



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

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génies des procédés

Spécialité : Génie chimique

Réf. :

Présenté et soutenu par :

Chacha Hana

Le : dimanche 26 juin 2022

Influence de le zinc dopage de BIT sur les propriétés photocatalytiques

Jury :

Mme	Hadjeb Rihana	MCB	Université de Biskra	Président
Mr	Guttaf Temem E	MCA	Université de Biskra	Examinateur
Mme	Menasra Hayet	MCA	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2021 - 2022

Remerciements

Dieu soit loué, Dieu soit loué, Dieu soit loué et grâce à Dieu qui m'a permis de faire ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement mon encadreur **Mme. Menasra Hayet** Maître de conférence A à l'université de Biskra, qui à diriger et suivre mes travaux et qui a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Grand merci à l'ensemble des membres **les doctorants. Smaili Lakhdar** et **Ounis Amina** du laboratoire de chimie et le laboratoire de céramique particulier Melle. **Necira Zelikha** Maître de conférence à l'université de Biskra, pour leur aides et leur facilitations données.

J'exprime également ma gratitude **Mr. Guttaf Temem Elhachemi** Maître de conférence A à l'université de Biskra, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, pour ses conseils judicieux et de sa participation au jury comme président. Mes remerciements vont également à **Mme. Hadjeb Rihana** Maître de conférence A à l'université de Biskra, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Vous avez mes plus profonds remerciements et ma reconnaissance

Dédicace

Je dédie ce travail à ma mère, puis mère, puis ma mère
« **Djamma** », et mon cher père « **Hamadi** », que Dieu
prolonge leur vie et fasse d'eux une couronne sur nos têtes.

Comme je n'oublie pas mes frères, ils ont toujours été à mes
côtés et m'a soutenu dans toutes les petites et grandes
« **Diaa** et **Haitham** et **Muhammad Al-Said** et **Abd Al-
Moumen** »

Que Dieu vous bénisse et gardez-moi un lien Après Dieu

Je dédie également ce travail à mon fiancé

« **Nasser Allah** »

s'il n'y avait pas eu son insistance et soutien, je ne serais pas
arrivé. Je remercie également toute ma famille et mes amis
pour leur soutien et leur aide.

Sommaire

Remerciements.....	I
Dédicace.....	II
Sommaire.....	III
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	VI
Introduction générale.....	01
Références bibliographiques.....	03

Chapitre I : Les pérovskites et multicouche pérovskite

I.1. Introduction.....	04
I.2. Les pérovskites	04
I.2.1. Définition et types de pérovskite ABO_3	04
I.2.1.1 Les structures pérovskites simples.....	05
I.2.1.2 Les structures pérovskites complexe.....	05
I.2.2 Structure Cristalline des Pérovskites	05
I.2.2.1 Polymorphisme.....	05
I.2.2.2 Pérovskite rhomboédrique.....	05
I.2.2.3 Pérovskite Orthorhombique	06
I.2.2.4 Pérovskite monoclinique et triclinique	06
I.2.2.5 Pérovskite tétragonale.....	06
I.2.3 Les pérovskites multicouches(s).....	06
I.2.3.1 Les pérovskites doubles.....	07
I.2.3.2 La Phase Aurivillius $Bi_4 Ti_3 O_{12}$	07
I.2.3.3 Le Aurivillius multicouches pérovskite	08
I.3. La photocatalyse.....	09
I.3.1 Principe et généralité sur la photocatalyse.....	09
I.3.2 Définition	09
I.3.3 Mécanisme de photocatalyse.....	09
I.3.4 paramètres influençant la photocatalyse.....	10
I.3.4.1 Effet du pH.....	10
I.3.4.2 Effet des agents oxydants.....	10
I.3.4.3 Effet de la masse du photocatalyseur.....	10

I.3.4.4 Effet du dopage.....	11
I.3.5 Applications de la photocatalyse.....	11
I.3.6 Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	11
I.3.7 Les critères d'un photocatalyseur.....	12
I.3.8 La Photocatalyse solaire.....	12
Références.....	15

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1.Introduction.....	16
II. 2 Synthèse et caractérisation du catalyseur.....	16
II.3. Caractérisation spectroscopique Infrarouge (FTIR).....	16
II.3.1 Principe de la spectrophotométrie infrarouge.....	16
II.3.2. Le spectre Caractérisation spectroscopique par UV-Visible.....	17
II.3.2.1. Définition.....	17
II.3.2.2 Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV visible.....	18
II.3.2.3 Loi de Beer Lambert.....	18
II.3.2.4 Calcule d'Energie de gap (Eg)	19
II.4 Généralité sur les colorants.....	20
II.4.1 Dégradation de colorant Rhodamine- B.....	20
Références.....	25

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	26
III.2. La Composition et la méthode de synthèse choisie pour l'étude.....	26
III.3. Caractérisations spectroscopiques deBZT.....	27
III.3.1. Spectroscopiques infrarouge (FTIR).....	27
III.3.2. Spectroscopie UV-visible.....	28
III.4 L'activité photocatalytique du Rh-B sur BZT (irradiation soleil et LampeUV).....	29
III. 5 Cinétique photocatalytique du colorant de la rhodamine-B Par Le soleil et lampe UV.....	32
III.6 Le mécanisme proposé	35
Références.....	36
Conclusion générale.....	37
Résumé.....	38
Abstract.....	39
الملخص.....	40

Liste des Figures

- Figure I.1:** Représentations de la structure pérovskite
- Figure I.2:** Présente la structure cristalline de $A_2B_2O_7$
- Figure I.3:** Exemple de la structure Aurivillius à base de Bismuth
- Figure I.4:** Processus photocatalytique
- Figure I.5:** Principe de la photocatalyse solaire.
- Figure II.1:** Présentation de l'appareil infrarouge.
- Figure II.2:** Spectromètre UV-visible.
- Figure II.3:** Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.
- Figure II.4:** Représentation schématique qui montre la mesure d'absorbance.
- Figure II.5:** Structure chimique de la Rhodamine- B (RhB).
- Figure II.6:** Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.
- Figure II.7:** La solution mère et la solution fille de RhB.
- Figure II.8:** a) Echantillons photocatalyse. b) une chambre photocatalyse.
- Figure II.9:** a) Echantillons soleil . b) photocatalyse soleil.
- Figure III.1:** Le spectre FTIR de la composition BZT calciné à 900°C.
- Figure III.2:** La courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $(h\nu)$.
- Figure III.3 :** Evolution temporelle d'absorption de Rh- B sur le catalyseur BZT et irradiation artificielle UV.
- Figure III.4 :** Evolution temporelle d'absorption de Rh- B sur le catalyseur BZT et irradiation naturelle soleil.
- Figure III.5:** L'évolution de dégradation de Rh-B en fonction de temps sous lampe UV
- Figure III.6:** L'évolution de dégradation de RhB en fonction de temps sous la lumière de soleil.
- Figure III.7 :** Cinétique de dégradation du colorant RhB par le photocatalyseur BZT.
(Lampe UV)
- Figure III.8 :** Cinétique de dégradation du colorant RhB sur BZT sous l'irradiation soleil.
- Figure III.9:** Cinétique de dégradation du colorant RhB par le photocatalyseur BZT.
(Lampe UV)
- Figure III.10:** Cinétique de dégradation du colorant RhB sur BZT sous l'irradiation soleil.

Liste de Tableaux

Tableau I.1 :Exemples de composés rapportés Aurivillius $\text{Bi}_2 \text{A}_{m-1} \text{B}_m \text{O}_{3m+3}$

Tableau II.1 : Principaux groupes chromophores et autochromes.

Tableau.II.2 : Propriétés physico-chimiques de la rhodamine B

Tableau.III.1 : Facteur de tolérance (t) et l'électro-neutralité.

Tableau.III.2:La constante de vitesse k_{app} et le coefficient de corrélation

Introduction générale

Introduction générale

Beaucoup de domaines de l'industrie chimique moderne sont basés sur les oxydes métalliques mixtes dont les oxydes de type pérovskite en raison de leur grande stabilité, leur excellente activité d'oxydation, leur prix le moins cher. Ils ont diverses applications en raison de leurs propriétés électroniques, catalytiques, optiques et magnétiques. Les oxydes de type Pérovskite ont la formule générale ABO_3 où A peut-être un métal alcalin, alcalino-terreux ou lanthanide, B peut être un métal de transition. Les ions métalliques au site A et/ou B peuvent être partiellement substitués par d'autres ions métalliques [1].

La chimie du Bismuth et en particulier celle des oxydes mixtes de Bismuth s'avère extrêmement riche. Elle conduit à un éventail de matériaux présentant un spectre de propriétés physiques particulièrement variées allant jusqu'à la supraconductivité des phases Bi-Sr-Ca-Cu-O découverte dernièrement [2].

La photocatalyse hétérogène fait partie des procédés d'oxydation avancée et peut être appliquée aussi bien à la désinfection de l'eau et de l'air qu'à la mise au point de surfaces, matériaux auto-nettoyants et auto-décontaminants. Relativement non sélective, la photocatalyse est également utilisée pour l'élimination et/ou la dégradation des polluants chimiques (pesticides, colorants, composés organiques volatils (COV)...). Ce procédé de désinfection/dépollution est présenté comme une technologie prometteuse avec un spectre d'applications potentielles ou déjà existantes, très large, et qui bénéficie notamment d'une mise en œuvre douce (à température ambiante et pression atmosphérique), propre et verte (source d'énergie peu ou pas polluante, absence de produits chimiques oxydants et de rejets polluants), peu coûteuse et aisée [3].

L'irradiation naturelle du soleil se compose de trois parties principales, à savoir les rayonnements ultraviolet, visible et proche infrarouge, qui peuvent être utilisés pour des applications spécifiques. La photocatalyse nous permet l'exploitation et l'utilisation d'une partie de cette énergie solaire [4].

L'objectif de notre travail est d'étudier la photo-catalyse de colorant Rhodamine-B en présence du nouveau catalyseur BZT de formule $Bi_{3.75}(Zn_{0.25})Ti_3O_{12}$ sous l'irradiation de la lumière naturelle de soleil et lampe-UV d'une puissance de 6W. Différentes techniques d'étude sont utilisées pour vérifier la pureté de catalyseur tels que DRX, FTIR, et de spectroscopie UV-visible pour l'étude photo-catalytique.

Après une introduction générale, le manuscrit est organisé en trois chapitres :

Introduction générale

- ⇒ Le premier chapitre comprendra : une synthèse bibliographique relative à l'identification des composés pérovskites multicouches, leurs propriétés photocatalytiques et leurs avantages
- ⇒ Le deuxième chapitre abordera les méthodes expérimentales utilisées dans cette étude, en particulier la préparation des solutions, les dispositifs utilisés et les protocoles expérimentaux.
- ⇒ Au troisième chapitre, les résultats et leurs discussions seront présentés, dans lequel la poudre de céramique BZT sera introduite en premier. Le colorant Rhodamine-B est ensuite hydrolysé en présence de ce catalyseur sous rayonnement naturel (soleil) et lampe-UV.
- ⇒ Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Références

- [1] **Abdelhakim Benaïcha**, synthèse et propriétés des oxydes $\text{La Fe}_{1-x} \text{Cu}_x\text{O}_3$, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra, **2018**.
- [2] **N.Bouaziz** .mémoire de mastre Elaboration et caractérisation du matériauBMTT.Université Mohamed Khider de Biskra, Mémoire de master,**2021**.
- [3] **M. KELLER Nicolas , M. ANDRE Philippe** . Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes. Application au traitement de l'air et aux textiles auto-décontaminant. UNIVERSITÉ DE STRASBOURG, thèse de doctorat, **2013**.
- [4] B. Torck, Tech. L'ingénieur J 1200, **1992**.

Chapitre I :

**Généralité sur Les pérovskites et
multicouches pérovskites en
photo-catalyse.**

Chapitre I Les pérovskites et multicouches pérovskites en photo-catalyse

I.1.Introduction

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Von Pérovskite, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium CaTiO_3 avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABO_3 , où **A** étant le cation le plus gros, **B** le plus petit et **O** l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure. La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABO_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série des propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural. Afin de présenter une introduction générale consacrée aux propriétés catalytiques des oxydes type pérovskite, une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristallographie de ce type structural sera donnée [1].

I.2. Les pérovskites

I.2.1.Définition et types de pérovskite ABO_3

Les matériaux oxydes de type pérovskite ABO_3 ont marqué un intérêt grandissant depuis de nombreuses années grâce à la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure (selon le besoin). Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau produisant ainsi de nouvelles propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B. On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygène le milieu des arêtes du cube [2].

distingue généralement deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B : pérovskite simple et complexe.

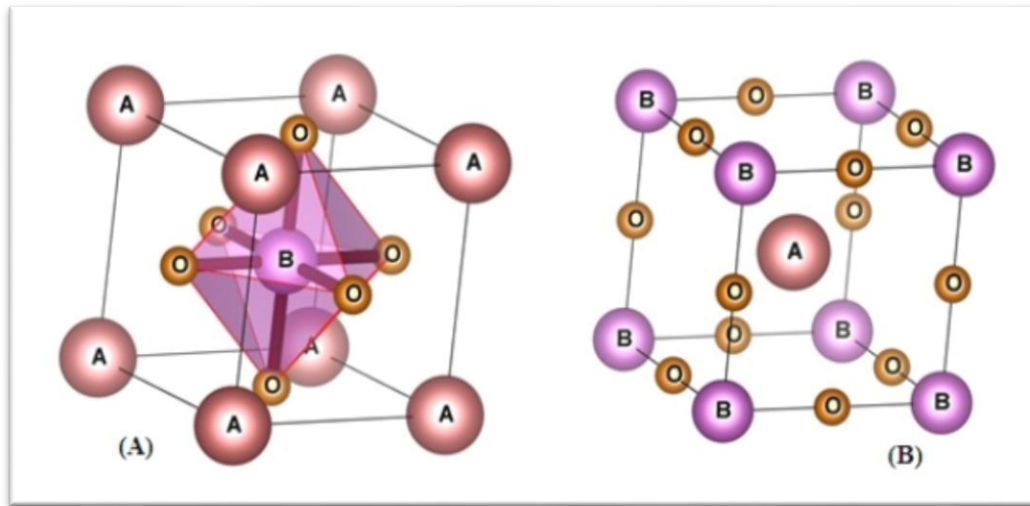


Figure I.1: Représentation de la structure pérovskite [2]

I.2.1.1. Les structures pérovskites simples.

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$, $BaMnO_3$, $KnbO_3$,).

I.2.1.2 Les structures pérovskites complexe .

Ce sont les structures dont l'un des sites A ou B est occupé par différents types de cations ($PbMg_{1/2}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$, $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$, $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$, $PbCo_{0.25}Mn_{0.75}O_3$...) [3].

I.2.2 Structure Cristalline des Pérovskites

I.2.2.1 Polymorphisme

Un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans $BaTiO_3$ et $KNbO_3$ on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

Rhomboédrique ↔ Orthorhombique ↔ Tétraogonale ↔ Cubique

Ces changements de phase sont réversibles et toutes ces formes polymorphes possèdent une maille unitaire pseudo cubique avec $a \approx 4 \text{ \AA}$. Il convient de noter que les trois formes sont ferroélectriques à plus basse température [4].

I.2.2.2 Pérovskite rhomboédrique

En plusieurs matériaux, la maille cubique peut avoir une petite déformation à la symétrie rhomboédrique. Si cette déformation n'élargit pas la maille unitaire, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaire respectivement avec les angles rhomboédriques $\alpha = 90^\circ$ ou $\alpha = 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme

Chapitre I Les pérovskites et multicouches pérovskites en photo-catalyse

l'exige la maille de plus grande unité avec $\alpha = 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , LaNiO_3 [5].

I.2.2.3 Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique.

D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 [5].

I.2.2.4 Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 et CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.), tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple ; les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'un pseudo maille monoclinique avec $\beta = 90^\circ$ [6].

I.2.2.5. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est le probablement BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas, les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordu (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le Baryum est coordonné, par quatre oxygène à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autre à 2.88 \AA . Dans l'iso type PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , cela peut être lié à la puissance plus grande de la polarisation et le rayon ionique du Pb (II) , ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [7].

I.2.3 Les pérovskites multicouches(s)

Une autre famille de composés à structure pérovskite connue est celle des composés en couche(s). Ces matériaux possèdent des propriétés différentes suivant leur composition ainsi que leur organisation cristalline. Elles peuvent ainsi être utilisées pour leurs propriétés diélectriques, leur conduction ionique ou leurs propriétés magnétiques. De ce fait, ces pérovskites peuvent être utilisées dans une large gamme d'applications. Les familles de pérovskites en couche(s) les plus fréquemment rencontrées sont présentées dans la suite de cette partie [8].

Chapitre I Les pérovskites et multicouches pérovskites en photo-catalyse

I.2.3.1 Les pérovskites doubles

La structure pyrochlore de structure cristalline ($Fd\bar{3}m$) et de formule générale $A_2B_2O_7$ où A est un cation au degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4. Dans une maille cubique à faces centrées de paramètre $a \approx 5\text{\AA}$, les cations sont situés aux sommets de la maille et aux centres des faces, les anions sont situés au quart des diagonales et forment un cube d'arête $a/2$ dont le centre est vide [9] .

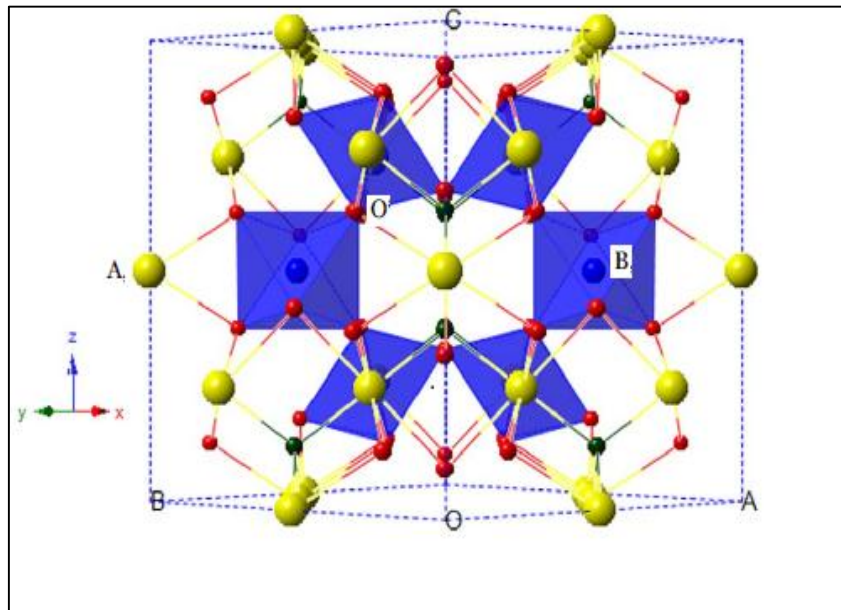


Figure I.2 : Présente la structure cristalline de $A_2B_2O_7$ [10]

Les pyrochlores sont une classe importante de matériaux dans diverses applications technologiques telles que la luminescence, la conductivité ionique, l'immobilisation des déchets nucléaires, les revêtements de barrière thermique à haute température, le contrôle des gaz d'échappement des automobiles, les catalyseurs, les piles à combustible à oxyde solide, les conducteurs ioniques/électriques, etc [11] .

I.2.3.2 La Phase Aurivillius $Bi_4Ti_3O_{12}$

La formule générale des composés de la famille des Aurivillius est $(Bi_2O_2)^{2+}(Am-1BmO_{3m+1})^{2-}$, où A et B représentent des ions avec une valence et un rayon ionique appropriés par exemple : A : Bi , Pb , Ba , Sr, Ca Et K,.. B : Ti, Nb, Ta, W, Mo, Fe et Cr). La couche de type pérovskite $[Am-1BmO_{3m+1}]$ est prise en sandwich entre les feuillets de type fluorite $(Bi_2O_2)^{2+}$, où m représente le nombre de couches de type pérovskite dans la structure. [12, 13] La figure I.3 présente un exemple de chaque couche selon la variation de nombre m . On note que $Bi_4Ti_3O_{12}$; ($A : Bi^{3+}$, $B : Ti^{4+}$, $m=3$) est à trois couches.

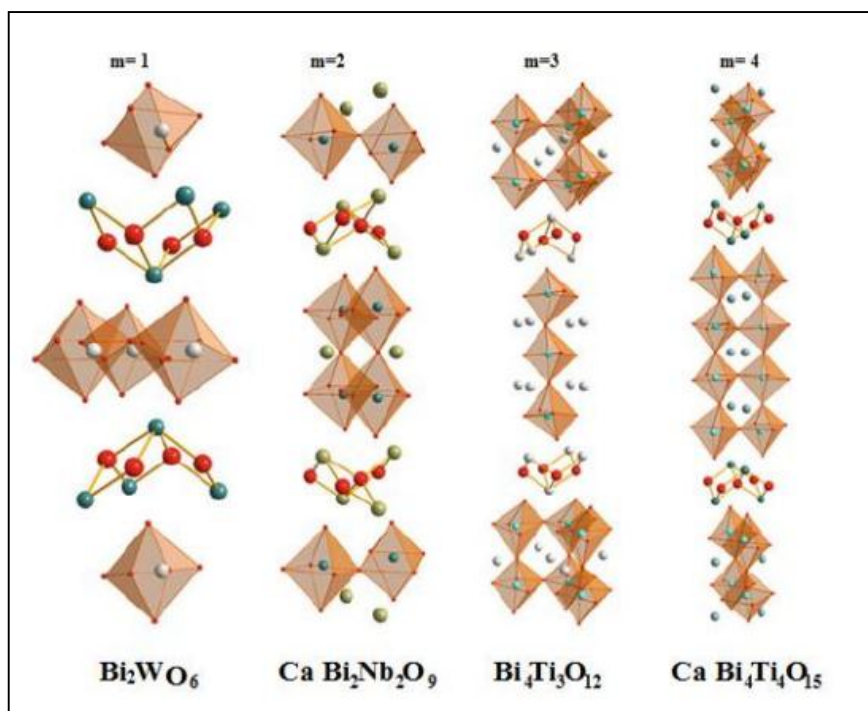


Figure I.3: Exemple de la structure Aurivillius à base de Bismuth [14]

I.2.3.3. Les Aurivillius multicouches pérovskite

Les composés d'Aurivillius de formule $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{Am-BmO}_{3m+1})^{2-}$ avec $m > 3$ couches s'appelle « pérovskite like-layers ». Par exemple à six couches de type pérovskite ont été moins signalés car certains d'entre eux sont structur ellement instable [15] . Par contre les deux exemples $\text{Sr}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ et $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ sont des composés d'Aurivillius qui ont des structures stables [16,17] caractériser par une augmentation de désordre des cations du site A.

Selon B. Frit [18]en 1992, il mentione plus de 70 composés aurivillius correspondent à des valeurs de m allant de 1 à 8, et le tableau suivant illustre quelques exemples.

Tableau I.1 : Exemples de composés rapportés Aurivillius $\text{Bi}_2 \text{A}_{m-1} \text{B}_m \text{O}_{3m+3}$

$m = 1$:	Bi_2WO_6 [6], Bi_2MoO_6 [7], Bi_2TeO_6 [8], $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$, $\text{Bi}_2\text{TaO}_5\text{F}$ and $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$ [9]
$m = 2$:	$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ [4, 10], $\text{Bi}_2\text{PbNb}_2\text{O}_9$ [4, 5], $\text{Bi}_2\text{CaNb}_2\text{O}_9$ [4, 5], $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ [1]
$m = 3$:	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [4], $\text{Bi}_2\text{LaTi}_3\text{O}_{12}$ [11, 12], $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Nb}_3\text{O}_{12}$ [13]
$m = 4$:	$\text{Bi}_4\text{BaTi}_4\text{O}_{15}$ [4], $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$ [4], $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ [4], $\text{Bi}_{4.5}\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ [4]
$m = 5$:	$\text{Bi}_4\text{Pb}_2\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ [4], $\text{Bi}_5\text{NaNb}_4\text{O}_{18}$ [1], $\text{Bi}_{2.5}\text{Na}_{3.5}\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ [13], $\text{Bi}_4\text{Pr}_2\text{Ti}_3\text{Fe}_2\text{O}_{18}$ [14, 15]
$m = 6$:	$\text{Bi}_4\text{Pb}_3\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ [13]
$m = 7$:	$\text{Bi}_4\text{Pb}_4\text{Ti}_7\text{O}_{24}$ [13]
$m = 8$:	$\text{Bi}_9\text{Ti}_3\text{Fe}_5\text{O}_{27}$ [16]

Les références du tableau I.1 sont citées dans l'article de B Frit [18]

I.3. La photocatalyse

I.3.1. Principe et généralité sur la photocatalyse

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 en ce qui concerne le comportement photo-électrochimique des semi-conducteurs, oxydes métalliques, à large bande du gap, sous l'influence des travaux de Fujishima et Honda. Vers le milieu des années 80 l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de polluants par action photocatalytique.

La photocatalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution.

On présentera dans cette partie les principes de la photocatalyse, les matériaux utilisés ainsi que les applications actuellement développées avec le photocatalyseur connu jusqu'à aujourd'hui [19].

I.3.2 Définition

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. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur [20].

I.3.3 Mécanisme de photocatalyse

Les mécanismes physico-chimiques fondamentaux de la photocatalyse sont l'absorption des photons UV, la génération de photo-électrons et de photo-trous, l'adsorption des réactifs, et la proportionnalité de la vitesse de réaction à la masse de catalyseur, au flux photonique et au taux de recouvrement des réactifs sur la surface. Alors, les polluants inorganiques sont oxydés à leur degré maximal d'oxydation où ils deviennent des anions inoffensifs. Les polluants organiques (produits chimiques variés, pesticides, colorants, explosifs, solvants, carburants, médicaments...) sont totalement minéralisés en CO_2 et H_2O [21].

Chapitre I Les pérovskites et multicouches pérovskites en photo-catalyse

L'oxyde TiO_2 (anatase) reste le meilleur photocatalyseur à des applications environnementales.

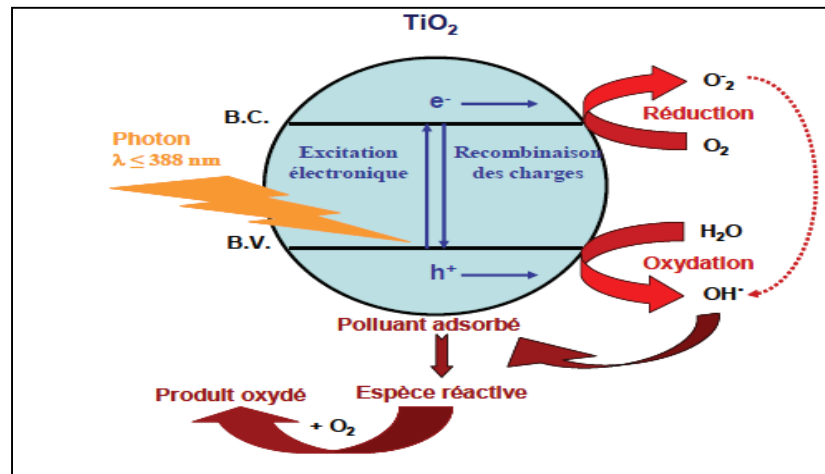


Figure I.4 : Processus photocatalytique [22]

I.3.4 Paramètres influençant la photocatalyse

I.3.4.1 Effet du pH

Le pH pour lequel la charge de surface est nulle est appelé pHPZC, ce qui signifie : Point zéro charge et qui est un paramètre essentiel déterminant la charge de surface d'un photocatalyseur. Par exemple pour le TiO_2 ce point est situé dans une gamme de pH de 6 à 6.5. Quand, le pH de la solution est supérieur au pHPZC, le TiO_2 aura tendance à adsorber les polluants chargés positivement par contre quand le pH est inférieur au pHPZC, le TiO_2 aura tendance à adsorber les polluants chargés négativement [22].

I.3.4.2 Effet des agents oxydants

L'oxygène peut jouer un grand rôle dans le piégeage des électrons, quant à sa présence et sa quantité restent des paramètres essentiels dans la photocatalyse. En effet ce piégeage des électrons évite la recombinaison des paires e^-/h^+ . Comme c'est le cas de H_2O_2 et de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ qui sont très bénéfiques pour la photoxydation [23].

I.3.4.3 Effet de la masse du photocatalyseur

En ce qui concerne l'utilisation du photocatalyseur, il y a une limite de concentration à ne pas dépasser afin de dégrader notre polluant, au-dessus de ce seuil, il risque d'y avoir une diminution du taux d'élimination de ce composé à dégrader. Plus la quantité du photocatalyseur augmente, plus le nombre des sites actifs au niveau de sa surface sera important, ce qui augmentera la production des radicaux hydroxyles et superoxyde.

Chapitre I Les pérovskites et multicouches pérovskites en photo-catalyse

Cependant, si cette quantité dépasse la valeur optimale, il y aura une mauvaise absorption de la lumière à cause de l'agglomération des particules du catalyseur ce qui rend la surface indisponible [24] .

I.3.4.4 Effet du dopage

L'exemple de TiO₂ dopé est très avantageux dans la photodégradation des composés organiques dans les eaux usées vu que les dopants ont la possibilité d'éviter la recombinaison des paires e⁻/h⁺ . En utilisant un métal alcalin comme dopant par exemple, il y aura un transfert de charge à cause de la différence d'électronégativité entre le Ti et le M²⁺ ce qui augmente l'activité photocatalytique aussi ces métaux alcalins peuvent aussi provoquer une déformation du réseau cristallin ce qui donne lieu à des défauts dans le cristal qui va aussi éviter la recombinaison et améliorer éventuellement l'activité photocatalytique [25] .

I.3.5 Applications de la photocatalyse

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

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, Ciments,..).
- Purification et potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

I.3.6 Avantages et inconvénients de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer : Il s'agit d'une technique destructive et non sélective , minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces , elle se déroule à température et pression ambiantes , le catalyseur utilisé est non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché , elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants , elle nécessite une faible consommation d'énergie .Parcontre les inconvénients de la photocatalyse comme toute technique, elle est limitée par : limitation par le transfert de masse , récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction , colmatage des filtres,efficacité et durée de vie de la lampe limitée , les eaux usées troubles diminuent l'effet catalytique [26] .

Chapitre I Les pérovskites et multicouches pérovskites en photo-catalyse

I.3.7 Les critères d'un photocatalyseur

Plusieurs critères doivent être retenus pour la sélection d'un matériau semi-conducteur utilisé tant que photocatalyseur :

- l'énergie des photons incidents (radiations UV ou visible) doit être supérieure à l'énergie de la bande interdite, pour permettre l'activation du semi-conducteur. Présente les bandes interdites de différents semi-conducteurs pouvant être utilisés en photocatalyse le potentiel redox de la bande de conduction doit être plus négatif que le potentiel de réduction des espèces chimiques (cas d'une réaction $A + e^- \rightarrow A^-$) et le potentiel redox de la bande de valence doit être plus positif que le potentiel d'oxydation des espèces chimiques (cas d'une oxydation).
- il doit présenter une inertie chimique et être photo-stable, dans l'air ou dans l'eau selon l'application
- sa toxicité doit être faible voire nulle. Parmi, les nombreux semi-conducteurs connus, le TiO_2 est le plus souvent utilisé pour des applications environnementales. Le TiO_2 est un oxyde métallique relativement peu abondant mais aisément productible, selon les procédés chlorures et sulfates, à partir de minerais d'ilménite ($FeOTiO_2$) et de rutil (TiO_2). Sous forme de poudre de (nano)particules ou de solution colloïdale, il est utilisé dans les médicaments en tant que pigment blanc (excipient de gélules par exemple), dans les produits cosmétiques, le dentifrice, les peintures, les filtres de cigarettes, les colorants alimentaires .

I.3.8 La Photocatalyse solaire

La photocatalyse hétérogène c'est l'irradiation par la lumière solaire, c'est-à-dire les photons issus du rayonnement solaire. Ce procédé de traitement emploie une source d'énergie inépuisable et économique pour conduire à des réactions photochimiques. La photocatalyse solaire est un procédé de traitement prometteur, mais présente encore certains inconvénients tels que la mise en forme du catalyseur ou la recombinaison importante des charges photogénérées [27] .

Chapitre I Les pérovskites et multicouches pérovskites en photo-catalyse

Dans le cas d'irradiation solaire, seul le rayonnement UV et une partie du rayonnement visible sont utilisables [28].

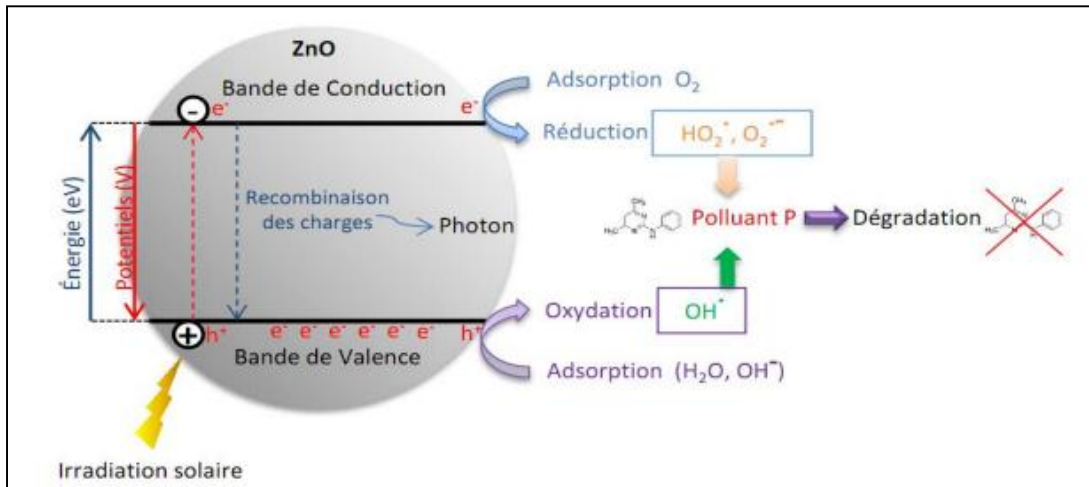


Figure I.5 : Principe de la photocatalyse solaire [28]

Références

- [1] **Omar Ben Mya**.thèse doctorat Synthèse et Caractérisation de la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}$. Université Mohamed Khider – Biskra. Faculté des Sciences exactes et des sciences. **2015**.
- [2] **B. Ilschner et Ch. Janot**, Matériaux émergents, 19,118 **2001**.
- [3] **C. Lecat-Tillier et al.** Européen Polymer Journal, 5, 437 **1980**.
- [4] **LiozEtgar**, Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology **2016**.
- [5] **J. Park, S. Lee and Park J-G** Phys. Rev. B 62 (13.848). **2000**.
- [6] **J. Deisenhofer, D. Braak, H-K A. rug von Nidda, J .Hemberger, RM .Eremina, V A. Ivanshin, AM. Balbashov, G. Jug, A .Loidl, Kimura T and Tokura Y.** Phys. Rev. Lett. 95 (257202). **2005**.
- [7] **M.T. Tlili, M. Bejar, E. Dhahri, M. Sajieddine, M.A. Valente, E.K. Hlil**, Materials Characterization 62 (243).**2011**.
- [8] **J . Alonso, E. Mzayek, et I. Rasines**, « A new kind of B cations 1 : 3 ordering in cubic perovskites: The oxides $\text{Ba}(\text{M}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})\text{O}_3$ (M = Li, Na) », Mater. Res. Bull., vol. 22, no 1, p. 69-74, janv. **1987**.
- [9] **H.Korichi.**,Synthèse et caractérisation d'une nouvelle solutionsolide de type pyrochlore de formule $\text{Bi}_{1.5}\text{Nb}_{1.5}\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$: application catalytique), mémoire de magistère, USTO MB, Algérie **2014**.
- [10] **D.James** , Aldridge et al, journal of solid state chemistry,256 19-26, **2017**.
- [11] **Y. Cun, Z. Yang, J. Liao, J. Qiu, Z. Song, et Y. Yang**, « Enhancement of upconversion luminescence of three-dimensional ordered macroporous $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} by co-doping of Li^+ ions », Mater. Lett., vol. 131, p. 154-157, **2014**.
- [12] **M. Khachane**, Etude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux)et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur gaz, These De doctorat, univ.Sud Toulon-Var, France, **2008**.
- [13] **Giess E. A, Scott B. A, Burns G, Smith A. W, Olson B. L, O’Kane D. F**, Materials Research Bulletin, **5, (2),109-115**.
- [14] **Jiagang.Wu**, Advances in Lead-Free Piezoelectric Materials, Springer Singapore,p379-396, **2018**.
- [15] **J. Zhou, F.X. Wu, Y.B. Chen, S.T. Zhang, Y.F. Chen**, Structural stability of layered $\text{nLaFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{BiFeO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, and $\text{SrTiO}_3\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films, J. Mater. Res. 27 (23) 2956–2964.**2012**.

- [16] **J.F. Fernandez, A.C. Caballero, M. Villegas, J. de Frutos, L. Lascano,** Relaxor behavior of $Pb_xBi_4Ti_{3+x}O_{12+3x}$ ($x=2,3$) Aurivillius ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 81 (25) 4811–4813. **2002.**
- [17] **S.T. Zhang, Y.F. Chen, H.P. Sun, X.Q. Pan, W.S. Tan, Z.G. Liu, N.B. Ming,** Structural and electrical properties of c-axis epitaxial homologous $Sr_{m-3}Bi_4Ti_mO_{3m+3}$ ($m=3, 4, 5,$ and 6) thin films, *J. Appl. Phys.* 94 (1) 544–550. **2003.**
- [18] **B. Frit and J. P. Mercurio,** *Journal of Alloys and Compounds*, 188 27 35 JA LCOM 9004. **1992.**
- [19] **Meng L. J., Teixeira V. & Dos Santos M. P.** *Thin Solid Films*, 442, 93-97. **2003.**
- [20] **Piscopo, A.** Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz, **2002.**
- [21] <https://new.societechimiquedefrance.fr>
- [22] **X. Shen** , " 10 - Molecularly Imprinted Photocatalysts . " *Tin Molecularly Imprinted Catalysts* , S. Li , S. Cao , S. A. Piletsky , and A. P. F. Turner , Eds . , edAmsterdam : Elsevier , p.(211-228). **2016.**
- [23] **I K. Konstantinou and T. A. Albanis** , " TiO_2 - assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution : kinetic and mechanistic investigations : a review " , *Applied Catalysis B : Environmental* , vol . 49 ,pp . (1-14) ,**2004** .
- [24] **S. Chakrabarti and B. K. Dutta** , " Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst " , *Journal of hazardous materials* , vol . 112 ,pp .(269-278) , **2004** .
- [25] **G. Liu , X. Zhang , Y Xu , X. Niu , L. Zheng , and X. Ding** . " The preparation of Zn^{2+} -doped TiO_2 nanoparticles by sol - gel and solid phase reaction methods respectively and their photocatalytic activities " , *Chemosphere* . vol . 59. pp . 1367-1371 .**2005.**
- [26] **K.M. Schindler, M. Kunst,** Charge - carrier dynamics in titania powders, *The Journal of Physical Chemistry* 94 .8222-8226. **1990.**
- [27] **Kopp G., Lean J.L.,** A new, lower value of total solar irradiance: Evidence and climate significance, *Geophys. Res. Lett.*, 38, (1–7). **2011**
- [28] **S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak,** Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today*, 147, (1–59). **2009.**

Chapitre II :
Techniques expérimentales

Chapitre II Technique expérimentale

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, les différentes techniques de mesure de poudre céramique choisie et produite par la méthode sels fondus seront décrites et sont utilisation comme catalyseur pour la dégradation du contaminat Rhodamine-B sera déterminées sous l'effet d'irradiation naturelle (soleil) et artificielle (lampe UV- 6W).

II. 2. Synthèse et caractérisation du catalyseur

La solution solide choisie pour notre étude est la composition chimique suivante

• $\text{Bi}_{3.75}(\text{Zn})_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ abrégée BZT.

Elle est préparée à partir du mélange des produits de départ (oxydes de base et Bi_2O_3 , TiO_2 Dopant ZnO) Par la méthode sel fondus.

La pureté de produit est vérifié par l'équipe du laboratoire LCA, sous la direction de Dr Menasra H., par les méthodes DRX, MEB/ EDX.[1]

II.3. Caractérisation spectroscopique Infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'identification basée sur l'absorption par l'échantillon du rayon IR. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cationoxygène 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. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [2].

II.3.1. Principe de la spectrophotométrie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière.

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine

Chapitre II Technique expérimentale

infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul.

Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques. Elles sont illustrées figure II.1 en prenant pour exemple la liaison C-H [3] .



Figure II.1 :Présentation de l'appareil infrarouge

II.3.2. Le spectre Caractérisation spectroscopique par UV-Visible dans la théorie

II.3.2.1. 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 [4].

Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption, qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes, il est obtenu par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, ou le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ζ_{max}) [5] .



Figure II.2: Spectromètre UV-visible

II.3.2.2. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV visible

Une source de lumière est rendue monochromatique à travers un système dispersant (prisme) ou un système diffractant (réseau).le faisceau est doublé. Un faisceau traverse la cuve et l'autre sert de référence (passe à travers une cuve de solvant).un photomultiplicateur enregistre le spectre de transmission $T=I/I_0$ puis traite l'information de façon à donner l'absorption. Le spectre est ensuite affiché et traité par un ordinateur qui détermine les différentes longueurs d'onde d'absorption maximale ainsi que les absorptions correspondantes [6] .

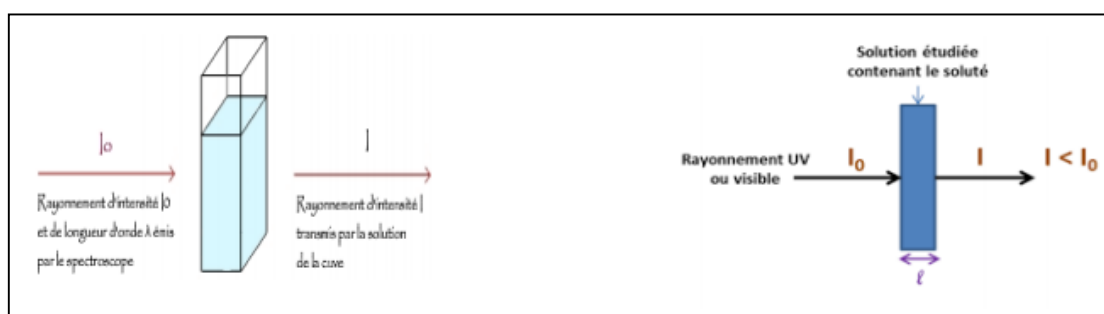


Figure II.3: Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible

II.3.2.3 Loi de Beer Lambert

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible [7] .

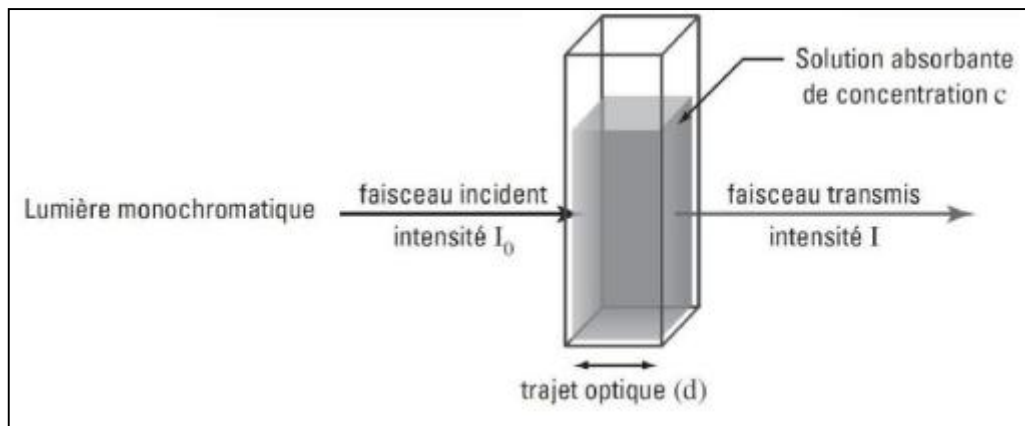


Figure II.4: Représentation schématique qui montre la mesure d'absorbance

L'analyse par la spectroscopie UV-Visible a été réalisée au laboratoire

II.3.2.4 Calcule d'Énergie de gap (E_g)

L'énergie de la bande interdite d'un semi-conducteur décrit l'énergie nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Une détermination précise de la bande l'énergie de l'écart est cruciale pour prédire la photophysique et les propriétés photochimiques des semi-conducteurs. En particulier, ce paramètre est souvent mentionné lorsqu'on discute des propriétés photocatalytiques des semi-conducteurs.

En 1966 Tauc a proposé une méthode d'estimation de l'énergie de la bande interdite de semi-conducteurs amorphes on utilisant des spectres d'absorption optique [8] .

Sa proposition a été développée par Davis et Mott.[9.10] La méthode Tauc est basée sur l'hypothèse que le coefficient d'absorption dépendant de l'énergie α peut être exprimé par l'équation (1) suivante :

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g)$$

Où h est la constante de Planck,

ν est la fréquence du photon,

E_g est l'énergie de la bande interdite et

B est une constante.

Le facteur γ dépend de la nature de la transition électronique et est égal à 1/2 ou 2 pour les bandes interdites de transition directe et indirecte, respectivement [11].

Chapitre II Technique expérimentale

II.4 Généralité sur les colorants

Les matières colorantes sont un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylene, etc.). [12] Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée [13]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I-1

Tableau II. 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères :

- Résistance A l'abrasion.
- Stabilité Photolytique Des couleurs.
- Résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressées à la photodégradation (irradiation soleil et lampe UV-Visinle) de la rhodamine B en présence et en absence du catalyseur BZT.

II.4.1. Dégradation de colorant Rhodamine- B

La Rhodamine B (Rh-B) est classée parmi les colorants néfastes pour la santé et l'environnement. Plusieurs auteurs se sont intéressés à cette substance afin de l'éliminer. C'est ainsi que nombreuses méthodes d'élimination ont été mises à contribution, parmi lesquelles, on cite l'oxydation par le persulfate activé [14], l'adsorption la dégradation catalytique par H₂O₂/Fenton, l'ozonation la sonochimie la photodégradation catalytique [15] .

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de la rhodamine B

Composés	Formule brute	Abréviation	Pka	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	λ _{max} (nm)
Rhodamine B	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl	RhB	3.7	479.01	0.79	551-555

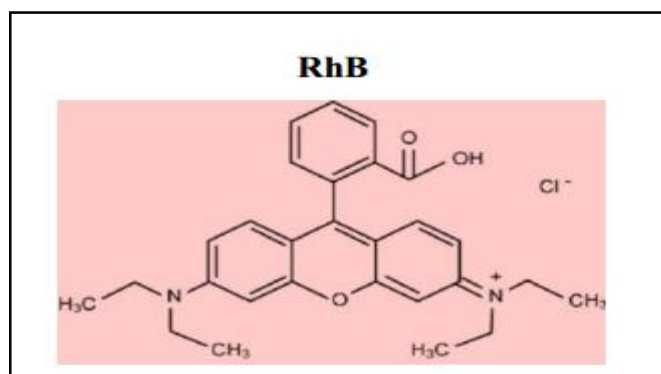


Figure II.5 :Structure chimique de la Rhodamine- B (RhB)

Avant d'entamer la dégradation de la rhodamine B, la première approche consiste en la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-Visible de ce colorant, c'est-à-dire la détermination de λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration.

Le spectrophotomètre UV-Vis monofaisceau utilisé est un appareil de marque UV mini-1240 Shimadzu. Les cuves utilisées sont en verre de 1cm de diamètre.

Le spectre UV/Visible de la Rh-B est représenté sur la Figure II.6.

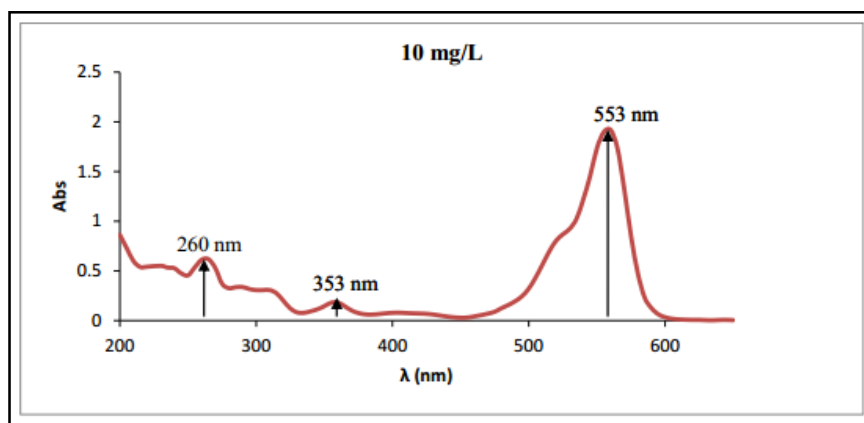


Figure II.6: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde du rhodamineB

Le spectre d'absorption de la rhodamine B aqueux montre une multitude de bandes à 265, 310, 353 nm et une intense bande dans le visible à 553 nm. Le spectre obtenu est similaire à celui trouvé par Sharma et al. Pour la suite des travaux, nous avons considéré la bande à 553nm [16].

Chapitre II Technique expérimentale

➤ *Préparation des solutions*-----

La solution mère de Rh-B de concentration (0.5 g/l) a été préparée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées, sont préparés dans des fioles jaugées de 100 ml.

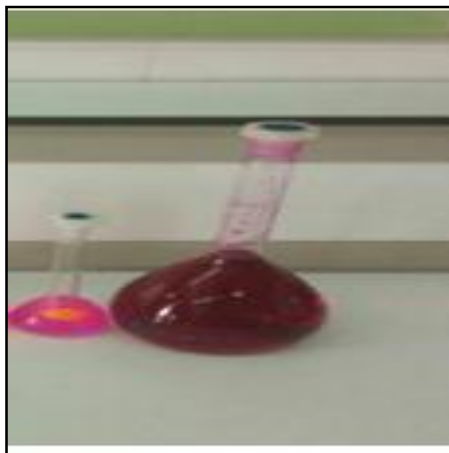


Figure II.7 : la solution mère et la solution fille de RhB

➤ *Type de Lampe-UV*-----

VL-6.LC

6W-254nm Tube

6W-365nm Tube

POWER: 6W Made in France

➤ *Montage Utilisé et mode opératoire photocatalytiquesous Lampe -UV*-----

Dans une cellule photocatalytique et sous refroidissement en circuit fermé avec de l'eau (25 °C), nous ajoutons 0,1 g de BZT à 100 ml de solution RH-B d'absorbance mesurée (553 nm) au début de l'expérience, puis mélangeons le mélange réactionnel dans l'obscurité pendant 30 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique (Schéma 3). On allume le Lamb-UV en maintenant la solution sous agitation constante, et des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers (toutes les 15 minutes) pendant 180 minutes à l'aide d'une seringue (5 ml) suivi d'une filtration à l'aide d'une centrifugeuse (type Hertich) pour séparer le deux phases. Les échantillons sont analysés par un spectrophotomètre UV-Vis.

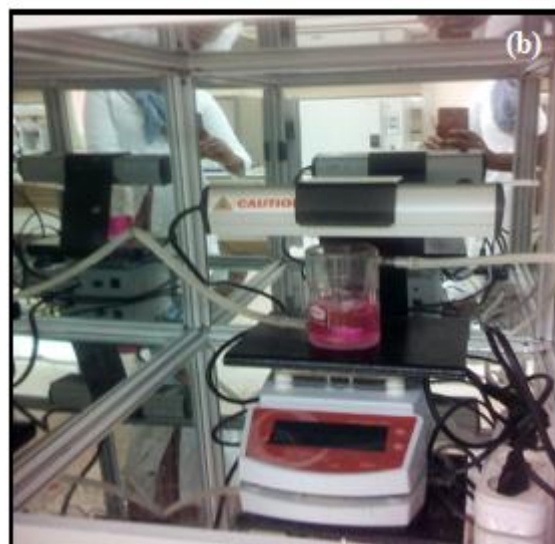
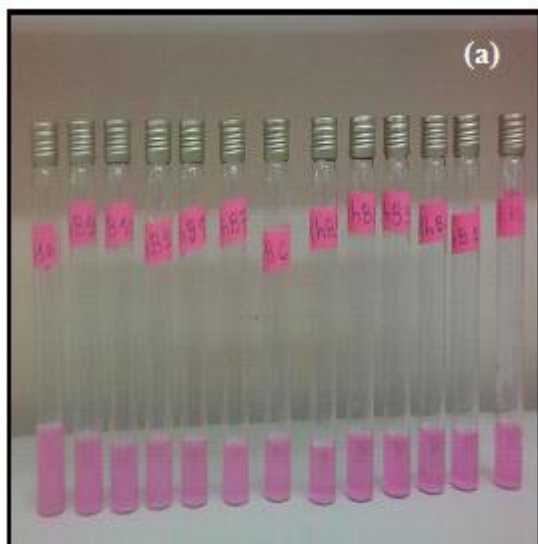


Figure II.8: a) Echantillons photocatalyse

b) une chambre photocatalyse

➤ *Montage Utilisé et mode opératoire sous irradiation naturelle*-----

Selon les mêmes étapes précédentes pour la photocatalyse sous rayonnement ultraviolet artificiel (365 nm), on fait la photocatalyse sous le rayonnement lumineux naturel du soleil et sous refroidissement en circuit fermé d'eau (25°C) (**Figure II.9**).

on note que l'expérience est réalisé dans la région de Biskra de 11h00 du matin jusqu'à 15h00 l'après-midi de le mois mai où le rayonnement est plus élevé.



Figure II. 9 : a) Echantillons de l'irradiation soleil

b) photocatalyse sous soleil

Référence :

- [1] **Smaili Lakhdar et Menasra Hayet**, analyse CRAPC Laghouat, **2022**.
- [2] **L.Chebil**, acylation des flavonoïdes par les lipases de candida antarctica et de pseudomonascepacia : études cinétique, structurale et conformation elle, institut national polytechnique de lorraine,**2006**.
- [3] **HELALI Sihem**. "Application de la Photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UVA/UVB)». Thèse de Doctorat, Université de Lyon, **2012**.
- [4] **N.Yahiaoui**, 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**.
- [5] **Meyer et Denier** « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », Bull. Un. Phys. 784. P (895 – 908), **1996**.
- [6] **A BEN BOUABDELLAH, M SAIDI**. Validation du médicament venlafaxine par la méthode d'analyse UV visible par des calculs statistiques.UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, **2017**.
- [7] **A. Soum-Glaude**, "Analyse expérimentales et simulation numérique d'un procédé PACVD pour le dépôt de couches minces à vocation mécanique", Thèse de doctorat, Université de Perpignan, **2006**.
- [8] **J. Tauc, R. Grigorovici,A. Vancu**, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. Phys. Status Solidi B, 15, 627–637. **1966**.
- [9] **E.Davis,N Mott**. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. Philos. Mag., 22, 0903–0922. **1970**.
- [10] **N. F Mott, E. A Davis**, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials; OUP Oxford, **2012**.
- [11] **J. I Pankove**. Optical Processes in Semiconductors; Courier Corporation, **1971**.
- [12] **E.Guivarch**, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques". Thèse de Doctorat, Université de Marne-la-Vallée, **2004**.

- [13] **N Barka**, "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté". These Université Ibn Zohr Agadir, N°65, p40-65, **2008**.
- [14] **M. Sharma, J. Singh, S. Basu**, Efficient metal ion adsorption and photodegradation of Rhodamine-B by hierarchical porous Fe-Ni@SiO₂ monolith, *Microchem. J.* 145 (708–717). **2019**.
- [15] **A.A. Isaria, A. Payana, M. Fattahi, S. Jorfi, B. Kakavandi**, Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO₂ anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO₂/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies, *Applied Surf. Sci.* 462 (549-564). **2018**.
- [16] **M. Sharma, J. Singh, S. Basu**, Efficient metal ion adsorption and photodegradation of Rhodamine-B by hierarchical porous Fe-Ni@SiO₂ monolith, *Microchem. J.* 145(708–717), **2019**.

Chapitre III :
Résultats et discussion

Chapitre III Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons l'étude détaillée des évolutions structurales morphologiques et catalytiques liés aux remplacements du Bismuth par un autre élément, à savoir le Zinc (Zn), en site A de l'aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (abrégée BIT). Les différents résultats de cette étude obtenus principalement par, FTIR et UV-Visible sont également discutés.

III.2. La Composition et la méthode de synthèse choisie pour l'étude

Nous limiterons notre étude expérimentale à l'étude de la composition à trois couches $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ dopé dans le site A de l'aurivillius par le Zn^{+2} .

On sait que les ions zinc ont un rayon ionique de 0,74 Å proche de rayon ionique de Bismuth (1.17 Å) [1]. et de rayon ionique de titane (0.74Å), Donc on peut le substituer en position A (Bi^{+3}) ou en position B (Ti^{+4}).

La synthèse de notre échantillon BZT a été faite par la méthode sels fondus à partir d'un mélange d'oxydes Bi_2O_3 , TiO_2 , (des oxydes de bases) et ZnO (dopant) avec (1 :1) moles (NaCl/KCl). La pureté de la composition est vérifié par les techniques d'analyses DRX et MEB/EDX (voir l'annexe) .

Rappelons qu'avant la synthèse du composé Aurivillius BZT, les conditions de la stabilité de la structure, (facteur de tolérance (t) et l'électro-neutralité) avec le nouveau dopage au site A, ont été vérifiées.

Tableau III.1 : facteur de tolérance (t) et l'électro-neutralité

$\text{Le facteur de tolérance de Goldschmit}(t) : t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = 0.7945$
r_A les rayons ioniques des éléments de site A (Bi^{+3}), (Zn^{+2})
r_B les rayons ioniques de Ti^{+4}
r_O le rayon ionique d'oxygène O^{-2}
l'électro-neutralité : +23.75 des cations (Bi^{+3}), (Zn^{+2}) et (Ti^{+4}) en face au -24d'oxygène

Chapitre III Résultats et discussion

La structure Aurivillius n'est stable que si le facteur t est compris entre 0,88 et 1,09 . Ainsi, d'après le tableau III.1, on peut dire que le composé, après dopage, est structuralement stable.

D'après le tableau III.1, on constate que, l'électro-neutralité est assurée par l'apparition de lacunes d'oxygène car, le Zn^{2+} est un dopant de valence inférieure à celle de Bi^{3+} . Ce type de dopant peut entraîner une contraction de la maille pérovskite dans l'aurivillius qui provoque l'augmentation de la conductivité du matériau [2].

III.3.Caractérisations spectroscopiques de BZT

III.3.1. Spectroscopiques infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (FTIR) est une analyse complémentaire qui nous renseigne sur la formation et la stabilisation de la structure de phase après dopage du composé $Bi_4Ti_3O_{12}$. La figure III.1, illustre le résultat de cette analyse dans l'intervalle comprise entre $4000-400\text{cm}^{-1}$ en présentant le spectre de BZT calciné à 900°C avec KBr.

Le premier constat sur la figure au-dessous, montre les bandes les plus importantes qui s'étendent de 790 cm^{-1} à 527 cm^{-1} . Ces bandes d'absorption ont été attribuées et assignées aux vibrations d'étirement antisymétrique dans la liaison Ti–O–Ti de TiO_6 , un octaèdre régulier qui assignent la phase Aurivillius (BIT). Ces données spectrales étaient cohérentes avec les valeurs de la littérature [3-4].

Le pic vers 1622 cm^{-1} et la bande large dans l'intervalle $[3500, 3030]\text{ cm}^{-1}$ ont été attribués à la vibrations de H-O de l'eau absorbée par le KBr qui a été utilisé pour diluer les échantillons dans les pastilles [5].

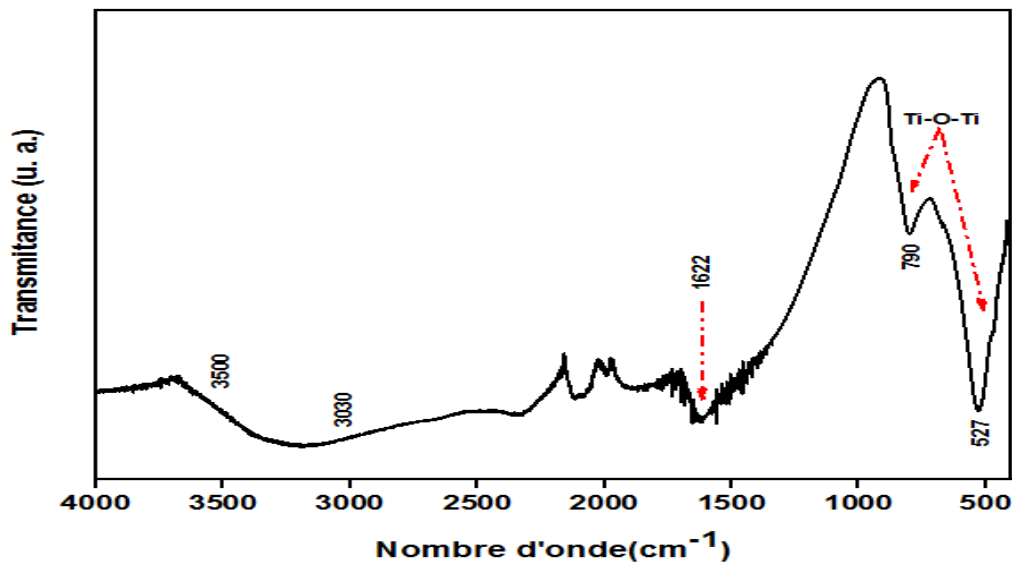


Figure III.1 : Le spectre FTIR de la composition BZT calciné à 900°C

III.3.2. Spectroscopie UV-visible

Dans un premier temps, on a essayé d'évaluer les propriétés optiques du composé BZT en calculant l'énergie de gap E_g (énergie de la bande interdite) à partir des données du spectre d'absorption UV-vis 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. La figure III.2, présente la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$).

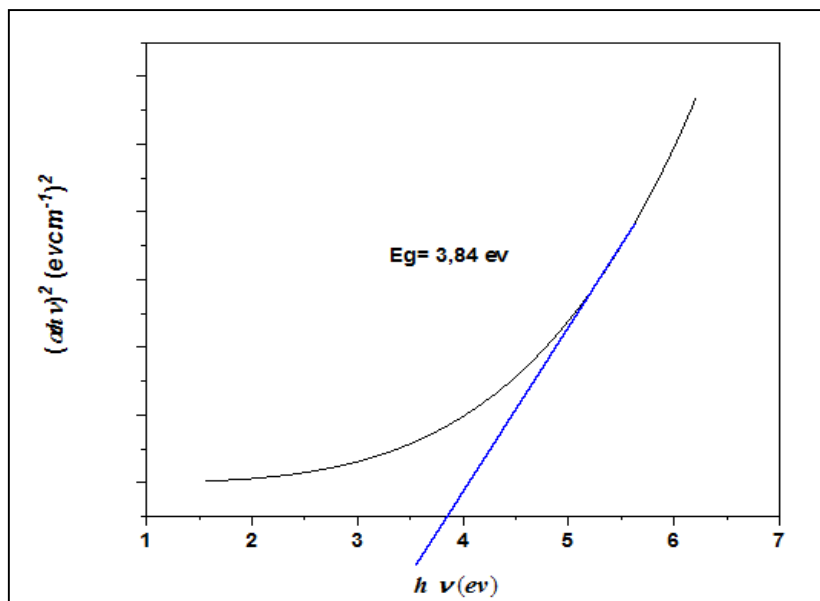


Figure III.2 : la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$).

Chapitre III Résultats et discussion

III.4 L'activité photocatalytique du Rh-B sur BZT (irradiation soleil et lampe UV)

Afin de tester l'efficacité de la dégradation du RhB sous l'effet de la photocatalyse sous l'irradiation Lampe-UV et naturelle (soleil) en presenceducatalyseur BZT, les étapes suivantes ont été suivies :

- ✓ 100mg de catalyseur BZT est dispersé dans 100 ml de 1mg.L-1de solution aqueuse RhB.
- ✓ On agite le mélange hétérogène pendant 30 min dans l'obscurité pour obtenir l'équilibre adsorption-désorption.
- ✓ La réaction de dégradation est effectuée pendant 180 min pour les deux expériences (sous la lumière de Lampe-UV et sous soleil).
- ✓ 5 ml de la solution mélangée est prélevé tous les 15 min.
- ✓ Après la centrifugation (3000 tours par minute) pendant 10 min, on mesure l'UV des solutions pour détecter l'absorbance de RhB
- ✓ On calcule l'efficacité de la photocatalyse selon l'équation suivante :

$$R\% = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100$$

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

A_t : Absorbance à un instant t du traitement.

La figureIII.3 et III. 4 présente l'évolution temporelle du spectre d'absorption de Rh-Bsur BZT et irradiation soleil et lampe UV.

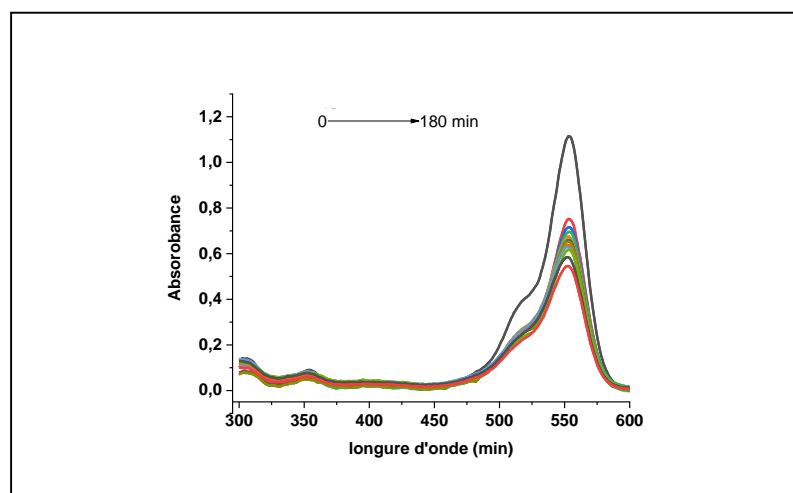


Figure III.3: évolution temporelle d'absorption de Rh- Bsur le catalyseur BZT et irradiation artificielle UV

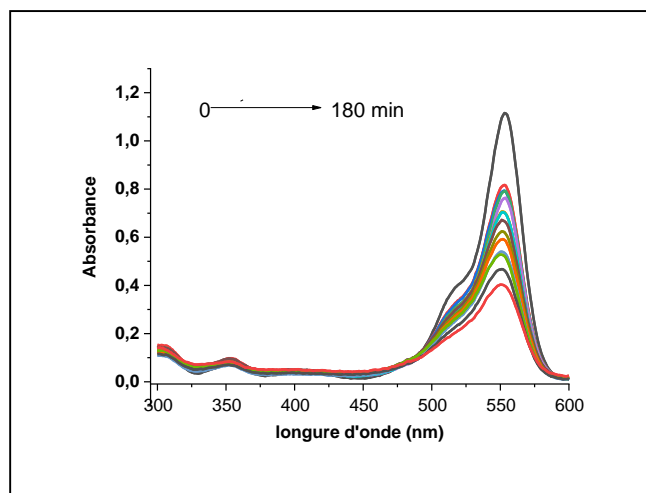


Figure . III.4: évolution temporelle d'absorption de Rh- B sur le catalyseur BZT et irradiation naturelle soleil

A partir de ces deux formes, utilisant le BZT comme photocatalyseur, on voit clairement la diminution de l'absorption du Rh-B lorsque le temps d'irradiation naturelle est augmenté par rapport à l'irradiation artificielle par la lampe UV. 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 B est détruite et qu'aucun produit intermédiaire n'est produit.

Les deux figures suivantes **III.5** et **III.6**, montre le pourcentage temporel de dégradation de Rh- B par le photocatalyseur (BZT). On constate que, le pourcentage de dégradation est plus élevé par l'irradiation naturelle (soleil) (~64%). que par l'irradiation artificielle par la lampe UV(~51%). Cela signifie que le spectre solaire est riche au rayonnement qui rend le matériau plus efficace envers la dégradation des contaminants colorés.

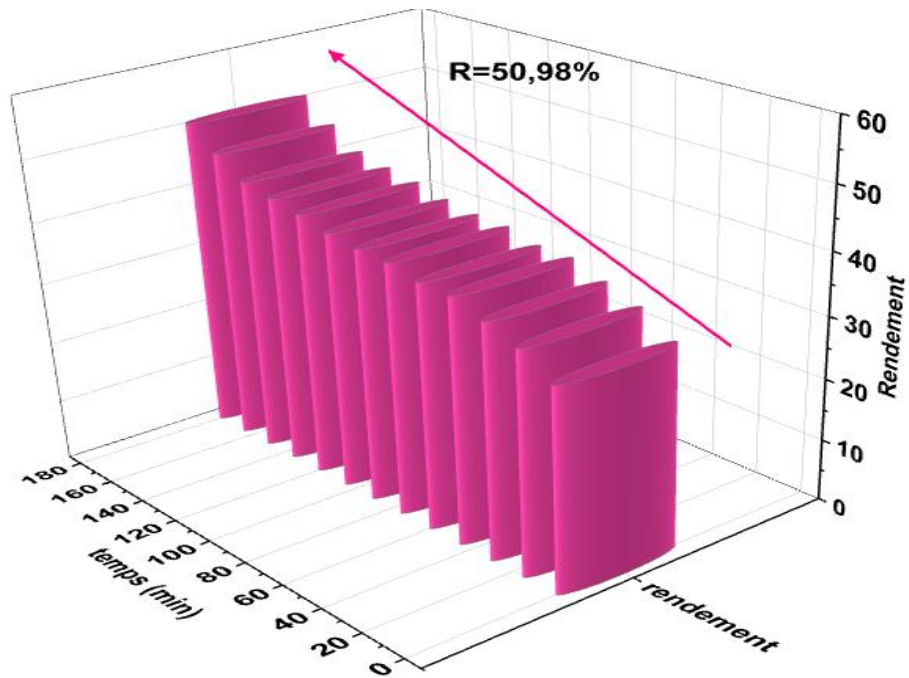


Figure III.5 : l'évolution de dégradation de Rh-B en fonction de temps sous lampe UV

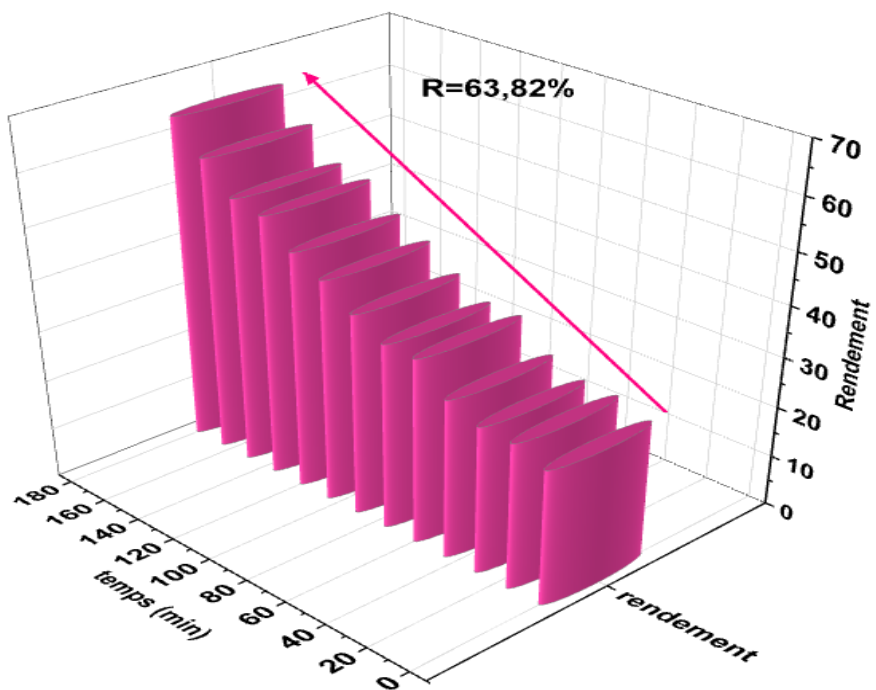


Figure III.6 : l'évolution de dégradation de RhB en fonction de temps sous la lumière de soleil

III.5. Cinétique photocatalytique du colorant de la rhodamine-B Par Le soleil et Lampe

La cinétique de la photodégradation des colorants par des oxydes pérovskites ou aurivillius [6, 4], est décrite comme étant celle des réactions d'ordre **un** avec une vitesse qui a pour l'équation I

$$V = - \frac{dc}{dt} = K_{app} \cdot C \dots\dots\dots \text{Equation I}$$

OÙ

V : vitesse de dégradation photocatalytique (mg L⁻¹ min⁻¹)

Kapp : constante apparente de dégradation (min⁻¹)

C : concentration en solution du colorant (mg L⁻¹)

t : Temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation (avec la limitation: C= C₀ quand t= 0 min aboutit à l'équation suivante:

$$Ct = (1/A_0) * ((A_0 C_0) - (C_0(A_0 - A_t))) \dots\dots\dots \text{Equation II}$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = K_{app} \cdot t \dots\dots\dots \text{Equation III}$$

Le régression linéaire **R²** et la constante de vitesse pseudopremière ordre **k(min⁻¹)** des deux irradiations est déduite du tracé de la courbe (C_t/C₀)= f (t) sur la **Figure III (7, 8)** puis Ln(C_t/C₀)= f (t) sur la **Figure III (9, 10)**.

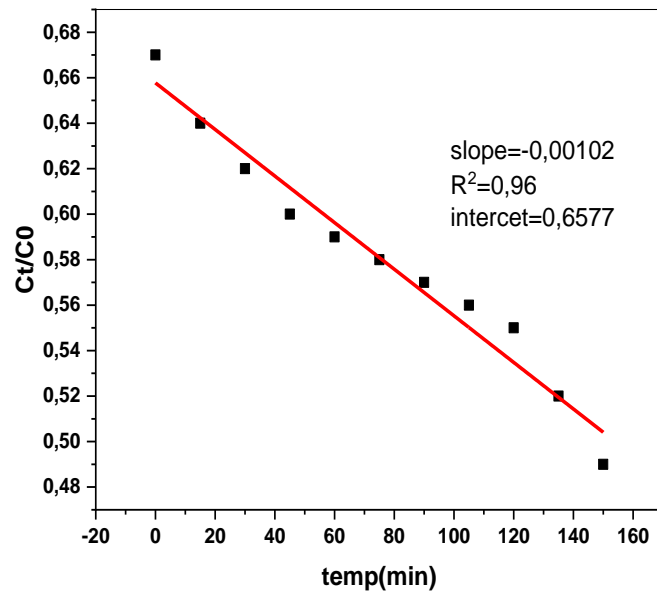


Figure III.7 : Cinétique de dégradation du colorant RhB par le photocatalyseur BZT (Lampe UV)

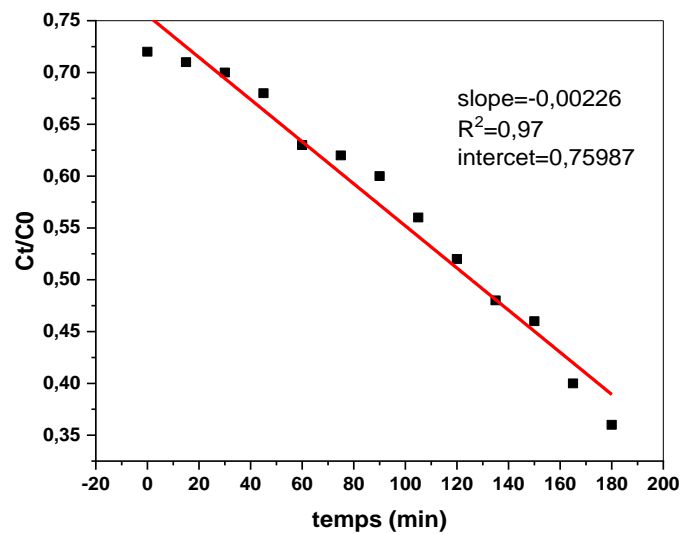


Figure III.8 : Cinétique de dégradation du colorant RhB sur BZT sous l'irradiation soleil

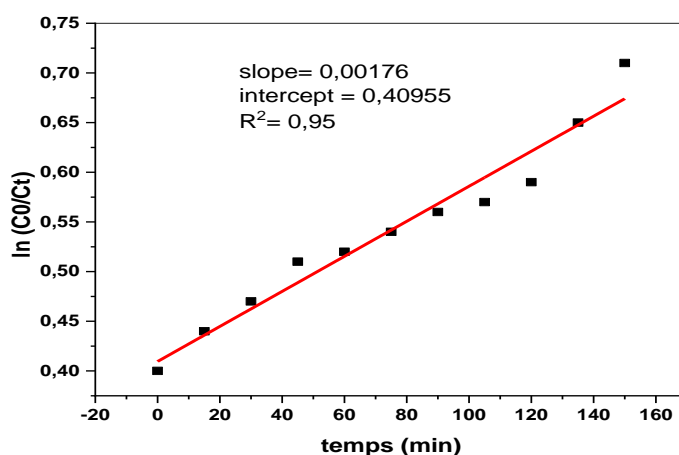


Figure III.9 : Cinétique de dégradation du colorant RhB par le photocatalyseur BZT (Lampe UV)

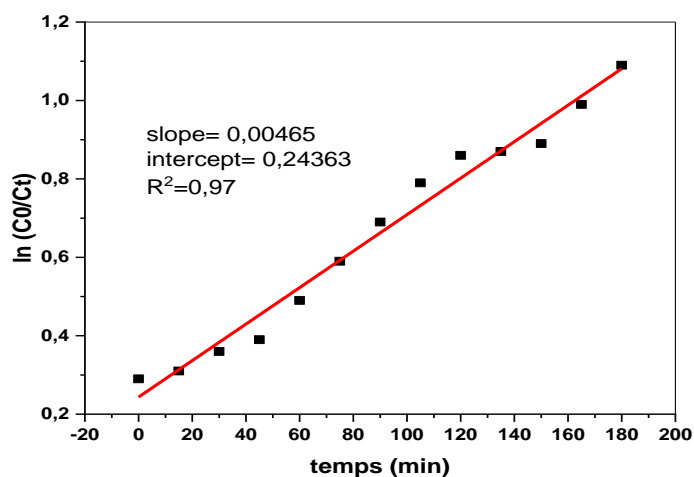


Figure III.10 : Cinétique de dégradation du colorant RhB sur BZT sous l'irradiation soleil

Le tracé de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps donne une droite avec un coefficient de corrélation très élevés, signifiant que la dégradation est d'ordre apparent 1 (selon Lungmuir). La constante de vitesse k_{app} le coefficient de corrélations ont inuméré dans le tableau III.2

Tableau.III.2: La constante de vitesse k_{app} et le coefficient de corrélation

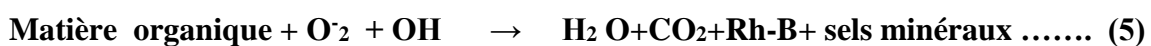
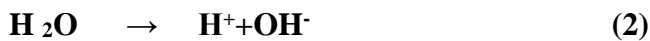
Type d'irradiation	R^2	$K_{app} (min^{-1})$
Naturelle (soleil)	0.97	0.00465
Artificiel (lampe uv)	0.95	0.00176

Chapitre III Résultats et discussion

III.6 Le mécanisme proposé

L'application d'un rayonnement lumineux, en présence d'oxygène et d'humidité, un électron est excité et passe de la bande de valence vers la bande de conduction du semiconducteur BZT. L'électron laisse dans la bande de valence une lacune, qu'on nomme «trou». Rh-B se comporte comme un donneur d'électrons et va réagir avec l'oxygène adsorbé pour donner le radical superoxyde [7] Rh-B^+ peut oxyder Rh-B directement ou réagir avec H_2O pour générer des radicaux $\text{OH}\cdot$. Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le O_2 pour former des radicaux super oxydes $\text{O}_2^{\cdot-}$ [8] et par la suite H_2O_2 (réaction de photo-réduction). Donc, l'absorption de photons permet la production d'espèces oxydantes ou réductrices en surface du semi-conducteur. Ces espèces générées (principalement des radicaux $\text{OH}\cdot$ très oxydants) dans l'environnement proche du catalyseur à partir de l'eau et de l'oxygène de l'air [9], provoquent la destruction partielle du (Rh-B), parce que le rendement photocatalytique est faible.

On peut schématiser le processus en cinq réactions suivantes :



Références

- [1] **R. D. Shannon** Acta Cryst. A32, 751-767.**1976.**
- [2] **Z.Necira**, « Étude de système quaternaire $x\text{PbZrO}_3\text{-yPbTiO}_3\text{-zPb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3\text{-zPb}(\text{Ni}_{1/3}, \text{Sb}_{2/3})_{1/2}\text{O}_3$ près de la frontière morphotropique de phase(FPM) », Thèse de doctorat , université Mohamed Khider Biskra Algérie , **2018.**
- [3] **H. Gu, P. Chen, Y. Zhou, M. Zhao, A. Kuan, X. Li**, Ferroelectrics 211 (1–4) 271–280.**1998.**
- [4] **Chen, Zhiwu**, et al. "Enhanced photocatalytic performance over $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanosheets with controllable size and exposed {0 0 1} facets for Rhodamine B degradation." *Applied Catalysis B: Environmental* 180. 698 706. **2016.**
- [5] **L. Xie, J. Ma, Z. Zhao, H. Tian, J. Zhou, Y. Wang, J. Tao, X. Zhu**, Colloid Surf. A 280(1–3) 232–236.**2006.**
- [6] **V. Stengl, S. Bakardjieva**, J. Phys. Chem. C 114 19308–19317.**2010.**
- [7] **U. I. Gaya**, Principles of Heterogeneous Photocatalysis, Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids, Springer Netherlands , (1-41), ISBN 978-94-007-7775-0, **2014.**
- [8] **L. Rizzo, S. Meric, D. Kassinos, M. Guida, F. Russo, V. Belgiorno**, Degradation of diclofenac by TiO_2 photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays, wat. Res. 43 (979 – 988), **2009.**
- [9] **G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro, L. Palmisano**, Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry, Journal of Chemical Communications 33 (3425-3437), **2007.**

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce manuscrit, nous avons à synthétiser et caractériser la poudre céramique de formule $\text{Bi}_{3.75}(\text{Zn})_{0.25}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ abrégée BZT à basse température ($<1000^\circ\text{C}$) par la méthode des sels fondus. Ce travail s'est également concentré sur la décomposition du colorant Rh-B en présence de poudre de BZT pure comme catalyseur sous un rayonnement naturel (soleil) et artificiel (une lampe ultraviolet de 6 W).

La pureté de BZT a été structurellement confirmée par : la diffraction des rayons X et l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .

L'étude comparative du type de rayonnement lors de la photocatalyse a permis d'aboutir aux points suivants :

⇒ L'efficacité de dégradation du Rh-B pendant 180 min est de 63,82 % sous irradiation naturelle et 50.98% sous irradiation artificielle.

⇒ La cinétique de réaction est de premier ordre sous les deux types d'irradiation avec une constante de vitesse k_{app} . qui varie entre 0.00176 et 0.00465 min^{-1}

l'énergie de gap 3.84 (eV) et les résultats photocatalytique confirme que BZT est un catalyseur promoteur sous soleil que l'irradiation artificielle UV.

Résumé

Notre objectif est d'étudier le matériau Aurivillius multicouche BZT de formule générale $\text{Bi}_{3.75}\text{Zn}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et son effet photo-catalytique de dégradation du colorant Rhodamine-B (Rh-B) sous deux types d'irradiation (Solaire et lampe UV de puissance 6W).

Le technique d'analyse FTIR ont été utilisée pour s'assurer de la pureté de produit BZT synthétisé par la méthode sels fondus. Quant à spectrophotomètre UV- visible, il a été utilisé pour mesurer l'efficacité de la dégradation du colorant Rh-B, car on a trouvé que l'efficacité de dégradation solaire du Rh-B pendant 180 min est de 63,82 % plus grande que l'irradiation artificielle (50.98%) et la cinétique de réaction est de premier ordre sous les deux types d'irradiation avec une constante de vitesse k_{app} qui varie entre 0.00176 et 0.00465 min^{-1} .

Mots clés

Aurivillius, énergie de gap, Rh-B, catalyseur, photo-catalyse

Abstract

Our objective is to study the Aurivillius BZT material of general formula $\text{Bi}_{3.75}\text{Zn}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and its photo-catalytic effect for degradation of the color Rhodamine-B (RH-B) under two types of irradiation (solar and UV -lamp 6W).

The FTIR analysis technique was used to ensure BZT product purity synthesized by the molten salts method. As for UV-visible spectrophotometer, it was used to measure the effectiveness of the degradation of the RH-B dye, as it has been found that the RH-B solar degradation efficiency for 180 min is 63.82 % greater than artificial irradiation (50.98%) and the reaction kinetics are of first order under the two types of irradiation with a K_{APP} speed constant which varies between 0.00176 and 0.00465 min^{-1} .

Keywords:

Photocatalysis, Aurivillius, band gap, Rh-B, catalysis

هدفنا في هذا العمل هو دراسة مركب Aurivillius BZT ذو الصيغة العامة $Bi_{3.75}Zn_{0.75}Ti_3O_{12}$ وتأثيرها على تفكك اللون الرودامين-ب (RH-B) تحت نوعين من التشعيع (الطاقة الشمسية و مصباح فوق البنفسجي بقوة 6 واط. استخدامنا تقنية التحليل FTIR للتأكد من نقاوة المركب BZT الذي تم تصنيعه بواسطة طريقة الملح المصهور. أما بالنسبة لمقياس الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية ، فقد تم استخدامه لقياس فعالية تدهور صبغة RH-B ، حيث تم العثور على أن كفاءة التفكك بإشعاع الطاقة الشمسية RH-B لمدة 180 دقيقة كبيرة، وصلت الى 63.82 %، مقارنة بالإشعاع الاصطناعي (50.98 %)، وحركية التفاعل هي من الدرجة الأولى بثابت سرعة K_{APP} يتراوح بين 0.00176 و 0.00465 min^{-1}

كلمات مفتاح:

التحفيز الضوئي، المحفز، Aurivillius ، طاقة الفجوة