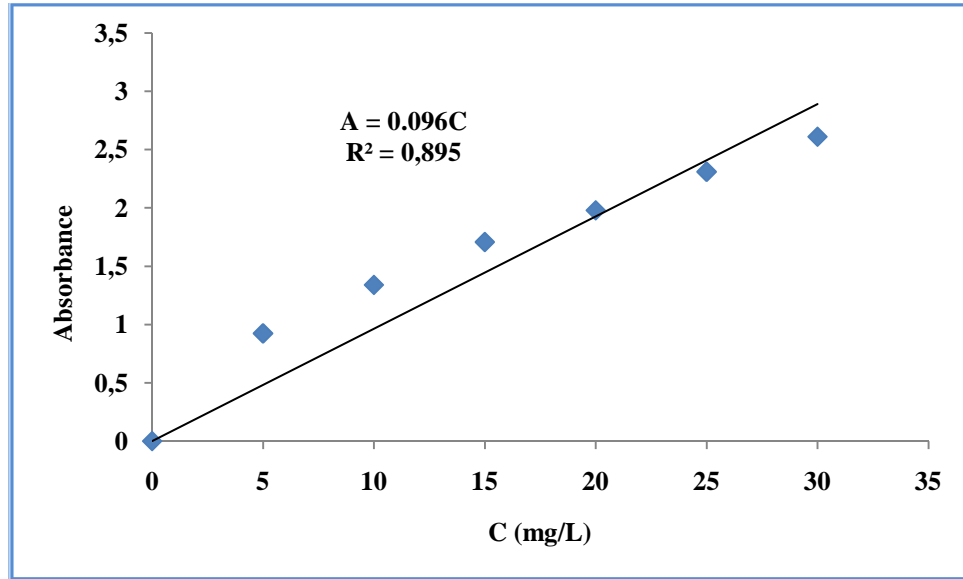
**Tableau IV-7:** Les valeurs de  $\lambda_{max}$  obtenues avec différentes concentrations de RhB.

Concentration (mg/L)	$\lambda_{max}$ (nm)
0	0
5	550
10	552
15	553
20	554
25	551
30	552

## Annexe

**Tableau IV-8:** Les valeurs de l'absorbance obtenues avec différentes concentrations de RhB pour le traçage de la courbe d'étalonnage.

Concentration (mg/L)	0	5	10	15	20	25	30
Absorbance	0	0,923	1,339	1,709	1,978	2,308	2,609



**Figure IV-17 :** La courbe d'étalonnage du colorant Rhodamine B

## **I-1-Introduction :**

Bien que les technologies d'épuration des eaux aient fortement progressé, elles se heurtent toujours à certaines molécules difficilement dégradables telles que pesticides, colorants et autres résidus industriels ou agricoles.

Afin de venir à bout de celle-ci, la recherche s'est intéressée à de nouveaux procédés. Ainsi, de nombreux articles scientifiques traitent actuellement des procédés d'oxydation avancés (POA) qui constituent un développement récent pour l'élimination de polluants résistants à d'autres méthodes de traitement plus classiques. Ces POA regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photocatalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone, ou du processus Photo-Fenton, qui ont largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques, la photocatalyse hétérogène émerge depuis quelques années.

## **I-2-Les procédés d'oxydation avancés (POA) :**

Pour répondre à la sévérité des normes environnementales dues aux pollutions de nouvelles techniques de traitement ont été développées tels que les procédés d'oxydation avancés (POA). Ces POA constituent d'alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables ou réfractaires à l'oxydation par les procédés chimiques conventionnels et aux traitements physico-chimiques [1].

Les procédés d'oxydation avancés sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle produit par différentes techniques: chimiques, photochimiques, biologiques, électrochimiques, etc...

Son mode d'action se base sur la substitution d'atome d'hydrogène, le transfert d'électrons ou sur la rupture de doubles liaisons (addition électrophile). Les molécules

organiques sont soit transformées en sous produits d'état d'oxydation plus avancée que les composés d'origines ou soit complètement minéralisées en CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O.

Compte tenu de la forte réactivité du radical (<sup>•</sup>OH) sur de nombreuses classes de composés organiques, celui-ci se comporte comme un réactif oxydant très peu voir non sélectif. Cette propriété est importante dans le cas de traitement des eaux usées, car elles ont la plupart du temps une composition très hétérogène. Toutefois celle-ci peut aussi représenter un inconvénient au niveau de certaines applications nécessitant une oxydation ciblée des substances à éliminer. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Les radicaux hydroxyles (<sup>•</sup>OH) doivent donc être produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération possibles [2].

### **I-3-Les principales techniques d'oxydation avancées :**

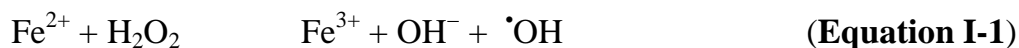
#### **I-3-1-Les procédés d'oxydation avancée homogènes :**

En solution homogène, le radical hydroxyle, peut être généré par trois méthodes (méthode chimique, photochimique et sonochimique). [4]

##### **I-3-1-1-Les méthodes chimiques :**

###### **a- Procédé Fenton :**

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman [3] Fenton mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement d'eau [6,7]. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de Fe<sup>+2</sup> (**Equation I-1**)



Les radicaux <sup>•</sup>OH générés par cette réaction peuvent ensuite dégrader les polluants Organiques dissous dans l'effluent à traiter par une réaction d'oxydoréduction classique. Ce procédé est attractif car il a déjà prouvé son efficacité pour la dégradation et la minéralisation de nombreux polluants. De plus, le fer et le peroxyde d'hydrogène sont des réactifs relativement peu chers et non toxiques.

### b- Ozonation :

L'ozone se décompose rapidement dans l'eau en une suite de réactions aboutissant à la formation d'espèces radicalaires très réactives : radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ), radical superoxyde ( $\text{O}_2\cdot^-$ ), radical hydroperoxyde ( $\text{HO}_2\cdot$ ) etc..... Cependant, les radicaux hydroxyles sont les plus intéressants pour l'oxydation de polluants, la réactivité d' $\text{O}_2\cdot^-$  et de  $\text{HO}_2\cdot$  avec des composés organiques étant moins importante.

Dans l'eau, l'ozone moléculaire est instable. Outre son fort pouvoir d'oxydation induisant des réactions avec de nombreux substrats organiques ou minéraux, l'ozone peut se décomposer en espèces radicalaires sous l'effet des ions hydroxydes.

### c- Procédé Photo Fenton :

La réaction de base de cette variante du procédé Fenton est toujours la réaction (1). Mais en présence d'un rayonnement UV ( $>300$  nm) [5-8], l'efficacité du procédé de Fenton est grandement améliorée. En présence d'un rayonnement UV, l'hydrolyse de complexes formés par  $\text{Fe}^{3+}$  entraîne la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  consommés par la réaction (1) et produit des radicaux hydroxyles additionnels selon (Equation I-2) :

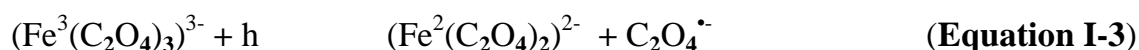


On a donc grâce à l'irradiation une régénération du catalyseur  $\text{Fe}^{+2}$  et une source supplémentaire d' $\cdot\text{OH}$ . Le procédé Photo Fenton est plus efficace que le procédé Fenton, mais présente les mêmes inconvénients : génération de boues ferrugineuses et nécessite d'un contrôle strict du pH ( $2,8 < \text{pH} < 3$ ).

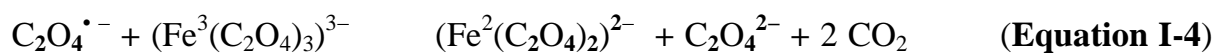
### I-3-1-2-Les méthodes photochimiques :

#### a- Procédé UV / $\text{Fe}^{+2}$ – Oxalate / $\text{H}_2\text{O}_2$ :

C'est une amélioration assez récente apportée au procédé Photo Fenton. Des études ont montré que ce procédé était plus efficace que le Photo Fenton traditionnel [9-10]. Il est fondé sur la série de réactions suivantes (Equation I-3, I-4 et I-5) :



## Chapitre I :Généralités sur les POA



L'irradiation du complexe  $\text{Fe}^{3+}$ -Oxalate produit du dioxyde de carbone et des ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  qui, combinés à du peroxyde d'hydrogène, procurent une source continue de réactif de Fenton. Il a été montré que pour la dégradation d'hydrocarbures, l'énergie consommée par ce procédé était égale à 20% de celle requise par le procédé Photo Fenton. Il existe plusieurs explications à ce phénomène.

Les complexes  $\text{Fe}^{3+}$ -Oxalate absorbent la lumière sur une gamme de longueurs d'onde plus étendue que le  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  ( $200 < \lambda < 300 \text{ nm}$ )

Le rendement quantique de formation de  $\text{Fe}^{2+}$  par cette technique est de l'ordre de 1 pour une longueur d'onde comprise entre 200 et 400 nm, alors qu'il est de l'ordre de 0,15 avec le procédé Photo Fenton à 313 nm.

La présence dans l'eau de composés organiques absorbant la lumière aux alentours de 300 nm pénalise beaucoup plus le procédé Photo Fenton que celui-ci.

### **b-Photolyse du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ / UV) :**

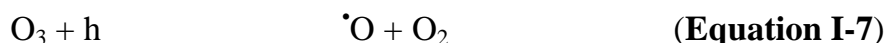
Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans l'effluent à traiter. Le mélange subit ensuite une irradiation UV. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de l'UVC ( 254nm) [13] ou de l'UVA ( 365 nm) [11,12]. Certains auteurs ont aussi utilisé une lampe à vapeur de mercure moyenne pression présentant des raies d'émissions en UVA, B et C [14]. Le rayonnement UV provoque le clivage homolytique de la molécule d'  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Equation I-6) :



La vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène augmente en conditions basiques [15] mais en fonction du polluant à traiter, des auteurs ont prouvé que la décomposition pouvait être plus rapide en conditions acides [16]. Le procédé est donc très dépendant du pH. Le principal inconvénient est que la présence de composés organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant la vitesse de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en deux radicaux ( $\cdot\text{OH}$ ).

### c- Ozontion (O<sub>3</sub>/UV) :

Le procédé O<sub>3</sub> / UV, un peu plus complexe que les précédents, produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles. Les réactions initiales généralement citées sont les suivantes (**Equation I-7, I-8, I-9**) :



Ce schéma réactionnel permet de comprendre que le système O<sub>3</sub>/UV peut être assimilé à un couplage des procédés d'oxydation O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV. La production de radicaux hydroxyles dépend donc à la fois de la décomposition de l'ozone dans l'eau et de celle de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sous l'effet du rayonnement UV.

Les POA les plus employées par l'industrie rejetant des effluents aqueux sont, pour l'instant, les systèmes O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et O<sub>3</sub>/ UV. Chacune de ces techniques ayant un mécanisme de fonctionnement assez semblable, elles sont généralement soumises aux mêmes inconvénients : piégeage des ions radicalaires par les ions carbonates omniprésents dans les eaux par exemple, absorption d'une partie du rayonnement UV par les molécules organiques présentes en solution, dépendance aux conditions de pH et coût des installations de traitement. Cependant, leurs avantages sont non négligeables car ces techniques permettent de dégrader des composés récalcitrants qui ne sont détruits par aucune autre méthode de traitement conventionnelle . Le principe de la photocatalyse hétérogène avec TiO<sub>2</sub> comme semi-conducteur est illustré sur la **figure 1**.

### **I-3-1-3- La sonochimie:**

Dans ces procédés, le radical hydroxyle est produit dans l'eau par application d'une onde sonore à une fréquence supérieure au seuil de l'audition humaine (f >20 kHz) [16-17]. L'initialisation des réactions radicalaires se fait par la sonolyse de l'eau(**Equation I-10**) .



### **I-3-1-4- La méthodes radiolyse :**

Des espèces HO<sup>•</sup>, H<sup>•</sup>, sont produites par un rayonnement de forte énergie (rayon- ) exposé aux solutions à traiter. La rupture résulte de l'excitation électronique de la molécule d'eau (H<sub>2</sub>O) ou du phénomène d'ionisation (**Equation I-11**) :



### **I-4-1-La photocatalyse hétérogène :**

D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur. Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée band gap. De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydoréduction des composés adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont HO<sup>•</sup> à fort pouvoir oxydant.

### **I-4-2-Principe de la photocatalyse hétérogène :**

La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions : oxydations partielles ou totales, déshydrogénations, transfert d'hydrogène, déposition métallique, destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse. La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure.

Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes:

- Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite,
- Adsorption en surface de semi-conducteur,
- Réaction de la molécule adsorbée,

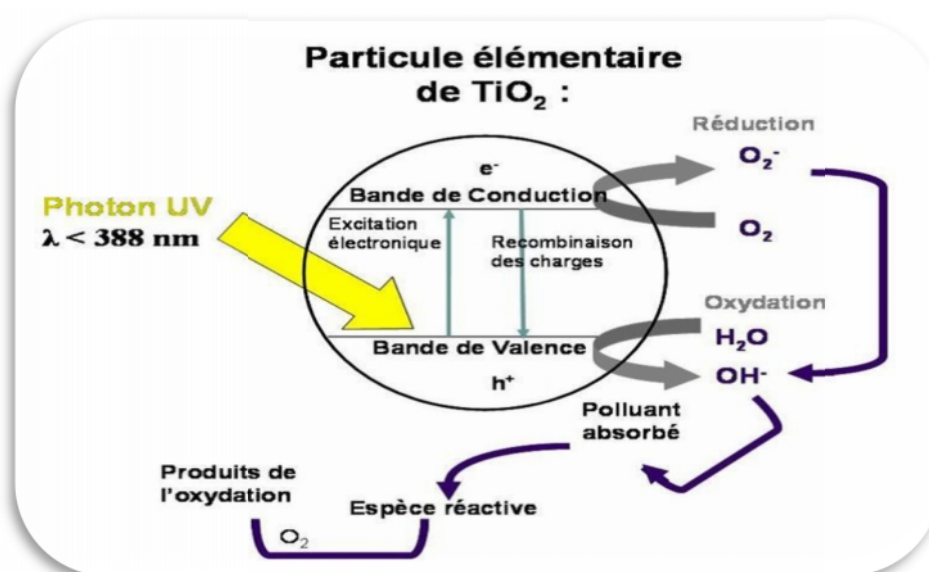


## Chapitre I : Généralités sur les POA

- Désorption des produits de réaction,
- Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur. C'est la seule différence avec un procédé de catalyse hétérogène classique activée par élévation thermique. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit la promotion d'un électron de valence à la bande de conduction et la formation d'un trou positif sur la bande de valence. La formation de paires électron/trou ( $e^- / h^+$ ) à la surface du semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique.

La **figure I-1** résume les phénomènes se produisant lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur, ici  $TiO_2$  [21].



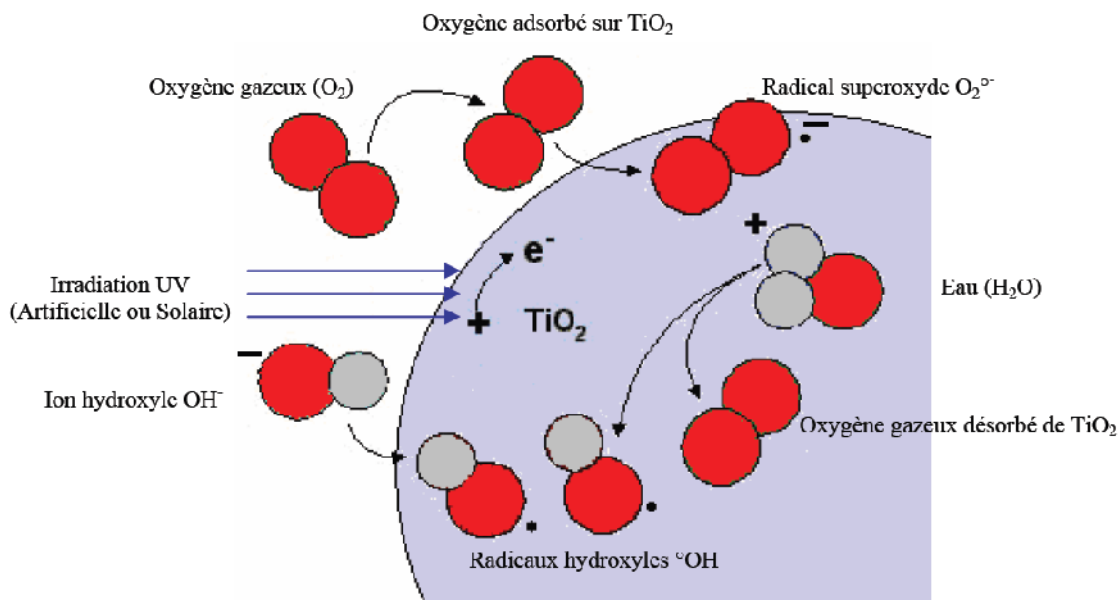
**Figure I-1 :** Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur  $TiO_2$ .

Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées en surface du grain de  $TiO_2$ . Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes (**Equation I-12, I-13, I-14**) :



Les molécules qui s'adsorbent à la surface de  $\text{TiO}_2$  peuvent être des polluants organiques ou minéraux, mais aussi des molécules d'eau, des ions hydroxyles, ou de l'oxygène dissout par exemple. Les paires électron-trou peuvent initier des réactions d'oxydoréduction menant à la formation d'espèces radicalaires très réactives  $\cdot\text{OH}$  entre autres capables d'oxyder les polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité, voire en solution selon les auteurs. Cependant, la faible durée de vie des  $\cdot\text{OH}$  due à leur très forte réactivité incite la majorité des auteurs à penser que ces oxydations par les  $\cdot\text{OH}$  ont lieu en surface de  $\text{TiO}_2$ . Les mécanismes d'élimination des polluants sont donc multiples (**figure I-2**):

- Oxydation directe par les trous ( $h^+$ ).
- Réduction par les électrons ( $e^-$ ) libres de la bande de conduction.
- Oxydation par les espèces radicalaires formées à la surface du catalyseur.



**Figure I-2** : Formation de radicaux hydroxyles et superoxydes à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxydes.

### I-5 Généralités sur les semi-conducteurs :

#### I-5-1 Définition d'un semi-conducteur :

Le semi-conducteur est un matériau à l'état solide ou liquide qui conduit l'électricité à température ambiante mais moins aisément qu'un métal conducteur. Aux

## Chapitre I :Généralités sur les POA

---

basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants ; à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux.

### **I-5-2 La conductivité électrique d'un semi-conducteur :**

Dans un semi-conducteur pur les électrons périphériques d'un atome sont mis en commun avec les atomes voisins pour établir des liaisons covalentes qui assurent la cohésion du cristal. Ces électrons périphériques dits électrons de valence ne sont pas libre pour transporter le courant électrique. Pour produire des électrons de conduction on expose les électrons périphériques à la température ou à la lumière afin de rompre les liaisons covalentes, les électrons sont alors mobiles. Les défauts ainsi créés appelés "trous" ou "lacunes" participent au flux électrique. On dit que ces trous sont des porteurs d'électricité positive. Ces lacunes expliquent l'augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs avec la température ou sous la lumière

### **I-5-3 Types de semi-conducteurs:**

#### **I-5-3-1 Semi-conducteur intrinsèque :**

C'est un cristal pur ; si on prend par exemple le silicium ou le germanium, tous les atomes sont arrangés selon une configuration géométrique symétrique où chaque atome est lié à quatre autres atomes. A la température de zéro absolu tous les électrons sont dans la bande de valence et la barrière de potentiel de la bande interdite est maximale. Lorsqu'on augmente la température la barrière de potentiel diminue et un certain nombre d'électrons de la bande de valence auront assez d'énergie pour passer à la bande de conduction. Dans le semi-conducteur intrinsèque le niveau de fermi se trouve au milieu de la bande interdite.

#### **I-5-3-2 Semi-conducteur extrinsèque :**

Un semi-conducteur est dit dopé ou extrinsèque lorsqu'on substitue dans le cristal certains atomes (un cristal de silicium par exemple) par d'autres atomes (appelés aussi impuretés) d'un autre élément. Les densités de dopage sont de l'ordre de  $10^{15}$  à  $10^{17}$  atomes /  $\text{cm}^3$ . Le dopage est un autre moyen d'augmenter la conductivité électrique du semi-conducteur. On distingue deux types de semi-conducteurs extrinsèques :

- Les semi-conducteurs du type **n** qui sont formés par l'introduction d'impuretés pentavalentes dans un cristal de silicium par exemple. quatre des cinq électrons de l'impureté vont participer à des liaisons covalentes alors que le cinquième sera libre. Le niveau de fermi d'un semi-conducteur dopé n se trouve près de la bande de conduction.
- Les semi-conducteurs de type **p** qui sont formés par l'introduction d'impuretés trivalentes dans un cristal de silicium par exemple. Par conséquent il y aura un certain nombre de liaisons covalentes qui manqueraient un électron, ce manque d'électron qu'on appelle trou va pouvoir se déplacer librement à l'intérieur de la structure cristalline. Le niveau de fermi d'un semi-conducteur dopé p se trouve près de la bande de valence.

### **I-6 Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse hétérogène :**

En raison de leur résistance à la photo-corrosion, les oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large sont très utilisés pour la photocatalyse. La stabilité et la non toxicité sont des critères importants pour le bon choix d'un photocatalyseur. Les semi-conducteurs doivent être judicieusement choisis en fonction de la valeur de la largeur de leur bande interdite mais aussi par rapport à la position énergétique de leurs bandes de conduction et de valence. Les oxydes des métaux de transition, des semi-conducteurs  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{MoO}_3$ , et des calcogènes  $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{PbS}$  et  $\text{HgS}$  absorbent des rayonnements lumineux d'énergies comprises entre 2,2 et 3,8 eV. De ce fait et du fait qu'ils sont semi-conducteurs, ils sont capables de restituer l'énergie sous forme de paires électron ( $e^-_{BV}$ )/trou ( $h^+_{BC}$ ).

L'efficacité de ces oxydes de transition vis-à-vis d'un grand nombre de réactions chimiques a déjà été testée.

### References bibliographiques :

- [1] Boudali S. et Dala K. : Oxydation photocatalytique d'un polluant organique RC par le système UV-A / ZnO.pfe ,2008-2009,pp18.
- [2] T.Hoai Bui, C. Guillard et J.M. Herman : Etude de la dégradation photocatalytique et photocatalyse solaire de réactif noir 5.
- [3] Andreezzi R., CaprioV, Insola A., Marotta R. : Catalyse Today, volume 53, Issue 1, 1999, 51-59.
- [4] C.Pétrier, A. Francony, UltrasonicsSonochemistry, Volume 4,Issue 4,(1997),295-300.
- [5] H.J.H Fenton. Journal ofthe Chemical Society, London, 65, (1894), 899-910.
- [6] F.J. Rivas, V. Navarrete, F. J. Beltran, J.F.Garcia-Araya, Applied Catalysis B :Enviromental, Volume 48,Issue 4,8(2004),249-258.
- [7] J.M. Peralta-Hernandéz,Y. Meas-Vong, F.J.Rodriguez,T.W. Chapman , M. I. Maldonado , L.A. Godinez, Water Research, Volume 40, Issue 9, (2006), 1754-1762.
- [8] P. Pichat, Water Science and Technology, Volume 35,Issue 4, (1997), 73-78.
- [9] Ali Safarzadeh-Amiri, James R. Bolton, Stephen R. Cater, Solr Energy, Volume 56, Issue 5, (1996), 439-443.
- [10] Ali Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton, S. R. Cater, Water Research, Volume 31, Issue 4, (1997), 787-798.
- [11] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Dyes and Pigments, Volume 62, Issue 3, (2004), 269-275.
- [12] G. Ghielli, W . F. Jardim, M. I. Litter, H.D. Mansilla, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, Volume 167, Issue 1,1 (2004),59-67.
- [13] P. K. Malik, S. K. Sanyal, Separation and Purification Technology, Volume 36 , Issue 3, (2004), 167-175.
- [14] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Chemical Review, volume 93, issus 2, (1993),671-698.

## Chapitre I :Généralités sur les POA

---

- [15] Aleboyeh, Y. Moussa, H. Aleboyeh, Dyes and Pigments, volume 66, issue 2, (2005),129-134.
- [16] D.K, Lee, CHO I.C , Kin G. S. ,D-S, Kin, Yang (catalytic wet oxidation of reactive dyes with H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixture on Pd-Pt/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts separation and purification technology, volume 34,PP : 43-50. (2004).
- [17] Semche Eddine Chitour. Chemie des surfaces .introduction à la catalyse 2<sup>ème</sup> édition avec complement, (1981).
- [18] <http://FR.Wikipedia.Org/wiki/photocatlyse>.
- [19] RahalFoudil. Etude comparative desCouchesMinces de TiO<sub>2</sub> predistineeslaconceptiondescellulesphotovoltaiquesobtenuespardifferents methodesmemoire de Majester. Universite de M'sila,( 2009).
- [20] R. perrin, J.P. Scharff, (1999). ''Chemie industrielle'',2èmeEdition Duond,Paris, pp : 661-687.
- [21] R. S. Mane, Y. H. Hwang, C. D. Lokhande, S. D. Sartale, S.-H. Han, Applied Surface Sccience, 246(2005)271.

## Chapitre II : Généralités sur les oxydes

---

### **II-1-Introduction :**

Le domaine des oxydes occupe une place importante parmi ceux investis par les laboratoires de chimie et de physique du solide. On peut rencontrer un grand nombre d'oxydes mixtes avec des propriétés physiques remarquables (conductivité électrique, magnétiques...etc.). La catalyse en utilisant ces matériaux est un domaine important pour le développement de catalyseurs hétérogènes utilisés dans plusieurs applications. Les oxydes de métaux de transition et en particulier les oxydes mixtes suscitent depuis longtemps un grand intérêt technologique et industriel. Grâce à leurs propriétés diversifiées et aussi à leur stabilité thermique, leur grande réactivité, due essentiellement à leurs orbitales d partiellement occupées, leur activité catalytique dans de nombreuses réactions et leur coût bien inférieur à celui, par exemple, des métaux nobles. Ces oxydes mixtes peuvent être utilisés soit comme supports (Ex :  $\text{LaCrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ ) soit directement comme catalyseurs (Ex :  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{WP}_2\text{O}_{17}$  [1]).

La plupart de ces oxydes mixtes utilisés en catalyse d'oxydation dans des systèmes hétérogènes, sont constitués de métaux de transition avec des états d'oxydation variables (Mo, Ni, Co, Fe, V, Nb...) [2,3]. Il est bien établi que les propriétés de ces matériaux telles que la réductibilité, l'acidité et la basicité ont un effet important sur l'activation des réactifs et que les réactions d'oxydation sélectives nécessitent des propriétés bifonctionnelles du solide [4].

### **II-2-Définition :**

On désigne sous le nom d'oxyde simple, les combinaisons binaires de l'oxygène avec les corps simples, non-métaux et métaux ; les oxydes mixtes sont, quant à eux, le résultat d'une combinaison de l'oxygène avec deux ou plusieurs métaux.

### **II-2-1- Classification chimique des oxydes :**

#### **II-2-1-1- Les oxydes non-métaux :**

La plus part des oxydes métalloïdes, plus ou moins solubles dans l'eau donnent des solutions acides ; ce sont des anhydres d'acides tels que ; le dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux  $\text{SO}_2$ , et l'anhydride sulfurique  $\text{SO}_3$ , anhydride nitreux  $\text{NO}_2$ , et nitrique  $\text{NO}_5$ .

#### **II-2-1-2- Les oxydes métalliques :**

L'étude des propriétés très variées des oxydes métalliques a conduit à distinguer plusieurs catégories :

#### **II-2-1-3- Les oxydes basiques :**

Sous l'action des acides ; ils donnent des sels du métal ; ce sont les plus nombreux et on peut citer : les oxydes des métaux alcalins, alcalineux-terreux ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ...) qui, par action de l'eau, donnent les hydroxydes  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

#### **II-2-1-4- Les oxydes acides :**

Ce sont généralement des oxydes de métaux ou la valence du métal est anormalement élevée ; ces oxydes réagissent avec les solutions d'hydroxydes alcalins pour donner des sels très rarement stables, ils sont toujours des oxydants. On peut citer à titre d'exemple l'oxyde  $\text{CrO}_3$  (l'anhydride chromique).

#### **II-2-1-5- Les oxydes salins :**

Ce sont ceux dans lesquels l'élément antagoniste de l'oxygène est considéré comme ayant deux nombres différents d'oxydation : ainsi  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4$  l'oxyde de plomb (II, IV), que l'on a appelé plombate plombeux, ou encore  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$  l'oxyde de fer (II, III), que l'on a appelé oxyde salin ou ferrite ferreux.

#### **II-2-1-6- Les oxydes indifférents :**

Ils possèdent un comportement basique au contact des acides et un comportement acide au contact des bases,  $\text{ZnO}$  donne un sel de zinc  $\text{ZnCl}_2$  ou zincate ( $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ ) suivant les cas ; de même pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### **II-2-1-7- Les sous oxydes :**

Ils se décomposent spontanément ou par chauffage en donnant un oxyde supérieur à l'élément autre que l'oxygène. (Exemple: L'oxyde cuivreux  $\text{Cu}_2\text{O}$ ).



## Chapitre II : Généralités sur les oxydes

---

### II-2-1-8- Les peroxydes :

Ce sont des oxydes qui contiennent plus d'oxygène que ne l'exige le degré d'oxydation de l'élément ; sous l'action d'une solution acide, ils libèrent du peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée) et c'est pourquoi on leur attribue le groupement –O-O- dans leur formule. Par exemple le peroxyde de sodium Na-O-O-Na.

### **Remarque**

On peut souvent, obtenir des oxydes métalliques par action de l'oxygène ou de l'air à température plus ou moins élevée sur le métal.

### II-3- Classification structurale des oxydes :

Les oxydes possèdent des propriétés remarquables dues à leurs structures. On peut citer à titre d'exemple les trois types de structures.

### II-3-1-Les oxydes mixtes de type ferrites :

Ils sont des oxydes magnétiques métalliques complexes de formule générale  $M-O-(Fe_2O_3)_n$ .

Ou n : un entier

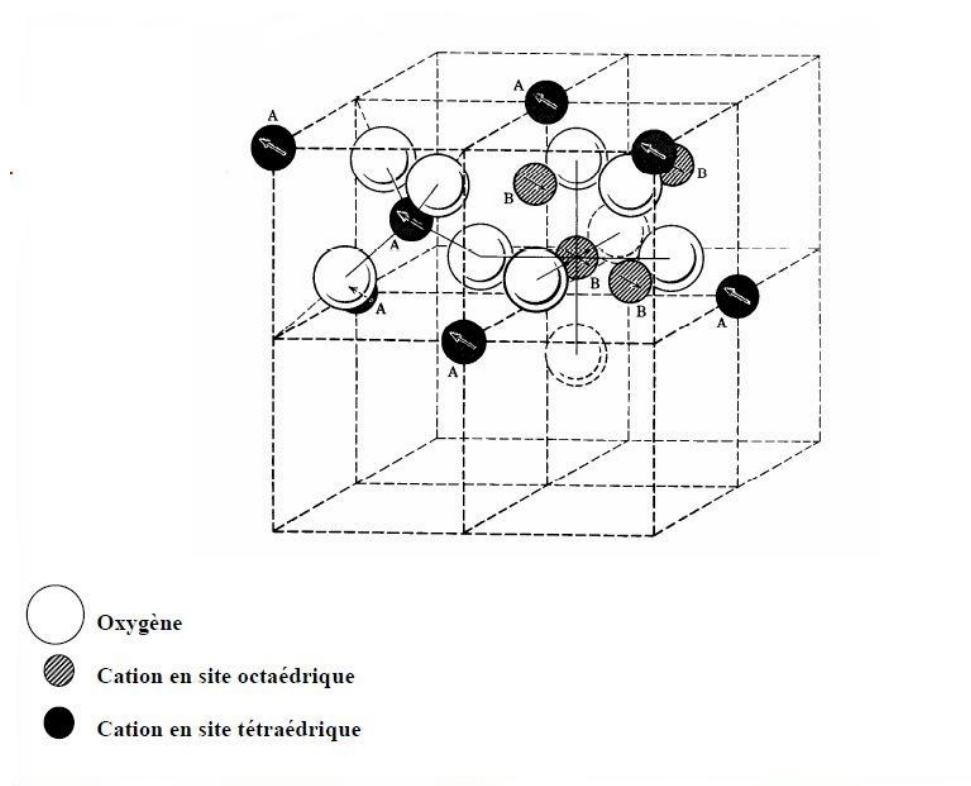
M : un cation divalent généralement métallique (Zn, Ba, Ni...etc.).

Ces oxydes présentent un magnétisme particulier appelé ferrimagnétisme. Ils ont une structure granulaire polycristalline : chaque grain est un cristal de ferrite. Ces matériaux ont une très faible conductibilité. La maille cristalline est formée : des ions d'oxygènes répartis sur une maille cubique à face centrée, et des ions métalliques qui se répartissent dans les interstices laissés par les ions oxygènes (**figure II-1**).

Les interstices laissés par les ions  $O^{2-}$ , appelées sites, sont de deux sortes :

Sites A tétraédriques : au centre de 4 ions d'oxygènes.

Sites B octaédriques : au centre de 6 ions d'oxygènes.



**Figure II-1:** la structure cristalline des ferrites

Il existe deux grandes familles de ferrites industrielles : les ferrites douces et les ferrites dures que l'on trouve essentiellement à l'état polycristallin, sous forme de céramique massive. Cette appellation tire son origine des premiers aimants techniques qui étaient fabriqués à partir d'aciers au début du XX<sup>ème</sup> siècle.

Les ferrites dures sont donc employées comme aimants permanents [5]. Les ferrites douces sont utilisées comme noyaux magnétiques faibles pertes pour la réalisation de transformateurs et d'inductances en électronique de puissance. Leur résistivité électrique élevée ( $> 1 \cdot m$ ) et leur faible coût de fabrication sont à l'origine des nombreuses applications industrielles de ces matériaux.

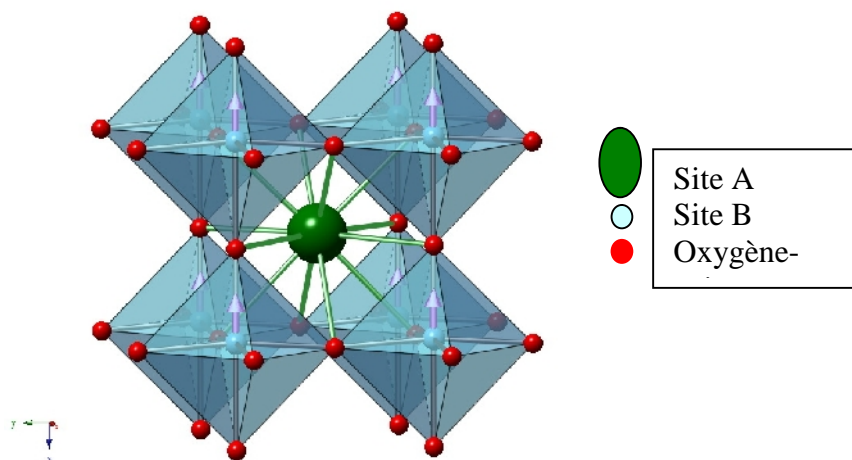
### **II-3-2- Les oxydes mixtes de type pérovskites :**

La **pérovskite**, est une structure cristalline commune à de nombreux oxydes. Ce nom a d'abord désigné le titanate de calcium de formule CaTiO<sub>3</sub>, avant d'être étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO<sub>3</sub> présentant la même structure. Les pérovskites présentent un grand intérêt en raison de la très grande variété de propriétés que présentent ces matériaux selon le choix des éléments A et B.

## Chapitre II : Généralités sur les oxydes

Les pérovskites sont les minéraux les plus abondants sur terre. Leur potentiel industriel est immense et fascinant (composants électro-céramiques), ils ont des propriétés électriques très variées : on connaît des pérovskites isolantes, semi-conductrices, conductrices ioniques, conductrices de type métallique et supraconductrices.

La structure pérovskite de plus haute symétrie est une structure de symétrie cubique. (figure.2). Dans la structure pérovskite cubique, les anions ( $O^{2-}$ ) forment un réseau d'octaèdres liés par leurs sommets. Le centre de chaque octaèdre est appelé site B. Il est occupé par un cation. Le cation B présentera donc une coordinence 6. Les espaces entre les octaèdres sont des cuboctaèdres dont le centre constitue le site A. La coordinence des cations A est 12.



**Figure. II-2** : La structure cristalline des pérovskites dans sa phase cubique [6]

### **II-3-3- Les oxydes mixtes de type pyrochlores :**

Le pyrochlore est un minéral naturel répondant à la formule  $(Na, Ca, U)_2 (Nb, Ta)_2 O_6 (OH, F)$  [JCPDS/13-254], possédant des propriétés physiques remarquables (électriques, diélectriques, magnétiques, magnéto-résistives, optiques, catalytiques etc.) et présente donc un intérêt considérable que souligne la grande diversité des applications dans lesquelles on le retrouve [7].

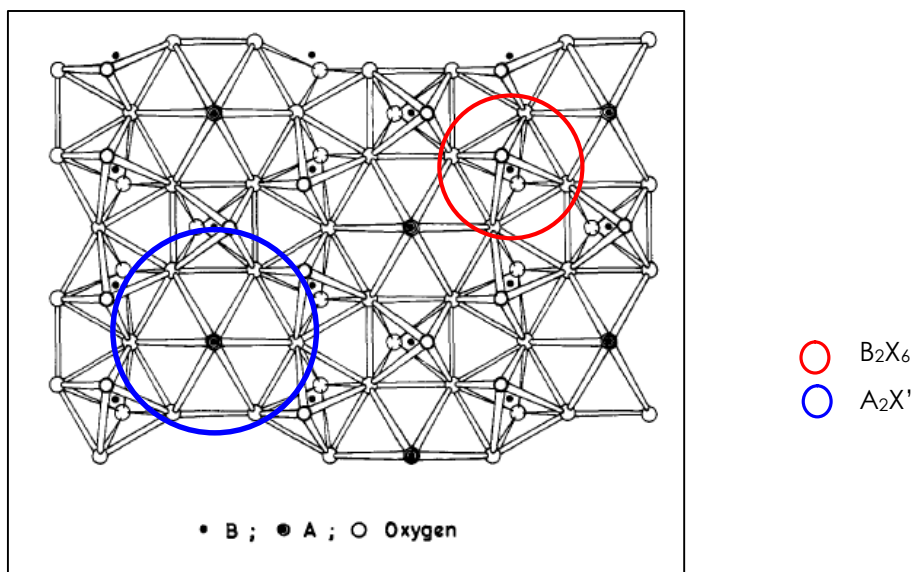
La formulation généralement employée pour les systèmes d'oxydes de type pyrochlores est  $A_2B_2O_7$  avec le groupe d'espace idéal  $Fd-3m$  avec huit molécules par

## Chapitre II : Généralités sur les oxydes

maille ( $Z = 8$ ). La structure peut donc être considérée comme l'imbrication de deux réseaux (**figure II-3**) :

$B_2X_6$  : octaédrique.

$A_2X'$  : tétraédrique.



**Figure. II-3: La structure cristalline des pyrochlores**

Plusieurs modèles, souvent mentionnés dans la littérature [7], permettent de décrire la structure pyrochlore.

L'utilisation des oxydes de type pyrochlore dans différentes applications est due aux propriétés intéressantes électriques, magnétiques, diélectriques, optiques et catalytiques. Ces propriétés sont contrôlées par des paramètres comme la taille des ions et leurs polarités, la configuration électronique et parfois le mode et les conditions de préparation des composés comme par exemple, le contrôle de la dimension des particules en vue de contrôler l'activité catalytique.

Les systèmes des oxydes mixtes de type pyrochlores sont utilisés dans les domaines technologiques tels que: la catalyse, les matériaux pour l'électronique, les éléments chauffants et le traitement des déchets radioactifs.

### Références bibliographiques :

- [1] S. Benadji, Thèse de Doctorat, Faculté de Chimie, U.S.T.H.B.
- [2] T. Ushikubo, Catal. Today 57, 331 (2000).
- [3] H. Yang, Y. Fan, J. Wu, Y. Chen, J. Mol. Catal. A 227, 279 (2005).
- [4] I. E. Wachs, Y. Chen, J-M. Jehng, L. E. Briand, T. Tanaka, Catal. Today 78, 13 (2003).
- [5] J. Degauque, Matériaux à propriétés magnétiques dures : matériaux industriels, "Techniques de l'ingénieur", Référence M4601, (2001).
- [6] F.J. Gotor, C. Real, M.J. Dianez et J.M. Criado, « Relationships between the Texture and Structure of BaTiO<sub>3</sub> and Its Tetragonal Cubic Transition Enthalpy », Journal of Solid State Chemistry, 123, 2, (1996) 301–305
- [7] M.A. Subramanian, G.Aravamudan, G.V. Subba Rao, Prog. Solid St. Chem., 15 (1983) 55

### III-1- Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales ayant permis de caractériser l'échantillon élaboré et d'en décrire les propriétés photocatalytiques, à savoir la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Nous s'attacherons à expliquer la démarche expérimentale suivie durant ce travail.

### III-2- Caractérisation :

#### III-2-1- Diffraction des Rayons X (DRX) :

La technique de diffraction des rayons X (DRX) consiste à faire interagir un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$ , avec un réseau cristallin caractérisé par des distances réticulaires  $d_{hkl}$  où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller, et d'enregistrer des rayons diffractés par ce réseau selon une loi dite de Bragg. La loi de Bragg (**Equation III.1**) montre qu'à chaque famille de plans réticulaires ( $hkl$ ) sera associée une réflexion (ou rayon diffracté) telle que :

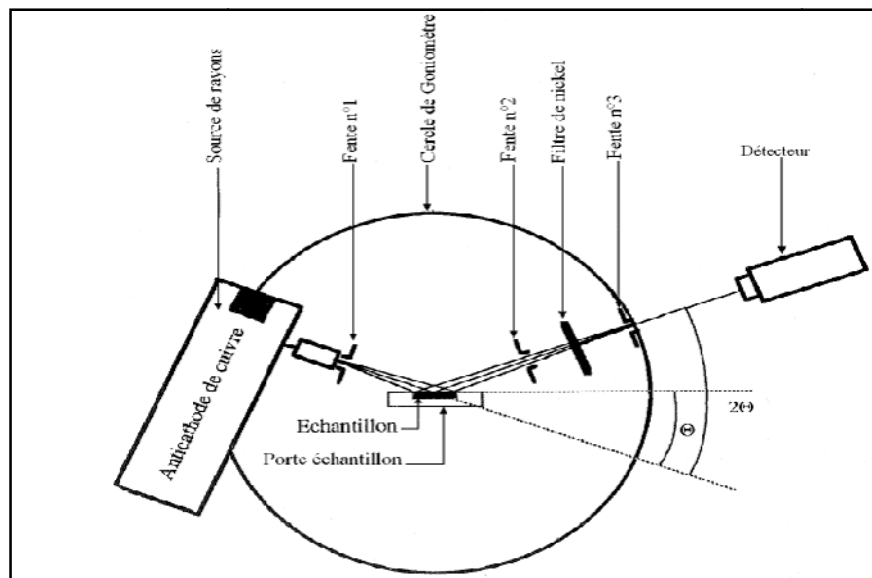
$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{(Equation III. 1)}$$

Avec  $d_{hkl}$  Distances réticulaires (en Å),  
 $n$  Ordre de la réflexion,  
 $\theta$  Angle de Bragg de la raie considéré (en radian),  
 $\lambda$  Longueur d'onde du rayonnement X ( $\lambda_{K_1} = 1,54188 \text{ \AA}$ ).

L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 Bruker AXS muni d'une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés sous une tension de 45 kV et générant des radiations de longueur d'onde ( $\lambda_{K_1}$ ) = 0,15406 nm et ( $\lambda_{K_2}$ ) = 0,15440 nm. L'équipement est muni d'un filtre en Ni qui élimine le rayonnement  $K_2$ , d'une chambre haute température (Anton Paar HTK 1200N) et d'un détecteur linéaire type PSD (Position Sensitive Detector) à dispersion d'énergie de type LynEye. La chambre haute température HTK 16 intégrée au diffractomètre D8 est équipée d'un ruban ou d'une lame chauffante Kanthal (un alliage d'aluminium, fer et chrome) (110\*10\*1 mm) et de deux thermocouples Pt-10% RhPt pour contrôler la montée de la température. Spécifications techniques de la chambre : température maximum 1600 °C (air, vide et gaz inerte) ; débit de chauffage maximum 5 °C/seconde. L'échantillon est

## Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales

sous forme de poudre sur support plan ou de pastille: le faisceau incident irradie en permanence la surface plane de l'échantillon selon l'angle  $\theta$ . Le détecteur capte le rayonnement diffracté selon un angle  $2\theta$ . Les divers diagrammes de diffraction sont enregistrés en mode classique où les angles  $\theta$  et  $2\theta$  sont couplés dans un domaine angulaire en  $2\theta$  variant de  $10^\circ$  à  $70^\circ$ , avec un pas de mesure est de  $0.0148^\circ$  et le temps de comptage par pas 0,2 sec/pas. Les diffractogrammes collectés tous sous air statique à température d'ambiante. Un schéma simplifié de principe du diffractomètre RX est présenté sur la **figure III.1**.



**Figure III.1:** Schéma de principe du diffractomètre RX

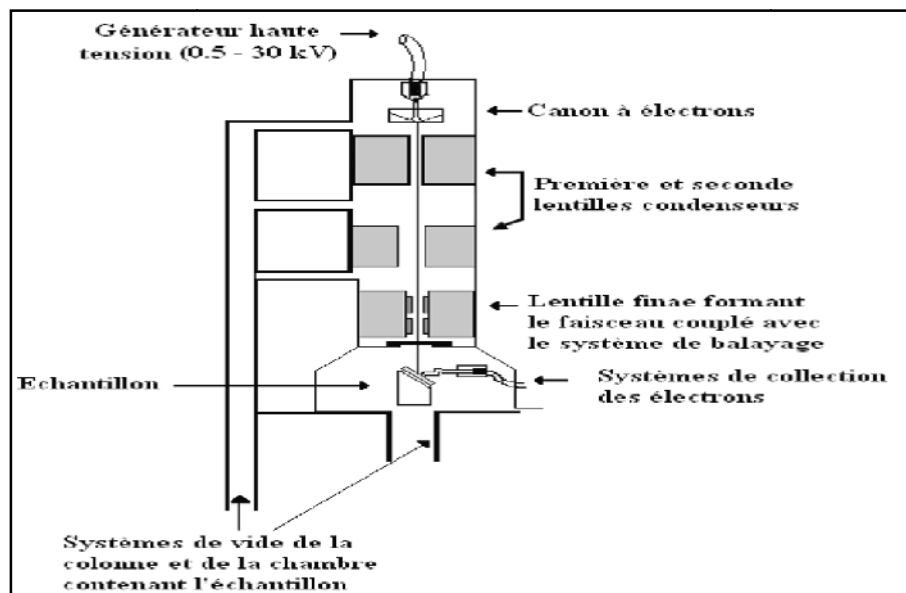
### III-2-2- Microscopie électronique à balayage (MEB) :

#### III-2-2-1- Principe :

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'obtenir des renseignements sur la morphologie de l'échantillon à analyser, de son mode de cristallisation, d'estimer parfois les tailles des cristallites qui forment l'échantillon et d'accéder à l'épaisseur de l'échantillon par une vue latérale. Le principe du MEB consiste à balayer ligne par ligne la surface de l'échantillon avec un faisceau d'électrons puis à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec le faisceau électronique incident. L'interaction du faisceau d'électrons incident (dit faisceau d'électrons primaires) avec la surface de l'échantillon à analyser va provoquer

## Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales

plusieurs phénomènes : la diffusion élastique et inélastique des électrons ainsi que la transmission d'électrons [1]. A coté de ces phénomènes, il est également à noter la production d'électrons Augers, secondaires et rétrodiffusés. Un électron primaire qui passe près d'un atome cède une partie de son énergie cinétique à l'atome de l'échantillon, provoquant son ionisation par éjection d'un électron dit 'secondaire'. Un électron primaire peut aussi interagir avec un atome par collision, il sera de ce fait dispersé ou 'rétrodiffusé' avec une profondeur généralement supérieure à celle des électrons secondaires donc ils vont contribuer beaucoup plus à la création de contraste contrairement aux électrons secondaires qui sont destinés à l'imagerie [2]. Les électrons rétrodiffusés et secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique. Un schéma simplifié de principe du dispositif de MEB est illustré sur la **figure III-2**.



**Figure III-2** : Schéma simplifié du dispositif de MEB.

Les images ont été obtenues sur un microscope électronique à balayage à effet de champ 5-3400N Hitachi Scanning microscope. Les échantillons sont placés sur un porte échantillon en aluminium qui permet l'évacuation des charges. La tension d'accélération du faisceau d'électrons doit être réglée de façon à optimiser l'observation et à limiter les effets de charges. Dans notre cas, elle a été fixée à 15 kV.



### III-2-3- Spectroscopie UV-visible :

L'absorption d'énergie lumineuse par une substance obéit à la loi de Beer Lambert (**Equation III.2**) :

$$D = \epsilon_{\lambda} l c \quad \text{(Equation III.2)}$$

Avec : **D** Absorbance ou densité optique de la solution (sans unités),  
 **$\epsilon_{\lambda}$**  Coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde ( $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$ ),  
**c** Concentration du milieu en substance absorbante ( $\text{mol L}^{-1}$ )  
**l** Longueur du trajet optique dans le milieu absorbant.

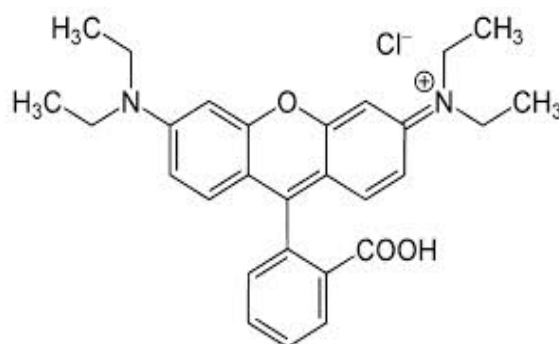
L'émission du rayonnement dans le domaine visible et UV (180-800 nm) se fait à l'aide de deux sources lumineuses : une lampe dont le filament est le tungstène dans une enveloppe de verre de silice dans le domaine visible, une lampe a décharge au deutérium sous une pression moyenne pour les longueurs d'onde plus courtes.

Les spectres UV-visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre a double faisceau de type UV mini-1240 (UV-Vis spectromètre SHIMADZU du département de chimie de l'Université de Saida). Ce dernier est pilote par ordinateur et sa gamme de travail varie entre 190-3200 nm. Les cellules utilisées sont en plastique. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

### III-3-Tests de performances photocatalytiques :

#### III-3-1- Substrat:

Le colorant Rhodamine B (Formule chimique :  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ , Poids moléculaire : 479.02g/mol, Classe chimique: Triphénylméthane, Nombre C.I : 22120 et  $\lambda_{\text{max}}$ :554 nm).



**Figure III-3** : La structure moléculaire du colorant Rhodamine B (RhB).

### III-4- Matériels :

#### III-4-1- L'agitateur magnétique :

L'agitation magnétique des suspensions étudiées à été effectuée au moyen d'un agitateur de marque SpeedSafe™ HANNA (**figure III-4**).



**Figure III 4:** Agitateur SpeedSafe™ HANNA.

#### III-4-2- pH métrie :

- Les mesures de pH (potentiel d'Hydrogène) des solutions ont été menées à l'aide d'un pH mètre à microprocesseur de marque (HANNA pH 210) (**figure III 5**). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des solutions tampons commerciaux de pH 4,7 et 10. Les ajustements de pH des solutions préparées ont été effectués par des solutions de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (34% ; CISA Espagne)/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (99,99%, CISA Espagne) de différentes concentrations (0,1M, 0,2M et 0,5M).



**Figure III-5:** pH-mètre HANNA pH 210

### **III-4-3- Analyse par spectrophotométrie UV/visible :**

Les spectres d'absorptions UV/VIS ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à mono faisceau du type : modèle UV mini-1240 (UV-Vis spectromètre SHIMADZU) (**figure III 6**) les mesures sont effectuées avec des cellules parfaitement transparentes, la longueur d'onde d'absorption caractéristique du colorant RC est obtenue à partir d'un balayage du spectre dans le domaine UV-visible.



**Figure II 6:** Spectrophotomètre UV-Visible UV mini-1240HIMAHIDZU

### **III-4-4-Centrifugeuse :**

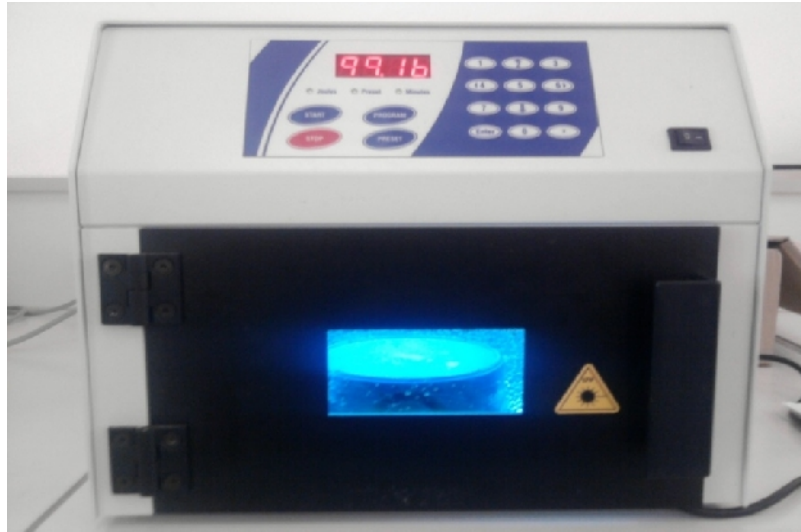
La séparation des phases (solide-liquide) a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de marque EBA-Hetlich avec une vitesse de 3500 tours/min et pendant un temps de 10 min (**figure III-7**) .



**Figure II-7:** Centrifugeuse (EBA-Hetlich) .

### III-4-5- Photoréacteur UV-A :

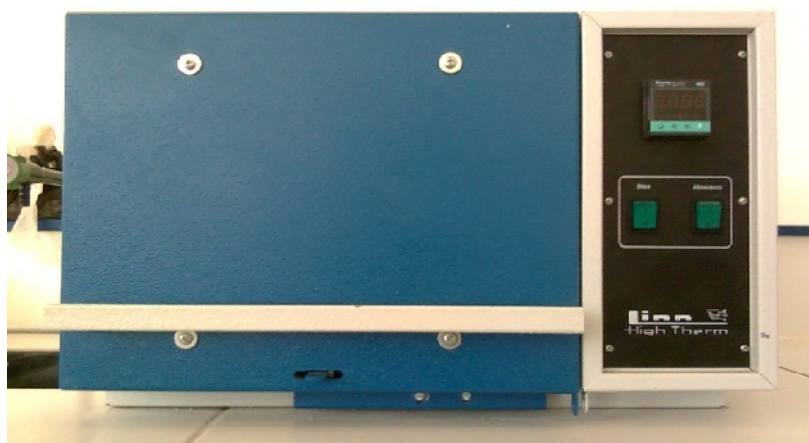
L'irradiation UV-A a été réalisée avec un photoréacteur BLX-E365 (**figure II-8**) comporte 6 lampes, l'appareil à un intervalle de longueur d'onde [  $\lambda_{\text{Min}}=355 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Max}}=375 \text{ nm}$ ], avec une entre énergie [ $E_{\text{Min}}=0,025 \text{ joule}$ ,  $E_{\text{Max}}=99,99 \text{ joule}$ ] et un temps égal à 100 minute.



**Figure II-8 :** Photoréacteur BLX-E365.

### III-4-6- Calcination :

La calcination des échantillons à été effectuée à l'aide d'un four à moufle Linn High Therm (**figure II-9**). Les rampes de montée et descente sont de 5-10°C/min.



**Figure II-9:** Four à moufle (Linn High Therm)

### **III-5- Méthodes expérimentales :**

#### **III-5-1- Préparation d'une solution mère de RhB :**

La solution mère de RhB a été préparée par dissolution une quantité appropriée de l'ordre de 1g du colorant RhB dans 1litre d'eau distillée. Les dilutions successives ont été effectuées selon les concentrations requises par les expériences. Tous les produits chimiques ont été utilisés sous aucun prétraitement, les différentes solutions étudiées ont été préparé avec l'eau distillée.

#### **III-5-1-1 Courbe d'étalonnage :**

Dans une série de béchers de 100 ml, on a préparé des solutions aqueuses fraîchement préparées en RhB à différentes concentrations initiales (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 mg/l), à pH naturel et à la température ambiante. La courbe d'étalonnage a été tracée en mesurant de l'absorbance de la solution, sur des prélèvements de 5 mL de solution RhB, à 554 nm en utilisant un spectrophotomètre et en appliquant la loi de Beer–Lambert.

#### **III-5-1-2 Cinétique d'adsorption:**

Toutes les études de dégradation photocatalytique de RhB par l'échantillon BSC ont été menées dans un réacteur à batch. 200 mL de solution de RhB à 5 mg/L mélangées avec 100 mg d'oxydes mixtes BSC (rapport solide/liquide=0,5g/L) ont été placés dans un cristalliseur de 200 mL à pH naturel, à l'abri de la lumière et sous agitation magnétique constante pendant 30 minutes.

#### **III-5-1-3 Cinétique de dégradation photocatalytique :**

Après 30 minutes d'agitation, la suspension BSC/RhB est transférée à l'intérieur de photo réacteur, puis irradié sous un flux constant de photons ( $90 \text{ J/cm}^2$ ), déterminé par la distance entre la lampe et l'échantillon : typiquement 10 cm sous UV-A (365 nm), pendant des temps de contact allant de 0 à 60 min, tout en suivant l'évolution de la concentration résiduelle en RhB dans le surnageant en fonction du temps d'irradiation par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde caractéristique du substrat à 454 nm.

L'efficacité photocatalytique du composé photocatalyseur BSC pris en considération de notre étude vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du colorant

## Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales

RhB a été déterminée par l'analyse spectroscopique UV-visible en fonction du temps de réaction.

Les activités d'adsorption et photocatalytique sont déterminés à partir des expressions (**Equation III.3** et **III.4**) suivantes :

$$\eta (\%) = \left( \frac{C_0 - C_{30}}{C_0} \right) 100 \quad (\text{Equation III. 3})$$

$$\eta (\%) = \left( \frac{C_{30} - C_e}{C_{30}} \right) 100 \quad (\text{Equation III. 4})$$

Avec  $\eta$  et  $\eta'$  Activités d'adsorption et photocatalytique (%)  
 $C_0$  et  $C_{30}$  Concentration du substrat lors processus d'adsorption à  $t=0$  et  $t=30$  min respectivement.  
 $C_t$  Concentration du substrat lors processus photocatalytique à l'équilibre  $t=t_e$ .

### III-5-1-4- Modélisation :

L'influence de la concentration initiale en polluant sur la vitesse de dégradation photocatalytique de la plus part des composés organiques est décrite par un modèle de cinétique de pseudo-premier ordre (**Equation III.5**):

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right) = K_{ap} C \quad (\text{Equation III. 5})$$

Avec  $K_{ap}$  Constante apparente de cinétique de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (**Equation III.5**) dans les conditions aux limites :  $C = C_0$  à  $t = 0$  et  $C = C$  à  $t = t$ , conduit à la relation (**Equation III.6**) suivante :

$$-\text{Ln} \left( \frac{C}{C_0} \right) = K_{ap} t \quad (\text{Equation III. 6})$$

## Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales

---

Le tracé de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps (t) d'irradiation donne une droite linéaire dont la pente est égale à la constante apparente  $K_{ap}$ .

La demi-vie ( $t_{1/2}$ ) désigne le temps nécessaire pour que la concentration d'une substance contenue dans un système soit diminuée de la moitié de sa valeur initiale (**Equation III.7**).

$$t_{1/2} = \left( \frac{\ln(2)}{K_{ap}} \right) \quad \text{(Equation III.7)}$$

## Chapitre III : Méthodes et techniques expérimentales

---

### **Références bibliographiques :**

- [1] E. Viccario. Pratique de la microscopie électronique à balayage », les éditions de physique, A1 (1985).
- [2] S. Massy. Contribution à la réalisation de fonctions optiques à base de cristaux photoniques sur LiNbO<sub>3</sub>. Thèse de l'université de limoges, (2004).





## Chapitre IV : Résultats et discussions

### IV-1-Introduction :

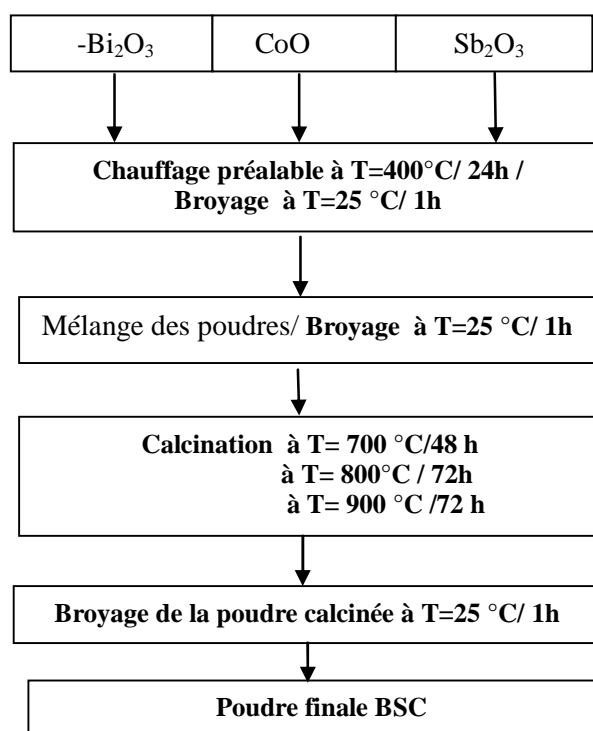
Ce chapitre est focalisé, dans un premier temps sur le protocole d'élaboration de la phase nanostructurée, appartenant à la série d'oxydes mixtes  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ . Les phases ont été élaborées par voie des réactions à l'état solide. Les phases ainsi obtenues ont été caractérisées des points de vue structuraux et microstructuraux. Puis dans un second temps, optimiser les différents paramètres de performances photocatalytiques capables de fournir des systèmes promoteurs et durables.

### IV-2- Synthèse du composé $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ (BSC) :

Dans le cadre de ce travail, le BSC est synthétisé à partir d'oxydes de bismuth ( $\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ), d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) et de Cobalt ( $\text{CoO}$ ) par voie des réactions à l'état solide. Les précurseurs procurés par Aldrich (**tableau IV-1**), utilisés dans ce travail ont été d'abord chauffés à  $T=600^\circ\text{C}/24$  h. afin de décomposer toutes traces d'hydroxydes et carbonates formés lors de leur stockage, et susceptibles de fausser les pesées. Les poudres pesés selon les proportions stœchiométriques requises ont été intimement mélangés par un broyage minutieux dans un mortier en agate pendant 1h, jusqu'à l'obtention d'un mélange parfaitement homogène. Celui-ci subit un premier chauffage à  $700^\circ\text{C}/48$  h. A l'issue de ce premier chauffage, le mélange obtenu est de nouveau finement broyé pendant 1h avant d'être porté à la température de  $800^\circ\text{C}/48$ h. L'échantillon subit ensuite un troisième chauffage-broyage à  $900^\circ\text{C}/72$  h. Les rampes de montée et descente en température utilisée pour les différents traitements sont de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le protocole du procédé d'élaboration de BSC par la voie céramique est résumé sur la **Tableau : IV-1**.

**Tableau IV-1** : Les principales caractéristiques des oxydes précurseurs utilisés dans l'élaboration de BSC.

Oxydes	Masse moléculaire (g/mol)	Couleur	Température de fusion ( $^\circ\text{C}$ )	Source	Pureté (%)
Trioxyde de Bismuth ( $\text{-Bi}_2\text{O}_3$ )	514	Jaune	561	Aldrich Chemical Company Ltd	99,9
Oxyde de Cobalt ( $\text{CoO}$ )	74,93	noir	1935		99
Trioxyde d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )	291,52	Blanche	656		99



**Figure. IV-1.** Protocole du procédé d'élaboration de BSC par la voie céramique.

Caractérisation: DRX, MEB et IRTF

### **IV-3- Caractérisation :**

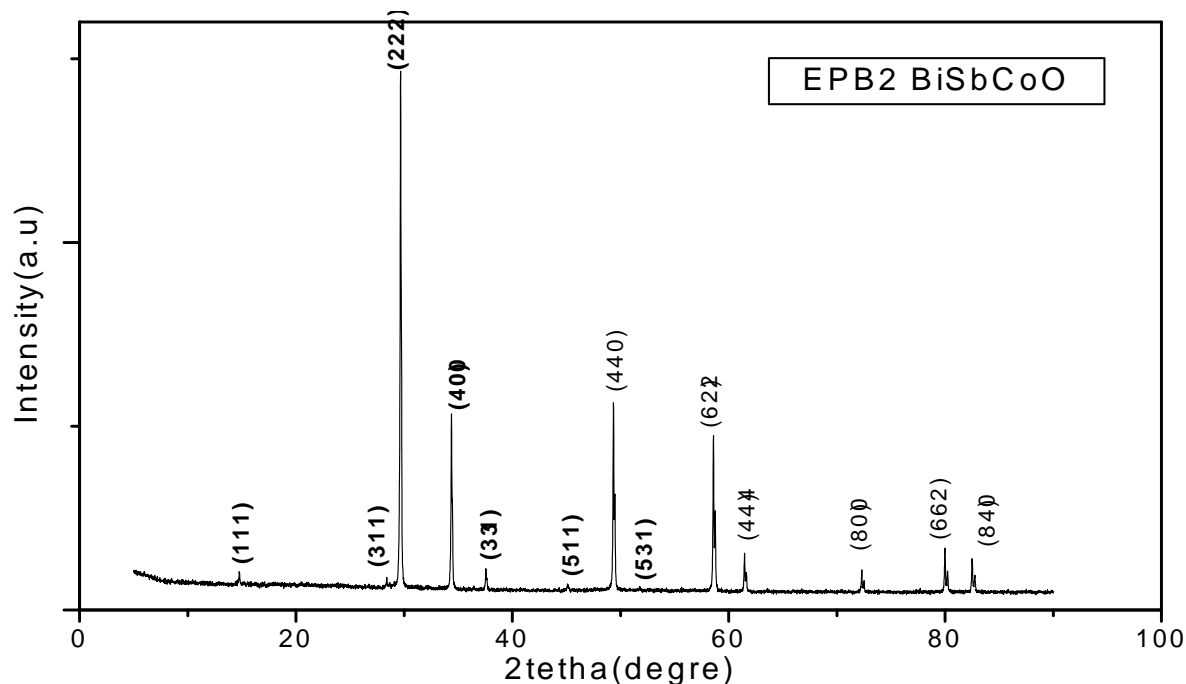
#### **IV-3-1-Diffraction de rayons X :**

Le composé BSC a fait l'objet d'une analyse structurale par DRX. La mesure des paramètres cristallographiques de ces poudres a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type Philips Bragge-Brentano avec une anticathode de cuivre ( $\lambda_{CuK} = 0,15406$  nm). Les paramètres cristallographiques de l'échantillon ont été affinés à partir des positions expérimentales des raies de diffraction en exploitant le programme Fullprof.

Le diffractogramme RX expérimental de BSC élaboré par voie des réactions à l'état solide est présenté sur la **figure IV-2**. L'analyse par DRX du composé BSC élaboré a permis de confirmer la formation d'une seule phase issue de la réaction solide-solide entre les trois oxydes à savoir  $-Bi_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$  et  $CoO$ . On constate également une bonne cristallinité due à l'absence de l'élargissement important des pics. Par conséquent la taille des grains est plus moins importante. L'identification de cet échantillon se fait en comparant le diagramme expérimental aux données de référence du fichier standard JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) [1].

## Chapitre IV : Résultats et discussions

Cette étude montre que les raies de diffraction de l'échantillon étudié sont celles caractéristiques de la phase pyrochlore de structure cristalline de symétrie cubique, en parfait accord avec celles citées dans la littérature [2]. Le **tableau IV-2** regroupe les résultats cristallographiques obtenus pour le BSC.



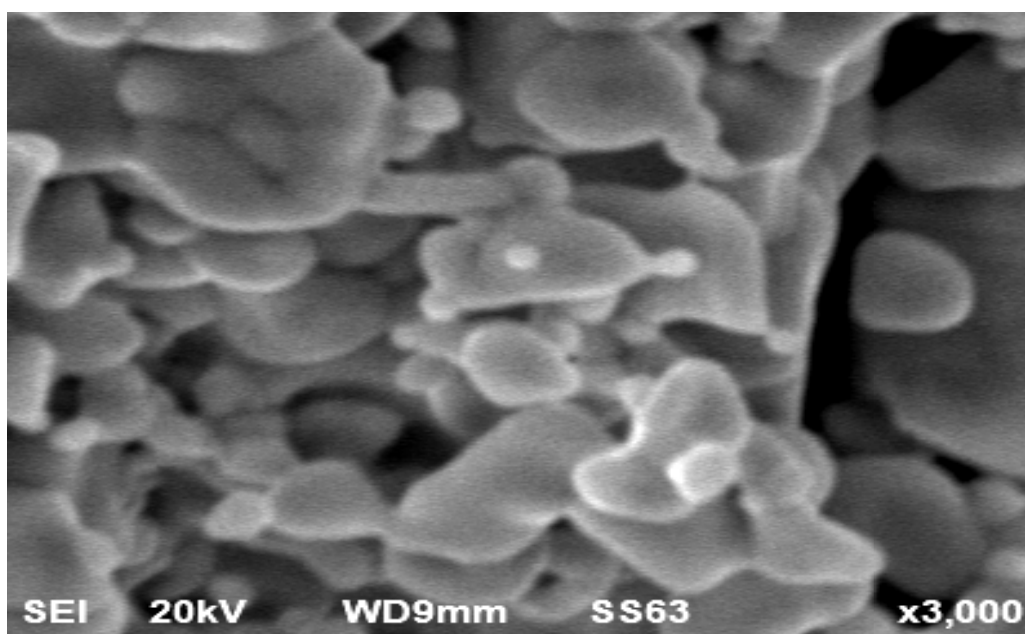
**Figure IV-2 :** Diffractogramme RX expérimental de BSC élaboré par voie des réactions à l'état solide.

**Tableau IV-2 :** Les caractéristiques cristallographiques de la maille de BSC élaboré par voie des réactions à l'état solide.

Indice de Miller (hkl)	Angle de diffraction $2\theta$ (°)
(111)	14,7610
(311)	28,4044
(222)	29,6950
(400)	34,4042
(331)	37,5928
(511)	45,1533
(440)	49,3942
(531)	51,8211
(622)	58,6476
(444)	61,5206
(800)	72,3652
(662)	80,0638
(840)	82,5833

### IV-3-2- Microscopie électronique à balayage MEB :

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont permis de visualiser l'état de morphologie, la distribution et la taille des grains ou des agglomérats de l'échantillon à analyser. La micrographie MEB de l'échantillon BSC est donnée par la **figure IV-3**. Cette micrographie en surface a révélé la présence de grains de différentes tailles soudés entre eux et l'apparition de pores. L'aspect général de cette poudre nous indique qu'une seule phase a été formée.



**Figure IV.3:** Microphotographie MEB de l'échantillon BSC.

### IV-4- Adsorption de Rhodamine B sur BSC :

L'adsorption à la surface du catalyseur est une étape initiale et primordiale à la réaction photocatalytique. Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation du colorant Rhodamine B (RhB), choisi comme polluant modèle, nous avons d'abord commencé par l'étude de l'effet de certains paramètres : **(i)** peroxyde d'hydrogène **(ii)** température de la solution sur la capacité de rétention de BSC. Cette étude a pour objectif de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption du colorant.

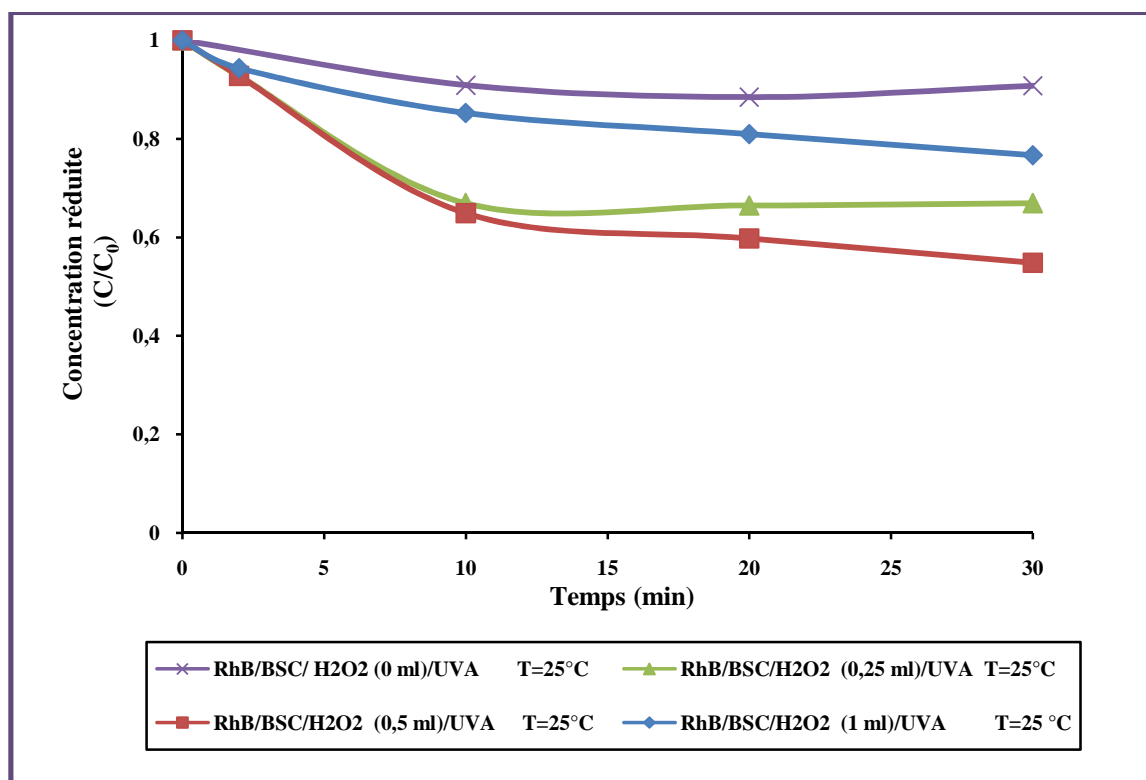
### IV-4-1- Cinétique d'adsorption de RhB :

Les courbes des **figures IV-6 et IV-4**, représentant les cinétiques d'adsorption de RhB sur le BSC en fonction de volume de l'eau oxygénée  $H_2O_2$  et la température du système respectivement, montrent que quel que soit le paramètre exploré, la concentration réduite ( $C/C_0$ ) diminue avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout d'environ 30 min. Ce temps indique que l'équilibre d'adsorption est atteint. De point de vue cinétique, l'adsorption se produit en deux étapes : une première rapide et une seconde plus lente. Nous pouvons noter que plus de 90 % de la concentration de RhB est atteinte après 10 min d'agitation. Au-delà de ce temps, la vitesse d'adsorption devient plus lente et s'annule après 30 min de contact. Les courbes de ces figures montrent aussi que dans les mêmes conditions, ce colorant ne présente pas les mêmes affinités vis-à-vis de BSC. Les activités d'adsorption du catalyseur BSC vis-à-vis de RhB à l'équilibre pour les paramètres  $H_2O_2$  (**figure IV-4**) et la température du système (**figure IV-6**) respectivement varient dans les séquences suivantes :

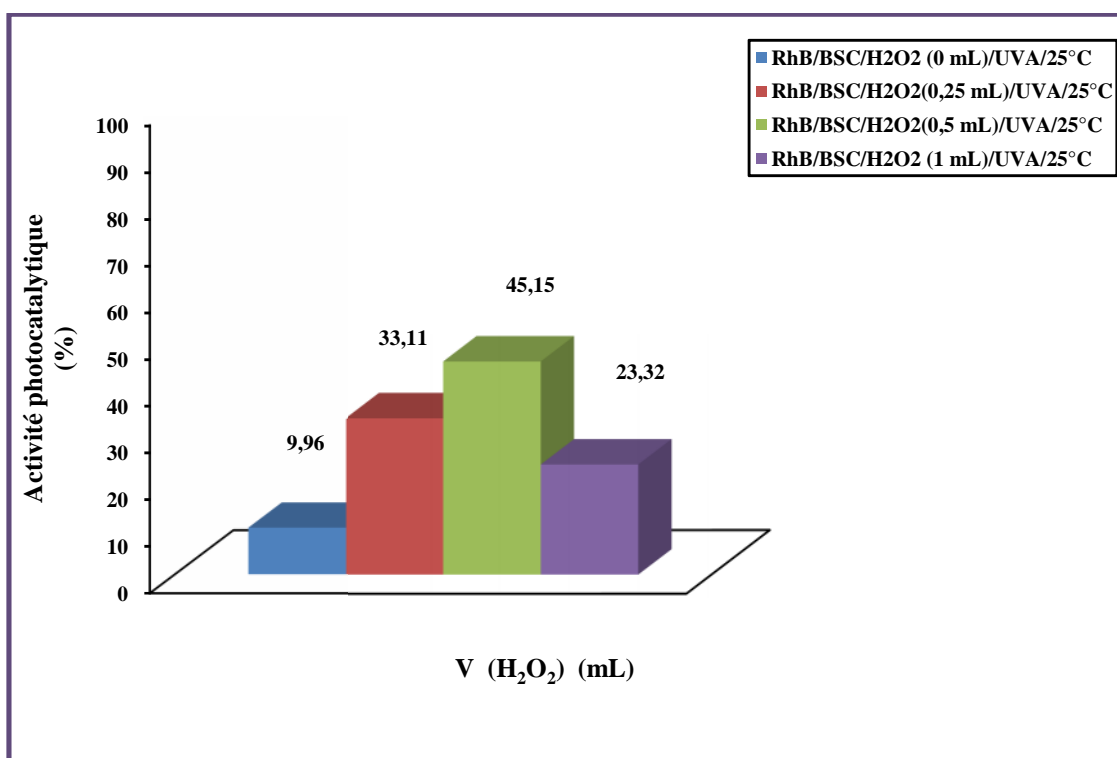
**BSC [V( $H_2O_2$ )=0,5 mL] > BSC [V( $H_2O_2$ )=0,25 mL] > BSC [V( $H_2O_2$ )=1 mL] > BSC [V( $H_2O_2$ )=0 mL].**

**BSC (T=25°C) < BSC (T=45°C) = BSC (T=60°C).**

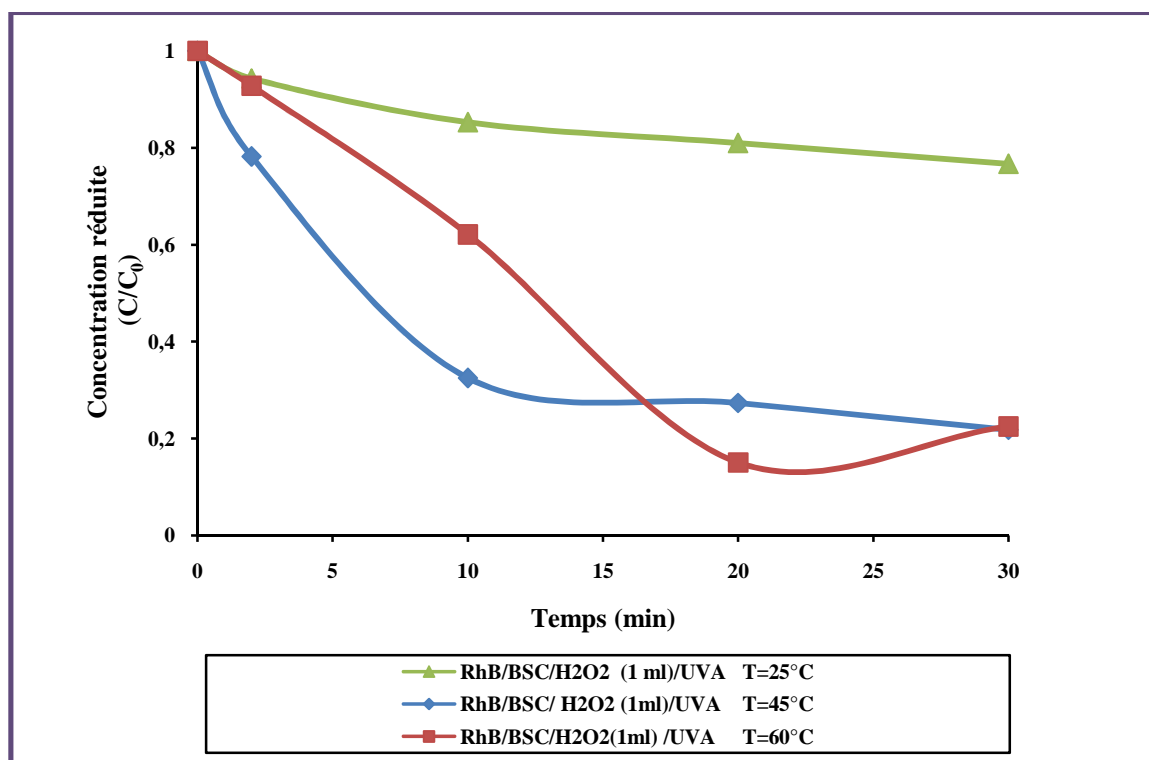
Pour la suite du travail, la solution est laissée à l'obscurité pendant 30 min pour s'assurer de l'établissement de l'équilibre.



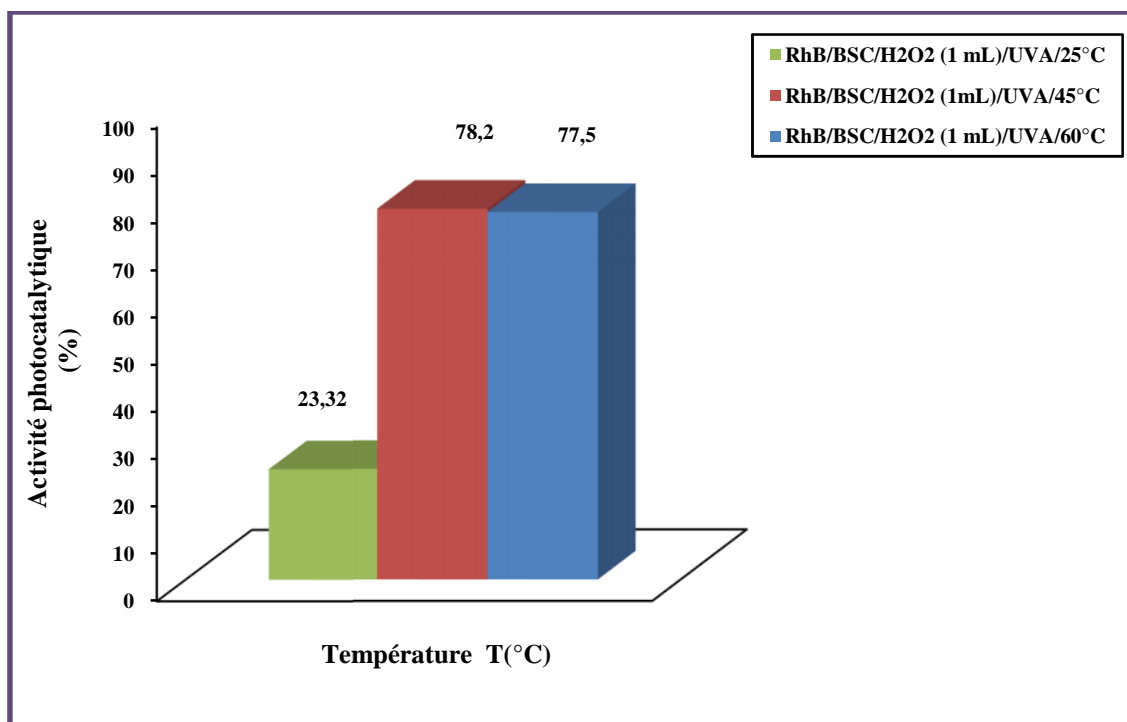
**Figure IV-4:** Cinétiques d'adsorption de RhB sur le BSC à différents volumes de  $H_2O_2$  ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l,  $T=25^\circ C$  et pH naturel).



**Figure IV-5:** Activité d'adsorption de BSC vis-à-vis de RhB à différents volumes de  $H_2O_2$  ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l,  $T=25^\circ C$  et pH naturel).



**Figure IV-6:** Cinétiques d'adsorption de RhB sur le BSC à différents températures ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, v (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) =1 mL, pH naturel ).



**Figure IV-7:** Activité d'adsorption de BSC vis-à-vis de RhB à différents températures ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, v (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) =1 mL, pH naturel).

### IV-4-2 Dégradation photocatalytique de Rhodamine B :

Dans cette partie, l'étude de l'activité photocatalytique du catalyseur BSC sous irradiation UVA a été réalisée vis-à-vis de l'élimination dans le milieu aqueux du colorant RhB en fonction de deux paramètres : (i) peroxyde d'hydrogène et (ii) température de la solution sur la vitesse initiale de disparition du colorant. Un modèle cinétique de dégradation est proposé, ainsi qu'une comparaison de la dégradation photocatalytique de RhB avec certains procédés d'oxydation avancée ( $H_2O_2/UVA$ , BSC/UVA, BSC/ $H_2O_2/UVA$ ) et celle d'une photolyse directe (UVA).

#### IV-4-2-1 Effet de l'eau oxygénée $H_2O_2$ :

Pour mettre en évidence le rôle des radicaux hydroxyles ( $\cdot OH$ ) dans la dégradation du colorant, nous avons réalisé des tests photocatalytiques en présence, d'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ), considérée comme une source génératrice de ces radicaux [3]. L'effet de l'eau oxygénée  $H_2O_2$  sur la cinétique de dégradation de RhB par le catalyseur BSC a été réalisée en faisant varier les volumes initiaux  $v$  ( $H_2O_2$ ) de 0 à 1 mL.

**La figure IV-8 :** rapporte l'évolution temporelle de la concentration réduite en colorant lors de la cinétique de dégradation photocatalytique de RhB en absence et en présence de l' $H_2O_2$ . Les résultats obtenus montrent l'impact de la présence de  $H_2O_2$  dans le processus de dégradation de RhB par le catalyseur BSC. Sous irradiation UVA et en absence de  $H_2O_2$ , la cinétique de dégradation se produit mais d'une manière très lente, dans la mesure où juste environ 1,07% de la concentration initiale introduite ont pu être dégradés au bout de 60 min de temps d'irradiation. En revanche, on remarque une nette diminution de la concentration réduite de RhB en présence de  $H_2O_2$ , traduisant une disparition significative de RhB de l'ordre de 72,98 et 76,97% respectivement pour  $v$  ( $H_2O_2$ ) de 0,25 et 1 mL. On note également une disparition quasiment totale de RhB est enregistrée pour  $v$  ( $H_2O_2$ )=0.5 mL, résultat de 97,77% de dégradation. Les résultats de l'activité photocatalytique de BSC vis-à-vis de RhB à différents  $v$  ( $H_2O_2$ ) sont présentés sur la **figure IV-8**.



## Chapitre IV : Résultats et discussions

L'addition de  $H_2O_2$  en photocatalyse hétérogène accélère la cinétique de disparition du colorant, qui atteint un maximum lorsque le  $v(H_2O_2)$  passe de 0 à 0,5 mL. Cet accroissement de cinétique peut être attribué à une augmentation de la concentration des radicaux  $\cdot OH$  à la surface de BSC selon l'équation IV-1 suivante :



En revanche, lorsque le  $v(H_2O_2)$  dépasse 0,5 mL, cette vitesse initiale diminue, la concentration en  $O_2$  devenant importante. Pour des concentrations plus élevées en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes (eqts IV-2 et IV-3) se produisent [4] :

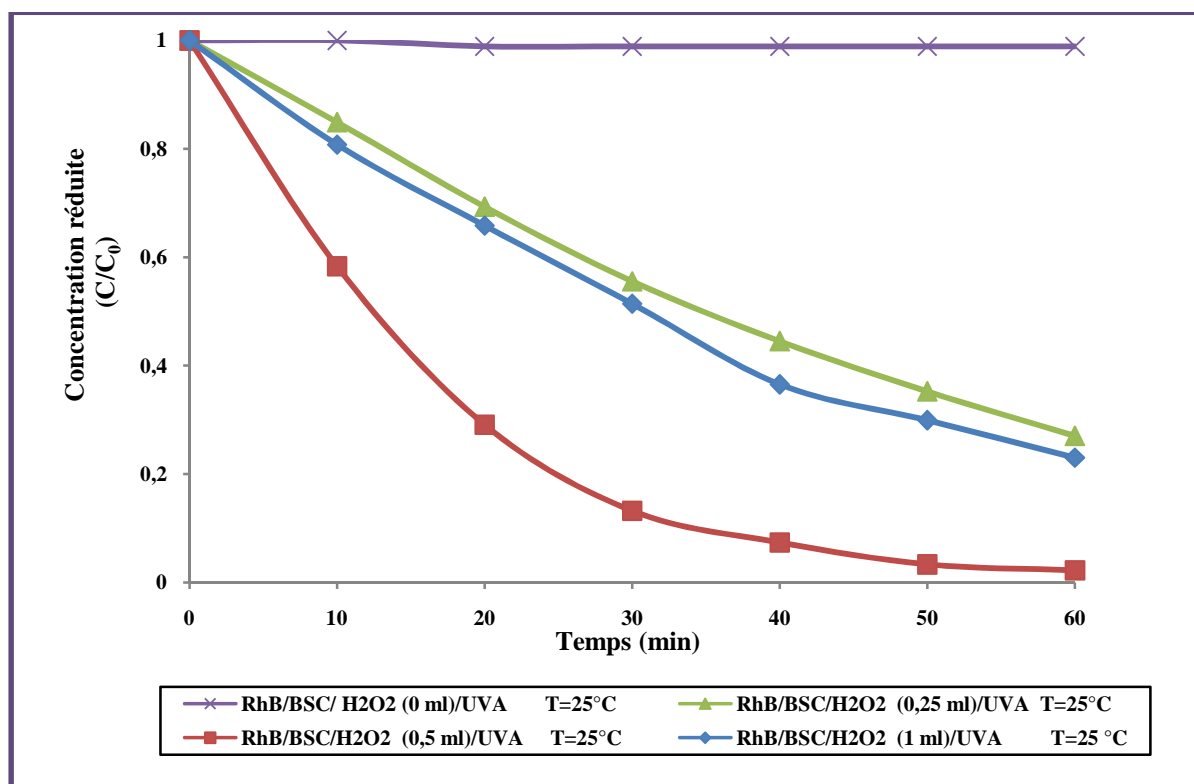


A partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une grande concentration en  $H_2O_2$  exerce un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles ( $\cdot OH$ ) et hydroperoxydes ( $HO_2 \cdot$ ) nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

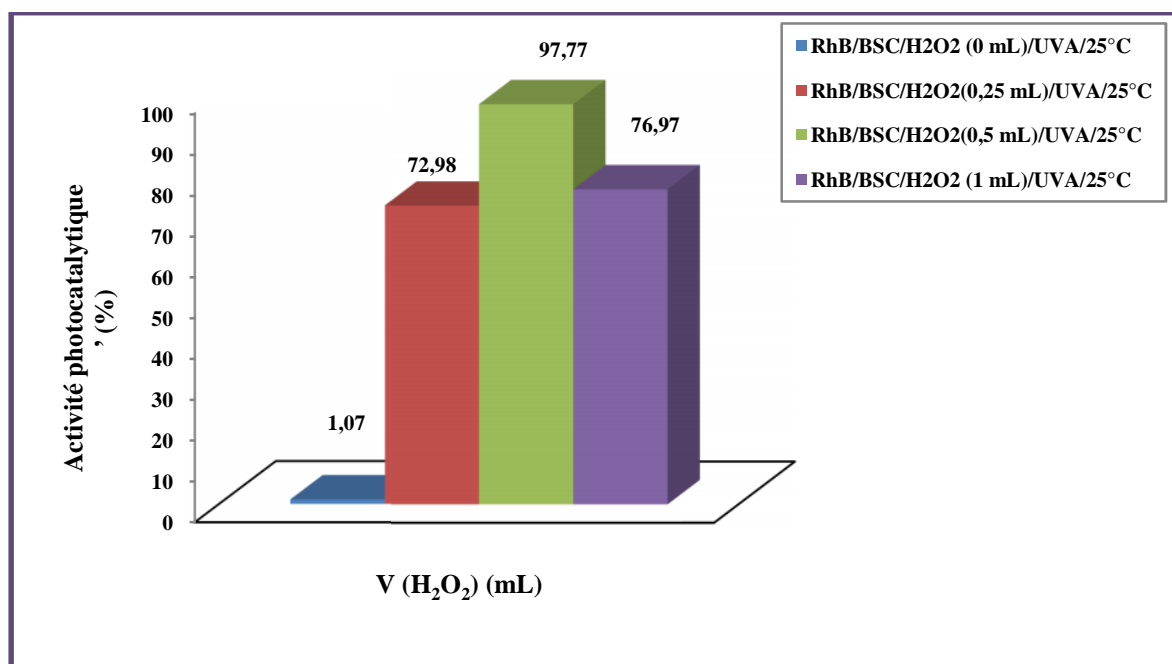
On peut conclure que l'ajout d'un accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison des porteurs de charges (trou-électron, et que le volume optimal de l'oxydant pour obtenir l'effet maximum dans le processus est de  $V(H_2O_2) = 0,5$  mL.

### IV-4-2-2 Modélisation de la cinétique de photodégradation :

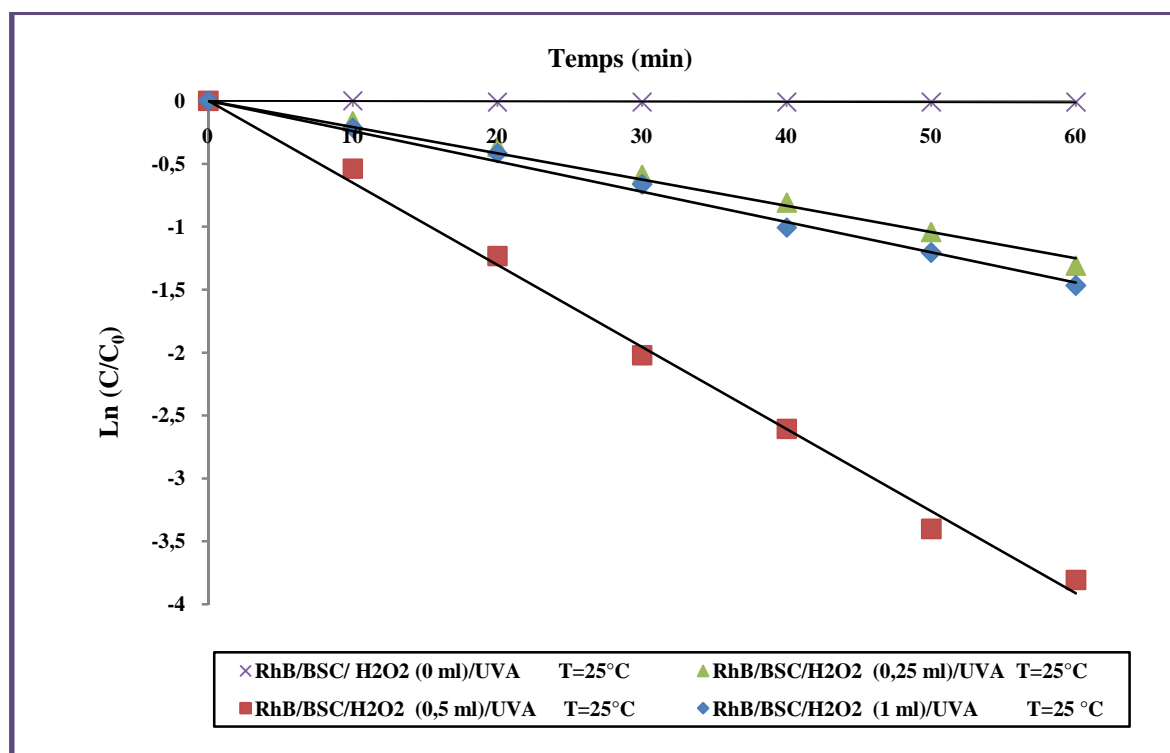
Pour décrire les cinétiques de dégradation de ce colorant, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature [5,6]. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un. La figure IV-10 illustre le traçage de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps pour à différentes volumes initiaux de  $H_2O_2$ . L'allure des courbes (figures IV.10) indique que la photodégradation obéit à une expression cinétique pseudo-première d'ordre. En effet, les graphes de la relation  $\ln(C_0/C) = f(t)$  étant strictement linéaire avec des coefficients de corrélation = 0,99). Les constantes de vitesse du pseudo-premier ordre ( $k_{app}$ ) déterminée dans nos expériences sont donc égales à 0,0002, 0,021, 0,065 et 0,024  $\text{min}^{-1}$  pour  $v(H_2O_2) = 0, 0,25, 0,5$  et 1 mL respectivement. Les paramètres cinétiques de la dégradation photocatalytique de RhB à différents  $v(H_2O_2)$  sont représentés dans le tableau IV-3.



**Figure IV-8 :** Cinétiques de dégradation photocatalytique de RhB sur le BSC à différents volumes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, T=25°C, UVA= 365 nm et pH naturel).



**Figure IV-9 :** Activité photocatalytique de BSC vis-à-vis de RhB à différents volumes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, T=25°C, UVA= 365 nm, I=90 J/cm<sup>2</sup> et pH naturel).



**Figure IV.10:** Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la dégradation photocatalytique de RhB sur le BSC à différents volumes de  $H_2O_2$  ( $[BSC]=0,5\text{ g/L}$ ,  $[RhB]=5\text{ mg/l}$ ,  $T=25^\circ C$ , UVA=365 nm et pH naturel).

**Tableau IV.3 :** Paramètre cinétiques de la dégradation photocatalytique de RhB à différents  $v(H_2O_2)$  ( $[BSC]=0,5\text{ g/L}$ ,  $[RhB]=5\text{ mg/l}$ ,  $T=25^\circ C$ , UVA=365 nm et pH naturel).

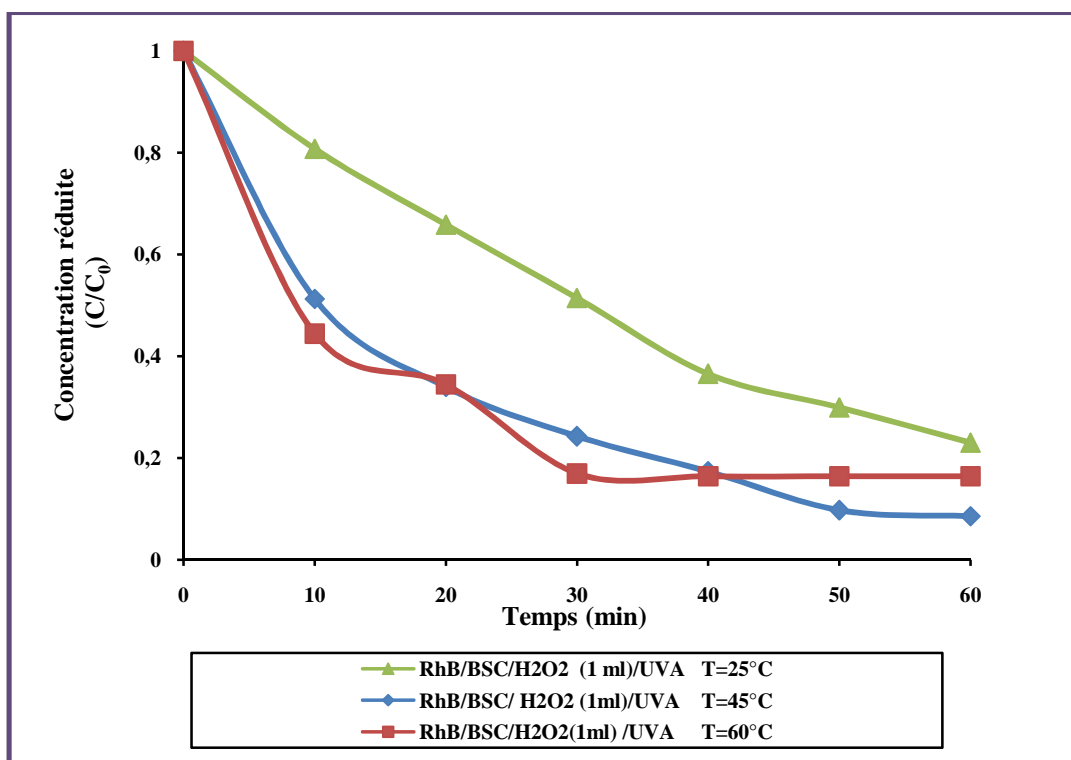
$v(H_2O_2)$ (mL)	(%)	$\gamma$ (%)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$ (%)
0	9,96	1,07	0,0002	3465,74	0,58
0,25	33,11	72,98	0,0208	33,32	0,99
0,5	45,15	97,77	0,0652	10,63	0,99
1	23,32	76,97	0,0241	28,76	0,99

### **IV-4-2-3 Effet de la température :**

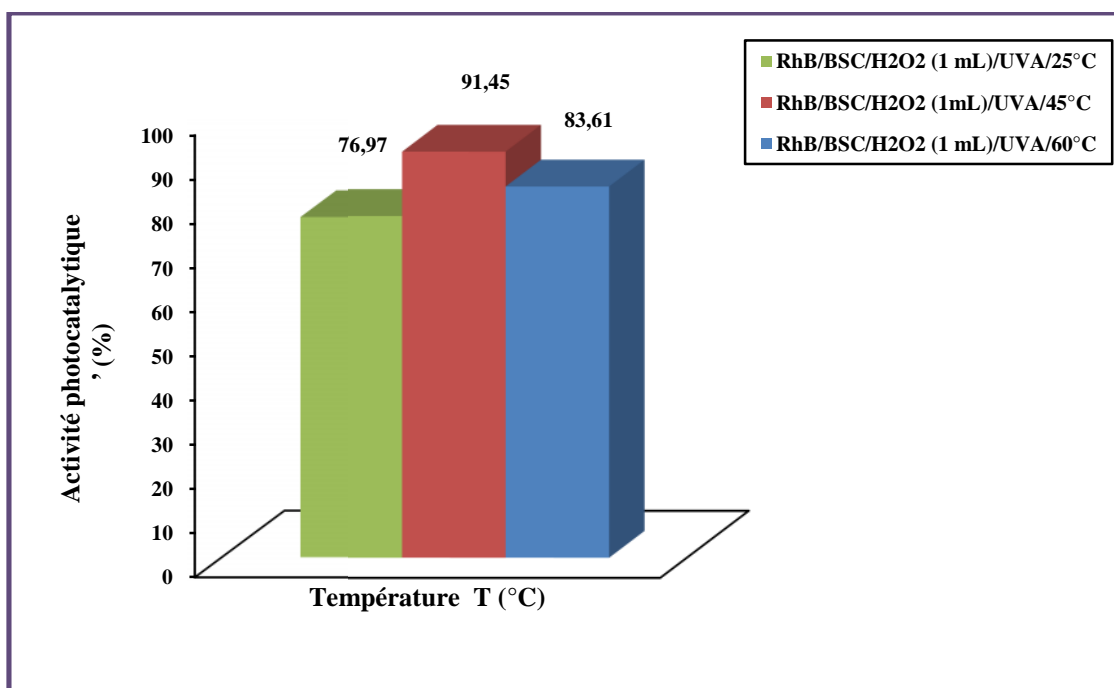
Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. Même si la température a une influence limitée sur les réactions photocatalytiques, nous avons voulu la vérifier dans notre cas. L'étude cinétique de la réaction photocatalytique du colorant en fonction de la température a été réalisée dans l'intervalle de température comprise entre  $T=25^{\circ}\text{C}$  et  $T=60^{\circ}\text{C}$ . L'évolution temporelle de la concentration réduite ( $C/C_0$ ) en fonction de la température de la solution (**figure IV.11**) présente une allure exponentielle. Elle met en évidence une faible sensibilité aux petites variations de température et que les réactions photocatalytiques sont régies par une cinétique de photodégradation très rapide avec des maximums atteints au bout de 50 à 60 minutes d'irradiation. Ainsi, une diminution significative de la concentration réduite initiale est observée à  $T=45^{\circ}\text{C}$ . Ce résultat est en accord avec l'augmentation de la diffusion des molécules de RhB à travers la couche limite externe et les pores internes des particules du catalyseur, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. La **figure IV-12** rapporte les résultats expérimentaux de l'activité photocatalytique de BSC vis-à-vis de RhB à différentes températures de solution. Une augmentation significative de l'activité de 76,97 à 91,45% est observée lorsque la température passe de  $T=25^{\circ}\text{C}$  à  $T=45^{\circ}\text{C}$ , puis elle diminue légèrement pour atteindre 83,61% à  $T=60^{\circ}\text{C}$ . Pour la suite des expériences, la température de solution optimale, sera donc  $T=45^{\circ}\text{C}$ . Ce résultat est en accord avec les études bibliographiques [7].

### **IV-4-2-4 Modélisation de la cinétique de photodégradation :**

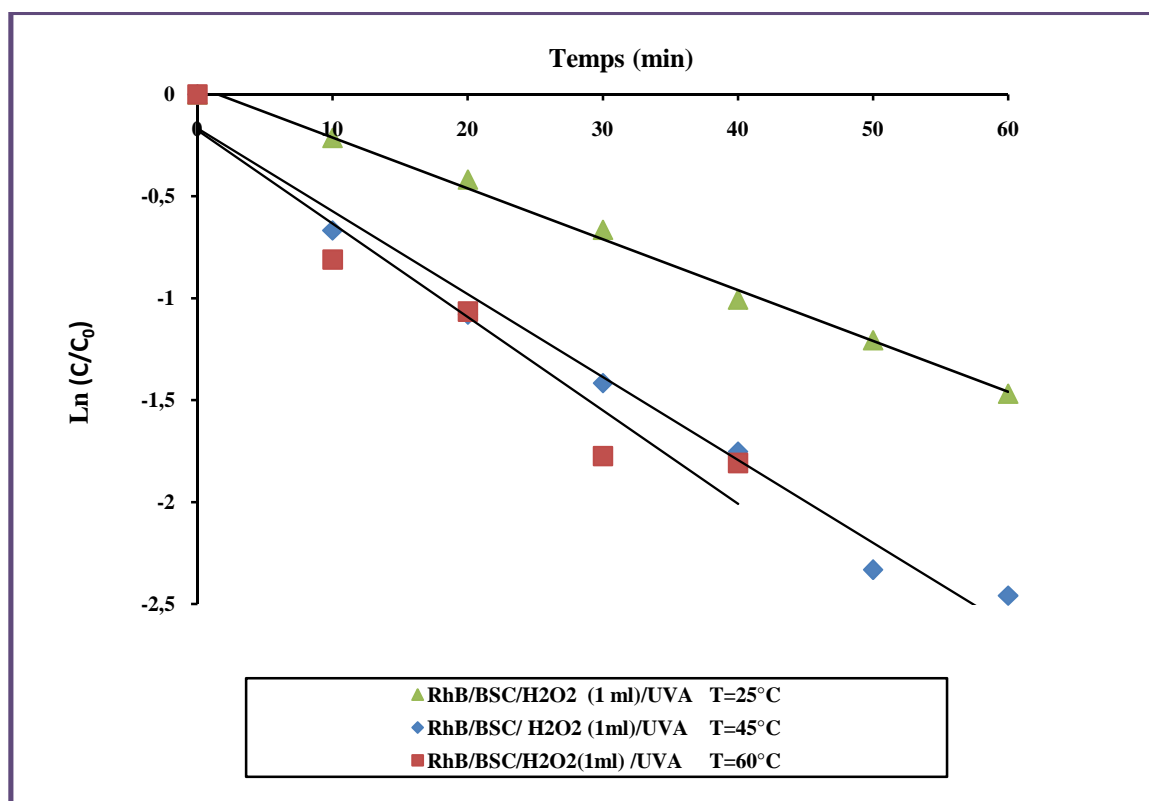
Le traçage de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps pour différentes températures de solution est illustré sur la **figure IV-13**. La linéarité des courbes, présentant la variation logarithmique  $\ln C/C_0$  en fonction du temps d'irradiation ( $t$ ) traduit une cinétique pseudo-premier ordre. Les paramètres cinétiques (constantes de vitesse  $k_1$ , temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et les coefficients de régressions  $R^2$ ) sont présentés dans le **tableau IV-4**. Les valeurs de la constante de vitesse  $k_1$ , du temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et du coefficient de régressions  $R^2$  sont respectivement égales à :  $0,024 \text{ min}^{-1}$ , 28,76 min et 0,99 pour  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $0,045 \text{ min}^{-1}$ , 15,58 min et 0,97 pour  $45^{\circ}\text{C}$  et  $0,052 \text{ min}^{-1}$ , 13,41 min et 0,91 pour  $T=60^{\circ}\text{C}$ .



**Figure IV-11 :** Cinétiques de dégradation photocatalytique de RhB sur le BSC à différents températures de solution ( $[BSC]= 0,5$  g/L,  $[RhB]= 5$  mg/l,  $v(H_2O_2)=1$  ml, UVA= 365 nm et pH naturel).



**Figure IV-12 :** Activité photocatalytique de BSC vis-à-vis de RhB à différentes températures de solution ( $[BSC]= 0,5$  g/L,  $[RhB]= 5$  mg/l,  $v(H_2O_2)=1$  ml, UVA= 365 nm et pH naturel).



**Figure IV-13 :** Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la dégradation photocatalytique de RhB sur le BSC à différents températures de solution ( $[BSC]= 0,5$  g/L,  $[RhB]= 5$  mg/l,  $v(H_2O_2)=1$  ml, UVA= 365 nm et pH naturel).

**Tableau IV.4 :** Paramètre cinétiques de la dégradation photocatalytique de RhB à différents températures de solution ( $[BSC]= 0,5$  g/L,  $[RhB]= 5$  mg/l,  $v(H_2O_2)=1$  ml, UVA= 365 nm et pH naturel).

Température de la solution T (°C)	(%)	'(%)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$ (%)
25	23,32	76,97	0,024	28,76	0,99
45	78,2	91,45	0,045	15,57	0,97
60	77,5	83,61	0,052	13,41	0,91

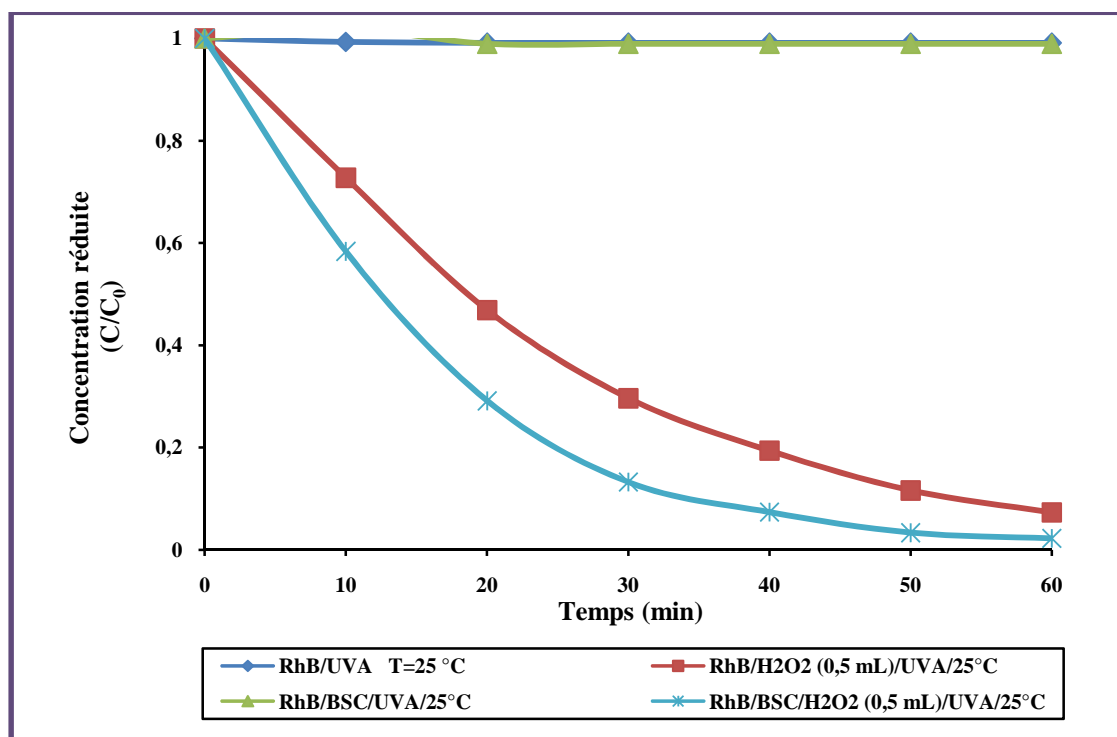
### **IV-4-2-5 Comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancée :**

Des essais de dégradation du colorant RhB ont été menés dans des systèmes faisant partie des procédés d'oxydation avancée (POA), en l'occurrence : UVA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA, BSC/ UVA et BSC/UVA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'évolution de la concentration réduite ( $C/C_0$ ) en fonction de temps d'irradiation (t) lors de la cinétique de dégradation photocatalytique avec certains procédés d'oxydation avancée (UVA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA, BSC/UVA et BSC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA) est illustrée sur la **figure IV.14**. Comme prévu, ces courbes révèlent qu'aussi bien la photolyse directe (UVA) que la photocatalyse (BSC/UVA) apparaissent non efficaces durant les 60 min d'irradiation. En revanche, nous remarquons une forte diminution temporelle de la concentration initiale de RhB pour les procédés d'oxydation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA et BSC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA, preuve qu'une réelle synergie chimique entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA et Pyrochlore peut exister.

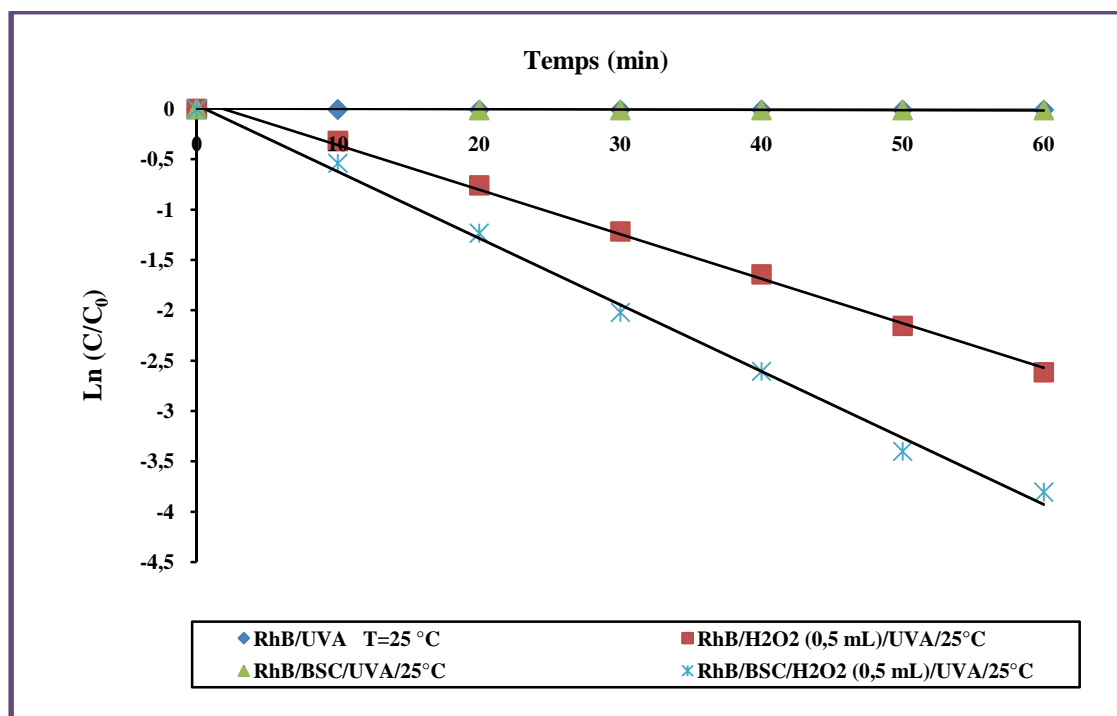
Les procédés H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA (photolyse homogène) et BSC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA (milieu hétérogène) permettent l'élimination de 92,86 et 97,77% RhB respectivement pendant 60 min d'irradiation. Les performances photocatalytiques des différents procédés d'oxydations varient dans l'ordre suivant :

$$\mathbf{BSC/H_2O_2/UVA > H_2O_2/UVA > BSC/UVA > UVA}$$

Ces résultats sont en parfait concordance avec ceux reportés dans les travaux antérieurs les oxydes TiO<sub>2</sub> [8].



**Figure IV-14 :** Cinétiques de dégradation photocatalytique de RhB par les différents systèmes d'oxydations ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, v (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)=0,5 ml, UVA= 365 nm et pH naturel).



**Figure IV.15 :** Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la dégradation photocatalytique de RhB par les différents systèmes d'oxydations ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, v (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)=0,5 ml, UVA= 365 nm, pH naturel et temps 60 min).



### IV-4-2-6 Modélisation de la cinétique de photodégradation :

Les données expérimentales de la dégradation photocatalytique de RhB par les différents systèmes d'oxydations : UVA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA, BSC/UVA et BSC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVA sont analysées avec le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. En effet, l'allure des courbes (**figures IV.15**) indique que la photodégradation suit en effet une cinétique pseudo-premier ordre ( $C = C_0 \cdot e^{-kt}$ ). Les constantes de vitesse  $k_1$ , qui correspondent à la pente des droites représentant les variations de  $\ln C/C_0$  en fonction du temps ainsi que les temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et les coefficients de régressions  $R^2$  pour les différents systèmes d'oxydations sont représentées dans le **tableau IV.5**.

**Tableau IV.5 :** Paramètre cinétiques de la dégradation photocatalytique de RhB par les différents systèmes d'oxydations ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, v (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)=0,5 ml, UVA= 365 nm, pH naturel et temps 60 min).

Systèmes	(%)	'(%)	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$ (%)
RhB/UVA/25°C	-	0	0,0002	3465,74	0,011
RhB/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,5 mL)/UVA/25°C	-	92,86	0,042	16,50	0,99
RhB/BSC/UVA/25°C	9,96	1,07	0,0002	3465,74	0,58
RhB/BSC/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,5 mL)/UVA/25°C	45,15	97,77	0,065	45,15	0,98

### IV-4-2-7 Effet de la nature de sources d'irradiation :

Le but de cette partie est d'optimiser l'efficacité des procédés d'oxydation sous diverses sources lumineuses appliquées à la photodégradation de RhB en solution aqueuse. Pour cela, deux types de sources d'irradiation : UVA (les lampes à vapeur de mercure qui émettent des radiations comprises entre 355 et 375 nm) et le rayonnement solaire (ne permettant d'utiliser que 5% du rayonnement solaire comme source énergétique), nous ont servi de sources d'excitation au cours de notre étude. La détermination de la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  (**figure IV.16** et **tableau IV 6**) nous permet d'établir une comparaison entre les vitesses de dégradation de RhB, dans

## Chapitre IV : Résultats et discussions

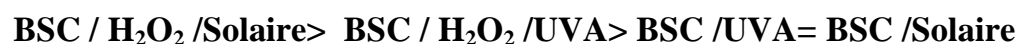
---

le cas du processus photocatalytique sous irradiation UVA et celle atteinte dans le cas du rayonnement solaire.

Des observations importantes peuvent être retenues dont les plus importantes sont :

1- L'effet le plus important est celui obtenu lorsque le pyrochlore est activé par le rayonnement solaire. La différence des activités photocatalytiques entre la disparition par photolyse homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Solaire}$ ) et par la photocatalyse hétérogène ( $\text{BSC}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Solaire}$ ) vaut environ 14,16 % ce qui est 3 fois supérieur que celle obtenue par les mêmes procédés sous irradiation UVA (4,91%). Ceci est dû à l'absorption plus importante du  $\text{BSC}/\text{H}_2\text{O}_2$  dans le domaine du spectre solaire, conduisant à une formation plus importante de paires électron ( $e^-$ )-trou ( $h^+$ ).

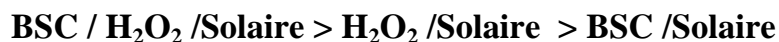
2- Dans les mêmes conditions, ce colorant ne présente pas la même affinité vis-à-vis du catalyseur BSC dans les procédés d'oxydation. Les activités d'adsorption à l'équilibre varient selon la séquence :



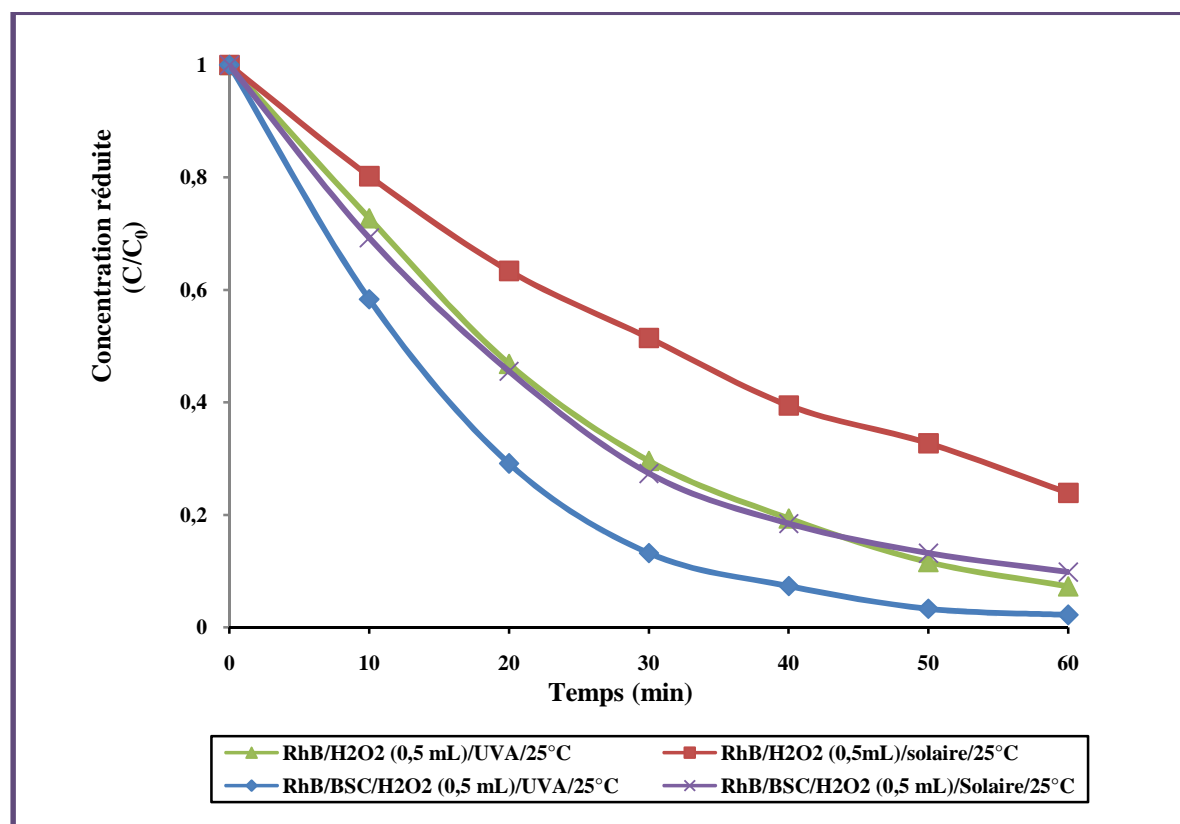
3- Le colorant RhB ne se comporte pas de la même façon devant tous les procédés, en effet, sous irradiation UVA :



tandis que sous rayonnement solaire :



4- L'étude cinétique réalisée sur le colorant RhB, en présence de BSC a démontré que les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle cinétique pseudo-premier ordre.



**Figure IV-16 :** Cinétiques de dégradation photocatalytique de RhB par les différents systèmes d'oxydations sous irradiations UVA et solaire ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, v (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)=0,5 ml, UVA= 365 nm et pH naturel).

**Tableau IV.6 :** Paramètre cinétiques de la dégradation photocatalytique de RhB par les différents systèmes d'oxydations sous irradiation UVA et solaire ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, v (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)=0,5 ml, UVA= 365 nm et pH naturel, temps 60min).

Systèmes	(%)	γ(%)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	R <sup>2</sup> (%)
RhB/BSC/UVA/25°C	9,96	1,07	-	-	-
RhB/ BSC /Solaire/25°C	9,96	0,21	-	-	-
RhB/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,5 mL)/UVA/25°C	-	92,86	0,042	16,50	0,99
RhB/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,5 mL)/Solaire /25°C	-	76,00	0,023	30,14	0,99
RhB/ BSC /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,5 mL)/UVA/25°C	45,15	97,77	0,065	45,15	0,98
RhB/ BSC /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,5 mL)/Solaire/25°C	26,5	90,16	0,040	17,33	0,99

### References bibliographiques:

- [1] Joint Committee for Powder Diffraction File, JCPDS-ICDD, Swarthmore, P. A, U.S.A. (1994).
- [2] T. S. Kayed and A. Mergen, *Cryst. Res. Technol.* 38 (2003) 1077
- [3] R. Borello,, C. Minero,, E. Pramauro,, E. Pelizzeti,, N. Serpone,, H. Hidaka,, *Environ. Toxicol. Chem.* 8 (1989) 997-1002.
- [4] Qourzal, S., Tamimi, M., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y., *C. R. Chim.* 10 (2007) 1187-1194.
- [5] J-M. Herrmann, C. Guillard, Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters. *C.R. Acad. Sci. Paris, série IIc, Chimie/Chemistry* 3 (2000) 417-422.
- [6] K. Macounova, H. Krysova, J. Ludvik, J. Jirkovsky, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 156 (2003) 273-282
- [7] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse d'états ès science, us université Ibn Zohr, Agadir, Maroc (2008).
- [8] S. Alahiane , S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>) *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2) (2013) 239-250

## Conclusion générale

---

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail permet de dégager les conclusions suivantes :

- 1- L'analyse par DRX du composé pyrochlore élaboré a permis de confirmer la formation d'une seule phase issue de la réaction solide-solide entre les trois oxydes à savoir  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  et  $\text{CoO}$ .
- 2- La micrographie MEB de pyrochlore en surface a révélé la présence de grains de différentes tailles soudés entre eux et l'apparition de pores. L'aspect général de cette poudre nous indique qu'une seule phase a été formée.
- 3- Le colorant Rhodamine B ne présente pas la même affinité vis-à-vis du catalyseur lors de la cinétique d'adsorption à l'obscurité pour les deux paramètres : l'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et la température de la solution dans les différents procédés d'oxydation explorés. En effet, l'équilibre d'adsorption est pratiquement obtenu au bout de 30 min de contact.
- 4- Le rôle important joué par les radicaux  $\cdot\text{OH}$  est confirmé par les résultats obtenus, lorsque la réaction a été réalisée en présence de l'eau oxygénée (source génératrice de  $\cdot\text{OH}$ ). Une disparition quasiment totale de l'ordre de 97,77% de RhB est observée pour  $v(\text{H}_2\text{O}_2)=0,5$  mL.
- 5- Les petites variations de température de la solution a un effet majeur sur le processus de l'adsorption et une influence limitée sur les réactions photocatalytiques. L'augmentation de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température diminue au dessous de  $45^\circ\text{C}$ , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée.
- 6- L'étude cinétique réalisée sur le colorant RhB, en présence de pyrochlore a démontré que les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle cinétique pseudo-premier ordre.
- 7- Comparativement à la photocatalyse (BSC/UVA ou Solaire), les procédés  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$  ou Solaire (milieu homogène) et BSC/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$  ou Solaire (milieu hétérogène), sont plus efficaces, preuve d'une synergie  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVA}$  ou Solaire et BSC.

## Conclusion générale

---

- 8- L'effet le plus important est celui obtenu lorsque le pyrochlore est activé par le rayonnement solaire. La différence des activités photocatalytiques entre la disparition par photolyse homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Solaire}$ ) et par la photocatalyse hétérogène ( BSC/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Solaire}$ ) vaut environ 14,16 % ce qui est 3 fois supérieur que celle obtenue par les mêmes procédés mais sous irradiation UVA (4,91%).

La photocatalyse est une technologie prometteuse pour la décontamination des eaux usées. L'utilisation de l'énergie solaire, une source d'énergie inépuisable, ainsi que des substances non toxiques (photocatalyseurs), rend de ce procédé une alternative durable et écologique aux agents de désinfection traditionnels. Ce procédé peut être considéré comme une technologie verte.

# Dédicaces

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Je dédie ce modeste travail :

Ma très chère mère et père que j'ai tout aimé et pour leurs sacrifices et leurs réconforts moral et psychologiques.

- ✍ **A** Mes frères et sœurs sans oublier sans exception.
- ✍ **A** toute la famille.
- ✍ **A** tous ceux qui m'ont aidé durant ma vie universitaire
- ✍ **A** mon binôme «Mezouar mohammed»
- ✍ **A** tous amis
- ✍ **A** tous mes enseignants.
- ✍ **A** toute la promotion «2<sup>ème</sup> anné Master C.I.E ».

✍ **A** Merci à Tous

# Dédicaces

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Je dédie ce modeste travail :

Ma très chère mère et père que j'ai tout aimé et pour leurs sacrifices et leurs réconforts moral et psychologiques.

- ✍ A Mes frères et sœurs sans oublier sans exception.
- ✍ A toute la famille.
- ✍ A tous ceux qui m'ont aidé durant ma vie universitaire
- ✍ A mon binôme «Mehria abdelghafour»
- ✍ A tous amis
- ✍ A tous mes enseignants.
- ✍ A toute la promotion «2<sup>ème</sup> anné Master C.I.E ».

✍ A Merci à Tous





# Introduction générale

---



# CHAPITRE I

---

Généralités sur les procédés d'oxydation  
d'avancée (POA)



# CHAPITRE II

---

## Généralités sur les oxydes



## CHAPITRE III

---

Généralités sur phénomène d'adsorption



## CHAPITRE III

---

Méthodes et techniques expérimentales



# Références bibliographiques

---





## Conclusion générale

---





## CHAPITRE IV

---

### Résultats et discussions





# Introduction générale

---

## Introduction générale

Les effluents industriels dans la transformation des métaux, de l'industrie de la pâte à papier, du prétraitement ou la teinture de textile et la tannerie, portent un préjudice à notre environnement. Ces composantes actives sont chargées en produits chimiques très toxiques qui sont dans leurs grandes parties récalcitrantes et non biodégradables. La détermination des voies réactionnelles de dégradation de polluants organiques et inorganiques en milieu aqueux par les systèmes oxydants est un objectif de nombreuses équipes de recherche. La prise en conscience citoyenne et politique de l'importance de notre environnement et les progrès des techniques de traitement ont permis l'amélioration de la qualité de nos rejets, mais la mise en place de normes toujours plus sévères entraîne un fort intérêt pour le développement de nouveaux systèmes épuratoires. Le nombre important de textes promulgués montre que l'Algérie est l'un des pays les plus actifs en matière de législation et réglementation relative à la protection de l'environnement et à la conservation de la nature. L'Algérie est dotée d'un décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, obligent tous les industriels à réduire fortement les effluents trop chargés. Ainsi chaque industriel est tenu d'appliquer les meilleures techniques disponibles.

De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des 20 dernières années parmi lesquels, les Procédés d'Oxydation Avancés (POA), qui constituent un développement récent pour la dégradation de polluants organiques et inorganiques récalcitrantes. Le principe de la photocatalyse est abondamment expliqué dans la littérature, après l'illumination de semi-conducteur avec une énergie supérieure à celle de la bande interdite  $E_g$  « Band-gap » un électron passe de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) créant ainsi le couple électron-trou ( $e^-$ ,  $h^+$ ) positif qui migre à la surface de la particule du semi-conducteur où des réactions d'oxydoréductions auront lieu, l'oxygène sera réduit en  $O_2^{\cdot-}$  par l'électron projeté dans la BC du semi-conducteur, sur la BV, le trou positif oxyde  $H_2O$  en radicaux hydroxyles ( $\cdot OH$ ). Le substrat peut être oxydé par les radicaux hydroxyles ou directement par les trous positifs. Les espèces réactives contenant l'oxygène peuvent oxyder les molécules organiques.

## Introduction générale

---

De nombreux semi-conducteurs d'oxydes des métaux de transition et de terre rares ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  et  $\text{MoO}_3$ , et calcogènes ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{WS}_2$  et  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{PbS}$  et  $\text{HgS}$ ) peuvent être utilisés comme photocatalyseurs dont l'efficacité vis-à-vis d'un grand nombre de réactions chimiques a déjà été testée. Cependant, de nombreuses limites ont alors été relevées et certaines données restent manquantes quant à l'application de la photocatalyse à ce type de rejet dans le respect des différentes normes en vigueur.

L'objectif fondamental de ce travail est traduit par l'élaboration, la caractérisation et la valorisation via l'application des tests de performance photocatalytique de matériaux à base d'oxydes mixtes judicieusement choisis, dans la dépollution des eaux usées. Notre choix s'est porté sur la phase  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  (BSC) élaborée par voie solide.

Ce travail se compose ainsi de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous abordons une revue générale de l'état de l'art. Après un rappel sur les bases bibliographiques des procédés d'oxydation avancés (POA), un accent particulier étant mis sur la photocatalyse hétérogène. Le deuxième chapitre présente quelques aspects relatifs aux oxydes métalliques choisis d'étudier dans le cadre de l'étude. Nous présentons dans le troisième chapitre les techniques de caractérisation utilisées ainsi que la démarche expérimentales suivies durant cette étude. Le quatrième chapitre relate la synthèse du composé d'oxydes mixtes BSC par voie solide. La caractérisation structurale et morphologique est présentée. L'étude de la réactivité photocatalytique de ce composé, a été réalisée sous deux types de sources d'irradiation, à savoir : les ultraviolet A (UVA) et le rayonnement solaire vis-à-vis de l'élimination dans le milieu aqueux du colorant Rhodamine B (RhB), choisi comme polluant modèle, par l'analyse spectroscopique UV-visible en fonction de deux paramètres expérimentaux : (i) le peroxyde d'hydrogène et (ii) la température de la solution.

Pour conclure notre travail, une synthèse des résultats acquis est proposée.

## **Liste des figures :**

**Figure I-1 :** Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur  $\text{TiO}_2$ .

**Figure I-2 :** Formation de radicaux hydroxyles et superoxydes à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions

**Figure II-1:** la structure cristalline des ferrites

**Figure. II-2 :** La structure cristalline des pérovskites dans sa phase cubique

**Figure. II-3:** La structure cristalline des pyrochlores

**Figure III-1:** Schéma de principe du diffractomètre RX

**Figure III-2 :** Schéma simplifié du dispositif de MEB

**Figure III-3 :** La structure moléculaire du colorant Rhodamine B (RhB).

**Figure III 4:** Agitateur SpeedSafe™ HANNA.

**Figure III-5:** pH-mètre HANNA pH 210

**Figure III 6:** Spectrophotomètre UV-Visible UV mini-1240HIMAHIDZU

**Figure III-7:** Centrifugeuse (EBA-Hetlich).

**Figure III-8 :** Photoréacteur BLX-E365.

**Figure III-9:** Four à moufle (Linn High Them).

**Figure. IV-1.** Protocole du procédé d'élaboration de BSC par la voie céramique.

**Figure IV-2 :** Diffractogramme RX expérimental de BSC élaboré par voie des réactions à l'état solide.

**Figure IV-3:** Microphotographie MEB de l'échantillon BSC.

**Figure IV-4:** Cinétiques d'adsorption de RhB sur le BSC à différents volumes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{BSC}] = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{RhB}] = 5 \text{ mg/l}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et pH naturel).

**Figure IV-5:** Activité d'adsorption de BSC vis-à-vis de RhB à différents volumes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{BSC}] = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{RhB}] = 5 \text{ mg/l}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et pH naturel).

**Figure IV-6:** Cinétiques d'adsorption de RhB sur le BSC à différentes températures ( $[\text{BSC}] = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{RhB}] = 5 \text{ mg/l}$ ,  $v(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mL}$ , pH naturel).

**Figure IV-7:** Activité d'adsorption de BSC vis-à-vis de RhB à différentes températures ( $[\text{BSC}] = 0,5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{RhB}] = 5 \text{ mg/l}$ ,  $v(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mL}$ , pH naturel).

**Figure IV-8 :** Cinétiques de dégradation photocatalytique de RhB sur le BSC à différents volumes de  $H_2O_2$  ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, T=25°C, UVA= 365 nm et pH naturel).

**Figure IV-9 :** Activité photocatalytique de BSC vis-à-vis de RhB à différents volumes de  $H_2O_2$  ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, T=25°C, UVA= 365 nm, I=90 J/cm<sup>2</sup> et pH naturel).

**Figure IV-10:** Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la dégradation photocatalytique de RhB sur le BSC à différents volumes de  $H_2O_2$  ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, T=25°C, UVA= 365 nm et pH naturel).

**Figure IV-11 :** Cinétiques de dégradation photocatalytique de RhB sur le BSC à différents températures de solution ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, v ( $H_2O_2$ )=1 ml, UVA= 365 nm et pH naturel).

**Figure IV-12 :** Activité photocatalytique de BSC vis-à-vis de RhB à différents températures de solution ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, v ( $H_2O_2$ )=1 ml, UVA= 365 nm et pH naturel).

**Figure IV-13 :** Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la dégradation photocatalytique de RhB sur le BSC à différents températures de solution ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, v ( $H_2O_2$ )=1 ml, UVA= 365 nm et pH naturel).

**Figure IV-14 :** Cinétiques de dégradation photocatalytique de RhB par les différents systèmes d'oxydations ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, v ( $H_2O_2$ )=0,5 ml, UVA= 365 nm et pH naturel).

**Figure IV-15 :** Modèle cinétique pseudo premier ordre lors de la dégradation photocatalytique de RhB par les différents systèmes d'oxydations ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, v ( $H_2O_2$ )=0,5 ml, UVA= 365 nm et pH naturel, temps 60 min).

**Figure IV-16 :** Cinétiques de dégradation photocatalytique de RhB par les différents systèmes d'oxydations sous irradiations UVA et solaire ([BSC]= 0,5 g/L, [RhB]= 5 mg/l, v ( $H_2O_2$ )=0,5 ml, UVA= 365 nm et pH naturel).

**Figure IV-17** (annexe): La courbe d'étalonnage de Rhdamine B.

## Liste des tableaux :

**Tableau IV-1 :** Les principales caractéristiques des oxydes précurseurs utilisés dans l'élaboration de BSC.

**Tableau IV-2 :** Les caractéristiques cristallographiques de la maille de BSC élaboré par voie des réactions à l'état solide.

**Tableau IV-3 :** Paramètre cinétiques de la dégradation photocatalytique de RhB à différents  $v$  ( $H_2O_2$ ) ( $[BSC]= 0,5$  g/L,  $[RhB]= 5$  mg/l,  $T=25^\circ C$ , UVA= 365 nm et pH naturel).

**Tableau IV-4 :** Paramètre cinétiques de la dégradation photocatalytique de RhB à différents températures de solution ( $[BSC]= 0,5$  g/L,  $[RhB]= 5$  mg/l,  $v$  ( $H_2O_2$ )=1 ml, UVA= 365 nm et pH naturel).

**Tableau IV-5 :** Paramètre cinétiques de la dégradation photocatalytique de RhB par les différents systèmes d'oxydations ( $[BSC]= 0,5$  g/L,  $[RhB]= 5$  mg/l,  $v$  ( $H_2O_2$ )=0,5 ml, UVA= 365 nm et pH naturel, temps 60min).

**Tableau IV-6 :** Paramètre cinétiques de la dégradation photocatalytique de RhB par les différents systèmes d'oxydations sous irradiation UVA et solaire ( $[BSC]= 0,5$  g/L,  $[RhB]= 5$  mg/l,  $v$  ( $H_2O_2$ )=0,5 ml, UVA= 365 nm et pH naturel, temps 60min).

**Tableau IV-7(annexe):** Les valeurs de  $\lambda_{max}$  obtenues avec différentes concentrations de RhB.

**Tableau IV-8 (annexe):** Les valeurs de l'absorbance obtenues avec différentes concentrations de RhB pour le traçage de la courbe d'étalonnage.

## Liste des abreviations :

POA	Pocèdes d'oxydations avancées
RhB	Rhodamine B
Réf	Référence
Abs	Absorbance
'	Activité d'adsorption
'	Activité de dégradation photocatalytique
Drx	Diffraction des rayons x
MEB	Microscopie electronique à balayage
IUPAC	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
PSD	Position Sensitive Detector
PH	Potentiel d'Hydrogène
BSC	Pyrochlore
$K_{ap}$	Constante apparente de cinétique de pseudo-premier ordre
$t_{1/2}$	temps de demi-réaction
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standards
$R^2$	Coefficient de régressions
BV	Bande de valence



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR – SAIDA

Faculté des sciences

Département de chimie

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie inorganique et environnement

Thème

**Synthèse et caractérisation d'un pyrochlore  
 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ .  
Application de la photocatalyse pour la  
dépollution**

Présenté par :

\* Mr Mehria Abdelghafour

\* Mr Mezouar Mohamed

Soutenu le 22 juin 2014

le jury composé de :

Président	M <sup>r</sup> <i>Kebir Tahar</i>	Maître de conférences « B » à l'université de Saïda
Examinatrice	M <sup>me</sup> <i>Belarbi Ouassila</i>	Maître assistant « A » à l'université de Saïda
Examineur	M <sup>r</sup> <i>Ouazen Mokhtar</i>	Maître assistant « A » à l'université de Saïda
Encadreur	M <sup>r</sup> <i>Elaziouti Abdelkader</i>	Maître assistant « A » à l'université de Saïda

2013- 2014





## Remerciements

*Au terme de ce travail je remercie le bon Dieu le tout miséricordieux pour la faveur de l'islam, de m'avoir donné la santé, la volonté, la force sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé et pour tout ce qu'il m'a offert dans cette vie.*

*Je remercie mon encadreur monsieur **Elaziouti Abdelkader** pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être directeur de ce mémoire, me permettant ainsi de bénéficier de sa compétence et de ses connaissances. Pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet, témoigné par des critiques détaillées aux moments opportuns. Pour sa patience et sa confiance, sa rigueur et ses conseils déterminants et de faire naître de mes propres défauts de potentielles qualités. Qu'il soit assuré de ma respectueuse considération et de ma sincère gratitude. Je le prie de croire à l'expression de ma respectueuse reconnaissance.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Kebir Tahar** qui m'a fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Madame **Belarbi Ouassila** et Monsieur **Ouazen Mokhtar**, d'avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.*

*Je n'oublierai pas de remercier tous les enseignants du Département de Chimie. Ils ont contribué à nous transmettre leur savoir pour assurer notre formation. Je les remercie tous pour ce qu'ils sont, ce qu'ils savent et ce qu'ils donnent.*



# Sommaire

Sommaire.....	3
Lise des figures.....	7
Liste des tableaux.....	9
Liste des abreviations.....	10
Introduction générale .....	12

## Partie I : Etude bibliographique

### Chapitre I : Généralités sur les procédés d'oxydation avancés

I-1-Introduction .....	15
I-2-Procédés d'oxydation avancés (POA).....	15
I-3-Les principales techniques d'oxydation avancées .....	16
I-3-1-Les procédés d'oxydation avancés homogènes.....	16
I-3-1-1-Les méthodes chimiques.....	16
a-Procédé fenton .....	16
b- Ozonation.....	17
c- Procédé Photo Fenton .....	17
I-3-1-2-Les méthodes photochimiques.....	17
a- Procédé UV / Fe <sup>2+</sup> – Oxalate / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	17
b-Photolyse du peroxyde d'hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV).....	18
c- Ozontion (O <sub>3</sub> / UV).....	19
I-3-1-3-La sonochimie.....	19
I-3-1-4-La méthodes radiolyse.....	20
I-4-1-La photocatalyse heterogene .....	20
I-4-2-Principe de la photocatalyse hétérogène.....	20
I-5- Generalités sur les semi conducteurs.....	22
I-5-1-Definition d'un semi conducteur.....	22

I-5-2 La conductivité électrique d'un semi-conducteur .....	23
I-5-3 Types de semi-conducteurs.....	23
I-5-3-1 Semi-conducteur intrinsèque.....	23
I-5-3-2 Semi-conducteur extrinsèque .....	23
I-6 Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse hétérogène .....	24
References bibliographiques .....	25

## **Chapitre II : Généralités sur les oxydes**

II-1-Introduction .....	28
II-2-Définition .....	28
II-2-1- Classification chimique des oxydes .....	29
II-2-1-1- Les oxydes des non-métaux .....	29
II-2-1-2- Les oxydes métalliques .....	29
II-2-1-3- Les oxydes basiques .....	29
II-2-1-4- Les oxydes acides .....	29
II-2-1-5- Les oxydes salins .....	29
II-2-1-6- Les oxydes indifférents .....	29
II-2-1-7- Les sous oxydes .....	29
II-2-1-8- Les peroxydes .....	29
II-3- Classification structurale des oxydes .....	30
II-3-1-Les oxydes mixtes de type ferrites .....	30
II-3-2- Les oxydes mixtes de type pérovskites .....	31
II-3-3- Les oxydes mixtes de type pyrochlores .....	32
References bibliographiques .....	34

## **Partie II : Etude expérimentale**

### **Chapitre III: Methodes techniques expérimentales**

III.1 Introduction .....	36
III-2- Caractérisation .....	36
III-2-1- Diffraction des Rayons X (DRX) .....	36
III-2-2- Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	37

III-2-2-1- Principe .....	37
III-2-3- Spectroscopie UV-visible .....	39
III-3-Tests de performances photocatalytiques .....	39
III-3-1- Substrat .....	39
III-4- Matériels .....	40
III-4-1- L'agitateur magnétique .....	40
III-4-2- pH métrie .....	40
III-4-3- Analyse par spectrophotométrie UV/visible .....	41
III-4-4-Centrifugeuse .....	41
III-4-5- Photoréacteur UV-A .....	42
III-4-6- Calcination .....	42
III-5- Méthodes expérimentales .....	43
III-5-1- Préparation d'une solution mère de RhB .....	43
III-5-1-1 Courbe d'étalonnage .....	43
III-5-1-2 Cinétique d'adsorption.....	43
III-5-1-3 Cinétique de dégradation photocatalytique .....	43
III-5-1-4- Modélisation .....	44
References bibliographiques .....	46

### Chapitre III: Résultats et discussions

IV-1-Introduction .....	48
IV-2- Synthèse du composé $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ (BSC) .....	48
IV-3- Caractérisation .....	49
IV-3-1-Diffraction de rayons X .....	49
IV-3-2- Microscopie électronique à balayage MEB .....	51
IV-4- Adsorption de Rhodamine B sur BSC .....	51
IV-4-1- Cinétique d'adsorption de RhB .....	52
IV-4-2 Dégradation photocatalytique de Rhodamine B .....	55
IV-4-2-1 Effet de l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	55
IV-4-2-2 Modélisation de la cinétique de photodégradation .....	56

IV-4-2-3	Effet de la température .....	59
IV-4-2-4	Modélisation de la cinétique de photodégradation .....	59
IV-4-2-5	Comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancée .....	62
IV-4-2-6	Modélisation de la cinétique de photodégradation .....	64
IV-4-2-7	Effet de la nature de sources d'irradiation .....	64
	References bibliographiques .....	67
	Conclusion générale.....	69