



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Amar Telidji - Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

AÏD Fella & BENTORKI Meriem

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie Chimique

Thème

**Synthèse et caractérisation de photocatalyseurs
à base de molybdates de fer et d'aluminium**

Jury de soutenance

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mr. CHAREF Mahmoud	MCB	Président
Melle BATANA Fatima Zohra	MCA	Examinatrice
Mr TAOUTI Mohamed Benabdallah	Pr	Rapporteur

Année Universitaire : 2022-2023



Dédicace

*Je dédie ce mémoire a mes cher parent qui on été
toujours a mes cotes et m ont toujours soutenu tout
au long de ces longues années d'étude.*

En signe de connaissance, qu'ils ont trouvent ici.

*L'expression de ma profonde gratitude pour
tout ce qu'ils ont consent d'efforts de moyens pour me voir
réussir dans mes études.*

À toute mes familles.

*À tous mes amis de promotion de 2^{eme} année master GC en
procédé.*

À tout les gens qui me connaissent.

Et tout Person qui occupe une place dans mon cœur.

Fella

Fella



Dédicace

*Je dédie ce travail A mes très chers parents qui
m'ont guidé durant les moments les plus
pénibles de ce long chemin, merci mes parents*

*Ma très chère mère à qui je témoigne mon
amour et mon affection.*

*Mon cher père pour son
encouragement, qui m'a aidé et poussé à*

Apprendre et résister.

A mes très chères frères :Mohamed, Abdelkader et Ilyas.

Et ma très chère sœur: Mokhtaría.

*A tous mes familles sans
exception.*

A ma sœur du cœur Khalida, Houria et sa famille.

A mes amis

A tous la promotion de génie ch imique.

MERIEM



REMERCIEMENT

Au nom d'Allah, le Tout miséricordieux, le Très miséricordieux.

Ce n'est pas parce que la tradition exige que cette page se trouve dans ce travail, mais par ce que les gens à qui s'adressent nos remerciements les méritent vraiment.

*Tout d'abord nous souhaitons avant tout remercier notre professeur Mr. **TAOUTI Mohamed Benabdallah** de nous avoir donné le privilège d'encadré nos travaux, il nous a fait des suggestions et des critiques pendant cette période.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à Melle **BATANA Fatima Zohra** d'avoir accepté d'examinatrice le jury de ce mémoire et à Monsieur **CHAREF Mahmmoud** pour nous avoir fait l'honneur d'être président de ce travail.*

Enfin, nous tiens à témoigner toute ma gratitude à tous ceux qui soutiennent ou aident dans ce travail.

Merci à vous tous



MERiem ET FELLA

LISTE DES ABREVIATIONS

A Absorbance.

ATD Analyse Thermique Différentielle

ATG-DSC Analyse Thermogravimétriques et enthalpiques

BM bleu de méthylène

C La concentration du soluté (mol/l).

Dhkl Distance entre les plans réticulaire

DRX Diffraction des rayons X

I Intensité

IR infrarouge

GSH Génération de Second Harmonique

L Epaisseur de la cellule optique (cm).

LPCM laboratoire de recherche de Physico Chimie des Matériaux

MET Microscopie Electronique à Transmission

ONL Optique Non Linéaire

ONLQ Optique Non Linéaire Quadratique

UV Ultraviolet

X Rayon

3CP dichloro-3phénol

nr Ordre de réflexion

Chapitre I

Figure I.1 : Diagrammes d'énergies dans le cas d'une réaction normale (chemin 1) et une réaction catalytique (chemin 2)	4
Figure I.2 : Schéma descriptif de l'acte catalytique en catalyse hétérogène	6
Figure I.3 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres	8
Figure I.4 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets	8
Figure I.5 : Etapes de formation des gels	10
Figure I.6 : Dispositifs expérimentaux pour une synthèse hydrothermale	11
Figure I.7 : Sélectivité en produits de l'oxydation de l'éthanol en fonction de la conversion	13

Chapitre II

Figure II.1 : Organigrammes explicatifs des 3 protocoles de synthèse des catalyseurs supportés	19
Figure II.2 : Plans réticulaires et condition de la diffraction	20
Figure II.3 : Diffractomètre PANalytical EMPYREAN	21
Figure II.4 : Spectromètre FTIR JASCO4200	22
Figure II.5 : Appareil DSC SETARAM DSC 131 evo	23
Figure II.6 : Appareil d'analyse la surface spécifique micromeritics ASAP2020 Plus	24
Figure II.7 : Dispositif expérimental du test catalytique	25

Chapitre III

Figure III.1 : Diffractogramme de poudre du catalyseur à l'état massif	27
Figure III.2 : Diffractogrammes expérimental et calculé du composé $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$	28
Figure III.3 : Spectre FTIR du catalyseur à l'état massif	29
Figure III.4 : Thermogramme DSC du composé $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$	30
Figure III.5 : Diffractogramme DRX de bentonite purifiée	31
Figure III.6 : Diffractogrammes DRX des différentes bentonites	32
Figure III.7 : Diffractogramme DRX des différentes bentonites (Zoom)	33
Figure III.8 : Spectre FTIR de la bentonite purifiée	34
Figure III.9 : Spectre FTIR des différentes bentonites	35
Figure III.10 : Diffractogramme de poudre du catalyseur à l'état supporté	36
Figure III.11 : Photos montrant les produits de la réaction d'oxydation de l'éthanol	38
Figure III.12 : Diffractogramme de poudre du catalyseur massif après réaction à 300°C et 350°C	39

Chapitre I

Tableau I.1	Propriétés et activité photocatalytique des semi-conducteurs.....	16
Tableau I.2	Espèces Molybdates en solution aqueuse	17

Chapitre II

Tableau II.1	Différentes formulations utilisées pour la synthèse des composés bimétalliques de type $\text{Fe}_2(1-x)\text{Al}_2x(\text{WO}_4)_3$.....	22
---------------------	---	-----------

Chapitre III

Tableau III.1	Stabilité des solutions de bleu de méthylène en absence des photocatalyseurs	36
Tableau III.2	Stabilité des solutions de bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs	36

Sommaire	I
Liste des abréviations	IV
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VI

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre I : Partie théorique

I.1. Introduction	3
I.2. Catalyse homogène	4
- Catalyse acido-basique	4
- Catalyse redox	4
I.3. Catalyse hétérogène	5
I.3.1 Visualisation des étapes d'une réaction en catalyse hétérogène	5
I.4. Types de catalyseurs	6
I.4.1. Catalyseurs massiques	6
I.4.2. Catalyseurs supportés	6
I.5 Morphologie et structure des argiles	7
I.6. Propriétés des catalyseurs	9
I.7. Elaboration des catalyseurs	9
I.7.1. Chimie douce	9
I.7.1.1. Méthode d'imprégnation	10
I.7.1.2. Méthode sol-gel	10
I.7.1.3. Méthode de co-précipitation	11
I.7.2. Synthèse par voie hydrothermale	11
I.7.3. Synthèse par réaction à l'état solide	12
I.8. Oxydation catalytique des alcools	12
I.8.1. Introduction	12
I.8.2. Oxydation complète d'un alcool	12
I.8.3. Oxydation ménagée d'un alcool	13
I.8.4. Exemple d'oxydation catalytique des alcools. Oxydation de l'éthanol	13

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Introduction	14
II.2. Produits chimiques et matériels utilisés	14
II.2.1 Produits chimiques utilisés	14
II.2.2 Matériels utilisés	14
II.3 Protocoles de synthèses	15
II.3.1 Catalyseur massique	15
II.3.2 Préparation du support	16
II.3.2.1 Activation chimique de la bentonite	16
II.3.2.2 Activation thermique de la bentonite	16
II.3.3 Méthodes de caractérisation physico chimiques de la bentonite	17
II.3.3.1. Détermination du pH	17
II.3.3.2. Taux d'humidité	17
II.3.3.3. Indice de gonflement	17
II.3.4 Catalyseur supporté	18
II.4 Méthodes de caractérisations des catalyseurs massiques et supportés	20
II.4.1 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	20
II.4.1.1 Principe	20
II.4.1.2 Condition de diffraction	20
II.4.1.3 Appareillage	21
II.4.2 Spectroscopie infrarouge	22
II.4.2.1 Principe	22
II.4.2.2 Protocole	22
II.4.3 Analyse enthalpique différentielle	22
II.4.4 Analyse de surface (Surface spécifique)	23
II.5 Test catalytique	24
II.6 Calcul à effectuer	25

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	27
III.2. Caractérisations des catalyseurs massiques	27
III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)	27
III.2.2. Spectroscopie FTIR	28
III.2.3. Analyse enthalpique différentielle (DSC)	29
III.2.4. Détermination de la surface spécifique par BET	30

III.3. Caractérisations des bentonites (support)	30
III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	30
III.3.2. Spectroscopie par FTIR	33
III.3.3. Détermination de la surface spécifique par BET	35
III.4. Caractérisations des catalyseurs supportés	36
III.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	36
III.4.2. Détermination de la surface spécifique par BET	37
III.5 Test catalytique	37
Conclusion générale	40
Références bibliographiques	
Résumé	

Introduction générale

Introduction Générale

En 1835, Berzelius inventa le terme catalyse pour désigner un processus visant à modifier la cinétique chimique en abaissant la barrière énergétique à franchir. L'objectif de la catalyse est d'augmenter la vitesse à laquelle se produit une réaction chimique. Les réactions catalytiques jouent un rôle important dans notre vie c'est-à-dire notre corps et notre quotidien. Le transport et l'assimilation des aliments ainsi que la photosynthèse des plantes en sont les exemples. Dans les processus industriels tels que la synthèse d'ammoniac et le méthanol. En raffinage comme la fabrication des paraffines et les cires, l'isomérisation, le craquage [1].

La catalyse joue également un rôle important dans la science de l'environnement. C'est ainsi que plusieurs procédés de dépollution, appelés procédés avancés d'oxydation, font appel à la catalyse [1-3]. Cette dernière repose sur l'utilisation d'un catalyseur avec d'excellentes performances.

La photocatalyse est un processus qui utilise la lumière pour déclencher une réaction chimique. Cette technologie est de plus en plus utilisée dans de nombreux secteurs, tels que l'énergie, l'environnement et la santé. Les catalyseurs jouent un rôle crucial dans la photocatalyse car ils permettent d'améliorer l'efficacité de la réaction.

Les molybdates métalliques sont des catalyseurs prometteurs pour la photocatalyse. Ils ont des propriétés uniques qui les rendent très efficaces pour catalyser les réactions photocatalytiques. Les molybdates métalliques sont également moins coûteux et plus durables que d'autres catalyseurs. Les recherches continuent pour améliorer l'utilisation des molybdates métalliques dans la photocatalyse et leur intégration dans des produits commerciaux. La photocatalyse est une technologie prometteuse qui a le potentiel de révolutionner de nombreux secteurs, et les molybdates métalliques sont des catalyseurs clés pour en assurer le succès.

Les propriétés catalytiques chimiques du molybdate sont principalement liées à leur capacité à activer les liaisons oxygène-hydrogène et à faciliter la scission des molécules d'eau. Ils sont également capables de catalyser des réactions de réduction et d'oxydation, ainsi que des réactions de déshydratation. Leurs stabilités thermiques et chimiques en font des candidats idéaux pour de nombreuses applications catalytiques. Les propriétés physiques telles que la surface spécifique, la taille des particules et la porosité sont également importantes pour leur activité catalytique et doivent être prises en compte dans la sélection et la conception de catalyseurs à base de molybdate.

Introduction Générale

Dans ce contexte, notre travail consiste à l'élaboration de catalyseurs monométalliques et bimétalliques bâtis sur le ligand molybdate MoO_4^{2-} appliqués comme photocatalyseurs de la dégradation d'un colorant industriel qui est le bleu de méthylène. Pour cela, notre mémoire est divisé en trois chapitres distincts. Le premier chapitre est un rappel bibliographique sur le concept de la catalyse et les molybdates métalliques comme photocatalyseurs. La méthode de synthèse des photocatalyseurs ainsi que leurs caractérisations sont décrites dans le second chapitre. Le dernier chapitre englobe l'ensemble des résultats trouvés lors de cette modeste étude.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et certaines perspectives.

CHAPITRE I

Rappels bibliographiques

Introduction

Un catalyseur est une substance qui permet d'augmenter la vitesse d'une transformation chimique et qui se retrouve inaltérée en fin de réaction. Le catalyseur peut aussi avoir, outre son effet accélérateur, un effet orienteur permettant d'obtenir sélectivement les produits désirés [4].

L'action catalytique résulte de l'abaissement du niveau énergétique d'activation par lequel il faut passer pour réaliser la transformation. En d'autres termes, l'énergie minimum requise par les réactifs pour se transformer (énergie d'activation) est plus faible dans le cas d'une réaction catalytique que dans le cas d'une réaction thermique. L'énergie d'activation est la quantité minimale d'énergie nécessaire aux particules pour réagir entre elles lorsqu'elles entrent en collision. Le catalyseur agit sur la vitesse et la sélectivité de la transformation, mais il n'en modifie pas la thermodynamique. Donc, seules les réactions thermodynamiquement possibles peuvent être catalysées [5].

L'énergie d'activation nécessaire pour que les gaz N_2 et H_2 réagissent est élevée, donc pour faire réagir ces gaz, beaucoup d'énergie doit être fournie. Cela peut être réalisé en chauffant fortement le système réactionnel, en le pressurant, ou en réduisant l'énergie d'activation requise en ajoutant un catalyseur approprié. Dans l'industrie, un catalyseur de fer est utilisé dans la réaction de l'azote gazeux avec l'hydrogène gazeux pour produire de l'ammoniac. Ce procédé s'appelle le procédé Haber-Bosch. La barrière de l'énergie d'activation est surmontée par l'ajout du catalyseur de fer. Les catalyseurs agissent en réduisant la quantité d'énergie d'activation nécessaire pour une collision réussie entre les molécules réactives. Le profil de réaction ci-dessous montre deux bosses d'énergies d'activation E_a , une sans et une autre avec catalyseur, pour la réaction directe exothermique [4].

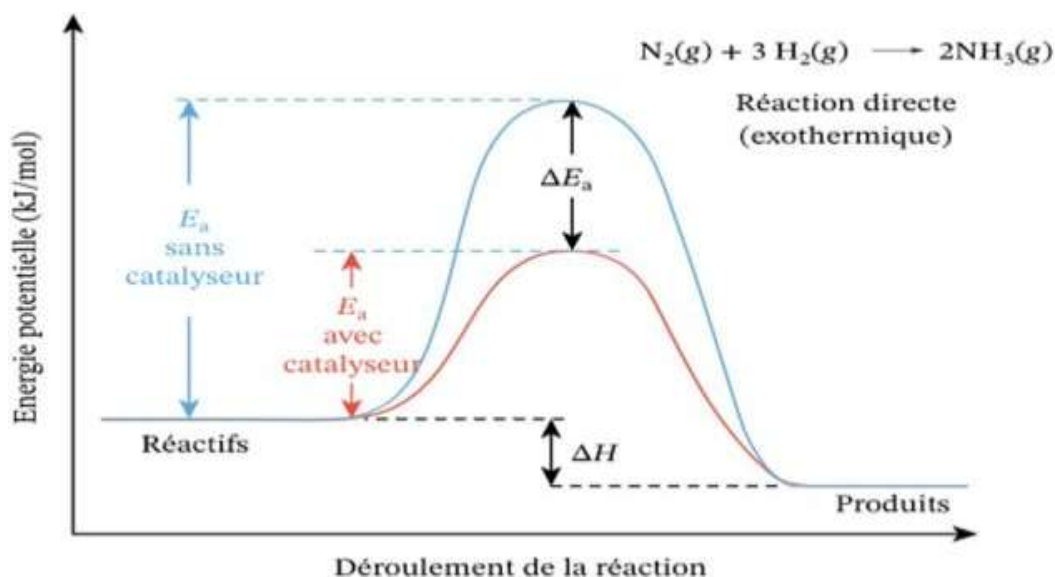


Figure I.1 : Diagrammes d'énergies d'activation E_a sans et avec catalyseur [4].

Différents types de catalyse

Selon la nature du catalyseur et son mode d'action, On distingue deux types de catalyse : catalyse homogène et catalyse hétérogène.

Catalyse homogène

Dans ce type de catalyse, le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel et forme une seule phase avec les réactifs. Il est engagé lors de la première étape de la réaction, puis régénéré sous sa forme initiale à la fin de cette réaction. Il n'apparaît donc pas dans le bilan global de la réaction [6]. On peut citer:

- **Catalyse acido-basique :** Les catalyseurs acides sont employés dans les réactions mettant en jeu des substrats insaturés (isomérisation, alcoylation, hydratation), des acides carboxyliques et des alcools (estérification), des esters (hydrolyse), voire des substrats saturés (isomérisation d'alcanes en milieu super acide) [7].

- **Catalyse redox :** Le phénomène fondamental de cette catalyse est le fait que le transfert direct d'électrons d'un composé riche en électrons, le réducteur, à un composé pauvre en électrons, l'oxydant, est plus lent que le transfert d'électrons du réducteur au catalyseur, suivi du transfert du catalyseur à l'oxydant. Il est évident que la facilité de ces transferts sera liée aux potentiels redox des ions qui interviennent [8].

Catalyse hétérogène

C'est un type de catalyse dans laquelle le catalyseur est dans une phase différente des réactifs. Cela signifie que le catalyseur est souvent un solide, tandis que les réactifs sont dans des liquides ou des gaz. Dans la catalyse hétérogène, les réactifs interagissent avec la surface du catalyseur pour former des produits selon plusieurs étapes (Voir figure I.2) [9].

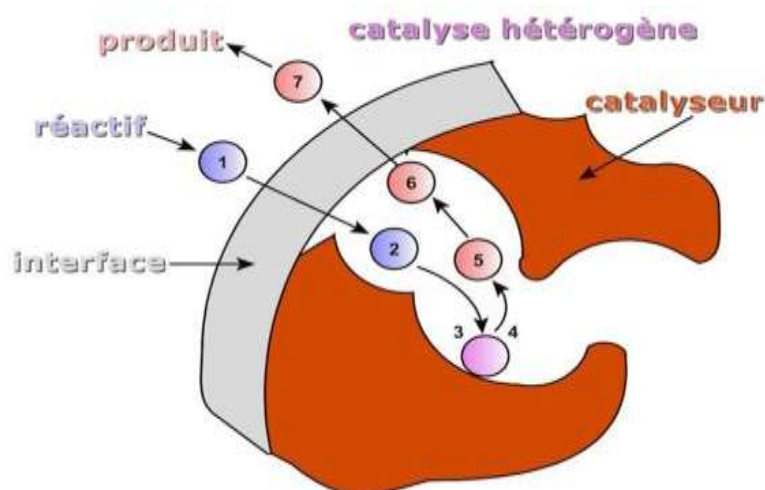


Figure I.2 : Schéma général des étapes de la catalyse hétérogène [9].

Un exemple commun de catalyse hétérogène est la réaction d'hydrogénation de l'huile végétale en présence de nickel comme catalyseur. Dans cette réaction, l'huile végétale liquide est en contact avec des particules solides de nickel, et les réactifs interagissent avec la surface du catalyseur pour produire une huile végétale partiellement hydrogénée.

La catalyse hétérogène est largement utilisée dans l'industrie chimique pour produire une variété de produits, tels que les carburants, les produits chimiques de base, les plastiques et les médicaments. Les avantages de la catalyse hétérogène comprennent une meilleure sélectivité du produit, une réduction des sous-produits et une récupération facile du catalyseur. De plus, le catalyseur peut être réutilisé plusieurs fois, ce qui réduit les coûts de production et les déchets. Cependant, le principal inconvénient de la catalyse hétérogène est que la surface du catalyseur peut être facilement obstruée ou empoisonnée par les impuretés présentes dans les réactifs, ce qui peut réduire l'efficacité du catalyseur [10].

Différentes étapes d'une réaction catalytique

La réaction en catalyse hétérogène se déroule selon un schéma contenant plusieurs étapes [15] (sept généralement). Les sept étapes sont les suivantes :

1. Diffusion des réactifs à travers la couche gazeuse qui stagne autour du grain (diffusion externe).
2. Méthodes de synthèse des catalyseurs suffusion des réactifs dans les pores du grain (diffusion interne).
3. Adsorption des réactifs
4. Transformation de l'espèce adsorbée (réaction superficielle).
5. Désorption des produits de la réaction
6. Diffusion dans les pores des produits jusqu'à la frontière du grain (diffusion interne).
7. Diffusion externe des produits à travers la couche gazeuse qui entoure le grain (diffusion externe) [11].

La figure I.3 Schématise ces sept étapes dans le cas d'une réaction catalytique en phase gazeuse.

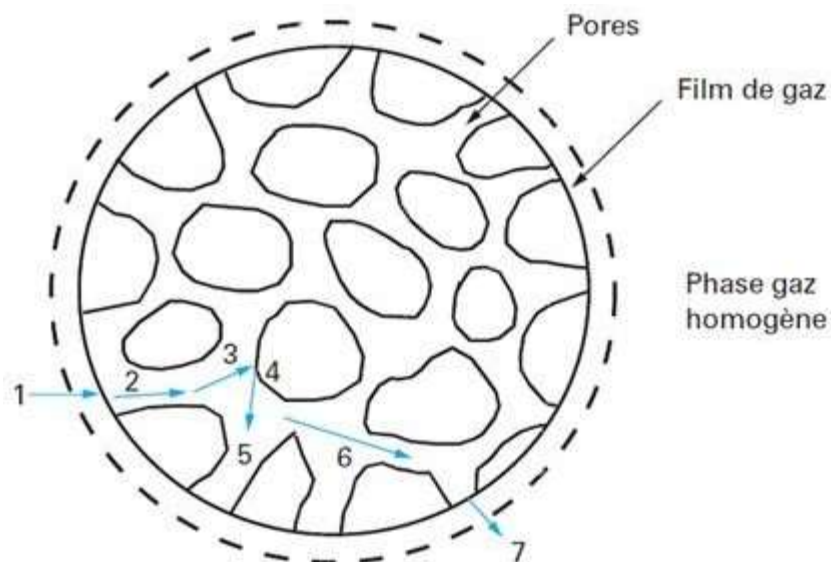


Figure I.3 : Schéma du processus catalytique au sein d'un grain [11].

Différentes classes de catalyseurs

Catalyseurs massiques

Un catalyseur massique ou catalyseur solide, catalyse une réaction en phase liquide ou en phase gazeuse, dont la réaction a lieu à l'interface entre le solide et la phase gazeuse. Elle sera donc d'autant plus performante que cette surface est importante. Pour cette raison, les catalyseurs massiques présentent généralement des surfaces spécifiques très importantes. Il est également possible de maximiser le rapport entre la surface de contact du catalyseur et la masse de catalyseur employé en dispersant ce catalyseur sur un autre solide telle qu'une mousse céramique qui lui servira de support [10].

Catalyseurs supportés

Les catalyseurs supportés sont constitués de petits agrégats métalliques déposés à la surface d'un support. Un des procédés de synthèse consiste à remplir les pores d'un support par une solution métallique. Le support peut être inerte ou avoir des propriétés catalytiques, telles que l'oxyde de cuivre sur l'alumine pour les catalyseurs d'hydrogénation [10]. Le support a plusieurs fonctions, notamment :

- Fournir une grande surface spécifique pour la fixation du catalyseur, ce qui augmente l'efficacité de la réaction
- Stabiliser le catalyseur, en évitant son agglomération ou son empoisonnement
- Ajuster les propriétés physico-chimiques du catalyseur, telles que la sélectivité ou l'activité catalytique.

Les catalyseurs supportés sont souvent plus stables et plus actifs que les catalyseurs massiques. Cependant, les catalyseurs massiques ont l'avantage d'être plus facilement récupérables et réutilisables, tandis que les catalyseurs supportés peuvent être plus coûteux en raison du coût du support et du processus de fabrication plus complexe [10].

Les étapes clés de la mise au point d'un catalyseur industriel supporté sont :

- Maîtrise de la fabrication du support,
- Maîtrise du dépôt des éléments actifs à la surface du support.

La figure I.4 représente un organigramme montrant les différentes étapes utilisées pour l'élaboration d'un catalyseur.

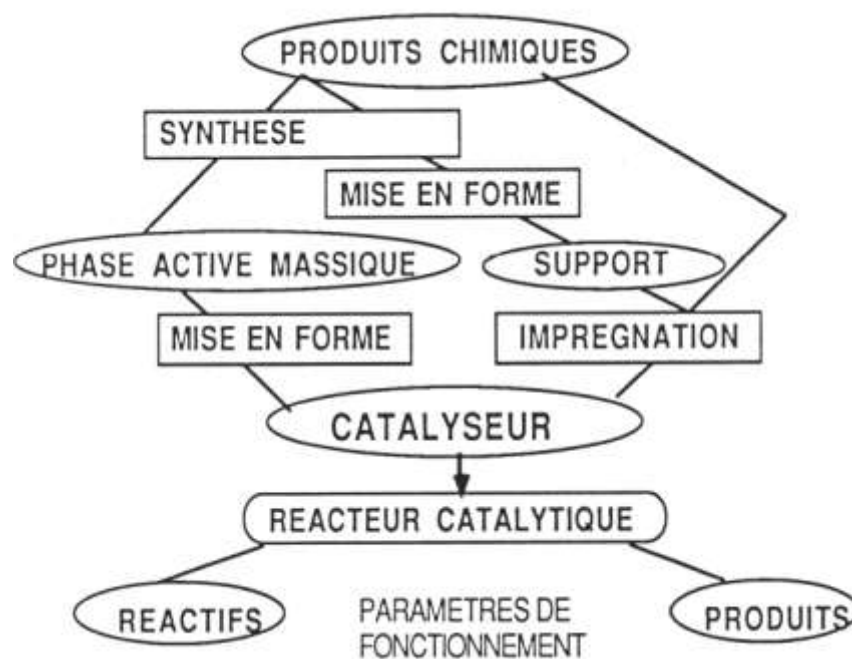


Figure I.4 : Principales étapes d'élaboration d'un catalyseur [9].

Méthodes de synthèse des catalyseurs

Il existe différents types de méthodes de synthèse des catalyseurs, qui sont les suivant :

Chimie douce

C'est une approche de synthèse de matériaux et de produits chimiques qui se concentre sur l'utilisation de conditions de réaction douces, telles que des températures et des pressions modérées, des solvants non toxiques et des procédés respectueux de l'environnement. Elle peut inclure diverses techniques, notamment la solvation, la précipitation et la méthode sol-gel, ainsi que l'hydrothermale [10].

Solvation

La solvation est le phénomène physico-chimique observé lors de la dissolution d'une substance chimique dans un solvant [10]. Lors de l'introduction d'une espèce chimique initialement à l'état solide (sous la forme cristalline ou amorphe), liquide ou gazeux dans un solvant, les atomes, les ions ou les molécules de l'espèce chimique se dispersent dans la solution et interagissent avec les molécules de solvant. Cette interaction s'appelle la solvation. Elle est de différente nature suivant le soluté et le solvant et recouvre des phénomènes aussi différents que des interactions ion-dipôle (soluté : ion Na^+ , solvant : eau),

CHAPITRE I : Rappels bibliographiques

des liaisons hydrogène (soluté alcool, solvant eau) ou des liaisons de van der Waals (soluté méthane, solvant cyclohexane).

Quand le soluté est en phase condensée (liquide ou solide), la solvation entre dans le bilan énergétique qui met en jeu la séparation des molécules ou des ions dans le soluté avant sa dispersion dans le solvant. Le soluté ne se dissout que si les interactions soluté-solvant compensent la perte des interactions soluté-soluté et solvant-solvant. Pour que la dissolution ait lieu, il faut que les molécules du solvant aient suffisamment d'affinité avec celles du soluté [12]. La figure suivante montre les interactions ont lieu dans le cas de la dissolution des ions Na^+ dans l'eau.

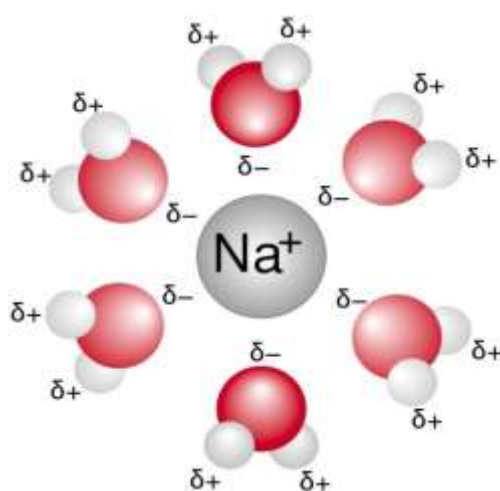


Figure I.5 : Un ion sodium Na^+ solvate par des molécules d'eau [12].

Précipitation

C'est un processus dans lequel une substance insoluble est formée à partir d'une solution en réaction avec un autre réactif. Ce processus peut être utilisé pour former des nanoparticules ou des cristaux de différents matériaux, tels que des oxydes métalliques, des sulfures et des carbonates. Les conditions de précipitation peuvent être ajustées pour contrôler la taille, la morphologie et la composition des particules formées [10].

Méthode sol-gel

C'est une technique de synthèse de matériaux qui implique la transformation d'une solution de précurseurs de silice (ou d'autres oxydes) en un matériau solide. Ce processus implique la formation de liaisons chimiques entre les précurseurs, créant ainsi un réseau

CHAPITRE I : Rappels bibliographiques

tridimensionnel qui forme le matériau solide. Cette technique peut être utilisée pour produire des matériaux avec une large gamme de propriétés, tels que des revêtements, des membranes et des composites [10].

Le nom "sol-gel" est donné au processus en raison de l'augmentation de la viscosité qui se produit à une étape particulière dans le déroulement du protocole. Dans cette méthode, un alcoxyde minéral dispersé dans une solution appelé "sol" formée par hydrolyse et condensation du précurseur, se transforme en un "gel" suite à l'augmentation de la viscosité résultante du chauffage à des températures faibles (jusqu'à 100°C). Cette méthode est caractérisée par l'homogénéité et la haute pureté du produit obtenu, par rapport à la méthode céramique traditionnelle. Elle est aussi caractérisée par une température de traitement faible, la distribution uniforme des phases dans les systèmes à composition multiple et le contrôle de la taille et de la morphologie des matériaux élaborés. Les alcoxydes minéraux utilisés sont sensibles aux conditions environnementales (humidité et lumière). La synthèse sol-gel a été utilisée avec succès dans la préparation de divers tungstates de strontium et de terres rares [13-15]. Habituellement, les nitrates de terres rares, les chlorures de strontium et les tungstates d'ammonium sont utilisés comme réactifs de départ dans ce type de réaction.

Ce procédé sol-gel comporte plusieurs étapes :

- Formation de nanoparticules calibrées à partir d'un sol particulaire.
- Formation d'un aérogel après un séchage rapide du solvant.
- Formation d'un monolithe après traitement thermique de xérogel.
- Formation du film mince après traitement thermique d'un film xérogel.

Les différentes étapes du procédé sol-gel sont présentées dans la figure suivante.

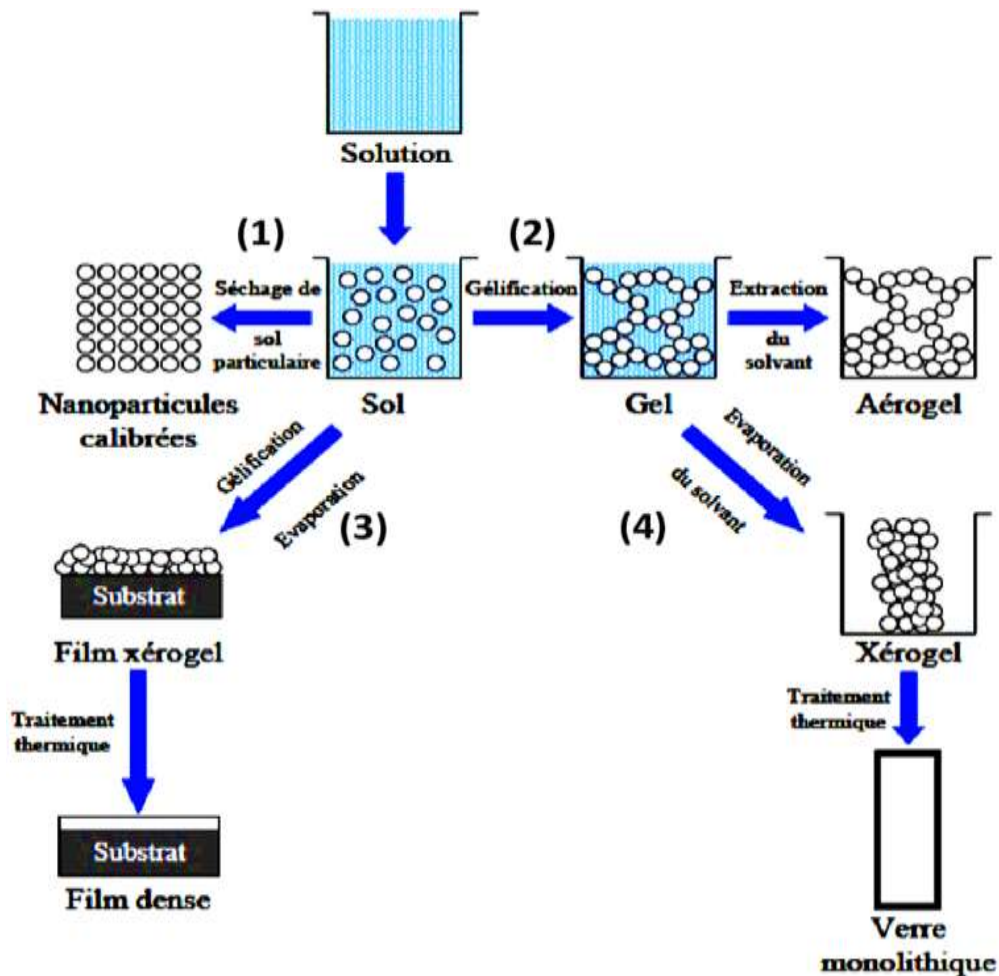


Figure I.6 : Différentes étapes du procédé sol-gel [16].

Hydrothermale

C'est une méthode de synthèse qui utilise de l'eau sous haute pression et haute température pour favoriser la réaction entre les précurseurs de matériaux. Cette méthode est souvent utilisée pour produire des matériaux tels que des oxydes métalliques, des sulfures et des hydroxydes. Les conditions hydrothermales peuvent être ajustées pour contrôler la morphologie, la taille et la composition des particules formées, ainsi que pour obtenir des matériaux à haute pureté. Cette méthode peut être considérée comme une méthode de synthèse des monocristaux, la croissance cristalline s'effectuant dans un appareil dit autoclave, l'avantage possible de la méthode hydrothermale par rapport aux autres méthodes de croissance cristalline est que la capacité de créer une phase cristalline sans besoin de calcination [10].



Figure I.7 : Dispositif expérimental pour une synthèse hydrothermale [16].

Chimie du solide

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitative. Cette méthode simple présente cependant plusieurs inconvénients à savoir :

- Faible vitesse des réactions à l'état solide, cette vitesse dépend du cycle thermique utilisé (vitesse de chauffage et temps de recuit)
- Mise en jeu de haute température qui nécessitent l'apport de grandes quantités d'énergie [16].

Propriétés des catalyseurs

Afin d'achever ces tâches, un bon catalyseur doit être :

- **Actif** : Capable d'accélérer les réactions désirées, influence donc la vitesse de réaction.
- **Sélectif** : Favorise la production du produit désiré par rapport aux produits

secondaires.

- **Stable** : Résiste à la désactivation, cas de plusieurs photocatalyseurs (semi-conducteurs), ils sont thermodynamiquement stables et n'ont donc pas consommé par la réaction [10].

Méthodes de caractérisation des catalyseurs

La caractérisation d'un catalyseur, pour une telle réaction, peut être réalisée à l'aide de diverses techniques, notamment la spectroscopie infrarouge (IR), la microscopie électronique à transmission (MET), les analyse thermogravimétriques et enthalpiques (ATG-DSC) et la diffraction des rayons X (DRX).

La spectroscopie infrarouge peut être utilisée pour étudier les interactions entre le catalyseur et les réactifs. En mesurant les changements dans les bandes de vibration moléculaire des réactifs, on peut déterminer comment les molécules interagissent avec la surface du catalyseur.

La microscopie électronique à transmission peut être utilisée pour visualiser la structure du catalyseur à l'échelle atomique. En analysant la structure du catalyseur avant et après la réaction, on peut identifier les sites actifs où se produisent les réactions catalytiques.

Les analyses thermiques peuvent servir pour déduire le domaine de stabilité thermique du catalyseur et savoir les transitions de phases possibles que subi un catalyseur lors d'une réaction chimique.

La diffraction des rayons X peut également être utilisée pour étudier la structure du catalyseur. En bombardant le catalyseur avec des rayons X et en mesurant les motifs de diffraction résultants, on peut déterminer la structure tridimensionnelle du catalyseur.

En combinant ces techniques, les scientifiques peuvent visualiser les étapes d'une réaction catalytique en temps réel et comprendre les mécanismes sous-jacents qui régissent les réactions catalytiques [10].

Photocatalyse

Principe

C'est un processus catalytique qui utilise la lumière pour activer un catalyseur. Le principe de base est que les photons de lumière sont absorbés par le photocatalyseur, ce qui permet aux électrons du matériau de passer d'un état de faible énergie à un état d'énergie plus

CHAPITRE I : Rappels bibliographiques

élevée. Les électrons ainsi excités peuvent ensuite réagir avec d'autres molécules, produisant des réactions chimiques qui ne seraient pas possibles autrement.

Plus précisément, lorsque la lumière frappe le photocatalyseur, elle peut créer des paires électron-trou dans le matériau. Ces paires peuvent ensuite se déplacer à travers le matériau, interagir avec d'autres molécules présentes et entraîner des réactions chimiques. En outre, le photocatalyseur peut également absorber les molécules d'eau présentes dans l'environnement, formant une couche d'eau adsorbée sur la surface, qui peut ensuite participer aux réactions chimiques [10].

La photocatalyse est utilisée dans de nombreuses applications différentes, telles que la production d'hydrogène, la dépollution de l'air et de l'eau, la production de carburants à partir du CO₂, la synthèse de produits chimiques et la production de matériaux avancés. Les photocatalyseurs peuvent être des matériaux inorganiques tels que le dioxyde de titane (TiO₂) ou des matériaux organiques tels que les colorants photosensibles.

La photocatalyse est considérée comme une méthode propre et respectueuse de l'environnement, car elle utilise la lumière solaire comme source d'énergie renouvelable et ne produit pas de déchets toxiques. Cependant, pour être efficace, il est important d'optimiser les conditions de réaction, y compris la quantité et le type de photocatalyseur, l'intensité et la longueur d'onde de la lumière utilisée et la nature des molécules présentes dans l'environnement de réaction [10].

La figure I.8 montre un schéma représentatif du principe de la photocatalyse dans le cas de l'oxyde de titane. C'est l'absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction, qui permet de former une paire électron-trou dans le semi-conducteur. Il y a émission d'un électron au niveau de la bande de conduction et formation d'un trou sur la bande de valence. Cette paire électron-trou permet la formation de radicaux libres qui vont soit réagir avec des composés présents dans le milieu, soit se recombiner suivant divers mécanismes.

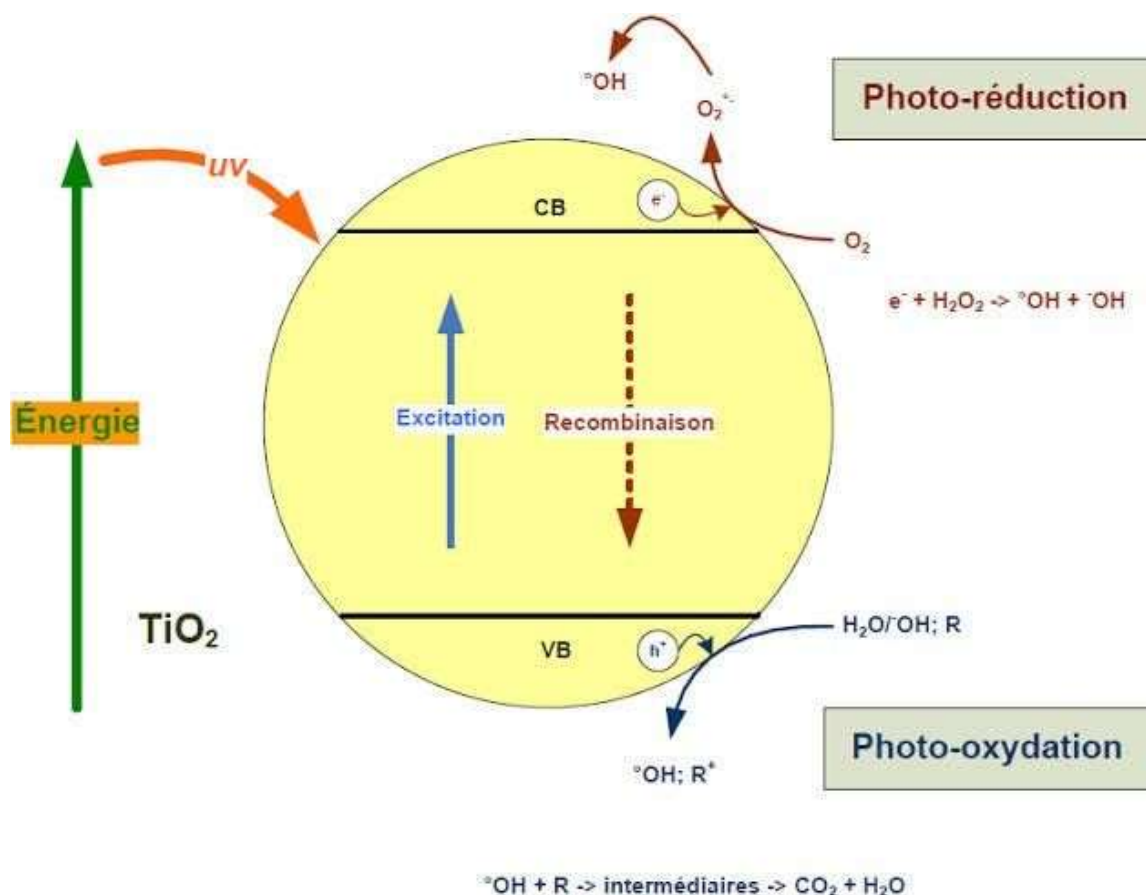


Figure I.8 : Schéma représentatif du principe de la photocatalyse [17].

Choix des semi conducteurs pour la photocatalyse

Chaque semi-conducteur possède une différence d'énergie entre sa bande de conduction et sa bande de valence qui lui est propre. Les semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 ont prouvé leur activité et sont classés parmi les meilleurs photocatalyseurs. Toutefois, beaucoup d'auteurs présentent le dioxyde de titane TiO_2 comme la substance la plus efficace pour la dégradation photocatalytique [18], et cela grâce à une grande stabilité chimique dans une solution aqueuse, une activité photocatalytique importante, un aspect non toxique, un coût relativement faible et une disponibilité dans le commerce.

Beaucoup d'études ont été faites afin de prouver l'efficacité de TiO_2 . Dans l'étude comparative réalisée par Oliveira et al. [18] sur la décomposition du dichloro-3phénol (3CP), il a été constaté la supériorité de l'activité du dioxyde de titane par rapport aux photocatalyseurs ZrO_2 et MoO_3 , tous ayant des caractéristiques physiques similaires (gap, surface spécifique et limite d'absorption dans l'ultraviolet) (Tableau I.1).

Tableau I.1: Propriétés et activité photocatalytique des semi-conducteurs [18].

Composé	Largeur de la bande interdite (ev)	Longueur d'onde maximale absorbée (nm)	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Vitesse de décomposition (mmol.h^{-1})
TiO ₂	3,1	390	50	5,2
ZrO ₂	3,2	377	56	0,3
MoO ₃	3,15	382	40	0,4

Muruganandham et al. [18] Trouvent aussi que le photocatalyseur TiO₂ a une activité supérieure à celles de ZnO, CdS, SnO₂ et Fe₂O₃, pour la dégradation photocatalytique du colorant azoïque. Evgenidou et al. [18] Confirment par ailleurs l'efficacité du TiO₂ comparé au ZnO dans la dégradation de l'insecticide « diméthoate ». Enfin, Mills et al. [18] Ont fait des tests de dégradation photocatalytique du « pentachlorophénol » sur différents semi-conducteurs et les ont classé par efficacité photocatalytique selon l'ordre croissant suivant : SnO₂, WO₃, Cds, ZnO, TiO₂.

Par conséquent, le choix du semi-conducteur pour la dégradation photocatalytique s'est porté généralement sur le dioxyde de titane. Son inconvénient majeur est la largeur de sa bande interdite (3,2 eV) qui exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à 400 nm [18].

Molybdates métalliques

Introduction

Le premier molybdate connu dans l'histoire, date du XIX^{ème} siècle [19]. Les molybdates les plus utilisés sont le molybdate de sodium et le molybdate d'ammonium, qui sont remarquables par leurs grandes solubilités. En 1875 Werwcke prépara Le molybdate d'ammonium à partir d'une solution fortement ammoniacale de MoO₃. Il est isomorphe du chromate et de séléniate d'ammonium [19].

Le molybdate de sodium a été préparé par fusion de l'anhydride MoO₃ avec le carbonate de sodium, par déshydratation de ces hydrates, il se présente alors en petits octaèdre

CHAPITRE I : Rappels bibliographiques

réguliers. Il fond à 687 C° et il présente des polymorphe, les points de transformation se situent à 426, 582, 620 °C.

M. Theodoresco [23] a trouvé que le molybdate de sodium a le même spectre Raman, qu'il soit à l'état solide ou en solution il présente en solution les raies. La structure cristalline a été déterminée au laboratoire par Lindqvist [19]. Il lui donne une symétrie cubique du type spinelle: $a=8,99\text{\AA}$. L'anion MoO_4^{2-} y étant tétraédrique, tout comme les molybdates alcalino-terreux, de structure de type scheelite.

En solution aqueuse, les molybdates sont en équilibres rapide, ils dépendent du pH et de la concentration. A pH 7 les molybdate existe en solution sous forme d'oxoanion MoO_4^{2-} et forme par acidification de nombreux polyanions [19]. Le tableau suivant montre l'effet du pH sur la formation des différents anions molybdates.

Tableau I.2 : Espèces Molybdates en solution aqueuse.

pH	concentration de Mo(VI) (mol. l ⁻¹)	Espèce Mo
>7	toutes	$[\text{MoO}_4]^{2-}$
5-6	$>10^{-3}$	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$
3-5	$>10^{-3}$	$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$
0,9	$>10^{-3}$	Précipitation de MoO_3

Chimie des molybdates

Les molybdates se retrouvent souvent dans les minéraux tels que la molybdénite et la wulfénite. Ils sont également utilisés dans de nombreuses applications industrielles telles que la corrosion et l'utilisation comme catalyseurs. La chimie des molybdates est souvent liée à la chimie des oxydes de molybdène, car les molybdates sont souvent produits en oxydant les oxydes de molybdène. Par exemple, l'oxydation de l'oxyde de molybdène (MoO_3) avec du peroxyde d'hydrogène peut produire du molybdate de sodium (Na_2MoO_4). Les molybdates sont souvent utilisés comme agents de complexation pour former des complexes avec des cations métalliques tels que le calcium, le magnésium, le cuivre et le zinc. Cette propriété de complexation est utilisée pour séparer et identifier les ions métalliques dans des solutions

CHAPITRE I : Rappels bibliographiques

complexes, comme dans les analyses environnementales et les tests d'eau potable. Les molybdates sont également utilisés dans la production de pigments, tels que le jaune de molybdène, et dans la production de verre et de céramiques.

Les molybdates ont également des applications importantes dans l'industrie pétrolière et gazière, où ils sont utilisés pour réguler la densité des fluides de forage. En conclusion, l'anion MoO_4 est un élément clé de la chimie des molybdates. Les molybdates sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles, telles que la catalyse, la cristallographie, la pigmentation des plastiques, l'ignifugation, les lubrifiants, et les réactifs chimiques. Ils sont également souvent utilisés comme agents de complexation pour former des complexes avec des cations métalliques et pour la séparation et l'identification des ions métalliques dans les solutions complexes [10].

Structure des Molybdates

La structure d' AMoO_4 change de wolframite à scheelite. La structure de wolframite a des sites octaédriques remplie par des cations A, au contraire de la structure scheelite. La figure I.9 représente une maille élémentaire d'un composé AMoO_4 présentant une structure scheelite. Les ions Mo^{+6} occupent des sites tétraédriques réguliers, les tétraèdres étant isolés les uns des autres. Les ions A^{2+} quant à eux présentent une coordinance à 8, les premiers voisins oxygènes forment ainsi un cube distordu avec deux distances A-O distinctes [20].

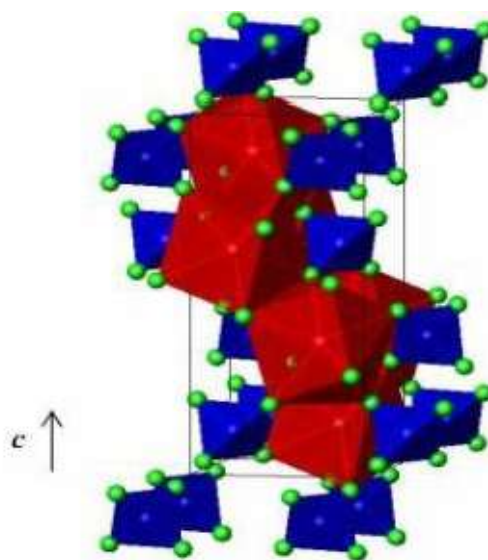


Figure I.9 : Structure cristalline des scheelites des composés type AMoO_4 .

- Molybdate de plomb (type scheelite)

Il est l'un des matériaux largement utilisé pour les applications acousto-optiques, telles que les déflecteurs et modulateurs acousto-optiques de lumière [20].

- Molybdate de zinc (type wolframite)

Le sel ZnMoO_4 est quadratique bipyramidé, il appartient au système triclinique, groupe d'espace $P1$, sa structure cristalline est présentée sur la figure I.10 [20]. Le cristal est bi-axial avec les paramètres $a = 9,625\text{\AA}$, $b = 6,965\text{\AA}$, $c = 8,373\text{\AA}$, $\alpha=103,280^\circ$, $\beta=96,300^\circ$, $\gamma=106,720^\circ$. La maille primitive contient six unités ZnMoO_4 . Les atomes de molybdène sont entourés de tétraèdres déformés d'atomes d'oxygène.

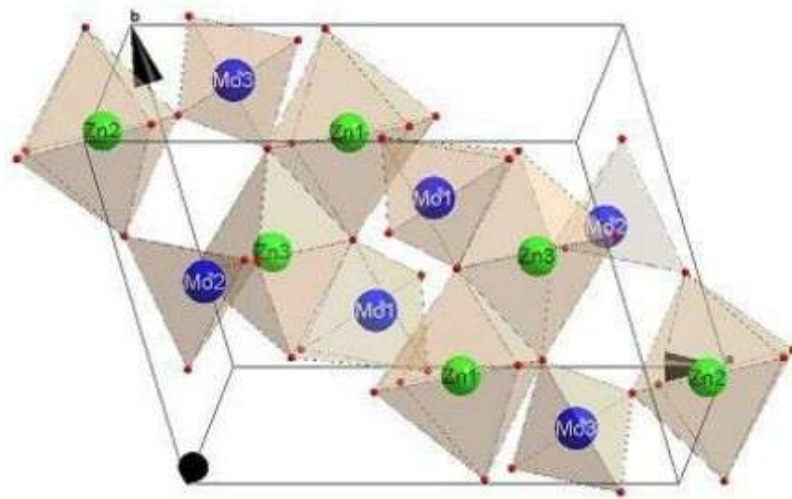


Figure I. 10 : Maille primitive de ZnMoO_4

CHAPITRE II

Méthodologie expérimentale

Introduction

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire pédagogique du département de Génie des Procédés et le laboratoire de recherche de Physico Chimie des Matériaux « LPCM » à l'université Amar Telidji de Laghouat. Il a comme but, l'élaboration des catalyseurs métalliques bâtis sur le ligand molybdate MoO_4^{2-} utilisés pour la photodégradation d'un colorant commercial qui est le bleu de méthylène (BM). Les cations métalliques choisis sont : Fe^{3+} et Al^{3+} .

Ce chapitre sera consacré essentiellement à la description des méthodes de synthèses des catalyseurs, leurs caractérisations ainsi que le test de la photodégradation du bleu de méthylène.

Produits chimiques et matériels utilisés

Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés au cours de ce travail sont :

- Nitrate de fer hydraté **$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$** .
- Chlorure d'aluminium anhydre **AlCl_3** .
- Molybdate de sodium hydraté **$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** .
- Bleu de méthylène

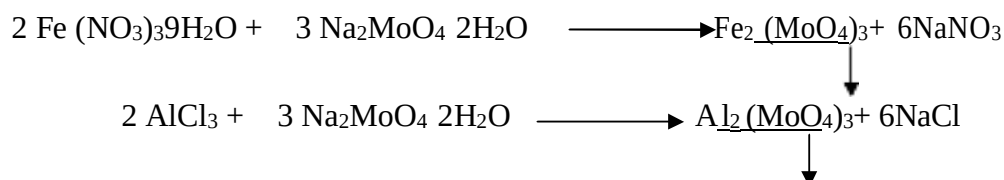
Matériels utilisés

- Etuve
- Balance électronique.
- Plaque à agitation magnétique
- Centrifugeuse de marque « OHAUS' »
- Four à moufle de marque PROTHERM FURNACES (Disponible au niveau du laboratoire de département de Génie des Procédés)
- Four tubulaire de marque PROTHERM (Disponible au niveau du laboratoire de recherche de Physico Chimie des Matériaux)
- Diffractomètre des rayons X de marque PANalytical EMPYREAN (Disponible au niveau du plateau technique des analyses physico chimique « PTAPC » à Laghouat)
- Spectrophotomètre UV-Visible de SECOMAM. (Disponible au niveau du laboratoire de recherche de Physico Chimie des Matériaux)

Protocole général de synthèse

Composés monométalliques

Les composés monométalliques de type $M_2(MoO_4)_3$ ($M=Fe$; Al) ont été synthétisés par précipitation sous forme de poudre, selon les deux réactions suivantes :



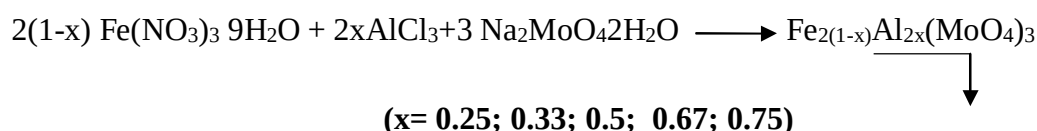
Deux solutions ont été préparées séparément :

- a- $6 \cdot 10^{-2}$ mole de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ en solution dans 200 ml d'eau.
- b- $4 \cdot 10^{-2}$ mole de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ou bien $AlCl_3$ en solution dans 200 ml d'eau.

On verse lentement la solution **b** dans la solution **a** avec agitation pendant dix (10) minutes. Laisser au repos, un précipité s'est formé. Après filtration, la masse obtenue a été lavée soigneusement avec de l'eau distillée, ensuite introduite dans l'étuve à $80^\circ C$ afin de bien séché pendant deux heures.

Composés bimétalliques

Le même protocole de synthèse, cité précédemment, a été utilisé pour la synthèse des catalyseurs mixtes, selon la réaction générale suivante :



Cette fois, trois solutions ont été préparées séparément :

- a- $6 \cdot 10^{-2}$ mole de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ en solution dans 200 ml d'eau.
- b- x moles de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en solution dans 100 ml d'eau.
- c- y moles de $AlCl_3$ en solution dans 100 ml d'eau.

Remarque : $x+y = 4 \cdot 10^{-2}$ moles

On verse la solution **b** dans la solution **c**, une nouvelle solution (**b+c**) se forme. On verse lentement cette solution (**b+c**) dans la solution **a** avec agitation suivie d'une filtration et enfin un séchage. Le tableau II.1 résume l'ensemble des formulations utilisées pour la synthèse des composés bimétalliques.

Tableau II.1 : Différentes formulations utilisées pour la synthèse des composés bimétalliques de type $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$

	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $6 \cdot 10^{-2}$ moles	
Rapport molaire Fe/Al	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	AlCl_3
1/1 (x=0,5)	$2 \cdot 10^{-2}$ moles	$2 \cdot 10^{-2}$ moles
2/1 (x=0,33)	$2,66 \cdot 10^{-2}$ moles	$1,34 \cdot 10^{-2}$ moles
3/1 (x=0,25)	$3 \cdot 10^{-2}$ moles	10^{-2} moles
1/2 (x=0,66)	$1,34 \cdot 10^{-2}$ moles	$2,66 \cdot 10^{-2}$ moles
1/3 (x=0,75)	10^{-2} moles	$3 \cdot 10^{-2}$ moles

Méthodes de caractérisations des catalyseurs

Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

Principe de la méthode

L'analyse par diffraction des rayons X permet de caractériser les phases minéralogiques et de préciser autant que possible la nature des structures cristallines, comme les minéraux argileux.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde bien déterminée et les atomes ou groupes d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un réseau cristallin [21].

Condition de diffraction

Lorsque les rayons X frappent un solide ordonné, ils sont diffusés de façon cohérente (diffractés) par les plans hkl vérifiant les conditions de Bragg [21].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad \dots\dots\dots (\text{II.1})$$

Où

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

θ : angle de diffraction

CHAPITRE II : Méthodologie expérimentale

n_r : Ordre de réflexion

d_{hkl} : distance interoculaire caractérisant une famille de plans repérés par les indices de Miller h, k, l .

Ces plans sont parallèles à la surface de l'échantillon. A chaque famille de plans (hkl) de distance inter-réticulaire d_{hkl} , correspond à un pic du diffractogramme donné par l'angle 2θ . θ étant le demi-angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté [21].

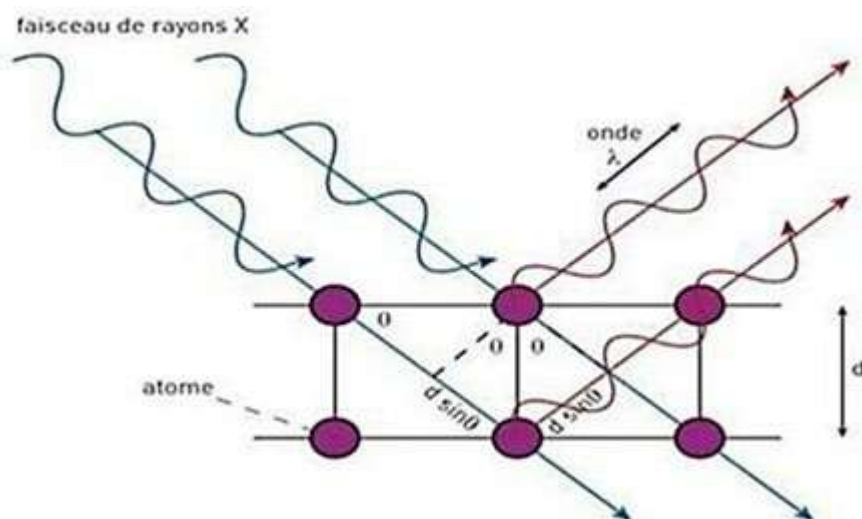


Figure II.1 : Plans réticulaires et condition de la diffraction [21].

Appareillage

L'analyse cristallographique des échantillons à température ambiante a été réalisée avec le diffractomètre PANalytical EMPYREAN dont les caractéristiques sont les suivantes :

- ✓ Générateur de rayons X (40 kV, 40 mA).
- ✓ Anticathode en cuivre, $K_{\alpha 1}$ du cuivre monochromatique ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).
- ✓ Diffractomètre est relié à un micro-ordinateur piloté par le logiciel DIFFRACAT.

Les conditions d'acquisition ont un intervalle d'angle 2θ variant de 10 à 90° par pas de $0,015^\circ$ avec une accumulation de $0,5$ secondes par pas. Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la banque de données



Figure II.2 : Diffractomètre PANalytical EMPYREAN.

Test de la photocatalyse par UV-Visible

Introduction

Depuis la découverte du pouvoir photocatalytique du catalyseur, un énorme intérêt est porté à la photocatalyse. La pollution atmosphérique et les sources d'énergies propres sont deux des problèmes auxquels on a consacré le plus de temps et d'efforts en recherche. Les scientifiques se doivent de trouver des méthodes peu coûteuses, environnementalement bénignes et efficaces pour pallier à ces défis. La photocatalyse se veut une avenue intéressante pour ces deux problèmes.

La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène ce processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques et inorganiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur [19].

Objectifs de la manipulation

- Vérifier la loi de Beer-Lambert

CHAPITRE II : Méthodologie expérimentale

- Suivre La cinétique de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse du colorant (bleu méthylène) exposé à la lumière artificielle(lampe LED de puissance 45 watt) par la variation de la concentration en solution du polluant organique en effectuant des prélèvements à des intervalles de temps réguliers (10 min) .
- Utilisation d'un spectrophotomètre UV-visible qui permet de mesurer directement les absorbances correspondantes à la longueur d'onde d'absorption maximale.

Principe de la spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV/visible nous permet d'identifier notre composé ainsi que de déterminer sa concentration. Cette technique d'analyse permet de connaître la longueur d'onde maximale d'absorption de l'échantillon qui est une caractéristique de la molécule, cette absorption est assurée par un groupement chromophore qui à cette longueur d'onde absorbe des photons.

Il existe un domaine de linéarité dans lequel la relation entre l'absorbance et la concentration peut être décrite par la loi de Beer-Lambert. Ainsi les concentrations sont déterminées.

$$A = \epsilon . C . l \dots \dots \dots (II.2)$$

A: Absorbance.

s:Coefficient d'extinction molaire spécifique (l.mol⁻¹.cm⁻¹).

C: La concentration du soluté (mol/l).

l: Epaisseur de la cellule optique (cm).

Chaque mesure a été effectuée grâce au spectrophotomètre SECOMAM (Figure II.3) à faisceau unique avec une précision < A± 0.5nm et comme source de lumière le tungstène-halogène ainsi qu'une lampe de deutérium [18].



Figure II.3 : Un spectrophotomètre UV-Visible –SECOMAM

Manipulation

Durant toutes les manipulations, nous avons suivi les étapes suivantes :

- Dans un bécher on verse un volume de 50 ml d'une solution aqueuse du polluant (Bleu méthylène) d'une concentration 10 mg/l à température ambiante.
- Une quantité de 50 mg de catalyseurs (monométalliques $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ et les bimétalliques $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$) est ajoutée à cette solution, ce qui correspond à une concentration de catalyseur de 1g/L ; quantité nécessaire pour absorber tous les photons.
- Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité, en contact avec les particules de semi-conducteur, durant 30 min à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation.
- Après 30 min d'adsorption et avant de se mettre la solution à la lumière artificielle, avec une seringue un prélèvement de 4 ml est effectué, l'échantillon est filtré par centrifugeuse afin d'éliminer le catalyseur ensuite le filtrat recueilli et analysé par spectrophotométrie UV-Visible correspondant à $t=0$ minute.
- Pour suivre la cinétique de la dégradation, la solution est soumise à la lumière artificielle et maintenue sous agitation, la dégradation photocatalytique commence, la variation de la concentration en solution du polluant organique est suivie en effectuant des prises de 4 ml, dans des intervalles de 10 min. Les échantillons prélevés sont filtrés, le filtrat est analysé par spectrophotométrie UV-visible. A la fin de la manipulation, on trace la courbe qui correspond à la variation de l'absorbance en fonction du temps d'exposition $A=f(t)$.

La figure II.4 schématise les différentes étapes effectuées lors du test photocatalytique



(1)



(2)



(3)



(4)



(5)

Figure II.4 : Photos représentant des différentes étapes effectuées pour le test photocatalytique

CHAPITRE III

Résultats et discussions

Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de caractérisation, par diffraction des rayons x, des photocatalyseurs monométalliques et bimétalliques, ainsi que leurs comportements vis-à-vis de la photo dégradation du bleu de méthylène. Pour une meilleure évaluation de ce travail, nous allons en même temps discuter les résultats obtenus.

Caractérisations des catalyseurs

Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons x, sur les poudres des différents composés synthétisés $M_2(MoO_4)_3$ ($M = Fe ; Al$), montre la formation d'une phase complètement amorphe dans le cas du $Fe_2(MoO_4)_3$ (Figure III.1) et une phase partiellement amorphe dans le cas du composé $Al_2(MoO_4)_3$ (Figure III.2).

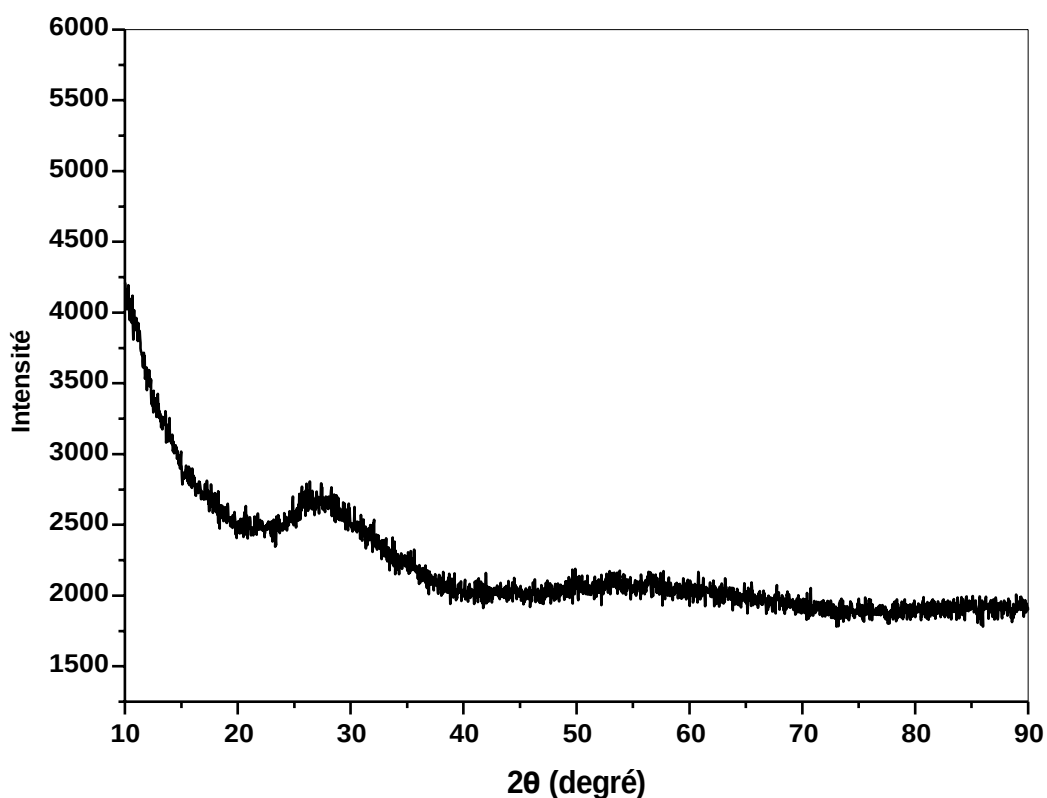


Figure III.1 : Diffractogramme de poudre de la phase amorphe $Fe_2(MoO_4)_3$.

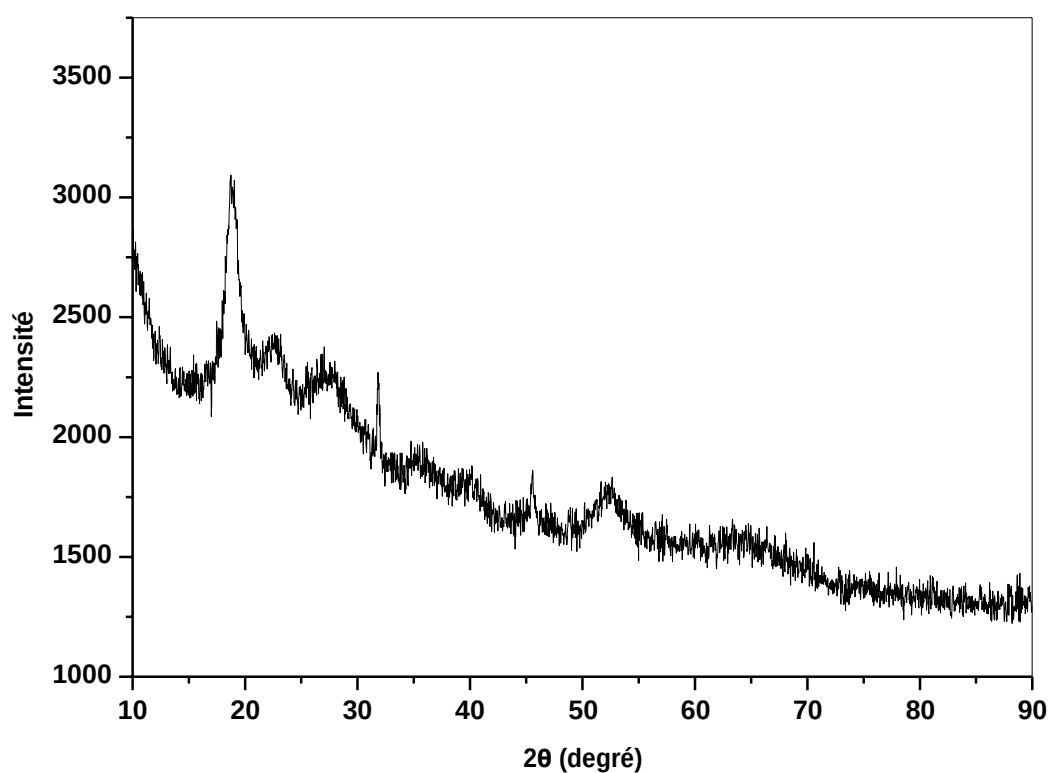


Figure III.2 : Diffractogramme de poudre de la phase amorphe $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Afin de tenter la recristallisation de ces deux phases amorphes, on a effectué un traitement thermique selon le profil de température montré dans la figure III.3.

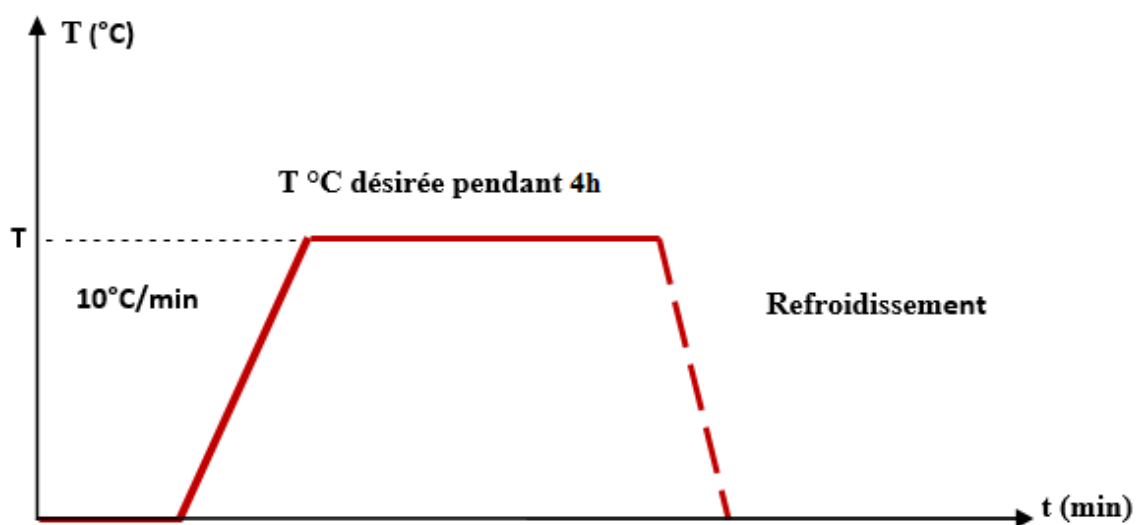


Figure III.3: Diagramme de traitement thermique utilisé pour la cristallisation des phases amorphes obtenues.

Résultats de diffraction dans le cas du molybdate de fer $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

La cristallisation de la phase amorphe $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ a été réalisée à différentes températures. Les températures choisies sont : 200, 400 et 550°C avec une montée en température de 10°C.mn⁻¹ (figure III.3). Pour chaque traitement thermique effectué, un diagramme sur poudre a été enregistré afin d'identifier la ou les phases cristallines en fonction de la température (Figure III.4).

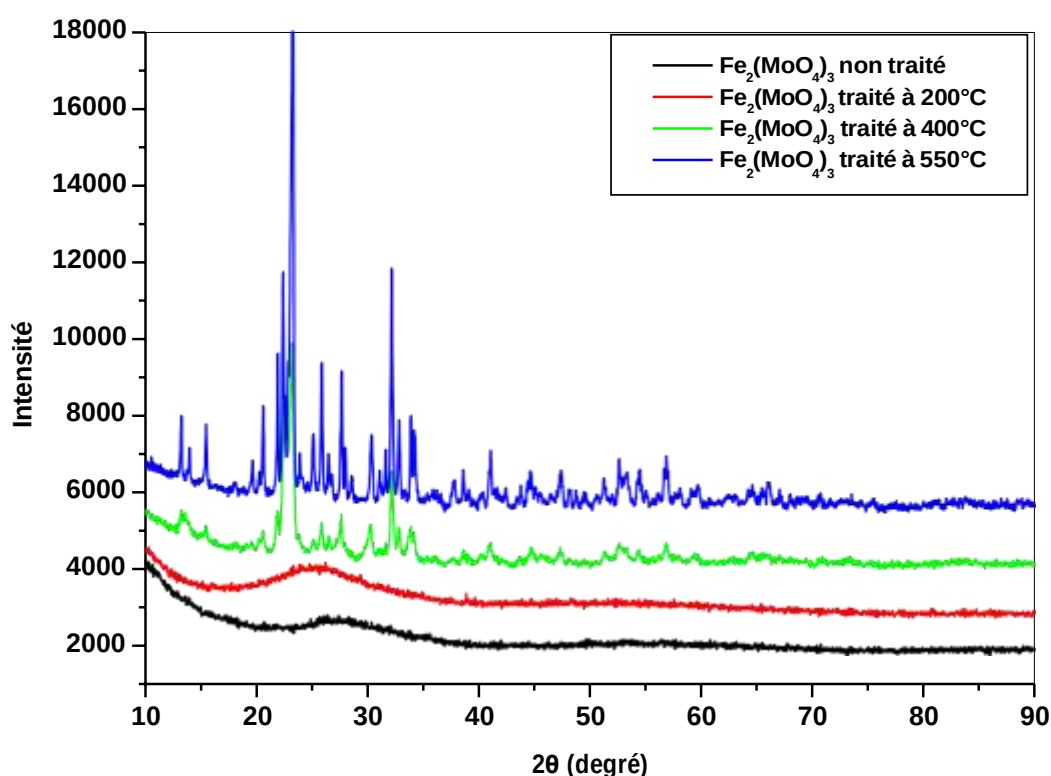


Figure III.4 : Evolution des diffractogrammes de poudre de la phase $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

L'étude a montré que la cristallisation de la phase amorphe se fait qu'à des températures supérieures ou égales à 400°C. La présence de plusieurs raies bien définies, à 550°C, prouve que la phase a été relativement bien cristallisée.

L'identification de la phase ou des phases présentes s'effectue en comparant le diagramme expérimental obtenu aux données de références du fichier JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). Les diagrammes expérimentaux sont affinés avec le logiciel X'PERT HighScore (Version 3.0) qui permet de déterminer les positions angulaires et les largeurs à mi-hauteur (figure III.5).

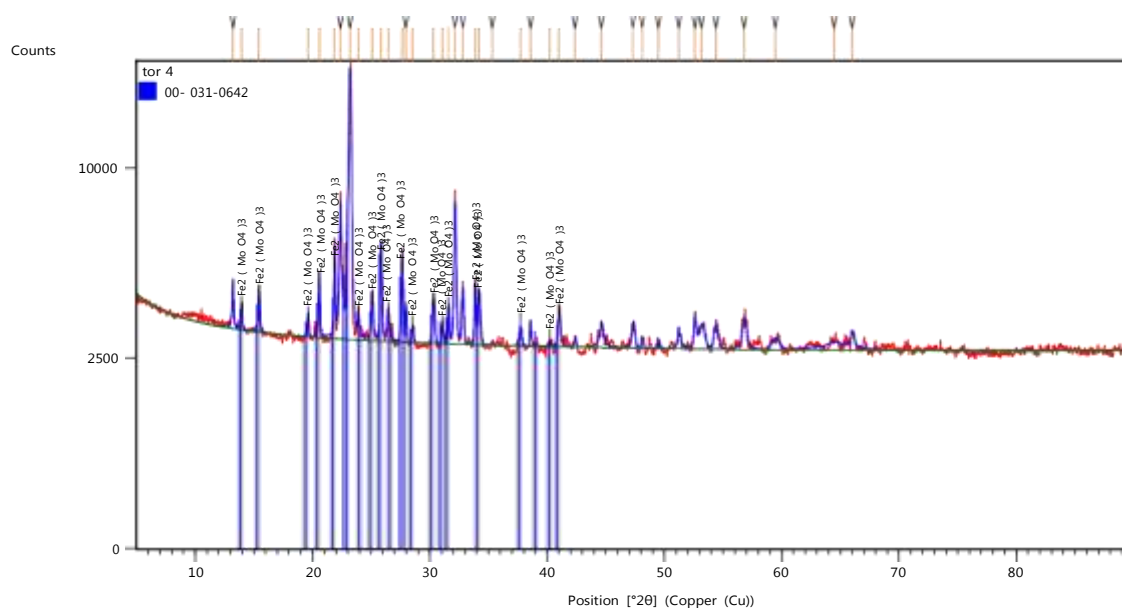


Figure III.5 : Diffractogrammes expérimental et calculé du composé $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Les résultats du traitement graphique, montrent que la plupart des raies sont indexées. Il s'agit bien de la structure du composé $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (code : 00-031-0642), qui cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres de maille $a=15,65 \text{ \AA}$; $b=9,20 \text{ \AA}$; $c=18,20 \text{ \AA}$ et $\beta=125,60^\circ$

Afin de bien vérifier le domaine de stabilité de cette phase cristallisée, on a essayé de suivre son comportement thermique au-delà de sa température de cristallisation (550°C) (Figure III.6).

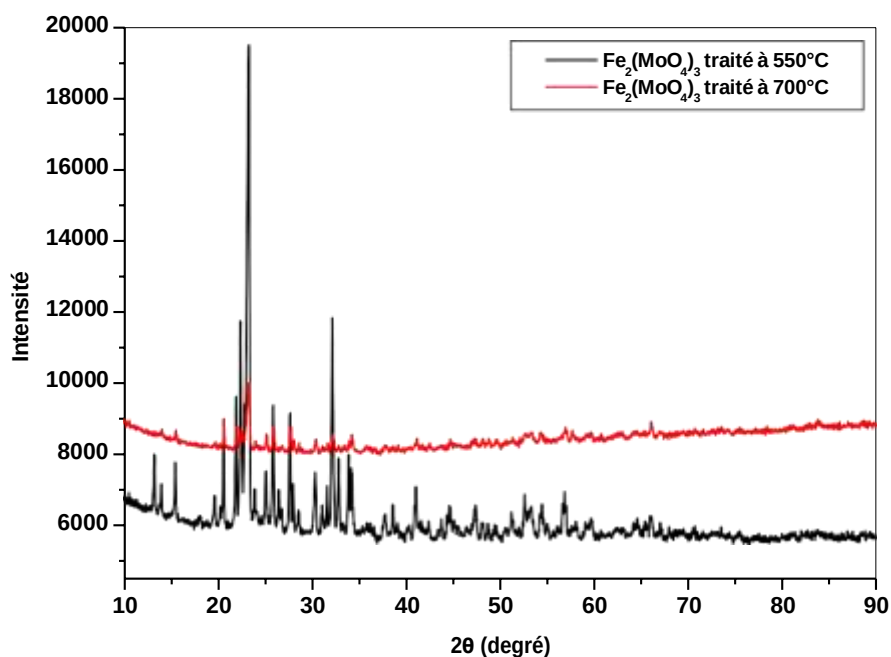


Figure III.6 : Diffractogrammes de poudre de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ à $T=550$ et 700°C .

Un zoom sur les angles de diffraction, montre que les diffractogrammes sont similaires. Aucune décomposition ou transition de phase a été observée. La phase est stable même à 700°C .

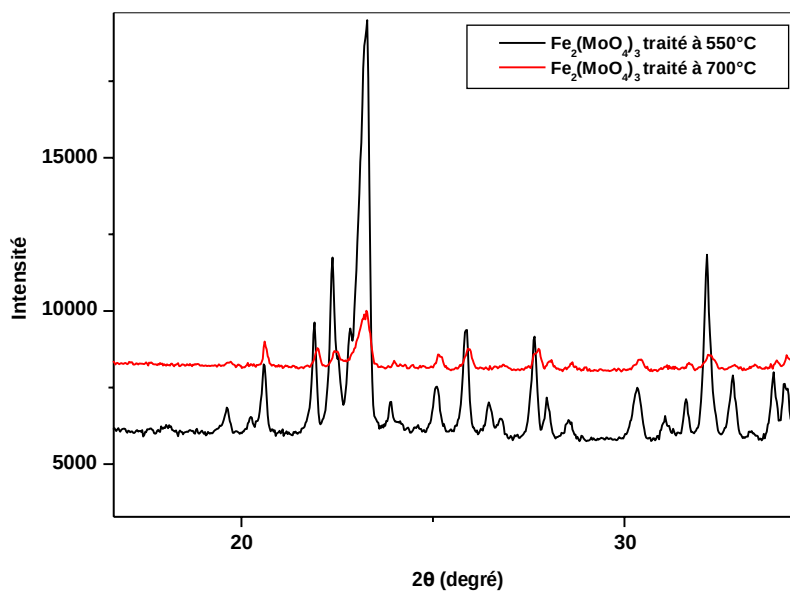


Figure III.7 : Zoom angulaire des diffractogrammes à 550 et 700°C .

Résultats de diffraction dans le cas du molybdate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$

Le même traitement thermique a été effectué dans le cas de la cristallisation de la phase partiellement amorphe $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Le comportement thermique de cette phase a été suivi par chauffage dans un four de la température ambiante à la température désirée pendant quatre heures (Fig.III.3). Pour chaque traitement thermique effectué, un diffractogramme sur poudre a été enregistré (Fig.III.8).

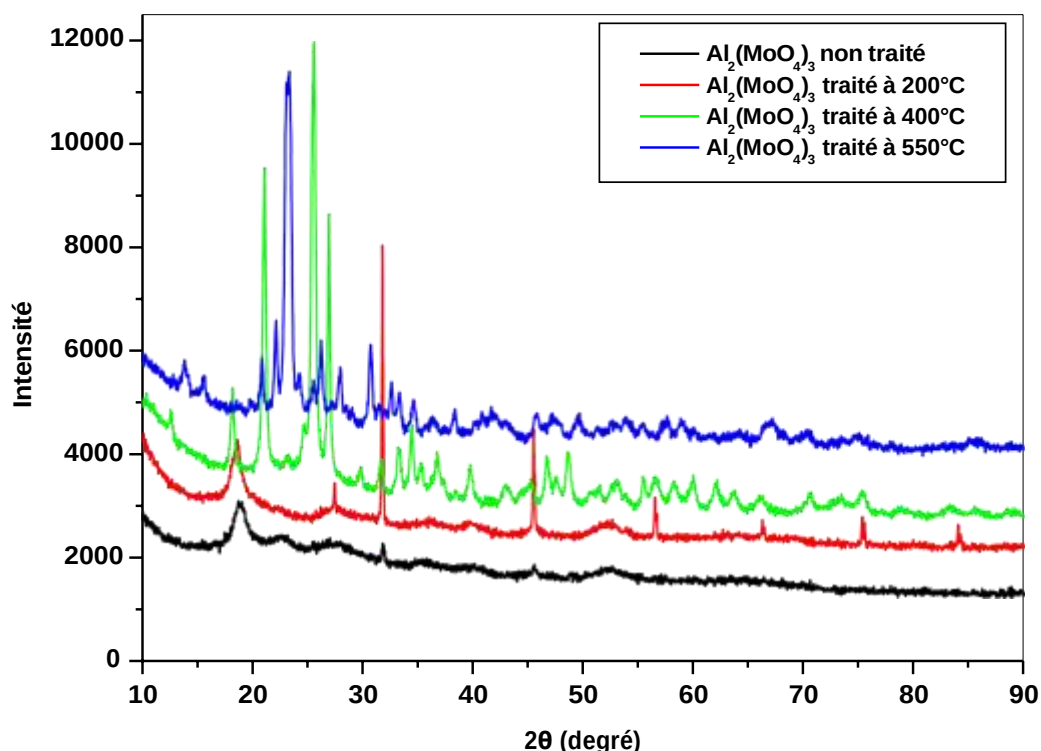


Figure III.8 : Evolution des diffractogramme de poudre de la phase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

A des températures supérieures à l'ambiante, les diffractogrammes montrent des phases cristallisées mais distinctes. A l'aide du logiciel X'PERT HighScore, l'affinement de la phase obtenue à 550°C et la comparaison de son diagramme expérimental aux données de références du fichier JCPDS, montrent bien qu'il s'agit de la structure du composé $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (code : 00-023-0764) (Avec certaines impuretés). Ce composé cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres de maille $a=12,55 \text{ \AA}$; $b=8,93 \text{ \AA}$; $c=9,04 \text{ \AA}$ (Figure III.9).

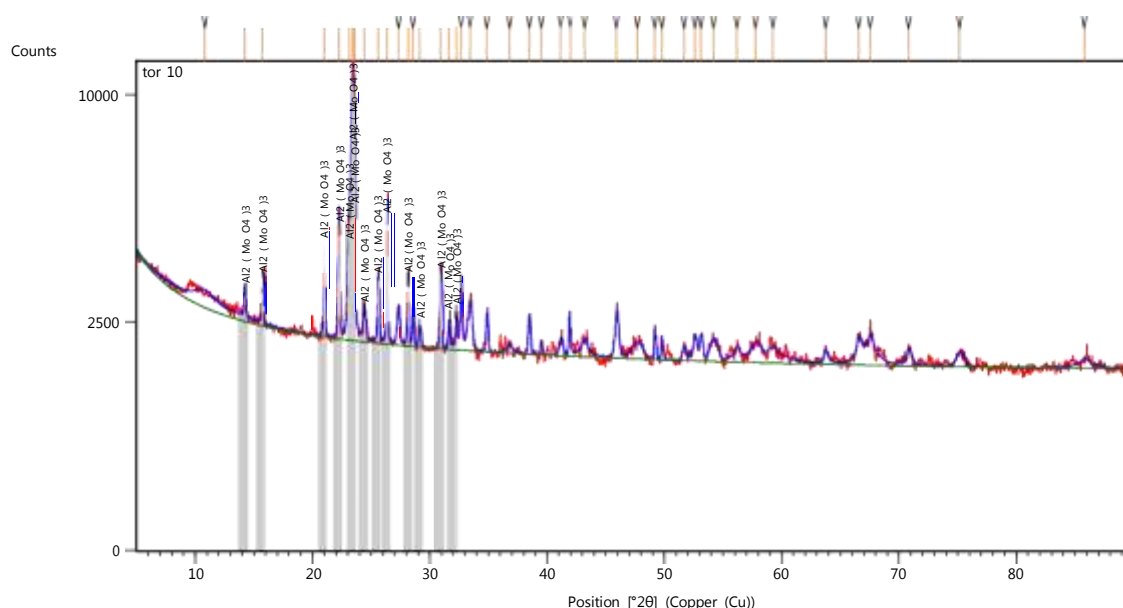


Figure III.9 : Diffractogrammes expérimental et calculé du composé $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

On a essayé de même vérifier le domaine de stabilité de cette phase cristallisée, on a essayé de suivre son comportement thermique au-delà de sa température de cristallisation (550°C). Les différents diffractogrammes à différentes températures de traitement (550°C et 700°C), montrent que la phase cristalline $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ reste stable même à 700°C (figure III.10).

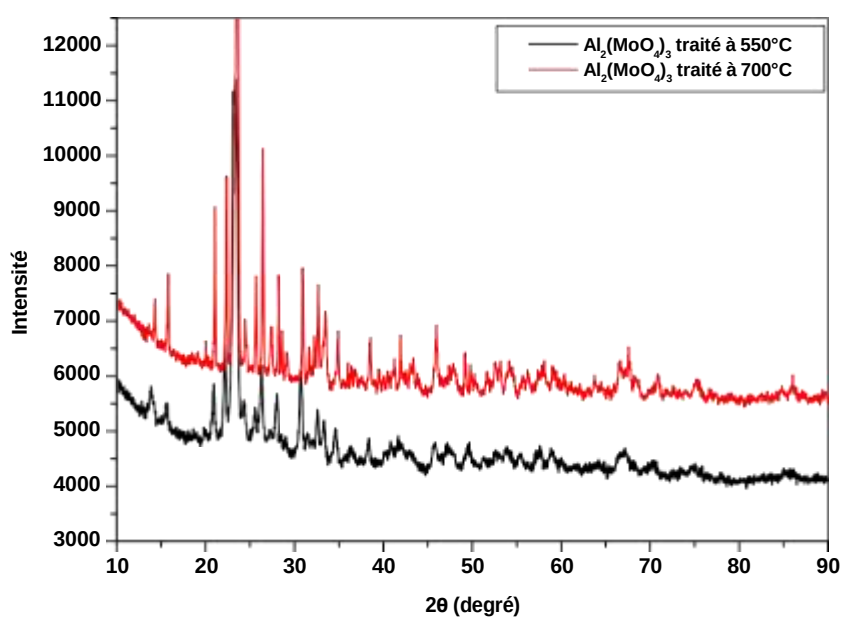


Figure III.10 : Diffractogrammes du composé $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ à 550 et 700°C .

Remarque

Dans le but de l'étude de l'effet de synergisme vis-à-vis le test de photocatalyse des différents catalyseurs monométalliques, nous avons essayé de préparer des solutions solides bimétalliques de type $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$ ($x = 0.25; 0.33; 0.5; 0.67; 0.75$). Les composés ont été bien préparés, mais on pas pu identifier les phases obtenues.

Test photocatalytique

Courbe d'étalonnage

Le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible. Sa longueur d'onde maximale est $\lambda_{\text{max}} = 655\text{nm}$. Nous avons effectué la mesure de l'absorbance de plusieurs solutions à des différentes concentrations connues (1, 2, 4, 6, 8, 10 mg.l^{-1}). Les résultats ainsi trouvés sont montrés dans la figure III.11.

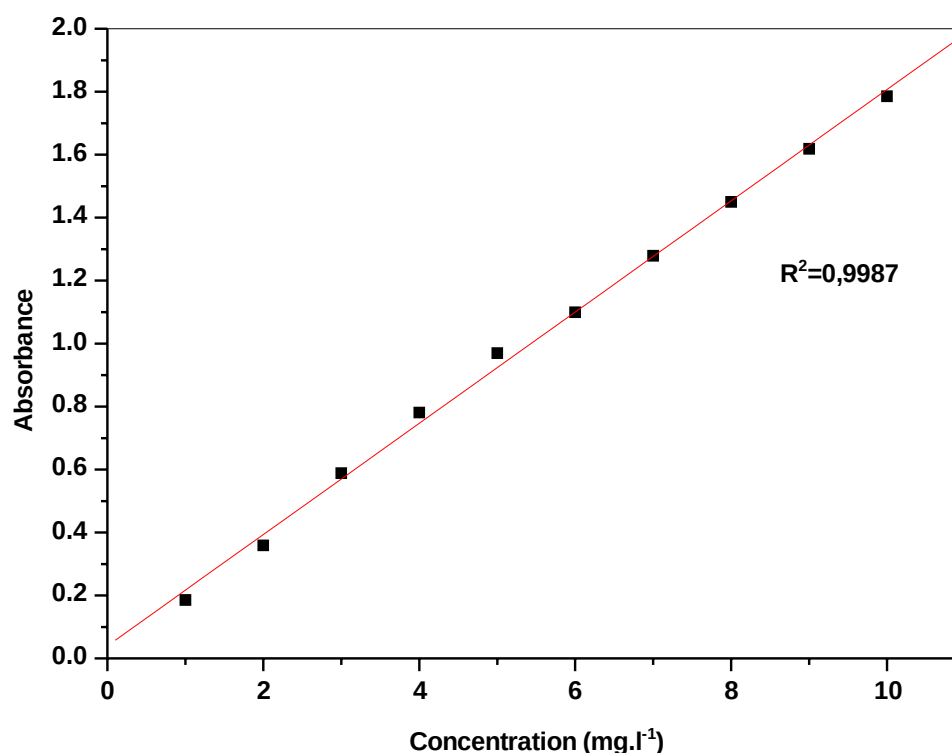


Figure III.11 : Courbe d'étalonnage de l'absorbance du bleu de méthylène.

L'obtention d'une droite, qui passe presque par l'origine, confirme que la loi de Beer-Lambert a bien été vérifiée pour les différentes concentrations du réactif étudié. L'absorbance est donc proportionnelle à la concentration.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Stabilité du colorant bleu de méthylène dans la lumière artificielle en absence des catalyseurs

Avant de passer à l'étude du test de dégradation du bleu de méthylène en présence de nos photocatalyseurs, nous avons essayé de suivre sa stabilité, vis-à-vis la lumière artificielle, en absence des photocatalyseurs. Le tableau III.1 regroupe les différents résultats.

Tableau III.1 : Stabilité des solutions de bleu de méthylène en absence des photocatalyseurs.

Temps (min)	0	10	20	30	40	50
Absorbance	1,572	1,567	1,559	1,550	1,543	1,539

Les valeurs des absorbances varient de 1,57 à 1,54. Elles sont presque constantes, ce qui prouve que le bleu de méthylène est stable à cette source de lumière artificielle.

Résultats des tests photocatalytiques

A- Cas des composés monométalliques $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ et $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ traités à 550 et 700°C

Pour étudier l'effet de nos photocatalyseurs, traités à différentes températures, sur la dégradation du bleu de méthylène, des expériences ont été réalisées dans des solutions préparées avec l'eau distillée en présence de 50 mg de photocatalyseur. Les résultats des absorbances sont montrés dans le tableau III.2 et les évolutions des concentrations ainsi que les taux de dégradation du bleu de méthylène en fonction du temps sont montrées dans les figures III.12 et III.13.

Tableau III.2 : Stabilité des solutions de bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs.

Temps (min)	Absorbance		Temps (min)	Absorbance	
	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ traité à 550°C	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ traité à 700°C		$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ traité à 550°C	$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ traité à 700°C
0	1,02	1,2	0	1,06	0,82
10	0,888	1,09	10	1	0,789
20	0,868	1	20	0,98	0,745
30	0,845	0,944	30	0,92	0,726
40	0,833	0,92	40	0,89	0,7
50	0,822	0,9	50	0,865	0,685

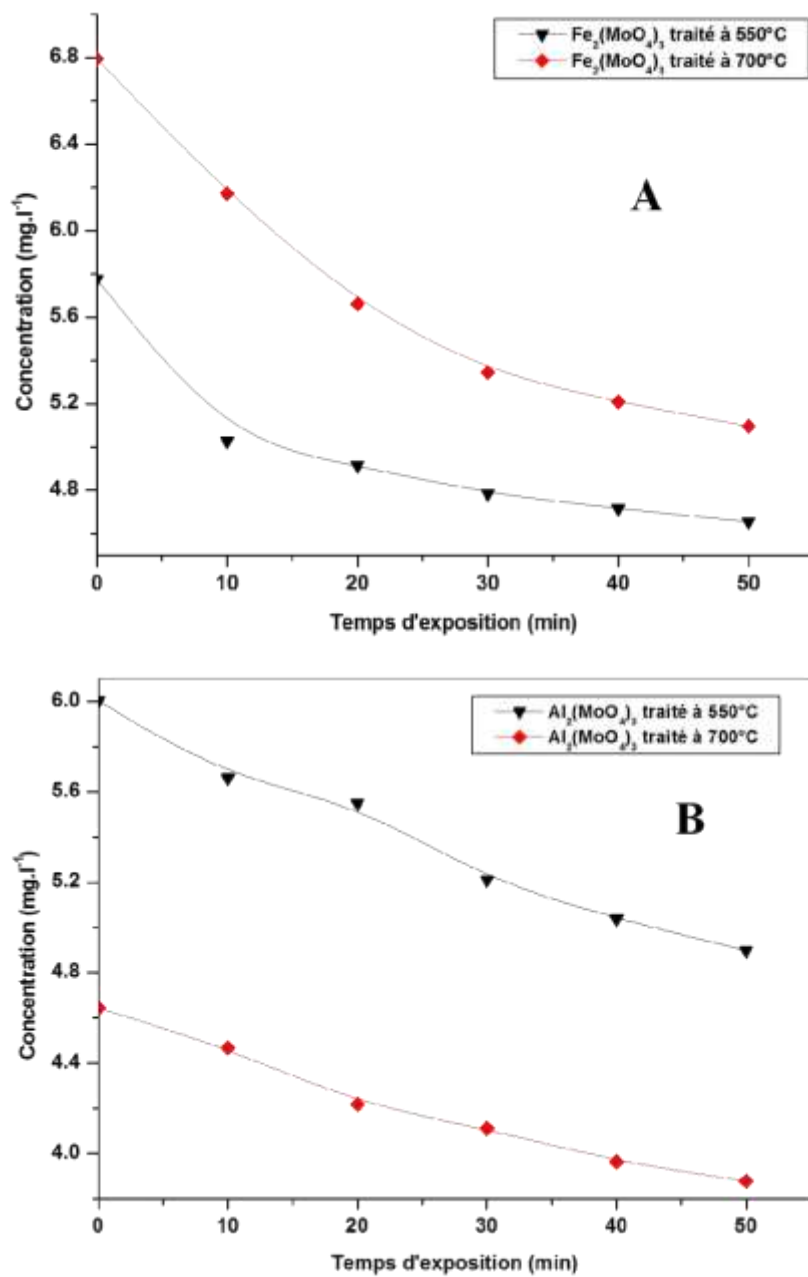


Figure III.12 : Evolution de la concentration du bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs. A. cas de Fe₂(MoO₄)₃ ; B. cas de Al₂(MoO₄)₃

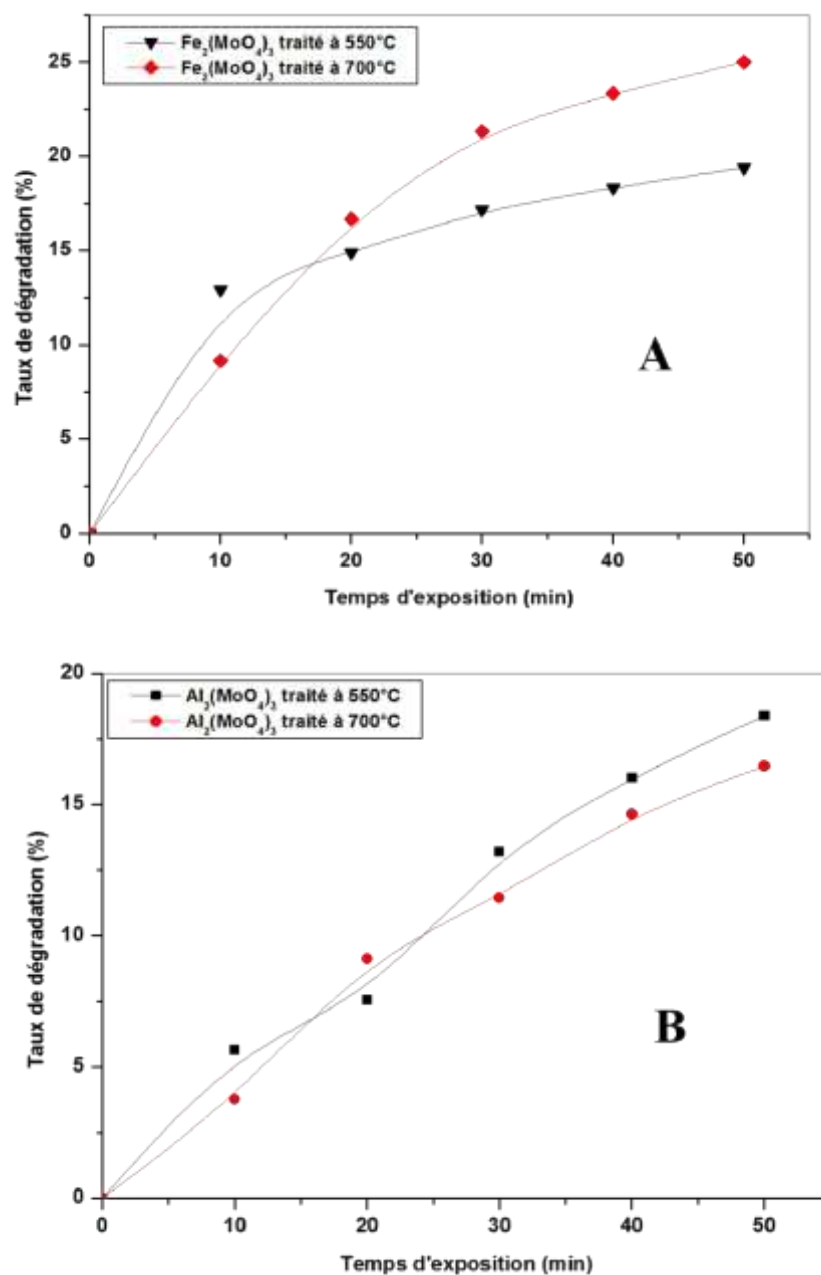


Figure III.13 : Cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs. A. cas de Fe₂(MoO₄)₃; B. cas de Al₂(MoO₄)₃

Les premières constatations, tirées des ces courbes, montrent que plus le temps d'exposition évolue plus la concentration du bleu de méthylène diminue et par la suite le taux de sa dégradation augmente. Les taux de dégradation en présence de Fe₂(MoO₄)₃ sont

CHAPITRE III : Résultats et discussions

légèrement supérieurs à ceux de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Les taux maximum sont de l'ordre de 25% dans le cas de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ et 19% dans le cas de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.

L'étude de l'influence du traitement thermique des photocatalyseurs sur la photodégradation du bleu de méthylène, montre que dans le cas du photocatalyseur $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la température du traitement. Cela est probablement dû à la légère augmentation de la cristallinité de la phase monoclinique $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (code : 00-031-0642) en fonction de la température (Voir figure III.6). Dans le cas du photocatalyseur $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, le taux de dégradation n'est pas affecté par le traitement thermique, vu que ses structures à 550°C et 700°C sont identiques.

À l'issue de ces résultats et dans les deux cas des photocatalyseurs traités à 550°C et 700°C, nous pouvons conclure que les évolutions des concentrations et des taux de photodégradation en fonction des temps d'expositions montrent des variations exponentielles. Cela va nous laisser dire que la loi de cinétique proposée pour la photodégradation du bleu de méthylène est d'ordre un.

B- Cas des composés bimétalliques $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$

Comme il a été déjà mentionné, la synthèse des solutions solides type $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$ ($x = 0.25; 0.33; 0.5; 0.67; 0.75$) a pour but l'étude de l'effet de synergisme des deux photocatalyseurs $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ et $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ vis-à-vis le test de la photocatalyse. La variation du taux de dégradation en fonction du temps, pour différents taux d'insertion x , est montrée dans la figure III.14.

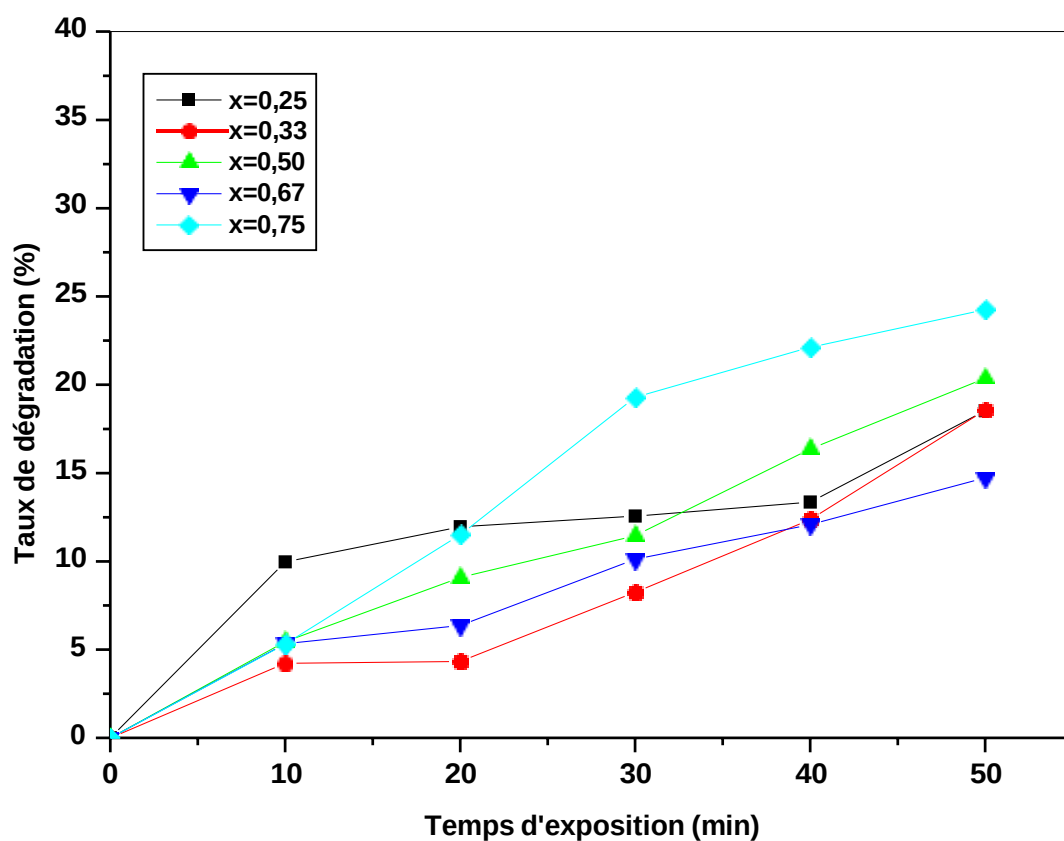


Figure III.14 : Cinétique de la photodégradation du bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs type $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$.

D'après la figure, nous constatons que les valeurs sont presque les mêmes et elles ne sont pas significatives. Le taux d'insertion d'aluminium x dans la matrice $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ n'affecte pas la dégradation du bleu de méthylène. Cela peut être expliqué, que pour les photocatalyseurs préparés, il s'agit d'un mélange de phase et non pas d'une solution solide type $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

La pollution de l'environnement est l'un des défis majeurs auxquels l'humanité est aujourd'hui confrontée. Les colorants sont un facteur majeur de cette pollution (pollution visuelle et organique) qui provoque la dégradation des écosystèmes par la disparition de la vie animale et végétale.

Les travaux menés tout au long de ce mémoire portent essentiellement sur la synthèse et la caractérisation des composés molybdates à base de fer et d'aluminium en vue de les utiliser comme photocatalyseur de certains colorants. Cette étude a permis de tirer certaines conclusions :

- Les différents catalyseurs ont été synthétisés par précipitation à température ambiante. Cette technique est une méthode simple et économique pour la synthèse des catalyseurs.
- La diffraction des rayons X a permis de montrer que les phases obtenues par précipitation sont tous amorphes. Le traitement thermique, à différentes températures, a permis la cristallisation de ces phases à une température de 550°C. Les phases $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ et $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ cristallisées restent stable même à 700°C.
- L'étude de la photodégradation du bleu de méthylène en présence des photocatalyseurs de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ et de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ montre une cinétique d'ordre un. Les taux de dégradation en présence de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ sont légèrement supérieurs à ceux de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Les taux maximum sont de l'ordre de 25% dans le cas de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ et 19% dans le cas de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.
- Dans le cas des composés tungstates bimétalliques type $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$, Le taux d'insertion d'aluminium x dans la matrice $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ n'affecte pas la dégradation du bleu de méthylène. Cela peut être expliqué, que pour les photocatalyseurs préparés, il s'agit d'un mélange de phase et non pas d'une solution solide type $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$.

Enfin, nous recommandons de poursuivre le travail en effectuant :

- Des études microscopiques par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou Microscopie Electronique à Transmission (MET), afin de vérifier la morphologie des phases mono et bimétalliques synthétisés, en déduisant la taille des particules.
- Etude de l'effet de la masse du photocatalyseur sur la photodégradation.
- Utiliser cette technique pour suivre la dépollution des usées

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K.G. Linden, J.E. Drewes, U. Hübner, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review, *Water Res.* 139 (2018) 118-131.
- [2] N. Villota, J. M. Lomas, L. M. Camarero, Kinetic modelling of water-color changes in a photo-Fenton system applied to oxidate paracetamol, *J. Photoch. and Photob. A: Chem.* 356 (2018) 573–579.
- [3] Q. Dai, J. Wang, J. Yu, J. Chen, J. Chen, Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO₂ nanometer catalyst particles, *Appl. Catal., B: Env.* 144 (2014) 686-693. .
- [4] <https://www.nagwa.com/fr/explainers/604187253838/>
- [5] [Fr.wikipedia.org](http://fr.wikipedia.org).
- [6] A. Baumgartner, K. Sattler; *Angew. Chem. Int.* 47; 1640-1644; 2008.
- [7] <http://www.universalis.fr/encyclopedie/catalysehomogene>.
- [8] M. Christian ; catalyse acido-basique ; publication de l'institut français de pétrole ; 2003.
- [9] <https://www.aquaportail.com/definition-13857-catalyse-heterogene.html>.
- [10] <http://chat.openai.com/chat>.
- [11] Michel Guisnet et Claude Naccache, catalyseure hétérogène mode d'action des catalyseurs, *Techniques de l'ingénieur*, 2004, p 1-18.
- [12] catalyseur homogène, en thésaurus la nouvelle rubrique sujet, BNEF, Mars2013.
- [13] Sumio Sakka., *SoleGel Process and Applications*, Chapter 11.1.2. *Handbook of Advanced Ceramics*.(2013).
- [14]. Y. Liu, Y. Wang, L. Wang, Y.-Y. Gu, S.-H. Yu, Z.-G. Lu and R. Sun, *RSC Advances*, 2014, 4, 4754-4762.
- [15]. P. Pereira, I. Nogueira, E. Longo, E. Nassar, I. Rosa and L. Cavalcante, *Journal of Rare Earths*, 2015, 33, 113-128.

Références bibliographiques

- [16] H. HADJOUDJA et Y.DOUGHMANE mémoire de master; Université Ammar Telidji – Laghouat 2021
- [17] www.erudit.org.
- [18] M.ISMAIL; Thèse De Doctorat ; Génie des Procédés et des Produits (France), Chimie Appliquée (Tunisie) ; 2011.
- [19] I.BENGUECHOUA ; mémoire de master; Université Ammar Telidji –Laghouat ; 2011-2012.
- [20] A.KADEM ; Mémoire de fin d'étude ; Université Saad Dahleb Blida 1 ; -2018/2019-
- [21] I.BOUZIANE et A. GUENOU ; mémoire de master; Université Ammar Telidji – Laghouat ; 2018.
- [22] M^{lle} A.CHAOUCH RAMDANE et M^{lle} Ch.BELMIR ; mémoire de master; Université de Tlemcen ; 2019

عنوان المذكرة : توليف وتوصيف المحفزات الضوئية على أساس موليبيدات الحديد والألومنيوم

المؤطر: التاوتي محمد بن عبد الله

الإسم: فلة

اللقب : عيد

الإسم : مريم

اللقب : بن تركي

ملخص: يعتمد العمل المقدم في هذه الأطروحة على إعداد وتوصيف ودراسات الخصائص التحفيزية الضوئية لموليبيدات الحديد والألومنيوم. تم تحضير هذه المحفزات الضوئية عن طريق الترسيب الذي تليها المعالجة الحرارية ، في درجات حرارة مختلفة ، مما سمح بتبلور هذه المراحل عند درجة حرارة 550 درجة مئوية. تظل المراحل مستقرة حتى عند 700 درجة مئوية. يمكن أن يصل معدل التحلل الضوئي إلى 25٪ في حالة $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ و 19٪ في حالة $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. في حالة المركبات $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$ ، لا يؤثر معدل إدخال الألومنيوم x في مصفوفة $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ على تحلل أزرق الميثيلين.

كلمات مفتاحية: التحفيز الضوئي ، الموليبيدات المعدنية ، أزرق الميثيلين.

Memory title: Synthesis and characterization of photocatalysts based on iron and aluminum molybdates

Name: AID First name: Fella

Directed by : TAOUTI Mohamed Benabdallah

Name: BENTORKI First name: Meriem

Abstract: The work presented in this thesis is based on the preparation, characterization and studies of photocatalytic characteristics of iron and aluminum molybdates. These photocatalysts were prepared by precipitation followed by heat treatment, at different temperatures, which allowed the crystallization of these phases at a temperature of 550 ° C. The phases remain stable even at 700°C. The degradation rate can reach 25% in the case of $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ and 19% in the case of $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. In the case of bimetallic type $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$, the insertion rate of aluminum x into the $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ matrix does not affect the degradation of methylene blue.

Keywords: Photocatalytic, metallic molybdates, methylene blue.

Titre du mémoire : Synthèse et caractérisation de photocatalyseurs à base de molybdates de fer et d'aluminium

Nom: AID Prénom: Fella

Encadreur: TAOUTI Mohamed Benabdallah

Nom: BENTORKI Prénom: Meriem

Résumé : Le travail présenté dans ce mémoire base sur la préparation la caractérisation et études les caractéristiques photocatalytiques des composés molybdates de fer et d'aluminium. Ces photocatalyseurs étaient préparés par précipitation suivi d'un traitement thermique, à différentes températures, qui a permit la cristallisation de ces phases à une température de 550°C. Les phases restent stables même à 700°C. Le taux de dégradation peut atteindre 25 % dans le cas de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ et 19% dans le cas de $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Dans le cas des bimétalliques type $\text{Fe}_{2(1-x)}\text{Al}_{2x}(\text{MoO}_4)_3$, Le taux d'insertion d'aluminium x dans la matrice $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ n'affecte pas la dégradation du bleu de méthylène.

Mots clés : Photocatalytique, molybdates métalliques, bleu de méthylène.