



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Présenté et soutenu par :
Mechri Fadhila

Le : 26/06/ 2022

Les propriétés photo-catalytiques des catalyseurs à base de W^{b+}

Jury :

Mme. Menasra Hayet	MCA Université de Biskra	Rapporteur
Mr. E. Guttaf Temem	MCA Université de Biskra	Président
Mme. Adaika Kaltoum	MCA Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021 - 2022

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier **Dieu tout puissant**, De m'avoir donné la santé, la volonté et la patience pour mener à terme mon projet de fin d'étude.

Remerciements et ma gratitude à mes encadrant, Mm **Menasra Hayat**, qui m'a dirigée par ses précieux conseils et suggestions, ainsi que pour la confiance qu'elle m'a accordée.

Grand merci à l'ensemble des membres du laboratoire de chimie et laboratoire de céramique l'université de Biskra, pour leur aides et leur facilitations données.

J'exprime également ma gratitude à **Mme Ounis Amina**, doctorante en Université de Biskra, pour son intérêt pour mon travail, pour ses conseils Sage-moi en travaillant.

Je tiens également à remercier **Ismaili Lakhdar**, doctorante à l'université Mohamed Khi der, pour son aide et ses efforts constants, et je lui souhaite succès, santé et bien-être.

Je remercie toutes les actions dans la préparation et la réussite de ce travail de près ou de loin.

Merci.

Dédicace

Je dédie cet humble travail, fruit de mes études, à ma mère bien-aimée qui m'a inondé de son amour.

Et mon chère père, qui a travaille jour et nuit pour mes études et m'a fourni un environnement convenable, financièrement et moralement, malgré les difficultés.

Et à ma grand-mère, qui dieu ait pitié d'elle, qui était mon soutien et qui m'aime et que je l'aime beaucoup, qui dieu ait pitié d'elle et fasse d'elle un des gens du lardis.

Et à mon Fère saber et sa femme, qui' ont été patients pour boitout au long de la période d'études, et je les remercie et l'er souhaite et meilleur des enfants.

A tous mes amis de la promotion 2022.

A tous ceux qui m'ont aidé à finir ce mémoire.



Fadhila..

Sommaire

Remerciements.....	I
Dédicace.....	II
Sommaire	III
Liste des figures.....	VI
Liste les tableaux.....	VII
Introduction général.....	1
Référence.....	2

Chapitre I : Généralités de la photo catalyse

I.1.introduction	3
Partie01 : la photo catalyse.....	3
1.1. Définition de la photo catalyse.....	3
1.2. Principe de photo catalyse.....	4
1.3. Applications de le la photo catalyse.....	5
1.4. Les avantages et les inconvénients de la photo catalyse.....	5
1.4.1. Les avantages de la photo catalyse.....	5
1.4.2. Les inconvénients de la photo catalyse.....	5
Partie02 : la photo catalyse Hétérogène.....	6
2.1. Définition	6
2.2. F acteur affectant la photo catalyse hétérogène.....	6
2.3. Principe de la photo dégradation.....	6
2.4. Les applications de la photo catalyse hétérogène.....	8
Partie 03 : la photo catalyseurs un semi-conducteur.....	8
3-1-définition	8
3.2. Conduction dans un semi-conducteur.....	9
3.3. Dopage d'un semi-conducteur pour les applications photo catalytiques	10
3.3. Principe.....	10
3.3.2. Différents types de dopage.....	10

Sommaire

3.3.3. Technique d'amélioration de rendement photo catalytique	11
Modification des semi-conducteurs.....	11
Addition de métaux de transition.....	11
Couplage de TiO ₂ avec WO ₃	12
La photo catalyse par WO ₃ sous lumière visible.....	13
I.2.conclusion	13
Référence.....	14

Chapitre II : Technique expérimentale

II.1.introduction.....	17
II.2.Généralités par les colorants	17
Définition d'un colorant.....	17
Classification des colorants.....	17
II.3.polluant de l'étude.....	18
A. Rhodamine –B (Rh-B).....	18
B. Bleu de Méthylène (BM).....	18
C. Méthyle Orange (MO).....	19
II.4.le produit utilise	20
II.5.les appareils utilisent.....	20
II.6.Techniques de caractérisations.....	20
II.6.1.le spectre optométrie UV-visible.....	20
Définition.....	20
Domaine spectral.....	21
II.6.2.spectroscopie infrarouge (IR) a transformée de Fourier.....	23
Principe de spectroscopie infrarouge (IR)	24
L'analyse de spectre infrarouge (IR).....	25
II.7.caractérisation photo catalytiques.....	25
Préparation des solutions	26
Montage utilise et mode opératoire.....	26
II.8.conclusion.....	27
Référence.....	28

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.introduction.....	29
III.2.choix de la composition et la méthode de synthèse	29
III.3.caractérisations spectroscopie de WO_3 et ZnWO_4	29
III.3.1.Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	29
III.3.2.spectroscopie UV-visible.....	31
III.4.l'étude photo catalytique.....	32
III.4.1.L'activité photo catalytique des colorants sur WO_3 et ZnWO_4	32
III.4.2. Cinétiques de 1 ^{ère} ordre par photo catalytique du colorant (BM) et (MO) et (Rh-B) Sur WO_3 et ZnWO_4	37
III.5. conclusion	41
Référence.....	42
Conclusion générale	43
Résumé	44

Liste de figure

Figure I.01 : le mécanisme de photo- catalyse	4
Figure I.02 : schéma représentatif d'une réaction photo-catalytique.....	7
Figure II.01 : structure de Rhodamine –B.....	18
Figure II.02 : structure de bleu de Méthylène.....	19
Figure II.03 : structure de Méthyle Orange	19
Figure II.04 : Représentation schématique qui montre la mesure d'absorbance	22
Figure II.05 : appareil UV-visible.....	23
Figure II.06 : schéma d'un spectre a transforme de Fourier	24
Figure II.07 : instrumentation de la spectroscopie infrarouge.....	25
Figure II.08 : la solution mère et la solution filles de colorant (BM) et (MO) et (Rh-B).....	26
Figure II.09 : la Montage de la photo-catalyse.....	26
Figure III.01 : spectre FTIR de l'échantillon WO_3	30
Figure III.02 : spectre FTIR de l'échantillon $ZnWO_4$	31
Figure III.03 : l'analyse UV-solide (réflectance) de $ZnWO_4$	31
Figure III.04 : évaluation temporelle d'absorption de BM-Rh-B-MO sur le catalyseur WO_3 et Irradiation artificielle UV (364nm).....	33
Figure III.05 : évaluation temporelle d'absorption de BM-Rh-B-MO sur le catalyseur $ZnWO_4$ et irradiation artificielle UV (364nm).....	34
Figure III.06 : l'évaluation de dégradation de colorants (BM) et (MO) et (Rh-B) par le réactifs WO_3	36
Figure III.07 : l'évaluation de dégradation de colorants (BM) et (MO) et (Rh-B) par le produit $ZnWO_4$	37
Figure III.08 : cinétique de dégradation du colorant (BM) et (MO) et (Rh-B) Par le réactifs WO_3	38
Figure III.09 : cinétique de dégradation du colorant (BM) et (MO) et (Rh-B) Par le produit $ZnWO_4$	38

Liste de tableau

Tableaux I.01 : valeurs d'Eg pour différents matériaux	12
Tableaux II.01 : classification des colorants.....	17
Tableaux II.02 : caractéristique physico-chimiques du Rhodamine B.....	18
Tableaux II.03 : propriétés physico-chimiques du bleu de Méthylène	19
Tableaux II-04- propriétés physico-chimiques du Méthyle Orange.....	19
Tableau II.05 : Nom selon l'IUPAC du bleu de méthylène et méthyle orange et la rhodamine B.....	20
Tableaux III-01-les résultats de R^2 et k_{app} des deux catalyseurs par le WO_3 et $ZnWO_4$	40



Introduction générale



Introduction générale

Récemment, les chercheurs se sont concentrés sur les semi-conducteurs nanométriques pour résoudre les problèmes associés aux polluants organiques ou inorganiques afin de réduire le taux de pollution de l'eau.

La photo-catalyse est une technologie d'oxydation avancée, qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Les matériaux susceptibles de provoquer ces réactions sont souvent à base de dioxyde de titane [1].

Les dérivés de WO_3 ont reçu beaucoup d'attention, en raison de leur rôle important en tant que couche sensible pour la détection de petites quantités des gaz NO_x . Mohammad Izadyar et Azam Jamsaz [2], ont réalisées une étude théorique sur les propriétés de détection des gaz NO_x ($x=1,2$) sur les dérivés $(WO_3)_y$ avec ($y= 2,6$). Sur la base des énergies d'adsorption calculées et la taille de cristallites mentionnées ils ont trouvés que le cluster WO_3 a été le meilleur candidat pour la détection des gaz.

D'un autre coté, le WO_3 est un précurseur de synthèse $ZnWO_4$ qui s'avère important dans le domaine de la photo-catalyse des colorants en présence d'autres dopants [3- 6].

Nous nous sommes intéressés à l'étude structurale des deux catalyseurs WO_3 et $ZnWO_4$ et testé leurs activité photo-catalytique vis-à-vis la dégradation de quelques polluants organiques.

Donc ce mémoire est c sera structuré de la manière suivante :

- ✓ **Le premier chapitre** va présenter des généralités sur le principe de photo-catalyse et le choix parfait de semi-conducteurs ensuite en a parlé de pérovskite comme exemple.
- ✓ **Le deuxième chapitre** va décrire les techniques expérimentales de synthèse et méthodes de caractérisations selon les moyens de labo pédagogique.
- ✓ **Le dernier chapitre** est consacré à la discussion des résultats obtenus.
- ✓ **En fin**, nous résumons l'essentiel de notre travail dans une conclusion générale.

Références

- [1] <https://www.techniques.ingenieur.fr/la-photo-catalyse-de-pollution-de-l'eau-des-matériaux-autonettoyants.1270/>.
- [2] Mohammad Izadyar and Azam Jamsaz, International Journal of Analytical Chemistry, V 2014, ID 240197, 6 pages [http://dx.doi.org/10.1155/\(2014\)/240197](http://dx.doi.org/10.1155/(2014)/240197).
- [3] M. Bonanni, L. Spanhel, M. Lerch, E. Füglein, G. Müller, F. Jermann, Conversion of Colloidal ZnO-WO₃ heteroaggregates into strongly blue luminescing ZnWO₄ xerogels and films, Chem. Mater. 10 (1998) 304–310.
- [4] Z. Lou, J. Hao, M. Cocivera, Luminescence of ZnWO₄ and CdWO₄ thin films prepared by spray pyrolysis, J. Lumin. 99 (2002) 349–354.
- [5] T. Dong, Z. Li, D. Zhengxin, L. Wu, X. Wang, X. Fu, Characterizations and Properties of Eu³⁺-doped ZnWO₄ Prepared via a Facile Self-Propagating Combustion Method, (2008).
- [6] C. Yu, J.C. Yu, Sonochemical fabrication, characterization and photocatalytic Properties of Ag/ZnWO₄ nanorod catalyst, Mater. Sci. Eng., B 164 (2009) 16–22.



Chapitre I : photo catalyse des semi-conducteurs



I.1. Introduction

Le traitement des eaux contaminées par les colorants connaît ces dernières années un grand essor. En effet, les colorants de nature organique sont des constituants largement utilisés dans le textile, le papier, les industries alimentaires et cosmétiques et constituent un des principaux groupes de polluants dans les eaux usées. Certains de ces colorants sont transformés en intermédiaires qui provoquent des effets nocifs sur la vie aquatique même à très faible concentration. Ces colorants peuvent subir des décolorations anaérobies qui sont cancérigènes dans la nature, susceptibles de provoquer des problèmes d'allergies [1]. Il est donc très important de protéger l'environnement de ces contaminants, c'est dans ce contexte que différentes méthodes ont été utilisées pour l'élimination de la couleur des effluents textiles telles que l'adsorption, précipitation, extraction à l'air, la floculation, l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Parmi ces diverses méthodes de traitement utilisées pour dégrader ces polluants réfractaires, le processus de la photo-catalyse qui est réalisée avec des matériaux semi-conducteurs comme le TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Cd , Gap et le ZnS , Dans ce qui suit, nous allons aborder des notions sur les colorants puisque le polluant de notre étude appartient à cette catégorie de molécule. Nous allons également présenter la photo-catalyse qui rejoint parfaitement le principe de la méthode de traitement employé dans notre travail [2,3].

Partie 01: la photo-catalytique

1.1 Définition de la photo-catalyse

La photo-catalyse repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme étant un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. La photo-catalyse consiste en l'absorption par un semi-conducteur d'un photon d'énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite provoquant l'éjection d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et formation d'une lacune (ou trou) dans la bande de valence. La présence d'un couple d'oxydoréduction approprié entraîne des Réactions entre l'électron photo-génère et des espèces adsorbées réductibles, et entre le trou et des espèces adsorbées oxydables [4].

1.2. Principe de photo-catalyse [5]

la photo-catalyse repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur appelé un catalyseur. Il est caractérisé par l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap.

Des paires électrons-trous sont créées dans le catalyseur, respectivement des photoélectrons dans la bande de conduction et des photo-trous dans la bande de valence, par le passage d'un Electron de la bande de valence à la bande de conduction. La différence d'énergie correspond à celle apportée par le photon, ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée. Ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes soit diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel généré par la courbure des bandes.

L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photoélectrons et respectivement, l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine la capacité oxydante des photo-trous. Simultanément se produit le transfert de molécules vers la zone inter faciale, puis la diffusion de celles-ci et enfin leur chimisorption sur un site actif de la surface du catalyseur. Des réactions d'oxydoréductions sont alors envisageables.

La particule adsorbée est photo-réduite si elle présente un potentiel supérieur à ceux des photoélectrons. Dans le cas opposé, elle peut-être photo-oxydée si son potentiel est inférieur à celui des photo-trous [5].

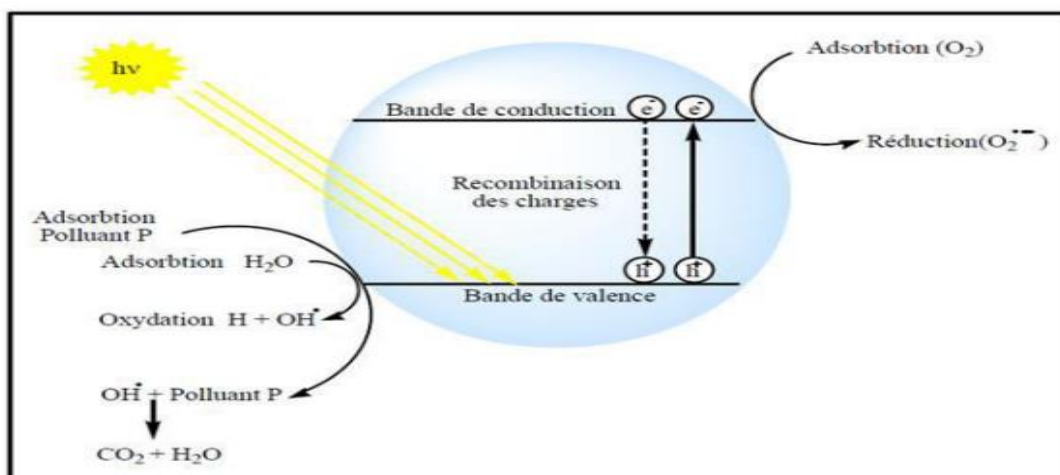


Figure I.01 : Le mécanisme de photo-catalyse [4].

1.3. Applications de la photo-catalyse

La photo-catalyse trouve son application dans différents domaines en particulier :

- Potabilisation de l'eau.
- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments,..). Purification de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel [6].

Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

1.4. Les avantages et les inconvénients de la photo-catalyse

1.4.1. Les avantages de la photo-catalyse

- Installation simple, dégradation efficace des organiques.
- La minéralisation complète.
- Processus pouvant être exécuté à la basse température.
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.
- Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être Minéralisés.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique.

1.4.2. Les inconvénients de la photo-catalyse

- Limitation par le Transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photo-catalyseur après réaction.
- Colmatage des filets.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photo-catalytique [7].

Partie 02 : La photo-catalyse Hétérogène

2.1. Définition

La photo-catalyse hétérogène implique les photos réactions produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photo excitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photo-réaction catalysée.

Si la photo excitation initiale à lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagi avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photo-catalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photo-catalyseur ou à un semi-conducteur photo-sensibilisateur [8].

2.2. Facteurs affectant la photo-catalyse hétérogène

Parmi les facteurs influençant la dégradation photo-catalytique, nous pouvons citer : [8]

- La présence des accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$).
- le pH de la solution aqueuse.
- la concentration en catalyseur.
- la concentration initiale en polluant.
- le flux lumineux.
- la température.
- la présence d'ions en solution.

2.3. Principe de la photo-dégradation

L'irradiation par rayonnement UV d'une particule d'un semi-conducteur conduit à une absorption des photons. Ces photons absorbés peuvent créer des paires (électron/trou) pour autant que leur énergie soit supérieure ou égale à son énergie de gap. Ces paires se dissocient par la suite en photon-électron (e^- / h^+) libres dans la bande de conduction et en photon-trou dans la bande de valence. En présence d'une phase fluide, une adsorption spontanée des contaminants organiques a lieu, il se produit un transfert d'électron: les (e^- / h^+) vers les molécules accepteurs et les vers les molécules donneurs, et ce, en fonction de potentiel redox de chaque adsorbat. Chaque ion formé réagit en donnant des intermédiaires (ion radical su peroxyde, hyper oxyde, peroxyde d'hydrogène radical hydroxyle) [9,10].

Chapitre I : Généralité de la photo-catalyse des semi-conducteurs

Ces derniers oxydent les substances organiques en produits finaux de réaction CO_2 , H_2O et sels minéraux [11].

De nombreuses recherches sur la photo-catalyse hétérogène évoquées dans la littérature ont démontré que la plupart des pesticides, herbicides, colorants, sont complètement oxydés en produits non toxiques, tels que CO_2 et H_2O [11].

Donc les réactions photo-catalytiques résultent de l'interaction entre la lumière et le solide semi-conducteur [12].

Les étapes décrivant la cinétique peuvent se résumer comme suit :

- Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur.
- Adsorption sur le catalyseur.
- Réaction photo-catalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées).
- Réduction des trous - électrons (réaction chimique).
- Désorption du produit de la réaction.
- Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène) [13].

Globalement une réaction photo-catalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs (**Figure I.02**).

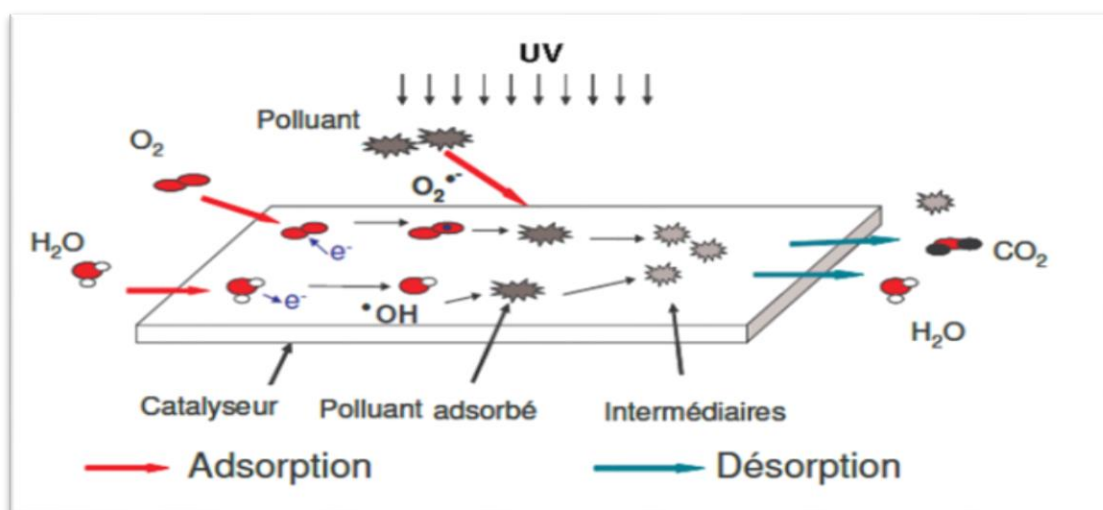


Figure I.02: Schéma représentatif d'une réaction photo-catalytique [13].

2.4. Les applications de la photo-catalyse hétérogène

La photo-catalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement par exemple la destruction des polluants aqueux, la purification de l'air récupération des métaux, et surtout, plus récemment, l'obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées.

Les applications photo-catalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade de pilote industriel. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle ont déjà été réalisés, Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée 5% par le TiO_2 , des procédés solaires ont été mis en place.

En phase aqueuse, la dégradation photo-catalytique de plus de 360 composés organiques a été étudiée à l'exception du cycle 2, 4,6- trihydroxy- 1, 3,5-triazobenzène (acide cyanurique) et de l'acide trifluoro acétique, tous ces composés ayant été déjà étudiés pour leur minéralisation.

La dégradation d'une grande quantité de composés organiques dans l'eau a été étudiée par de nombreuses équipes de recherche depuis les premières expériences de la photo-catalyse en oxydation.

Nous dresserons ici un bref inventaire des grandes familles de composés organiques dont la dégradation photo-catalytique a été étudiée .talque Les hydrocarbures saturés et insaturés, les phénols, les acides benzoïques, et les dérivés (composés aromatiques), les composés chlorés, les composés azotés, les composés soufrés, les substances humiques (acides fulviques et humiques), les pesticides, les composées oxygénée, les colorants, les acides aliphatiques , les tensioactifs [14].

Partie03: Le photo-catalyseur ou semi-conducteur

3.1. Définition

Un semi-conducteur est un matériau avec des propriétés électriques intermédiaires entre celles de l'isolant et du métal. C'est un solide cristallin isolant à basse température et sa ϵ et résistivité décroît quand la température augmente, elle varie généralement entre de $10^{-4} \Omega.m$ et $10^2 \Omega.m$ en fonction de la température. Ce comportement est lié à ses propriétés de

Chapitre I : Généralité de la photo-catalyse des semi-conducteurs

conduction électrique qui sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières et énergie de gap :

La bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes .

La bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Ces deux bandes sont séparées par **un gap**, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, l'absorption d'un photon).

La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électronvolt.

Donc, le gap ou l'énergie E_g caractérise les matériaux semi-conducteurs. Si E_g augmente, l'énergie nécessaire pour exciter le réseau et libérer des électrons de la bande de valence augmente (cette énergie peut être thermique ou par irradiation).

Alors, un semi-conducteur sont des matériaux solides à plusieurs usages et ils sont utilisés surtout dans la fabrication des composants électroniques tels que les diodes à jonction, les transistors bipolaires et les circuits intégrés. Leurs propriétés ont été aussi exploitées dans la photo-dégradation [15] .

3.2. Conduction dans un semi-conducteur

La conduction (passage d'un courant électrique) du semi-conducteur résulte de l'interaction entre les vibrations du réseau cristallin et les électrons présents dans la Bande de valence. Ces vibrations du réseau cristallin sont le résultat d'une excitation par une énergie thermique (augmentation de la température) ou par une irradiation (par les rayons UV par exemple).

En effet, ce transfert d'énergie du réseau vers les électrons peut entraîner le passage de ceux-ci dans la bande de conduction (vide d'électrons) et ce champ électrique produit un courant dans le matériau.

3.3. Dopage d'un semi-conducteur pour les applications photo-catalytiques

3.3.1. Principe

Lorsqu'on introduit des impuretés dans un semi-conducteur, ses propriétés sont profondément modifiées. Le semi-conducteur est alors dit dopé [16].

Dans la majorité des cas, quand on parle de semi-conducteurs, les plus répandus au niveau des applications, dont les propriétés particulières sont dues à la présence d'impuretés ou à des écarts de composition des divers constituants.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent le dopant. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous. Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial [17] .

3.3.2. Différents types de dopage [18]

Il existe deux types de dopage,

- ✓ le dopage de type N qui consiste à produire un excès d'électrons qui sont négativement chargés,
- ✓ le dopage de type P qui consiste à produire un déficit d'électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés.

Donc selon le tableau périodique:

- Si l'atome dopant appartient à la même colonne du tableau périodique que l'atome qu'il remplace, ils sont isovalents (ou isoélectriques). Les électrons de valence de l'atome d'impureté remplacent exactement les électrons de l'atome initial. Les propriétés de conduction électrique du matériau ne sont pas modifiées.
- Si l'atome dopant appartient à la colonne précédente, il manque alors un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales. Il apparaît alors une carence en électron, autrement dit un trou. L'atome inséré est dit accepteur .
- (D'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence. C'est un dopage P.

- Si l'atome dopant appartient à la colonne suivante, il possède un électron supplémentaire par rapport à l'atome initial. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. Il est donc sur un état libre du système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron).

3.3.3. Techniques d'amélioration de rendement photo-catalytique

Plusieurs auteurs ont testées des alternatives afin d'améliorer le rendement photo-catalytique des semi-conducteurs sous la lumière visible ou UV visible. Nous citons parmi ces solutions: Modification des semi-conducteurs, Addition de métaux de transition, Addition de métaux de transition et Couplage de deux semi-conducteurs.

Modification des semi-conducteurs

La modification de la morphologie ou de la couleur des semi-conducteurs peut être une solution pour mieux absorber la lumière visible [18].

La modification de la surface des semi-conducteurs par l'ajout des complexes métalliques (semi-conducteurs) ayant une largeur de la bande interdite inférieure à celle du photo catalyseur à doper, à titre d'exemple le complexe cobalt phthalocyanine (CoPc) ou le complexe cuivre phthalocyanine (CuPc). Ces complexes sont illuminés par des rayonnements à longueurs d'onde du visible incapables d'exciter le photo-catalyseur de base. Le transfert d'électrons de la couche de conduction du complexe métallique vers la couche de conduction du photo-catalyseur amène à une accumulation d'électrons sur cette dernière, une séparation avec les trous de la bande de valence du complexe Métallique et une surproduction des radicaux superoxydes ($O_2 \bullet^-$) sur les deux couches de conduction [18].

Addition de métaux de transition

Par exemple, l'addition de cations métalliques crée des niveaux d'énergie dans la bande interdite de TiO_2 , des échanges de charges ont alors lieu entre ces niveaux et les bandes de conduction et/ou de valence du photo-catalyseur. Beaucoup de métaux ont été testés par les auteurs comme le Pd, le Cu ou le Pt qui ont été couplés simultanément ou séparément avec TiO_2 [8].

Une augmentation remarquable de l'activité photo-catalytique de ces systèmes a été

Chapitre I : Généralité de la photo-catalyse des semi-conducteurs

Observée pour la dégradation du 2,4-dinitrophénol (DNP) et du formaldéhyde (HCHO). L'addition de métaux de transition pourrait empêcher la recombinaison électrons/trous photogénèses. Les cations métalliques réagissent avec les électrons, les remplacent par des charges positives et repoussent ainsi les trous [19].

Couplage de TiO_2 avec WO_3

Le couplage de TiO_2 par WO_3 a été étudié par plusieurs auteurs, son amélioration du rendement photo-catalytique de TiO_2 a été prouvée dans plusieurs travaux.

Il suscite cependant beaucoup de contradictions par rapport au pourcentage optimal de couplage et le type de lumière UV ou visible sous lesquels le rendement est amélioré.

Ces différences sont compréhensibles vu la diversité des produits chimiques utilisés en tant que précurseurs de TiO_2 et de WO_3 et les conditions opératoires amenant à la cristallisation de ces derniers.

Le tableau 1 de l'annexe I résume les résultats de quelques travaux faits ces dernières années sur le dopage avec WO_3 et les conditions opératoires de dopage comme les précurseurs utilisés, les substrats, les températures de calcination et le type de lumière utilisée.

La tendance générale trouvée dans les études citées dans le tableau 1 de l'annexe I est l'amélioration du rendement photo-catalytique sous la lumière visible, tandis que sous une lumière UV, l'ajout de WO_3 peut dans certains cas inhiber la photo-catalyse [19].

Le Tableau I.01 : les valeurs d' E_g pour différents matériaux.

Matériau	E_g (eV)	Propriété
Diamant (c)	5,33	Isolant
ZnO	3,2	Semi-conducteur
SiC	3	Semi-conducteur
TiO_2	3,18	Semi-conducteur
Si	1,14	Semi-conducteur
Ge	0,67	Semi-conducteur
PbS	0,34	Semi-conducteur
Sn	Très faible	Semi-conducteur
Pb	nulle	conducteur

✚ La photo-catalyse par WO₃ sous lumière visible

Lin et al. [20] ont montré dans leur étude que la photo dégradation du composé organique 4-chlorophénol est beaucoup plus efficace avec le système TiO₂ / WO₃ à 3% molaire de WO₃ qu'avec TiO₂ ou WO₃ seuls et cela sous une irradiation à une longueur d'onde de 435 nm dans le domaine du visible. Ils obtiennent par ailleurs un gap du système TiO₂ / WO₃ égal à 2,61 eV, moins important que le gap de TiO₂ (3,18 eV) et que celui de WO₃ (2,76 eV) mesurés dans la même étude. La limite d'absorbance du photo-catalyseur couplé a été déplacée vers les longueurs d'ondes du visible jusqu'à atteindre 475 nm. Lin et al.[20] Expliquent dans leur étude que l'énergie issue de la longueur d'onde utilisée à 435 nm ne peut exciter que les particules de WO₃ qui auront des électrons photogénérés dans la bande de conduction et peuvent par la suite être transférés vers les particules de TiO₂ non illuminé. Les trous peuvent ou bien rester dans la couche de valence de WO₃ ou bien être transférés vers TiO₂. Il y a par conséquent une meilleure séparation de charge et une meilleure efficacité photo-catalytique [21].

I.2. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déduit de nombreux points importants sur les généralités de photo-catalytique par des semi-conducteurs, et les méthodes de synthèses et la relation entre le dopage sur les propriétés Photo- catalytiques.

Référence

- [1] <https://www.allergienet.com/conservateurs-allergie/>.
- [2] M. Katoh, H. Aihara, T. Horikawa, T. Tomida, Spectroscopic study for photocatalytic decomposition of organic compounds on titanium dioxide containing sulfur under visible light irradiation, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 805-809.
- [3] M. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi, Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst, *J. Hazard. Mater.* 133 (2006) 226-232.
- [4] B.IBTISSEM, Dégradation du colorant AG25 dans l'eau en présence de nano-Ferrite – cobalt par un procédé photocatalytique propre, mémoire de master ACADEMIQUE, universités Abdelhamid Ibr Badis Mostaganem, (2019).
- [5] <http://www.physique-et-matiere.com/photocatalyse.php>.
- [6] Guitoune S., De Lat. J., Doré M., Duguet J.P et Bonnel C., *Environ. Technol. Letters.*, 9, 1115-1128, (1988 b).
- [7] Nicole I., Contribution à l'étude de la dégradation de quelques composés organoallogénés en milieu aqueux par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Etude Cinétique et modélisation., université de Poitiers, Thèse de doctorat, (1990).
- [8] NOUZHA BOUZIANE, Elimination du 2- mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Teste de magistère en chimie, université MENTOURI DE CONSTANTINE. (2007).

- [9] C.H. Ao, S.C. Lee, J.C. Yu, Photocatalyst TiO₂ supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO₂, *J. Photochem. Photobiol. A* 156 (2003) 171–177.
- [10] M.S. Vohra, K. Tanaka, Photocatalytic degradation of aqueous pollutants using silica-modified TiO₂ *Wat. Res.* 37 (2003) 3992.
- [11] Rossetto, E.; Beraldin, R.; Penha, F. G.; Pergher, S. B. C. Caracterização de argilas bentonitas e diatomitas e sua aplicação como adsorventes. *Química*
- [12] A.H.C. Chan, J.F. Porter, J.P. Barford and C.K. Chan, Effect of thermal treatment on the photocatalytic activity of TiO₂ coatings for photocatalytic oxidation of benzoic acid, *J. Mater. Res.*, 17 (2002)1758–1765.
- [13] Mullah, A.; Chegrouche, S.; Setti, L Pretreatment of industrial phosphoric acid by Algerian filter aids. . *Int. J. Miner. Proc.* 41(1994)295—303
- [14] R.CHERRAK, Valorisation d'un catalyseur Nano Composite et son application pour la Degradation photocatalytique des polluants organiques, These de Doctorat en Sciences, Universite ABDELHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM,(2018).
- [15] B. Torck, catalyse acido-basique, technique de l'ingénieur, (1992), J1200.
- [16] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, L. Prahov, L. Petrov, Phthalocyanine modified TiO₂ or WO₃-catalysts for photooxidation of sulfide and thiosulfate ions upon irradiation with visible light, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 159, (2003), 281-287.
- [17] S. Jin, F. Shiraishi, Photocatalytic activities enhanced for decompositions of organic compounds over metal-photodepositing titanium dioxide, *Chem. Eng. J.* 97 (2/3), (2004), 203-211.

Chapitre I : Généralité de la photo-catalyse des semi-conducteurs

- [18] A. Di Paola, E. Garcia-López, G. Marci, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, A.M. Venezia, Surface characterisation of metal ions loaded TiO₂ photocatalysts: structure-activity relationship, *Appl. Catal. B Environ.* 48 (3), (2004), 223-233.
- [19] B. Tryba, M. Piszcz, A.W. Morawski, Photocatalytic Activity of TiO₂-WO₃ Composites, *Int. J. Photoenergy*, (2009), Article ID 297319, 7 pages.
- [20] C.F. Lin, C.H. Wu, Z.N. On, Dégradation of 4-chlorophenol in TiO₂, WO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ Systems, *J. Lazard. Mater.* 154 (1-3), (2008), 1033-1039.
- [21] M. Ismaili. Préparation et caractérisation de nouveaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible, Génie des procédés .Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL ; Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie (Tunisie). Tese de doctorat (2017).



Chapitre II : Technique expérimentale



Chapitre II : Technique expérimentale

II.1. Introduction

La partie expérimentale englobe, la description des différents montages utilisés ou mis en œuvre au laboratoire, Les expériences menées, ainsi que les résultats obtenus, avec dégradation photo-catalytique du colorant bleu de méthylène et méthyle orange et rhodamine- B et application ou élaboration de modèle cinétique approprié, ont utilisé deux photo-catalyseurs (WO_3) et (ZnWO_4).

Parmi ces diverses méthodes de traitement utilisées pour dégrader ces polluants réfractaires, le processus de la photo-catalyse [1].

II.2. Généralités par Les colorants

- **Définition d'un colorant**

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps qui sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [2].

- **Classification des colorants**

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale. La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore par contre, la classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe autochrome [3].

Tableau II.01 : Classification des colorants [3].

Chapitre II : Technique expérimentale

Classification chimique	Classification selon le mode d'utilisation
Les colorants azoïques	Les colorants acides ou anioniques
Colorants triphénylméthane	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants indigoïdes	Les colorants développés ou azoïques insolubles
Les colorants xanthènes	Les colorants de cuve
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants réactifs
Les phtalocyanines	Les colorants directs (ou substantifs)
Les colorants nitrés ou nitrosés	Les colorants mordants

II.3. Les Polluants choisie pour l'étude photo-catalytique

A. La Rhodamine-B

▪ définition

Rhodamine-B est un colorant basique de formule globale $C_{28}H_{31}N_3ClN_2O_3$, il a été développé en 1887 par Créosole. Il est utilisé comme colorant textile et du papier, en tant que pigment, et en tant que réactif de coloration pour la détection des graisses et des huiles [4].

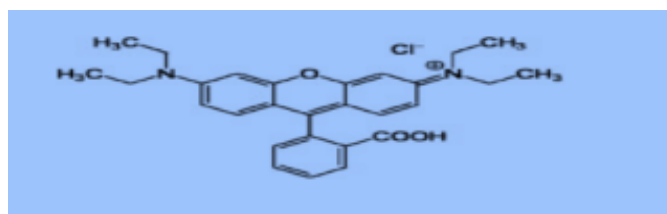


Figure II.01 : la structure de Rhodamine-B [5].

▪ Propriétés physique et chimiques

Tableau II.02 : Caractéristiques physico-chimiques du Rhodamine [4].

Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire	$479,01 \pm 0,028$ g/mol
T° fusion	210-211 °C
Solubilité	50 g .L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
Absorption maximale	553 nm
Classification	Xanthène

Chapitre II : Technique expérimentale

B. Bleu de Méthylène

▪ définition

Le bleu de méthylène ou chlorhydrate de tétraméthylthionine c'est un colorant cationique, dont la base est une base ammonium, est obtenu par l'action de l'oxyde d'argent ; cette base a été appelée bleu Borrel par LAVERAN [6].

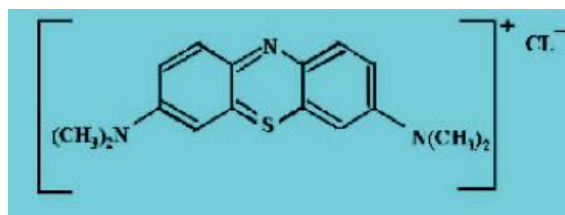


Figure II.02 : la structure de bleu de méthylène [5].

▪ Propriétés physique et chimiques

Tableau II.03 : Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène [6].

Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire	319,85 g/mol
Solubilité dans l'eau	40 g/l à 20 °C
Point de fusion	180°C
Classification	Cationique
Absorption maximale	664nm

C. Méthyles Orange

▪ définition

Le colorant méthyle orange est un composé organique anionique de formule globale C₁₄H₁₄N₃NaO₃S. C'est une molécule organique appartenant à la famille des azoïques. Choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne [7].

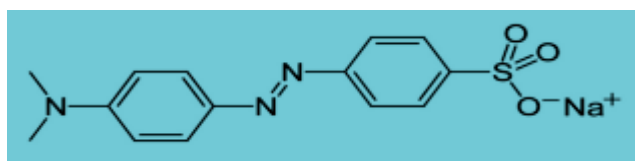


Figure II.03 : la structure de méthyle Orange [5].

Chapitre II : Technique expérimentale

- **Propriétés physique et chimiques**

Le **Tableau II.04** : Propriétés physico-chimiques de méthyle orange [7] .

Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masse molaire	327.33 g. mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	5 g/L (20 °C)
Point de fusion	>300°C
Absorption maximale	464nm

Le **Tableau II.05** : Nom selon l'IUPAC du bleu de méthylène et méthyle orange et la rhodamine B

Nom commercial	Nom selon l'IUPAC
Rhodamine B	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Méthyle orange	4 -[[4-diméthylamino) phényle diazényl] benzène sulfonâtes de sodium
Bleu de méthylène	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium.

II.4. Les produit utilisé

- Oxyde de tungstène WO_3 « Alfaesar pureté 99.8%.Germany».
- Zinc tungstate $ZnWO_4$. synthèse dans le laboratoire LCA .Biskra [5].

II.5. Les appareils utilisés

- Un spectrophotomètre type (optinez 3220 UV) pour l'analyse des solutions de colorant.
- Une plaque d'agitateur.
- Un appareil de centrifugation.
- Un appareil de photo-catalysé.

Autre matériels comme les creusés, les fioles, des tubes a essais.

II.6. Techniques de Caractérisations

II.6.1. La spectrophotométrie UV-Visible

- **Définition**

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance. Ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution.

Un spectrophotomètre UV-visible est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution homogène à une longueur d'onde donnée ou sur une région spectrale donnée [8].

- Plus cette substance est concentrée plus elle absorbe la lumière (relation entre la concentration et l'absorbance).
- C'est la loi de Béer Lambert $A_l = \epsilon \cdot L \cdot C$.donc on peut déterminer la concentration a partir de l'absorbance.
- La spectrophotométrie UV visible utilise des longueurs d'onde incluse dans le domaine UV et le domaine du visible.
- Les mesures sont réalisées dans:
 - l'UV ($160\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$).
 - le visible ($400 < \lambda < 800\text{nm}$) [8].
- **Principe de la spectroscopie UV – Visible.**

L'interaction électromagnétique est l'une des interactions concernées par ce modèle unifié. Elle rend compte de l'interaction entre une onde électromagnétique et une particule chargée. L'interaction matière-rayonnement en est une illustration parfaite. A l'échelle atomique, la matière n'étant pas continue mais constituée d'assemblage de particules élémentaires, l'énergie ne l'est pas non plus et ne peut prendre que des valeurs discrètes. L'énergie totale d'un édifice atomique peut se mettre sous la forme de la somme suivante :

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$$

E_{el} représente l'énergie électronique, E_{vib} l'énergie vibrationnelle, E_{rot} l'énergie rotationnelle et E_{trans} l'énergie de translation du système.

Chapitre II : Technique expérimentale

Les trois premières sont de nature quantique, et par conséquent quantifiées, alors que le terme E_{trans} correspond à un mouvement macroscopique du centre de gravité de l'édifice. Ce dernier n'est donc pas quantifié et peut prendre ses valeurs dans un continuum d'énergie [9].

L'interaction électromagnétique caractérise l'aptitude d'un édifice atomique à voir son énergie modifiée par l'action d'un rayonnement électromagnétique. Soit un système atomique pouvant être caractérisé par deux niveaux énergétiques quantifiés E_1 et E_2 (avec arbitrairement $E_1 < E_2$). Si le rayonnement électromagnétique permet de passer du niveau E_1 au niveau E_2 , le système doit acquérir de l'énergie. On parle alors d'absorption. *A contrario*, le passage du niveau E_2 au niveau E_1 conduit à une libération d'énergie, il s'agit d'émission. L'absorption ou l'émission d'énergie se fait alors sous forme d'onde électromagnétique, dont l'énergie dépend fortement de l'ordre de Grandeur de la différence d'énergie entre les deux états, notée ΔE , et donc intrinsèquement de la nature des niveaux concernés [9].

- **Domaine spectral**

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

Il est divisé en trois parties.

- Le visible : 800 nm - 400 nm.
- L'UV-proche : 400 nm - 200 nm.
- L'UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Loi d'absorption de la lumière - loi de BEER-LAMBERT :

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique DO est fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire ϵ et de la longueur du trajet optique.

Chapitre II : Technique expérimentale

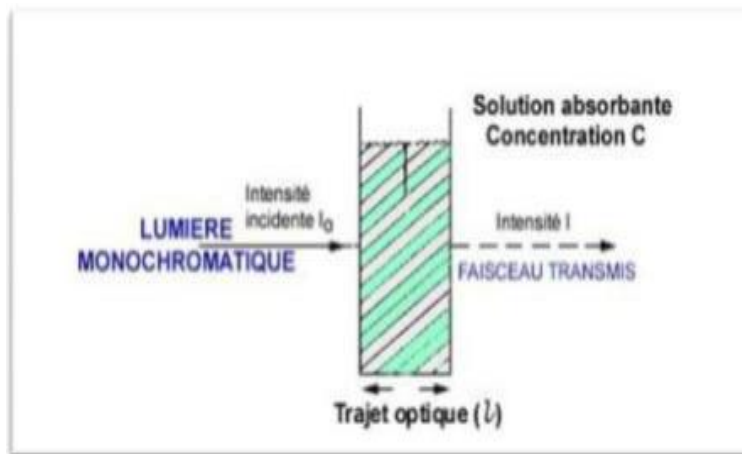


Figure II.04 : Représentation schématique qui montre la mesure d'absorbance.

$$A = \log (I_0/I) = -\log T$$

T : est la transmittance définie par la relation suivante :

$$T = (I/I_0) \text{ Avec: } I_0: \text{ Intensité lumineuse incidente.}$$

I : Intensité lumineuse transmise La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière) .

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \cdot \ell \cdot c \quad (\text{Loi de Beer-Lambert})$$

A: Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ϵ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité (L/mol/cm).

ℓ : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm) [10] .



Figure II.05: Appareil UV-visible

II.6.2. Infrarouge (IR) à Transformée de Fourier

La spectroscopie par transformée de Fourier (STF) est une importante technique permettant de mesurer le spectre d'absorption, de diffusion, ou d'émission d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz.

Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les liaisons vont donc vibrer à des fréquences différentes, une création de tables d'absorption s'effectue. En observant cette absorption pour une fréquence donnée, on est capable d'en déduire la nature de la liaison [11].

La spectroscopie IR est une méthode d'emploi courant, laissée un peu de côté ces dernières années au profit de la RMN, qui permet de déterminer avec une grande précision les structures moléculaires [12].

Il existe deux zones principales dans un spectre IR :

Une première zone à gauche correspondant à un nombre d'onde supérieur à 1400 cm^{-1} où se trouvent les bandes caractéristiques des liaisons de la molécule.

Une seconde zone à droite correspondant à un nombre d'onde inférieur à 1400 cm^{-1} , appelée « empreinte digitale » que nous ne pourrions pas analyser à cause de sa complexité.

Chapitre II : Technique expérimentale

- Principe de la spectroscopie infrarouge

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption

Le faisceau infrarouge, provenant de la source, est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interferogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir.

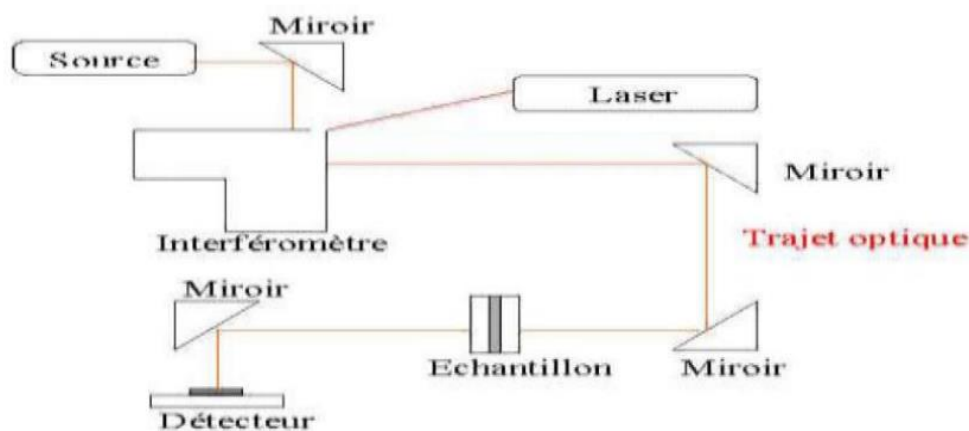


Figure II.06: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

- L'analyse de spectre infrarouge

La méthode utilisée pour la préparation de poudre est celle des pastilles. Elle consiste à mélanger 0,001 g de l'échantillon à étudier avec un excès de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille. Ensuite analysé à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier. Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques seront effectuées par le rayonnement infrarouge [11].

Chapitre II : Technique expérimentale

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre 4000-400cm⁻¹.



Figure II.07: Instrumentation de la spectroscopie infrarouge.

II.7.Caractérisation photo-catalytiques

▪ Préparation des solutions

La solution mère des colorants : **rhodamine-B**, **bleu de méthylène** et **Méthyle Orange** de concentration 0.5 g /l a été préparée dans le solvant H₂O. Les solutions filles préparés devant servir à l'étalonnage de l'appareil uv- visible, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu' aux concentrations désirées.

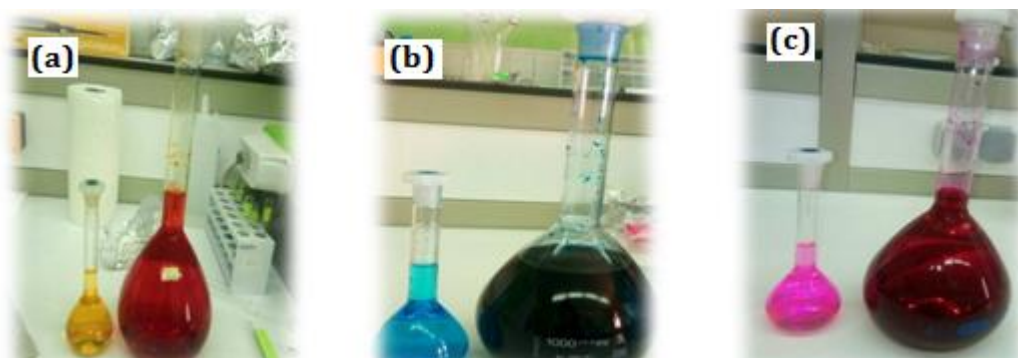


Figure II.08 (a) et (b) et (c) : la solution mère et les solutions filles de (BM) , (Rh-B) et (MO).

Chapitre II : Technique expérimentale

▪ Montage utilisé et mode opératoire

- Dans deux expériences, en ajoute à la fiole de concentration (5 mg/l), 0.1 g de catalyseur (WO_3 et ZnWO_4).
- La solution est agitée durant 30 min à l'aide d'un agitateur magnétique à l'obscurité pour une bonne répartition du catalyseur.
- Après 30min, la solution est maintenue sous agitation et irradiation sous une lampe – UV d'une puissance de 6W.
- des prélèvements sont effectués à des temps réguliers (**chaque 15 min**) pendant 120 min pour le WO_3 et 180 min pour le ZnWO_4 à l'aide d'une seringue ($v=5\text{ml}$) suivi par une centrifugation durant 10 min (3000 tr /min).
- On effectue l'analyse par un spectrophotomètre UV/Visible pour chaque prélèvement.



Figure II.09 : Le Montage de la photo-catalyse.

II.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évoqué et décrit le principe de travail de chaque analyse effectué, et décrire les étapes suivie dans le phénomène de photo-catalyse en utilisant les deux catalyseurs WO_3 et ZnWO_4 .

Chapitre II : Technique expérimentale

Référence

- [1] Matériels Science in Semi conducato Processing26 (2014) 467–476.
- [2] R.PERRIN, J.PASCHARRFF, «chimie industrielle» ,2^{eme} Edition Dunod, Paris, (1999), pp : 661-679.
- [3] KHELLOUL.NAWEL ,Dégradation d'un Mélange de colorants par Plasma glidarc.etude de l'influence de différentes substances , thèse de Magister, université ABDELHAMID IBN B ASIS MOSTAGANEM , (2012).
- [4] <http://www.univ-bejaia.dz/xmlui/bitstream/handle/>.
- [5] Z.kahina et Z.Dounia .Etude de l'adsorption de colorants organiques sur les coquilles de noix de coco, Mémoire de Master, université de Béjaia,(2019).
- [6] CHAMRI.NOUR ELHOUDA ,AOUCHE OUMAIMA, Dégradation photo-catalytique du colorants bleu de méthylène par des nanoparticules de NiF₂O₄ sous une irradiation visible, Mémoire de Master, université de Biskra ,(2020).
- [7] https://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_orange#cit.
- [8] <http://www.chimie.analytique.Wikibis.com/spectrophotometrie.php>.
- [9] https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie_analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible.
- [10] Hassanine Ghada .Hassani Amina.Synthèse , caractérisation et propriétés photo-catalytique d'un composite à base de Fer et Bisuth BiFeO₃, Mémoire de Master ,université de Biskra,(2018).
- [11] <https://www.polymtl.ca/phys/lsmn/phs3210/lab/stfprotocole.pdf>.
- [12] Pr. charef , cour 1 physicochimie des macromolécules .pdf.



Chapitre III : Résultats et discussions



III.1. Introduction

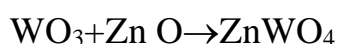
Dans ce chapitre, nous allons présenter et commenter les résultats obtenus de la photo-dégradation des trois colorants (Bleu de méthylène **BM**, Méthyle orange **MO** et Rhodamine-B **Rh-B** après la préparation du photo-catalyseur $ZnWO_4$ du réactif WO_3 .

Les résultats de cette étude sont obtenus par différentes techniques de caractérisations :

La spectrophotométrie infrarouge à transformation de Fourier (FTIR), la spectrophotométrie UV-visible solide et liquide.

III.2. Choix de la Composition et la méthode de synthèse

Nous limiterons notre étude expérimentale à l'étude du réactif et produit de la synthèse sels fondus suivant:



En tant que semi-conducteur important, $ZnWO_4$ a été largement étudié pour ses bonnes propriétés chimiques et physiques et ses potentielles applications en photo-catalyse et luminescent matériaux. En raison de leurs larges applications de nombreux efforts ont été faits pour synthétiser $ZnWO_4$ de taille micro/ ou nanomatériaux [1–4].

On note aussi, que la synthèse sels fondus, l'une des méthodes de préparation des poudres céramiques la plu facile qui l'utilise un sel fondu comme milieu de préparation d'oxydes complexes à partir de leurs matériaux constitutifs (oxydes et carbonates).

Dans ce contexte, La synthèse de notre échantillon **$ZnWO_4$** a été faite par, «l'équipe de Laboratoire LCA » ,la méthode sels fondus à partir d'un mélange d'oxydes ZnO et WO_3 avec (1 :1) moles (NaCl/KCl). La pureté de la composition est vérifié par les techniques d'analyses DRX [5].

III.3. Caractérisations spectroscopiques de WO_3 et $ZnWO_4$

III.3.1. Spectroscopiques infrarouge (FTIR)

FTIR offre une analyse quantitative et qualitative pour les échantillons organiques et inorganiques. Il est un instrument analytique efficace pour détecter les groupes fonctionnels et caractériser les informations de liaison métal- oxygène.

Chapitre III : Résultats et discussions

Les figures **III.01** et **III.02**, illustre le résultat de cette analyse dans l'intervalle comprise entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$ en présentant les spectres respectivement le réactif WO_3 et le produit ZnWO_4 calciné à 900°C avec KBr.

En comparant les deux spectrophotomètres, on constate la disparition de bond d'absorption dans le domaine $[527, 930]\text{ cm}^{-1}$ et l'apparition des nouveaux bonds à $[512, 600]\text{ cm}^{-1}$ sont dues à vibration des liaisons $\text{Zn} - \text{O} - \text{W}$, et deux autres à $[790, 862]\text{ cm}^{-1}$ sont attribué aux liaisons $\text{W} - \text{O}$.

On constate sur la première figure la présence des bands à $1395, 1586, \text{ et } 3148\text{ cm}^{-1}$ sont associés à la présence d'eau absorbée sur le réactif WO_3 ou bien dans le KBr, qui a été utilisé pour diluer l'échantillon dans la pastille [6, 7].

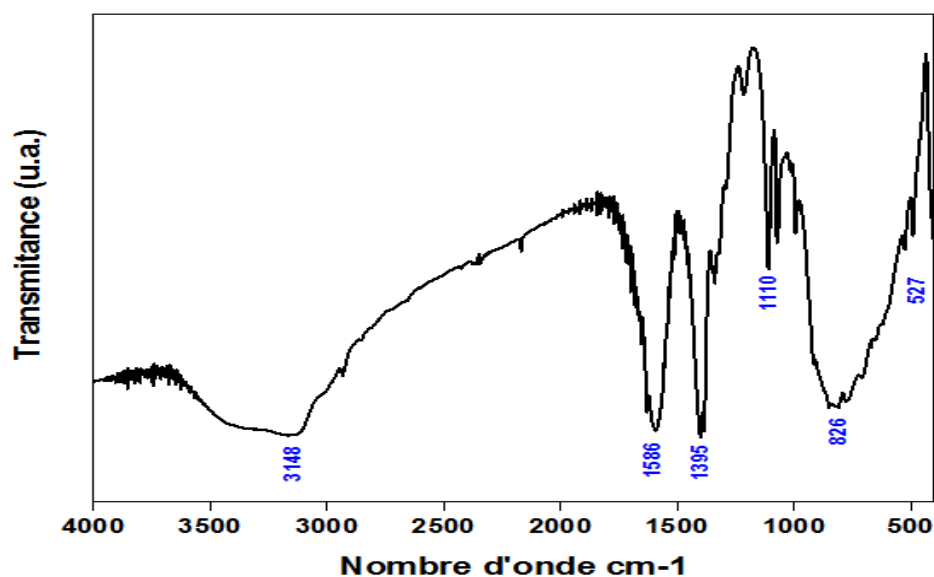


Figure III.01: spectre FTIR de l'échantillon WO_3 .

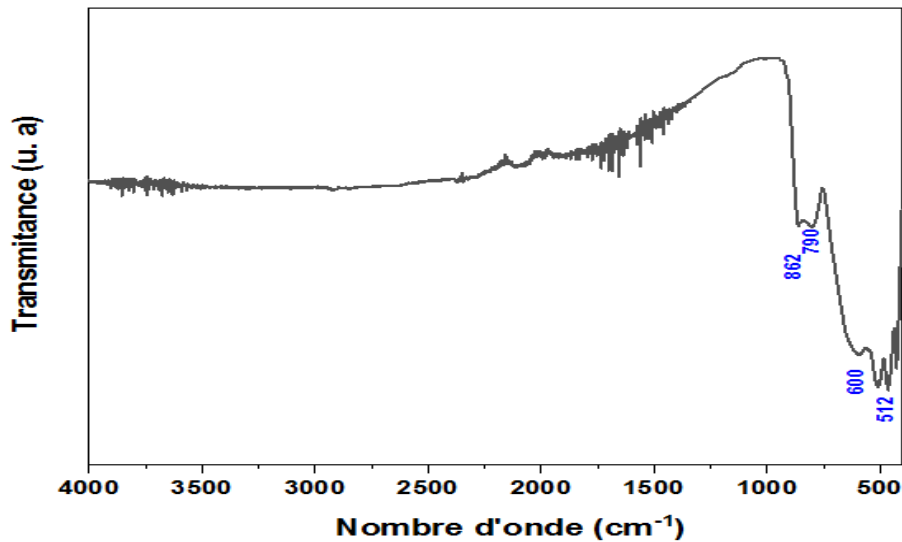


Figure III.02: spectre FTIR de l'échantillon ZnWO₄.

III.3.2. Spectroscopie UV-visible

On étudie les propriétés optiques du composé ZnWO₄ en calculant l'énergie de gap E_g (énergie de la bande interdite) à partir des données du spectre d'absorption UV-vis du solide dans la gamme spectrale (200-800 nm) réalisé à l'aide d'un spectromètre Uv-visible de type Perkin Elmer Lambda 35UV. Le coefficient d'absorption (α) a été calculé à partir des spectres d'absorption observés et la bande interdite optique.

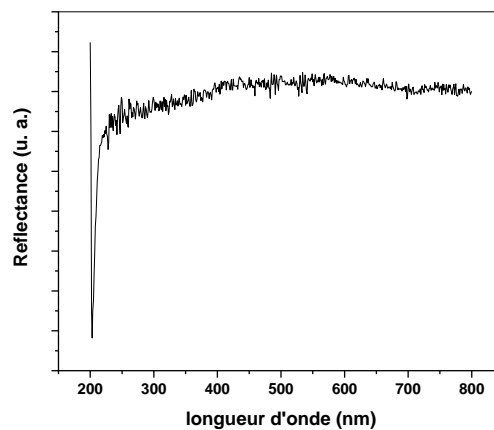


Figure III.03: l'analyse UV- solide (réflectance) de ZnWO₄.

Le résultat de l'analyse de la Fig. III.3 n'est pas significatif et nécessite une nouvelle analyse afin que nous puissions calculer l'énergie de gap à l'aide de l'équation de Kubelka munk

III. 4. L'étude photo-catalytique

L'étude photo-catalytique est une étude comparative entre les deux catalyseurs WO_3 et ZnWO_4 issue de la réaction suivant :



Ou nous faisons une étude catalytique de dégradation de trois colorants différentes (cationique: Rh-B et MB) et (anionique : MO) en utilisant une Lampe-UV de puissance de 6W.

III.4.1. L'activité photo-catalytique des colorants sur WO_3 et ZnWO_4

On teste l'effet photo-catalytique sous la lumière artificielle uv de puissance 6W pour la dégradation des colorants : rhodamine-B (Rh-B), bleu de méthylène (BM) et méthyle orange (MO).

L'efficacité de la dégradation des colorants (BM)- (Rh-B) –(MO) sur la poudre des catalyseurs WO_3 et ZnWO_4 , est réalisée selon les étapes suivantes :

- ◆ 0.1g de catalyseur est dispersé dans 100 ml de 5 mg/l de solution aqueuse de chaque colorant.
- ◆ On agite le mélange hétérogène pendant 30min dans l'obscurité pour obtenir l'équilibre absorption-désorption.
- ◆ La réaction de dégradation est effectuée sous lumière de UV d'un lampe pondant 150 min pour le réactif WO_3 et 180 min pour le produit ZnWO_4 .
- ◆ 5ml du mélange aqueux est prélevé tous les 15min.
- ◆ la centrifugation pendant 10min (3000 tours par minute),
- ◆ On mesure l'absorbance des solutions pour calculer la concentration et l'efficacité de la photo-catalyse selon l'équation suivante :

$$\text{R}\% = \left(\frac{\text{A}_0 - \text{A}_t}{\text{A}_0} \right) \cdot 100 = \left(\frac{\text{C}_0 - \text{C}_t}{\text{C}_0} \right) \cdot 100$$

C_t : Concentration résiduelle du colorant en solution (mg/L).

A_t : Absorbance à un instant t du traitement.

Les figures suivantes montrent les spectres d'UV-visible de dégradation des colorants (RhB), (BM), et (MO) par les photo-catalyseurs (WO_3 et ZnWO_4).

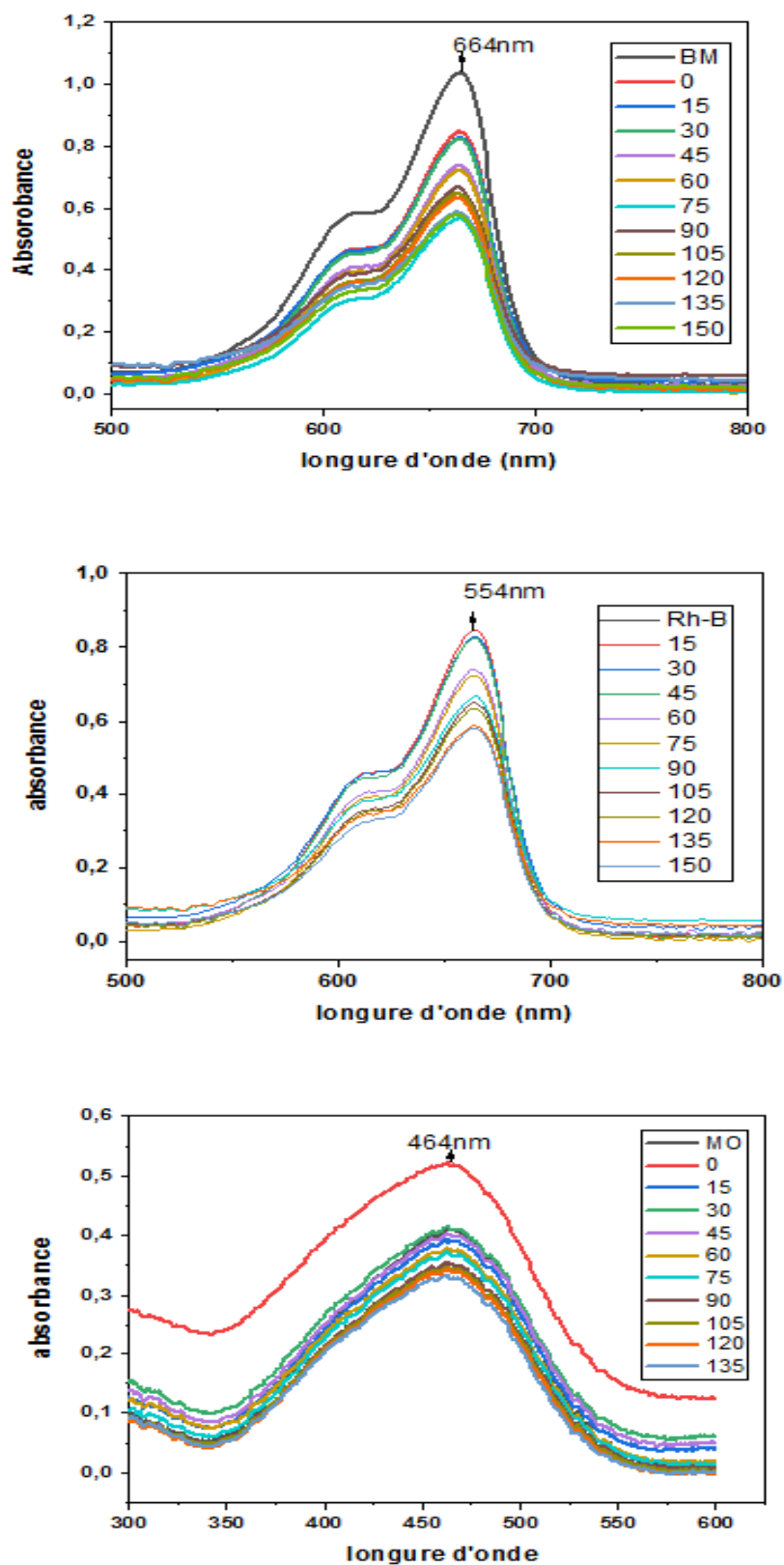


Figure III.04: Evolution temporelle d'absorption de BM, Rh- B et MO sur le catalyseur WO_3 et irradiation artificielle UV (365nm).

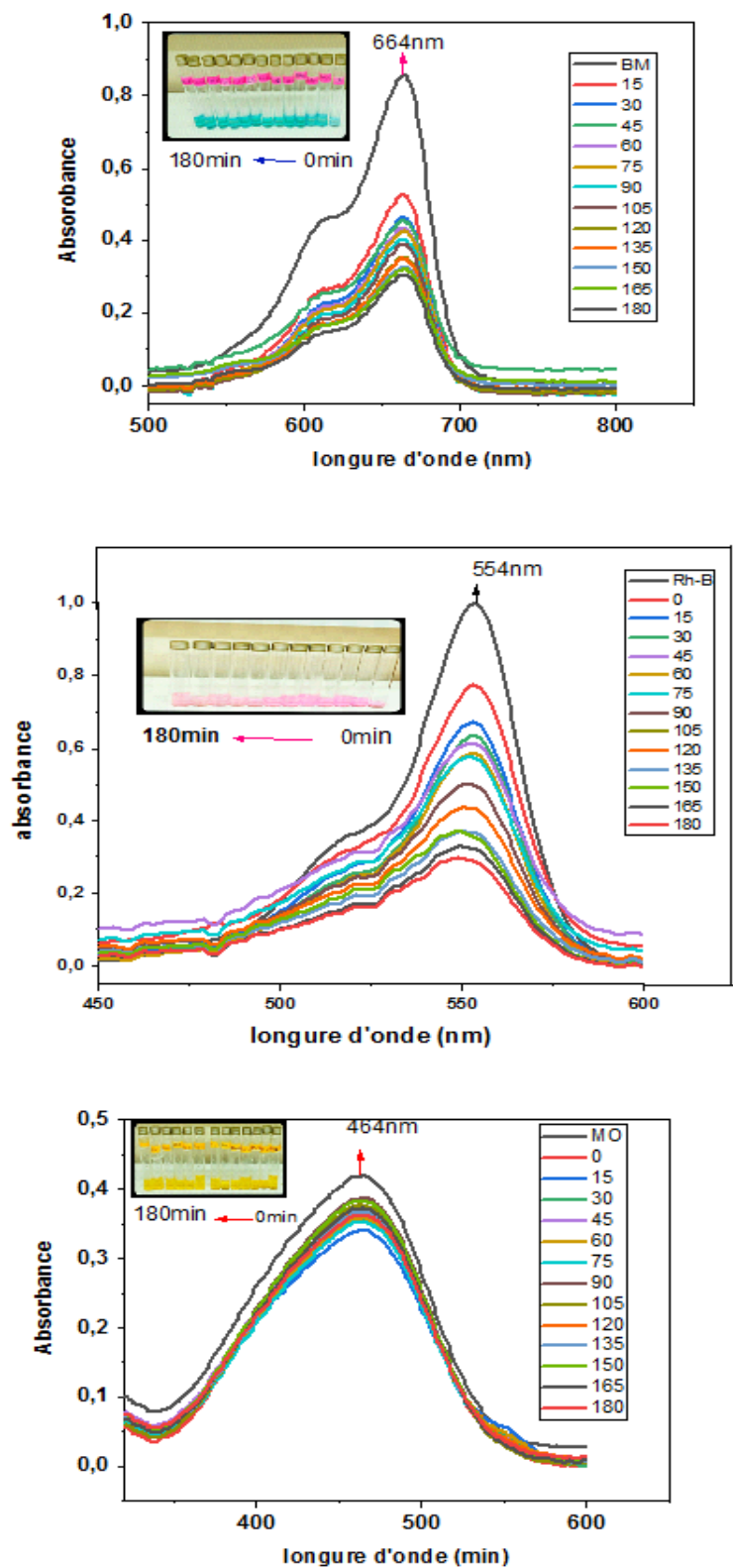
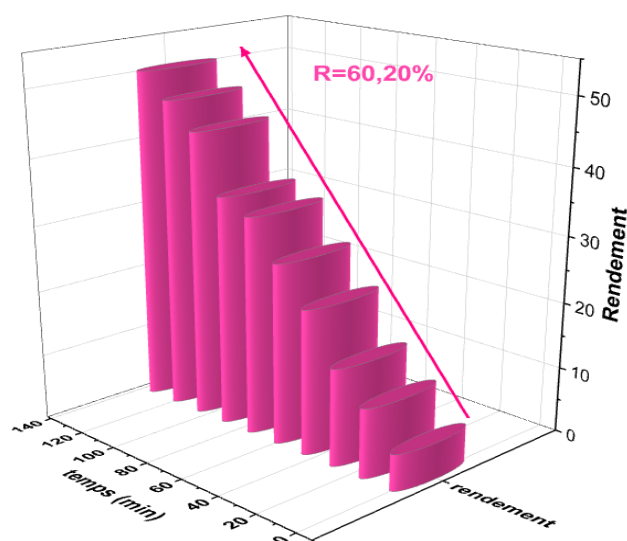
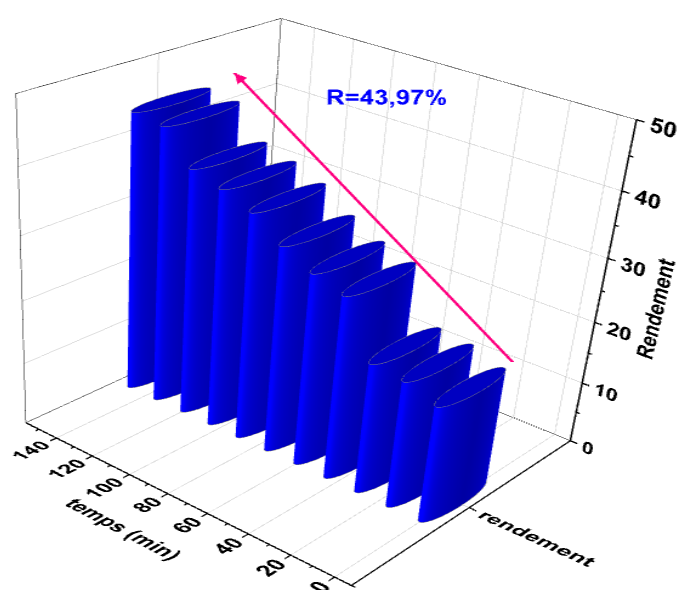


Figure III.05: Evolution temporelle d'absorption de BM, Rh- B et MO sur le catalyseur ZnWO₄ et irradiation artificielle UV (365nm).

Chapitre III : Résultats et discussions

Les trois courbes dans les deux figures **III.04** et **III.05**, soit dans le cas de WO_3 ou bien ZnWO_4 comme photo-catalyseur, on la même allure, diminution de l'absorption des colorants lorsque le temps d'irradiation artificielle par la lampe UV augmente. Il n'y a pas de nouvelle bande d'absorbance dans les spectres d'absorbance UV-vis, ce qui indique que la structure conjuguée des molécules des colorants est détruite et qu'aucun produit intermédiaire n'est produit.

L'activité catalytique des colorants (BM, Rh-B et MO) pour les deux catalyseurs est illustré sur la figure **III.06** et **III.07**.



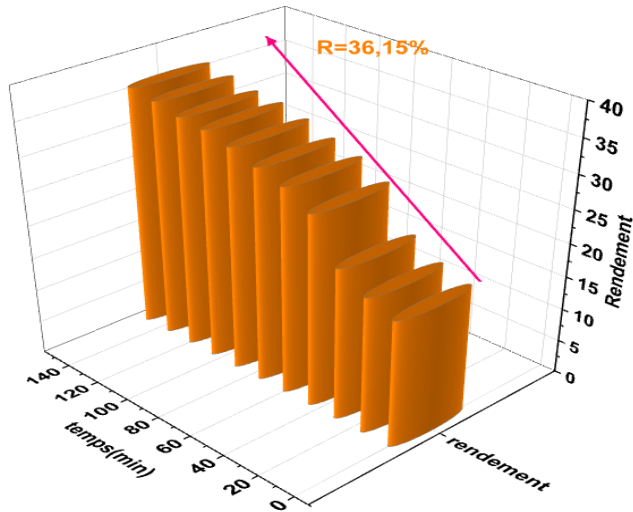
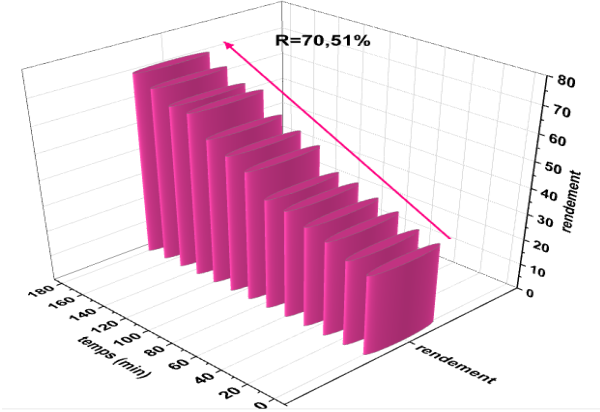
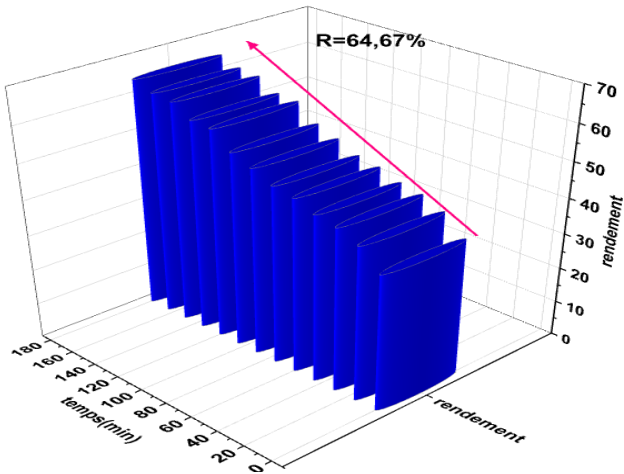


Figure III.06: l'évolution de dégradation de BM et Rh-B et MO en fonction de temps par le réactifs WO_3 .



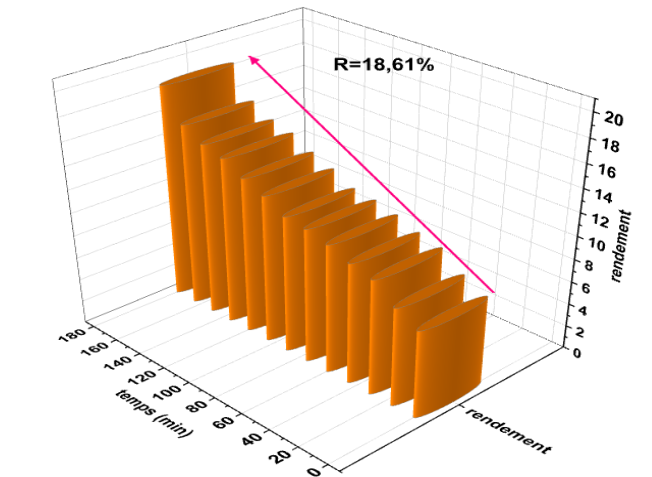


Figure III.07: l'évolution de dégradation de (BM) et (Rh-B) et (MO) en fonction de temps par le produit $ZnWO_4$.

L'activité photo-catalytique des colorants cationiques (BM et Rh-B) et anionique (MO) par l'irradiation artificielle (UV- 365nm, 6W) en présence de deux catalyseurs confirme que le rendement de dégradation est plus grand pour $ZnWO_4$ que pour WO_3 et augmente dans le cas des colorants cationiques que dans les colorants anioniques.

III.4.2. La cinétique photo-catalytique des colorants sur WO_3 et $ZnWO_4$

La cinétique de la photo dégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre avec une vitesse qui a pour équation suivants :

$$V = -\frac{dc}{dt} = K_{app} \cdot t$$

V : vitesse de dégradation photo-catalytique ($mg \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$).

K_{app} : constant apparente de dégradation (min^{-1}).

C : concentration en solution du colorant ($mg \cdot L^{-1}$).

t : Temps d'irradiation (min^{-1}).

L'intégration de cette équation (avec la limitation : $C = C_0$ quand $t = 0$ min) aboutit à l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = K_{app} \cdot t \quad (01)$$

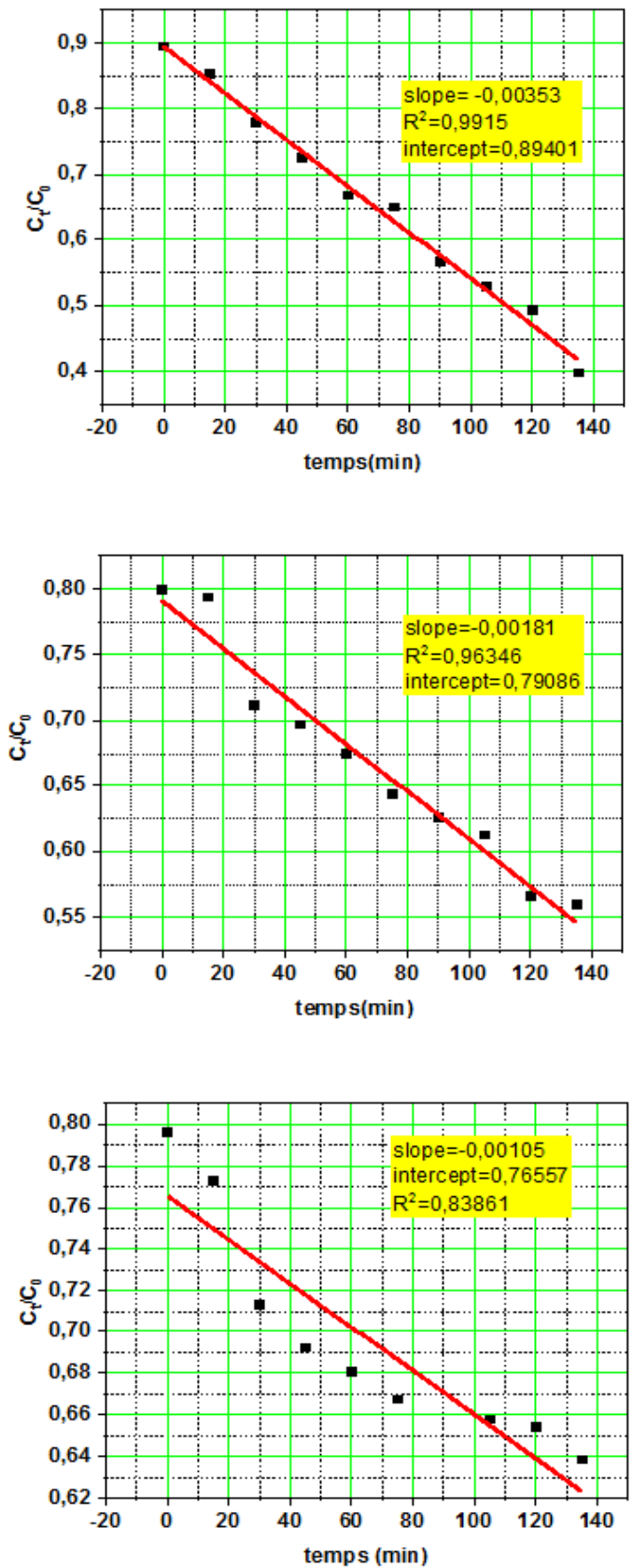


Figure III.08 : Cinétique de dégradation du colorant Rh-B –BM-MO Par le Réactifs WO_3 .

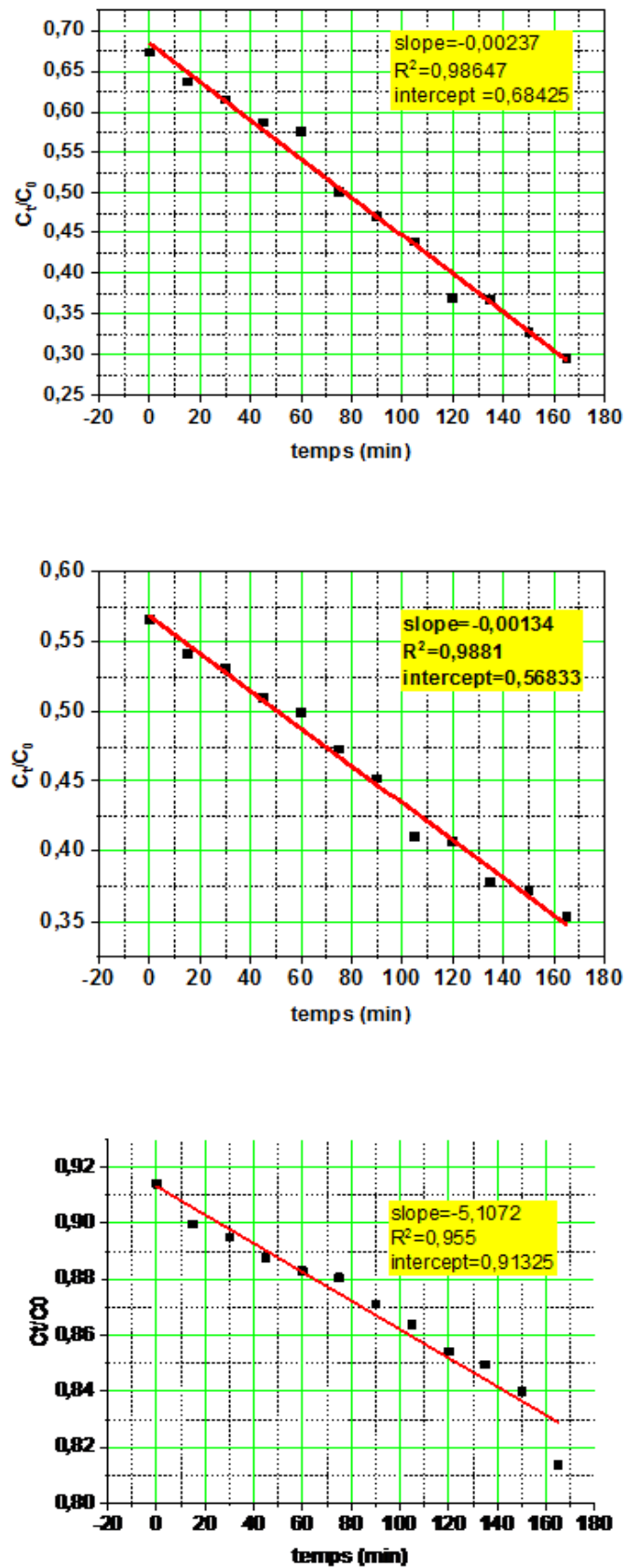


Figure III.09 : Cinétique de dégradation du colorant Rh-B –BM-MO Par le produit ZnWO₄.

Chapitre III : Résultats et discussions

- Les Figure **III.08** et **III.09** présentes le traitement de la cinétique de dégradation du colorant bleu de méthylène et méthyle Orange et Rhodamine-B en présence un des deux catalyseurs ($ZnWO_4/WO_3$).
 - Le tracé de (C_t/C_0) en fonction du temps donne une droite avec un coefficient de corrélation R^2 pour les deux catalyseurs ~ 0.9 signifiant que la dégradation est d'ordre apparent 1.
 - Nous résumons les résultats de R^2 et K_{app} des deux catalyseurs dans le tableau Suivants :
- ◆ Selon l'équation (1) précédente, nous résumons les Résultats de R^2 et K_{app} par deux catalyseurs (WO_3 et $ZnWO_4$) avec le tableau suivant :

	R^2		K_{app}	
WO_3	Rh-B	0.97	Rh-B	0.00573
	MO	0.82	MO	0.00326
	BM	0.80	BM	0.00424
$ZnWO_4$	Rh-B	0.97	Rh-B	0.00508
	MO	0.60	MO	0.00117
	BM	0.98	BM	0.00296

III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons choisie deux catalyseurs à base de cation W^{b+} tungstène de formules WO_3 et $ZnWO_4$. Synthétisé dans le laboratoire LCA.Biskra .

Les résultats obtenus des caractérisations structurales, et photo-catalytiques sont :

- L'analyse FTIR des deux composés confirme la présence de la majorité des vibrations des liaisons considérées tels que W-O (WO_6) et les liaisons Zn-O (ZnO_6).
- L'activité photo-catalytique des colorants cationiques (BM et Rh-B) et anionique (MO) par l'irradiation artificielle (UV- 365nm, 6W) en présence de deux catalyseurs confirme que le rendement de dégradation est plus grand pour $ZnWO_4$ que pour WO_3 et augmente dans le cas des colorants cationiques que dans les colorants anioniques.
- La photo-catalyse des polluants cationiques et anioniques suit une cinétique de réaction de premier ordre. Selon Langmuir mais non significatif pour le colorant anionique MO.

Références

- [1] Wang, Miao, et al. "Constructing novel hierarchical porous hydrangea-like $ZnWO_4$ microspheres with enhanced photo catalytic performance." *Materials Letters* 264 (2020): 127417.
- [2] Z.C. Xia, F.G. Yang, Q. Liang, F.P. Yan, *Opt. Commun.* 387 (2017) 357–360.
- [3] M.Z. Zhao, L. Yun, D.H. Liu, S.Y. Ma, K. Wang, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 11512–11523
- [4] H.B. He, Z.Z. Luo, Z.Y. Tang, C.L. Yu, *Appl. Surf. Sci.* 490 (2019) 460–468.
- [5] Ounis A., Menasra H. , analyse CRAPC Biskra,(2022).
- [6] A.G.Pinheiro, F.M.M.Pereira, M.R.P.Santos, H.H.B.Rocha, A.S.B. Sombra, *Journal of Materials Science* 42, 2112–2120, (2007).
- [7] Eric da.Cruz Severo et al, Preparation of Zinc Tungstate ($ZnWO_4$) Particles by Solvo-hydrothermal Technique and their Application as Support for Inulinase Immobilization, *Materials Research*. 2016; 19(4): 781-785, (2016).



Conclusion général



Conclusion Générale

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour purifier l'eau des polluants organiques tels que les colorants. Ces dernières années, la méthode de photo-catalyse a reçu le plus d'attention pour sa simplicité et son faible coût.

Alors on a choisie pour cette étude les semi-conducteurs à base De cation W^{b+} tungstène de formules WO_3 et $ZnWO_4$. Synthétisé dans le laboratoire LCA.Biskra.

Les résultats obtenus des caractérisations structurales, et photo catalytiques sont :

- L'analyse FTIR des deux composés confirme la présence de la majorité des vibrations des liaisons considérées tels que W-O (WO_3) et les liaisons Zn-O (ZnO_6).
- L'activité photo-catalytique des colorants cationiques (BM et Rh-B) et anionique (MO) par l'irradiation artificielle (UV- 365nm, 6W) en présence de deux catalyseurs confirme que le rendement de dégradation est plus grand pour $ZnWO_4$ que pour WO_3 et augmente dans le cas des colorants cationiques que dans les colorants anioniques.
- La photo-catalyse des polluants cationiques et anioniques suit une cinétique de réaction de premier ordre avec une constante de vitesse k_{app} . [0.00117– 0.00573] min^{-1} pour les deux catalyseurs.

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes préparé la synthèse de $ZnWO_4$ par la méthode des sels fondus en utilisant les réactifs ZnO et WO_3 à basse température. (Moins de $80C^\circ$).

La pureté du composé préparé a été confirmée à l'aide de méthodes de caractérisation structurale et son efficacité a été vérifiée lors de la photo-catalyse de colorants cationiques (BM et Rh-B) et anionique (MO) sous l'influence du rayonnement ultraviolet d'une lampe de 6 watts, puis comparée les résultats obtenus avec l'efficacité photo-catalytique du réactif WO_3 .

Mots clés:

Colorant cationique, Colorant ionique, $ZnWO_4$, Photo-catalyse, catalyseur.

Abstract

In this work, we prepared the synthesis of ZnWO_4 by the molten salt method using ZnO and WO_3 reagents at low temperature. (Less than 80°C).

The purity of the prepared compound was confirmed using structural characterization methods and its effectiveness was verified during the photo-catalysis of cationic (BM and Rh-B) and anionic (MO) dyes under the influence of radiation ultraviolet of a 6 watt lamp, then compared the results obtained with the photo-catalytic efficiency of the WO_3 reagent.

Key words:

Cationic dye, Ionic dye, ZnWO_4 , Photo-catalysis, catalyst.

في هذا العمل ، كنا مهتمين بتحضير المركب $ZnWO_4$ بطريقة الملح المصهور باستخدام المتفاعلين ZnO و WO_3 عند درجة حرارة منخفضة. (اقل من 80 درجة مئوية). تم تأكيد نقاء المركب المحضر باستخدام طرق التوصيف الهيكلي ، وتم التحقق من كفاءته أثناء التحلل الضوئي للملونات الكتيونية (BM و Rh-B) والأنيونية تحت تأثير الإشعاع الضوئي فوق بنفسجي لمصباح بقوة 6 واط، ثم مقارنة النتائج المحصل عليها مع كفاءة التحفيز الضوئي للمتفاعل WO_3 .

الكلمات مفتاح:

، تحفيز ضوئي $ZnWO_4$ ملون كاتيوني ، ملون أنيوني ،