

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr. BADAOU MOHAMED

Spécialité : Chimie

Option : Chimie des Matériaux

Intitulée

***ETUDE DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DES
CATALYSEURS Bi_2O_3 ET WO_3 SYNTHETISES VIS-A-VIS LA
DEGRADATION DE L'ORANGE II ET DU PHENOL***

Soutenue le... 22/02/2018... Devant le jury composé de :

<i>Président</i>	Mr. K. GUEMRA	Professeur	Université DJILLALI LIABES-Sidi Belabbes
<i>Examineurs</i>	Mr. H. BELARBI	Professeur	Université IBN KHALDOUN Tiaret
	Mr. A. KADARI	M.C.A	Université IBN KHALDOUN Tiaret
	Mr. A. BENGHALEM	Professeur	Université DJILLALI LIABES-Sidi Belabbes
	Mme. Z. ZIZI	Professeur	Université DJILLALI LIABES-Sidi Belabbes
<i>Directeur de thèse</i>	Mr. M. CHAIB	Professeur	Université IBN KHALDOUN Tiaret

Année universitaire : 2017/2018

DEDICACE

Je dédie ce travail

A mes chers parents

A ma femme

A mes chères princesses

Sirine Salsabil et Alaa Israa

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

*Je remercie particulièrement le Professeur **Mr Messaoud CHAIB** qui a bien voulu diriger ma thèse et m'ont constamment éclairé de leurs connaissances. Je tiens à adresser toute ma gratitude, pour leur disponibilité à mon égard et pour la confiance qu'ils m'ont témoigné en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de mon travail de recherche. J'ai pu apprécier pendant ma thèse leurs grandes qualités Scientifiques, Humaines et Culturelles.*

*Je suis très honoré, et je remercie Monsieur le Professeur **Kaddour GUEMRA** de l'Université de **Djillali Liabs** de Sidi-Belabess , pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance.*

J'adresse mes plus vifs remerciements aux membres de jury qui ont bien voulu me faire l'honneur et le privilège d'être examinateurs de ma thèse :

*Monsieur **El-Hbib BELARBI** Professeur de l'université **IBN KHALDOUN** de Tiaret*

*Monsieur **Ahmed KADARI** Maître de conférence classe «A » de l'université **IBN KHALDOUN** de Tiaret*

*Madame **Zahia ZIZI** Professeur à université **DJILLALI LIABES** Sidi **BELABBAS***

*Monsieur **Abderrezak BENGHALEM** Professeur à université **DJILLALI LIABES** Sidi **BELABBAS***

*Je souhaite également remercier Monsieur le professeur **FERNANDO JUAN BELTRAN** et Madame **ANA REY BARROSO** de l'université d'Extremadura –Badajoz-Espagne pour leur accueil chaleureux et leur aide qu'ils m'ont réservé durant la période de mon stage.*

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale..... 01

1^{ère} partie

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Bibliographie sur les Oxydes Etudies : Bi₂O₃ et WO₃

1. Introduction.....	06
2. Oxyde de bismuth Bi ₂ O ₃	09
2.1. Généralités.....	09
2.2. Polymorphisme de l'oxyde de Bismuth (III).....	10
➤ Phase α-Bi ₂ O ₃	10
➤ Phase β-Bi ₂ O ₃	11
➤ Phase γ-Bi ₂ O ₃	12
➤ Phase δ-Bi ₂ O ₃	13
2.3. Propriétés électriques.....	15
2.4. Domaine d'application.....	17
3. Oxyde de tungstène WO ₃	19
3.1. Généralités.....	19
3.2. Propriétés cristallographiques.....	19
3.3. Propriétés électroniques et optiques.....	23
3.4. Propriétés électrochromisme.....	23
3.5. Domaine d'application.....	24

CHAPITRE II : Photocatalyse Hétérogène

1. Introduction.....	26
2. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA).....	26
2.1. Procédé Fenton.....	27
2.2. Ozonation (O ₃).....	27
2.3. Peroxonation.....	28
2.4. Procédé Photo-Fenton (H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / UV)(Photocatalyse homogène).....	28
2.5. Photolyse de peroxyde d'hydrogene (H ₂ O ₂ / UV).....	29
2.6. Photolyse de l'ozone (O ₃ /UV).....	29
2.7. Photo-peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂ / UV).....	30
3. Photocatalyse hétérogène.....	30
4. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	31
5. Principaux paramètres influençant la dégradation photocatalytique.....	34
5.1. L'oxygène.....	34
5.2. L'intensité du flux lumineux.....	34
5.3. La température.....	35
5.4. Le pH de la solution.....	35
5.5. La concentration du catalyseur.....	35
5.6. La concentration initiale du polluant.....	36
5.7. L'addition des oxydants (H ₂ O ₂).....	36
6. Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	37
6.1. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	37
6.2. Adsorption physique (ou physisorption).....	38
6.3. Modèles d'isothermes d'adsorption.....	38
6.3.1. Modèle de Langmuir.....	38
6.3.2. Modèle de Freundlich.....	41
7. Les composés organiques traités par photocatalyse.....	41
7.1. Acides carboxyliques.....	41
7.2. Phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques).....	42
7.3. Composés chlorés.....	43
7.4. Composés azotés.....	43
7.5. Composés soufrés.....	44
7.6. Pesticides.....	44

7.7. Huiles.....	44
7.8. Colorants.....	45

2^{ème} partie

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : Synthèse et Caractérisations des Catalyseurs

1. Elaboration des matériaux photocatalyseurs.....	48
1.1. Synthèse hydrothermale.....	48
1.1.1. Définition	48
1.1.2. Principe	48
1.1.3. Technique	48
1.1.4. Avantages du processus hydrothermal.....	49
1.1.5. Conception l'appareil hydrothermique.....	50
2. Produits chimiques.....	51
3. Préparation de l'oxyde de bismuth.....	51
4. Préparation de l'oxyde de tungstène.....	53
5. Caractérisation des matériaux photocatalyseurs.....	55
5.1. Caractérisation de l'oxyde de bismuth (β -Bi ₂ O ₃).....	55
5.1.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	55
5.1.2. Spectroscopie des photoélectrons (XPS).....	56
5.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	59
5.1.4. Spectroscopie de Réflectance Diffuse (DRS).....	60
5.1.5. Détermination de la surface spécifique par BET.....	61
5.1.6. Détermination de pH point zéro (PZC).....	62
5.2. Caractérisation oxyde de tungstène (WO ₃).....	64
5.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	64
5.2.2. Spectroscopie des photoélectrons (XPS).....	65
5.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	68
5.2.4. Spectroscopie de Réflectance Diffuse (DRS).....	69
5.2.5. Détermination de la surface spécifique par BET.....	69
5.2.6. Détermination de pH point zéro (PZC).....	70

CHAPITRE IV : Activité Photocatalytique des Catalyseurs

1. Produits et Méthodes d'analyse.....	72
1.1. Réactifs.....	72
1.1.1. Le phénol.....	72
1.1.2. L'orange II.....	73
1.2. Analyse de phénol par HPLC.....	74
1.3. Analyse de l'orange II par spectrophotomètre UV-Visible.....	75
1.4. pH-mètre.....	76
2. Dispositif de dégradation photocatalytique.....	76
3. Etudes d'adsorption sur les catalyseurs.....	77
4. Isotherme d'adsorption.....	78
5. Dégradation photocatalytique de l'orange II et de phénol par les deux catalyseurs.....	81
5.1. Dégradation photocatalytique de l'orange II par les deux catalyseurs.....	81
5.1.1. Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de l'orange II.....	81
5.1.2. Étude de l'influence de quelques paramètres sur la dégradation photocatalytique.....	84
a. Influence du pH.....	84
b. Influence de l'ajout du H ₂ O ₂	85
c. Influence de la quantité du catalyseur.....	87
d. Influence de la concentration initiale.....	88
5.2. Dégradation photocatalytique du phénol par les deux catalyseurs.....	89
5.2.1. Cinétique de la dégradation photocatalytique du phénol.....	89
5.2.2. Paramètres influençant sur la dégradation photocatalytique du phénol.....	90
a. Influence du pH.....	90
b. Influence de l'ajout du H ₂ O ₂	91
c. Influence de la quantité du catalyseur.....	92
d. Influence de la concentration initiale.....	93
6. Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique.....	94
Conclusion Générale.....	101
Références bibliographiques.....	104

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-01	Configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur deux cas possibles	06
Figure I-02	Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur	07
Figure I-03	Températures de transformation des différentes phases de Bi_2O_3	10
Figure I-04	Schéma de la maille cristalline de la phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$	11
Figure I-05	Schéma de la maille primitive de la phase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	12
Figure I-06	Schéma de la maille primitive de la phase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$	13
Figure I-07	Description de la structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ selon le modèle proposé par Sillen	14
Figure I-08	Description de la structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ selon le modèle de Gattow et Schroeder	14
Figure I-09	Description de la structure $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ selon le modèle de Willis	15
Figure I-10	Courbes représentant la conductivité électrique des différentes phases de Bi_2O_3 en fonction de la température	17
Figure I-11	Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible type SOFC	18
Figure I-12	Représentation d'un réseau tridimensionnel WO_3	20
Figure I-13	Octaèdre régulier WO_6 : le tungstène est en bleu ; les oxygène sont en rouge (on note O_1 les oxygènes apicaux et O_2 les oxygènes du plan)	20

Chapitre III

Figure II-01	Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique	32
---------------------	---	----

Chapitre III

Figure III-01	Synthèse en condition hydrothermale	49
Figure III-02	Autoclave populaire utilisé pour le traitement hydrothermique	50
Figure III-03	Protocole de synthèse de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	52
Figure III-04	Protocole de synthèse de WO_3	54
Figure III-05	Spectre DRX de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	55

Figure III-06	Spectre Survey de β - Bi_2O_3 .	57
Figure III-07	Spectre XPS de Bi 4f.	58
Figure III-08	Spectre XPS de O1s.	58
Figure III-09	Analyse thermique ATG de β - Bi_2O_3	59
Figure III-10	Energie de gap optique de β - Bi_2O_3	61
Figure III-11	pH de point de charge nulle de β - Bi_2O_3	63
Figure III-12	Spectre DRX de WO_3	64
Figure III-13	Spectre Survey de WO_3 .	66
Figure III-14	Spectre XPS de W 4f.	66
Figure III-15	Spectre XPS de O1s.	67
Figure III-16	Analyse thermique ATG de WO_3	68
Figure III-17	Energie de gap optique de WO_3	69
Figure III-18	pH de point de charge zéro de WO_3	70

Chapitre IV

Figure IV-01	Courbe d'étalonnage du phénol	75
Figure IV-02	Courbe d'étalonnage de l'orange II	76
Figure IV-03	Dispositif de dégradation photocatalytique	77
Figure IV-04	Isothermes d'adsorption de l'orange II	78
Figure IV-05	Isothermes d'adsorption de phénol	79
Figure IV-06	Cinétique de dégradation photocatalytique de l'orange II.	82
Figure IV-07	Influence du pH sur la dégradation de l'orange II en présence de β - Bi_2O_3	84
Figure IV-08	Influence de l'ajout de H_2O_2 sur la dégradation photocatalytique de l'orange II	86
Figure IV-09	Influence de la quantité du catalyseur sur dégradation photocatalytique de l'orange II.	87
Figure IV-10	Influence de concentration initiale de l'orange II	88
Figure IV-11	Cinétique de dégradation photocatalytique de phénol	89
Figure IV-12	Influence du pH sur la dégradation de phénol	90
Figure IV-13	Influence de l'ajout de H_2O_2 sur la dégradation photocatalytique de phénol	91
Figure IV-14	Influence de la quantité du catalyseur sur dégradation	

	photocatalytique de phénol	92
Figure IV-15	Influence de la concentration initiale de phénol	93
Figure IV-16	Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation pour l'orange II	95
Figure IV-17	Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation pour le phénol	96
Figure IV-18	Vitesse initiale de dégradation de l'orange II et de phénol Transformé	98
Figure IV 19	linéaire du modèle de Langmuir-Hinshelwood de la dégradation de l'orange II.	99
Figure IV-20	Transformé linéaire du modèle de Langmuir-Hinshelwood de la dégradation de phénol.	99

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1	Différents degrés d'oxydation du bismuth et les oxydes correspondants	9
Tableau I-2	Les différentes phases cristallographiques de WO ₃ Caractéristiques	21
Tableau I-3	Les différentes phases du WO ₃ et leurs domaines de stabilité en température.	22

Chapitre II

Tableau II-1	Listes des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse.	31
---------------------	--	----

Chapitre III

Tableau III-1	Produits utilisés pour la préparation des catalyseurs	51
Tableau III-2	paramètres cristallographiques de β -Bi ₂ O ₃	56
Tableau III-3	paramètres cristallographique de WO ₃ obtenus par le spectre DRX	65

Chapitre IV

Tableau IV-1	Fiche identitaire de phénol	72
Tableau IV-2	Fiche identitaire de l'orange II	73
Tableau IV-3	Les conditions chromatographiques d'analyse du phénol	74
Tableau IV-4	Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption de l'orange II	80
Tableau IV-5	Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du phénol	80
Tableau IV-6	Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre de dégradation photocatalytique de l'orange II en présence de β -Bi ₂ O ₃	97
Tableau IV-7	Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre de dégradation photocatalytique de l'orange II en présence de β -Bi ₂ O ₃	97

Liste des Abréviations

POA	Procédés d'oxydation avancés
SC	Semiconducteur
E_g	Energie de gap
BV	Bande de Valence
BC	Bande de conduction
h⁺	Trou
e⁻	Electron
λ	Longueur d'onde
Å	Ångström
eV	Electron volt
RCS	Reduction catalytique Specifique
SOFC	Solid oxide fuel cells
IVCT	Inter valence charge transfer
DRX	Diffraction des Rayons X
FWHM	largeur à mi-hauteur du maximum en anglais <i>full width at half maximum</i>
XPS	Spectrométrie Photoélectronique X
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATD	Analyse Thermodifférentielle
BET	Brunauer, Emmett et Teller
PZC	pH de Zéro charge
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
UV	Ultraviolet
g	Gramme
L	Litre
ads	Adsorbé
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre
C_e	Concentration à l'équilibre
Q_{max}	Quantité maximale adsorbée

K_L	Constante de Langmuir
K_F	Constante de Freundlich
μ	Micro
V_0	Vitesse initiale
C_0	Concentration initiale
K_{app}	Constante apparent
K_{L-H}	Constante de Langmuir-Hinshelwood
R^2	Coefficient de corrélation
W	watt

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Il existe un besoin urgent de solutions aux problèmes actuels de pollution de l'eau. La récente croissance rapide du secteur industriel a conduit à des problèmes environnementaux et à des niveaux élevés de pollution dans le monde entier. En outre, il y a une augmentation de la demande d'eau dans les secteurs industriel, agricole et domestique, qui génèrent des grandes quantités des eaux usées polluées. Les classes générales de composés qui se produisent dans l'eau contaminée sont les solvants, les colorants, les dioxines, les dibenzofuranes, les pesticides, les polychlorobiphényles (PCB), les chlorophénols, l'amiante, l'arsenic et les métaux lourds [1].

Les colorants contribuent sérieusement à la pollution, et sont souvent difficile à décomposer dans l'eau car du à leurs structures moléculaires composites qui les rendent plus stables vis-à-vis de la lumière et résistant à la biodégradation [2]. En grande partie les eaux usées contiennent des teintures générée par l'industrie des tissus, le cuir, le papier, l'alimentation, les cosmétiques, la recherche agricole, les produits pharmaceutiques, l'électrodeposition et la distillation, et qui cause des dommages sur l'environnement car les colorants sont toxiques pour le milieu aquatique [3]. En outre, les eaux usées de l'industrie du colorant contiennent généralement du colorant résiduel, des colorants intermédiaires et des matières premières non réagissantes telles que les amines, les sels inorganiques et organométalliques et les solvants résiduels, qui se trouvent en quantités et concentrations différentes qui proviennent de différents stades du processus de production des colorants. Ces eaux sont généralement considérées comme ayant une forte demande chimique en oxygène (DCO) en raison de la présence des composés organiques, une teneur élevée en substances inorganiques et organiques dissoutes, un pH incohérent et une faible dégradabilité par des réactifs biologiques. Au cours de la réduction des colorants et de leurs produits intermédiaires, la création de substances cancérigènes ou mutagènes fortes des composés peuvent avoir un effet néfaste sur les microorganismes et la vie aquatique [4].

La consommation humaine d'eau contaminée par ces composés peut causer une variété d'effets néfastes sur la santé tels que l'immunisation immunitaire à grande échelle, les problèmes respiratoires, les troubles du système nerveux central (SNC), les problèmes de comportement, les réactions allergiques, la nécrose tissulaire et les infections de la peau et yeux [5].

Les principales méthodes de traitement de l'eau telles que la coagulation, Flocculation, filtration, électro-flocculation, osmose inverse, et l'adsorption ne dégradent pas les polluants, mais diminuent leurs niveaux en convertissant les polluants d'une seule forme à une autre, créant ainsi une pollution secondaire [6]. Car de la non-biodégradabilité et de la solubilité élevée des colorants dans l'eau, les processus de boues activées ont été jugés inefficaces pour l'élimination des colorants et qui sont résistants au traitement aérobie. Une autre méthode utilisée pour dégrader les colorants dans les eaux usées sont l'oxydation [7]. Les processus d'oxydation utilisés sont l'oxygène moléculaire, l'ozone et H_2O_2 . Cependant, la limitation de ce processus est dû au faible potentiel d'oxydation ou un long temps de traitement est requis. Par conséquent, il est nécessaire de découvrir de nouveaux matériaux avec des potentiels d'oxydation plus élevés pour traiter les eaux usées de colorants [8].

Le processus d'oxydation avancé peut également être utilisé, dans lesquels des espèces de radicaux hydroxyles sont générées pour dégrader les colorants dans les eaux usées [9]. Cette technique nécessite une lumière à haute énergie comme source d'irradiation habituellement on utilise une source de lumière ultraviolette (UV) et un oxydant pour générer des radicaux hydroxyles. Les systèmes typiques employés à ce jour sont UV / peroxyde d'hydrogène, UV / ozone, réactif UV / Fenton et UV / TiO_2 [10]. Les dégradations photocatalytiques ont été réalisées en présence de la lumière du soleil ou une lampe à vapeur de mercure [11].

Cependant, des diodes électroluminescentes efficaces (LED) ont récemment été utilisées comme source de lumière alternative pour la dégradation photocatalytique des divers polluants présents dans l'eau [12] et dans air [13]. Les LED sont en train d'apparaître comme une nouvelle source d'irradiation et de nombreux chercheurs étudient l'activité photocatalytique des photocatalyseurs synthétisés sous irradiation par LED et explorent des conceptions de réacteurs photocatalytiques.

Plusieurs types de photocatalyseurs à base de semi-conducteurs, tels que le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de bismuth, l'oxyde de fer (III) (Fe_2O_3), la zircone (ZrO_2), le trioxyde de tungstène (WO_3) et le pentoxyde de tantale (Ta_2O_5) ont été utilisé dans le traitement des eaux usées [14,15].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse et caractérisation des catalyseurs à base d'oxyde métallique tel que l'oxyde de bismuth et l'oxyde de tungstène et puis testé leurs activité photocatalytique vis-à-vis la dégradation de deux composés organiques (Orange II et phénol) en utilisant des lampes LED comme source d'irradiation, qui comporte deux parties :

Partie bibliographique, Cette dernière comporte deux chapitres,

Le premier chapitre est consacré à la bibliographie des oxydes étudiés : l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3), et l'oxyde de tungstène (WO_3). Les structures des deux oxydes, ainsi que leurs principales propriétés seront présentées.

Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur les procédés d'oxydations avancés, principe de photocatalyse hétérogène, phénomènes d'adsorption et les composés organique traité par la photocatalyse.

Partie expérimentale comporte deux chapitres :

Un chapitre porte sur l'élaboration des catalyseurs (Bi_2O_3 et WO_3) sous forme poudre par voie hydrothermale, et puis la caractérisation des ces catalyseurs par différentes techniques d'analyse.

Un chapitre présente l'étude de l'activité photocatalytique des matériaux préparés vis-à-vis la dégradation de l'orange II et le phénol, et les résultats cinétiques sont obtenus en faisant varier plusieurs paramètres (Concentration initiale des polluants, Quantité du catalyseur, pH du milieu,...).

Nous avons terminé ce travail par une conclusion générale relatant les principaux résultats obtenus dans cette étude.

1^{ère} partie
Etude Bibliographique

CHAPITRE I

Bibliographie des Oxydes

Etudies (Bi_2O_3 et WO_3)

1. Introduction

Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés photocatalytiques. Les matériaux semi-conducteurs considérés comme des conducteurs d'électrons dont la valeur de résistivité électrique à température ambiante est de l'ordre de 10^{-2} à $10^9 \Omega.cm$. Ils se situent donc entre les bons conducteurs ($10^{-6} \Omega.cm$) et les isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega.cm$) [16]. La résistivité électrique d'un semi-conducteur dépend fortement de la température. Un matériau conducteur possède soit des bandes de valence et de conduction situés sur des niveaux énergétiques se chevauchant (**Figure I-01, gauche**) soit des électrons libres se trouvant en permanence sur sa bande de conduction (**Figure I-01, droite**). C'est le cas des métaux, bons conducteurs électriques.

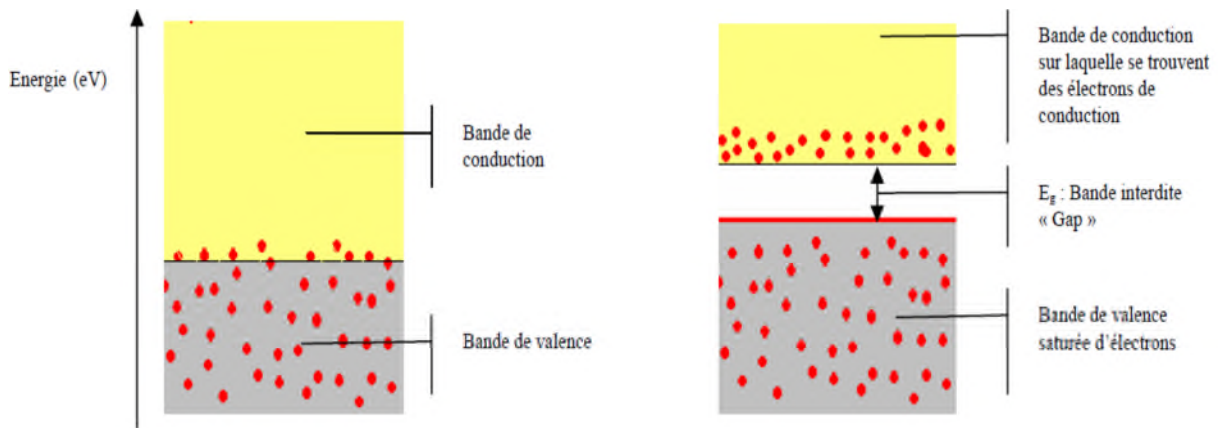


Figure I-01: Configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : deux cas possibles

Dans un cristal non métallique, le phénomène d'interférence entre l'onde d'un électron (liée à la longueur d'onde et au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation des bandes d'énergie interdites inaccessibles aux électrons, aussi appelé « **Gap** ». Isolants et semi-conducteurs possèdent une bande de valence totalement pleine (saturée) d'électrons et une bande de conduction totalement vide (**Figure I-02**). Dans le cas d'un isolant, le gap énergétique (bande interdite) entre les deux bandes (BV et BC) est en plusieurs eV en conditions normales, ni un champ électrique, ni la température ne peuvent faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

Il existe cependant une tension de claquage (de valeur très élevée), qui pourra forcer le matériau à conduire les électrons si elle est appliquée.

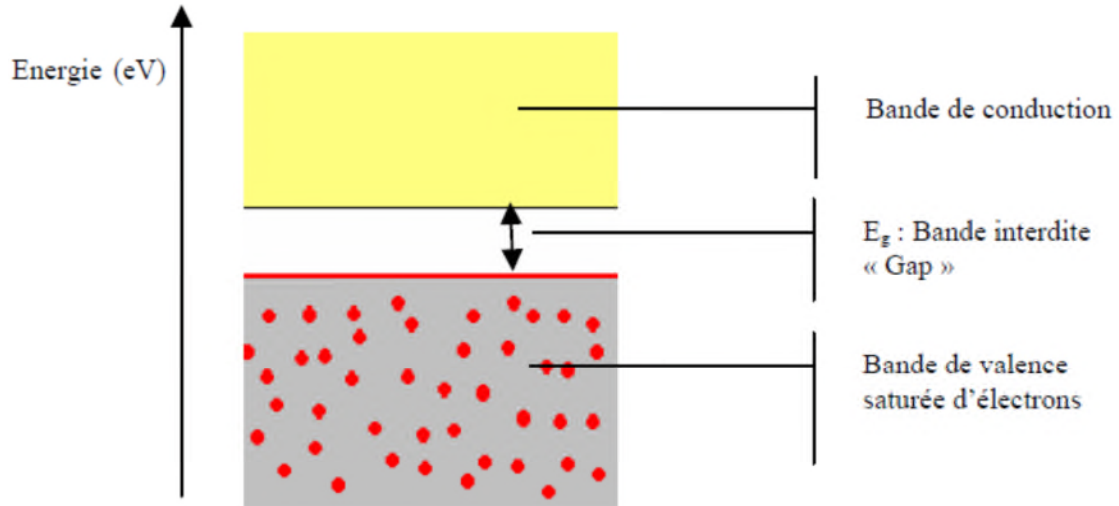


Figure I-02: Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « *Gap* », certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « *trou* ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou.

C'est la largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et de conduction qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc quelle énergie lumineuse) le semi-conducteur pourra absorber [17] : il faut avoir $h\nu \geq E_g$, ce qui implique que la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation $\lambda \geq hc/E_g$ (h étant la constante de Planck).

Il faut noter que la résistivité d'un conducteur croît avec la température. Dans le cas d'un semi-conducteur, la résistivité du matériau augmente lorsque la température diminue, jusqu'à devenir très importante lorsque l'on approche du zéro absolu. Si l'on atteignait le zéro absolu, un cristal pur, parfait, de n'importe quel semi-conducteur serait isolant. Les propriétés caractéristiques des semi-conducteurs sont liées à l'agitation thermique, aux impuretés et aux imperfections du réseau cristallin [16].

Les oxydes métalliques ont été reconnus comme des catalyseurs pour diverses applications. Ces matériaux semi-conducteurs se présentent sous forme d'oxydes, de sulfures, de composites et d'oxydes complexes, Quelques exemples notables de ces solides semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse hétérogène environnementale comprennent TiO₂, ZnO, Bi₂O₃, CdS, WO₃, SnO₂, ZnS, CdTe, CdTe, Fe₂O₃, AgNbO₃ et SrTiO₃. Ces composés ont démontré de riches propriétés photochimiques pour la récolte. Par exemple, le CdS peut absorber la plus grande partie de la lumière visible en raison de son énergie de bande de gap (2,42 eV) ce qui en fait un photocatalyseur potentiel pour les cellules solaires et la photocatalyse. Cependant, ce matériau n'est pas très stable dans des conditions photocatalytiques. De même, ZnO présente plusieurs caractéristiques importantes telles que les propriétés piézoélectriques et absorption spectrale étendue, Ce photocatalyseur a parfois surpassé le TiO₂ en terme d'efficacité photocatalytique, mais un problème associé à celui-ci est la propension à la photodissolution [18].

2. Oxyde de bismuth Bi₂O₃

2.1. Généralités

L'oxyde de Bismuth se trouve naturellement sous forme de minerai de bismite de formule Bi₂O₃. Il présente quatre degrés d'oxydation différents : les degrés II, III, IV, et V avec respectivement Bi²⁺, Bi³⁺, Bi⁴⁺ et Bi⁵⁺, dont le degré le plus stable est +III. Il existe par conséquent un grand nombre de structures d'oxydes différents avec des compositions mixtes de degrés d'oxydation [19] (**Tableau I-1**). De plus, les oxydes de bismuth ont une forte tendance à la non stoechiométrie ce qui conduit à la présence d'un grand nombre de structures déficitaires en oxygène.

Tableau I-1: Différents degrés d'oxydation du bismuth et les oxydes correspondants [19].

Nombre d'oxydation	Composé stœchiométrique
+II	BiO
+III	Bi ₂ O ₃
+III, +V	Bi ₄ O ₇
+IV	Bi ₂ O ₄
+V	Bi ₂ O ₅

En 1937, pour la première fois, Sillen [20] a étudié la structure de l'oxyde de bismuth Bi₂O₃ par diffraction de rayons X, et a mis en évidence le polymorphisme de ce dernier. Il a observé quatre phases cristallographiques différentes pour cet oxyde : les phases α , β , γ et δ .

Les phases α et δ sont les deux phases stables de l'oxyde de bismuth : la phase α , de type monoclinique, est stable à basse température et la phase δ , de structure cubique à faces centrées, est stable à haute température ; la transition α vers δ s'effectue à une température de 729°C. La phase γ , de structure cubique centrée, et la phase β , de type quadratique, sont deux phases métastables obtenues lors du refroidissement de la phase δ ; elles se transforment en phase α à basse température. Les différentes phases de Bi₂O₃ et leur domaine de stabilité et métastabilité [21] sont représentés sur la **figure I-03**.

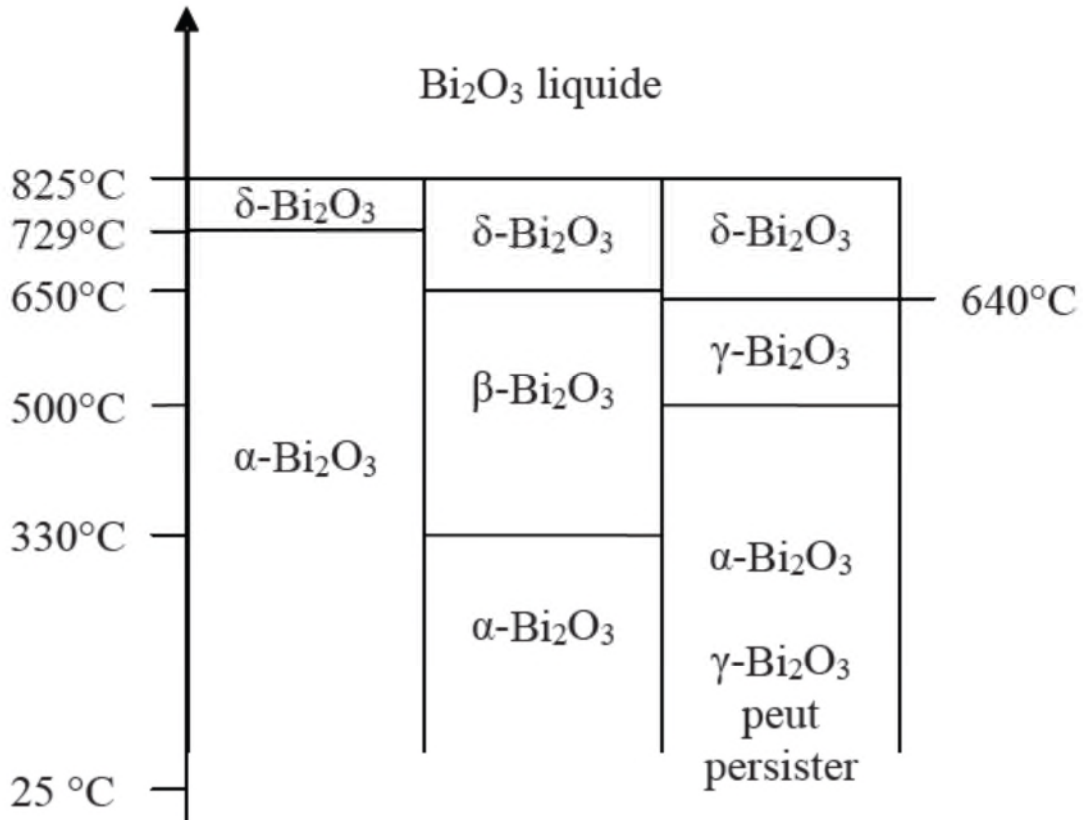


Figure I-03 : Températures de transformation des différentes phases de Bi_2O_3 [21].

2.2. Polymorphisme de l'oxyde de Bismuth (III)

Étant donné le polymorphisme de l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 , il est important de connaître la structure des différentes phases pour pouvoir comprendre leurs comportements physique, mécanique ou optique. Nous allons donc détailler ces différentes structures :

➤ Phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La phase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est la phase stable à température ambiante de l'oxyde de bismuth (III). La phase α cristallise dans un réseau de type monoclinique dont les paramètres de maille sont : $a = 5,83 \text{ \AA}$, $b = 8,14 \text{ \AA}$, $c = 13,78 \text{ \AA}$ et $\beta = 113^\circ$ dans le groupe d'espace $P2_1/c$ [20]. Cette phase possède une structure apparentée à celle de la fluorine, et présentant des lacunes ordonnées avec un quart des sites oxygène libres.

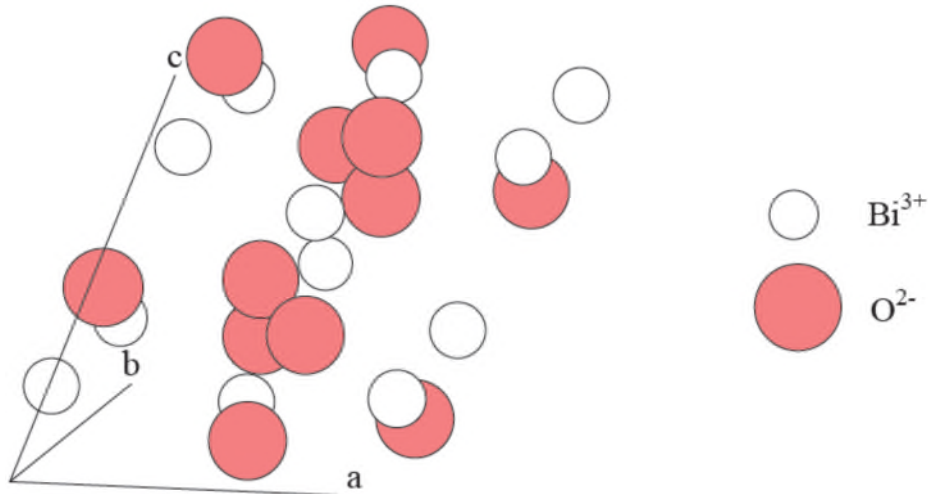


Figure I-04. Schéma de la maille cristalline de la phase α -Bi₂O₃.

➤ **Phase β -Bi₂O₃**

La phase β -Bi₂O₃ est une phase métastable obtenue lors du refroidissement à partir de la phase δ . Cette structure est observée dans un domaine de température allant de 330°C à 650°C. La structure de la phase β est de type quadratique dont les paramètres de maille sont : $a (\beta) = 7,742 \text{ \AA}$ et $c (\beta) = 5,631 \text{ \AA}$ [20]. Deux groupes d'espace ont été proposés : P 4 2₁c selon Harwig [21], et P 4 b2 selon Sillen [20]. Cette phase se transforme en phase monoclinique α à une température d'environ 330°C. La structure quadratique de la phase β peut être assimilée à une structure déformée de la phase cubique δ (cfc). La phase β -Bi₂O₃ quadratique correspond en fait à une structure fluorine lacunaire distordue, avec des sites vacants ordonnés dans le sous réseau oxygène [22]. Du fait des propriétés remarquables de la phase β , de nombreux travaux de recherche ont été réalisés dans le but de stabiliser cette phase. Turkoglu et Soylak [23] l'ont stabilisée à partir de solutions solides (Bi₂O₃)_{1-x}(Eu₂O₃)_x, de 3 à 6% molaire en Eu calcinées à 750°C et entre 2 à 7% molaire en Eu traitées à 800°C (Réaction à l'état solide). De même Yilmaz et Turkoglu [24] ont stabilisé cette phase β -Bi₂O₃ en substituant le bismuth par du dysprosium (Bi₂O₃)_{1-x}(Dy₂O₃)_x à 800°C avec $0,05 \leq x \leq 0,09$.

D'autre part, Chen et Eysel [25] l'ont observé pour le système (Bi₂O₃)_{1-x}(CeO₂)_x pour les deux compositions : $x = 0,12$ et $x = 0,15$. Pour eux, la phase métastable β a été stabilisée par la seule présence de la phase d'oxyde de cérium. Ils ont considéré que cette stabilisation pouvait être provoquée par un « effet de proximité » et ont affirmé que cette stabilisation n'était pas due à une insertion d'ions cérium dans le réseau Bi₂O₃.

Par ailleurs, la littérature montre aussi l'existence d'une autre phase métastable β' -Bi₂O₃ qui est une surstructure de la phase β avec les paramètres de maille : $a (= a(\beta) \cdot \sqrt{2}) = 10,93 \text{ \AA}$ et $c (= c(\beta)) = 5,62 \text{ \AA}$ [20] ou $a (= 2 \cdot a(\beta)) = 15,49 \text{ \AA}$ et $c (= c(\beta)) = 5,63 \text{ \AA}$ [26].

Cette phase β' est obtenue en général dans le cas du dopage de Bi₂O₃. Fruth et al [27] ont observé cette structure en substituant l'atome de bismuth (solution solide Bi_{1,9} M_{0,1} O_{3-x}) par plusieurs éléments M tels que : M = Fe, Sb, Ta par réaction à l'état solide à haute température.

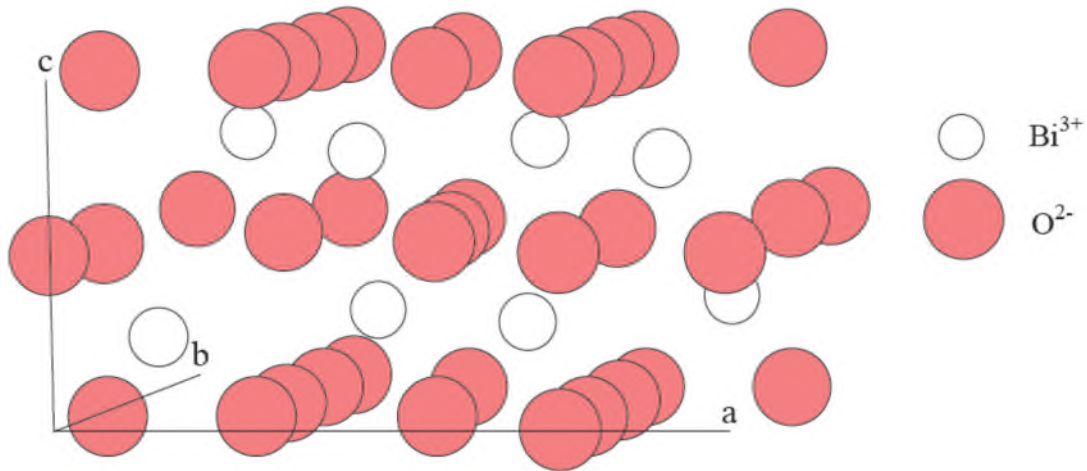


Figure I-05 : Schéma de la maille primitive de la phase β -Bi₂O₃.

➤ **Phase γ -Bi₂O₃**

La phase γ -Bi₂O₃ est également obtenue lors du refroidissement de la phase δ . Cette phase est métastable et peut également être observée à température ambiante mélangée avec la phase α . La structure de cette phase est de type cubique centrée avec un paramètre de maille : $a = 10,25 \text{ \AA}$ [28].

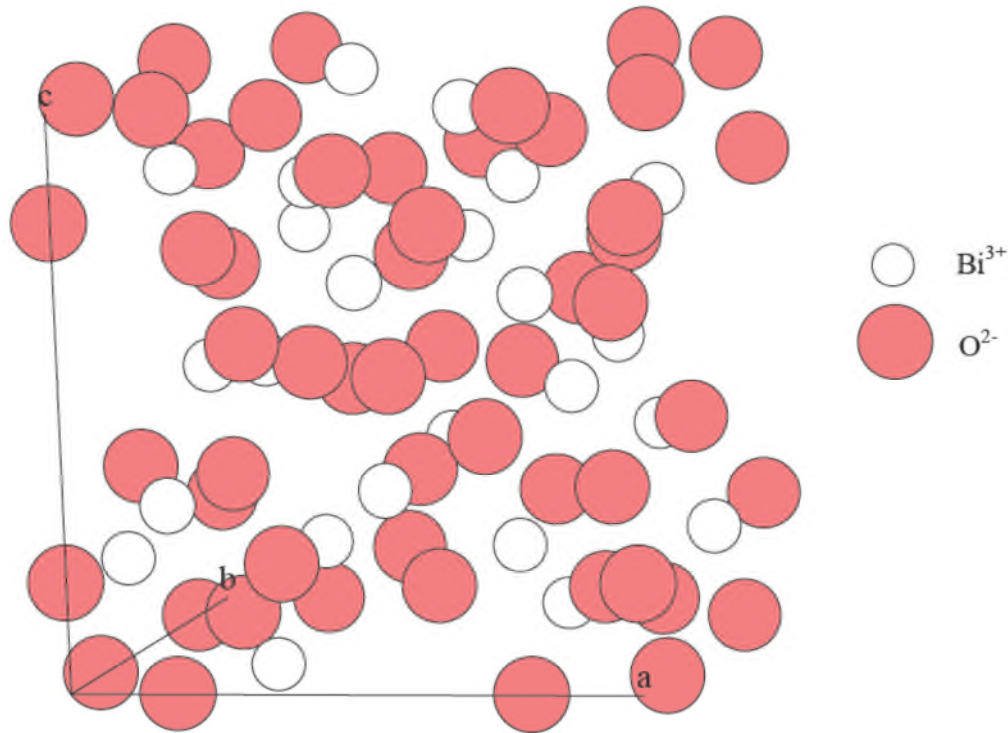


Figure I-06 : Schéma de la maille primitive de la phase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

➤ **Phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$**

La phase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est la phase stable à haute température de l'oxyde de bismuth. Elle apparaît à 729°C par chauffage de la phase α et demeure stable jusqu'à la fusion à 825°C (825°C température de fusion de Bi_2O_3). La structure de cette phase est de type cubique à faces centrées (cfc), avec un paramètre de maille $a = 5,53 \text{ \AA}$ [20]. Cette structure peut-être assimilée à une structure de type fluorine (CaF_2), déficitaire en oxygène. Les atomes de Bi^{3+} forment un réseau cfc et les atomes d'oxygène occupent les trois-quarts des sites tétraédriques de la maille. La répartition des oxygènes dans la maille est toujours sujette à controverse, plusieurs modèles ont ainsi été proposés.

- ✓ Le premier modèle de structure proposé pour la phase stable à haute température de l'oxyde de bismuth a été celui de Sillen en 1937 [20]. Ce modèle, dont la maille est présentée sur la **figure I-07**, montre un empilement de type cfc des atomes de Bi^{3+} et une occupation aux trois-quarts des sites tétraédriques du réseau anionique.

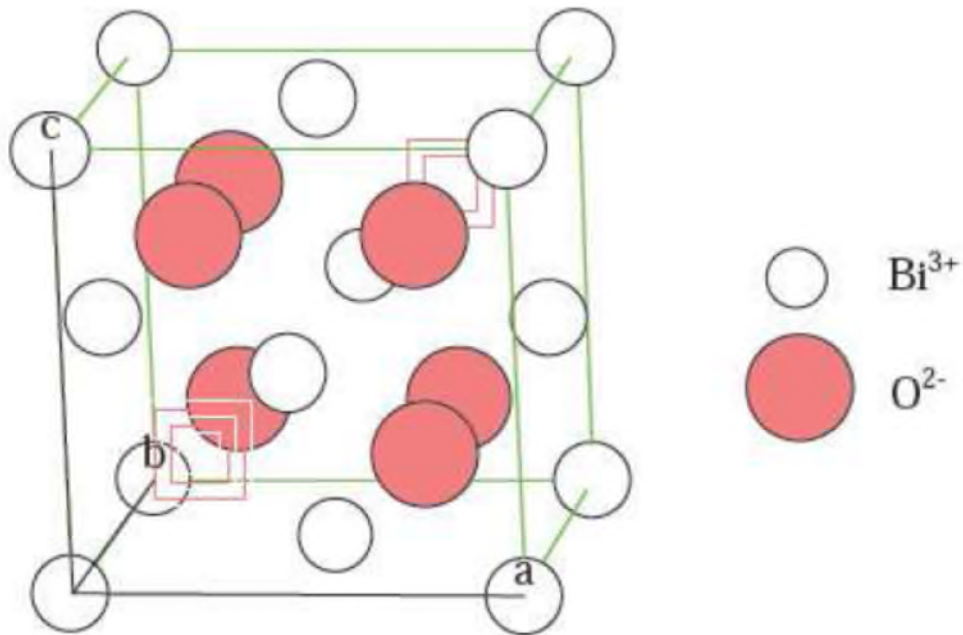


Figure I-07 : Description de la structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ selon le modèle proposé par Sillen [20].

- ✓ Un second modèle a été proposé par Gattow et Schroeder en 1962 [29] ; il décrit la structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ de la même manière que Sillen, mais l'occupation du sous-réseau anionique est statistique (**Figure I-08**).

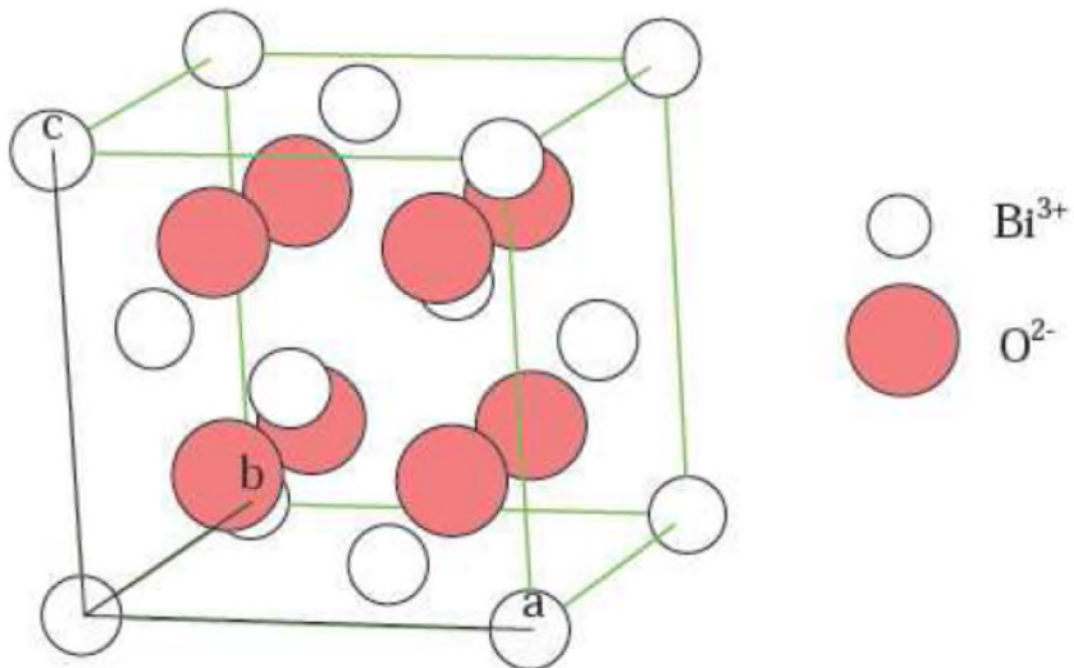


Figure I-08 : Description de la structure de $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ selon le modèle de Gattow et Schroeder [29].

- ✓ Un troisième modèle a été proposé par Willis en 1964 [30] en adaptant le modèle précédent : chaque site anionique dans la structure fluorine est remplacé par quatre sites équivalents déplacés dans la direction (111) à partir de la position idéale. Il a émis l'hypothèse que les ions oxygène occupent ces sites statistiquement avec un facteur d'occupation de 3/16 (**Figure I-09**). Il en résulte une occupation statistique de 6 des 32 sites disponibles dans la maille. Ce serait alors cet important niveau de désordre qui serait responsable de la conductivité des ions oxygène exceptionnellement élevée.

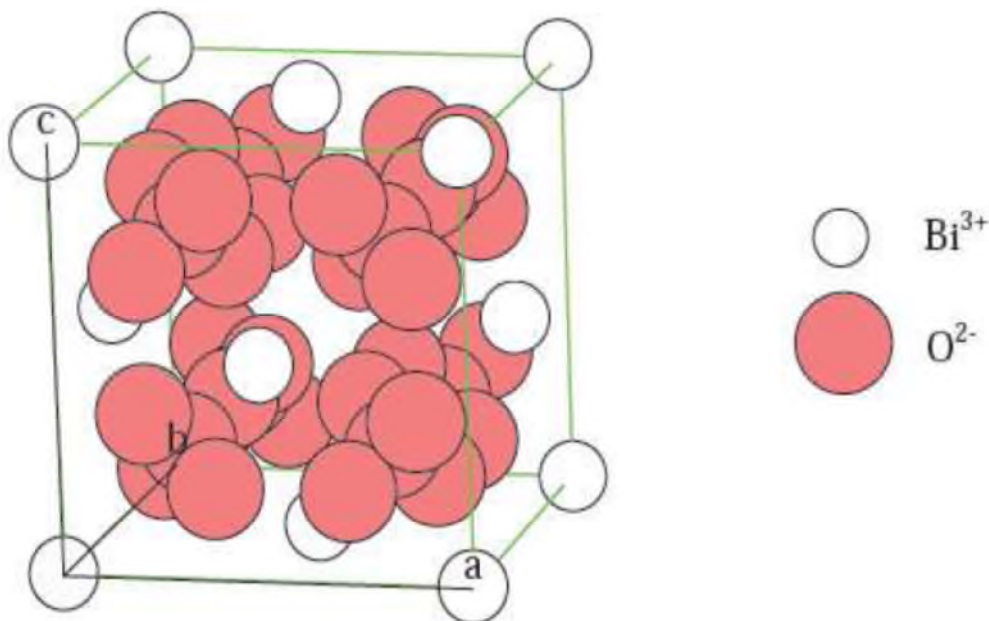


Figure I-09 : Description de la structure δ -Bi₂O₃ selon le modèle de Willis [30].

2.3. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des différentes phases de l'oxyde de bismuth ont été étudiées par Harwig et Gerards dans les années 1980 [29], ces travaux restent une référence en la matière. Les résultats obtenus sont résumés dans la **Figure I-10**, qui représente la conductivité des différentes phases de Bi₂O₃ en fonction de la température.

Il apparaît clairement que la conductivité de Bi₂O₃ dépend fortement de sa structure. En effet, on observe un saut de conductivité de 3 ordres de grandeur lors de la transition de la phase α vers la phase δ . Harwig et al. ont déterminé le type de conductivité de chaque phase et ont conclu que :

- La phase α possède une conductivité de type électronique (type p). La phase α ne montre pas de conductivité ionique.
- Les phases β et γ possèdent une conductivité de type mixte ionique-électronique et leur énergie d'activation (E_a) est de 1,37 eV et 0,98 eV respectivement. Le fait que ces deux phases soient des phases métastables est un problème important pour de possibles applications.
- La phase δ possède une conductivité de type ionique uniquement. Les mesures d'énergie d'activation donnent une valeur de 0,40 eV pour E_a , mais le plus important ici est la valeur de la conductivité ionique (2,5 S.cm⁻¹ à 750°C) qui est de 3 ordres de grandeur supérieure aux autres phases.

La principale raison avancée pour ce changement brutale de conductivité est le désordre très élevé sur le sous-réseau oxygène de la phase δ . En effet le sous-réseau oxygène constitué des sites tétraédriques du réseau cfc n'est occupé qu'à 75% et il est soumis à une oscillation anharmonique [26] qui augmente considérablement la mobilité des anions. Les calculs de l'entropie du système reflètent bien le comportement de la phase δ .

En effet, lors du passage de la phase α vers la phase δ , le gain en entropie est égal à 75% du gain lors du passage de la phase α vers l'état liquide. On parle alors de comportement proche du liquide pour la conductivité de la phase δ .

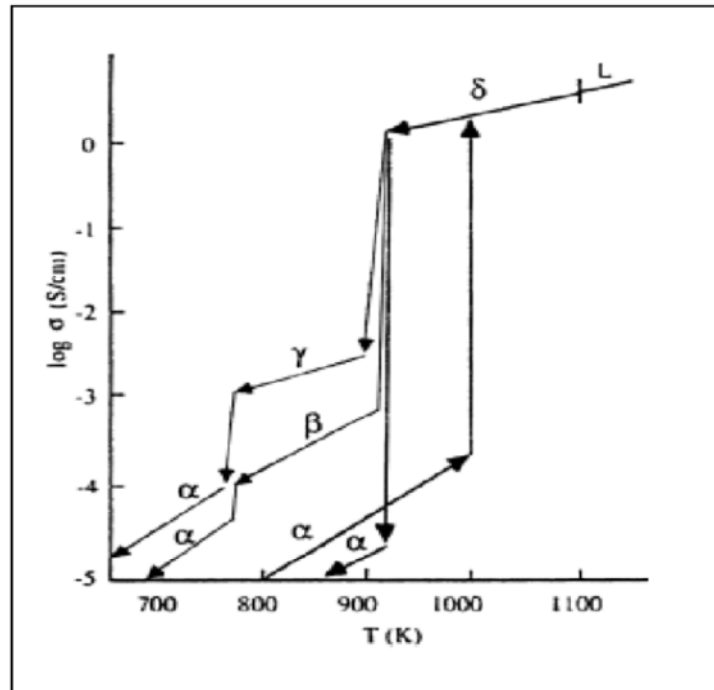


Figure I-10 : Courbes représentant la conductivité électrique des différentes phases de Bi_2O_3 en fonction de la température.

2.4. Domaine d'application

- **Réduction catalytique sélective (SCR) :** La réduction catalytique sélective est l'une des voies les plus couramment utilisées et parmi les plus efficaces pour traiter les fumées industrielles. C'est une technique de dépollution qui s'applique surtout aux gaz d'échappement des moteurs diesel pour traiter les émissions d'oxydes d'azote (NO_x). Elle consiste à décomposer les NO_x , à basse température, en azote et en eau en présence d'un agent réducteur, le plus souvent l'ammoniac, et un catalyseur à base d'oxydes purs ou mixtes. L'oxyde de bismuth supporté sur l'alumine $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ est souvent utilisé pour activer la réduction catalytique sélective (RCS). Il permet la réduction des oxydes d'azote en utilisant les propènes comme réducteurs [31]. D'autre part, les propriétés catalytiques de l'oxyde de bismuth ont été très peu étudiées dans la littérature.

- **Piles à combustible à oxyde solide SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) :** Comme nous l'avons vu précédemment, l'oxyde de bismuth, en particulier en phase δ , présente la meilleure conductivité ionique. Or, l'une des applications majeures de ce type de matériau concerne le domaine des piles à combustible de type SOFC [22, 32, 33]. Le principe de fonctionnement de ce type de piles est représenté sur la **figure I-11**.

Le cœur du système est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte solide. Lorsqu'une charge est appliquée à la pile, le comburant (oxygène) est réduit au niveau de la cathode, puis est transporté à travers l'électrolyte vers l'anode où s'effectue la réaction avec le combustible. Il apparaît clairement que le matériau composant l'électrolyte doit être un très bon conducteur ionique, ce qui laisse envisager l'utilisation de la phase δ -Bi₂O₃ dans ce type de pile.

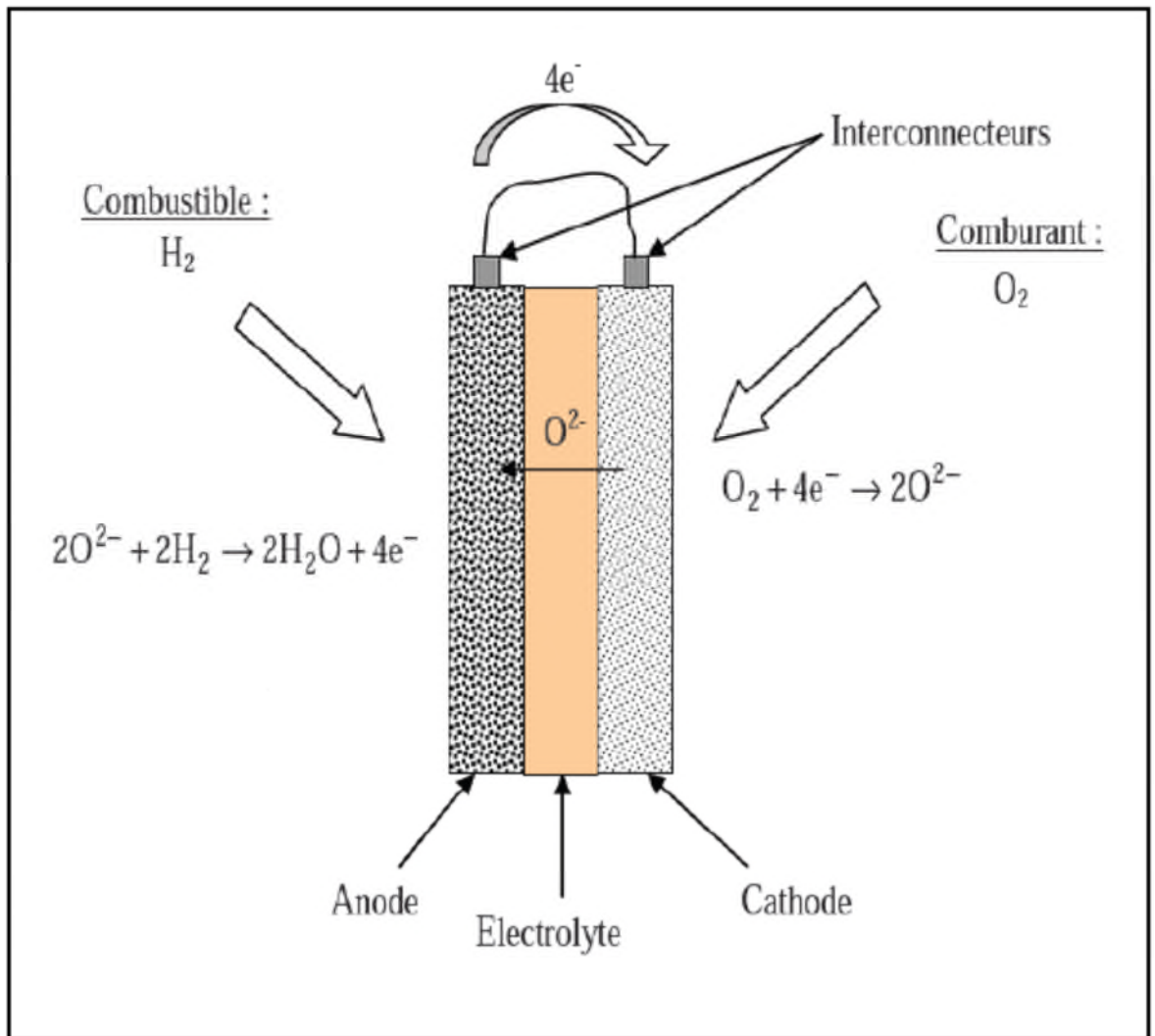


Figure I-11 : Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible type SOFC.

3. Oxyde de tungstène WO₃

3.1. Généralités

Le trioxyde de tungstène est un semi-conducteur existe à l'état naturel sous forme de wolframite. Il s'agit du minéral le plus commun d'une série d'oxydes de tungstène représentés par la ferbélite (FeWO₄) et la hübnérite (MnWO₄). Le WO₃ est un oxyde dont le métal de transition est dans un état d'oxydation +6, bien que, à cause des fortes liaisons covalentes entre les atomes, les ions tungstène (VI) ne puissent pas être complètement considérés comme chargés +6.

3.2. Propriétés cristallographiques

Il existe plusieurs structures cristallographiques de l'oxyde de tungstène WO₃ qui dérivent par distorsions de la structure cubique de l'oxyde de rhénium ReO₃.

Chacune de ces structures se décrit comme un réseau tridimensionnel (**figure I-12**) d'octaèdres WO₆ (**figure I-13**) connectés par les sommets partageant leurs oxygènes apicaux O₁ et leurs oxygènes plans O₂, chaque tungstène ayant six oxygènes voisins. Selon l'arrangement des octaèdres, nous obtenons les phases présentées dans le **tableau I-02** : elles sont stables dans des domaines de température bien définis.

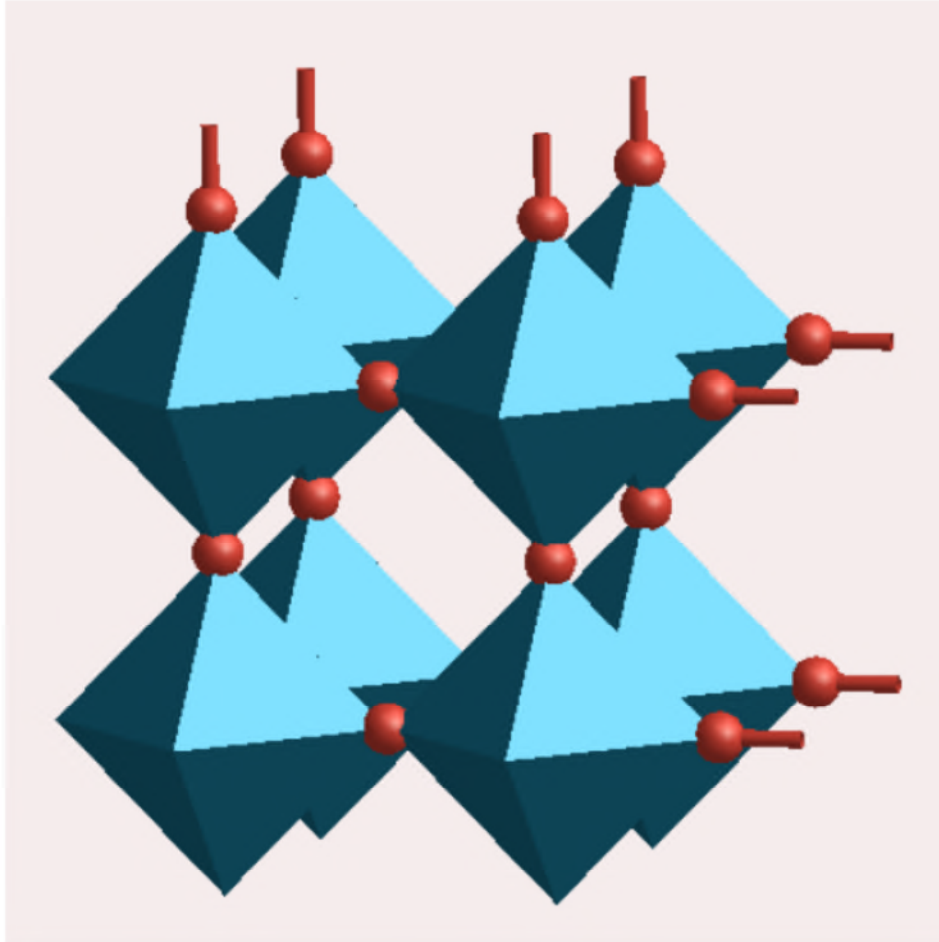


Figure I-12 : Représentation d'un réseau tridimensionnel WO_3

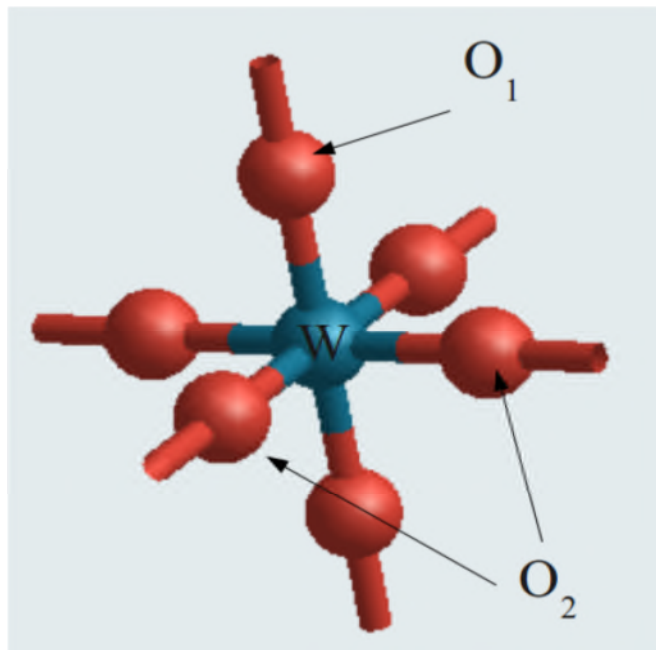


Figure I-13 : Octaèdre régulier WO_6 : le tungstène est en bleu ; les oxygène sont en rouge
(on note O_1 les oxygènes apicaux et O_2 les oxygènes du plan)

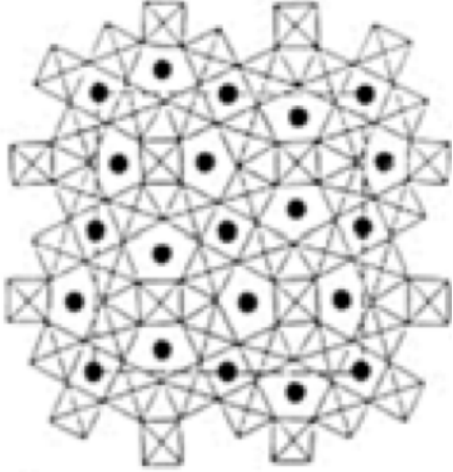
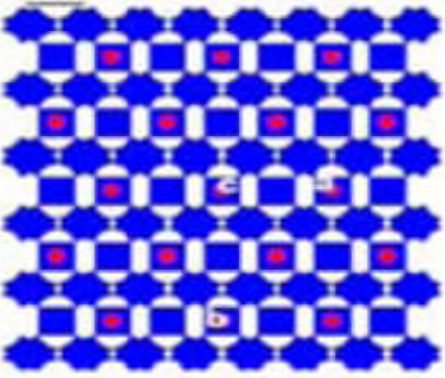
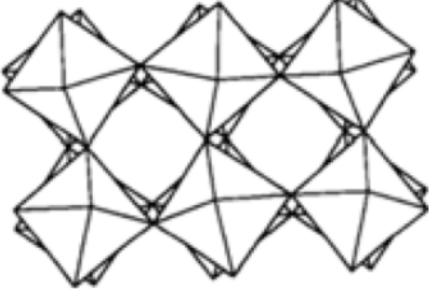
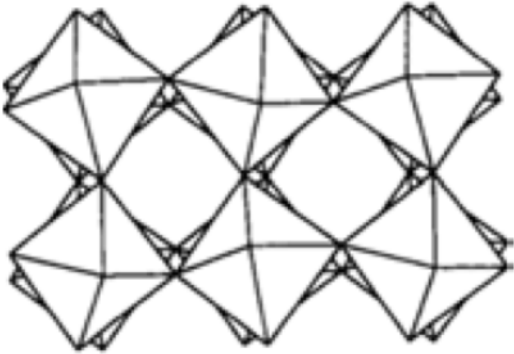
Le trioxyde de tungstène existe sous différentes phases cristallographiques dans lesquelles le réseau du tungstène est toujours irrégulier. La nature de la distorsion est fonction de la température (**tableau I-02**). Les auteurs ont défini plusieurs formes cristallographiques de WO₃ [34]. Selon leur étude, il a été possible de construire un tableau (**tableau I-03**) qui récapitule les différentes données à propos de la structure de cet oxyde. Ces différentes phases de WO₃ existent dans des domaines de températures bien définis. Il en résulte différentes formes cristallographiques dont les paramètres expérimentaux sont donnés dans le tableau ci-dessous [34, 35] :

Tableau I-02 : Les différentes phases cristallographique de WO₃

Phases	Symétrie	Domaine de stabilité
α -WO ₃	Tétraгонаle	1010-1070 K
β -WO ₃	Orthorhombique	600-1170 K
γ -WO ₃	Monoclinique	290-600 K
δ -WO ₃	Triclinique	230-290 K
ϵ -WO ₃	Monoclinique	0-230 K

Le trioxyde de tungstène peut aussi perdre des atomes d'oxygène pour former une multitude de sous-oxydes. Quand certains atomes d'oxygène sont éliminés du réseau formé par les octaèdres de WO₆, les autres atomes se réarrangent entre eux, ce qui crée des plans de cisaillement dans la structure de base.

Tableau I-03 : Les différentes phases du WO₃ et leurs domaines de stabilité en température.

Phase	Structure des différentes phases cristallines	Paramètres de maille (Å)	Domaine de stabilité (°C)
<p align="center">Tétraгонаle [36]</p>		<p align="center">a= 5,25 b=5,25 c=3,92</p>	<p align="center">> 720</p>
<p align="center">Orthorhombique [36,37]</p>		<p align="center">a= 7,34 b=7,54 c=7,75</p>	<p align="center">320-720</p>
<p align="center">Monoclinique [38]</p>		<p align="center">a= 7,30 b=7,54 c=7,68</p>	<p align="center">17-320</p>
<p align="center">Triclinique [36,38]</p>		<p align="center">a= 7,31 b=7,52 c=7,69</p>	<p align="center">< 17</p>

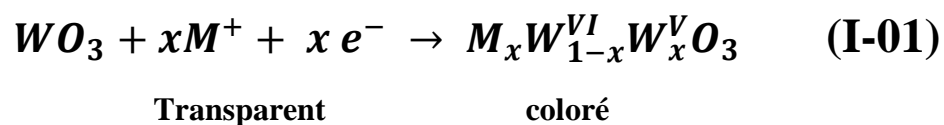
A température ambiante WO₃ présente une structure triclinique ou monoclinique, mais peut être subi à des transitions de phase (orthorhombique, tétragonale) par traitement thermique du matériau (**Tableau I-02**). D'autres phases, hexagonale et cubique, ont aussi été rapportées dans la bibliographie [39-41]. Le WO₃ hexagonal est ainsi obtenu usuellement par déshydratation du trioxyde de tungstène hydraté (WO_{3, xH2O}) [36]. La formation de WO₃ cubique a été observée à haute température pendant la déshydratation du tungstophosphate d'aluminium (AlPW₁₂O₂₀) [41] ou de la tungstite (WO_{3, H2O})[36]. Il est également connu que l'oxyde de tungstène forme un ensemble d'oxydes sous-stoechiométriques de la forme W_nO_{3n-x} avec x = 1, 2 ou 3.

3.3. Propriétés électroniques et optiques

Le trioxyde de tungstène est un semi-conducteur avec un gap entre 2.62 eV et 2.7 eV [42,43]. Ses propriétés électriques dépendent fortement des défauts qui apparaissent dans son volume et à sa surface. Ces défauts sont principalement des lacunes d'oxygène [44,45]. Ainsi, les surfaces avec les lacunes d'oxygène présentent des sites actifs pour le processus d'adsorption, ce qui détermine ses propriétés pour la détection de gaz [46]. D'un point de vue électronique, une lacune d'oxygène entraîne l'augmentation de la densité électronique sur les cations de tungstène conduisant à la formation d'états donneurs d'électrons, ce qui fait de WO₃ un semi-conducteur de type n.

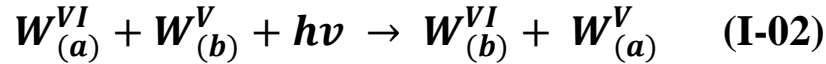
3.4. Propriétés électrochromisme

Dans l'oxyde de tungstène, les sites de tungstène à l'état d'oxydation W^{VI} est incolore ou jaune pâle. Au cours de la réduction électrochimique, l'équation I-01, les sites W^V sont formés et présentent un électrochromisme:



Où M est l'ion métallique tel que le lithium ou le sodium.

Le nombre fractionné de sites qui sont réduits dans l'oxyde de tungstène est égal à x est appelé facteur d'insertion. A des valeurs faibles de x films présente une couleur bleue réversible causée par le transfert de charge d'intervalle (IVCT) entre W^V adjacente et W^{VI} pendant l'absorption du photon comme suit [47,48]:



A des valeurs plus élevées de x , l'insertion d'ions forme irréversiblement le bronze de tungstène métallique qui est rouge ou doré [49]. Pour les faibles niveaux de charge, la coloration est directement proportionnelle à la charge injectée; Cependant, au fur et à mesure de la coloration, une quantité croissante de charge est nécessaire pour obtenir une certaine augmentation de la modulation optique [50].

Le modèle rapporte phénoménologiquement l'absorption optique dans l'oxyde de tungstène à la transition entre différents états de charge des ions W (W^{VI} , W^V).

Il s'agit d'un modèle général et peut être étendu à d'autres formes réduites de sites de tungstène, y compris W^{VI} et le transfert de charge a été proposé entre tous ces sites.

Enfin, il reste un défi de trouver un mécanisme globalement accepté pour la coloration de l'oxyde de tungstène dans des films minces amorphes et cristallins en raison des nombreuses contradictions qui existent encore dans les résultats expérimentaux. Outre le modèle original de Deb [51], il existe quatre autres mécanismes communs:

1. Absorption par polaron;
2. Excitations interbandes;
3. Transitions de la bande de valence pour séparer l'état W^V , et IVCT qui a été brièvement décrit ci-dessus [49].

3.5. Domaine d'application

Les oxydes de tungstène ont de nombreuses applications notamment dans les domaines de la catalyse [52,53], des systèmes électrochromes [54] et des capteurs chimiques pour la détection de gaz polluants tels que l'ammoniac (NH_3) [55], l'oxyde d'azote (NO_x) [56], l'hydrogène sulfuré (H_2S) [57] [21] et l'ozone (O_3) [58].

CHAPITRE II

Photocatalyse Hétérogène

1. Introduction

Un grand nombre de procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques réfractaires, toxiques et non biodégradables, issues des activités industrielles qui génèrent selon le ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité.

La finalité du traitement de ces effluents est essentiellement la protection du milieu naturel, et l'obtention d'une eau épurée qui satisfait aux normes de potabilité édictées par la législation, autant qu'une bonne gestion de l'eau en milieu industriel.

C'est dans ce contexte qu'on a développé des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées à ce type de pollution que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour.

2. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée POA sont l'un des groupe de procédés physicochimiques utilisés pour le traitement des eaux polluées qui ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale des polluants organiques en CO₂, H₂O et acides minéraux correspondants. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important, il est nécessaire de les associer avec d'autres procédés capables de diminuer cette charge. Ces procédés présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions ambiantes de pression et de température ce qui les rend relativement moins chère que d'autres techniques classiques qui nécessite une grande énergie pour réaliser le même travail, sachant qu'il y a des composées non dégradables.

Le concept a été initialement proposé par Glaze et al. [59] qui ont établi que les POA sont des procédés conduisant à la génération transitoire d'espèces ayant un grand pouvoir oxydant, principalement des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{HO}$). Ce radical, qui est très efficace pour l'oxydation de polluants organiques, peut être produit par des méthodes photochimiques ou non photochimiques.

Les radicaux hydroxyles sont généralement considérés comme les espèces actives responsables de la destruction des polluants. Contrairement à la molécule d'oxygène appelé oxydant mou, ces radicaux hydroxyles sont très actifs et peu sélectifs. Ils sont donc capables de réagir avec n'importe quel polluant.

Ils présentent l'avantage de :

- Ne pas induire de pollution secondaire;
- Ne pas être toxique;
- Ne pas être corrosif pour les équipements;
- Être le plus rentable possible;
- Être relativement simple à manipuler.

Les procédés d'oxydation avancée fréquemment cités dans la littérature sont les suivants :

2.1. Procédé Fenton

Ce procédé a été découvert par Fenton à la fin du 19^e siècle [60] mais il fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement de l'eau [61-63]. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et de l'ion de fer (II) Fe²⁺ selon la réaction suivante [64]:



Les radicaux •OH générés par cette réaction peuvent ensuite dégrader les polluants organiques dissous dans l'effluent à traiter par une réaction d'oxydoréduction classique. Le fer (II) et le peroxyde d'hydrogène sont des réactifs relativement peu chers et non toxiques. L'inconvénient de ce procédé est le contrôle du pH de manière très stricte pour un bon déroulement de la réaction.

2.2. Ozonation (O₃)

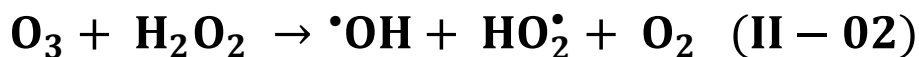
Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant ($E^\circ (\text{O}_3/\text{O}_2) = 2.07 \text{ V}$). Il réagit avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique [65]. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer [66], alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement.

Il est à noter que la minéralisation totale n'est pas atteinte, malgré le pouvoir oxydant élevé de l'ozone. Certains métabolites toxiques subsistent dans le mélange réactionnel [67,68].

La généralisation de cette technique est limitée d'une part par les coûts généraux que nécessite sa mise en œuvre et d'autre part la faible solubilité de cet oxydant dans l'eau, ainsi son transfert de masse très faible. [66, 69, 70].

2.3. Peroxonation (H₂O₂/O₃)

Des études ont montré qu'il est possible d'améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone de lui associer le peroxyde d'hydrogène, C'est la peroxonation. L'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction suivante [71]:

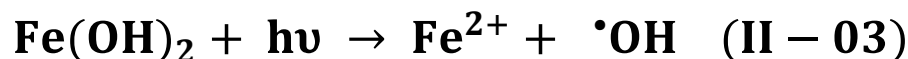


Il a été constaté que malgré l'amélioration de ce système due aux radicaux hydroxyles, reste tributaire de la vitesse lente de la réaction. En plus, la faible solubilité de l'ozone (O₃) et la forte consommation énergétique sont des facteurs limitants pour ce procédé.

2.4. Procédé Photo-Fenton (H₂O₂ / Fe²⁺ / UV)(Photocatalyse homogène)

Le procédé de Fenton est moins étudié que le procédé Photo-Fenton, car la réaction de base de ce procédé est la réaction (II-1), ou en présence d'un rayonnement UV ($\lambda > 260$ nm) , l'efficacité de ce procédé est améliorée [71-76].

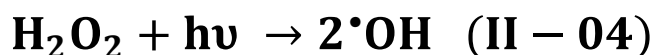
En présence d'un rayonnement UV, l'hydrolyse des complexes formés par Fe³⁺ entraîne la régénération de Fe²⁺ consommés par la réaction (1) et produit des radicaux hydroxyles additionnels selon la réaction (II-3) :



Grâce à l'irradiation, on a une régénération du catalyseur Fe^{2+} et une source supplémentaire de $\bullet\text{OH}$. Le procédé Photo-Fenton est plus efficace que le procédé Fenton, mais présente les mêmes inconvénients concernant le contrôle du pH.

2.5. Photolyse de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 / UV)

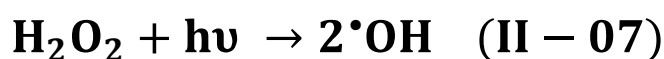
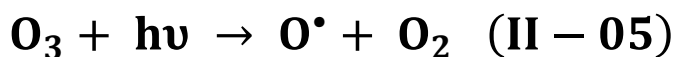
Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans l'effluent à traiter. Le mélange subit ensuite une irradiation UV. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de l'UV/C (254nm) [77] ou de l'UVA (365 nm) [78,79]. Certains auteurs ont aussi utilisé une lampe à vapeur de mercure moyenne pression présentant des raies d'émissions en UV/A, B et C [80]. Le rayonnement UV provoque le clivage homolytique de la molécule d' H_2O_2 (3) :



La vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène augmente sans les conditions basiques [81]. Mais en fonction du polluant à traiter, des auteurs ont prouvé que la décomposition pouvait être plus rapide dans les conditions acides [82]. Le procédé est donc très dépendant du pH. Le principal inconvénient est dû à la présence de composés organiques dans l'eau qui absorbe une partie du rayonnement UV, ralentissant ainsi la vitesse de décomposition de H_2O_2 en deux radicaux $\bullet\text{OH}$.

2.6. Photolyse de l'ozone (O_3/UV)

Le procédé O_3/UV , un peu plus complexe que les précédents, produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles. Les réactions initiales généralement citées sont les suivantes (7, 8, 9) [83]:



Ce schéma réactionnel permet de comprendre que le système O_3 / UV peut être assimilé à un couplage des procédés d'oxydation O_3 et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

La production de radicaux hydroxyles dépend donc à la fois de la décomposition de l'ozone dans l'eau et de celle de H₂O₂ sous l'effet du rayonnement UV.

2.7. Photo-peroxonation (O₃ / H₂O₂ / UV)

Dans le système O₃/H₂O₂/UV, l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène (réaction **II-08**) qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H₂O₂ (réaction **II-07**). L'ajout de H₂O₂ accélère la décomposition de l'ozone O₃ en milieu aqueux, en radicaux HO[•] (réaction **II-02**). Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions: ozonation, photodécomposition directe et décomposition radicalaire [84]. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H₂O₂ est grande, mais ce procédé reste lui aussi limité par la faible solubilité de O₃ ainsi de sa réactivité lente sur H₂O₂.



3. Photocatalyse hétérogène

Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces trente dernières années. Le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement, donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface, [85].

Le photocatalyseur est un semiconducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal. Plusieurs photocatalyseurs tel que : TiO₂, ZnO, Bi₂O₃, CeO₂, BaTiO₃, CdS, ZnS...etc, ont été testés pour la dégradation photochimique des substances chimiques organiques [86].

Tableau II-1 : Listes des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse.

Semi-conducteur	Bande de valence E° (V/ESH)	Bande de conductance E° (V/ESH)	Largeur de la bande interdite (eV)	Bande de gap longueur d'onde (nm)
TiO ₂	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
Bi ₂ O ₃	+3.0	-0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496

4. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), permettant de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v), à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydoréducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Si les espèces chimiques qui en résultent, réagissent avant que les transferts électroniques inverses aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées (Figure II.1).

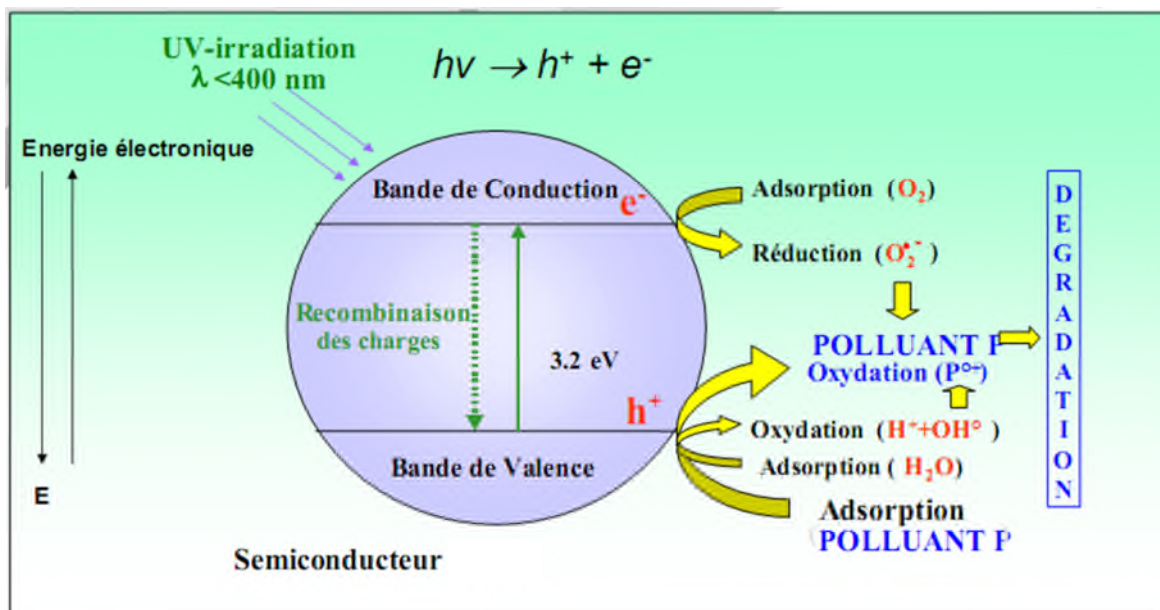
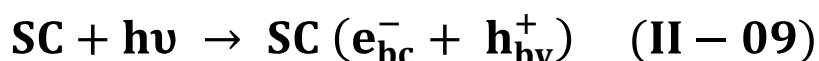


Figure II-1: Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique

L'accepteur d'électrons le plus probable est la molécule de dioxygène réduite en radical superoxyde ($O_2^{\bullet -}$). L'eau adsorbée à la surface du catalyseur est oxydée en radical OH^{\bullet} .

Le mécanisme général de la photocatalyse proposé dans la littérature [87] est basé sur la formation des espèces radicalaires très réactives OH^{\bullet} à la surface du catalyseur.

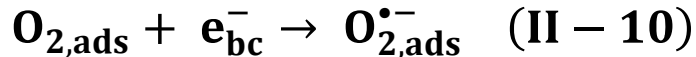
Il y a création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence (e^-), due à l'éjection d'un électron (e^-) vers la bande de conduction [88]. Cette étape est très rapide (quelques femtosecondes).



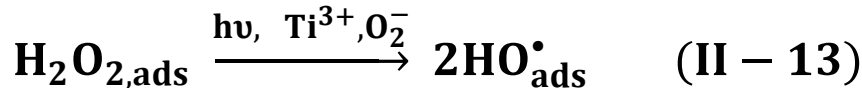
La durée de vie des paires électron-trou (e^-/h^+) est très courte et leur recombinaison est exothermique.

Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut limiter la recombinaison (h^+/e^-). Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires [89]. Ainsi, le piégeage des électrons peut s'effectuer au niveau des sites défectueux du titane ou, des molécules d'oxygène adsorbées.

Les charges créées migrent donc en surface. Leur transfert vers des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons, est une voie de réaction possible. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. Les électrons sont ainsi captés par les atomes de catalyseur de surface, ou par des molécules électrophiles adsorbées. En général, il s'agit du dioxygène, qui forme le radical superoxyde [90], selon l'équation suivante :



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut amener à la formation de peroxyde d'hydrogène [91]. Celui-ci peut réagir en tant qu'oxydant ou être décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle par scission homolytique :



Les trous (h^+) oxydent certaines espèces susceptibles de donner des électrons comme les molécules d'eau, les ions hydroxydes ou les composés organiques [92] :



A leur tour, les espèces générées (HO^{\bullet} , $O_2^{\bullet-}$, R^{\bullet}) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés à la surface ou proche de la surface du semi-conducteur jusqu'à les minéraliser.

5. Principaux paramètres influençant la dégradation photocatalytique

Les réactions photocatalytiques font intervenir un ou plusieurs composés chimiques, un photocatalyseur et un flux de photons. Par conséquent, la concentration en réactif, en catalyseur et le flux lumineux sont des facteurs, dont l'influence sur la cinétique des réactions photocatalytiques ont fait l'objet de nombreuses études [93,94]. En dehors de ces trois facteurs, les paramètres physico-chimiques qui influent sur la cinétique photocatalytique sont par exemple : l'oxygène dissous, la température, le pH, la présence de composés inorganiques ou de métaux dissous [95].

Les paramètres physico-chimiques qui influent sur la cinétique photocatalytique ont fait l'objet de nombreuses études [93,94].

5.1. L'oxygène

L'oxygène est un élément majeur, pour la dégradation photocatalytique des composés organiques. La recombinaison des charges (h^+/e^-) étant un facteur limitant l'efficacité photocatalytique la présence d'oxygène (accepteur d'électrons) favorise la séparation des charges. L'oxygène dissous peut également contribuer à la stabilisation des radicaux organiques [96] issus des polluants présents dans la solution aqueuse, à leur minéralisation directe avec les radicaux d' O_2 , ou indirecte en favorisant la création de radicaux hydroxyles. De nombreux travaux ont montré que l'augmentation de la quantité d'oxygène dans la solution entraîne une amélioration globale de la performance photocatalytique [97-99].

5.2. L'intensité du flux lumineux

Des travaux ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité sur la vitesse de réaction diminue de l'ordre 1 vers l'ordre 0,5 [100,101]. Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées (e^- , h^+ et OH^\cdot) [102]. Par contre, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre 0, indiquant que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse [103,104]. Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans les travaux avec un catalyseur supporté, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système [105].

5.3. La température

Il est généralement admis que la température joue un rôle mineur, car sa contribution énergétique à l'excitation électronique du catalyseur est faible. Cependant, de forts changements de température entraîneront des modifications des propriétés adsorbantes du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de dégradation [106]. Entre 20 et 80°C la dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis de la température est faible. Au-delà, la désorption est favorisée [107] et le phénomène de recombinaison des paires d'électron/trou augmente [108] ce qui réduit globalement l'activité photocatalytique.

5.4. Le pH de la solution

Le pH de la solution influe sur la charge surfacique du catalyseur [109] et sur les tailles des agrégats de particules dans l'eau [110]. Ainsi une variation du pH de la solution modifiera le point isoélectrique ou la charge surfacique. Le plus souvent on utilise le terme de point de zéro charge (PZC) qui correspond à une charge neutre sur le catalyseur et à une condition optimale pour l'adsorption.

A $\text{pH} < \text{PZC}$ la surface est chargée positivement, elle exercera une attraction électrostatique sur les anions présents en solution et inversement si le $\text{pH} > \text{PZC}$ [109]. Le pH peut aussi agir sur la taille des particules, ainsi à $\text{pH} = \text{PZC}$ le catalyseur aura tendance à mieux s'agglomérer du fait de la diminution des rejets électrostatiques des particules [111]. Il a été observé également que le pH exerce une certaine influence sur la bande de valence en la décalant de 0,059 eV par point de pH [112,113].

5.5. La concentration du catalyseur

La vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la concentration de catalyseur engagée; cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la quantité de catalyseur [114,115]. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur. En effet, pour une quantité bien définie de catalyseur, il est nécessaire de bien connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée; quand la quantité de catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur.

Dans tous les cas, un effet d'écran se produit quand la quantité de catalyseur est très grande. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé; De plus, la taille des particules a aussi une influence sur l'opacité de la solution [116].

5.6. La concentration initiale du polluant

L'effet de la variation de la concentration initiale de polluant sur la dégradation photocatalytique a été étudié par plusieurs auteurs ; [117-122]. Ces auteurs rapportent dans leurs travaux de recherche que la vitesse ou le taux de dégradation des composés organiques augmente avec l'augmentation de la concentration initiale jusqu'à un certain niveau de concentration. Au-delà de ce niveau l'accroissement de la concentration entraîne la diminution de la vitesse ou du taux de dégradation. Deux hypothèses sont suggérées pour expliquer cette diminution d'efficacité à forte concentration en polluant :

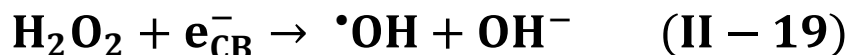
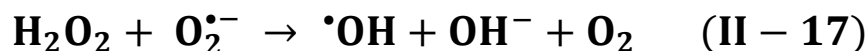
1. La diminution des sites actifs
2. La diminution de la quantité de photons disponibles pour le catalyseur.

5.7. L'addition des oxydants (H₂O₂)

Les agents oxydants ajoutés comme le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ont une grande influence sur la dégradation photocatalytique des composés organiques [123]. La vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration de H₂O₂.

L'oxygène est nécessaire comme accepteur d'électrons afin de maintenir la réaction photocatalytique, et la quantité de l'oxygène mise en jeu dans le processus est un paramètre important. Le flux d'air (d'oxygène) dans le système photocatalytique doit être bien réglé, un mauvais flux de l'oxygène peut entraîner un effet défavorable sur la réaction photocatalytique tel que rapporté dans d'autres études [124].

Les réactifs radicalaires intermédiaires (\bullet OH) formé à partir de ces oxydants par des réactions avec les électrons photogénérés peuvent exercer une double fonction: comme des oxydant fort entre eux-mêmes et comme piègeurs d'électrons, inhibant ainsi la recombinaison électron-trou sur la surface de semi-conducteur [125] selon les équations suivantes:



Il convient de noter que l'ajout de peroxyde augmente la vitesse de la réaction en présence d'un apport d'oxygène adéquat, parce que la solution peut être en manque d'oxygène à la suite de la consommation d'oxygène ou le transfert lent de la masse d'oxygène.

6. Généralités sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption est la première étape nécessaire dans le processus photocatalytique ; c'est un phénomène physico-chimique, qui se traduit par une interaction entre une molécule adsorbable (adsorbat) et la surface d'un solide (le catalyseur hétérogène). Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle est donc favorisée sur des matériaux ayant d'importantes surfaces spécifiques. Les forces responsables de ce phénomène, agissant entre l'adsorbant et l'adsorbat, peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption chimique ou " chimisorption " et l'adsorption physique ou " physisorption ".

6.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant; La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche; Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [126]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [127-130]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

6.2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [127-130]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [131-133], la physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modifications des molécules adsorbées.

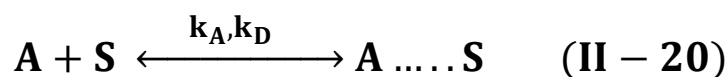
6.3. Modèles d'isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la variation $Q_e = f(C_e)$ de la quantité Q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e de composé adsorbable, à une température donnée. Nous présenterons ci-dessous les deux principales modèles utilisés.

6.3.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir décrit la plupart des réactions d'adsorption. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption. De plus, la facilité d'application de ce modèle a contribué à faire un outil courant dans l'approche des phénomènes d'adsorption [134,135].

Le modèle a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène. On peut écrire la réaction d'adsorption d'un gaz A sur un site superficiel S sous la forme :



Où k_A et k_D sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

Si θ est le taux de recouvrement, ou d'occupation des sites, et p la pression à l'équilibre, la quantité adsorbée par unité de temps est $k_A p (1-\theta)$ et la quantité désorbée est $k_D \theta$, à l'équilibre.

$$k_{AP}(1 - \theta) = k_D\theta \quad \text{et} \quad \theta = \frac{k_{AP}p}{k_D + k_{AP}} \quad (\text{II} - 21)$$

La constante d'équilibre de la réaction (ou constante d'adsorption) étant $K = k_A/k_D$, on a donc:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (\text{II} - 22)$$

A l'équilibre d'adsorption, une quantité adsorbée Q_e vérifie :

$$Q_e = Q_{\max} \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (\text{II} - 23)$$

Où Q_{\max} est la quantité maximale adsorbée ($\theta = 1$).

Pour l'adsorption de molécules en solution, la pression p est généralement remplacée par C_e (concentration à l'équilibre). L'équation devient :

$$Q_e = Q_{\max} \frac{KC_e}{1 + KC_e} \quad (\text{II} - 24)$$

Cette formulation n'est pas une adaptation du modèle de Langmuir à la phase liquide mais résulte de l'analyse de phénomènes comme l'équilibre d'échange à la surface entre solvant et soluté. L'adsorption sur un solide en contact avec une phase liquide est globale, le seul phénomène intervenant à l'équilibre est la réorganisation des molécules auprès de la surface.

Pour appliquer le modèle de Langmuir, il faut réunir les conditions suivantes :

- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.
- La surface est recouverte au maximum par une couche.
- La réaction d'adsorption est réversible.
- La surface est énergétiquement homogène.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

En général, toutes ces conditions ne sont pas réunies, à plus forte raison dans les systèmes solide/liquide contenant des surfaces électroniquement chargées comme le TiO₂. Dans ces conditions, l'équation de Langmuir ne rend pas compte des mécanismes d'adsorption, mais elle présente une bonne relation empirique car elle décrit mathématiquement les courbes expérimentales obtenues.

L'équation (II-24) peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (\text{II} - 25)$$

Avec:

C_e: Concentration en adsorbat à l'équilibre (mol.L⁻¹) ou (mg.L⁻¹)

Q_e: Quantité adsorbée à l'équilibre (mol.g⁻¹) ou (mg.g⁻¹)

Q_{max}: Quantité maximale adsorbable par le catalyseur (mol.g⁻¹) ou (mg.g⁻¹)

K_L: Constante cinétique d'adsorption de Langmuir (L.mg⁻¹.min⁻¹)

6.3.2. Modèle de Freundlich

Proposée par Freundlich en 1906[104], c'est la première équation empirique connue pour décrire l'adsorption de substances sur du charbon. Elle est aujourd'hui presque aussi utilisée que l'équation de Langmuir. L'adsorption du phénol sur de nombreux supports tels que charbon actif [136-138], polymères [139], argiles [140] [107] ou TiO₂ [141] par exemple, a été récemment décrite par l'équation de Freundlich. Son expression est la suivante :

$$Q_e = KC_e^{1/n} \quad (\text{II} - 26)$$

Avec K et n paramètres caractéristiques du modèle de Freundlich et propres à chaque couple adsorbant/adsorbat.

Dans une représentation logarithmique l'équation II-26 a été exploitée par la forme linéaire :

$$\mathbf{LnQ_e = LnK_F + \frac{1}{n}LnC_e} \quad (\mathbf{II - 27})$$

Cette relation donne une droite de pente 1/n mais elle n'exprime pas la notion de saturation de la surface comme l'isotherme de Langmuir.

7. Les composés organiques traités par photocatalyse

Aujourd'hui des milliers d'articles ont été publiés dont la plupart concernent la dégradation de molécules potentiellement dangereuses [142]. Plusieurs auteurs ont passé en revue les différents composés traités par photocatalyse hétérogène. Ces polluants sont alors classés soit par leur nature chimique soit par leur domaine d'utilisation. Ainsi D.F. Ollis et H. Al-Ekabi [143] ont dressé un panorama de large éventail d'application potentielle pour l'eau, notamment, destruction et extraction de contaminants, la déposition et la récupération des métaux et enfin la stérilisation et la désinfection.

7.1. Acides carboxyliques

Le traitement photocatalytique des acides carboxyliques concerne un grand nombre d'industries (nucléaire, agroalimentaire, etc.) où ils sont abondamment employés comme agents nettoyants entre autres. Les acides carboxyliques sont progressivement dégradés en CO₂ et H₂O. Seul l'acide formique l'est en une seule étape [144].

Pour les acides carboxyliques à chaînes plus longues, les sous-produits de dégradation formés sont d'autres acides carboxyliques, des alcools, des aldéhydes ou des alcanes. Les intermédiaires formés semblent dépendre de la teneur en oxygène dissout de la solution. La dégradation peut avoir lieu en l'absence ou en présence d'oxygène, mais les mécanismes de dégradation peuvent être modifiés. Lors de la dégradation des acides carboxyliques, l'attaque directe des fonctions carboxyliques par les trous positifs h^+ de la bande de valence de TiO₂ est connue sous le nom de réaction « photo-Kolbe ».

7.2. Phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques)

La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée [145-148] car ces composés sont présents dans de nombreux effluents industriels. Leur structure est relativement simple et comporte un cycle aromatique. Le mécanisme de dégradation du phénol peut varier suivant la concentration initiale de ce composé. Dans une gamme de concentration inférieure à 100 mg/L, le mécanisme privilégié est l'attaque par les radicaux $^{\circ}\text{OH}$ et l'hydroxylation du cycle comme première étape de la dégradation [149,150].

Pour des concentrations très élevées, supérieures à 1g/L, la surface de TiO_2 est plus largement couverte par le phénol adsorbé et moins de photons parviennent à activer la surface du catalyseur. Le mécanisme de destruction du phénol par génération de radicaux hydroxyles et hydroxylations successives devient alors minoritaire.

Cependant le phénol est tout de même dégradé par la formation de composés peroxydés à la surface du catalyseur [150]. En règle générale, la cinétique de dégradation photocatalytique d'un composé aromatique est influencée par le nombre, la nature électronique et dans certains cas par la position des substituants. Mentionnons le cas de l'hydroquinone et du catéchol, car ils sont détectés comme intermédiaires de dégradation du phénol. La plupart du temps, les positions para, ortho ou méta des substituants $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$ ou $-\text{COOH}$ n'influencent pas les vitesses de dégradation photocatalytique des composés aromatiques qui les portent, excepté pour la famille des dihydroxybenzènes, à laquelle appartiennent le catéchol (1,2 dihydroxybenzène) et l'hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène) ainsi que le résorcinol (1,3-dihydroxybenzène). Dans ce cas, la vitesse de dégradation photocatalytique décroît dans l'ordre résorcinol > hydroquinone > catéchol.

Les acides polycarboxyliques comprenant un cycle aromatique (acide 1,2,3- , 1,2,4-benzène tricarboxylique, ou 1,2,3,5-benzène tétracarboxyliques) se dégradent suivant le modèle cinétique de LH et sont totalement minéralisés par photocatalyse [151].

La première étape de dégradation est l'hydroxylation du cycle benzénique après attaque par un radical hydroxyle $^{\circ}\text{OH}$, ou l'attaque directe des fonctions carboxyliques par les trous positifs h^+ de la bande de valence de TiO_2 (réaction photo-Kolbe).

7.3. Composés chlorés:

Plusieurs composés chlorés comme le trichloréthylène, le tétrachloréthylène, le 1,3-dichlorobenzène, le dichlorométhane, le 2- ou 4-chlorophénol, ou le 2, 4-dichlorophénol sont largement employés comme solvants industriels. Ils sont toxiques et persistants dans l'environnement et ont causé de nombreuses pollutions des eaux et des sols. C'est la grande stabilité de la liaison C-Cl qui explique la non-biodégradabilité et la persistance de ces molécules.

La dégradation de ces composés par photocatalyse a été étudiée. Elle est possible mais demande un contrôle soigné des intermédiaires de réaction. Certaines études ont en effet démontré la présence d'autres composés organochlorés très toxiques parmi les sous-produits de dégradation de ces composés [152,153]. La minéralisation complète a toutefois été atteinte.

La minéralisation de ces composés organochlorés par photocatalyse commence par l'hydroxylation du cycle aromatique puis aboutit à l'ouverture du cycle et à la formation de composés aliphatiques. Les premiers intermédiaires réactionnels classiques sont des organochlorés de type chlorophénol, mais aussi du phénol, de la benzoquinone ou de l'hydroquinone.

7.4. Composés azotés

La dégradation des composés azotés comme les amines ou les amides par photocatalyse conduit à la formation de NH_4^+ , NO_3^- ou N_2 selon le pH, la concentration en oxygène dissout et l'état d'avancement de la réaction [153]. Par exemple, les groupements amines et amides sont majoritairement minéralisés en ions NH_4^+ alors que les groupes hydroxylamine du N-hydroxysuccinimide étaient photocatalytiquement convertis majoritairement en ions NO_3^- [153].

Il a aussi été prouvé que, dans le cas de composés (ici l'amarante, colorant alimentaire) présentant une fonction azoïque (double liaison -N=N-), l'azote de la double liaison était directement minéralisé et dégagé sous forme de diazote N_2 . [154]. La rupture de la liaison C-N semble plus rapide que la rupture de la liaison C-C par photocatalyse. Il faut également aborder le cas du cycle triazinique, comportant trois atomes de carbone et trois atomes d'azote.

7.5. Composés soufrés

La photodégradation des composés soufrés a été assez peu étudiée, bien qu'ils soient présents en quantités importantes dans les résidus pétroliers responsables de nombreuses pollutions marines. A part quelques travaux récents [155-158], le sujet est assez peu exploré dans la littérature. L'oxydation photocatalytique du 2-méthylthiophène a, par exemple, été effectuée dans une suspension aqueuse de TiO₂, auquel un solvant a été ajouté pour dissoudre le composé. Des intermédiaires hydroxylés tels que les hydroxythiophènes ont été détectés, suggérant une dégradation par attaque de radicaux hydroxyles sur le cycle thiophène. Des études concernant la dégradation d'un pesticide organique contenant des atomes soufrés ont montré que les groupements soufrés étaient convertis en ions sulfates SO₄²⁻ [159].

7.6. Pesticides

De nombreux pesticides sont dispersés dans l'environnement et principalement dans les eaux naturelles, suite à leur utilisation agricole. Ces composés sont généralement persistants en milieux naturels et toxiques pour les êtres vivants qui les ingèrent. Ils peuvent provoquer des cancers ou des malformations chez les nouveaux nés [160]. Ils sont donc peu biodégradables et actifs à très faible dose. Leur utilisation et leur taux de rejet dans les eaux sont strictement réglementés [161,162]. La dégradation photocatalytique de nombreux pesticides a déjà été entreprise, ils sont, la plupart du temps, totalement minéralisés si le temps d'irradiation est suffisamment long [163-166]. Seuls les pesticides contenant un cycle triazinique, stable aux attaques oxydantes, ne sont pas totalement minéralisés [167]. Le sous-produit organique final est l'acide cyanurique, non toxique. Certaines équipes mettent en garde contre l'apparition de sous-produits de dégradation plus toxiques que le produit initial [168,169].

7.7. Huiles

Les dérivés huileux peuvent être dégradés par photocatalyse, même en présence d'eau marine salée [170]. La photodégradation semble produire des sous-produits moins dangereux que la combustion [171].

7.8. Colorants

Les colorants sont une source de pollution aquatique majeure dans plusieurs pays en voie de développement ayant une forte activité textile, la moitié étant constituée par des colorants azoïques [172]. La part rejetée comme effluent est estimée à 15% de ce total [173,174]. Les colorants textiles sont souvent peu biodégradables et s'accumulent dans l'environnement. Les colorants alimentaires semblent en revanche plus accessibles à la biodégradation [175]. La première étape de la dégradation photocatalytique de colorants azoïques est parfois la rupture de la double liaison $-N=N-$, provoquant une décoloration de l'effluent [176].

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood semble adapté pour décrire la cinétique de photodégradation de bon nombre de colorants [177,178].

Il a été montré au cours de paragraphes précédents que la photocatalyse pouvait dégrader la plupart des composés organiques connus. Le procédé intéresse donc actuellement de nombreux laboratoires. Cependant, les applications de la photocatalyse utilisées à échelle industrielle pour le traitement d'eaux polluées sont encore rares.

2^{ème} Partie

Etude Expérimentale

CHAPITRE III

Synthèse et Caractérisation des Catalyseurs (Bi_2O_3 et WO_3)

1. Elaboration des matériaux photocatalyseurs

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des matériaux sous formes de poudres, que sont : sol-gel, solvothermale, hydrothermale et qui emploient des solutions comme précurseurs.

1.1. Synthèse hydrothermal

1.1.1. Définition

La définition du mot hydrothermal a connu plusieurs modifications dérivées des mots originaux grecs : «Hydros» signifie l'eau et «thermos» signifie la chaleur. Récemment, Byrappa et Yoshimura définissent hydrothermal comme une réaction chimique hétérogène en présence d'un solvant (aqueux ou non aqueux) au-dessus de la température 100 °C et à une pression supérieure à 1 atm dans un système fermé, pour dissoudre et recristalliser des matériaux qui sont relativement insoluble dans les conditions ordinaires [179].

1.1.2. Technique

La technique hydrothermale est l'un des procédés les plus importants pour la synthèse des oxydes métalliques à des températures élevées et à des pressions supérieures à la pression atmosphérique [180,181], notamment en raison de ses avantages dans le traitement des matériaux nanostructurés pour une grande variété d'applications technologiques telles que l'électronique, l'optoélectronique, la photocatalyse, la céramique, le stockage de données magnétiques, biomédical, biophotonique, etc.

1.1.3. Principe

Le principe de cette méthode consiste à introduire les réactifs et le solvant dans un récipient clos « autoclave » et ensuite chauffé pour augmenter la pression dans l'enceinte [183].

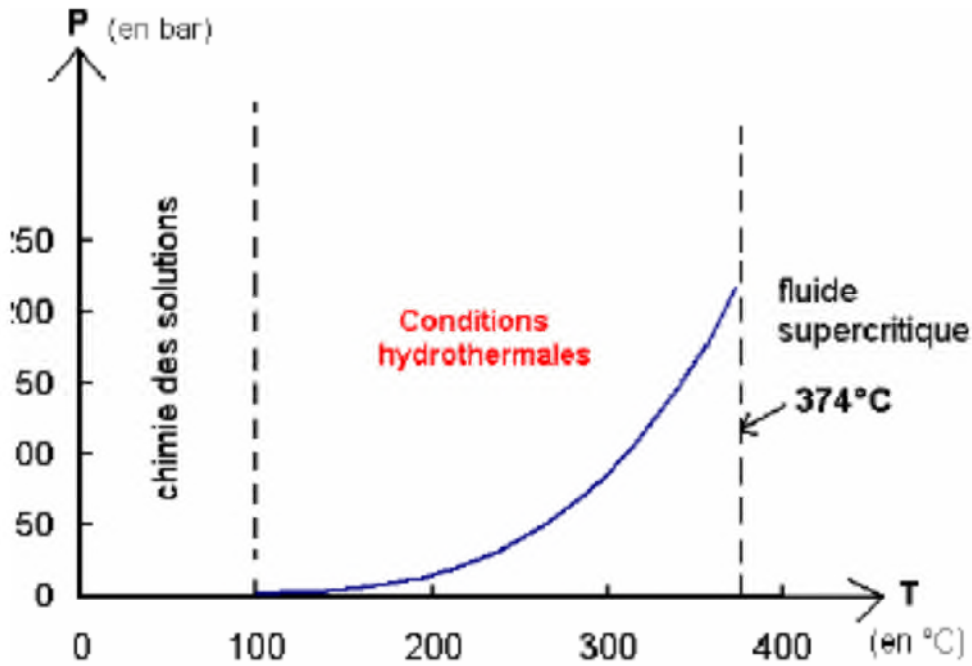


Figure III-1 : Synthèse en condition hydrothermale.

1.1.4. Avantages du processus hydrothermal

Le traitement hydrothermique des nanomatériaux a beaucoup d'avantages telque :

- L'obtention d'un produit de pureté élevée, de haute homogénéité et symétrie cristalline.
- La méthode potentielle pour la synthèse des oxydes mixtes à bas coûts de production.
- Utilisé pour des faibles températures de dépôt.
- Permet l'obtention de monocristaux.
- A une large gamme de compositions chimiques.
- Un processus à étape-unique, en utilisant un équipement simple, exigeant moins d'énergie.
- A des temps de réaction rapides.

1.1.5. Conception de l'appareil hydrothermique

La conception d'un appareil hydrothermal approprié ou idéal est connu usuellement comme un autoclave, (ou un réacteur ou une cuve sous pression) capable de contenir un solvant hautement corrosif à haute température et à haute pression. Les chercheurs hydrothermaux nécessitent des installations qui doivent fonctionner régulièrement de manière fiable dans des conditions extrêmes de température et de pression.

Souvent, sont confrontés à un certain nombre de difficultés, et certains problèmes particuliers relatifs à la conception, à la procédure et à l'analyse.

Cependant, un autoclave hydrothermal idéal doit avoir les caractéristiques suivantes:

- Résistant aux acides, bases et agents oxydants.
- Facile à monter et à démonter.
- D'une durée suffisante pour avoir le gradient de température souhaité.
- Étanche aux fuites avec capacités illimitées à la température et la pression souhaitée.
- Suffisamment robuste pour supporter les pressions et températures élevées pendant longues durée sans dommage.



Figure III-2 : Autoclave populaire utilisé pour le traitement hydrothermique [184].

2. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse sont regroupés dans le tableau III-01 ces derniers n'ont subi aucun traitement préalable à leur utilisation.

Tableau III-1 : Produits utilisés pour la préparation des catalyseurs.

Produits	Formule Chimique	Pureté (%)	Origine
Nitrate de bismuth penta hydraté	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98	SIGMA-ALDRICH
Acide tungstique	H_2WO_4	99	ALDRICH
acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99	ALDRICH
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99.99	BIOCHEM
Acide nitrique	HNO_3	70	SIGMA-ALDRICH
Acide chlorhydrique	HCl	53	ALDRICH
Hydroxyde de sodium	NaOH	99	BIOCHEM
Chlorure de sodium	NaCl	99	PROLABO

3. Préparation de l'oxyde de bismuth

Le photocatalyseur $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a été préparé par procédé hydrothermique [185], en utilisant le nitrate de bismuth (III) penta hydraté ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), comme précurseur et l'acide nitrique comme solvant.

02 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 10 ml de l'acide nitrique (1M), puis 1,5 mmol d'acide citrique poudre a été ajoutés à la solution sous agitation. Après 10 min, le pH de la solution limpide a été ajusté à 4 avec addition de NaOH (1 M) et puis transféré dans un autoclave en acier inoxydable revêtu de Téflon qui est ensuite placé à l'intérieur du four réglé à une température 180 ° C pendant 24 h. Après refroidissement, le précipité formé a été séparé par centrifugation, lavé avec de l'eau ultrapure et de l'éthanol absolu plusieurs fois et séché à 80 ° C pendant 12 h. La poudre obtenue a été calcinée à 350 ° C pendant 3 h pour produire des nanoparticules de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (voir la figure III-03).

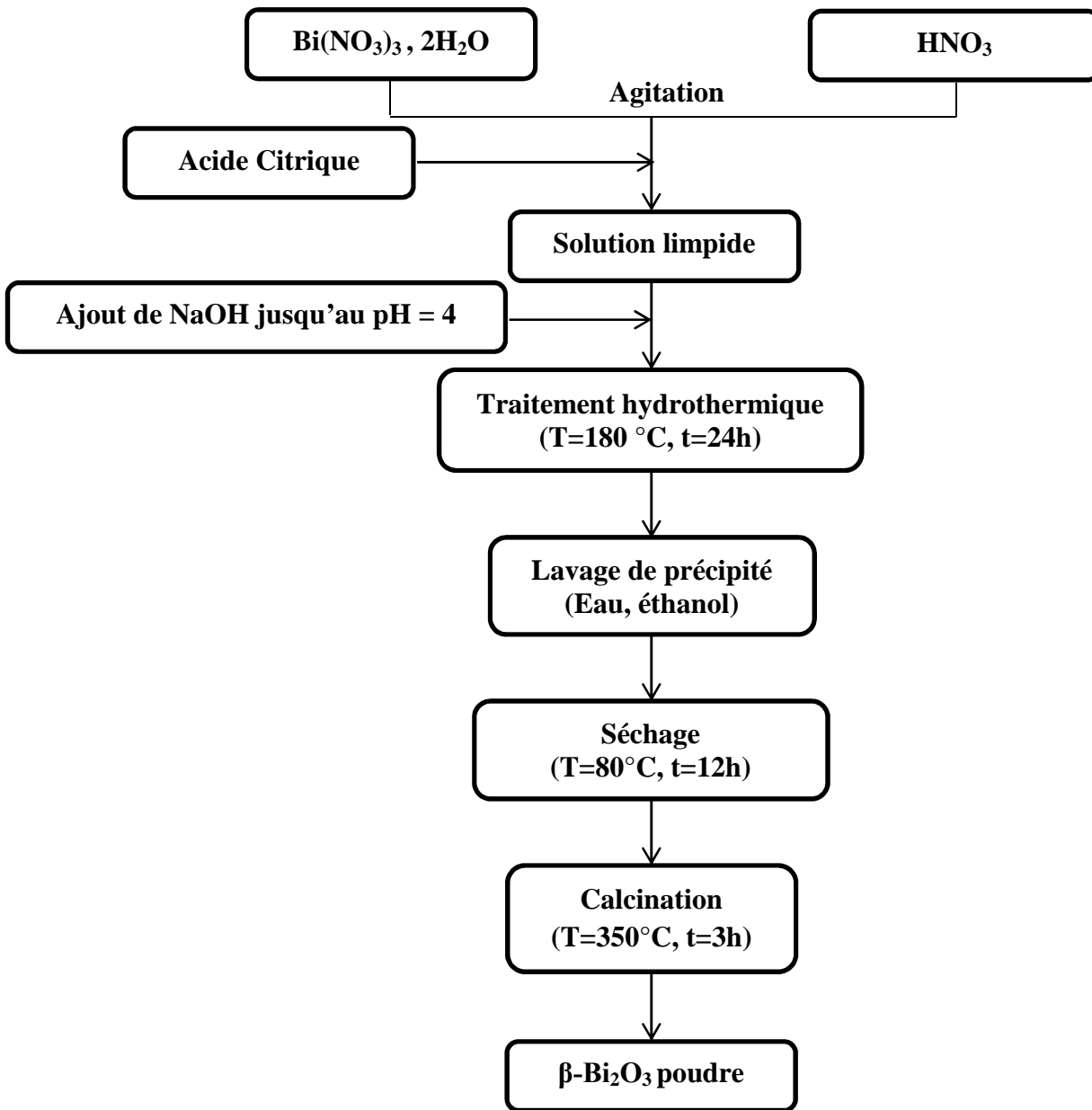


Figure III-03 : Protocole de synthèse de β - Bi_2O_3

4. Préparation de l'oxyde de tungstène

La poudre de WO_3 a été préparée par procédé hydrothermique à partir de l'acide tungstique en tant que précurseur et l'éthanol absolu comme solvant.

2.5g de H_2WO_4 dissout dans un mélange ethanol-eau (Le rapport en volume éthanol/eau R = 9: 1) sous agitation puis transféré dans un autoclave en acier inoxydable revêtu de Téflon l'ensemble est ensuite placé à l'intérieur du four réglé à une température de $150^\circ C$ pendant 24 h. Après refroidissement, le précipité formé a été séparé par centrifugation, lavé avec de l'eau ultrapure et de l'éthanol absolu plusieurs fois et séché à $80^\circ C$ pendant 12h. La poudre obtenue a été calcinée à $300^\circ C$ pendant 2h pour produire des nanoparticules de WO_3 (**voir la figure III-04**).

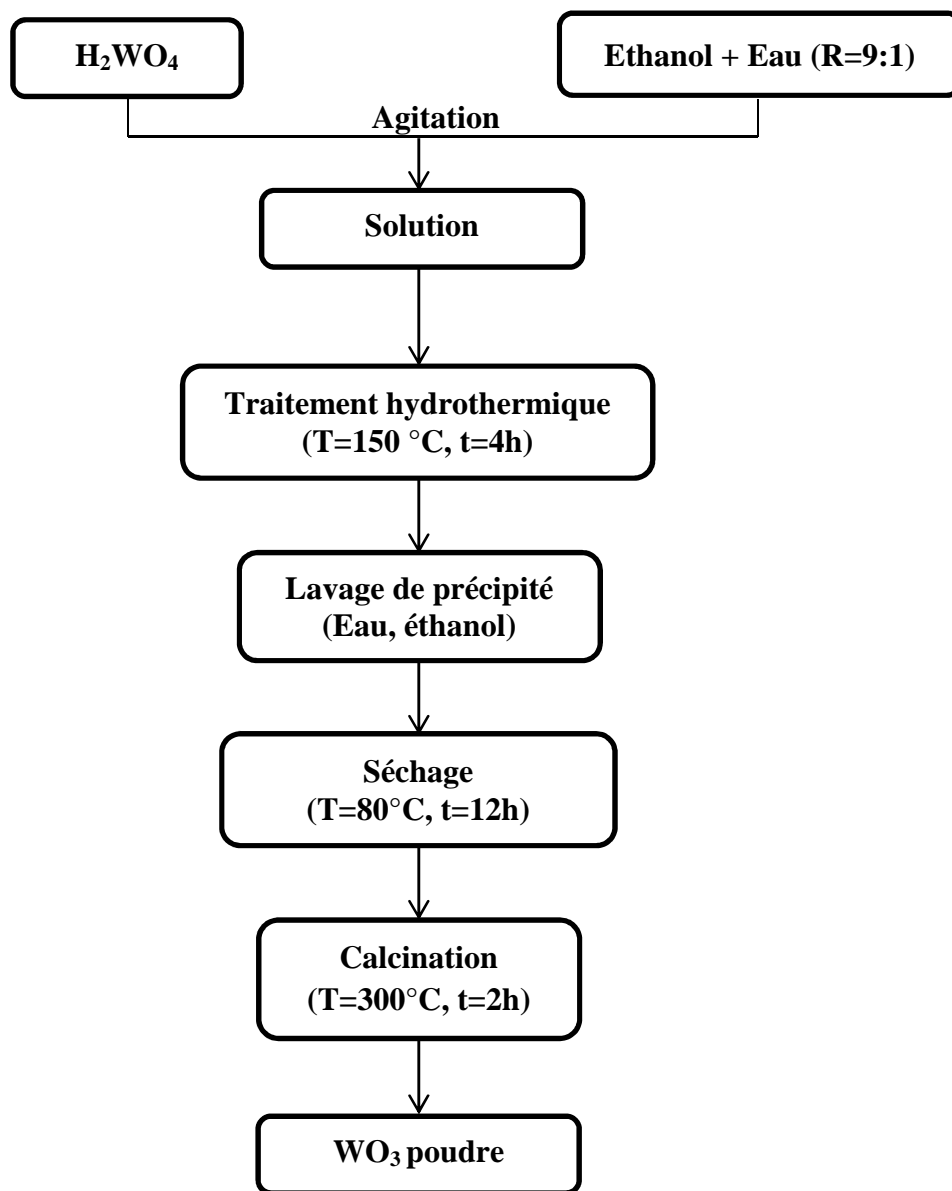


Figure III-04 : Protocole de synthèse de WO₃

5. Caractérisation des matériaux photocatalyseurs

Les techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons obtenus sont : ATG, DRX, XPS, UV-Vis (DRS), BET et pH_{PZC} , qui sont effectuées à l'université d'Extremadura – BADAJOZ-Espagne et présentées ci-dessous.

5.1. Caractérisation de l'oxyde de bismuth ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$)

5.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Une des techniques les plus importantes utilisées pour déterminer les propriétés structurales et cristallographiques des matériaux [186-188].

Les analyses des photocatalyseurs ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance XRD en poudre avec un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$). Les raies observées sur les diffractogrammes présentés dans la **Figure III-05** correspondent aux plans (201), (002), (220), (222), (400), (203), (421), et (403) indiquant la cristallinité parfaite de notre catalyseur et peuvent être indexés par la structure Tétragonale Bi_2O_3 de phase β avec les paramètres de maille qui sont regroupé dans le tableau III-02 $a=b=7,742\text{\AA}$ et $c=5631\text{\AA}$.

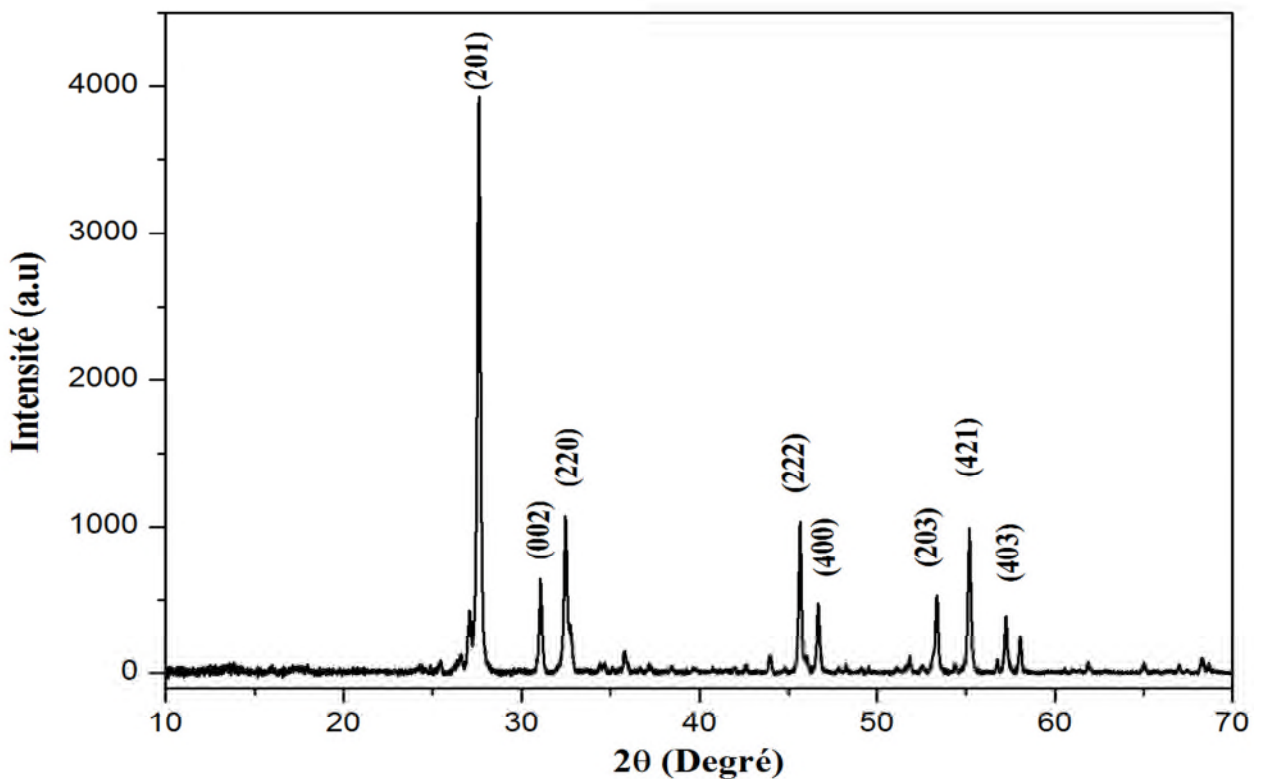


Figure III-05 : Spectre DRX de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

La taille des cristallites du catalyseur a été calculée par la formule de Debye-Scherrer selon l'équation III-01[189] appliquée sur le pic de diffraction le plus intense (201) (Tableau III-02):

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III} - 01)$$

Où :

λ est la longueur de la raie $K\alpha$ du cuivre (1,5406 Å).

β la largeur à mi-hauteur du pic en radian.

Tableau III-02 : Paramètres cristallographiques de β -Bi₂O₃.

	2 θ	(hkl)	d_{hkl}	Paramètres de la maille			FWHM	D (nm)
				a=b (nm)	c (nm)	α (deg)		
β -Bi ₂ O ₃	27.61	(201)	3.22	0.7742	0.5631	90	0.197	42

5.1.2. Spectroscopie des photoélectrons (XPS)

La surface des poudres élaborés a été analysée par Spectroscopie des photoélectrons (XPS), c'est une technique d'analyse de la surface de l'échantillon, elle permet l'accès aux énergies des liaisons des niveaux de coeur ou de valence, susceptibles d'être ionisés par le rayonnement. La connaissance des valeurs des énergies de liaison, permet l'identification des éléments chimiques présents et de leur état de liaison, ceci est conditionné par certains facteurs, tels que l'homogénéité du matériau et la connaissance des facteurs de sensibilité des niveaux de coeur. Cette technique permet aussi, le calcul de la composition atomique, à partir des intensités des distributions en énergie des niveaux de coeur (déplacement chimique) [190].

Les spectres XPS ont été enregistrés sur un appareil K-Alpha - Thermo Scientific muni d'une anticathode de $K\alpha$ Al à 1486.68 eV, et qui donne la composition chimique des poudres préparés et les états électroniques du catalyseur. La **figure III-06** montre les spectres XPS (Survey) du catalyseur β -Bi₂O₃.

Les pics du spectre (**Figure III-06**) sont principalement attribués aux éléments Bi, O et C. Le pic C1s observé dans le spectre Survey provient de la présence de carbone dans l'environnement.

Les pics d'énergie de liaison situés à 164.08 eV et 158.76 eV sont attribués aux composés Bi 4f_{5/2} et Bi 4f_{7/2} respectivement, ils sont en bon accord avec les espèces de bismuth. On observe dans la **figure III-07**, le pic de l'oxygène 1s a une énergie de liaison 529,4 eV lié aux atomes d'oxygène du β -Bi₂O₃ (**figure III-08**), Ces résultats sont en accord avec la littérature [191].

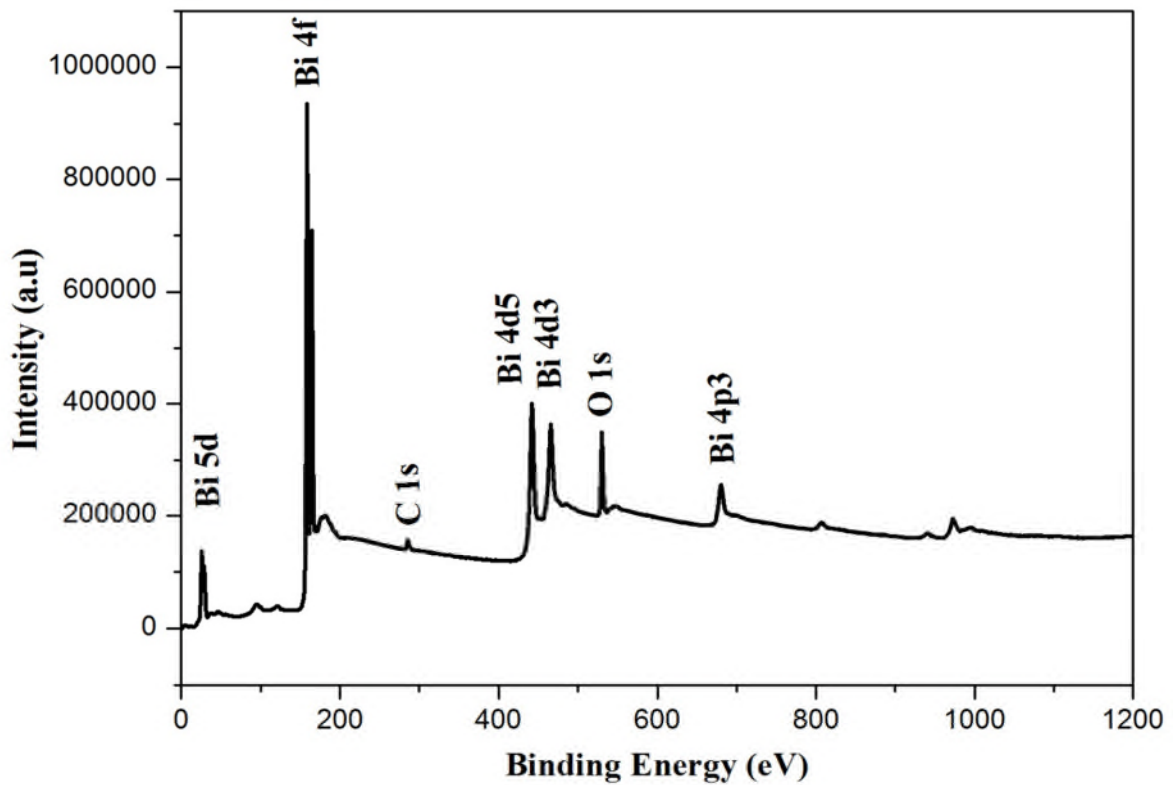


Figure III-06 : Spectre Survey de β -Bi₂O₃.

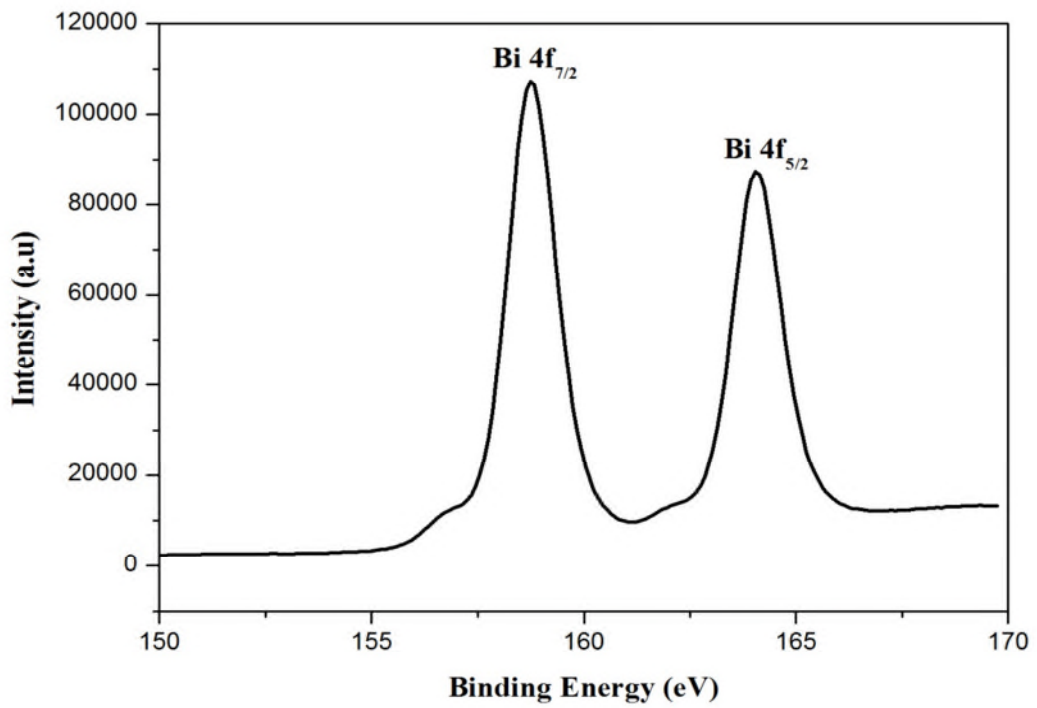


Figure III-07 : Spectre XPS de Bi 4f.

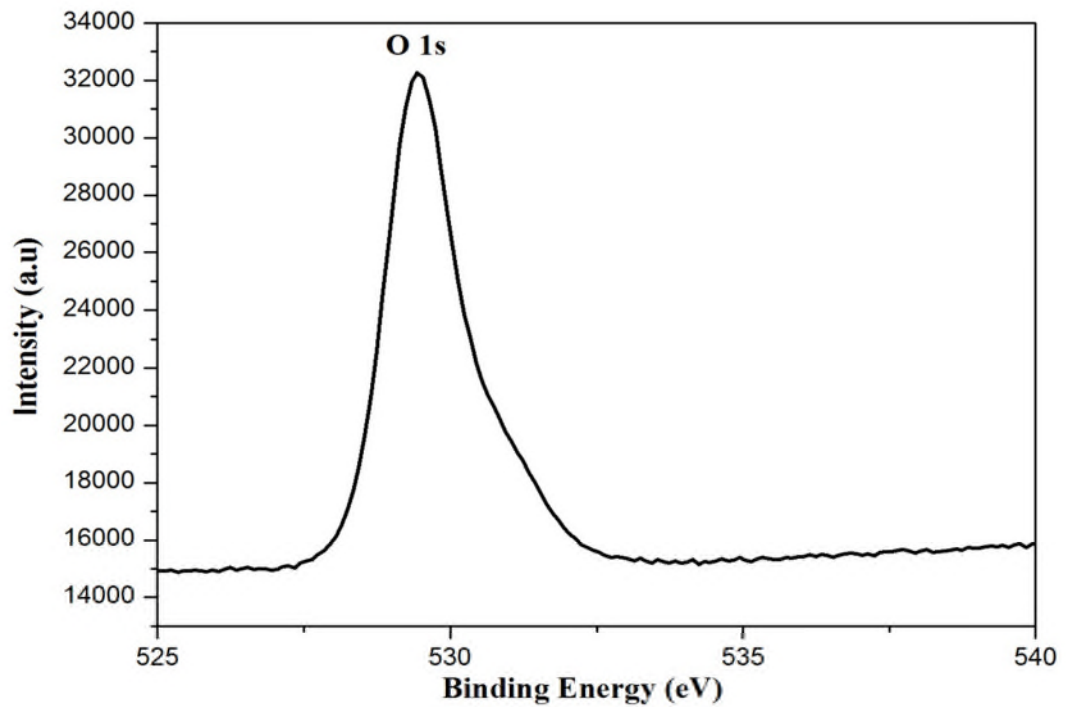


Figure III-08 : Spectre XPS de O1s.

5.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie (TG) est une méthode permettant de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement thermique. Cette variation de masse peut être une perte ou un gain.

L'étude thermique de l'échantillon a été réalisée avec un appareil SETSYS Evolution-16 (Setaram) en utilisant les conditions suivantes: masse de l'échantillon 28 mg, débit d'air $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ dans un intervalle de température allant de 20 à 800°C avec une vitesse de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La **figure III-09** présente les courbes obtenues.

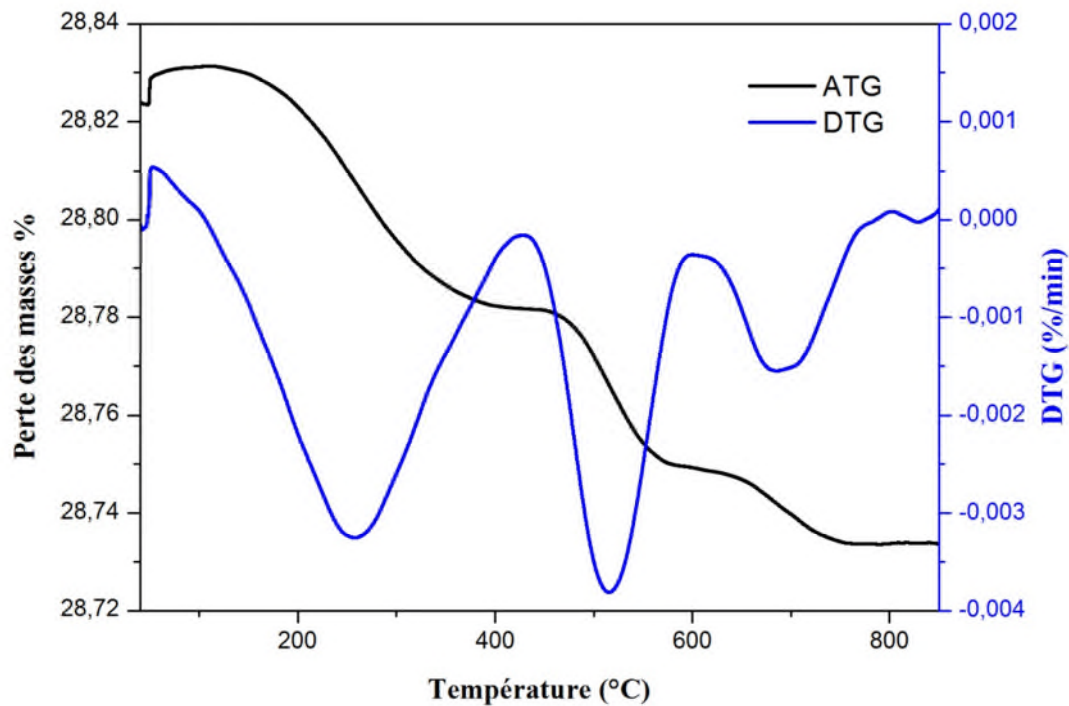
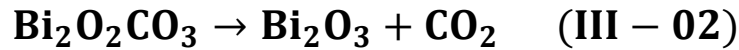


Figure III-09 : Analyse thermique ATG de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

L'analyse thermique ATG (figure III-09) montre que le processus de perte de masse se fait en trois étapes :

- La première étape c'est la déshydratation qui s'observe à 250°C qui correspond à la libération de l'eau de surface (eau faiblement liée au solide) avec une perte de 0,04 %.
- La deuxième étape correspond à la déshydratation liée à l'élimination de l'eau fortement liée à la surface des grains d'oxyde à 500°C .
- La troisième étape correspond à la décomposition du matériau vers 700°C avec libération de CO_2 et formation de l'oxyde de bismuth selon la réaction suivante :



5.1.4. Spectroscopie de Réflectance Diffuse (DRS)

Cette dernière détermine l'énergie de gap optique (E_g) et qui est similaire à la spectroscopie UV-Vis pour l'analyse des échantillons solides (poudres).

Dans notre étude, les spectres de réflectance diffuse UV-visible ont été enregistrés sur des échantillons de poudre dans la plage de 200-900 nm à température ambiante avec un spectromètre UV-Visible (CARY 5000) les énergies de gap (E_g) ont été calculées en utilisant l'équation Kubelka-Munk (**Equation III-03**) [192] :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{k}{s} \quad (\text{III} - 03)$$

Avec :

R : est la réflectance absolue de l'échantillon.

k : est le coefficient d'absorption molaire.

s : est le coefficient de diffusion.

L'énergie de gap (E_g) est déterminé en extrapolant la partie linéaire de la courbe $(F(R) \times (h\nu))^2$ à l'axe de $(h\nu)$, comme montre la **figure III-10** ; la valeur obtenue est de 2.55 eV. Cette valeur peut être comparée avec les valeurs de bande interdite citées dans la littérature [193,194].

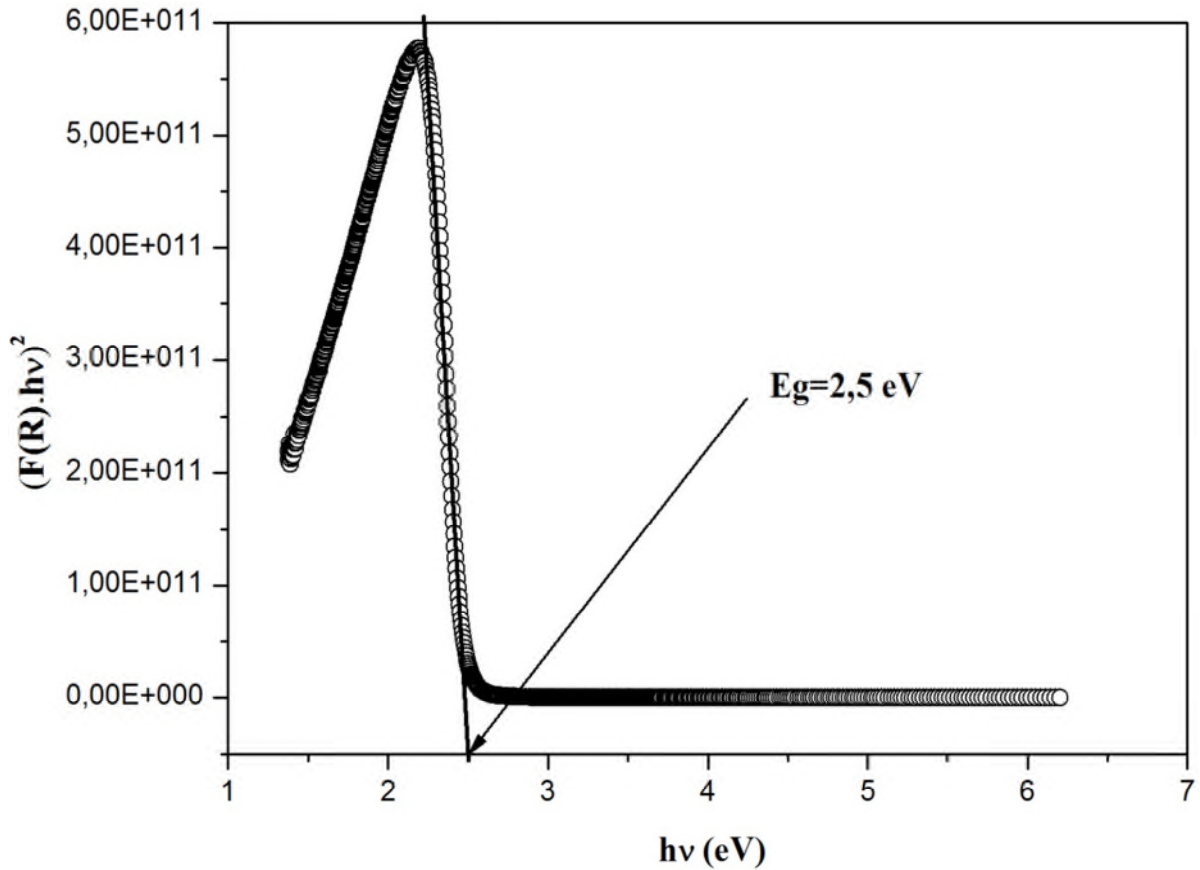


Figure III-10 : Energie de gap optique de β - Bi_2O_3

5.1.5. Détermination de la surface spécifique par BET

Cette méthode consiste à mesurer la quantité de molécules de gaz fixées en fonction de la pression appliquée sur la surface pour déterminer l'aire spécifique. La quantité sorbée est calculée par différence du flux du gaz entrant et celui sortant à une température donnée en fonction de la quantité initiale du gaz. La formule mathématique utilisée pour décrire la courbe expérimentale obtenue est celle mise au point par Brunauer, Emmet et Teller (BET) [195].

La surface spécifique de l'oxyde de Bismuth de phase β a été mesurée par la méthode BET sur un échantillon poudre. On a obtenu une valeur de $3.7\text{m}^2/\text{g}$. Il s'agit d'un matériau non poreux, nous avons donc une surface BET à un point.

5.1.6. Détermination de pH point zéro (PZC)

Le pH du point de charge zéro (pH_{pzc}) a été déterminé par la méthode « pH drift » [196], c'est un paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du catalyseur présente une charge nulle. Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml, contenue dans une cellule thermostatée maintenue à 25°C. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05g de l'oxyde. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 1 heure, et le pH final est alors noté. la **figure III-11** montre l'évolution du pH final obtenu après addition de l'oxyde en fonction du pH initial ajusté, le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ correspond au pH= 9.2 qui détermine la valeur de pH_{PZC} de notre catalyseur, , ainsi pour des pH supérieurs, la surface est chargée négativement, alors que, pour des pH inférieurs, la surface est chargée positivement.

Pour un pH initial (pHi) inférieur à 6 le pH final (pHf) est légèrement supérieur au pHi, ce qui indique une diminution de l'acidité en solution. L'augmentation du pH en solution peut s'expliquer par la neutralisation des protons H^+ par les sites basiques de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

En effet la courbe pHf en fonction du pHi est coupée par la droite pHi égal pHf à cette valeur. Pour un pHi supérieur à 10, le pHf est légèrement inférieur au pHi, ce qui indique une diminution de la basicité. Cela est dû à la neutralisation d'une partie des OH^- par les sites acides de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

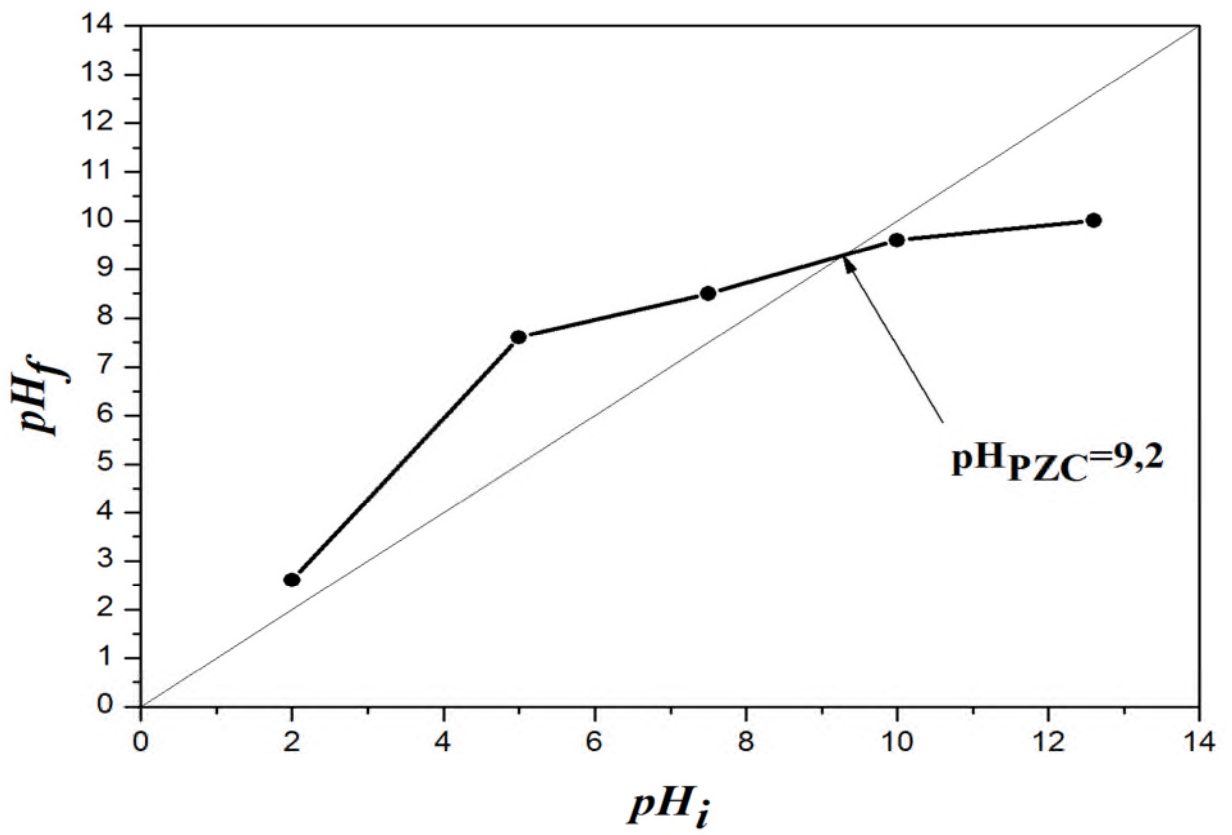


Figure III-11 : pH de point de charge nulle de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

5.2. Caractérisation de l'oxyde de tungstène (WO₃)

5.2.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de tungstène (WO₃) calciné à 300°C (**figure III-12**) le balayage a été réalisé dans la plage de 10 à 60 degrés (2 θ) et qui montre un spectre XRD typique pour la phase monoclinique de WO₃ avec des paramètres de mailles $a = 0,7310$ nm, $b = 0,7524$ nm, $c = 0,7686$ nm, et les angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

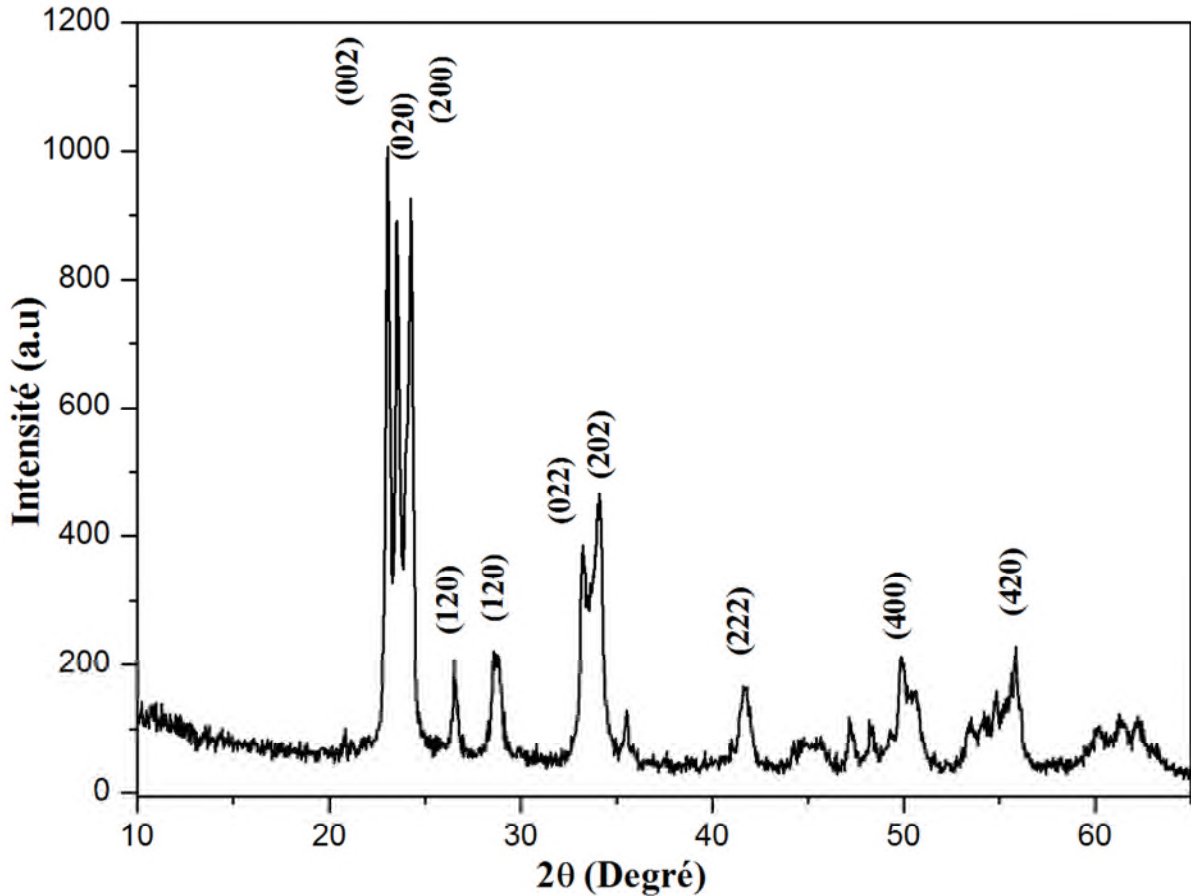


Figure III-12 : Spectre DRX de WO₃.

La taille des cristallites sont calculées par la formule de Scherrer (**Equation III-01**) comme celui de β -Bi₂O₃ à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic le plus intense (**002**) (**Tableau III-03**).

Tableau III-3 : paramètres cristallographique de WO₃ obtenus par le spectre DRX

	2 θ	(hkl)	d _{hkl}	Paramètres de la maille		FWHM	D (nm)
				a (nm)	α (deg)		
WO ₃	23.07	002	3.8395	0,7310	90	0.32	26

5.2.2. Analyse par spectroscopie des photoélectrons (XPS)

L'analyse par XPS nous permet d'examiner les états de surface de WO₃ élaboré par procédé hydrothermal, l'étalonnage de l'échelle d'énergie de liaison (BE) a été effectué en tenant compte du pic XPS de carbone 1s situé à BE = 284,5 eV.

La **figure III-13** représente les spectres XPS de WO₃ traité à 450°C pendant 4h. Nous constatons que le signal du tungstène de l'échantillon se compose de deux lignes spectrales bien définies à une énergie de liaison 37,8eV associé à l'état W 4f_{7/2} et une énergie de liaison 35,6 eV associé à l'état W 4f_{5/2} (**figure III-14**), correspond au tungstène dans l'état d'oxydation +6 (W⁶⁺) caractéristique de WO₃[197].

La région d'énergie de l'oxygène 1s montre la présence de seulement une ligne symétrique à une énergie de liaison 530,3 eV (**figure III-15**), qui est attribuée à l'oxygène de l'oxyde [198].

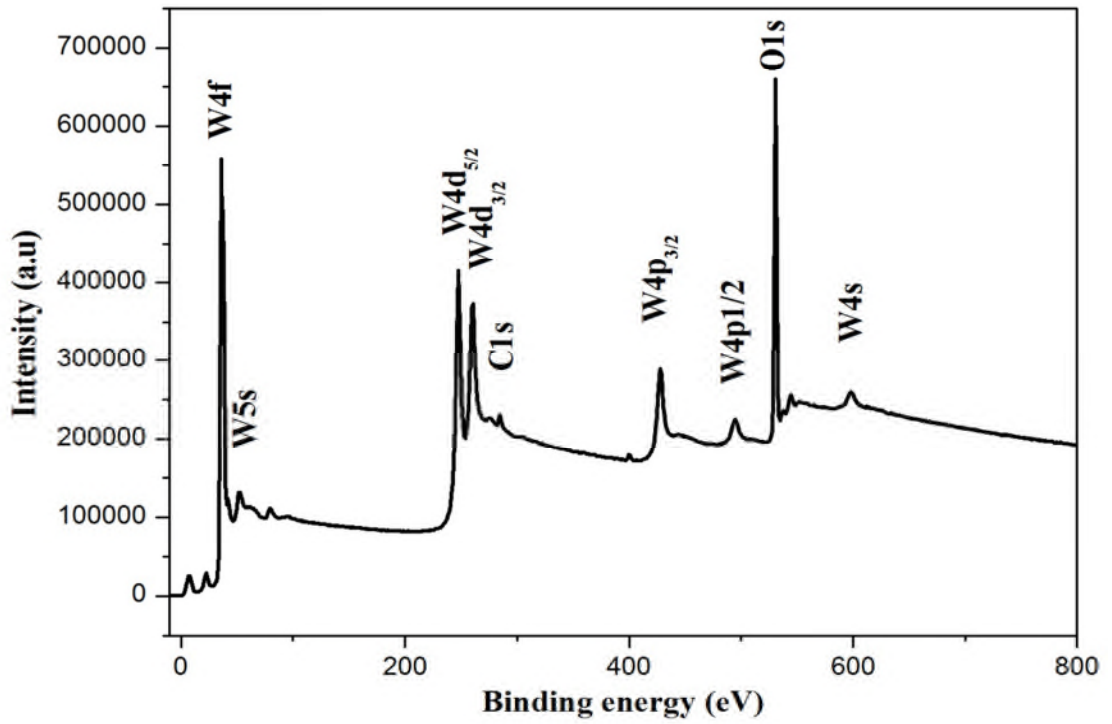


Figure III-13 : Spectre Survey de WO_3 .

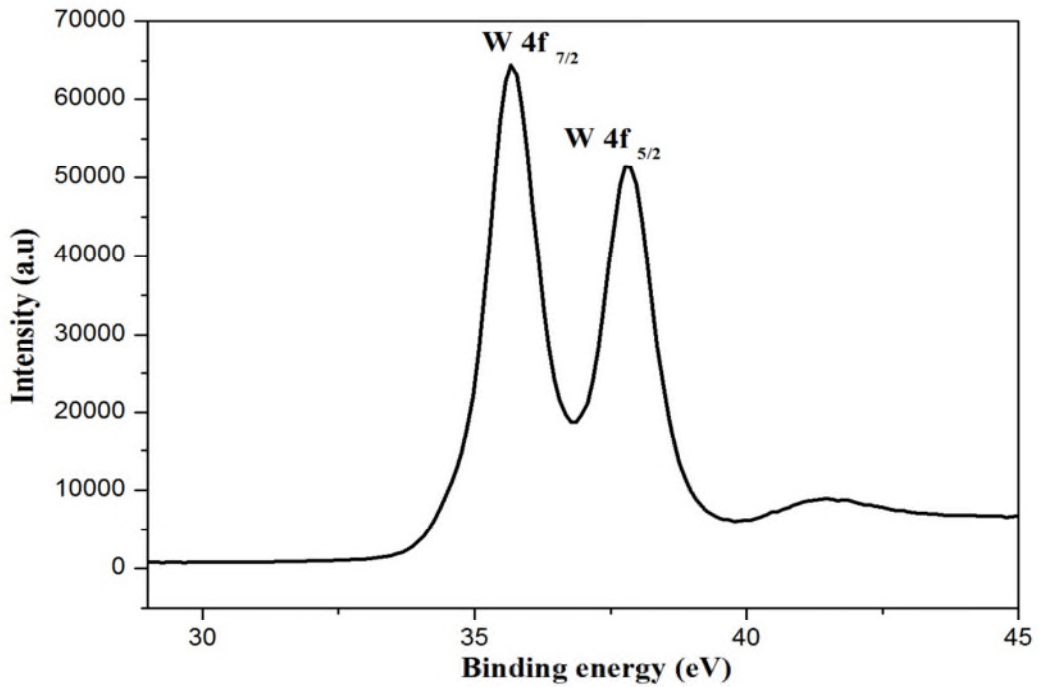


Figure III-14 : Spectre XPS de W 4f.

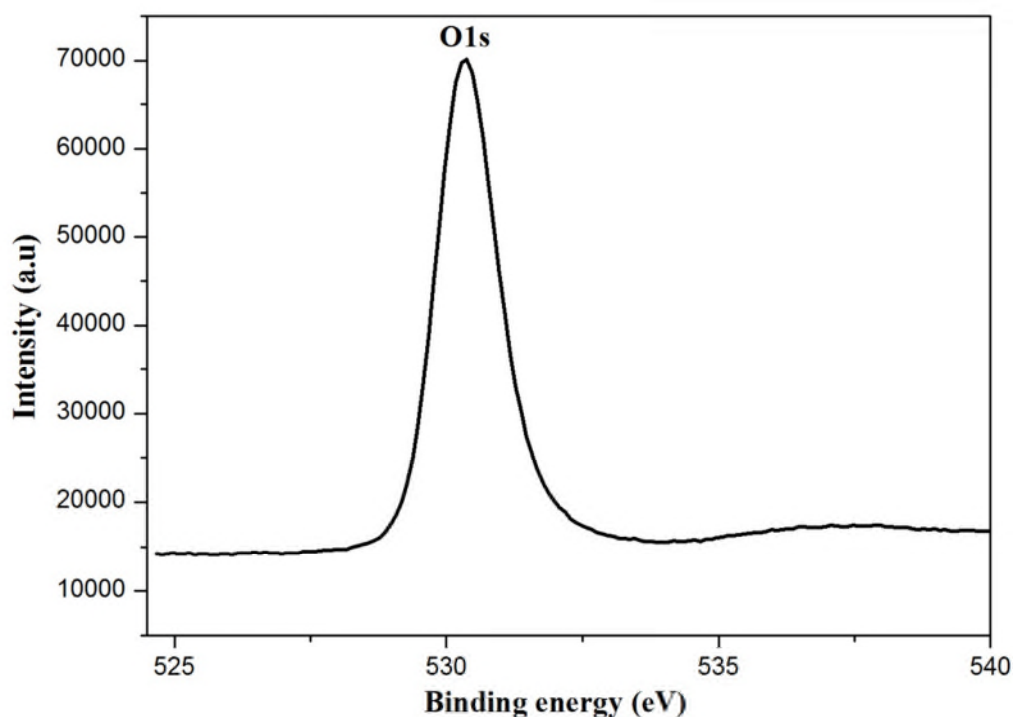


Figure III-15 : Spectre XPS de O1s.

5.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'étude thermique de l'échantillon WO_3 a été réalisée dans le but d'identifier les pertes de masse liées au traitement thermique. Les analyses sont effectuées sous air (donc en présence d'oxygène) dans un intervalle de température allant de 20 à 800°C avec une vitesse de 5°C/min. La **figure III-16** présente les courbes obtenues.

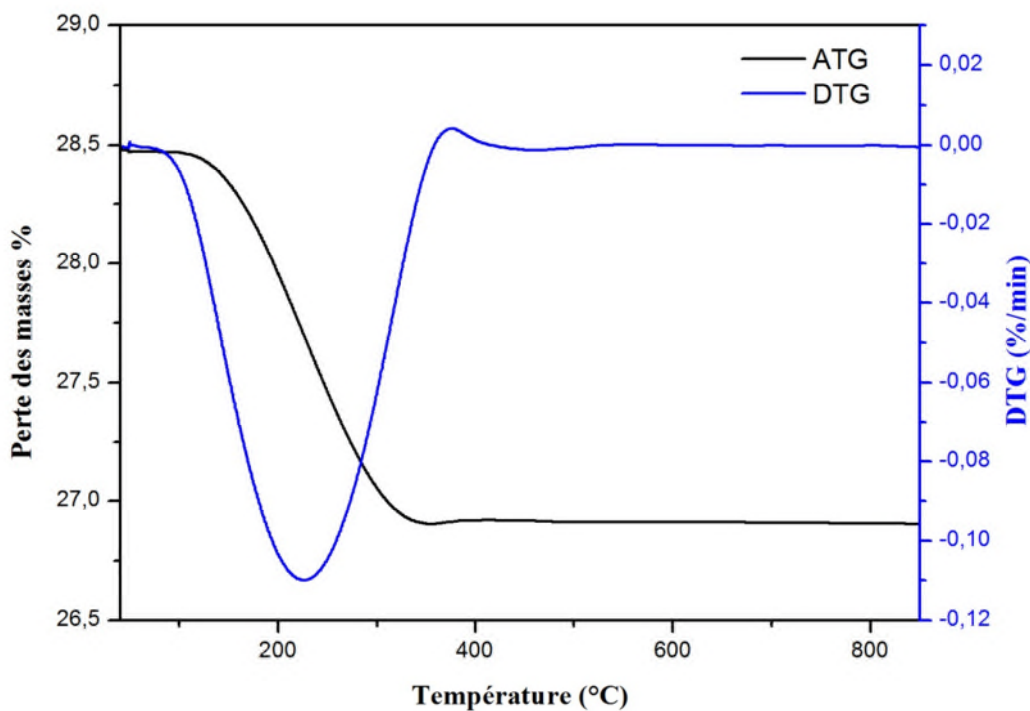
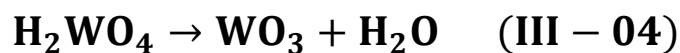


Figure III-16 : Analyse thermique ATG de WO₃

Les courbes ATG-DTG de la figure III-16 montrent qu'une déshydratation en continue remarquable entre 100°C et 400°C, correspond à une petite perte de masse due à l'évaporation de H₂O adsorbé, et une perte de poids notable à 225°C qui correspond à la perte de H₂O coordonnée (2.7 %) de la structure de tungstite pour former l'oxyde de tungstène [199,200] selon la réaction suivante :



5.2.4. Analyse par spectroscopie de Réflectance Diffuse (DRS)

Le spectre de réflectance diffuse de poudre de WO_3 présenté dans la **figure III-17**. A partir de ce spectre on a déterminé l'énergie de gap optique en utilisant la formule approximative dérivée du modèle de Kubelka-Munk (**Equation III-03**), qui est égale à 2,8 eV.

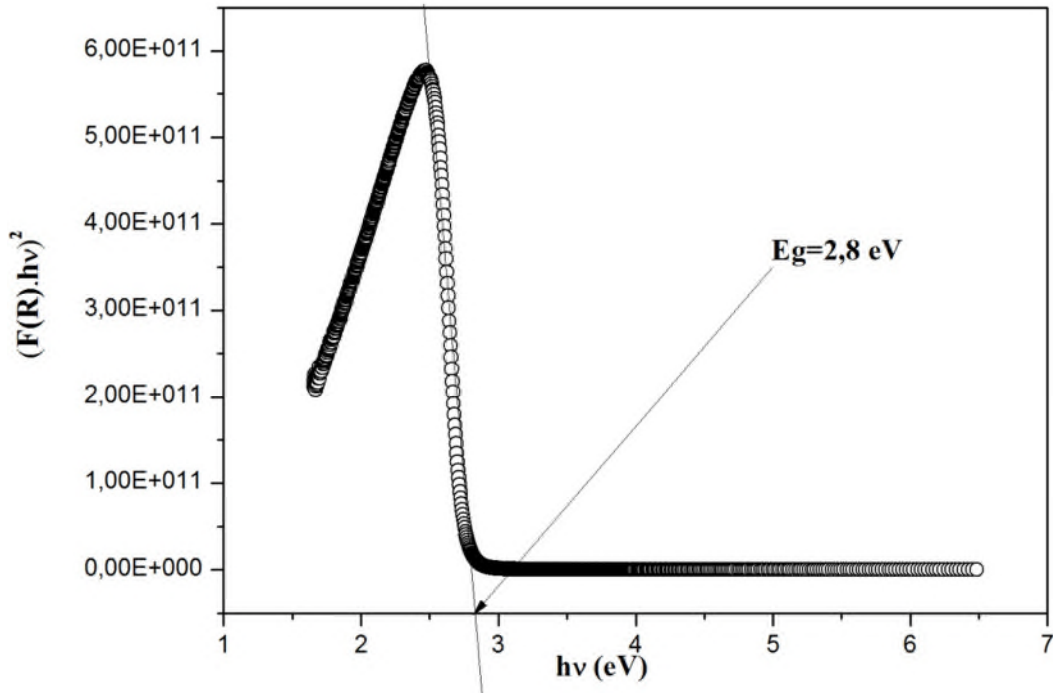


Figure III-17 : Energie de gap optique de WO_3

5.2.5. Mesure de la surface spécifique BET

La surface spécifique d'un solide joue un rôle essentiel dans l'adsorption des composés organiques. Plusieurs méthodes sont généralement utilisées dans sa détermination. Celle de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) nous a permis d'accéder à la surface spécifique de l'oxyde de tungstène. La surface déterminée est de $7 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette faible valeur indique que le WO_3 possède une faible porosité.

5.2.6. Mesure de pH du point zéro charge (PZC)

Le pH est un paramètre très important pour la dégradation photocatalytique des composés organiques, pour cela il est nécessaire de déterminer le PZC de la surface du catalyseur WO_3 .

Le PZC de WO_3 est la valeur du pH dans laquelle la densité de charge sur la surface est égale à zéro, calculé par la méthode de « pH Drift » cité précédemment.

La **figure III-18** montre la variation du pH final (après l'ajout de WO_3) en fonction du pH initial ajusté à l'aide d'une solution de HCl ou bien une solution de NaOH, la courbe représente le point d'intersection de la droite $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$ avec la courbe $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ correspond la valeur de pH_{PZC} de WO_3 est égale à 4,6 [201], Si le pH est inférieur a cette valeur la charge de surface de WO_3 est positive c'est-à-dire la présence des groupements de proton (H^+), ou bien supérieure à cette valeur la surface de WO_3 chargé négativement c'est à dire chargé par des groupement hydroxyle (OH^-).

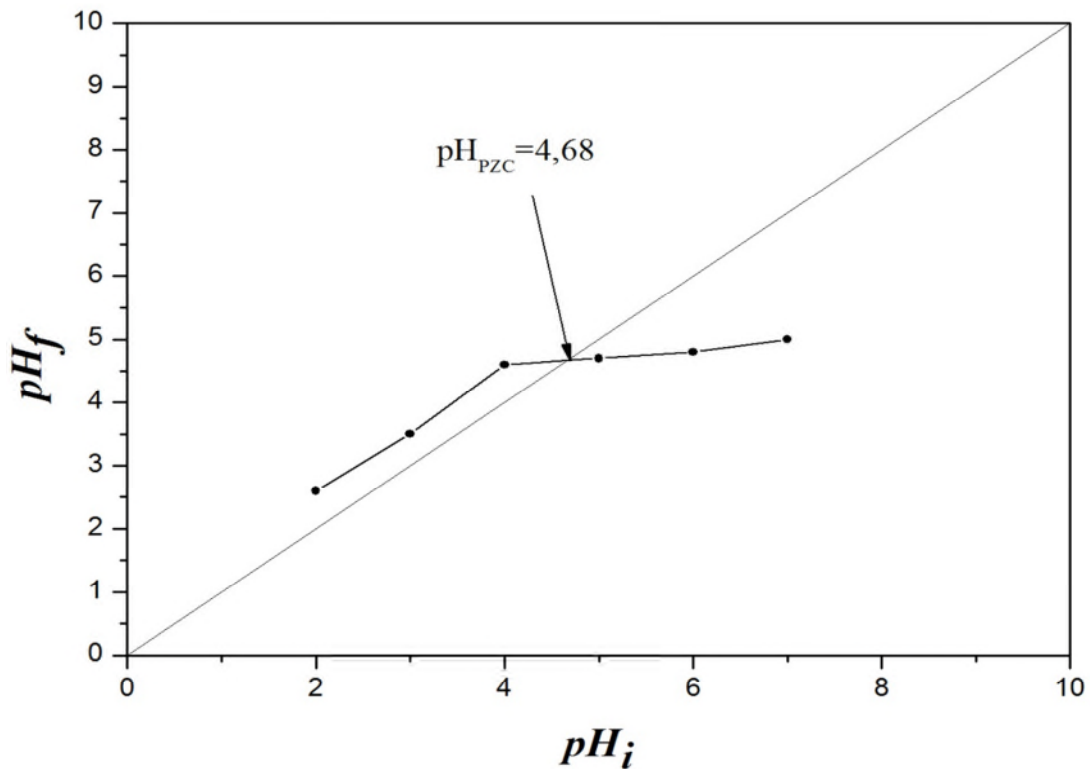


Figure III-18 : pH de point de charge zéro de WO_3

CHAPITRE IV

Activité Photocatalytique des Catalyseurs

1. Produits et Méthodes d'analyse

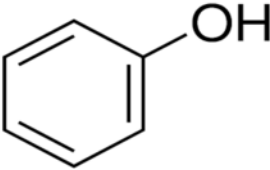
1.1. Réactifs

Les composés organiques utilisés comme modèle de polluants dans ce travail sont :

1.1.1. Le phénol

Le phénol est composé d'un cycle aromatique benzénique (hydrocarbure aromatique) et d'une fonction hydroxyle, c'est la plus simple molécule de la famille des phénols. Le choix de cette molécule résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses. Il est aussi l'un des polluants aromatiques les plus rencontrés dans la littérature, c'est la molécule modèle des aromatiques choisie, Le phénol a été acheté chez Sigma Aldrich avec une pureté de 98,5% , les propriétés physico-chimiques du phénol sont rassemblées dans le **Tableau IV-01**:

Tableau IV-01 : Fiche identitaire de phénol

Structure moléculaire	
Formule moléculaire	C ₆ H ₆ O
Masse Moléculaire (g/mole)	94
Point de fusion °C	41
solubilité dans l'eau (g/L)	76
Température d'ébullition (°C)	181,8
Densité (g.cm⁻³)	1,07
Synonymes	Acide carbolique, acide phénique, hydroxybenzène, hydroxyde de phényle,

1.1.2. L'orange II

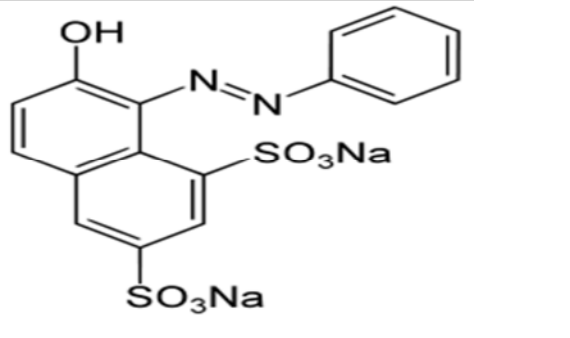
L'orange II est un colorant qui appartient à la famille des colorants azoïques qui sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [202,203].

Les colorants azoïques sont :

- ✓ Colorant basique
- ✓ Colorant acide
- ✓ Colorant direct soluble dans l'eau
- ✓ Colorant dispersé
- ✓ Colorant insoluble dans l'eau

Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [203]. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [204] (voir le tableau IV-02).

Tableau IV-02 : Fiche identitaire de l'orange II

Structure moléculaire	
Formule moléculaire	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S
Poids Moléculaire (g/mole)	350,32
Point de fusion °C	164
solubilité dans l'eau (g/l)	116
Synonymes	Orange Acide 7 ; 4-(2-hydroxy-1-naphthylazo) benzènesulfonique sel de sodium acide; Sodium 4-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo benzènesulfonate]

1.2. Analyse du phénol par HPLC

La concentration en phénol a été analysée par Chromatographie liquide haute performance HPLC-DAD (Hitachi, Elite LaChrom) en utilisant une colonne Phenomenex C₁₈ (5 µm de pore , 150 mm de longueur , 3 mm de diamètre) comme phase stationnaire et 0,6 ml /min d'acétonitrile (0,1% de H₃PO₄) comme une phase mobile en utilisant le gradient 10/90 jusqu'à 50/50 v/v en 10 min, puis encore 10/90 en 1 min et 5 min de temps d'équilibrage à 10/90 (acétonitrile / Eau acidifiée); Le temps total de la méthode était de 16 min. Le volume d'injection était de 50 µL et l'identification /quantification a été effectuée à 275 nm.

Tableau IV-03 : Les conditions chromatographiques d'analyse du phénol.

Produit	Phénol
Phase mobile	acétonitrile (0,1% de H ₃ PO ₄)
Quantité injectée	50µL
Longueur d'onde	275nm
Débit	1 mL.min ⁻¹
Temps de rétention	16min
Colonne	Phenomenex C ₁₈ (5 µm de pore , 150 mm de longueur , 3 mm de diamètre)

La courbe d'étalonnage de phénol est indiquée sur la **figure IV-01**.

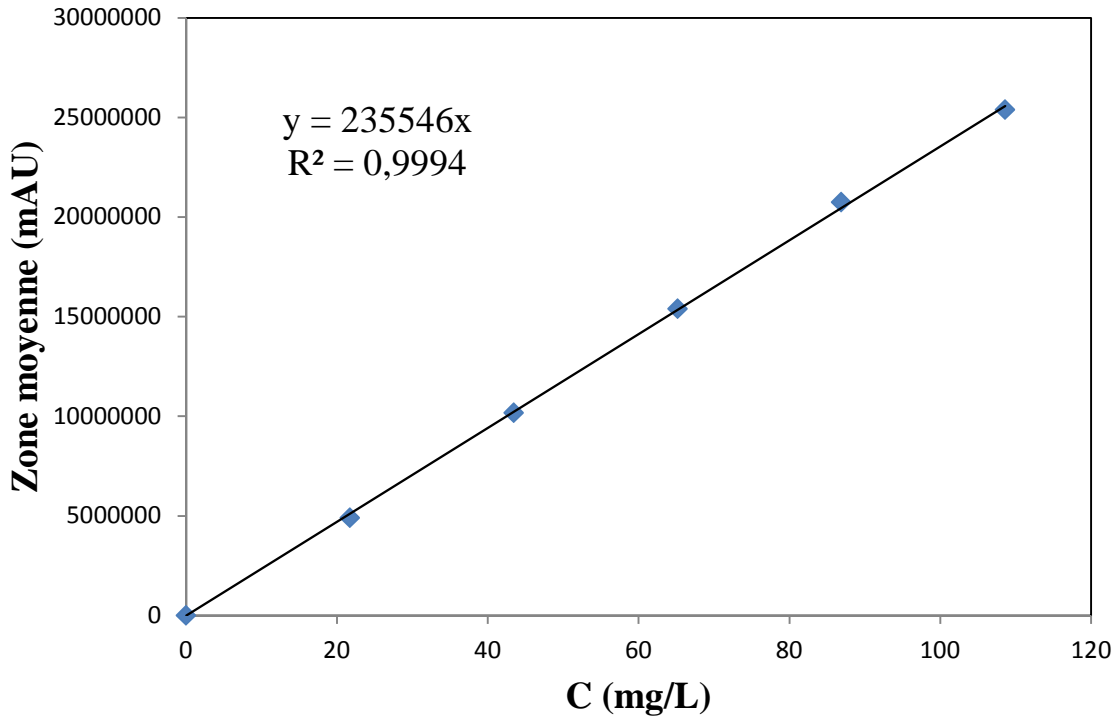


Figure IV-01 : Courbe d'étalonnage du phénol

1.3. Analyse de l'orange II par spectrophotomètre UV-Visible

Les mesures de l'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre type JENWAY série 6405 UV/Visible pour déterminer les concentrations en solution de l'orange II, la longueur d'onde du maximum d'absorption de l'orange II est 484 nm, l'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des concentrations en colorant allant de 0 à 20 mg/l, la courbe d'étalonnage de l'orange II est indiquée sur la **figure IV-02**.

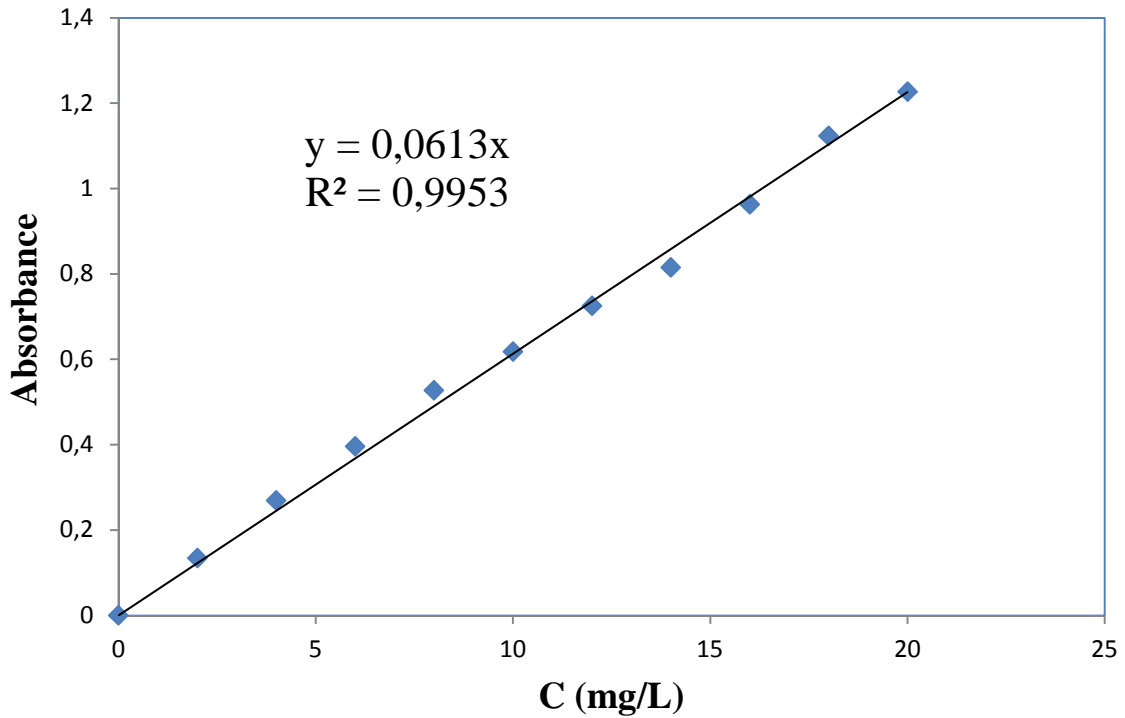


Figure IV-02 : Courbe d'étalonnage de l'orange II

1.4. pH-mètre

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type HANNA HI 8521. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH= 4, pH= 7 et pH= 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl) et la soude (NaOH) pour les milieux basiques.

2. Dispositif de dégradation photocatalytique

Le dispositif expérimental a été développé au laboratoire de département de génie chimique, faculté des sciences université d'extremadura à Badajoz (ESPAGNE). Le montage utilisé pour la dégradation photocatalytique des polluants en phase aqueuse et le catalyseur en suspension, est composé de flacon de 250mL (verre Pyrex) entouré par des lampes de type LED comme source de rayonnement visible et agitateur magnétique placé en bas du réacteur pour assurer l'agitation de la solution, comme le montre la **figure IV-03**.

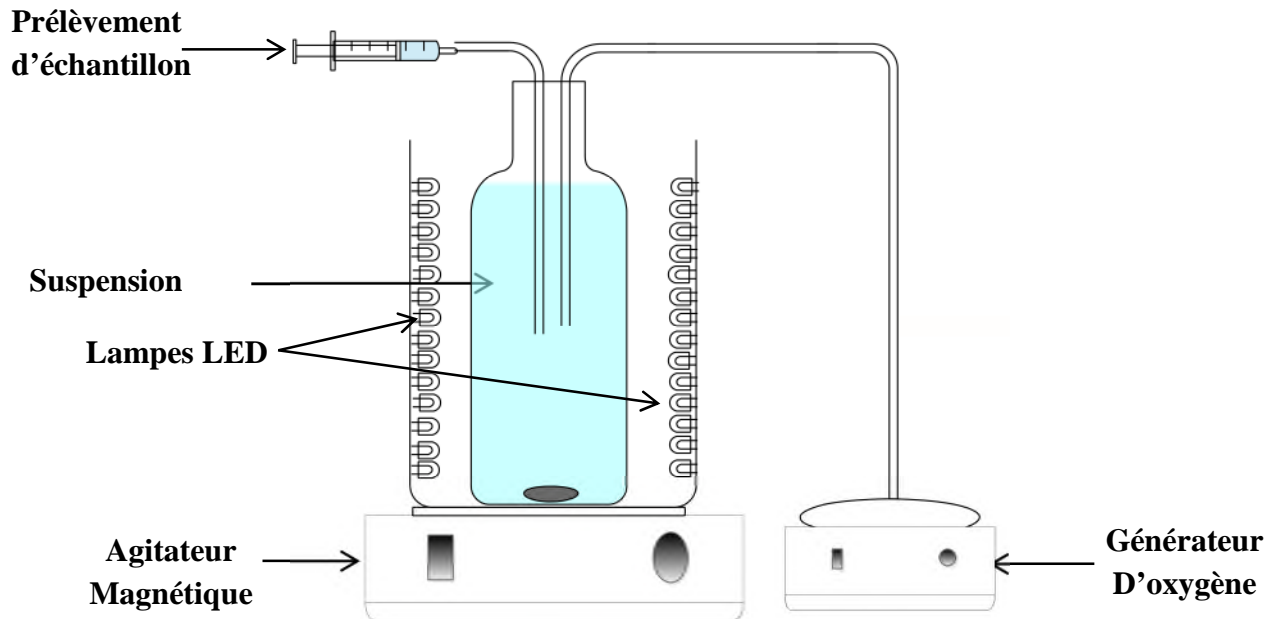


Figure IV-03 : dispositif de dégradation photocatalytique

3. Etudes d'adsorption sur les catalyseurs

L'Adsorption c'est une étape initiale qui précède la dégradation photocatalytique des composés organiques en solution, ce phénomène provoque une diminution plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple catalyseur/composé en solution. Il y a transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée et démarrer l'irradiation, une fois l'équilibre d'adsorption atteint, l'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint dans le réacteur. L'intérêt de cette étude d'adsorption est d'atteindre l'équilibre d'adsorption et déterminer le temps nécessaire pour atteindre cet équilibre d'adsorption des composés organiques utilisés.

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées pendant une heure (1h) sous agitation magnétique à différentes concentrations de l'orange II et de phénol en présence de quantité 1g.L-1 des différents catalyseurs (β -Bi₂O₃ et WO₃) à pH naturel et à température ambiante.

4. Isotherme d'adsorption

Dans la perspective d'évaluer la quantité adsorbée sur le catalyseur, une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée. Cette isotherme exprime la quantité adsorbée Q_e en fonction de la concentration en solution C_e . Les isothermes d'adsorption de l'orange II et de phénol par β -Bi₂O₃ et WO₃ obtenues sont illustrées par les **figures IV-04,05**. Les courbes indiquent que la concentration initiale augmente, ainsi la quantité adsorbée augmente. Ces isothermes sont de type I selon la classification de Giles et al. [205].

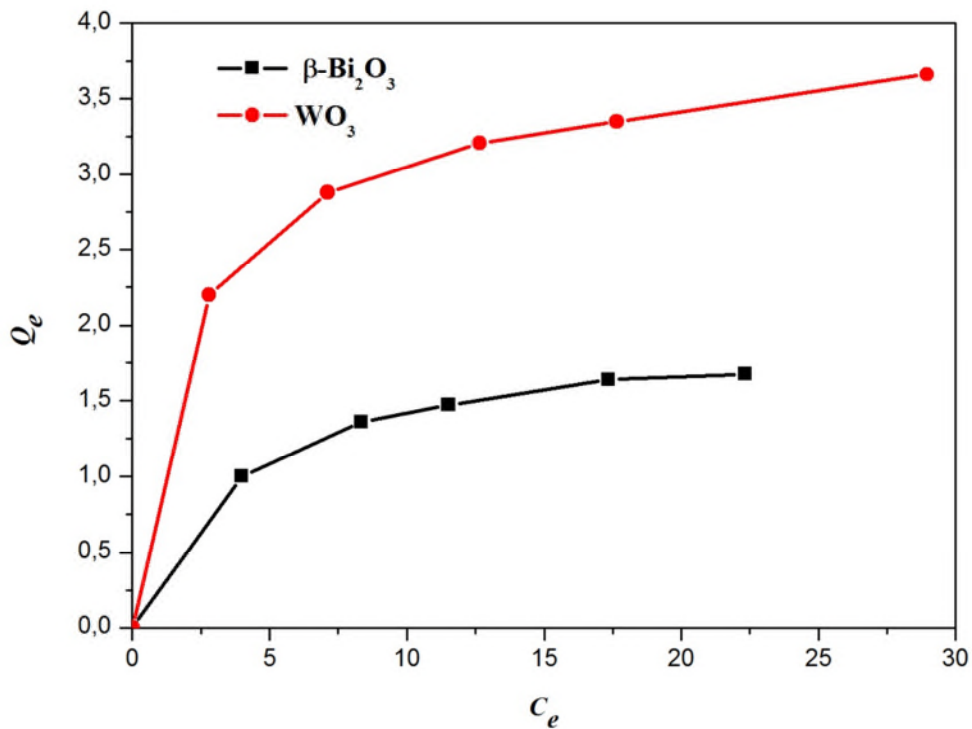


Figure IV-04 : Isothermes d'adsorption de l'orange II.

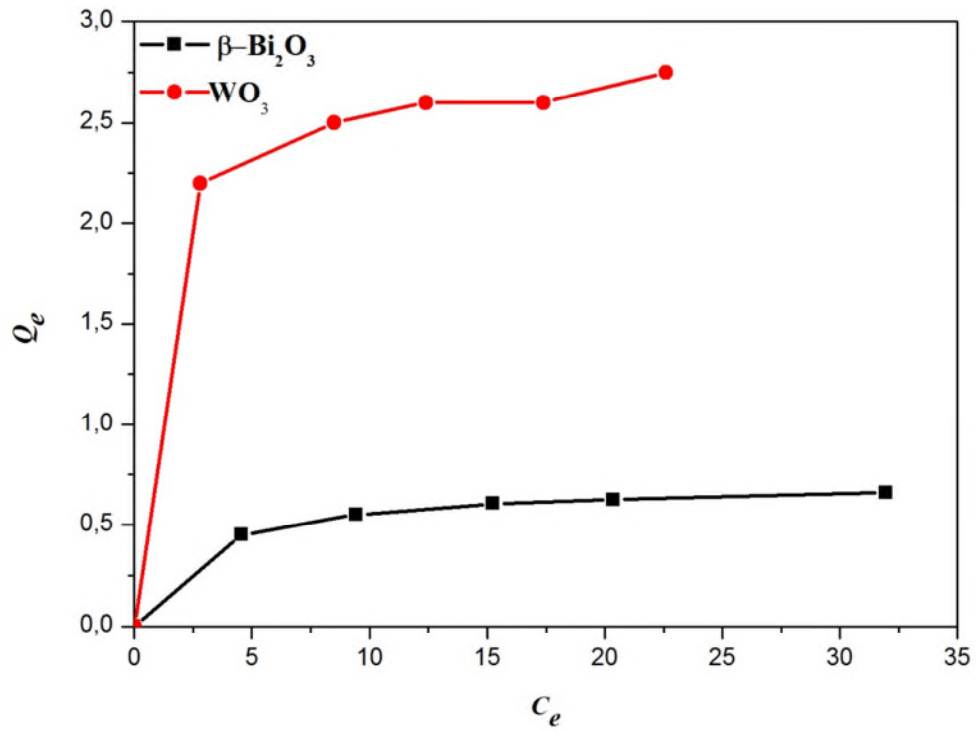


Figure IV-05 : Isothermes d'adsorption de phénol

La modélisation mathématique des isothermes d'adsorption de l'orange II et de phénol est décrite par le modèle de Langmuir et de Freundlich, les résultats obtenus sont regroupés dans les **tableaux IV-04,05**.

Tableau IV-4 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption de l'orange II

Catalyseurs	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	Q_{max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	n	K_F (mg.g ⁻¹). (mg.L ⁻¹) ^{1/n}	R^2
β -Bi ₂ O ₃	1.98	0.26	0.99	3.28	0.68	0.96
WO ₃	3.95	0.39	0.99	4.63	1.81	0.97

Tableau IV-05 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour la modélisation des isothermes d'adsorption du phénol

Catalyseurs	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	Q_{max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	n	KF (mg.g ⁻¹). (mg.L ⁻¹) ^{1/n}	R^2
β -Bi ₂ O ₃	0.71	0.35	0.99	6.75	0.4	0.97
WO ₃	2.82	0.99	0.99	9.88	2	0.97

Les résultats des **tableaux IV-04,05** montrent qu'une meilleure description du phénomène d'adsorption est obtenue par les deux modèles avec les coefficients de corrélation linéaire plus proches de 1 pour le modèle de Langmuir, la formation d'une couche sur la surface du catalyseur détermine la quantité maximale de composé adsorbé.

5. Dégradation photocatalytique de l'orange II et de phénol par les deux catalyseurs

5.1. Dégradation photocatalytique de l'orange II par les deux catalyseurs

5.1.1. Cinétique de la dégradation photocatalytique de l'orange II

L'évaluation de l'activité photocatalytique des deux catalyseurs c'est la capacité à dégrader une molécule organique en solution aqueuse.

La cinétique de dégradation de l'orange II par les deux catalyseurs avec une concentration initiale de 15 mg/L à pH naturel contenant le β - Bi_2O_3 ou le WO_3 (1 g /L) et à température ambiante en fonction du temps a été réalisée dans deux conditions :

1. En exposant une solution de l'orange II à la lumière Visible en l'absence du catalyseur (photolyse)
2. Irradiation de la solution de l'orange II en présence du catalyseur après l'agitation à l'obscurité pendant 60 min qui est le temps d'équilibre d'adsorption du polluant sur la surface de catalyseur.

Les prélèvements des solutions sont effectués à différents intervalles de temps, filtrés (Whatmann, 0,45 μm) et analysés.

Les résultats obtenus sont regroupés sur la **figure IV-06**.

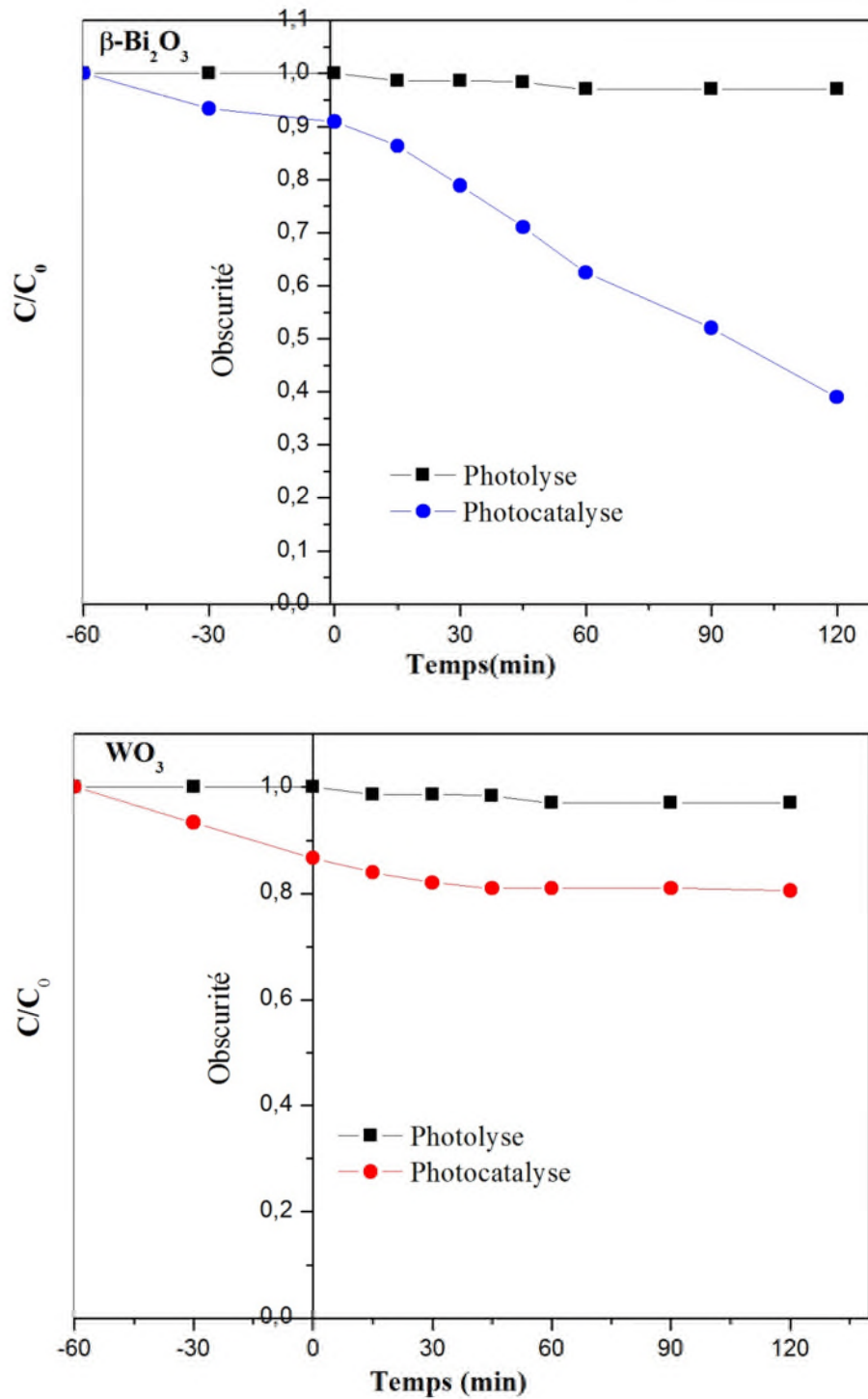
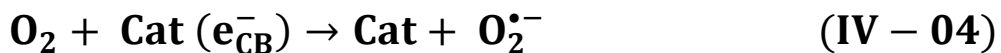
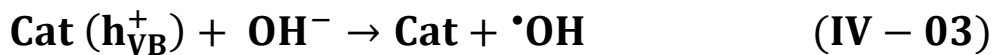
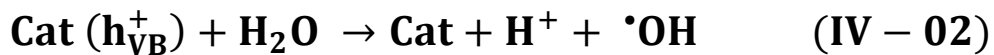
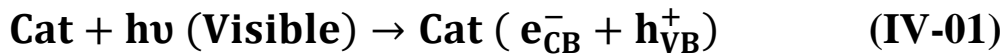


Figure IV-6 : Cinétique de dégradation photocatalytique de l'orange II.

La photolyse directe de l'orange II ne subit aucune dégradation en l'absence du catalyseur ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ou le WO_3), mais en présence du catalyseur et sans irradiation visible (dans l'obscurité) de la solution on remarque une faible diminution de la concentration de l'orange II du a l'adsorption par le catalyseur, sous l'irradiation visible avec la présence du catalyseur ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ou le WO_3) environ de 60% de l'orange II a été dégradé pendent 120 min pour $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, et le WO_3 présente une faible activité photocatalytique environ 20% pendent 120 min , alors que le $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ présente une meilleure activité photocatalytique que celle de WO_3 .

Cette dégradation photocatalytique de l'orange II est attribuée uniquement aux radicaux hydroxyles OH^\bullet et/ou superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$. Ces deux types de radicaux sont générés respectivement par la réaction de OH^- adsorbé sur la surface du catalyseur avec les trous « h^+ » de la bande de valence et la réaction de O_2 adsorbé avec les électrons « e^- » de la bande de conduction. L'oxygène est généré in vivo par oxydation de H_2O par les trous. Ces réactions se produisent à la surface du catalyseur [206] .



En vue de ces résultats nous avons opté d'utiliser le oxyde de bismuth ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) dans la suite de notre étude.

5.1.2. Paramètres influençant la dégradation photocatalytique

a. Influence du pH

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant l'impact sur la dégradation photocatalytique, il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader [207].

L'influence du pH sur la dégradation photocatalytique de l'orange II par les deux catalyseurs a été étudiée dans une gamme entre 3 et 11, Le pH a été ajusté soit avec de l'acide chlorhydrique (1mol/L) pour les milieux acides, soit par de la soude (1mol/L) pour les milieux basiques, Les irradiations ont été réalisées par des solutions de concentration initiale en Orange II de 10 mg/L et en présence de 1 g/L de catalyseur. Les résultats obtenus de dégradation photocatalytique pour différentes valeurs de pH pour chaque catalyseur sont illustrés dans la figure IV-07 .

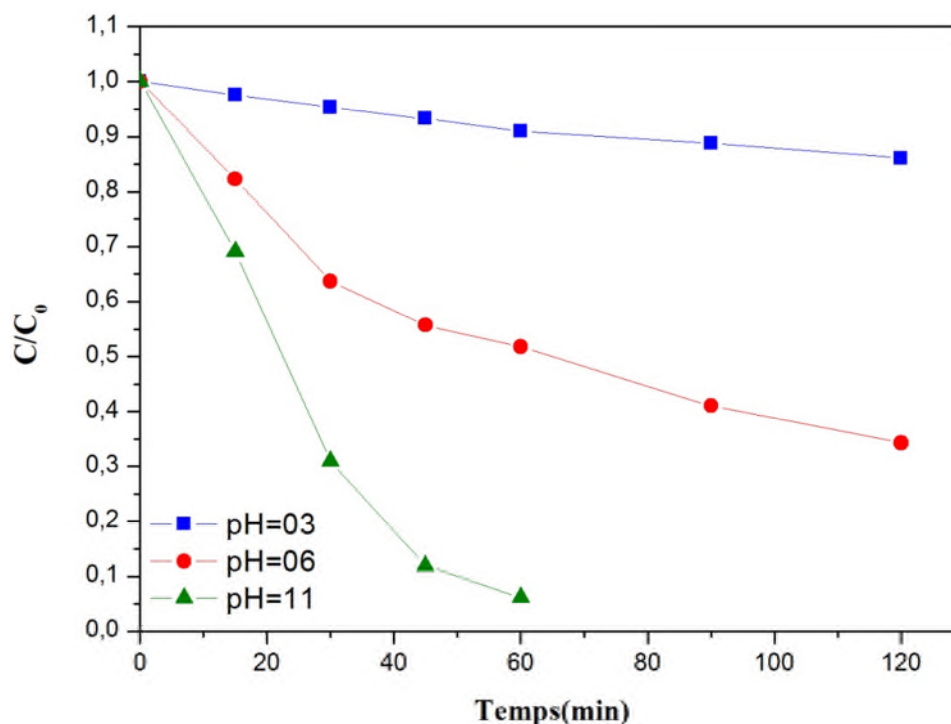


Figure IV-07 : Influence du pH sur la dégradation de l'orange II en présence de β - Bi_2O_3 .

Le pH point zéro charge pHPzc pour $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est de 9.2 , La surface de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est positivement chargée en dessous de pH 9 sur la base de leur PZC.

L'orange II est un colorant anionique en solution aqueuse et il peut conserver sa configuration anionique dans la plage de pH 3-11. A une faible plage de pH, les interactions électrostatiques entre la surface catalytique positive et les anions de colorant conduisent à une forte adsorption de ce dernier sur le support d'oxyde métallique. La vitesse de dégradation était faible à pH 3 et dans tout pH acide 3-6 avec $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. La vitesse de dégradation augmente progressivement avec l'augmentation du pH et atteint le maximum à pH 11 .

A partir des résultats expérimentaux, l'efficacité de dégradation photocatalytique de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ est observée pour être plus élevée à une plage de pH alcaline même si l'adsorption de molécules de colorant est faible à pH alcalin. La raison possible de ce comportement est que la plage de pH alcaline favorise la formation de plus les ions hydroxyl (OH^-) en raison de la présence d'une grande quantité les ions de OH^- dans le milieu alcalin qui permettra d'améliorer la dégradation photocatalytique de l'orange II de manière significative [208]. Sharma et al. Et Neppolian et al. [209, 210] ont observé un comportement similaire dans leurs études .[206]



b. Influence de l'ajout du H_2O_2

La concentration du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un facteur important dans la dégradation photocatalytique, nous avons ajouté le peroxyde d'hydrogène pour améliorer l'efficacité de la réaction photocatalytique, la concentration de l'orange II été fixée à 10 mg/ L en présence toujours 1g/L du catalyseur et l'ajout de 37.5 μL de du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). La **figure IV-8** montre l'influence de l'ajout de H_2O_2 sur la dégradation photocatalytique de l'orange II

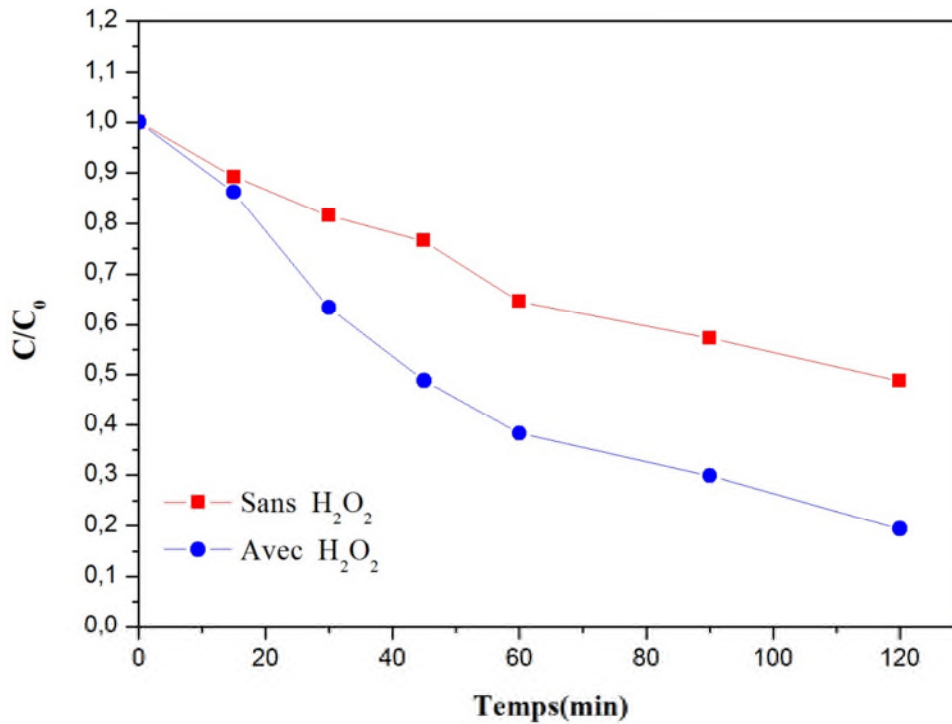
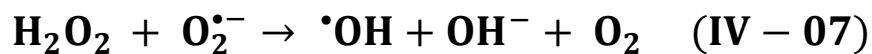
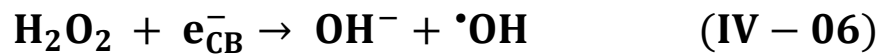


Figure IV-08 : Influence de l'ajout de H₂O₂ sur la dégradation photocatalytique de l'orange II

Lorsque le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) a été ajouté au cours de la dégradation photocatalytique, le taux d'élimination de l'orange II a été accéléré comme montre les résultats illustrés dans la **figure IV-08**. Le peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée de radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation de la matière organique [211-213] :

Cette augmentation est attendue, en raison de la forte capacité d'oxydation des radicaux hydroxyles, qui sont produits à partir de H₂O₂ par le mécanisme de dégradation suivant [209]:



c. Influence de la quantité du catalyseur

L'objectif de cette étude consiste à déterminer la quantité optimale du catalyseur à utiliser pour la dégradation photocatalytique de l'orange II. L'influence de la quantité de catalyseur sur la vitesse de dégradation photocatalytique de l'orange de $C_0=10$ mg/l a été étudié dans l'intervalle 0,5 g/L à 2 g/ en catalyseur à pH naturel, la **figure IV-09** représentent la vitesse de dégradation photocatalytique de l'orange II en fonction de la quantité du catalyseur β -Bi₂O₃.

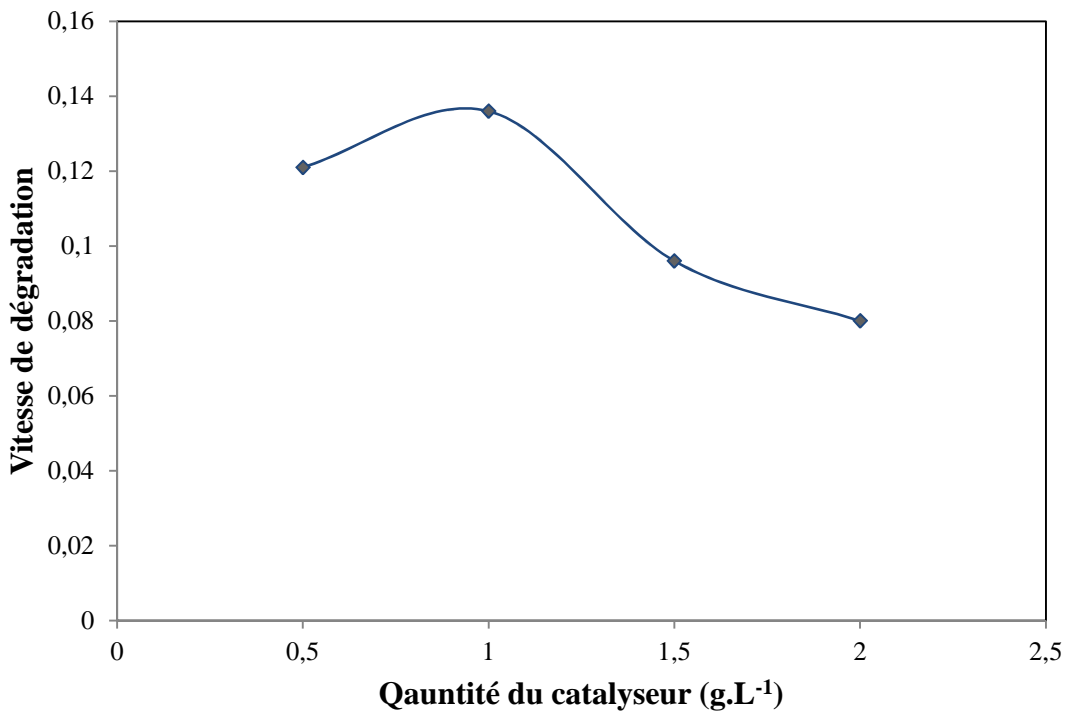


Figure IV-09 : Influence de la quantité du catalyseur sur dégradation photocatalytique de l'orange II.

La courbe de **la Figure IV-09** montre que la vitesse de dégradation de l'orange II par le β -Bi₂O₃ à différents quantité augmente avec l'augmentation du masse du catalyseur ce qui explique la disponibilité des sites actifs sur la surface du catalyseur et la pénétration de la lumière visible dans la suspension [214], puis diminue avec l'augmentation de la quantité du catalyseur cela est traduit par l'effet d'écran qui se produit quand la quantité du catalyseur est très grande, à cause de l'opacité de la solution qui réduit la Pénétration de la lumière visible dans la solution irradiée [215,216].

En effet, un optimum est obtenu pour une masse de 1g/L.

d. Influence de la concentration initiale

Dans la dégradation photocatalytique des composés organiques, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre.

L'étude des cinétiques de la dégradation photocatalytique de l'orange II en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales de l'orange II de 5 à 20 mg/l à pH initial en présence de catalyseur (1g/L). La **Figure IV-10** rapporte les cinétiques de dégradation de l'orange II avec le temps.

Les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation de l'orange II est plus rapide pour la concentration la plus faible. Ceci est expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées ($\cdot\text{OH}$, h^+). De plus, à forte concentration, la diminution de la vitesse peut être attribuée à la diminution des sites actifs due à la compétition des intermédiaires [217].

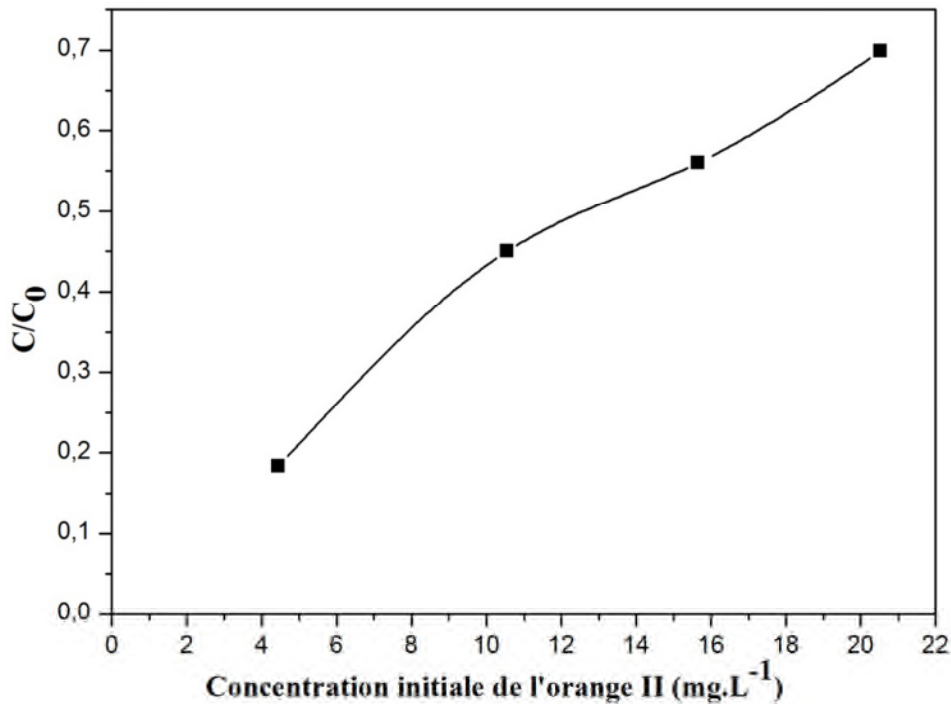


Figure IV-10 : Influence de concentration initiale de l'orange II

5.2. Dégradation photocatalytique du phénol par les deux catalyseurs

5.2.1. Cinétique de la dégradation photocatalytique du phénol

La cinétique de dégradation photocatalytique du phénol a été étudiée en irradiant une solution de phénol avec la lumière visible en l'absence et en présence de catalyseur, après l'agitation à l'obscurité pendant 60 minutes. La figure IV-11 représente la cinétique de dégradation photocatalytique de phénol en fonction de temps d'irradiation.

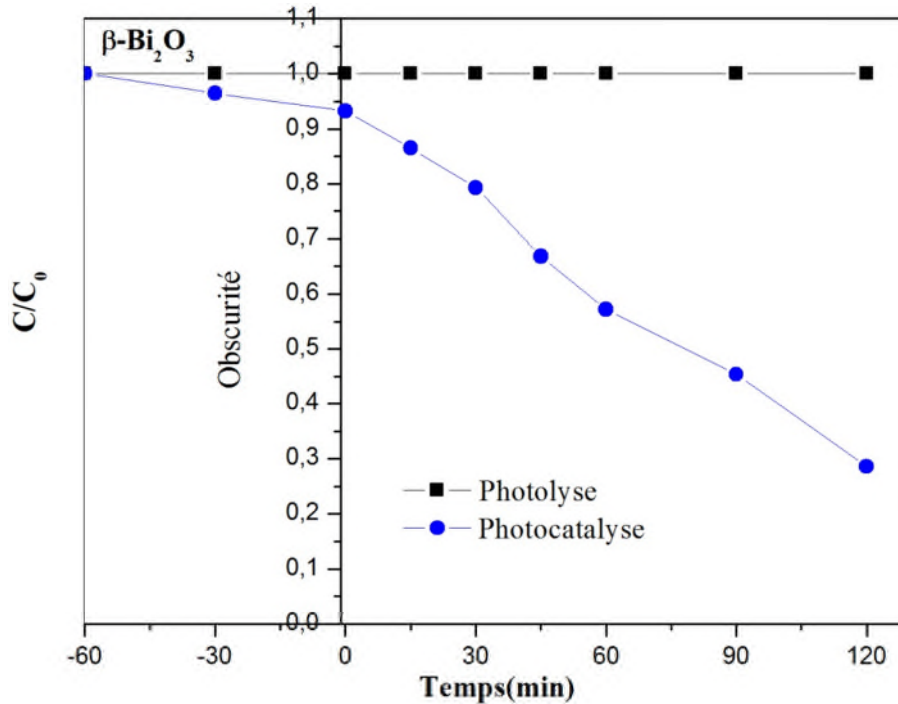


Figure IV-11 : Cinétique de dégradation photocatalytique de phénol

Nous avons observé que sous l'irradiation visible et en l'absence du catalyseur, le phénol s'est avéré stable vis-à-vis de l'irradiation de la lumière et la dégradation photocatalytique n'a pas été observée. En présence du catalyseur à l'obscurité, on note une faible diminution de concentration du phénol dès les premières minutes d'agitation. Ce phénomène, déjà observé [218], est attribué à l'adsorption du phénol sur la surface de catalyseur. Cette étape est cruciale pour le déroulement de la réaction de dégradation photocatalytique ; en présence simultanée de catalyseur et lumière visible, l'irradiation du mélange conduit à une dégradation du phénol dans la solution au bout de 120 min.

Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction. Les particules de catalyseurs sont à l'origine de cette dégradation. Elles vont absorber les radiations visibles pour donner naissance à des espèces très réactives qui conduiront à la dégradation du phénol en solution.

5.2.2. Paramètres influençant sur la dégradation photocatalytique du phénol

a. Influence du pH

L'effet du pH sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique du phénol a été étudié dans la plage de pH 4-11. On a observé que la dégradation du phénol est favorable à des solutions basiques, comme le montre **la Figure IV-12**. En milieu faiblement acide, la plupart des molécules de phénol restent non dissociées, donc le nombre maximum de molécules de phénol est adsorbé à la surface de catalyseur.

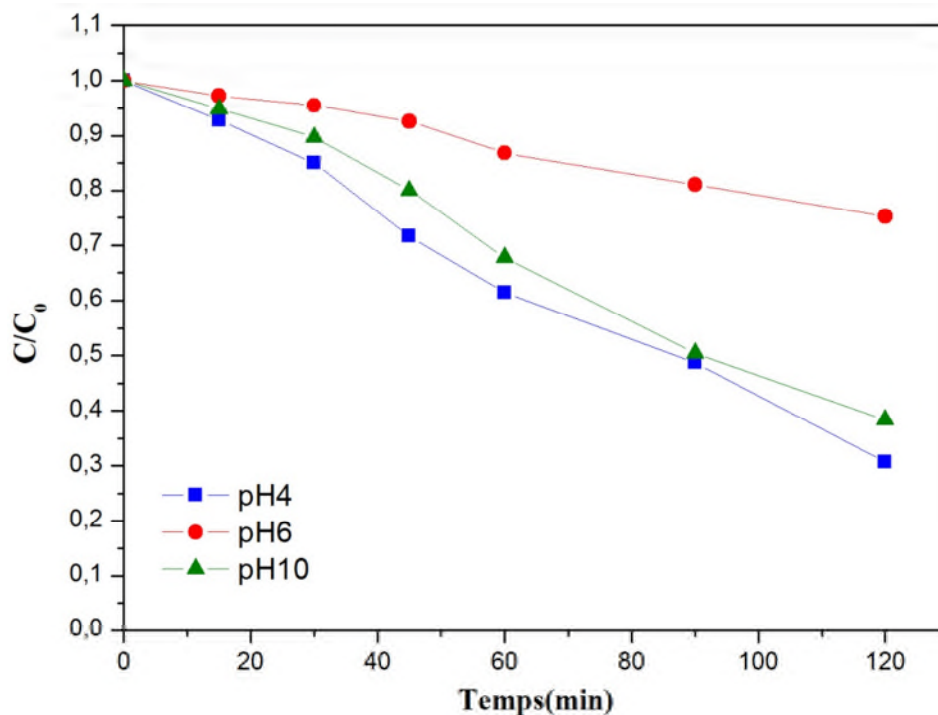


Figure IV-12 : Influence du pH sur la dégradation de phénol

b. Influence de l'ajout du H₂O₂

L'influence du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation photocatalytique du phénol a été étudiée en faisant ajouter un volume de 37.5μL de H₂O₂ a une solution de phénol de concentration 10mg.L⁻¹ qui contient 1.0g.L⁻¹ du catalyseur. La **Figure IV-13** illustre l'effet de l'ajout de H₂O₂ sur la dégradation photocatalytique de phénol.

L'addition de H₂O₂ en photocatalyse hétérogène accélère la vitesse de dégradation du phénol, Cette augmentation de vitesse peut être attribuée à l'augmentation de la concentration des radicaux OH[•] a la surface du catalyseur.

On peut conclure que l'ajout d'un accepteur d'électron comme le peroxyde d'hydrogène permet de réduire le phénomène de recombinaison (trou/électron). L'oxydant le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de dégradation photocatalytique.

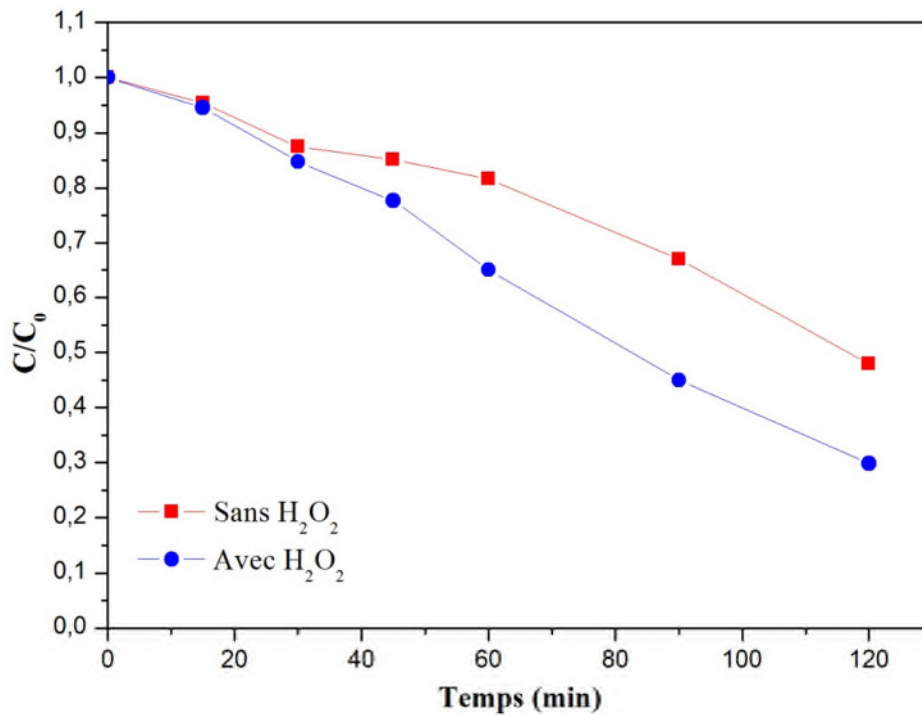


Figure IV-13 : Influence de l'ajout de H₂O₂ sur la dégradation photocatalytique du phénol

c. Influence de la quantité du catalyseur

L'effet de la quantité de catalyseur pour la dégradation photocatalytique du phénol a été examinée en faisant varier la quantité de catalyseur de 0,5 à 2 g .L⁻¹ , avec une solution de phénol de concentration de 10 mg.L⁻¹ les résultats sont présentés sur la **figure IV-14**. Au fur et à mesure que la quantité de catalyseur augmente, l'efficacité de dégradation photocatalytique augmente jusqu'à une charge optimale de catalyseur (1.0 g.L⁻¹) comme le montre la **Figure IV-14**. Ceci peut être dû au fait que, la quantité de catalyseur augmentait, le nombre de molécules de phénol adsorbées était augmenté en raison d'une augmentation du nombre de particules de catalyseur. Ainsi, l'efficacité de dégradation photocatalytique a été améliorée. Une augmentation supplémentaire de la quantité de catalyseur a montré un effet négatif. La diminution de l'efficacité de la photo-dégradation au-delà de 1.0 g.L⁻¹ de catalyseur peut être attribuée à l'effet de criblage des particules de catalyseur en excès dans la solution et la diffusion de la lumière [219].

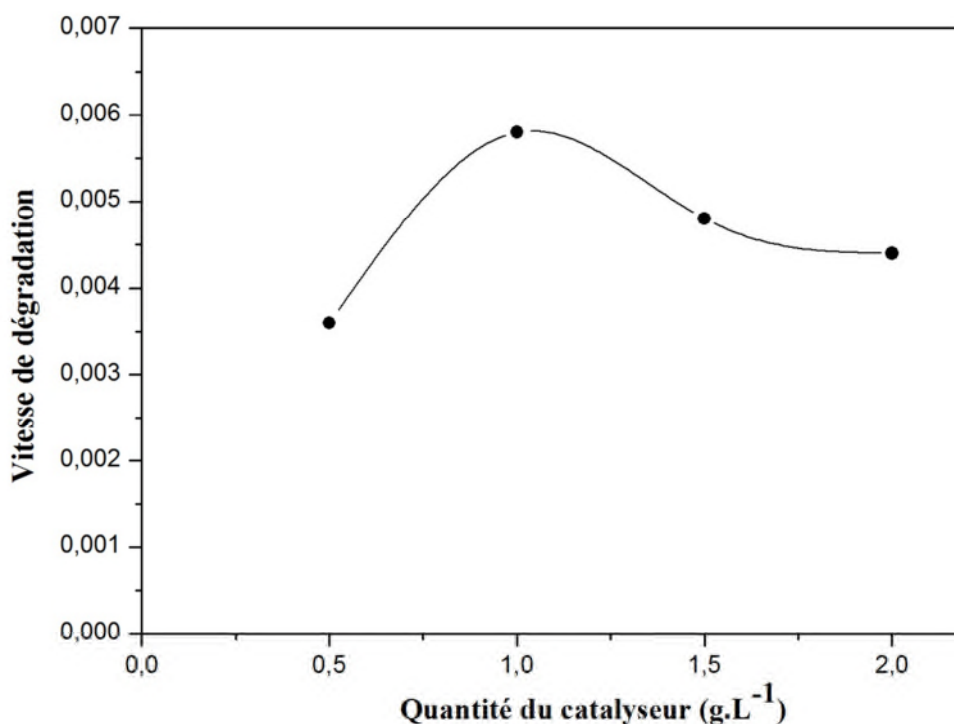


Figure IV-14 : Influence de la quantité du catalyseur sur dégradation photocatalytique de phénol.

d. Influence de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale de phénol sur la cinétique de dégradation photocatalytique a été étudié dans un intervalle de concentration initiale de phénol allant de 5 mg.L⁻¹ à 20 mg.L⁻¹ en présence de 1.0g.L⁻¹ de catalyseur comme montre la **figure IV-15**. La courbe de la figure indique que, la cinétique de dégradation est plus rapide pour les concentrations les plus faibles à cause de présence en excès des sites actifs catalytiquement,

En outre, plus la concentration initiale de phénol est importante, plus le temps nécessaire à sa dégradation est long. On peut raisonner en termes de photons photocatalytiquement actif qui peuvent induire d'avantage l'excitation du catalyseur. La photocatalyse est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse.

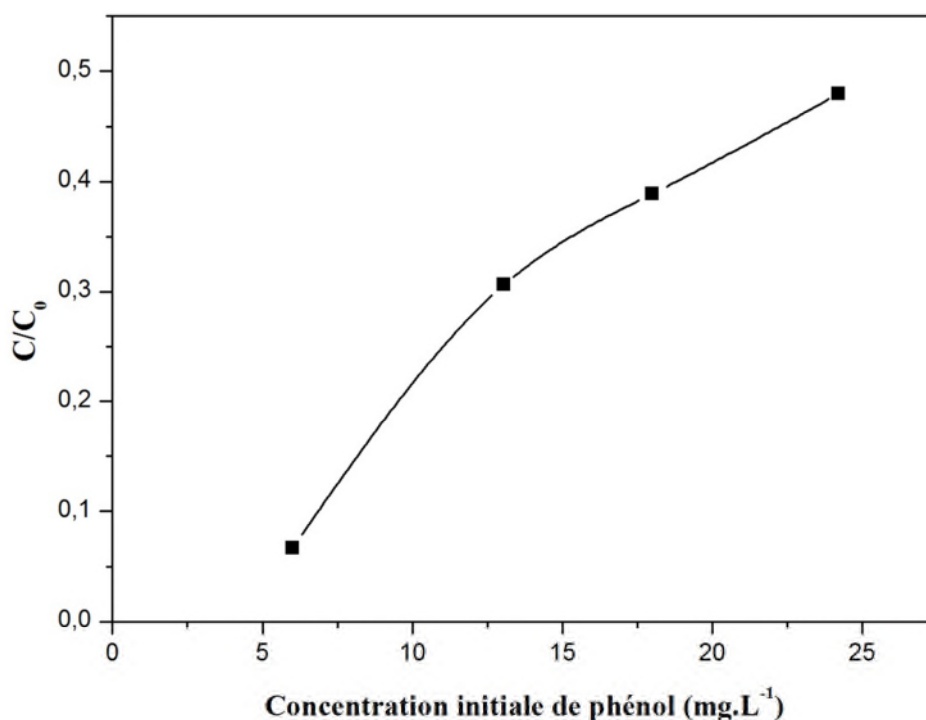


Figure IV-15 : Influence de la concentration initiale de phénol.

6. Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique

Pour modéliser la cinétique de dégradation de l'orange II et du phénol, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature [219-222] la cinétique de dégradation photocatalytique de l'orange II et du phénol est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation:

$$V_0 = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C_0 \quad (\text{IV} - 08)$$

Où :

V_0 : Vitesse de dégradation photocatalytique ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}$)

k_{app} : Constante apparente de dégradation (min^{-1})

C_0 : Concentration initial en solution ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

t : Temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation (IV-09) (avec la limitation: $C = C_0$ quand $t = 0$ min aboutit à l'équation suivante:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} t \quad (\text{IV} - 09)$$

Le traçage de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{app} . Les **figures IV-16,17** illustre le traçage de (C_t/C_0) en fonction du temps à pH naturel et en présence de catalyseur ($1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

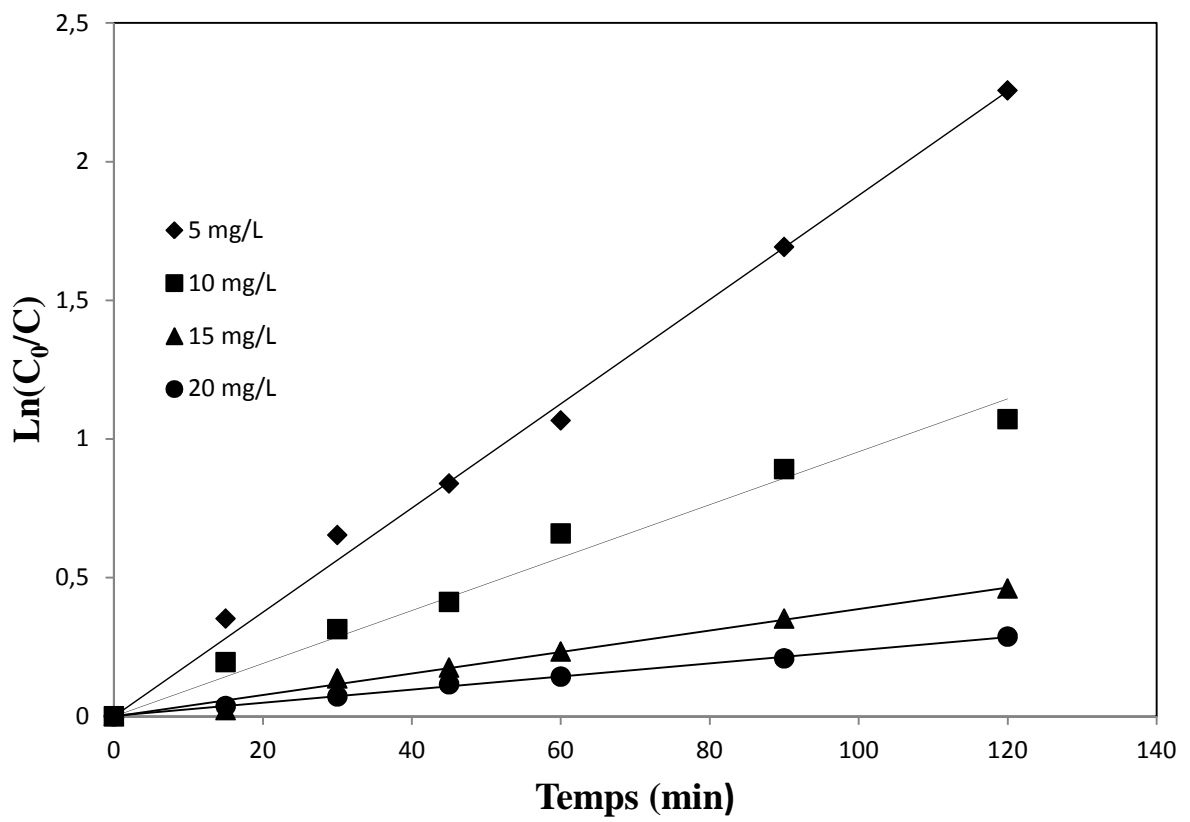


Figure IV-16: Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation pour l'orange II

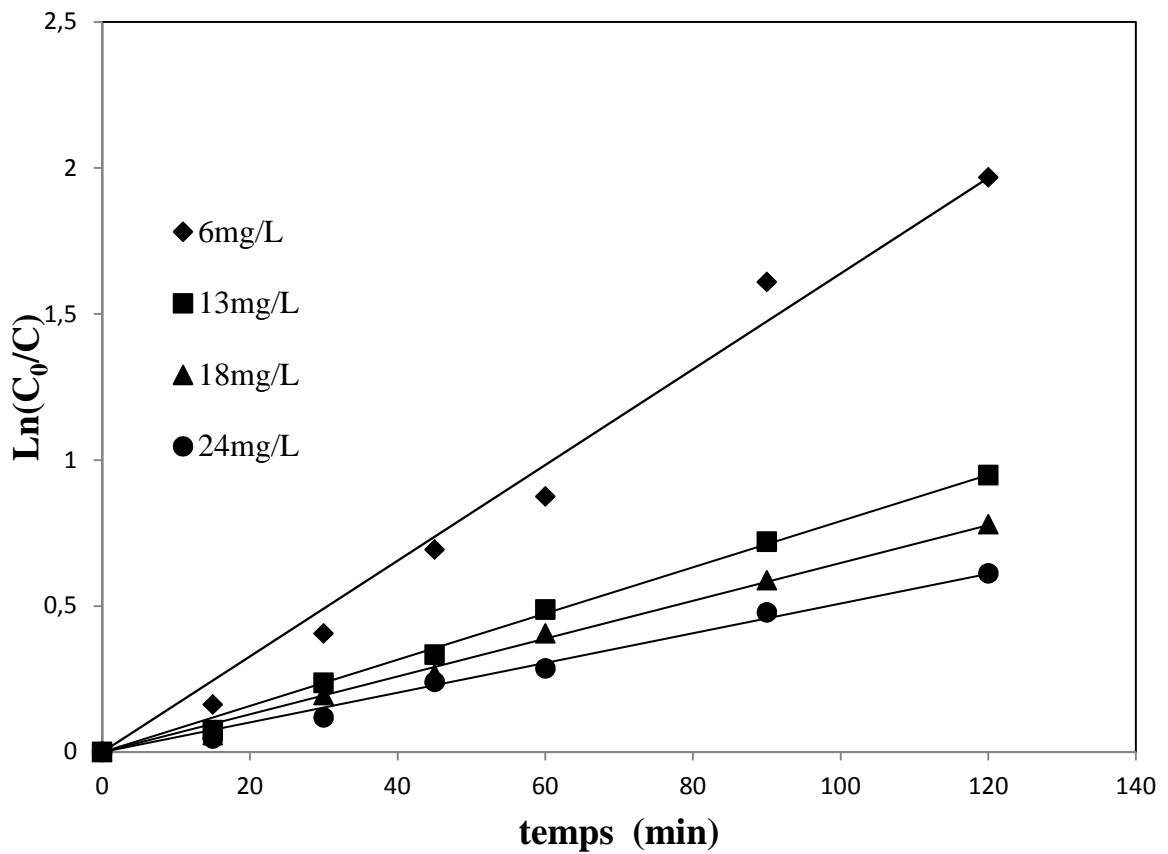


figure IV-17: Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation pour le phénol

Cette loi cinétique de premier ordre de la dégradation de l'orange II et de phénol par le procédé photocatalytique est tout à fait en accord avec les valeurs expérimentales. Les différentes valeurs de k_{app} et les coefficients de corrélation (R^2) obtenus sont donnés dans le **tableau IV-06,07**.

Tableau IV-06 : Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre de dégradation photocatalytique de l'orange II en présence de β - Bi_2O_3

	Orange II		
C_i (mg.L ⁻¹)	k_{app} (min ⁻¹)	V_0 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
5	0.0188	0.094	0.99
10	0.0095	0.095	0.98
15	0.0039	0.0585	0.98
20	0.0024	0.048	0.99

Tableau IV-07 : Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre de dégradation photocatalytique du phénol en présence de β - Bi_2O_3

	Phénol		
C_i (mg.L ⁻¹)	k_{app} (min ⁻¹)	V_0 (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2
6	0.0164	0.0984	0.97
13	0.0079	0.1027	0.99
18	0.0065	0.117	0.98
24	0.0051	0.1224	0.98

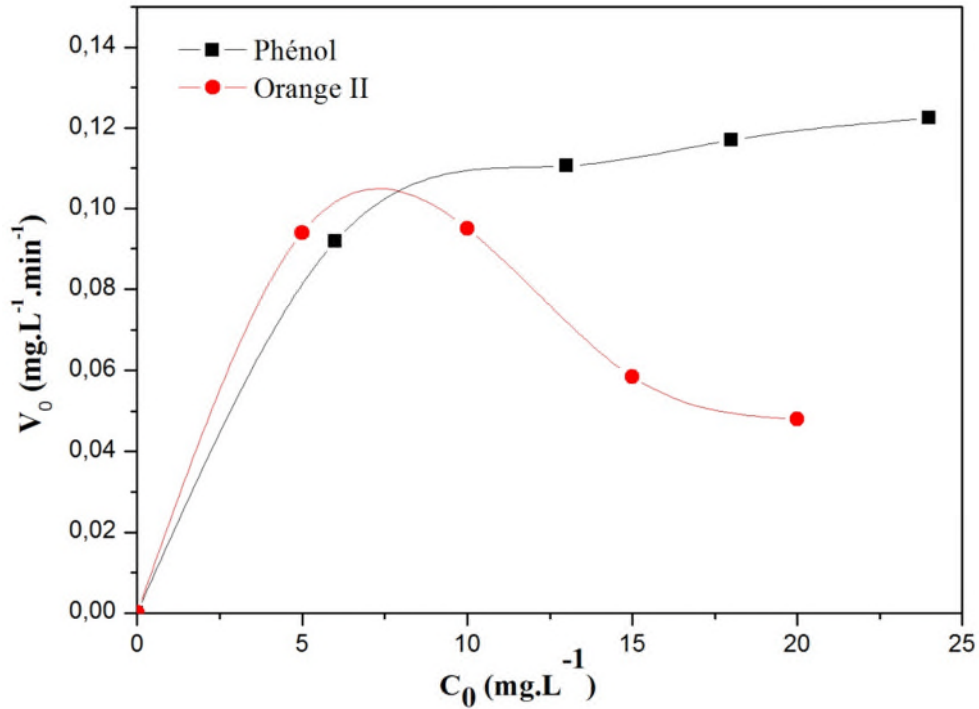


Figure IV-18 : Vitesse initiale de dégradation de l'orange II et de phénol

A partir des vitesses initiales de dégradation mesurées pour différentes concentrations initiales en l'orange II et phénol, les paramètres du modèle de Langmuir-Hinshelwood ont été calculés par l'équation suivante :

$$V_0 = k_{app} C_0 = \frac{k_c K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0}$$

Avec

V_0 : Vitesse initiale de dégradation (mg.L⁻¹.min⁻¹).

K_{LH} : Constante de l'équilibre de l'adsorption (L.mg⁻¹).

k_c : Constante qui dépend d'autres facteurs qui influencent le processus (mg.L⁻¹.min⁻¹).

Pour déterminer les constantes k_c , K_{LH} on trace le graphe $1/V_0 = f(1/C_0)$ d'où sa linéarisation donne l'équation suivante :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{K_{LH} k_c} \times \frac{1}{C_0} + \frac{1}{k_c}$$

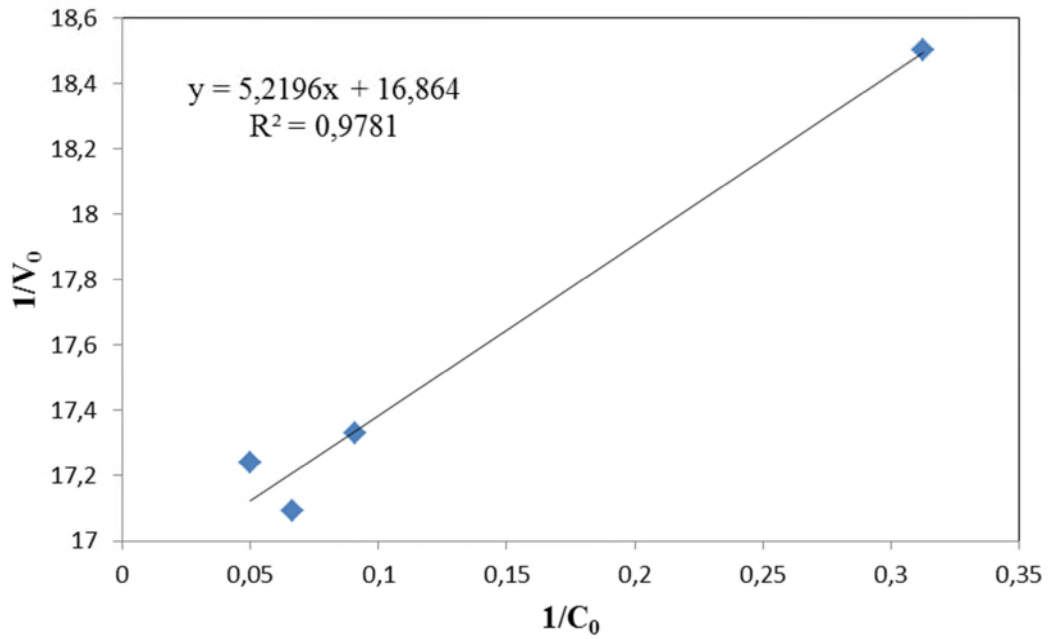


Figure IV-19 : Transformé linéaire du modèle de Langmuir-Hinshelwood de la dégradation de l'orange II.

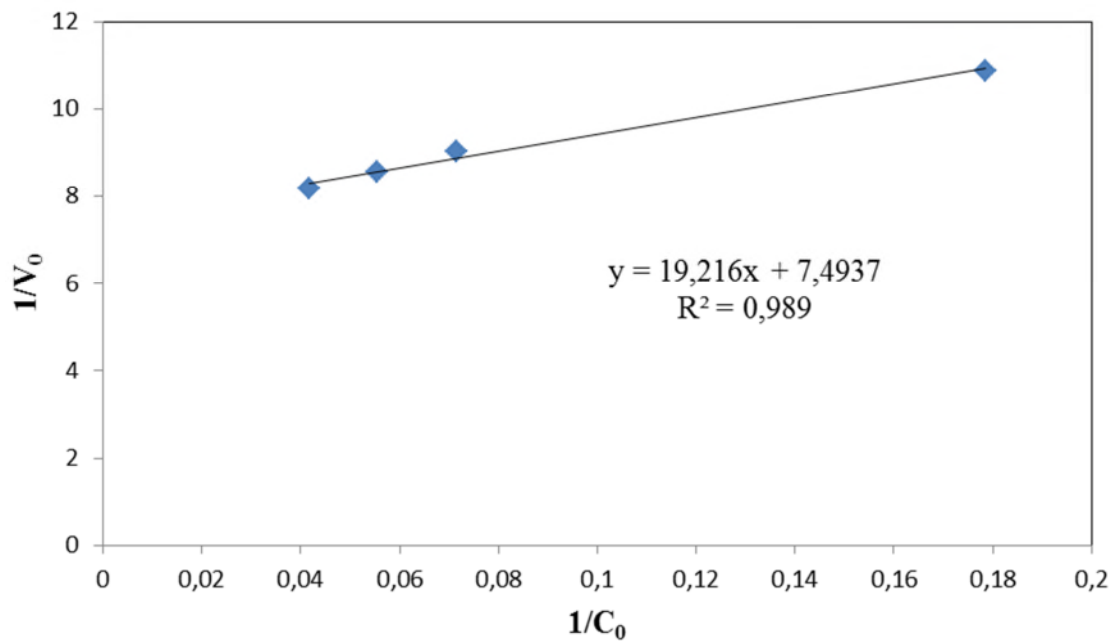


Figure IV-20 : Transformé linéaire du modèle de Langmuir-Hinshelwood de la dégradation de phénol.

Tableau IV-08: Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood.

Composés	K_{LH} (L.mg ⁻¹)	k_c (mg.L ⁻¹ min ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)
Orange II	3.23	0.05	0.26
Phénol	0.4	0.13	0.35

Les coefficients de corrélation calculés entre les données expérimentales et le modèle sont relativement bons. On peut considérer que la dégradation suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood et globalement satisfaisante pour modéliser la dégradation de l'orange II et le phénol par β -Bi₂O₃.

Les constantes d'équilibre d'adsorption obtenues par le modèle de Langmuir-Hinshelwood sont différentes de celles déterminées à partir du modèle de Langmuir (isotherme d'adsorption). Le modèle de LH a parmi ses hypothèses initiales l'adsorption du composé à la surface du catalyseur selon le modèle de Langmuir.

Cette différence entre les constantes des deux modèles (K_L et K_{LH}) a été déjà mentionnée dans la littérature, et plusieurs hypothèses ont été suggérées pour expliquer ce phénomène :

Lin et al. Supposent que cette augmentation de K_{LH} est due à une photoadsorption [223], alors que selon Cunningham et al. [224,225], la réaction de photodégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution. Meng et al. [226] pensent plutôt à une insuffisance de sites d'adsorption pour initier la réaction. Et enfin, Xu et al. [227] supposent qu'il y aurait un changement des propriétés électroniques de surface du catalyseur entraînant une modification de la distribution des sites d'adsorption.

Une autre possibilité pour expliquer cette différence entre les deux constantes K_L et K_{LH} est celle signalée par Vulliet [228]. Il s'agirait d'un phénomène de thermoadsorption. En effet, deux facteurs peuvent engendrer une augmentation de la température à la surface du catalyseur :

- La recombinaison des électrons et des trous : le retour d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence qui s'accompagne d'une augmentation de la température très localisée et fugace mais relativement importante.

- Les premières réactions d'oxydation induites essentiellement par les radicaux photogénérés ont des enthalpies très négatives.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'étude des oxydes métalliques à base semi-conducteurs pour la dégradation photocatalytique de deux composés organiques (Orange II et Phénol) sous irradiation visible en utilisant des lampes LED, nous a permis de synthétiser, caractériser et tester les performances photocatalytiques de deux matériaux : l'oxyde de Bismuth (β - Bi_2O_3) et l'oxyde de Tungstène (WO_3).

La synthèse des poudres de l'oxyde de bismuth phase β (β - Bi_2O_3) et l'oxyde de tungstène WO_3 a été réalisée par la méthode hydrothermale, c'est une technique d'élaboration des matériaux présentant une pureté élevée, bonne homogénéité et aussi des propriétés cristallographique et photocatalytique bien déterminé. Les caractérisations par DRX ont permis d'observer que la formation de phase β de l'oxyde de bismuth avec une structure cristalline hexagonale, et une phase monoclinique pour l'oxyde de tungstène.

Dans un premier temps nous avons étudié le phénomène d'adsorption de l'orange II et le phénol sur la surfaces des deux catalyseurs en suspension, qui est une étape très importante dans le procédé photocatalytique, les résultats obtenus montrent que la cinétique d'adsorption de type I avec une capacité d'adsorption faible et les isothermes d'adsorption correspondent au modèle de Langmuir.

L'évaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs a été effectuée pour dégrader l'orange II et le phénol sous l'irradiation visible, nous avons montré l'efficacité photocatalytique de β - Bi_2O_3 par rapport à WO_3 dans la dégradation de deux polluants avec une vitesse de dégradation initiale qui augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'orange II ou bien le phénol selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Nous avons aussi intéressé à l'étude de quelques paramètres influençant sur l'activité photocatalytique pour améliorer l'efficacité de dégradation tels que :

- ✓ Le pH, une meilleure dégradation est observée pour le milieu basique.
- ✓ La quantité du catalyseur, la valeur optimale obtenue est de 1g.L^{-1} .
- ✓ L'ajout d'un agent oxydant comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) montre une augmentation de dégradation photocatalytique.

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

En déduit que, les résultats de l'activité photocatalytique obtenus à partir de ces matériaux encouragent l'utilisation un jour le soleil comme une source d'irradiation.

Références Bibliographiques

- [1] Gaya U I, Abdullah A H. *J Photochem Photobiol C*, 2008, 9: 1
- [2] Forgacs E, Cserhati T, Oros G. *Environ Int*, 2004, 30: 953
- [3] Vautier M, Guillard C, Herrmann J M. *J Catal*, 2001, 201: 46
- [4] Priyaragini S, Veena S, Swetha D, Karthik L, Kumar G, Bhaskara Rao K V. *J Environ Sci*, 2014, 26: 775
- [5] Pan H M, Feng J H, He G X, Cerniglia C E, Chen H Z. *Anaerobe*, 2012, 18: 445
- [6] Tang W Z, An H. *Chemosphere*, 1995, 31: 4157
- [7] Chakrabarti S, Dutta B K. *J Hazard Mater*, 2004, 112: 269
- [8] Rao A N, Sivasankar B, Sadasivam V. *J Mol Catal A*, 2009, 306: 77
- [9] Sobana N, Swaminathan M. *Sol Energ Mater Sol Cells*, 2007, 91:727
- [10] Aleboyeh A, Kasiri M B, Aleboyeh H. *J Environ Manage*, 2012, 113:426
- [11] Huang H B, Leung D Y C, Kwong P C W, Xiong J, Zhang L. *Catalyst Today*, 2013, 201: 189
- [12] Surolia P K, Lazar M A, Tayade R J, Jasra R V. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 5847
- [13] Jo W K, Eun S S, Shin S H. *Photochem Photobiol*, 2011, 87: 1016
- [14] X. Li, J. Yu, M. Jaroniec, *Chem. Soc. Re*, 2016, 45 : 2603–2636.
- [15] K. Mun Lee, C. Wei Lai, K. Sing Ngai, J. Ching Juan, *Water Res*, 2016, 88 : 428–448.
- [16] C. Kittel, *Physique de l'état solide (Introduction to solid state physics)*, 5e édition, Bordas, Paris ,1983.
- [17] M.A. Fox, M.T. Dulay, *Heterogeneous photocatalysis*, *Chemical Review*, 1993, 93:341-357.
- [18] Umar Ibrahim Gaya , *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, 2013
- [19] M. Pourbaix, J. Van Muydler, *Rapport technique R.T. 48 du CEBELCOR* ,mai 1957.
- [20] L.G. Sillen, "X-ray studies of bismuth trioxide", *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi*, 1937, 12A: 1-15.
- [21] A. Harwig, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1978, 444: 151-166.
- [22] A. Helfen, thèse de l'Université de Marne la Vallée, 2004.
- [23] O. Turkoglu, M. Soylak and I. Belenli, "Synthesis and characterization of b type solid solution in the binary system of Bi₂O₃–Eu₂O₃", *Journal of Bulletin Material Science*, 25
- [24] S. Yilmaz, O. Turkoglu and I. Belenli, *Journal of Hindawi Publishing Corporation Research Letters in Materials Science*, 2007, 97204: 5.

- [25] X. L. Chen and W. Eysel, *Journal of solid state chemistry*, 1996, 127: 128-130.
- [26] G. Gattow and D. Schutze, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1964, 328: 44-68
- [27] V. Fruth, A. Ianculescu, D. Berger, S. Preda, G. Voicu, E. Tenea, M. Popa, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26: 3011-3016.
- [28] S. F. Radaev, V. I. Simonov and Yu. F. Kargin, *Journal of Acta Crystallographica*, 1992, B48: 604-609.
- [29] G. Gattow, H. Schröder, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 1962, 318:176-189.
- [30] B. T. M. Willis, *Journal of Acta Crystallographica*, 1965, 18: 75-76.
- [31] D. E. Sparks, P. M. Patterson, G. Jacobs, M. Crocker, J. A. Chaney, *Journal of Catalysis Communications*, 2006, 7: 122-126.
- [32] A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.A. Tonoyan, *Journal of Materials Research Bulletin*, 2000), 35: 515-520.
- [33] A.M. Azad, S. Larose, and S.A. Akbar, *Journal of Materials sciences*, 1994, 29: 4135-4151.
- [34] P. Shuk, H. D. Wiemhofer, U. Guth, W. Gopel, M. Greenblatt, *Journal of Solid State Ionics*, 1996, 89:179-196.
- [35] N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Nafe and F. Aldinger, *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19: 1801-1826.
- [36] E. Salje, *Acta Crystallographica B* 1977, 33 : 574.
- [37] F. A Schröder, *Acta Crystallographica A* 1976, 32: 342.
- [38] P. M. Woodward, A. W. Sleight, T. Vogt, *J. Phys. Chem. Solids* 1995, 56: 1305.
- [39] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, *J. Solid State Chem.* 1979, 29: 429.
- [40] C. Balazsi, M. Farkas-Jahnke, I. Kotsis, *Solid State Ionics* 2001, 141-142, 411.
- [41] A. Siedle, T. E. Wood, M. L. Brostrom *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 1665.
- [42] G. Korotchenkov, *Materials Science and Engineering B*, 2007 ,139 (1) : 1–23, 10
- [43] R. A. Dixon, J. J. Williams, D. Morris, J. Rebane, F. H. Jones, R. G. Egdell, S. W. Downes. *Surface Science*, 1998, 399 (2-3) :199-211, 20
- [44] K. Miyake, H. Kaneko, M. Sano, N. Suedomi, *J. Appl. Phys.*, 1984, 55 (7) : 2747.
- [45] A. M. T. Stoneham, A. M. T., P.W. *Theory of Ceramic Surfaces*. Elsevier Science Ltd : Kidlington, UK., 1988, 351 :46-48.
- [46] N. Barsan and U. Weimar, *Journal of Electroceramics*, 2001 ,7 : 143–167.
- [47] L. Ottaviano, E. Maccallini, S. Santucci, *Surface Science*, 2001, 492 :1-2.

- [48] B.W. Faughnan, RCA Review ,1975,36: 177.
- [49] R.S. Crandall, and B.W. Faughnan, Applied Physics Letters, 1975; 26: 120 (1975).
- [50] R.J. Mortimer, Electrochromic materials, Annual Review of Materials Research ,2011,41: 241.
- [51] S. Arman, , Journal of New Materials for Electrochemical Systems,2001, 4: 173.
- [52] S.K. Deb, Applied Optics,1969, 8: 192.
- [53] S. Badilescu, and P.V. Ashrit, Solid State Ionics ,2003,158: 187.
- [54] S.K. Deb, Philosophical Magazine ,1973,27:801 .
- [55] C. Bechinger, S. Ferrere, A. Zaban, J. Sprague, and B.A. Gregg, Photoelectrochromic windows and displays, Nature , 1996,383: 608 .
- [56] S.-H. Lee, H.M. Cheong, J.-G. Zhang, A. Mascarenhas, D. K. Benson, and S.K. Deb, Applied Physics Letters,1999, 74: 242 .
- [57] M. Gratzel, Photoelectrochemical cells, Nature,2001, 414: 338.
- [58] M. Wagemaker, A.P. M. Kentgens, and F. M. Mulder, Nature, 2002, 418: 397 .
- [59] S.-H. Lee, H.M. Cheong, P. Liu, D. Smith, C. E. Tracy, A. Mascarenhas, J. R. Pitts, and S.K. Deb, Journal of Applied Physics ,2000,88: 307.
- [60] Glaze, W. H., Kang, J. W. & Chapin, D. H. Ozone: Sci. Eng., 1987, 9: 335–352.
- [61] Fenton H.J.H., Journal of the Chemical Society, London, 1894, 65: 899-910.
- [62] Rivas F. J., Navarrete V., Beltrán F. J., García-Araya J. F., Applied Catalysis B:Environmental, 2004, 48: 249-258.
- [63] Bandala E. R., Martínez D., Martínez E., Dionysiou Toxicon D. D., 2004,43:829-832.
- [64] Peralta-Hernández J.M., Meas-Vong Y., Rodríguez F. J., Chapman T. W., Maldonado M. I., Godínez L. A., Water Research, 2006,40: 1754-1762.
- [65] Le T.G., De Laat J., Legube B.. Water Res., 2004,38 : 2384-2394.
- [66] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo, Wat. Res. ,2000,34 :366-377.
- [67] N.H. Ince, G. Tezcanlı, Dyes and pigments ,2001, 49: 145-153.
- [68] M. Tzitzzi, D.V. Vayenas, G. Lyberatos, Wat. Sci. Tech. , 1994,28: 151-160.
- [69] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul, Wat. Res. , 2001,35: 2129-2136.
- [70] F. Zhang, A. Yediler, X. Liang, A. Kettrup, Dyes and pigments ,2004,60: 1-7.
- [71] D.R. Lide, Handbook of chemistry and physics,(Ed.79), Cleveland (OH): Chemical Rubber Co. ,1999: 8-86.
- [72] J.P. Duguet, C. Anselme, J. Mallevalle, Water Nagoya, ASPAC IWSA, 1989.
- [73] Frank Lam L.Y., Xijun Hu, Catal. Commun., 2007,8 : 2125–2129.

- [74] Ravichandran L., Selvam K., Swaminathan M. ,J. Photochem. Photobiolo A: Chem., 2007,188 :392–398.
- [75] Lucas M.S., Peres J.A., Dyes Pigm., 2006, 71 : 236–244.
- [76] Pignatello J.J. Environ. Sci. Technol., 1992,26 :944-951.
- [77] Pignatello J.J., Liu D., Huston L.P. Environ. Sci. Technol., 1999,33 :1832-1839.
- [78] Rodriguez M., Timokhin V., Michl F., Contreras S., Gimenez J., Esplugas S. Catal. Today., 2002,76 : 291-300.
- [79] Mazellier P., Rachel A., Mambo V., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry,2004,163: 389-393.
- [80] Muruganandham M., Swaminathan M., Dyes and Pigments, 2004,62: 269- 275.
- [81] Ghiselli G., Jardim W. F., Litter M. I., Mansilla H.D., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004, 167: 59-67.
- [82] Malik P. K., Sanyal S. K., Separation and Purification Technology, 2004,36:167-175.
- [83] Legrini O., Oliveros E., Braun A. M., Chemical Review,1993,93:671-698.
- [84] Aleboye Y., Moussa H., Aleboye Dyes and Pigments, 2005,66:129-134.
- [85] Hoigné J., Hrubec J (Ed.), The Handbook of Environmental Chemistry (5) Part C, Part II, Berlin: Springer, 1998.
- [86] J. Acero, J. Benitez, M. Gonzalez, R. Benitez, Ind. Eng. Chem. Res. ,2002,41 : 4225-4232.
- [87] Petit N., thèse de doctorat N 3656, Université de Rennes 1, 2007.
- [88] C. Karunakaran, P. Anilkumar, J. Molecular Catal. A: Chem.2007,265: 153-158.
- [89] QOURZAL S., TAMIMI M., ASSABBANE A., AIT-ICHOU Y., Comptes Rendus Chimie,2007,10: 1187-1194.
- [90] MILLS A., LEE S.-K., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997,108: 1-35.
- [91] OFFMANN M. R., MARTIN S. T., CHOI W., BAHNEMANN D.W., Chemical Reviews., 1995,95: 69-96.
- [92] GERISCHER H., HELLER A., Journal of Physical Chemistry, 1991, 95: 5261-5267.
- [93] PERAL J., DOMENECH X., OLLIS D.F., Journal of Chemical Technology and Biotechnology., 1997,70: 117-140.
- [94] ROBERT D., PISCOPO A., WEBER J.V., Solar Energy, 2004, 77: 553-558.
- [95] PAZ Y., Comptes Rendus Chimie, 2006,9:774-787
- [96] S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, M. J. Dianez, M. J. Sayagues, Applied Catalysis B: Environmental.,2005,58:193- 202.

- [97] H. Gerischer, In D. F. Ollis, and H. Al-Ekabi (Eds.), Photocatalytic purification and treatment of water and air , Amsterdam: Elsevier, 1993.
- [98] V. Augugliaro, L. Palmisano, A. Sclafani, C. Minero and E. Pelizzetti,1988,16: 89–109.
- [99] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, and A. Itaya, Bulletin of the Chemical Society of Japan.,1985,58: 2015–2022.
- [100] Ollis , D.F.Solar ,Kluwer academic publishers, 1991.
- [101] Blazkova, A;Csolleva.I, Brezova,V. journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry,1998,113: 251.
- [102] Herrmann ,J.M. catalysis today ,1995, 24: 157.
- [103] Modestov, A. D.; lev , O.j journal of photochemistry and photobiology A,1998,112: 271.
- [104] Chang , H.T.Wu,N.M.; Zhu, F.water .resarch 2000,34:407
- [105] Chen D.Li ,F.; Rey,A.K.catalysis toaday ,2001,66:475
- [106] PISCOPO A., ROBERT D., WEBER J.V., - Applied Cata. B: Env. 2001,35:117-114
- [107] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, C. A review. Water Research. ,2010,44: 2997-3027.
- [108] J. Blanco, S. Malato, J. de las Nieves and P. Fernandez, European patent application, European Patent Office Bulletin,2001,21: 101-737.
- [109] A. Fernandez, G. Lassaletta, et al.,Appl. Catal, B.,1995,7: 49-63.
- [110] S. Malato, P. Fernandez-Alba, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak,. Catal. Today.,2009,147:1-59.
- [111] A. J. Nozik, R. J. Memming,. Phys. Chem.,1996,100: 1306-13078.
- [112] MUNEER M., THEURICH J., BAHNEMANN D.,Res. Chem. Intermed., 1999,25(7):667-683.
- [113] MALATO S., BLANCO J., RICHTER C., CURCO D., GIMENEZ J.,Water Science Technology,1997,35(4): 157-164.
- [114] MALATO S. Solar detoxification, chapitre 4, Edition de l'UNESCO, 2002.
- [115] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Dyes and Pigments, 2006,68:133-142.
- [116] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Journal of Hazardous Materials, B, 2006,135:78-86.
- [117] C.M. So, M.Y. Cheng, J.C. Yu, P.K. Wong, Chemosphere, 2002,46: 905-912.
- [118] N. Sobana, M. Swaminathan, Separation and Purification Technology, 2007,56: 101-107.

- [119] A. Ageudach, S; Brosillon, J. Morvan, E.K. Lhadi, Applied Catalysis B: Environmental,2005,57:55-62.
- [120] A. Akyol, H.C. Yatmaz, M. Bayramoglu, Applied Catalysis B: Environmental, 2004,54:19-24.
- [121] Saquiba M., Tariqa M.A., Faisala M., Muneer M., , Desalination 2008,219: 301–311.
- [122] Chakrabarti S., Dutta B.K., , J. Hazard. Mater. B ,2004,112:269–278.
- [123] Carp O., Huisman C.L., Reller A., Solid State Chem.,2004,32:33–177.
- [124] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [125] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res. ,1991,25:499 528.
- [126] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno Castilla, Langmuir, 1998, 14: 1880-1886.
- [127] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. ,1980,31:33-62.
- [128] S.U. Khan, , Elsevier, New York 1980,5.
- [129] R. Morel, I.N.R.A.,1989, 29:117.
- [130] N. Senesi, Y. Chen. N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin,1989: 37–90.
- [131] P. Le Cloirec, , Lavoisier, Tec et Doc, Paris,1998.
- [132] WEITH J., Soil. Sci. Soc. Amer. J., 1977,41:697-702.
- [133] POSNER A., BOWDEN J., J. Soil. Sci., 1980,31:1-10.
- [134] H.M.F. Freundlich, Journal of Physics and Chemistry 1906,57: 385-470.
- [135] K. László, Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 265: 32-39.
- [136] N. Tancredi, N. Medero, F. Möller, Javier P., C. Plada, T. Cordero, Journal of Colloid and Interface Science,2004,279: 357-363.
- [137] B. Özkaya, Journal of Hazardous Materials, 2006,129: 158-163.
- [138] Z. W. Ming, C. J. Long, P. B. Cai, Z. Q. Xing, B. Zhang, Journal of Hazardous Materials, 2006,128: 123-129.
- [139] Z. Rawajfih, N. Nsour, Journal of Colloid and Interface Science,2006,298: 39-49.
- [140] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J. V. Weber, Applied Surface Science, 2000,167: 51-58.
- [141] D.M. Blake, Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air 2001.
- [142] D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Eds,Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1993, 421-434.

- [143] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. ,2008,9: 1–12
- [144] D.S. Muggli, L. Ding, Applied Catalysis B: Environmental ,2001,32: 181-1994.
- [145] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J. V. Weber, Applied Surface Science, 2000,167: 51-58.
- [146] D. Chen, A.K. Ray, Applied Catalysis B: Environmental, 1999,23: 143-157.
- [147] K. Wang, Y Hsiey, M. Chou, C. Chang, Applied Catalysis, B : Environemental, 1999,21: 1-8.
- [148] U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, Journal of catalysis ,1997,167 25-32.
- [149] M.A. Fox, M.T. Dulay, Chemical Review ,1993,93: 341-357.
- [150] J. Araña, E. Tello Rendón, J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián, O. González Díaz and J. Pérez Peña, Applied Catalysis B: Environmental, 2001, 30:1-10.
- [151] Assabane, Y.A. Ichou, H. Tahiri, C. Guillard and J.M. Hermann, Applied Catalysis B: Environmental 2000,24: 71-87.
- [152] W. F. Jardim, S. G. Moraes, M. M. K. Takiyama, Water Reserch, 1997,31: 1728-1732.
- [153] V.B. Manilal, A. Haridas, R. Alexander, G.D. Surender, Water Research 1992,26:1035-1038.
- [154] G.K.C. Low, S.R. Mc Evoy, R.W. Matthews, Environmental Sciences and Technologies ,1991,25: 460-467.
- [155] K. Nohara, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, Catalysis letters 1996,36: 115-118.
- [156] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard and J. M. Herrmann, Applied Catalysis B: Environmental, 2004,51: 183-194.
- [157] K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte, H. Van Langenhove, Applied Catalysis B: Environmental,2005,60: 93-106.
- [158] M. Sökmen, D.W. Allen, A.T. Hewson, M.R. Clench, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001,141: 63-67.
- [159] R. L. Ziolli and W. F. Jardim, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003,155:243-252.
- [160] M.A. Abdel-Wahab and A. E.A. M. Gaber, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1998,114: 213-218.
- [161] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M.Herrmann, Applied Catalysis B: Environmental, 2002,39: 75-90.
- [162] H.D. Burrows, M.L. Candle, J.A. Santaballa, S. Steenken. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2002,67: 71-108.

- [163] Prammer B., Official Bulletin of the EC, European Union, Brussels, 1998, 32.
- [164] World Health Organization, Guidelines for drinking water quality, Geneva: WHO; 1993.
- [165] L. Lhomme, S. Brosillon, D. Wolbert, J. Dussaud, Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 61: 227-235.
- [166] T. Docters, J. M. Chovelon, J. M. Herrmann, J. P. Deloume, Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 50: 219-226.
- [167] Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, J.M. Herrmann, Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46: 319-332.
- [168] Marinas, C. Guillard, J. M. Marinas, A. Fernández-Alba, A. Aguëra, J.M. Herrmann, Applied Catalysis B: Environmental 2001, 34: 241- 252.
- [169] Minero, V. Maurino, E. Pelizzetti, Res Chem Intermed ,1997, 23: 291.
- [170] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, Applied Catalysis, 2003, 42: 319-335.
- [171] V.A. Sakkas and T.A. Albanis, Applied Catalysis, B: Environmental, 2003, 46: 175-188.
- [172] Heller, J. Schwitzgebel, M. Pishko, J.G. Ekerdt, In: Rose, T.L., Murphy, O., Rudd, E. and Conway, B.E., The American Electrochemical Society, 1994, 94: 1-9.
- [173] Bauer, P. Jacques, and A. Kalt, Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry, 2001, 140: 87-92.
- [174] Galino, P. Jacques, A. Kalt, Chemosphere, 2001, 45: 997-1005.
- [175] E.J. Weber, R.L Adams, Environmental Science and Technology ,1995, 29: 1163-1170
- [176] G.A. Epling, C. Lin, Chemosphere ,2002, 46: 561-570.
- [177] J. Bandara, J.A. Mielczarski, and J. Kiwi, Langmuir ,1999, 15: 7680 -7687.
- [178] I.A. Alaton, I.A. Bacioglu, Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry, 2001, 141: 247-254.
- [179] C.Jiang, et al, J.Phys.Chem.b, 2005, 109 :1361.
- [180] D.Wang et al, J.Phys.chem.B, 2005, 109 :12697.
- [181] K. Byrappa, M. Yoshimura, Noyes Publications, New Jersey, USA, 2001.
- [182] A.Rabenau ; et al.chem.Int.edengl 1981, 24 :1026.
- [183] K. Byrappa, John Wiley and Sons, London, 2005.
- [184] G.H. Zhong, J.L. Wang, Z. Zeng, Journal of Physics Conference Series, 2006, 29:106.
- [185] B. D. Cullity. Elements of x-ray diffraction. Addison-Wesley publishing company, INC, Massachusetts, USA, 1956.

- [186] V. E. Buhrke, R. Jenkins, and D. K. Smith. , John Wiley Sons, Inc, New York, USA, 1997.
- [187] B. D. Cullity and S. R. Stock..Addison-Wesley, New York, USA, 3rd edition, 2001.
- [188] Anthony R. West, Solid State Chemistry and its Application, Wiley,New York, 1984.
- [189] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomden; Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Pekin-Elmer Corporation.
- [190] H.F. Cheng, B.B. Huang, J.B. Lu, Z.Y. Wang, B. Xu, X.Y. Qin,X.Y. Zhang, Y. Dai, , Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 47:5468.
- [191] Karvaly B, Hevesi I. Z, Naturforsch A , 1971,26: 245.
- [192] Leontie L, Caraman M, Alexe M, Harnagea C, Surface Science, 2002,480 :507-510.
- [193] Fruth V, Popa M, Berger D, Ramer R, Gartner M, Ciulei A,Zaharescu M, Journal of the European Ceramic Society, 2005,25,: 2171.
- [194] S. Brunauer, Journal of Physical Adsorption, Princeton University Press, Princeton, N. J.,1945.
- [195] G. Newcombe, R. Hayes, M. Dribas, Colloids Surf., A,1993,78:65.
- [196] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Japan, 1995 (Physical Electronics, USA).
- [197] R. Azimirad, N. Naseri, O. Akhavan, A.Z. Moshfegh, J. Phys. D. Appl. Phys.,2007,40: 1134–1137.
- [198] Guery, C.,Choquet,C.,Dujeancourt,F.,Tarascon,J.M.,Lassegues,J.C., J.Solid Satate Electrochem1,1997,199–207.
- [199] Cao, J.,Luo,B.,Lin,H.,Xu,B.,Chen,S., Appl.Catal.B Environ ,2012,111–112,288–296.
- [200] Radu Adrian Carcel, Luminita Andronic, Anca Duta, ,j. Materials Characterization ,2012,70: 68–73
- [201] C.H. Giles, T.H. Macewan, D. Smith, J. Chem. Soc. XI, 1960: 3973-3993.
- [202] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, Appl. Surf. Sci. 2000,167: 51-58.
- [203] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. ,2003,158 : 27-36.
- [204] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, 2003.
- [205] Y.BESSEKHOUI , Thèse de l'université de Metz. N° d'ordre : 495, 2003.
- [206] Cazoir D.-A., Thèse de l'université de Lyon. N° d'ordre : 342, 2011.

- [207] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V.Murugesan, *Solar Energy Materials and Solar Cells*,2003,77 : 1, 65.
- [208] C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H.D. Mansilla, *Catalysis Today*, 2002,76, 2-4, 235.
- [209] Daneshvar N., D. Salari, A.R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* ,2003,157: 111–116.
- [210] Chu W., Wong C. C., *Water Research.*,2004,38: 1037-1043.
- [211] Berberidou C., Avlonitis S., Poulis I.,*Desalination.* ,2009,249: 1099-1106.
- [212] Ollis D.F., Pelizzetti E. and Serpone N., *wiley Interscience*, New York, 1989: 603-637.
- [213] M.S.T. Goncalves, A.M.F. Oliveira-Compos, E.M.M.S. Pinto,P.M.S.Plasencia, M.J.R.P. Queiroz, *Chemosphere* , 1999,39: 781.
- [214] Gerecke A.C., Canonica S., Müller S.R., Scharer M. Schwarzenbach R.P., *Environ. Sci. Technol.*,2001,39(19): 3915-3923.
- [215] M.L. Sauer, D.F. Ollis, *J. Catal.* ,1996,158 : 570-582.
- [216] C. Guillard, J. Disdier, J.M. Herrmann, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato J. Blanco, *Serie Ponencias, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat). Ed (madrid) 2002*,59-66.
- [217] R. Mathew, S.U. Khan, *J. Agric. Food Chem.* ,1996,44: 3996-4000.
- [218] A.E. Kinkennon, D.B. Green, B. Hutchinson, *Chemosphere* ,1995,31: 3663-3671.
- [219] A. Farran, S. Ruiz, *J. Chromatog. A.* 2004,1024: 267-274.
- [220] Herrmann J.M., Guillard C.,*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* 2000,3: 417-422.
- [221] Higarashi M.M., Jardim W.F.,*Catal. Today* 2002,76: 201-207.
- [222] Macounová K., Krysová H., Ludvík J. and Jirkovsky J., *J. Photochem. Photobio. A*, 2003,156 (1-3): 273-282.
- [223] H.F. Lin, R. Ravikrishna, K.T. Valsaraj, *Sep. Purif. Technol.*,2002,28:87-102.
- [224] J. Cunningham, G. Al-Sayyed. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*,1990,86: 3935-3941.
- [225] J. Cunningham, P. Sedlak, D. F. Ollis and H. Al Ekabi (Editors), *Elsevier Science Publishers B V*.1993.
- [226] Y. Meng, X. Huang, X. Wang, Y. Qian, *Environ. Pollution* ,2002,117 :307-313.
- [227] Y. Xu, C.H. Langford, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*,2000,133 : 67 71.
- [228] E. Vulliet, *Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1*,2002.

Références Bibliographiques

ملخص:

تقوم هذه الدراسة بتقييم النشاط الضوئي التحفيزي للمواد الحافزة: أكسيد البيسموث و أكسيد التنغستان المحضرة في المخبر، لتفكيك المركبين العضويين (ملون برتقالي²، الفينول) اللذان تم اختيارهما كمثال للملوثات العضوية، وذلك باستخدام الأشعة الضوئية المرئية كمصدر للإشعاع. تم تحضير المحفزات الضوئية أكسيد البيسموث و أكسيد التنغستان باستعمال طريقة الهيدروثرمال، ثم تحديد خصائصها عن طريقة عدة تقنيات: DRX, XPS, ATG, BET, UV-Visible. أظهرت نتائج التحليل المطيافية للمحفزات الضوئية المحضرة وجود بنية بلورية رباعية لأكسيد البيسموث وبنية بلورية وحيدة الميل لأكسيد التنغستان، إضافة إلى فجوة الطاقة 2.5 إلكترون-فولط و 2.8 إلكترون-فولط لكل من أكسيد البيسموث و أكسيد التنغستان على التوالي. وفي المرحلة الثانية بينت نتائج ادمصاص الملوثات (ملون برتقالي²، الفينول) على سطح المحفزات الضوئية أنها من نوع حسب نموذج Langmuir، كما توصلنا إلى أن أكسيد البيسموث لديه نشاط تحفيزي ضوئي أفضل من أكسيد التنغستان. ومن خلال دراسة حركية تفكك الملوثات (ملون برتقالي²، الفينول) عن طريق التحفيز الضوئي فان هذه الحركية هي من الدرجة الأولى حسب نموذج Langmuir - Hinshelwood. اختبار العوامل المؤثرة على التفكك عن طريق التحفيز الضوئي مثل: درجة الحموضة، كمية الحافز، الماء الاكسجيني، تركيز الملوثات، أدى إلى تحسين نشاط التحفيز الضوئي.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي، التفكك، طريقة الهيدروثرمال، أكسيد البيسموث، أكسيد التنغستان، ملون برتقالي، الفينول، الأشعة الضوئية المرئية.

Résumé

L'étude de ce travail est consacré à l'évaluation photocatalytique des catalyseurs (β - Bi_2O_3 et WO_3), par la dégradation de deux composés organiques (Orange II et Phénol) choisis comme modèle, utilisant la lumière visible comme source d'irradiation. La préparation des oxydes choisis a été réalisé par le procédé hydrothermal, d'où l'appareil approprié a été conçu selon les caractérisations suivantes: DRX, XPS, ATG, BET, UV-Visible et PZC. La caractérisation des photocatalyseurs préparés montrent à travers les analyses spectroscopiques la présence de phase β tétragonale de Bi_2O_3 et la phase monoclinique de WO_3 , avec les énergies de gap 2.5 eV et 2.8 eV pour le Bi_2O_3 et WO_3 respectivement. En seconde partie les résultats de l'étude cinétique d'adsorption des polluants sur la surface des catalyseurs montrent que l'isotherme d'adsorption sont de type I selon le modèle de Langmuir. L'oxyde de bismuth en phase β (β - Bi_2O_3) présente une meilleure activité photocatalytique que l'oxyde de tungstène (WO_3) et l'étude cinétique de dégradation photocatalytique de l'orange II et le phénol par β - Bi_2O_3 est décrit par une cinétique du premier ordre selon la modélisation de Langmuir-Hinshelwood. Les paramètres influençant la dégradation photocatalytique tels que le pH, quantité de catalyseur, peroxyde d'hydrogène et la concentration initiale de polluant montrent selon les résultats obtenus une amélioration de l'activité photocatalytique.

Mots clés : Photocatalyse hétérogène, Dégradation, Procédé hydrothermal, Oxyde de bismuth, Oxyde de tungstène, Phénol, Orange II.

Abstract

This study generally focused on the photocatalytic evaluation of catalysts (β - Bi_2O_3 and WO_3) synthesized by the degradation of two organic compounds (Orange II and Phenol) selected as a pollutants model, using visible light as a source of irradiation. The preparation of the photocatalysts bismuth oxide and tungsten oxide were carried out by the hydrothermal process and characterized by the techniques: DRX, XPS, ATG, BET, UV-Visible and PZC. The characterization of the photocatalysts prepared show through the spectroscopic analysis the presence of tetragonal β phase of Bi_2O_3 and the monoclinic phase of WO_3 with the band gap 2.5 eV and 2.8 eV for Bi_2O_3 and WO_3 respectively. In the second part, the results of the kinetic study of adsorption of the pollutants on the surface of the catalysts show that the adsorption isotherm are of type I according to the model of Langmuir, Bismuth oxide in β phase (β - Bi_2O_3) present a better photocatalytic activity than tungsten oxide (WO_3) and the kinetic study of photocatalytic degradation of orange II and phenol by β - Bi_2O_3 is described by first-order kinetics according to the Langmuir-Hinshelwood model. The parameters influencing photocatalytic degradation, such as pH, amount of catalyst, hydrogen peroxide and initial concentration of pollutant, show, according to the results obtained an improvement in photocatalytic activity.

Key words: heterogeneous photocatalysis, degradation, hydrothermal process, bismuth oxide, tungsten oxide, Phenol, Orange II.