



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière

Chimie

Chimie des matériaux

Réf. : Mémoire de fin d'étude en Master

---

Présenté et soutenu par :  
**Boucenna Abir et Bendi Radja**

Le : jeudi 26 avril 2018

## **Synthèse et caractérisation des nanocatalyseurs à base de polyoxométallates de type kiggen et leurs applications à la photodégradation des colorants**

---

### Jury :

Dr	Meklid Abdelhak	MCB	Université Med Khider Biskra	Président
Dr	Ouakkaf Amira	MCB	Université Med Khider Biskra	Rapporteur
Dr	Boukraa Aissam	MCB	Université Med Khider Biskra	Examineur



## **Remerciement**

*Avant tout, on remercie le bon Dieu le miséricordieux, le puissant pour nous avoir guidé et pour sa protection et pour nous avoir donné la bonne volonté.*

*Ce travail a été effectué au sein des laboratoires de chimie de l'université Mohamed Khider Biskra, alors in tiens à remercier tout le personnel, et les techniciens.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude à M<sup>me</sup> **OUAKKAF AMIRA MCB** à l'université de Biskra, pour l'opportunité et l'aide précieuse qu'il nous a donnée pour découvrir le monde de la recherche, et pour nous avoir bien encadrer et soutenu pour la réalisation de ce travail.*

*On remercie l'ensemble des membres de jury pour le soin avec lequel ils ont examinés ce manuscrit et pour la pertinence de leurs remarques.*

*Nous exprimons nos vifs remerciements à Monsieur **MEKLID ABDELHAK MCB** à l'université de Biskra, pour avoir présidé ce jury.*

*On tient à remercier Monsieur **BOUKRAA AISSAM MCB** à l'université de Biskra, pour avoir accepté de faire part de ce jury.*

*Enfin, on remercie nos familles et nos amis, et tous ceux qui ont contribués à la réussite de ce travail.*

**MERCI**

## *Dédicace*

➤ *je dédie ce modeste travail à :*  
*A mes très chers parents qui m'ont tout donné.*  
*Qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont*  
*donné un magnifique modèle de labeur et de*  
*persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce*  
*travail toute ma reconnaissance et tout mon*  
*amour.*

➤ *Mon frère : Mohamed El-Daradji.*

➤ *Mes sœurs : Asma, Kharfia, Madjda,*  
*Hadjer.*

➤ *A tous mes amis, mes collègues ; à tous*  
*ceux qui m'aiment.*

*ABIR*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à :*  
*ma grand-mère Zohra Herach m'a tout*  
*donné. Qui est toujours été là pour moi, et qui*  
*est donné un magnifique modèle*  
*de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils*  
*trouveront dans ce travail toute ma*  
*reconnaissance et tout mon amour.*

♣ *A mon cher mari Rouba Walid et mon*  
*fiis Adem*

*A toute la famille Chenafi et Rouba*

♣ *A tous mes amis, mes collègues ; à tous*  
*ceux qui m'aiment.*

*Radja*

## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Principe de la photocatalyse.....	4
<b>Figure I.2: a-</b> Structure Keggin.....	9
<b>b-</b> Différents types d'atomes d'oxygène dans la structure d Keggin.....	9
<b>Figure I.3:</b> Structure de Lindqvist.....	9
<b>Figure I.4:</b> Structure d'Anderson.....	10
<b>Figure I.5:</b> structure Well-Dawson.....	10
<b>Figure I.6 :</b> Structures cristallographiques de TiO <sub>2</sub> : a- anatase, b- brookite, c- rutile En clair Ti <sup>4+</sup> et en foncé O <sup>2-</sup> .....	11
<b>Figure I.7 :</b> Les Structures cristallines de ZrO <sub>2</sub> .....	12
<b>Figure I.8 :</b> structure cristalline silice.....	13
<b>Figure I.9.:</b> Exemples des colorants avec différente structure chimique.....	14
<b>Figure I.10 :</b> Structure d'orange de méthyle.....	14
<b>Figure I.11:</b> structure du bleu méthylène.....	15
<b>Figure I.12 :</b> Spectromètre infrarouge a transforméE de Fourier.....	16
<b>Figure I.13:</b> cette image de MEB.....	17
<b>Figure I.14:</b> Schéma de MEB.....	18
<b>Figure I.15 :</b> spectrophotométrie UV-visible.....	18
<b>Figure I.16 :</b> Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.....	19
<b>Figure II.1 :</b> montage utilisé pour la synthèse du catalyseur.....	25
<b>Figure II.2 :</b> ampoule à décanter qui contient les trois phases.....	25

<b>Figure II.3</b> : Spectre IR de $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ .....	26
<b>Figure II.4</b> : Cliché au M E B des cristaux de $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ .....	27
<b>Figure II.5</b> : représentation schématique des étapes d'élaboration.....	28
<b>Figure II.6</b> : Spectre IR de photocatalyseur ( $ZrO_2 + POM$ ).....	29
<b>Figure II.7</b> : Spectre IR de photocatalyseur ( $TiO_2 + POM$ ).....	30
<b>Figure II.8</b> : Spectre IR de photocatalyseur ( $SiO_2 + POM$ ).....	31
<b>Figure III.1</b> : Courbes d'étalonnages du BM pour $\lambda=664$ nm et OM pour $\lambda=464$ nm.....	35
<b>Figure III.2</b> : Montage à lampe VIS.....	36
<b>Figure III.3</b> : courbe du BM photodégradé sous l'effet des poudres $TiO_2$ .....	37
<b>Figure III.4</b> : courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur $TiO_2$ à lampe VIS 18 W.....	37
<b>Figure III.5</b> : courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur $TiO_2$ à lampe VIS 15W.....	38
<b>Figure III.6</b> : courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur $ZrO_2$ à rayons de soleil.....	39
<b>Figure III.7</b> : courbe du BM photodégradé sous l'effet des catalyseur $ZrO_2$ à lampe VIS 18 W.....	40
<b>Figure III.8</b> : courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur $ZrO_2$ à lampe VIS 15W.....	40
<b>Figure III.9</b> : courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur $SiO_2$ à rayons de soleil.....	41
<b>Figure III.10</b> : courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur $SiO_2$ à lampe VIS 18 W.....	42
<b>Figure III.11</b> : courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur $SiO_2$ à lampe VIS 15W.....	43

<b>Figure III.12</b> : courbe de l'OM photodégradé sous l'effet de catalyseur $\text{TiO}_2$ à rayons de soleil.....	42
<b>Figure III.13</b> : courbe de l'OM photodégradé sous l'effet de catalyseur $\text{ZrO}_2$ à rayons de soleil.....	42
<b>Figure III.14</b> : courbe de l'OM photodégradé sous l'effet de catalyseur $\text{SiO}_2$ à rayons de soleil.....	45



## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1 :</b> Données cristallographiques des phases anatase rutile et brookite du dioxyde de titane.....	11
<b>Tableau I.2:</b> Structures cristallines de $ZrO_2$ .....	12
<b>Tableau I.3 :</b> Propriétés d'orange de méthyle.....	14
<b>Tableau I.4 :</b> Caractéristique du bleu méthylène.....	15
<b>Tableau II.1 :</b> Matériels et produits utilisés pour la synthèse de $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ .....	24
<b>Tableau II.2 :</b> attribution des bandes IR de $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ .....	26
<b>Tableau II.3 :</b> la masse de POM et supports et le volume utilisé pour la préparation des photocatalyseurs .....	27
<b>Tableau III.1 :</b> Volumes à prélever pour la préparation des solutions étalons.....	34
<b>Tableau III.2:</b> Récapitulatif des absorbances lues pour les étalons BM et OM aux longueurs d'onde 664 nm et 464 nm sont respectivement.....	34
<b>Tableau III.3 :</b> Les valeurs des absorbances du BM sous rayons de soleil.....	36
<b>Tableau III.4 :</b> Les valeurs des absorbances du BM sous lampe VIS 18 W.....	37
<b>Tableau III.5 :</b> Les valeurs des absorbances du BM sous lampe VIS 15 W.....	38
<b>Tableau III.6 :</b> Les valeurs des absorbances du BM sous rayons de soleil.....	39
<b>Tableau III.7 :</b> Les valeurs des absorbances du BM sous lampe VIS 18 W.....	39
<b>Tableau III.8 :</b> Les valeurs des absorbances du BM sous lampe VIS 15 W.....	40
<b>Tableau III.9 :</b> Les valeurs des absorbances du BM sous rayons de soleil.....	41
<b>Tableau III.10:</b> Les valeurs des absorbances du BM sous lampe VIS 18 W.....	42

<b>Tableau III.11 :</b> Les valeurs des absorbances du BM sous lampe VIS 15 W.....	42
<b>Tableau III.12:</b> Les valeurs des absorbances de l'OM sous rayons de soleil.....	43
<b>Tableau III.13 :</b> Les valeurs des absorbances de l'OM sous rayons de soleil.....	44
<b>Tableau III.14:</b> Les valeurs des absorbances de l'OM sous rayons de soleil.....	45

## Lise des abréviations et symboles

---

**POA** : Procédés d'oxydation avancés

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : peroxyde d'hydrogène

**Fe<sup>2+</sup>** : l'ion ferreux

**Fe<sup>3+</sup>** : l'ion ferrique

**BC** : Bande de conduction

**BV** : Bande de valence

**h<sup>+</sup>** : site d'oxydation positive

**OH<sup>•</sup>** : Radical hydroxyle

**POM** : polyoxométallates

**M** : Metal

**Cr** : Chrome

**W** : Tungstène

**Mo** : Molybdène

**V** : Vanadium

**Nb** : Niobium

**Ta** : Tantale

**P** : Phosphore

**HPA** : Host protected area

**ZrO<sub>2</sub>** : L'oxyde de zirconiim

**SiO<sub>2</sub>** : Le dioxyde de silicium

**TiO<sub>2</sub>** : Le dioxyde de titane

**OM** : L'orange de méthyle

**BM** : le Bleu de méthylène

## **Lise des abréviations et symboles**

---

**(DRX)** : Diffraction des rayons X.

**(IRTF)** : Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier

**(MEB)** : Le microscope électronique à balayage (MEB)

**(UV)** : La spectrophotométrie UV-Visible

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	

## Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	2

## Chapitre I : Généralités

I.1.Introduction .....	3
I.2. Procédés d'oxydation avancés .....	3
I.2.1. Procédés de Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ( $Fe^{3+}$ )) .....	3
I.2.2.La photocatalyse .....	4
I.2.2.1.Principe de photocatalyse .....	4
I.2.2.2.Mécanisme .....	4
I.2.2.3. Paramètres d'influence de la réaction photocatalytique .....	6
I.2.3.Procédé Photo-Fenton ( $Fe^{2+}$ / $H_2O_2$ /UV) .....	7
I.3.Les polyoxométallates .....	7
I.3.1.ntroduction sur les polyoxométallates.....	7
I.3.2.Définition de POM.....	7
I.3.3.Structure des POM. ....	8
I.3.3.1.Structure Keggin [ $XM_{12}O_{40}$ ] <sup>-n</sup> .....	8
I.3.3.2.Structure Lindqvist .....	9
I.3.3.3.Structure Anderson .....	9
I.3.3.4.Structure Well-Dawson.....	10

I.4.Le dioxyde de titane $\text{TiO}_2$ .....	10
I.4.1.Définition .....	10
I.4.2. Propriétés de $\text{TiO}_2$ .....	11
I.4.3.Les différentes formes d'oxyde de titane .....	11
I.5. L'oxyde de zirconium $\text{ZrO}_2$ .....	12
I.5.1.Définition .....	12
I.5.2.Structures cristallines .....	12
I.6.Le dioxyde de silicium .....	12
I.6.1.Définition .....	12
I.6.2.Structure cristalline du $\text{SiO}_2$ .....	13
I.7. Les colorants .....	13
I.7.1.Définition .....	13
I.7.2.Classification des colorants .....	13
I.7.3.L'orange de méthyle .....	14
I.7.2.Bleu de méthylène.....	15
I.8.Technique Expérimentales .....	15
I.8.1.Introduction .....	15
I.8.2.Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF) .....	16
I.8.2.1. La spectroscopie infrarouge (IRTF) .....	16
I.8.2.2. Principe d'IR .....	16
I.8.3.Le microscope électronique à balayage (MEB) .....	17
I.8.3.1.Définition .....	17
I.8.3.2.Principe de la méthode .....	17
I.8.4.La spectrophotométrie UV-Visible .....	18
I.8.4.1.Définition .....	18
I.8.4.2.Principe de la spectrophotométrie UV-visible .....	19
I.8.4.3.Appareillage .....	19

Références bibliographique.....	20
---------------------------------	----

## **Chapitre II : Synthèse et caractérisation de l'acide phosphotungsténique et photocatalyseur**

II.1.Introduction .....	24
II.2.Synthèse du catalyseur $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ .....	24
II-2-1-matériels et produits utilisés pour la synthèse .....	24
II-2-2-Mode opératoire .....	24
II-2-3-Charactérisation de $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ par spectroscopie Infrarouge a transformé de fourier .....	26
II.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	26
II-3-Préparation des photocatalyseurs à base de $TiO_2$ ; $ZrO_2$ ; $TiO_2$ .....	27
II-3-1-Préparation des catalyseur .....	27
II-3-2-Charactérisation des photocatalyseurs par spectroscopie Infrarouge a transformé de fourier .....	29
Références bibliographiques .....	32

## **Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse**

III.1.Introduction .....	33
III.2.Protocole expérimental de synthèse .....	33
III.2.1.Préparation de la solution de Bleu de méthylène (BM) et L'orange de méthyle (OM) .....	33
III.2.1.1.Etablissement de la courbe d'étalonnage du BM et MO .....	33
III.2.2.Préparation du mélange colorant-réactif de POM supporté pour le traitement.....	35
III.3.Mode opératoire pour étude la dégradation du BM et MO par photocatalyse .....	35
III.3.1.Test photocatalytique en présence lumière VIS .....	35
III.3.2.Test photocatalytique sous rayon de soleil .....	35
III.4.Résultats et discusion.....	36

III.4.1.La photodégradation du BM par un photocatalyseur à base de $\text{TiO}_2$ .....	36
III.4.2.La photodégradation du BM par un photocatalyseur à base de $\text{ZrO}_2$ .....	39
III.4.3.La photodégradation du BM par un photocatalyseur à base de $\text{SiO}_2$ .....	41
III.4.4.La photodégradation du OM par un photocatalyseur à base de $\text{TiO}_2$ .....	43
III.4.5.La photodégradation du OM par un photocatalyseur à base de $\text{ZrO}_2$ .....	44
III.4.6.La photodégradation du OM par un photocatalyseur à base de $\text{SiO}_2$ .....	45
III.5.Coclusion.....	46
Coclusion générale.....	47





# **Chapitre I : Généralités**

## **I.1.Introduction :**

L'industrie textile est une grande consommatrice de l'eau, les résidus sont fortement contaminés par des colorants organiques toxiques et non biodégradables

Ces polluants organiques présentent une toxicité certaine. En plus des maladies hydriques qu'ils peuvent causer, elle suscite actuellement un intérêt majeur partout dans le monde de la part de divers opérateurs (fournisseurs, scientifiques, législateurs, associations,...)

Pour préserver la qualité de l'eau et protéger l'environnement, il a été nécessaire de mettre en place une réglementation antipollution. Des normes de rejets de plus en plus sévères ont été imposées. Pour respecter ces normes, est important de mettre en place des procédés efficaces de traitement des eaux avant leur rejet dans le milieu récepteur.

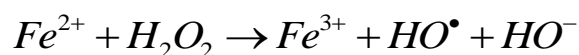
Il existe également des procédés dits extensifs de traitement plutôt adaptés aux charges réduites. On distingue les cultures libres : lagunage ; et les cultures fixées : Infiltration-percolation, filtre planté, marais filtrant à écoulement vertical ou horizontal.

## **I.2. Procédés d'oxydation avancés :**

Les procédés d'oxydation avancés POA reposent sur la production d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles  $\text{OH}\cdot$  à température et pression ambiante [1,2]. Et qui impliquent la génération d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire.

### **I.2.1. Procédés de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{Fe}^{3+}$ ) :**

C'est une décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalysée par des sels ferreux ou ferriques «Fenton». Elle conduit à la formation des radicaux hydroxyles très réactifs.



Le rendement optimal de la réaction de Fenton est obtenu à pH acide (pH = 3). L'activité de fer décroît à pH élevé en raison de la présence des oxo hydroxydes de Fer partiellement inactifs [3].

# Chapitre I: Généralité

## I.2.2.La photocatalyse :

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930. La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur [4,5].

### I.2.2.1.Principe de photocatalyse :

La photocatalyse hétérogène est une technologie d'oxydation avancée, très efficace pour la dépollution de l'eau qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière de longueur d'onde dans le domaine UV inférieure à 400 nm, convenant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3,2 eV (Energie de gap). Sous l'excitation lumineuse les électrons ( $e^-$ ) quittent la bande de valence (BV) pour la bande de conduction (BC) en laissant un site d'oxydation positive noté ( $h^+$ ) dans la bande de valence et un site de réduction avec libération d'un ( $e^-$ ) dans la bande de conduction.

Les paires ( $h^+$ ,  $e^-$ ) résultent lors de l'irradiation initient une série des réactions d'oxydoréduction à l'interface du photocatalyseur afin de produire des radicaux hydroxyles puissants pouvant minéraliser les polluants organiques (Figure I.1) [6].

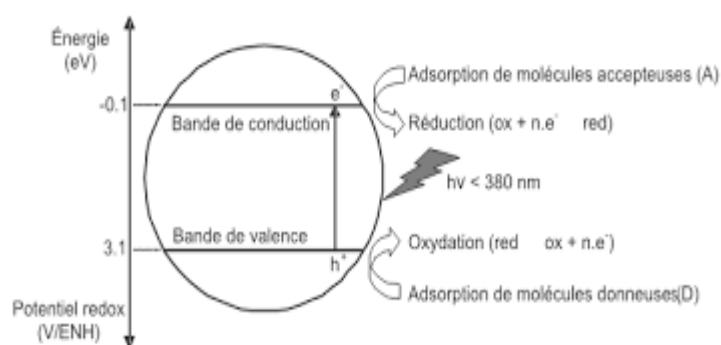
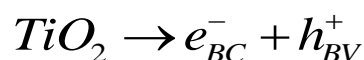


Figure I.1 : Principe de la photocatalyse.

### I.2.2.2.Mécanisme :

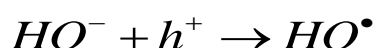
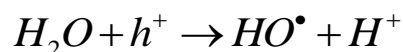
Les semi-conducteurs sont des matériaux qui se caractérisent par l'existence d'une bande interdite ou (bande gap,  $E_g$ ) séparant les bandes de valence (BV) et de conduction (BC). La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption de rayonnements excitateurs, le plus souvent ultraviolets, par un semi-conducteur tel que le  $TiO_2$  [7].



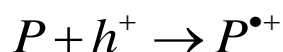
## Chapitre I: Généralité

Une paire électron-trou positif ( $e^-/h^+$ ) est ainsi formée, c'est-à-dire un système oxydoréduction. Les espèces formées ( $e^-/h^+$ ) à la surface du catalyseur peuvent réagir avec des espèces adsorbées à la surface ou avec des groupes superficiels [8].

La formation du radical hydroxyle peut se faire selon les réactions d'oxydation suivantes :



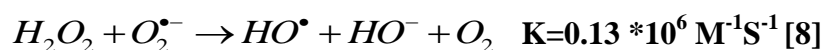
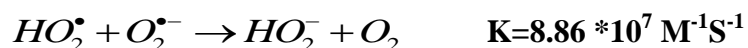
Le polluant P peut également réagir pour former un radical cation si son potentiel D'oxydoréduction le permet :



Sur l'autre site, les électrons produits agissent sur les espèces adsorbées réductibles. Ainsi, le dioxygène dissous jouera le rôle d'accepteur d'électron pour générer le radical anion super oxyde :



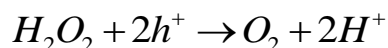
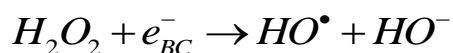
Cependant, la présence des protons favorisent la formation de peroxyde d'hydrogène qui à son tour produit rapidement les radicaux OH selon les équations :



Le peroxyde d'hydrogène formé étant une espèce amphotère, il peut réagir avec les électrons ou les trous positifs, en diminuant la recombinaison des charges pour favoriser la formation des radicaux :

## Chapitre I: Généralité

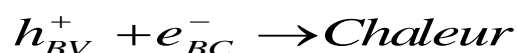
---



Les espèces radicalaires formées peuvent ensuite oxyder les produits organiques en solution ou à la surface. Différentes réactions peuvent se produire en photocatalyse entre :

- deux substances adsorbées : le radical et le polluant.
- un radical en solution et le polluant adsorbé.
- un radical à la surface et le polluant en solution.
- un radical et le polluant en solution.

Notons enfin qu'une partie des paires ( $e^-/h^+$ ) formées se combine en libérant de la chaleur [9] :



### I.2.2.3. Paramètres d'influence de la réaction photocatalytique :

L'efficacité du traitement photocatalytique dépend des plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photocatalyse.

#### ➤ **Masse du photocatalyseur :**

La vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est trouvée directement proportionnelle à la masse du catalyseur [10].

#### ➤ **Concentration du polluant :**

Dans les réactions photocatalytiques, le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant [11].

#### ➤ **pH de la solution :**

Le pH de la solution aqueuse, affecte énormément la charge du  $TiO_2$  ainsi que la taille des agrégats [12].

#### ➤ **Température :**

## Chapitre I: Généralité

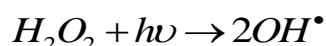
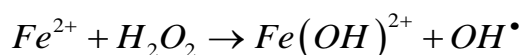
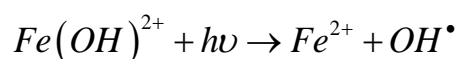
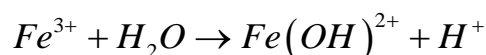
Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [13,14].

### ➤ Influence du flux lumineux :

Plusieurs auteurs ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique [11, 15].

### I.2.3.Procédé Photo-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ):

Le procédé photo-Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$ . Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité [16].



## I.3.Les polyoxométallates :

### I.3.1.Introduction sur les polyoxométallates:

Au cours des dernières années, les polyoxométallates (POM) ont été le sujet des nombreuses recherches en raison de leur structure moléculaire diversifiée et bien définie et de leurs propriétés catalytiques exceptionnelles [17].

Le premier POM a été découvert par Berzelius en 1823, c'est le molybdophosphate d'ammonium [18]. En 1933, Keggin réussit à décrire la structure  $H_3PW_{12}O_{40}.5H_2O$  [19].

### I.3.2.Définition de POM :

# Chapitre I: Généralité

Les POMs ont pour formule générale  $[X_x M_y O_z]^{(2z-nx-my)^-}$  où M est un atome addenda et X atome central ou hétéroatome. M est un métal de transition des colonnes 6 (Cr, W, Mo) et 5 (V, Nb et Ta), à leur plus haut degré d'oxydation. Les hétéroatomes (X) les plus utilisés sont : le Phosphore (P), l'Arsenic ( $As^V$ ), le Silicium ( $Si^{IV}$ ), le Germanium ( $Ge^{IV}$ ) [20].

### I.3.3. Structure des POM :

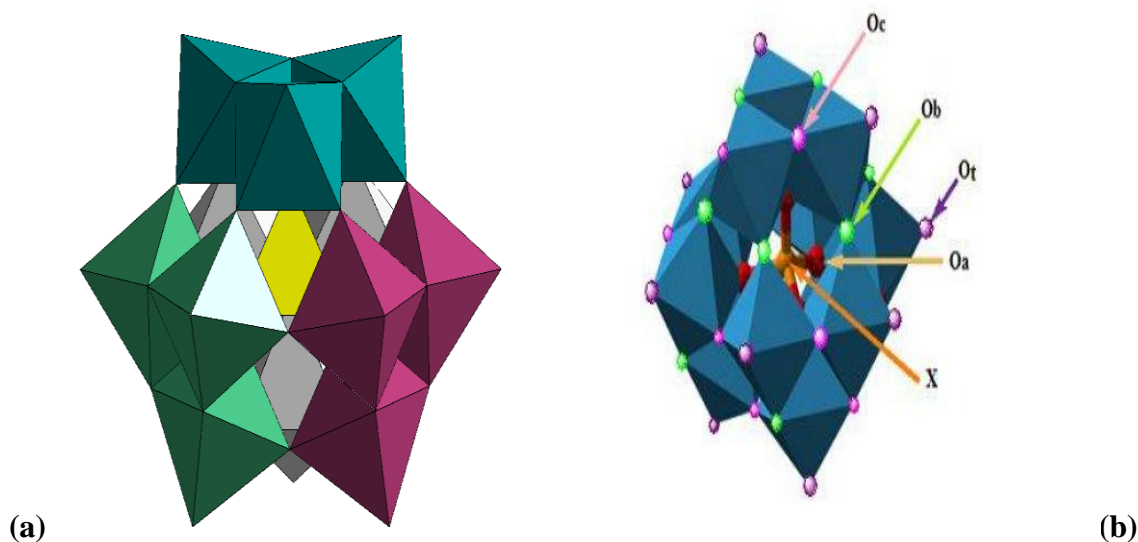
La structure des POMs peut être décrite par l'association de groupes tétraédriques qui partagent des sommets, des arêtes et/ou des faces. On distingue [21]:

#### I.3.3.1. Structure Keggin $[XM_{12}O_{40}]^n$ :

Dans ce modèle (figure I.2), l'hétéroatome X est lié à quatre atomes d'oxygène pour former un tétraèdre central  $XO_4$ . D'autre part, chaque atome métallique M est lié à six atomes d'oxygène pour former un octaèdre  $MO_6$ . Chaque trois octaèdres  $MO_6$  sont liés par les arêtes pour former un groupement trimétallique  $M_3O_{13}$ . Les quatre groupements trimétalliques ainsi formés sont liés entre eux et avec le tétraèdre  $XO_4$  par les sommets.

Dans cette structure [22], les atomes d'oxygène notés  $O_a$ ,  $O_b$ ,  $O_c$  et  $O_t$  occupent les quatre positions suivantes :

- 4 atomes d'oxygène, notés  $O_a$ , communs au tétraèdre central et aux trois octaèdres d'un même groupement  $M_3O_{13}$ .
- 12 atomes d'oxygène, notés  $O_b$ , communs aux octaèdres de 2 groupements  $M_3O_{13}$  différents.
- 12 atomes d'oxygène, notés  $O_c$ , communs aux octaèdres d'un même groupement  $M_3O_{13}$ .

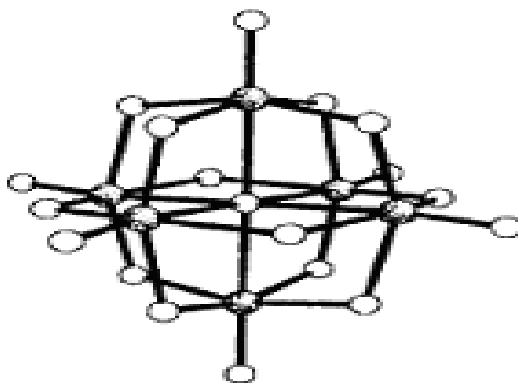


**Figure I.2:** a- Structure Keggin

b- Différents types d'atomes d'oxygène dans la structure de Keggin

### I.3.3.2. Structure Lindqvist :

La structure de Lindqvist (Figure I.3) correspond à la formule  $[M_6O_{19}]^n$  trouvée dans la série complète des ions métalliques (4d et 5d) formant des polyanions ( $Nb^V$ ,  $Ta^V$ ,  $Mo^{VI}$  et  $W^{VI}$ ) [23]

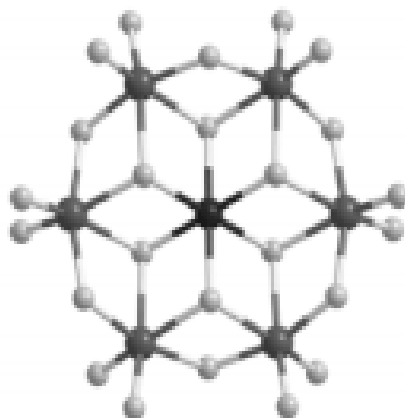


**Figure I.3:** Structure de Lindqvist

### I.3.3.3. Structure Anderson :

La formule générale  $[XM_6O_{24}]^{n-}$ . Ils se composent de six bords de partage des addenda atome d'octaèdres ( $MO_6$ ) autour d'une arête centrale de partage hétéroatome de la géométrie octaédrique ( $XO_6$ ) (figure I.4) [24].





**Figure I.4:** Structure d'Anderson

### I.3.3.4. Structure Well-Dawson:

Le Dawson structure (figure I.5) est connu que pour les hétéroatomes  $P^{(V)}$  et  $As^{(V)}$ . C'est un dimère heteropolyanion de la formule  $[X_2M_{18}O_{62}]^{x-}$ , où  $M = W^{(VI)}$  ou  $Mo^{(VI)}$  [25,26].



**Figure I.5:** structure Well-Dawson

## I.4. Le dioxyde de titane $TiO_2$ :

### I.4.1. Définition :

Le titane est un métal, par définition est un corps simple réduit, son oxyde habituel est chimiquement parlant de  $TiO_2$  qui est l'un des matériaux les plus utilisés dans notre vie de tous les jours.

Le dioxyde de titane représente 70 % du volume total de la production mondiale de pigment, il est largement utilisé comme agent blanchissant et opacifiant dans les Produits tels que la peinture, le plastique, le papier, l'encre, les aliments... etc.

## I.4.2. Propriétés de $TiO_2$ [27 ,28] :

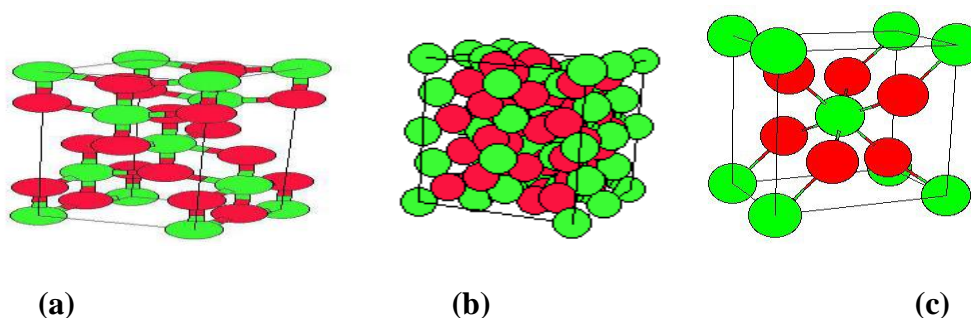
Le dioxyde de titane est un produit réfractaire, possédant une température de fusion De 1892 C° sous l'oxygène et de 1843 C° sous l'air, il est stable dans les conditions Normales, inodore, et incombustible et n'est pas un comburant.

Il est également connu sous les noms suivants :

Anatase, brookite, rutile, oxyde titanique, anhydride titanique, bioxyde de titane, Peroxyde de titane et le blanc de titane.

## I.4.3. Les différentes formes d'oxyde de titane [29,30] :

Le dioxyde de titane existe sous plusieurs formes dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite. Leurs structures cristallographiques sont représentées sur la figure I.6 et le tableau 1 résume les données cristallographiques de ces trois phases.



**Figure I.6 :** Structures cristallographiques de  $TiO_2$  : a- anatase, b- brookite, c- rutile. En vert  $Ti^{4+}$  et en rouge  $O^{2-}$ .

Seuls l'anatase et le rutile présentent un intérêt technologique. Ces deux phases sont tétragonale. Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane.  $TiO_2$  possède une bande interdite de 3,2 eV pour l'anatase et 3,0 eV pour le rutile (tableau I.1).

**Tableau I.1 :** Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du dioxyde de titane :

	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétragonale	Tétragonale	Orthorhombique
Groupe d'espace	$I_{4_1/cmd}$	$P_{4_2/mmm}$	$P_{bca}$
Nombre de motifs par maille	4	2	8

## I.5. L'oxyde de zirconium $ZrO_2$ :

### I.5.1. Définition :

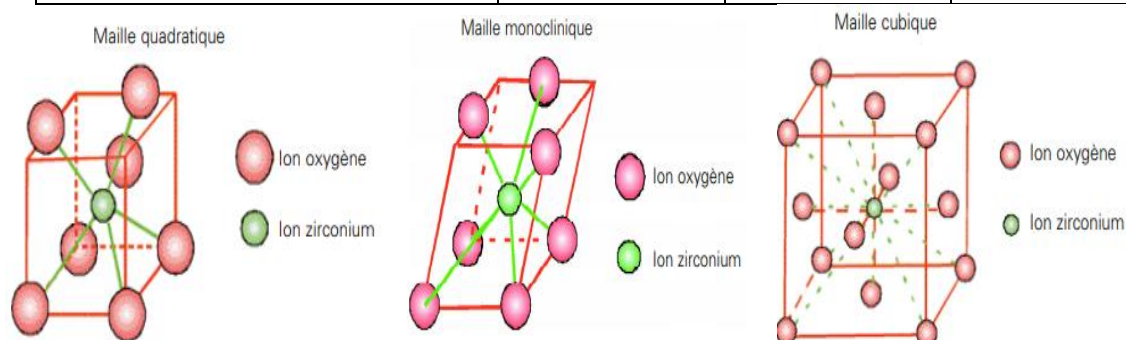
L'oxyde de zirconium est un composé inorganique du zirconium appelé zircon, fait partie des matériaux fonctionnels grâce à ses caractéristiques diélectriques, sa conductivité thermique et sa stabilité chimique [31].

### I.5.2. Structures cristallines :

A l'équilibre thermodynamique, la zirconie existe sous plusieurs formes cristallographiques (figure I.7).

**Tableau I.2 :** les structures cristallines de  $ZrO_2$

structures cristallines	Monoclinique	Quadratique	Cubique
Paramètres de maille (nm)	a : 0,53129 b : 0,52125 c : 0,51471 $\beta$ : 99,218	a : 0,5120 b : 0,5120 c : 0,5250 $\beta$ : 90	a : 0,5124
Masse volumique ( $g/cm^3$ )	5,56	6,1	5,83



**Figure I.7 :** Les Structures cristallines de  $ZrO_2$

## I.6. Le dioxyde de silicium :

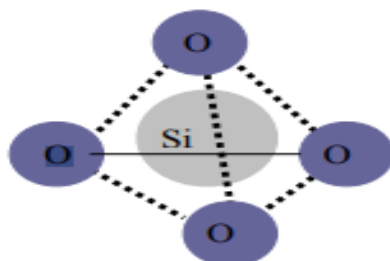
### I.6.1. Définition :

Le dioxyde de silicium est le composé chimique de formule  $SiO_2$ , c'est un minéral très abondant dans l'écorce terrestre (55% en masse). La majorité de la silice naturelle est cristalline. [32,33]

## Chapitre I: Généralité

### I.6.2. Structure cristalline du $\text{SiO}_2$ :

Dans ce modèle, chaque atome de silicium est entouré d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène pratiquement rigide, et chaque oxygène est lié à deux atomes de silicium comme dans la structure cristalline (figure I.8) [34].



**Figure I.8** : structure cristalline silice

La distance entre les atomes de O et de Si est  $1.61 \text{ \AA}$  avec des petites variations. Les angles de liaisons Si-O-Si présentent une variation, amenant une répartition aléatoire des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Habituellement, cet angle est de  $145^\circ$ , mais il peut varier entre  $100^\circ$  et  $170^\circ$  [35].

### I.7. Les colorants :

#### I.7.1. Définition :

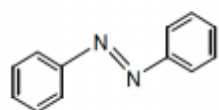
Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organique, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions [36].

#### I.7.2. Classification des colorants :

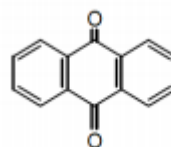
Il y a plusieurs façons de classer les colorants. On peut le faire suivant leur propriété principale qui est leur couleur. On peut le faire également suivant leur nature chimique ce qui permet de faire un rapprochement entre plusieurs colorants (colorants azoïques, polyphénoliques, etc...). Enfin, une classification suivant l'origine, naturelle ou synthétique, peut également être réalisée (figure I.9) :

- les colorants naturels qui sont des substances colorées présentes dans les produits naturels animaux, végétaux
- les colorants synthétiques qui sont obtenus par synthèse chimique

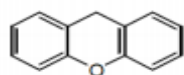
## Chapitre I: Généralité



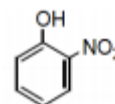
Colorants azoïques



Colorant anthraquinonique



Colorant xanthénique



Colorant phénolique

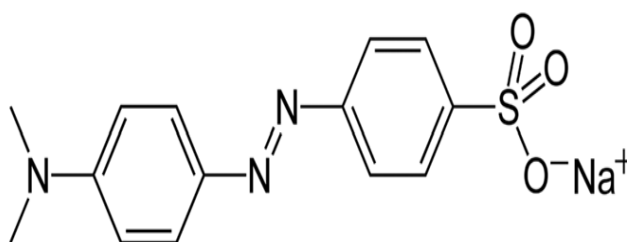
**Figure I.9:** Exemples des colorants avec différente structure chimique.

### I.7.3.L'orange de méthyle OM :

L'orange de méthyle (OM) est un colorant azoïque et a été largement utilisé dans les industries des textiles, des produits alimentaires, du papier et du cuir (figure I.10)[37].

**Tableau I.3 :** Propriétés d'orange de méthyle

Nom chimique	Formule chimique	Masse Moléculaire (g/mol)	Couleur	$\lambda_{\max}$ (nm)
ORANGE DE MÉTHYLE	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	327.34	Rouge orangé à pH < 3.2 et Jaune à pH > 4.4.	464



**Figure I.10 :** Structure de la molécule d'orange de méthyl

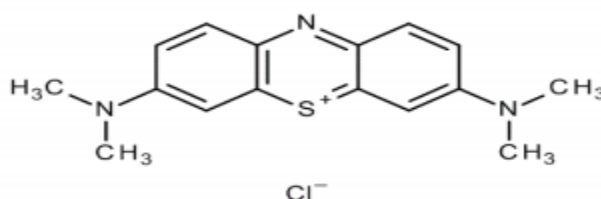
## Chapitre I: Généralité

### I.7.4. Bleu de méthylène (BM) :

Le bleu de méthylène est un dérivé de phénothiazine [38], et est un colorant cationique [39], il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté [40]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable (figure I.11) [38]

**Tableau I.4 :** Caractéristique du bleu méthylène.

Couleur	Masse molaire (g/mol)	Solubilité	$\lambda_{\max}$ (nm)	Formule brute
Bleu de Méthylène	319.86	Elevée	664	$C_{16}H_{18}ClN_3S$



**Figure I.11 :** structure du bleu méthylène.

### I.8. Techniques Expérimentales :

#### I.8.1. Introduction :

Les techniques d'analyse ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser les éléments le constituant.

le principe des différentes méthodes expérimentales qui sont à notre disposition et montre comment elles permettent, dans certaines conditions simplifiées, de mesurer les paramètres physiques.

1. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF).
2. Le microscope électronique à balayage (MEB).
3. La spectrophotométrie UV-Visible.

### I.8.2. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (FTIR)

#### I.8.2.1. La spectroscopie infrarouge (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet de caractériser de manière qualitative les dépôts effectués par plasma sur un substrat peu absorbant (cas du silicium cristallin intrinsèque ou peu dopé). Elle permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et par conséquent, de corréler les propriétés physiques du film déposé aux conditions d'élaboration [41].



**Figure I.12:** spectromètre infrarouge a transforméE de Fourier

FTIR-Shimadgu 8400S.

#### I.8.2.2. Principe d'IR :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR-8400S) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption [42].

Le faisceau infrarouge provenant de la source A 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 il est dirigé sur le

## Chapitre I: Généralité

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.

### **I.8.3. Le microscope électronique à balayage (MEB) :**

#### **I.8.3.1. Définition :**

Le microscope électronique à balayage (MEB) (figure I.13) est un appareil d'analyse ; pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide [43]. La Microscopie Electronique à Balayage est fondée sur les interactions électrons-matière. Elle permet l'obtention d'images de hautes résolutions de la surface de l'échantillon avec des profondeurs de champs supérieures à la microscopie optique [44].



**Figure I.13 :** MEB utilisé.

#### **I.8.3.2. Principe de la méthode :**

En microscopie électronique à balayage, un faisceau d'électrons très fin balaye la surface de l'échantillon, l'image est obtenue d'une façon séquentielle [45]. Le canon est la source du faisceau d'électrons. Ces derniers traversent une série de lentilles (condensateur) qui forment une image réduite. Les électrons ensuite passent à travers un système à balayage qui déplace le faisceau d'une manière périodique à l'aide des bobines électromagnétiques. Puis ils passent par une lentille appelée objectif. En balayant la surface de l'échantillon, le faisceau d'électrons génère au retour des électrons; soit secondaires soit rétrodiffusés ou Auger. Ces derniers seront accélérés vers le détecteur. Suivant le type d'électrons détectés le microscope électronique à balayage peut fournir différentes informations.



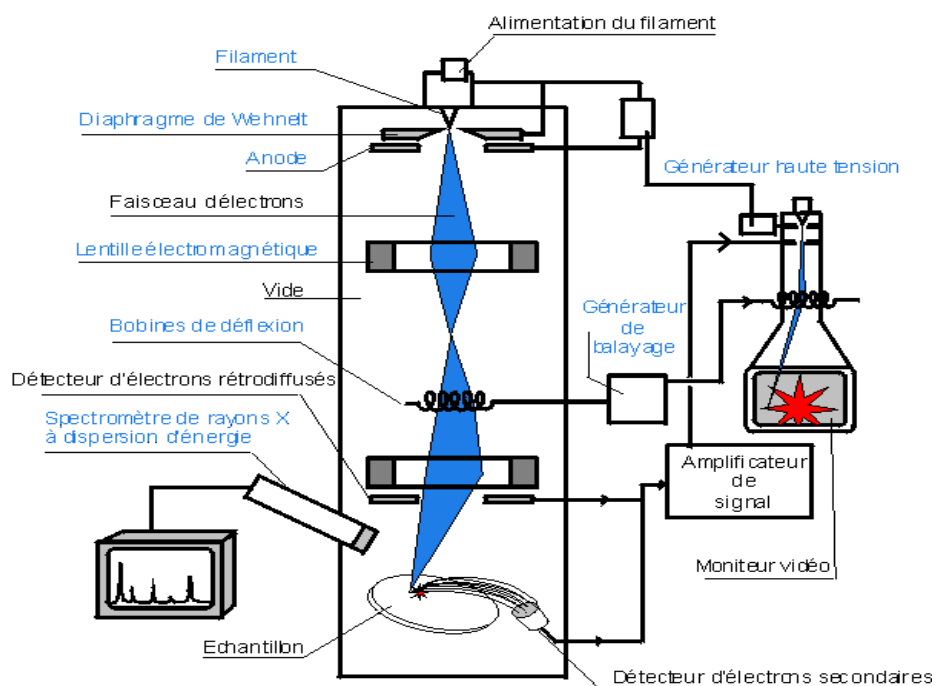


Figure I.14 : schéma de MEB

## I.8.4. La spectrophotométrie UV-Visible :

### I.8.4.1. Définition :

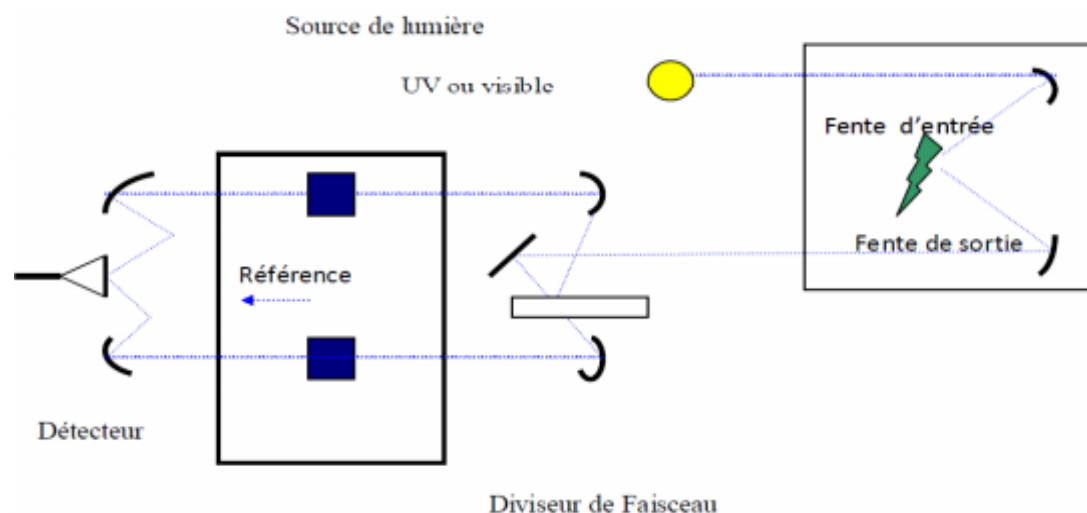
La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [48]. Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [49].



Figure I.15: spectrophotométrie UV-visible.

### I.8.4.2.Principe de la spectrophotométrie UV-visible :

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier. Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde (figure I.16)[46].



**Figure I.16 :** Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [45].

### I.8.4.3.Appareillage de la spectrophotométrie UV-visible [47] :

Un spectrophotomètre UV-Visible est constitué schématiquement :

- d'une source lumineuse
- d'une cellule de mesure
- d'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur
- d'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur
- d'un dispositif d'affichage et de traitement du signal

### Références bibliographies:

- [1] **Legrini. O, E. Oliveros, Braun.A.M. ,** Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93,, 671-698, 1993.
- [2] **Prados.M, Paillard. H, Roche.P,** Hydroxyl radical oxidation processes for the removal triazine from natural water, *Ozone-Science & Engineering*, 17, , 183 194, 1995.
- [3] **Fida. H, Zhang. G, Guo. S, Naeem.A,** Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 490, 859-868, 2017.
- [4] **Parmon. V, Emeline. A.V, Serpone. N.** *International Journal of Photoenergy* 2002.
- [5] **Suppan. P,** *Chemistry and Light*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994; 5.
- [6] **Gaffour.H, Mokhtari.M,** Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using TiO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported bentonite as heterogeneous catalysts. *Research on Chemical Intermediates*, 42 (6), 6025-6038, 2016.
- [7] **Buxto G.V, Greenstock C.L, Helman W.P and Ross A.B.** Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH<sup>•</sup>/O<sup>•-</sup>) in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data* 17, 513-886, 1988.
- [8] **Pichat. P, Fox M. A,** Photoinduced electron transfer, part D, Fox M. A., Chanon M., Eds.; Elsevier, Amsterdam, ch. 6, 241.1988
- [9] **Rasaiah. J, Hubbard. J, Rubin. R,** Lee S. H. Kinetics of bimolecular recombination processes with trapping. *J. Phys.Chem*; 94, 652-662, 1990.
- [10] **Herrmann.J.M,** Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top. Catal.*, 34 49-65, 2005.
- [11] **Herrmann.J.M,** Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 53 115–129, 1999.
- [12] **Tamura.H, Katayama.N, R. Furuichi,** Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with frumkin isotherm (1). *Environ. Sci. Technol.*, 30 1198-1204, 1996.
- [13] **Ollis.D.F, Al-Ekabi.H,** *Photocatalytic Purification, and Treatment of Water and Air.* Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [14] **Chen.D, Ray.A.K,** Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B*, 23 143-157, 1999.

## Chapitre I: Généralité

---

- [15] **Ollis.D.F, Pelizzetti.E, N. Serpone**, Photocatalyzed destruction of water contaminants. Environ. Sci. technol., 25 1522-1529 . 1991.
- [16] **Flotron.V**, La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires, Thèse de doctorat, Paris-Grignon, France, 2004.
- [17] **Olgun. A, Çolak.A.T, Gübbük.I.H, Sahin.O, Kanar.E**, Journal of Molecular Structure 1134 78-84, 2017.
- [18] **Ftini.M, Haddad.A**, Crystallography Reports 59 949-954. 2014.
- [19] **Keggin.J**, The structure and formula of 12-phosphotungstic acid, Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, The Royal Society, 1934, pp. 75-100. Disciplines. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 30 (1), 34-48, 1991.
- [20] **Pope.M.T., O'Donnell.S.E, R. Prados.A, J. Chem. Soc. Chem. Comm.** Identification of stereoisomers of mixed heteropoly anions. Mixed valence and triple state electron spin resonance spectra of vanadium (IV), 22 -23, 1975.
- [21] **Contant.G.H. R**, Reviews in Inorganic Chemistry 22 64-111, 2002.
- [22] **Canny.J, F.X.Liu, Hervé.G**, C.R.Chimie 8, Acide 12-phosphotungstique synthèse, caractérisation et activité catalytique dans la synthèse de l'aspirine, 1011-1011. 2005.
- [23] **Liu S. and Tang Z**, Nano Today 5, 267-281, 2010.
- [24] **Souchay.P**, Ions minéraux condensés, Masson et Cie, 1969.
- [25] **Pope. M. T**, Heteropoly and isopoly oxometalates; Springer-Verlag: Berlin ; New York, 1983.
- [26] **Kozhevnikov. I**, Catalysis by polyoxometalates; J. Wiley:Chichester, West Sussex,2002.
- [27] **Bégin-Colins, Le Gaerd, Villiéras. F, Devaux. X, Girot .T**, Simonnol M.O. « From high energy ball-milling to surface properties of TiO<sub>2</sub> powders » ,J.Metastable and Nanocryst.Mat .,Vol 12, ,P27-26, 2002.
- [28] **Catherine pighini** , Synthèse des nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase á distribution de taille contrôlée. Influence de la taille de cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface. 2006.
- [29] **Hyun-Seok Son, So-Jin Lee, Il-Hyoung Cho and Kyung-Duk Zoh** , Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO<sub>2</sub> photocatalysis .Vol: 57, 2004, pp: 309-317,2004.

## Chapitre I: Généralité


---

- [30] **Jianguo.Yu\***, **Li Zhao**, **Bei Cheng**, Facile preparation of nanodispersed SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite microspheres with high surface area. *Materials chemistry and physics*, , Vol: 96, PP: 311-316, 2006.
- [31] **Moulin. G**, **Favergeon .J**, **Béranger .G**, Zirconium céramique fonctionnelle, *Techniques de l'ingénieur, Matériaux fonctionnels ref. N3210 v1*, pub.10 oct. 2008.
- [32] **Johnson B.J.S**, **Stein A.**, surface modification of mesoporous, macroporous, and amorphous silica with catalytically active polyoxometalate clusters, *Inorg. Chem.*, , 40, 801-808, 2001.
- [33] **Hoffmann.M.T**, **Neiva.S.M.C**, **Martins.M.R**, **Franco.D.W**, dans *Chemically Modified surfaces*, H.A.Mottola et J.R. Snteimetz Eds, Elsevier, Amsterdam, 257. 1992.
- [34] **Tersoff.Y. Tu**, **Grinstein.J. G**, **Vanderbilt.D.**, properties of continuous-random-Netwrk Model for amorphous systems, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 48-99 1998.
- [35] **Novion.C. H**, **Barbu.A**, Ecole d'été "Matériaux sous irradiation", Giens, 16-25 septembre 1991
- [36] **Kirk-Othmer**, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 5, 5th Edition; Kirk-Othmer; John Wiley and Sons; 1975.
- [37] **Al-Qaradawi. S**, **Salman S.R**. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 161-168 .2002.
- [38] **Bolotin.P.A**, **Baranovsky.S.F**, **Evstigneev.M.P**, spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimica ActaPart, A* 64 693–697.2006.
- [39] **Cenens.A**, **Schoonheydt.J**, *Clays and Clay Minerals*, 36 ,214-224. 1988.
- [40] **Beer .R**, **Baumann.M**, **Kielbassa.A**, Verification of the triclinic crystal structure of kaolinite, << Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue >>, thieme 2006.
- [41] **COTTE.M**, **SUSINI.J**, **DUMAS.P**, « les nouveaux développements en microspectroscopie infrarouge utilisant le rayonnement synchrotron » Colloque SFμGrenoble-2007.
- [42] **Wojtkowiak.B**, **Chabanel.M**, « spectrochimie moléculaire », *Technique & Documentation*, Imprimerie Bayeusaine, France, 1977.

## Chapitre I: Généralité

---

- [43] **gammouda.Z**, Effet de plasmas des ions d'argon ( $\text{Ar}^+$ ) sur l'interaction entre des couches minces réfractaires et des substrats en acier, mémoire magister, université. K.M.Ouargla. 2010.
- [44] **AZOUANI. R** , Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, la thèse de doctorat, UNIVERSITE PARIS13. 2009.
- [45] UMR 7208 « Biologie des organismes et des écosystèmes aquatiques », Station de biologie marine/Muséum national d'histoire naturelle (MNHN), 29 900 Concarneau, bordenav@mnhn.fr (auteur correspondant), aicha.badou@mnhn.fr 2008.
- [46] **Benaissa. A**, thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine, 2011.
- [47] **Chebil. L**, thèse « acylation des flavonoïdes par les lipases de candida antarctica et de pseudomonascepacia: études cinétique, structurale et conformationnelle », institut national polytechnique de lorraine, 2006.
- [48] **Yahiaoui. N**, Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, 2012.
- [49] **Ramdani .S, Soltana. F**, mémoire ingénieur « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero- Crossing », Université A. M Bejaia, 2003.



**Chapitre II :**  
**Synthèse et caractérisation de**  
**l'acide**  
**phosphotungsténique et**  
**photocatalyseurs**

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de l'acide phosphotungsténique et photocatalyseur

### II.1.Introduction :

Dans ce chapitre nous exposerons le mode opératoire de synthèse du POM  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$  par un nouveau procédé direct. En général, la synthèse des catalyseurs de types hétéropolyanioniques nécessite trois étapes [1] :

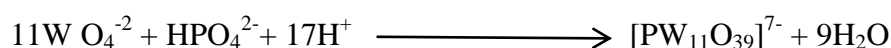
- Préparation de l'hétéropolyacide en milieu acide.
- Isolement de l'hétéropolyacide par l'extraction à l'éther.
- Synthèse de catalyseurs substitués, en faisant réagir la solution de l'hétéropolyacide avec un sel métallique.

Ainsi la synthèse des photocatalyseurs (POM + supports ( $ZrO_2$  ;  $SiO_2$  ;  $TiO_2$ )) et on exposera les résultats par les différentes techniques de caractérisation

### II.2.Synthèse du catalyseur $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ :

L'hétéropolyacide  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$  est préparé en deux étapes [2.3] :

La formation de l'anion de Keggin suit la réaction suivante :



#### II.2.1.matériels et produits utilisés pour la synthèse

**Tableau II.1** : Matériels et produits utilisés pour la synthèse de  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$

Matériels utilisé	Produits utilisés
➤ Plaque chauffante	➤ $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$
➤ Ballon bi-Cole de 500ml	➤ $Na_2HPO_4$
➤ Barreau magnétique	➤ HCl concentré
➤ Ampoule à décanter	➤ Ether di éthylique.
➤ Montage de chauffage à reflux	

#### II.2.2.Mode opératoire :

- Dans un ballon bi-Cole de 500 ml (figure II.1), on fait dissoudre 100 g de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ , et 12.7g de  $Na_2HPO_4$  dans environ 150 ml d'eau bouillante,
- Puis on ajoute 80 ml de HCl concentré en petites quantités avec agitation constante, on remarque que chaque goutte permet de former un précipité blanc mais qui se redissout avec l'agitation.
- Quand l'addition est terminée, la solution est refroidie dans un bain de glace, après environ 10 minutes, on transfère le tout dans l'ampoule à décanter,



## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de l'acide phosphotungsténique et photocatalyseur

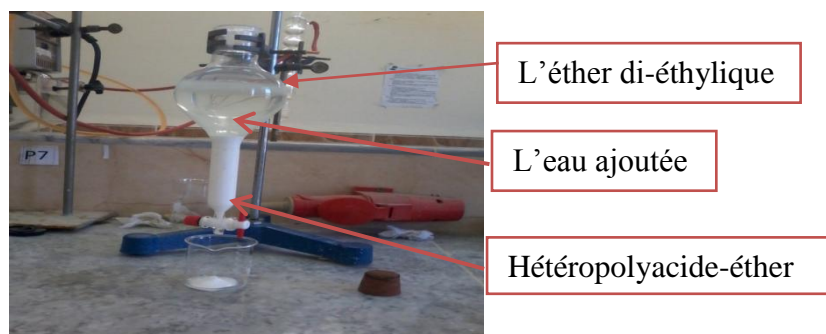
- On ajoute environ 100 ml d'éther di-éthylique, on secoue vigoureusement pour mieux mélanger les liquides.
- On laisse reposer et on remarque qu'il y a trois phases qui se forment, la couche inférieure se compose d'un complexe d'hétéropolyacid-éther, cette couche est séparée puis lavée trois fois avec un mélange (eau / éther) avec des pourcentages 50/50,



**Figure II.1 : montage utilisé pour la synthèse du catalyseur**

On remarque que dans la figure II.2, qu'il y a trois phases qu'on peut distinguer :

- La phase supérieure correspond à la moins dense, c'est l'éther di-éthylique.
  - La phase au milieu est plus dense que la première, c'est l'eau ajoutée. Ces deux phases forment la phase aqueuse du système.
  - La phase inférieure est la plus dense, elle se compose d'un complexe d'hétéropolyacide éther, c'est la phase à récupérer.
- Le complexe est détruit par chauffage doux dans un bain d'eau bouillante,
  - Les cristaux blanc résultants sont recristallisés et rassemblés par filtration, et séchés dans l'étuve à 60°C.



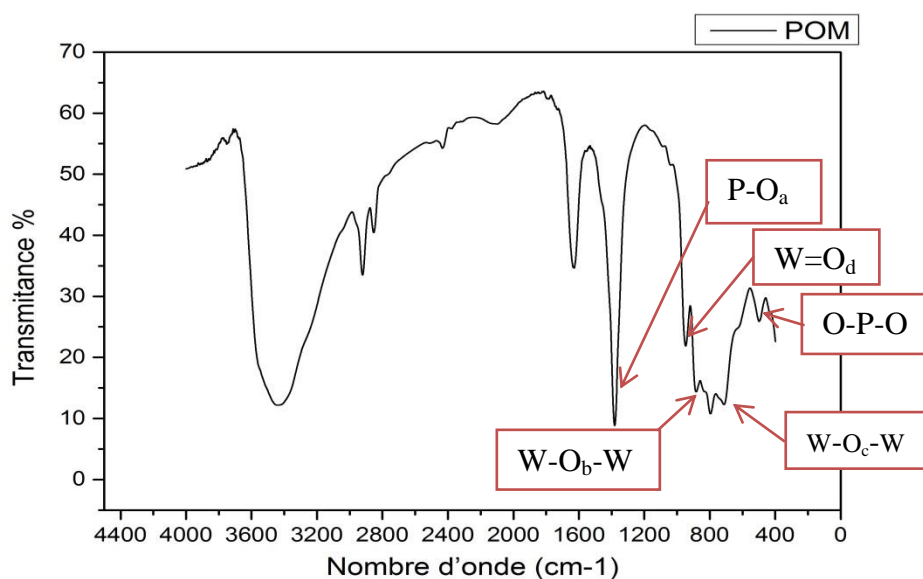
**Figure II.2 : ampoule à décanter qui contient les trois phases**

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de l'acide phosphotungsténique et photocatalyseur

### II.2.3. Caractérisation de $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ par spectroscopie Infrarouge a transformé de Fourier :

L'échantillon de l'acide 12-phosphotungstique est caractérisé par spectroscopie Infrarouge, afin de vérifier les différentes liaisons métal-oxygène de la structure de Keggin [1.4] (figure II.3).

- Les bandes de vibration caractéristiques des hétéro-polyacides se situent entre 1200 et 400  $cm^{-1}$ .



**Figure II.3 : Spectre IR de  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$**

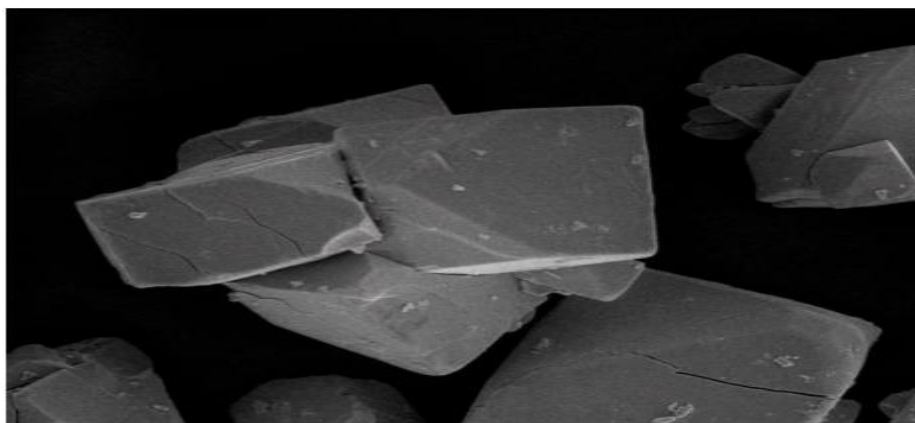
**Tableau II.2 :** attribution des bandes IR de  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$

$\nu_{as}$ P-O <sub>a</sub>	$\nu_{as}$ W=O <sub>d</sub>	$\nu_{as}$ W-O <sub>b</sub> -W	$\nu_{as}$ W-O <sub>c</sub> -W	$\nu_{as}$ O-P-O
1198 $cm^{-1}$	980 $cm^{-1}$	900 $cm^{-1}$	770 $cm^{-1}$	570 $cm^{-1}$

### II.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

Les figures II.4 mettent en évidence la morphologie de l'acide phosphotungstique  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ , les deux clichés obtenus par des forts agrandissements (X 1000, X 5000), des cristaux à géométrie bien défini ont été observés.

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de l'acide phosphotungsténique et photocatalyseur



**Figure II.4 : Microscopie électronique à balayage de [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup>**

D'après la figure II.4 qui nous montre un agrandissement de la morphologie des cristaux qui constituent l'acide phosphotungstique synthétisé, qui sont sous forme cubique semblables de et même taille et qui ont une bonne surface de contact qui est démontrée

### **II.3.Préparation des photocatalyseurs à base de TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> :**

#### **II.3.Préparation des catalyseurs :**

On mélangé 0,6 g de POM et 3 g de support dans un bécher contenue 100 ml de l'eau distillé et agitation le mélange pendant 1h à température 50 °C

**Tableau II.3 :** la masse de POM et supports et le volume utilisé pour la préparation des photocatalyseurs

<b>La masse de POM</b>	<b>La masse de support</b>	<b>Le volume de l'eau</b>
<b>0.6 g</b>	3 g de ZrO <sub>2</sub>	100 ml
<b>0.6 g</b>	3 g de TiO <sub>2</sub>	100 ml
<b>0.6 g</b>	3 g de SiO <sub>2</sub>	100 ml

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de l'acide phosphotungsténique et photocatalyseur

La figure II.5 regroupe les étapes de travail pour préparer nos photocatalyseurs

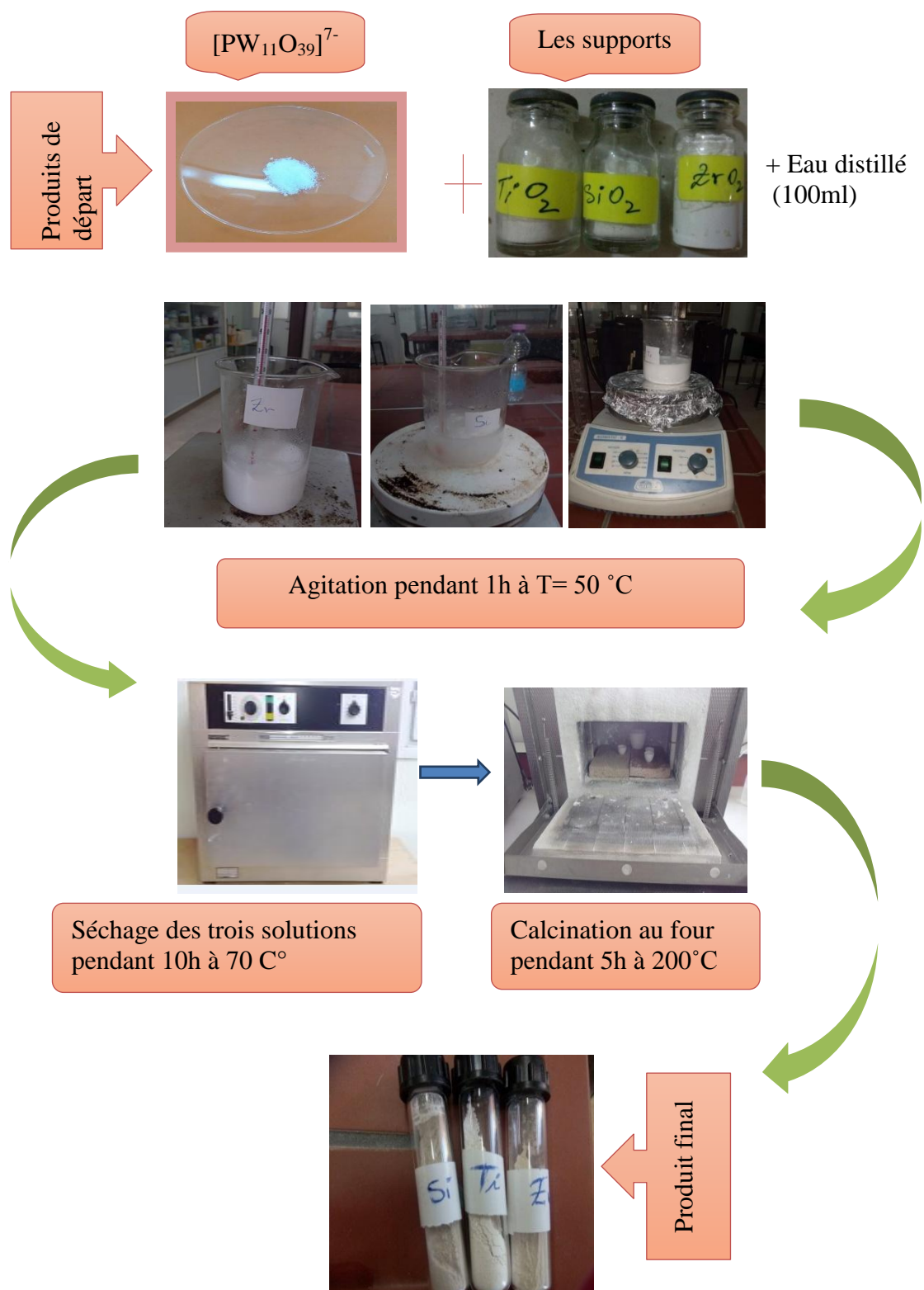


Figure II.5: Représentation schématique des étapes d'élaboration

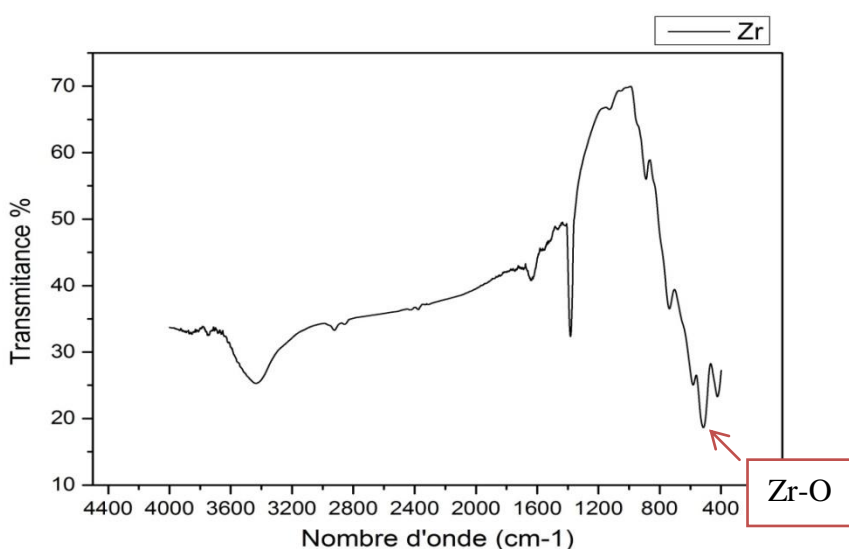
## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de l'acide phosphotungsténique et photocatalyseur

### II.3.2. Caractérisation des photocatalyseurs par spectroscopie Infrarouge a transformé de fourier :

#### a) Pour le (ZrO<sub>2</sub> + POM) :

L'échantillon de l'acide 12-phosphotungstique supporté par (ZrO<sub>2</sub>) est caractérisé par spectroscopie Infrarouge, afin de vérifier les différentes liaisons métal-oxygène de la structure de Keggin[5].

- Les bandes de vibration caractéristiques des hétéro-polyacides supporté se situent entre 1200 et 400 cm<sup>-1</sup>. La figure II.6 représente le spectre infrarouge de [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup> supporté :



**Figure II.6:** Spectre IR de photocatalyseur (ZrO<sub>2</sub> + POM)

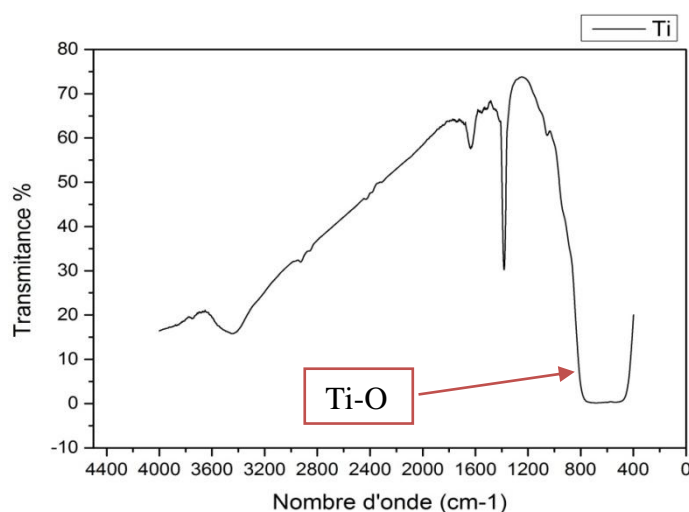
- Une bande d'absorption à 510 et 771 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à la bande de vibration de la liaison Zr-O [6].
- Une bande d'absorption à 3400 cm<sup>-1</sup> dans le spectre est due à la vibration d'étirement et de flexion du groupe -OH [7].

#### b) Pour le (TiO<sub>2</sub> + POM) :

L'échantillon de l'acide 12-phosphotungstique supporté e support (TiO<sub>2</sub>) est caractérisé par spectroscopie Infrarouge, afin de vérifier les différentes liaisons métal-oxygène de la structure de Keggin.

- Les bandes de vibration caractéristiques des hétéro-polyacides supporté se situent entre 1200 et 400 cm<sup>-1</sup>. La figure II.7 représente le spectre infrarouge de [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup> supporté :

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de l'acide phosphotungsténique et photocatalyseur



**Figure II.7:** Spectre IR de photocatalyseur (TiO<sub>2</sub> + POM)

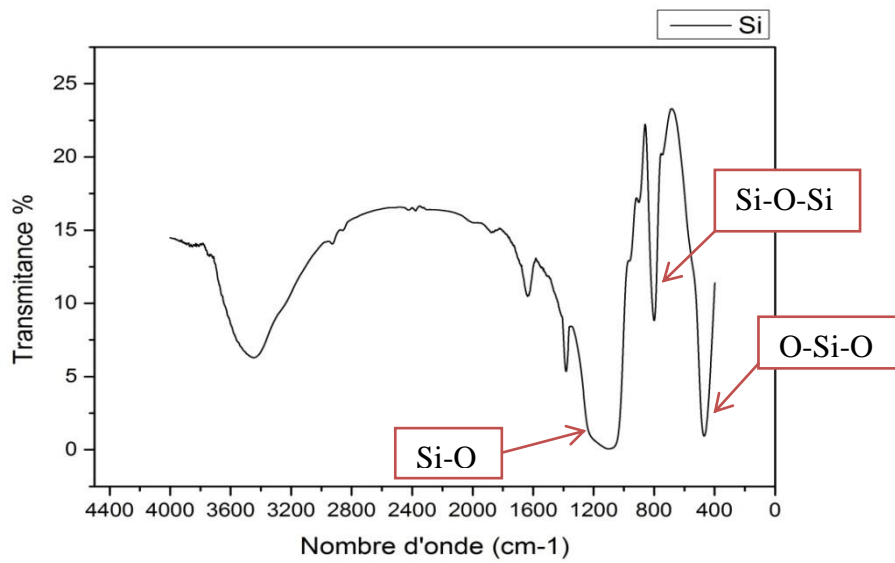
- Une bande d'absorption très forte et très large à 550 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à la bande de vibration de la liaison Ti-O [8].
- Une bande d'absorption 1450 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à la bande de vibration de la liaison Ti-O-Ti [8].
- Une bande d'absorption à 3400 et 1650 cm<sup>-1</sup> dans le spectre sont dus à la vibration d'étirement et de flexion du groupe -OH [9].

### c) Pour le (SiO<sub>2</sub> + POM) :

L'échantillon de l'acide 12-phosphotungstique supporté est caractérisé par spectroscopie Infrarouge, afin de vérifier les différentes liaisons métal-oxygène de la structure de Keggin.

- Les bandes de vibration caractéristiques des hétéro-polyacides supporté se situent entre 1200 et 400 cm<sup>-1</sup>. La figure II.8 représente le spectre infrarouge de [PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>7-</sup> supporté:

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de l'acide phosphotungsténique et photocatalyseur



**Figure II.8:** Spectre IR de photocatalyseur (SiO<sub>2</sub>)

- On observe une bande d'absorption à 474 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à la bande de vibration de la liaison O-Si-O [10].
- Une bande d'absorption à 800 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à la bande de vibration de la liaison Si-O-Si [11].
- Une bande d'absorption très forte et très large à 1111 -1188 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée à la bande de vibration de la liaison Si-O[12].

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation de l'acide phosphotungsténique et photocatalyseur

---

### Références bibliographiques :

- [1] **BLOUET, E.** Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologie de Lille, 1994.
- [2] **Misono, M. Mizuno, N. Katamura, K. Kasai, A. Konishi, N. Sakata, Y. K. Yoneda Y.;** Bull. Chem. Soc. Jpn., 55 400- 406, 1982.
- [3] **Rocchioli-Delcheff, C. Fournier, C. Franck, R. Thovenot, R. ;** Inorgchem ; 22 207, 1983.
- [4] **Dimitratos, N. Védrine J.C. ;** Journal of molecular catalysis A chem ; 255 184.192 , 2006.
- [5] **Balachandran, K. Venkatesh, R. Rajeshwari Sivaraj,** Synthesis of NanoTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite using sol-gel method : Effect of size, surface morphology and thermal stability, IJEST, 2 (8), pp.3695- 3700, 2010.
- [6] **Chenga, P. Denga, C. Gub, M. and Dai, A.X.** "Effect of Urea on the Photoactivity of Titania Powder Prepared by Sol-Gel Method," Materials Chemistry and Physics, Vol. 107, No. 1, January, pp. 77-81, 2008.
- [7] **Wang, Z. Helmersson, U. and Kall, P.** "Optical Properties of Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Aqueous Sol- Gel Process at Low Temperature." Thin Solid Films, Vol. 405, No. 1-2, February, pp. 50-54, 2002.
- [8] **Sukla, S. and Seal, S.** //Rev. Adv. Mater. Sci. 5 117. 2003.
- [9] **Edelstein, A.S. and Cammarata, R.C.** Nanomaterials: Synthesis, properties, and application (Bristol. IOP Publishing Ltd 1996).
- [10] **Zaki, M.; Hasan, M.** In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>: General considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 190, 261–274, 2001.
- [11] **Tejedor-Tejedor, M.; Paredes, L.; Anderson, M.** Evaluation of ATR-FTIR spectroscopy as an "in situ" tool for following the hydrolysis and condensation of alkoxy silanes under rich H<sub>2</sub>O conditions. Chem. Mater, 10, 3410–3421. 1998.
- [12] **Innocenzi, P.** Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: A spectro-microstructure overview. J. Non Cryst. Solids, 316, 309–319. 2003,





**Chapitre III :**  
**La dégradation des polluants  
organiques par photocatalyse**

# Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse

---

## III.1.Introduction :

Ce chapitre concerne la mise en œuvre des catalyseurs dans la photodégradation de deux molécules modèles : le méthyle orange et le bleu de méthylène. L'activité photocatalytique a été évaluée sous lampe LED et sous radiation solaire.

Le suivi de ces procédés a été réalisé par spectrophotomètre UV-visible « **Uviline 9400** » à une longueur d'onde de **664 nm** et **464 nm** correspondante au maximum d'absorbance des deux colorants BM et MO respectivement.

## III.2.Protocole expérimental de synthèse :

### III.2.1.Préparation de la solution de bleu de méthylène (BM) et l'orange de méthyle (OM) :

Une poudre de bleu de méthylène et d'orange de méthyle pure pour analyse ont été utilisées pour la préparation de la solution mère de bleu de méthylène de masse 10mg et volume 1L et donc la concentration  $3,05 \cdot 10^{-5}$  g/L et l'orange de méthyle de concentration  $3,12 \cdot 10^{-5}$  g/L.

Nous avons prélevé 0.01 g de ces poudres que nous avons introduites dans une fiole jaugée de 1 L. Cette fiole a été complétée au trait de jauge avec de l'eau distillé puis placée en agitation.

#### III.2.1.1.Etablissement de la courbe d'étalonnage du BM et MO :

La concentration C des solutions étalons variaient de 0 à  $0.137 \cdot 10^{-5}$  pour OM g/L et 0 à  $0.14 \cdot 10^{-4}$  pour BM. Les volumes à prélever ont été calculés en appliquant la formule suivante :

$$C_f = \frac{C_i}{V_f} \times V_i \text{ Avec :}$$

$V_i$  : Le volume de solution mère à prélever

$V_f$  : Le volume final

$C_f$  : La concentration de l'étalon

$C_i$  : La concentration de la solution mère

## Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse

**Tableau III.1 :** Volumes à prélever pour la préparation des solutions étalons

Solution	0	1	2	3	4	5
<b>Volume initiale ml (MO/BM)</b>	0	10	20	30	40	50
<b>Volume finale ml (MO /BM)</b>	0	100	100	100	100	100
<b>C<sub>f</sub> mol/L (BM)</b>	0	$0.156 \cdot 10^{-5}$	$0.468 \cdot 10^{-5}$	$0.78 \cdot 10^{-5}$	$1.09 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
<b>C<sub>f</sub> mol/L (OM)</b>	0	$0.152 \cdot 10^{-5}$	$0.305 \cdot 10^{-5}$	$0.61 \cdot 10^{-5}$	$1.22 \cdot 10^{-5}$	$1.37 \cdot 10^{-5}$

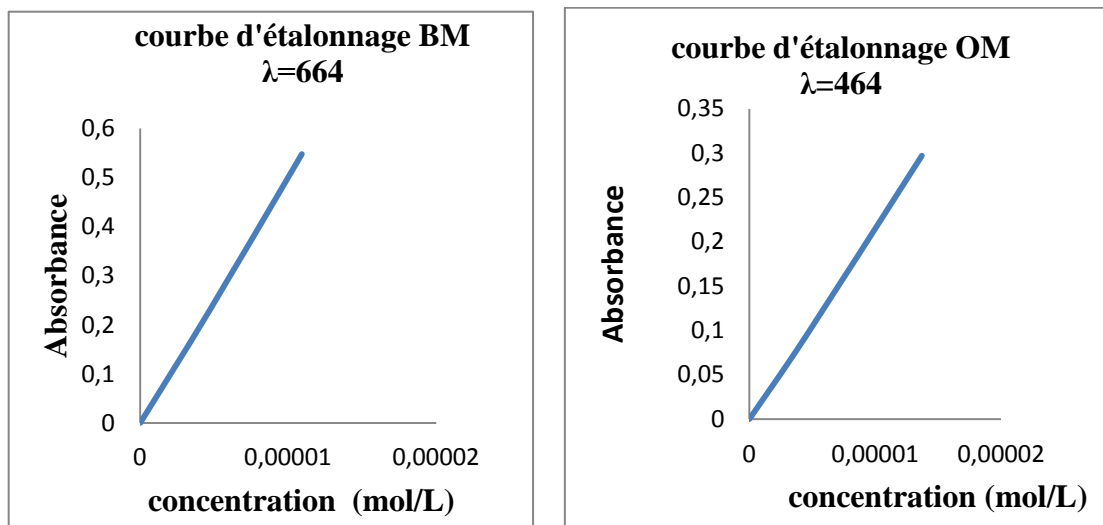
Une fois les volumes à prélever déterminés, nous introduisons ces volumes de BM dans des fioles jaugées de 100 mL et complétons d'eau distillé jusqu'au trait de jauge. Nous agitons ces solutions pendant quelque minutes, puis procédons à la lecture des absorbances au spectrophotomètre d'absorption moléculaire, aux longueurs d'onde 664 nm pour BM 464 pour OM. Le blanc utilisé était constitué d'eau distillé. Le tableau III.2 récapitule les absorbances lues pour chaque solution étalon. De ces valeurs, nous avons tracé une courbe d'étalonnage.

**Tableau III.2:** Récapitulatif des absorbances lues pour les solutions colorées BM et OM aux longueurs d'onde 664 nm et 464 nm :

Solution	0	1	2	3	4	5
<b>Absorbance de BM à 664 nm</b>	0	0.065	0.229	0.383	0.548	0.679
<b>Absorbance d'OM à 464 nm</b>	0	0.031	0.063	0.124	0.25	0.297

## Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse

Les courbes d'étalonnages obtenues sont représentées comme suit :



**Figure III.1:** Courbes d'étalonnages du BM pour  $\lambda=664$  nm et OM pour  $\lambda=464$  nm

### III.2. Préparation du mélange solution colorée-réactif pour le traitement :

- Peser chaque fois 0.066g de photocatalyseur est dispersés dans une solution de 100 ml de colorant (BM et / ou OM) ;
- agiter chaque solution préparée pendant 15 min dans l'obscurité pour assurer la construction de l'équilibre d'absorption.

### III.3. Mode opératoire pour étude la dégradation du BM et OM par photocatalyse :

#### III.3.1. Test photocatalytique sous rayon de soleil :

- Nous exposons des solutions préparées au soleil, afin de noter le gradient ;
- chaque 15 min nous prenons 4 ml et mesurons l'absorbance pendant 180 min.

#### III.3.2. Test photocatalytique en présence lumière VIS :

Pour estimer la capacité photocatalytique des trois photocatalyseurs, On utilise chaque fois une lampe VIS avec des énergies lumineuses 15w, 18w.

Pour évaluer l'activité photocatalytique des photocatalyseurs, la dégradation de BM, OM a été réalisée dans une exposition à la lumière d'une lampe blanche à température ambiante.

## Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse

Plus précisément :

- agiter les solutions préparées pendant 15 min dans l'obscurité pour assurer la construction de l'équilibre d'absorption.
- par la suite, un équipement d'éclairage simulé (15w, 18w) est utilisé pour éclairer la solution
- chaque 15 min nous prenons 4 ml de solution préparée et mesurons l'absorbance pendant 180 min



Figure III.2 : Montage à lampe VIS.

### III.4.Résultats et discussion :

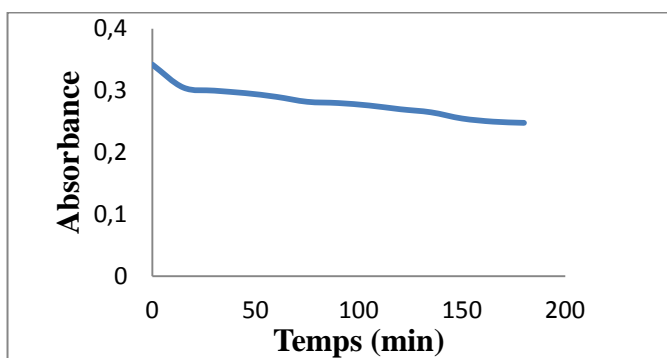
#### III.4.1.La photodégradation du BM par un photocatalyseur à base de $\text{TiO}_2$ :

##### a) Rayons de soleil :

Tableau III.3 : Les valeurs des absorbances du BM sous rayons de soleil

<b>Temps (min)</b>	<b>0</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>45</b>	<b>60</b>	<b>75</b>	<b>90</b>
<b>absorbance du BM</b>	0,342	0,305	0,300	0,296	0,290	0,282	0,280
<b>Temps (min)</b>	<b>105</b>	<b>120</b>	<b>135</b>	<b>150</b>	<b>165</b>	<b>180</b>	
<b>absorbance du BM</b>	0,276	0,270	0,265	0,255	0,250	0,248	

## Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse

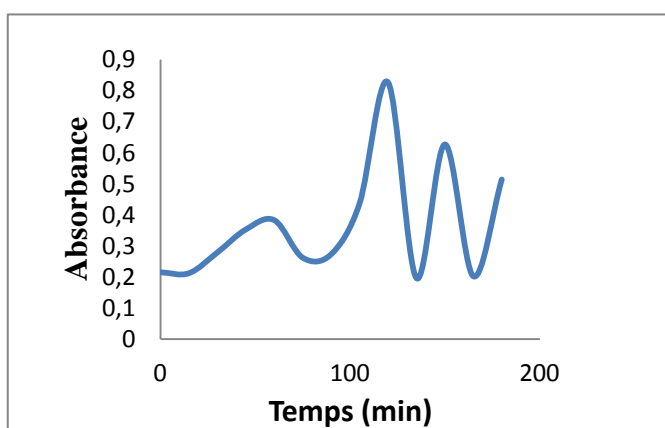


**Figure III.3 :** courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseurs  $\text{TiO}_2$  à rayons de Soleil

### b) Lampe VIS (18 W) :

**Tableau III.4 :** Les valeurs des absorbances du BM sous lampe VIS 18 W

<b>Temps (min)</b>	<b>0</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>45</b>	<b>60</b>	<b>75</b>	<b>90</b>
<b>absorbance du BM</b>	0,215	0,212	0,279	0,353	0,384	0,262	0,273
<b>Temps (min)</b>	<b>105</b>	<b>120</b>	<b>135</b>	<b>150</b>	<b>165</b>	<b>180</b>	
<b>Absorbance du BM</b>	0,437	0,827	0,196	0,627	0,202	0,514	



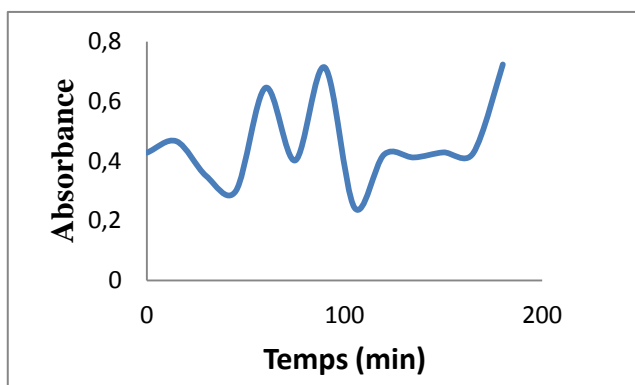
**Figure III.4 :** courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur  $\text{TiO}_2$  à lampe VIS 18 W

## Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse

### c) Lampe vis (15 W) :

**Tableau III.5** : Les valeurs des absorbances du BM sous lampe VIS 15 W.

<b>Temps (min)</b>	0	15	30	45	60	75	90
<b>Absorbance du BM</b>	0,428	0,466	0,350	0,3	0,645	0,402	0,713
<b>Temps (min)</b>	<b>105</b>	<b>120</b>	<b>135</b>	<b>150</b>	<b>165</b>	<b>180</b>	
<b>Absorbance du BM</b>	0,244	0,422	0,412	0,429	0,426	0,723	



**Figure III.5** : courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur  $\text{TiO}_2$  à lampe VIS 15W.

On remarque une diminution observable de l'absorbance des colorants par  $\text{TiO}_2$ , sous l'effet de la lampe VIS et Rayons de soleil comme suit :

- ✓ dans la figure III.3 diminution l'absorbance de BM de 0.342 jusqu'à 0.248.
- ✓ dans la figure III.4 nous notons parfois l'absorbance faible et élevée du BM
- ✓ dans la figure III.5 diminution et augmentation l'absorbance de BM

## Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse

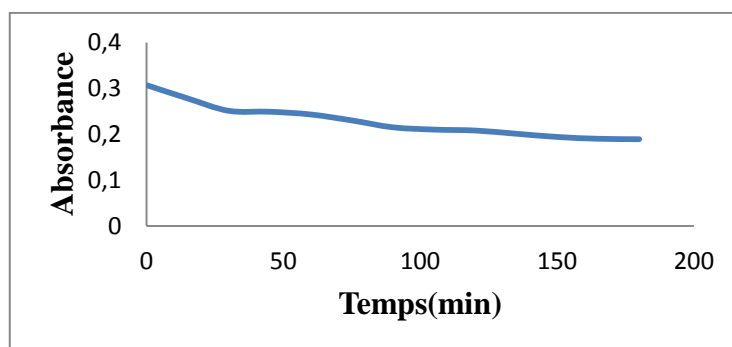
---

### III.4.2. La photodégradation du BM par un photocatalyseur à base de $ZrO_2$ :

#### a) Rayons de soleil :

**Tableau III.6 :** Les valeurs des absorbances du BM sous rayons de soleil

<b>Temps (min)</b>	0	15	30	45	60	75	90
<b>Absorbance du BM</b>	0,307	0,278	0,251	0,249	0,243	0,230	0,215
<b>Temps (min)</b>	<b>105</b>	<b>120</b>	<b>135</b>	<b>150</b>	<b>165</b>	<b>180</b>	
<b>Absorbance du BM</b>	0,210	0,208	0,201	0,194	0,190	0,189	



**Figure III.6 :** courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur  $ZrO_2$  à rayons de soleil

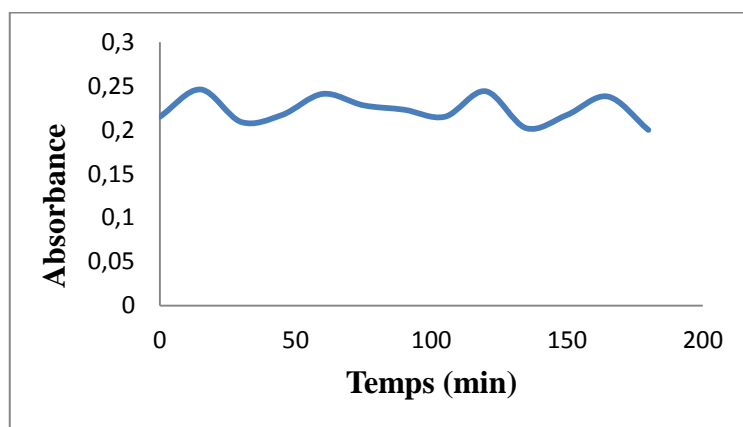
#### b) Lampe vis (18 W) :

**Tableau III.7 :** Les valeurs des absorbances du BM sous lampe VIS 18 W.

<b>Temps (min)</b>	0	15	30	45	60	75	90
<b>Absorbance du BM</b>	0,215	0,246	0,209	0,217	0,241	0,228	0,223
<b>Temps (min)</b>	105	120	135	150	165	180	
<b>Absorbance du BM</b>	0,215	0,244	0,202	0,217	0,238	0,200	



## Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse

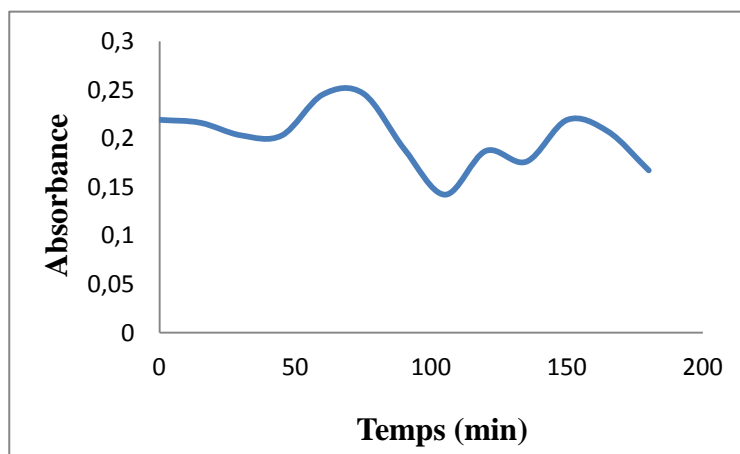


**Figure III.7 :** courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur  $ZrO_2$  à lampe VIS 18 W

**c) Lampe vis (15 W) :**

**Tableau III.8 :** Les valeurs des absorbances du BM sous lampe VIS 15 W.

<b>Temps (min)</b>	0	15	30	45	60	75	90
<b>Absorbance du BM</b>	0,219	0,216	0,203	0,203	0,245	0,246	0,189
<b>Temps (min)</b>	105	120	135	150	165	180	
<b>Absorbance du BM</b>	0,142	0,187	0,176	0,219	0,207	0,167	



**Figure III.8 :** courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur  $ZrO_2$  à lampe VIS 15W

## Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse

On remarque une diminution observable de l'absorbance des colorants par  $ZrO_2$ , sous l'effet de la lampe UV comme suit :

- ✓ dans la figure III.6 diminution l'absorbance de BM de 0.307 jusqu'à 0.189.
- ✓ dans la figure III.7 diminution l'absorbance de BM 0.215 jusqu'à 0.200.
- ✓ dans la figure III.8 diminution l'absorbance de BM de 0.219 jusqu'à 0.167.

### III.4.3. La photodégradation du BM par un photocatalyseur à base $SiO_2$ :

#### a) Rayons de soleil :

Tableau III.9 : Les valeurs des absorbances du BM sous rayons de soleil.

Temps (min)	0	15	30	45	60	75	90
Absorbance du BM	0,204	0,195	0,193	0,184	0,178	0,169	0,166
Temps (min)	105	120	135	150	165	180	
Absorbance du BM	0,159	0,159	0,156	0,155	0,138	0,130	

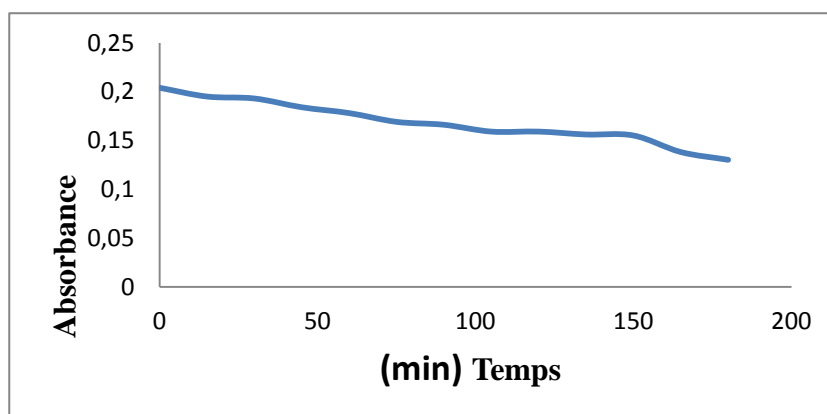


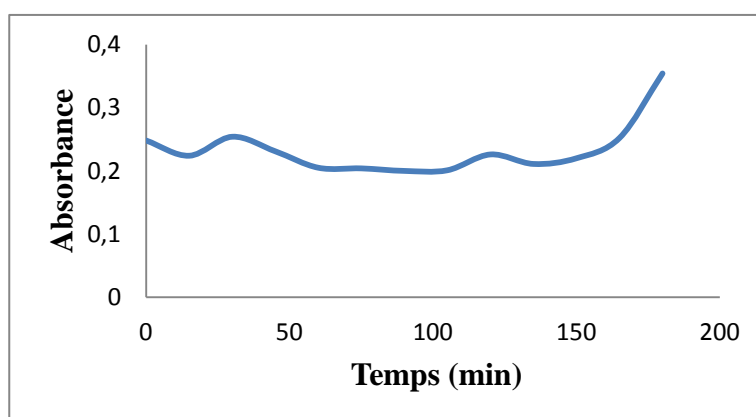
Figure III.9 : courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur  $SiO_2$  à rayons de soleil

## Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse

### b) Lampe vis (18 W) :

**Tableau III.10:** Les valeurs des absorbances du BM sous lampe VIS 18 W.

<b>Temps (min)</b>	0	15	30	45	60	75	90
<b>Absorbance du BM</b>	0,248	0,224	0,254	0,231	0,205	0,204	0,200
<b>Temps (min)</b>	105	120	135	150	165	180	
<b>Absorbance du BM</b>	0,201	0,226	0,211	0,220	0,252	0,354	



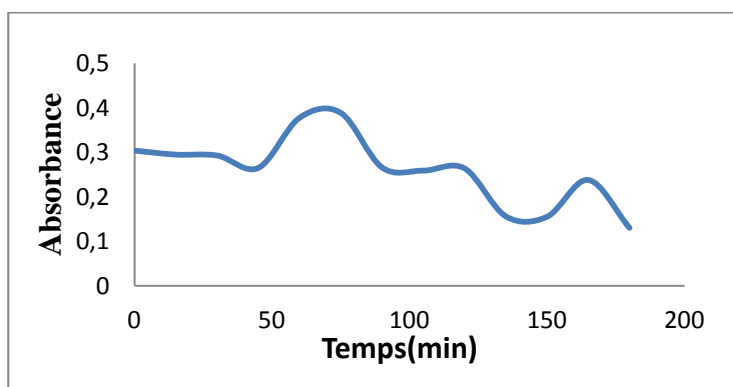
**Figure III.10 :** courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur  $\text{SiO}_2$  à lampe VIS 18 W

### c) Lampe vis (15 W) :

**Tableau III.11 :** Les valeurs des absorbances du BM sous lampe VIS 15 W.

<b>Temps (min)</b>	0	15	30	45	60	75	90
<b>Absorbance du BM</b>	0,304	0,295	0,293	0,265	0,378	0,389	0,266
<b>Temps (min)</b>	105	120	135	150	165	180	
<b>Absorbance du BM</b>	0,259	0,264	0,156	0,155	0,238	0,13	

## Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse



**Figure III.11** : courbe du BM photodégradé sous l'effet de catalyseur  $\text{SiO}_2$  à lampe VIS 15W

On remarque une diminution observable de l'absorbance des colorants par  $\text{TiO}_2$ , sous l'effet de la lampe VIS et Rayons de soleil comme suit :

- ✓ dans la figure III.9 diminution l'absorbance de BM de 0.204 jusqu'à 0.130.
- ✓ dans la figure III.10 nous notons parfois l'absorbance faible et élevée du BM
- ✓ dans la figure III.11 diminution l'absorbance de BM de 0,304 jusqu'a 0,130

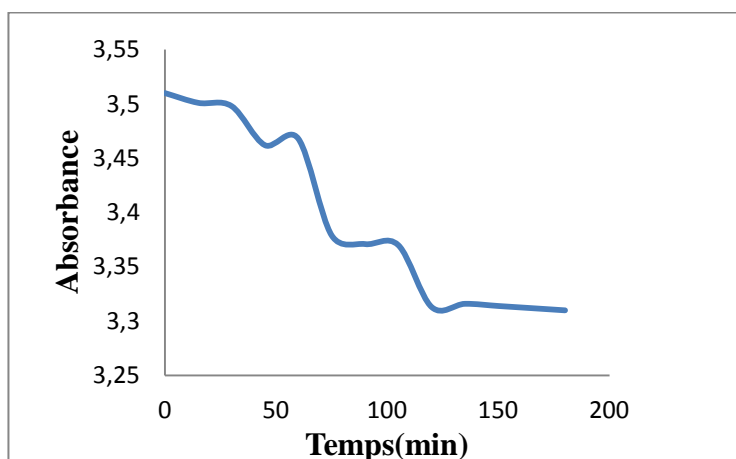
### III.4.4. La photodégradation de l'OM par un photocatalyseur à base $\text{TiO}_2$ :

#### a) Rayon de soleil :

**Tableau III.12:** Les valeurs des absorbances de l'OM sous rayons de soleil

<b>Temps (min)</b>	0	15	30	45	60	75	90
<b>absorbance du BM</b>	3,510	3,501	3,498	3,462	3,468	3,379	3,371
<b>Temps (min)</b>	105	120	135	150	165	180	
<b>absorbance du BM</b>	3,370	3,313	3,316	3,317	3,312	3,31	

## Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse



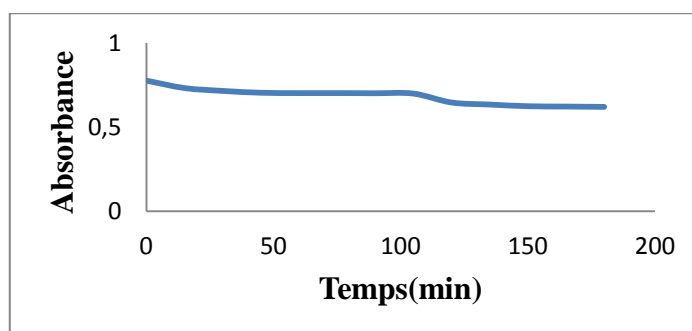
**Figure III.12** : courbe de l'OM photodégradé sous l'effet de catalyseur  $\text{TiO}_2$  à rayons de soleil.

### III.4.5. La photodégradation de l'OM par un photocatalyseur à base de $\text{ZrO}_2$ :

#### a) Rayon de soleil :

**Tableau III.13** : Les valeurs des absorbances de l'OM sous rayons de soleil

<b>Temps (min)</b>	0	15	30	45	60	75	90
<b>Absorbance du BM</b>	0,775	0,731	0,714	0,703	0,701	0,701	0,700
<b>Temps (min)</b>	105	120	135	150	165	180	
<b>Absorbance du BM</b>	0,698	0,645	0,633	0,623	0,621	0,612	



**Figure III.13** : courbe de l'OM photodégradé sous l'effet de catalyseur  $\text{ZrO}_2$  à rayons de soleil

## Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse

### III.4.6. La photodégradation de l'OM par un photocatalyseur à base de $\text{SiO}_2$ :

#### a) Rayon de soleil :

Tableau III.14: Les valeurs des absorbances de l'OM sous rayons de soleil

Temps (min)	0	15	30	45	60	75	90
Absorbance du BM	0,685	0,682	0,679	0,674	0,671	0,648	0,642
Temps (min)	105	120	135	150	165	180	
Absorbance du BM	0,639	0,637	0,626	0,621	0,618	0,612	

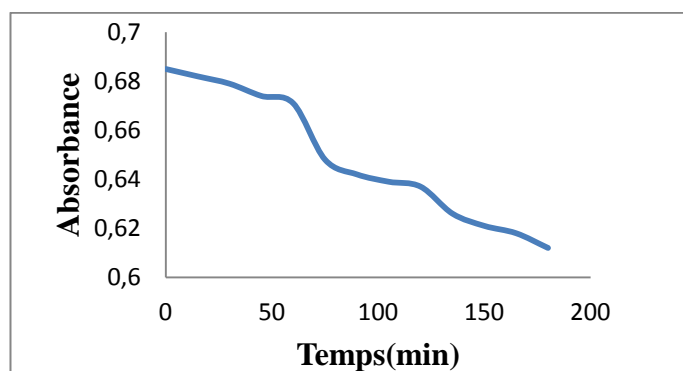


Figure III.14 : courbe de l'OM photodégradé sous l'effet de catalyseur  $\text{SiO}_2$  à rayons de soleil

On remarque une diminution observable de l'absorbance de colorant OM par  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{SiO}_2$ , sous de rayons de soleil, il montre une bonne activité de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  :

- ✓ dans la figure III.12 diminution l'absorbance d'OM de 3.510 jusqu'à 3.310.
- ✓ dans la figure III.13 diminution l'absorbance de OM de 0.775 jusqu'à 0.619.
- ✓ dans la figure 3 diminution l'absorbance de OM de 0,685 jusqu'à 0,612

## Chapitre III : La dégradation des polluants organiques par photocatalyse

---

### III.5.Conclusion :

Il y a diminution et augmentation des valeurs d'absorbance au cours de radiation c'est à dire un mauvais dégradation de BM et OM sous la lumière VIS.

D'autre part, nous observons une diminution des valeurs d'absorption du BM et OM avec le temps, qui est soumise à l'effet de la lumière solaire. Il montre une bonne activité sur tout dans le  $\text{TiO}_2$ .

## ملخص

يتمحور هذا العمل حول عمليات الاكسدة المتقدمة التي تسمح بالتحلل في الوسط المائي

للملوثات العضوية (ازرق الميثيلين و ميثيل البرتقالي) المستمرة و/او السامة للإنسان والبيئة.

متعدد الأنوية الذرية من نوع كيجن صيغته الكيميائية  $H_3PW_{11}O_{39}$  تم تحضيره و تدعيمه ب:

$TiO_2$ ,  $ZrO_2$   $SiO_2$  لتتحصل على ثلاث محفزات ضوئية جديدة، هذه الاخيرة و دراسة خصائصها ب:

الاشعة الطيفية تحت الحمراء ، الاشعة فوق البنفسجية و الماسح الالكتروني.

المواد المحضرة تستعمل كمحفز ضوئي في المحاليل المائية ( جزيء نموذج ازرق الميثيلين و

الميثيل البرتقالي)

**الكلمات المفتاحية :** التدرج اللوني ، عمليات الاكسدة المتقدمة، كيجن.

## Résumé

Le présent travail porte sur les procédés d'oxydation avancés (POA) qui permettent la dégradation en milieu aqueux des polluants organiques (bleu de méthylène et l'orange de méthyle) persistants et/ou toxiques pour l'homme et pour l'environnement.

Les polyoxométalates de type Keggin et de formule  $H_3PW_{11}O_{39}$  a été synthétisés et supportés sur  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  pour avoir trois nouveaux photocatalyseurs, ces derniers sont caractérisés par la spectroscopie infrarouge transformée par Fourier et UV-visible et microscopie à balayage électronique.

Les matériaux synthétisés sont utilisés comme photocatalyseurs dans des milieux aqueux (molécules modèles bleu méthylène et l'orange de méthyle).

**Mots clés :** POM , photodégradation, POA , Kiggen, photocatalyse.

## Abstract

The present work deals with Advanced Oxidation Processes (AOP) which allow the degradation in aqueous medium of organic pollutants (methylene blue and methyl orange) that are persistnt and / or toxic to humans and the environment.

The polyoxometalates of kiggen type and of formula  $H_3PW_{11}O_{39}$  were synthesizd and supportes on  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  to have thre new photocatalysts, these last characterized by infrared spectroscopy transformed by Fourier and UV-visible and Scanning electron microscope .

The synthesized materials are used as potocatalysts in aqueous media (methylene blue and methyl orange model molecules)

**Key words :** POM ,photodegradatio, AOP, photocatalysis.