

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE AHMED DRAIA -ADRAR

جامعة أحمد دراية-أدرار

Année/2021



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme de Master en

Physique

Option : Physique Energétique et Energies Renouvelables

Thème

**Synthèse et Caractérisation Physique et Chimique
d'Oxyde d'Argent Phosphorés; Application Conversion
d'Energie**

Présenté Par :

M^{elle}. MAATALLAH Naima

et

M^{elle}. TAOUZA Meriem

Devant le jury composé de:

M^f. TIGRINE Rachid	Président	professeur	Université Ahmed Draia-Adrar
M^{me}. SOULEM Souad	Rapporteur	MCB	Université Ahmed Draia-Adrar
M^{me}. KERITI Yasmina	Co-rapporteur	Docteur	Université d'USTHB- Alger
M^f. OUDRANE Abdellatif	Examineur	MCA	Université Ahmed Draia-Adrar

Résumé

Ce manuscrit de mémoire présente l'élaboration des nanoparticules d'argent Ag_3PO_4 par la précipitation chimique pour la photo dégradation de certain colorant organique nocif (utilisés dans l'industrie de textile) en solution aqueuse par un procédé photo catalytique.

Mots clés : les oxydes, phosphate d'argent (Ag_3PO_4), dégradation de RhB.

Remerciements

Le présent travail de recherche a été réalisé au sein de la faculté des sciences de **l'Université d'ADRAR**.

Nous souhaitons exprimer notre sincère gratitude au Docteur **Souilem Souad** et Docteur **Keriti Yasmina** de nous avoir encadré et guidé dans notre recherche et d'avoir assuré le suivi de l'avancement jusqu'à la finalisation des travaux. Elles ont su nous donner suffisamment de liberté pour que nous nous appropriions le sujet, et au même temps, ils étaient toujours présentes pour discuter des difficultés techniques rencontrées en nous donnant toujours les conseils adéquats.

Nous tenons à témoigner notre reconnaissance à Professeur **M^r. TIGRINE Rachid** et Docteur **OUDRANE Abdellatif** à la faculté des sciences, Université d'Adrar pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant de l'examiner.

Nous adressons nos remerciements les plus vifs et sincères à Madame **Brahimi Razika** Professeur à l'Université des Science et Technologie de Bab Ezzouar et Monsieur **Boukhtach Ishak** ingénieur au laboratoire de chimie de l'université d'Adrar pour leur gentillesse et leur aide précieux et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Que tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude.

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I : Bibliographie	
I. Oxydes métalliques.....	3
I.1. Définition de l'oxyde.....	3
I.2. Types d'Oxyde.....	3
I.2.1. Oxyde binaire.....	3
I.2.2. Oxyde mixtes	3
I.3. Classification des oxydes.....	4
I.3.1. Formule des oxydes Non-métallique.....	4
I.4. Formule des oxydes métallique.....	5
I.4.1. Oxydes basiques.....	6
I.4.2. Oxydes d'acide.....	6
I.4.3. Oxydes amphotères.....	6
I.4.4. Oxydes indifférents	6
I.4.5. Oxydes salins	6
I.5. Pyrophosphate d'argent (Ag_3PO_4).....	7
I.6. la photo-catalyse de polluant.....	7
I.6.1. Principe.....	8
I.6.2. Les semi -conducteurs et la photocatalyse.....	9
I.6.3. Caractéristiques physico -chimiques des colorants.....	11
Chapitre II : techniques d'analyses	
II. Diffractions de rayon X.....	18
II.1.Introduction.....	18
II.2. Principe de diffraction des rayons X.....	19
II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	20

II.4. Spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible.....	20
II.5. Méthode de synthèse de poudre Ag_3PO_4	21
II.6. Evaluation photo-catalytique.....	23
Chapiter III : résultats et dussions	
III. Etude des analyses des produits de synthèse : Résultats et discussion.....	27
III.1. Diffraction des rayons X.....	27
III.2. Activité photo-catalytique.....	28
III.2.1 Photo dégradation de la Rhodamine B.....	28
III.2.2 Mécanisme de photo-catalyse de la rhodamine B.....	31
Conclusion générale.....	34

Introduction Générale

La protection de l'écosystème est devenue ainsi un enjeu économique majeur. Tout le monde est concerné par la protection des ressources aquatique. Il est indispensable de protéger l'aqua système et il faut pouvoir assurer la quantité requise à la consommation domestique et industrielle, recycler la quantité maximale des eaux usées et minimiser les rejets polluants dans les milieux aquatiques. Le défi industriel majeur est de mieux produire et moins polluer. La production annuelle des colorants chimique globale est de 700 000 tonnes dont 140000 tonnes rejetés dans les milieux aquatique [1]. Leur expulsion représente un des principaux problèmes dans Les techniques de traitement des rejets liquides. Certains types sont très toxiques et difficiles à dégradées [2]. Les structures chimiques différentes et complexes des colorants rendent leurs traitements dits "conventionnels" insuffisants pour être efficaces [3]. La méthode classique de traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Le mécanisme fait sur l'autoépuration naturelle des eaux, l'homme a alors construit des systèmes de traitement biologique.

Cependant, les techniques classiques biologiques de traitement ne peuvent pas traiter les substances complexes ou toxiques. Actuellement, les procédés d'oxydation avancée (Advanced Oxidation Processes: POA) peuvent être une alternative excellente pour le traitement des eaux usées et pour le développement des techniques de production d'eau potable. Les POA sont basés sur la génération in situ des radicaux hydroxyles ($O^{\bullet} OH$), espèce très oxydante et hautement réactive. Ces radicaux sont capables de dégrader n'importe quel composé quelque soit sa nature.

L'activité photo-catalyse, découverte en 1972 par Fujishima et al. [4] se réalise sur la minéralisation photo-catalysée des molécules à la surface d'un semi-conducteur, souvent les oxydes métalliques.

Ce manuscrit de mini-mémoire présente les résultats sur la synthèse et l'activité photo catalytiques des poudres de l'oxyde d'argent phosphorés (Ag_3PO_4). Les propriétés photo-catalytiques ont été évaluées pour la dégradation d'un colorant organique en solution, la Rhodamine B sous irradiation UV et solaire.

Reference:

- [1]: Zollinger, H. (1987). Colour Chemistry-Synthesis, Properties of Organic Dyes and Pigments. VCH Publishers, New York, 92-100.
- [2]: Biswanath Das, Kongara Damodar, Nikhil Chowdhury, Rathod Aravind Kumar, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume 274(2007)1–2.
- [3]: Frank P. van der Zee, Gatzke Lettinga, Jim A. Field, zo dye decolourisation by anaerobic granular sludge, Chemosphere, Volume 44(2001)1169-1176.
- [4]: FUJISHIMA, A., HONDA, K, Nature 238(1972)37–38.

I. Oxydes métalliques

L'oxydation est une réaction chimique, là où la substance perd des électrons. Quand ce terme a été utilisé pour la première fois, il était exploité pour désigner tout processus chimique dans lequel la matière se combine à l'oxygène. Certains chimistes ont interprété le terme d'oxydation avant de trouver que l'oxydation dans certaines réactions chimiques de ce genre peut avoir lieu sans présence d'oxygène.

I.1. Définition de l'oxyde :

L'oxyde est un composé chimique qui se compose de l'oxygène avec un autre élément chimique moins électronégatif que lui sauf le fluor. Les oxydes font une grande partie du globe terrestre. Il se compose à partir de la réaction d'éléments avec l'air, par exemple l'oxydation de l'argent métallique donne de l'oxyde de l'argent [1].

I.2. Types d'Oxyde :

I.2.1. Oxyde binaire : constitué par l'oxygène et un autre élément.

I.2.2. Oxyde mixtes : sont des phases solides homogènes contenant de plus d'un élément ou des cations d'un seul élément dans plusieurs états d'oxydation [2]. Les cations se combinent avec les ions oxydes O^{2-} pour donner plusieurs structures cristallographiques bien déterminées. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance impact. Ces actions engendrent la variation des propriétés physique et chimiques telles que la structure cristallographiques, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux [3].

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

I.2.2.1. Les pérovskites : sont des oxydes de formule ABO_3 forme minérale du titanate de calcium $CaTiO_3$ ou **A** est un gros cation de la famille de lanthanides et **B** est un petit cation d'un métal de transition (**Ni, Co, Mn...**) [4]. Initialement, elle était un minérale précis, titanate de calcium $CaTiO_3$ mais le terme de pérovskite désigne aujourd'hui un group de composés possédant tous un même arrangement

atomique. Les pérovskites sont les oxydes les plus abondants sur terre. Leur potentiel industriel est très important et fascinant (composants électro-céramique), notamment par ce que, naturelles ou synthétique, les pérovskites ont des propriétés électrique très divers : on connaît des pérovskites isolantes, semi conductrices, conductrices ioniques, conductrices de type métallique et supraconductrices.

I.2.2.2. Les spinelles : des oxydes de formules AB_2O_4 ou **A** et **B** sont dans l'ensemble des éléments font partie des métaux de transition. Il existe des spinelles se composent de cations A^{2+} et B^{3+} (cas de Co_3O_4) et des spinelles formés des cations A^{4+} et B^{3+} (cas de $MnCo_2O_4$) [5].

I.2.2.3. Les pyrochlores : sont des oxydes de formes minérale $A_2B_2O_7$ ou **A** est un cation au degré d'oxydation +3 est **B** au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Ils sont, le plus souvent, des composés à base de terres rares et de cations tétravalents [6, 7].

I.3. Classification des oxydes :

I.3.1. Formule des oxydes Non-métallique:

Appelées des oxydes non-métalliques est plus compliquées que les oxydes métalliques. Cela est dû à l'adjonction du préfixe au nom (oxyde). Il dépend du rapport entre le nombre des composants, c'est à dire de l'oxygène et de l'élément chimique non-métal [8].

Le nom vient de sa composition comme dans le cas des oxydes métalliques mais il subit la dérivation sous forme d'adjonction des préfixes caractéristiques :

Préfixe + oxyde de X

(Ox/non-m)	Préfixe+ oxyde de X	Exemple
(1/2)	X ₂ O - héli - hémioxyde de X	hémioxyde d'iode I ₂ O
(1/1)	XO - mono - monoxyde de X	monoxyde de carbone CO

(2/1)	XO ₂ - di - dioxyde de X	dioxyde de carbone CO ₂
(3/1)	XO ₃ - tri - trioxyde de X	trioxyde de soufre SO ₃

Tableau 1.1 : Préfixe + oxyde de X [4-8].

La formule générale c'est la même que celle des oxydes métalliques - d'abord le symbole d'un élément X, ensuite le symbole d'oxygène O - XO.

Dans le cas où le rapport entre les éléments composants est différent de celui que nous avons indiqué plus haut, par exemple on a deux atomes d'un élément non-métallique et plusieurs atomes d'oxygène, la règle de la nomination est suivante :

Préfixe complexe + oxyde de X

(Nombre d'atomes d'un non-métal + nombre d'atomes d'un oxygène + oxyde de X) :

(Ox/non-m)	Préfixe complexe + oxyde de X	Exemple
(5/2)	X ₂ O ₅ - héli-pent hémipentoxyde de X	hémipentoxyde d'azote N ₂ O ₅
(3/2)	X ₂ O ₃ - sesqui sesquioxycide de X	Sesquioxycide de chlore Cl ₂ O ₃
(7/2)	X ₂ O ₇ - héli-hept Hémiheptoxyde de X	Hémiheptoxyde d'iode I ₂ O ₇

Tableau I.2 : Préfixe complexe + oxyde de X [2-8]

Il y a également les peroxydes, pour les oxydations élevées et les hémioxydes non-métalliques. L'ancienne nomenclature utilisait plutôt les suffixes **(-ique)** et **(-eux)** pour les anhydrides acides.

N₂O₃ - oxyde azote

N₂O₅ - oxyde azotique

H₂O - dioxyde d'hydrogène / eau

I.4. Formule des oxydes métallique :

La formation des noms des composés de l'oxygène et du métal est moins compliquée que la combinaison de l'oxygène et du non-métal. Nous y rencontrons des composés déterminatifs de relation du génitif (X de Y) avec l'omission de l'article devant le déterminant. La formule générale est **MO**, dont **M** signifie un métal, **O** oxygène. Un métal est toujours suivi de l'oxygène, jamais à l'inverse, tandis qu'il faut lire la formule de la fin vers le début, ainsi (oxyde de métal), par exemple : **Oxyde + métal (nombre de valence) [9]**.

Na₂O - oxyde de sodium

I.4.1. Oxydes basiques sont formés avec un métal plus l'oxygène, les oxydes des éléments moins électronégatifs tendent à être basiques. Ils étaient aussi nommés autrefois anhydrides basiques ; car en ajoutant de l'eau, ils peuvent former des hydroxydes basiques. [8, 9] Par exemple :



I.4.2. Oxydes d'acide: sont ceux formés avec un non-métal + oxygène, les oxydes des éléments plus électronégatifs ont tendance à être acides. On les appelait autrefois aussi anhydrides d'acides (nomenclature désaffectée) ; puisqu'ils ajoutent de l'eau, ils forment des oxacides [9].

Par exemple :



I.4.3. Oxydes amphotères : sont formés lorsqu'un élément amphotère participe au composé. Les amphotères sont des oxydes qui peuvent agir comme acide ou base en fonction de qui il réagit. Son électronégativité tend à être neutre et stable, à bas points de fusion et divers usages. Un exemple est l'oxyde d'aluminium [6-9].



I.4.4. Oxydes indifférents : ceux qui sont capables de jouer le rôle d'acides avec les bases puissantes surtout, et le rôle de base avec les acides, surtout ceux qui sont puissants [8].

I.4.5. Oxydes salins : ceux qui résultent de la combinaison d'un oxyde métallique basique avec un oxyde plus oxygéné du même métal, tels sont l'oxyde magnétique de fer l'oxyde brun de chrome [7-9].

I.5. Orthophosphate d'argent (Ag_3PO_4) :

L' Ag_3PO_4 se cristallise dans la structure cubique de groupe d'espace $P4-3n$, avec un paramètre de maille $a = 6,0004 \text{ \AA}$, la structure est une structure des tétraèdres réguliers PO_4 (distance P-O d'environ $1,539 \text{ \AA}$) constituant un réseau cubique centré avec les six ions Ag^+ occupent les positions 12(h) **Figure I.1**. Ceci indique que chaque atome d'Ag en $(0,25 ; 0 ; 0,50)$ occupe l'un des deux sites en $(x ; 0 ; 0,50)$ et $(0,5 - x ; 0 ; 0,50)$. Comme il est montré clairement sur la **Figure I.1**, le nombre de la coordination des atomes d'argent, de phosphore et d'oxygène égale à quatre, où les atomes de Ag et P sont entourés chacun de quatre atomes O, tandis que les atomes O sont entourés de trois atomes d'Ag et d'un atome de phosphore [10, 11].

Le phosphate d'argent (Ag_3PO_4) a attiré une attention considérable depuis qu'il a été découvert par Yi et al.1 en 2010 [10-12]. Son gap est de ~ 2.4 , par conséquent, Ag_3PO_4 est un candidat prometteur pour une application dans le domaine de la photocatalyse principalement pour la dégradation des polluants et la séparation de l'eau. Depuis la découverte du Semi-conducteur Ag_3PO_4 , nombreux mécanismes tels que le dopage anion/cation, construction de composite, dépôt du métal et l'immobilisation avec des matériaux de soutien ont été investiguées pour augmenter sa stabilité et ses propriétés photo-catalytiques [10,11].

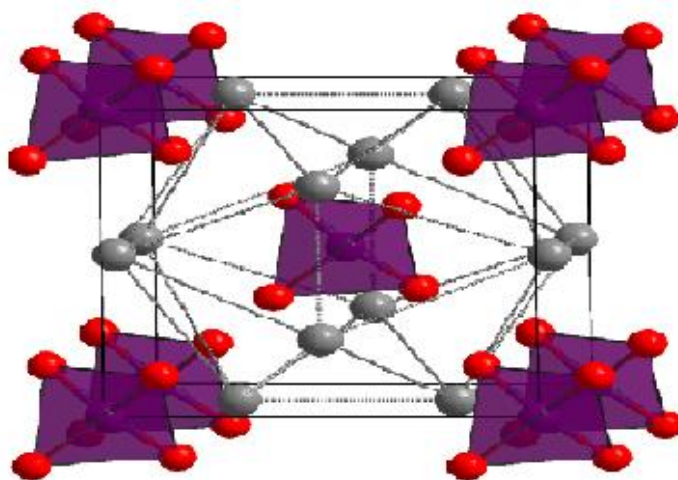


Figure I.1 : Structure cristalline de Ag₃PO₄ [10].

I.6. la photo-catalyse de polluant :

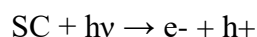
La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo-réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [11]:

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif.
- 3 - Réactions en phase adsorbée.
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals.
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

I.6.1. Principe

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier naturellement ou artificiellement un matériau semi-conducteur intrinsèque ou extrinsèque par exemple, appelé aussi catalyseur. Le semi-conducteur est photoexcité par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique). Un électron est alors photo-libéré dans le semi-conducteur et effectue une transition énergétique de la

bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) du semi-conducteur. Lors de cette transition, des lacunes électroniques, communément appelées des trous noté h^+ , et une surcharge d'électron noté e^- sont créées dans le matériau [12]:



Ce processus de photoexcitation représenté sur la **Figure I.2** forme une paire électron-trou (e^-/h^+).

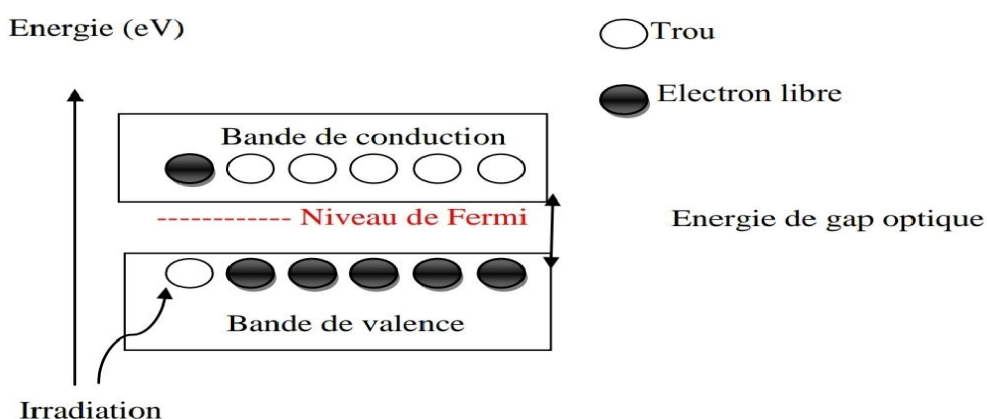


Figure I.2 : Schéma de principe de la formation d'une paire e^-/h^+ [12].

Ces paires électrons-trous générées par le phénomène photo-induit peuvent être recombinaisons par différents processus. Il existe différents mécanismes de recombinaisons des charges e^- et h^+ intervenant dans le volume ou à la surface du semi-conducteur créant une perte énergétique [13].

Dans les réactions de photocatalyse, les semi-conducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photocatalyseur ». Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

- Etre photoactif.
- Etre en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible.
- Etre biologiquement et chimiquement inerte.
- Etre photostable (non photocorrosif).
- Etre peu coûteux et non toxique.

I.6.2. Les semi-conducteurs et la photocatalyse

Pour qu'un semi-conducteur soit photochimiquement actif, le potentiel redox, des trous photogénérés de la bande de valence, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux $\text{OH}\cdot$, pouvant oxyder le polluant organique ciblé et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en surface, en anion superoxyde $\text{O}_2\cdot^-$ [14]. Les photocatalyseurs (semi-conducteurs) ont la propriété d'absorber l'énergie lumineuse supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique) pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce mécanisme sert pour de multiples applications telles que les cellules photovoltaïques, la catalyse chimique, le traitement de surface et de désinfectant. Il existe une grande variété de photocatalyseurs solubles ou non dans un milieu réactionnel pouvant être adaptés à la photocatalyse hétérogène. Le choix d'un photocatalyseur (Tableau I.3) dépend de sa non-toxicité, de sa stabilité et surtout de sa gamme spectrale d'absorption, c'est-à-dire celle correspondant aux photons disponibles pour la photoexcitation et donc potentiellement pour le processus photocatalytique. Le choix du photocatalyseur résulte donc du domaine de longueur d'onde capable d'initier ce processus.

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS [14-21]. Le Tableau I.3 présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique. TiO_2 est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques [22]. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de TiO_2 [18-21].

Semi-conducteur	E_g (eV)	λ_{max} (nm)
TiO_2	3.2	388
SnO_2	3.9	318
ZnO	2.8	443

ZnS	3.7	336
WO₃	2.8	443
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540

Tableau I.3 : Différents photocatalyseurs et leurs énergies de gaps optiques [23].

En revanche, l'énergie de la bande interdite du TiO₂, sous sa forme majoritairement anatase, permet seulement d'être activée par des photons d'énergie supérieure à 3,2 eV à une longueur d'onde de 388 nm [24]. Cet inconvénient, limitant le domaine spectral d'absorption au rayonnement UV, pose un problème majeur d'utilisation du rayonnement solaire dans les applications photocatalytiques. L'utilisation du rayonnement visible offre des gains importants du rendement catalytique en supposant une utilisation efficace des photons. Pour concevoir des photocatalyseurs qui absorbent à lumière visible, deux stratégies ont été proposées. La première est d'élargir la bande d'absorption des photocatalyseurs (tels que TiO₂, ZnS) en les dopant ou en produisant des hétérojonctions entre eux et d'autres matériaux [25– 28], et l'autre implique l'exploration de nouveaux matériaux semi-conducteurs capables d'absorber la lumière visible. Différents composés, tels que BiVO₄ [29], Bi₂WO₆ [30], CaBi₂O₄ [31] et AgCl [32], ainsi que d'autres ont été rapportés comme étant des photocatalyseurs prometteurs sous l'irradiation à la lumière visible. Bien que bon nombre de ces photocatalyseurs soient efficaces pour la dégradation des polluants organiques et la décomposition de l'eau, les réalisations actuelles sont encore loin de l'objectif idéal.

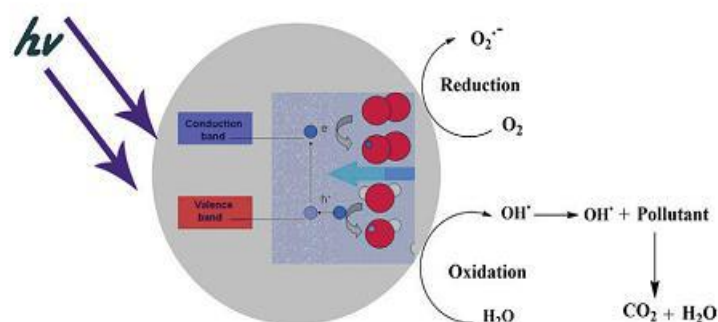


Figure I.3 : Schéma de la production d'oxygène photocatalytique [33].

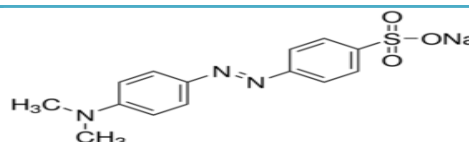
I.6.3. Caractéristiques physico-chimiques des colorants

Nous avons étudié la dégradation photo-catalytique de trois colorants en utilisant Ag₄P₂O₇ comme photo-catalyseur. Les colorants cibles choisis sont : l'orange de méthyle (MO), le rouge Congo (CR) et le bleu de méthylène (MB).

I.6.3.1. Orange de méthyle

Appelé aussi Hélianthine utilisé comme indicateur coloré sa forme acide est l'acide p-diméthylamino-azobenzène sulfonique, sa forme basique est p-diméthylamino-azobenzène-Sulfonâtes de sodium. Les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont détaillées au tableau I.4.

La structure



La masse moléculaire (g/mol) 327,3

Pka 3,39

Formule chimique C₁₄H₁₄N₃O₃SNa

Longueur d'onde maximale λ_{max} 465
(nm)

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques du méthyle orange

I.6.3.2. Rouge Congo

Le rouge Congo (CR) est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Il est à la fois un colorant organique utilisé dans le textile ; qui n'est plus beaucoup utilisé, en raison de sa toxicité ; et un indicateur de pH, il est très soluble dans l'eau.

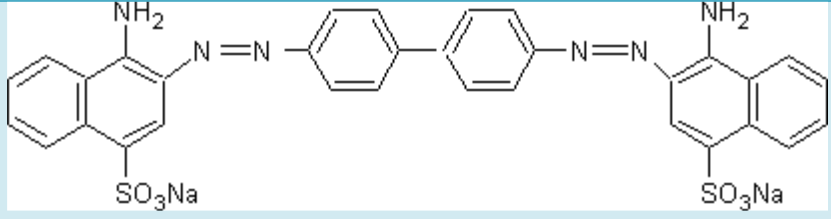
Colorant	Rouge Congo
Structure	
Formule chimique	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
La Masse molaire (g/mol)	696.66
Longueur d'onde maximale (nm)	500 λ_{max}

Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo [34].

I.6.3.3. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un composé organique dérivé de phénothiazine dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-phenazathionium. C'est un colorant particulièrement puissant qui a de nombreuses vertus chimiques. Il est aussi utilisé en chimie et dans l'industrie des colorants [35]. Les propriétés physico-chimiques du méthyle orange sont détaillées au tableau I.6.

Colorant	Bleu de méthylène
-----------------	-------------------

Structure	
------------------	--

Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
-------------------------	----------------------

Masse molaire (g/mol)	319,85
------------------------------	--------

Longueur d'onde maximale λ_{max} (nm)	664
---	-----

Tableau I.6 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène [35].

I.6.3.4. Rhodamine B

La rhodamine B est une substance organique colorante. Comme les autres rhodamines, elle est utilisée comme un traceur dans l'eau pour déterminer les débits et directions et les volumes, d'écoulement et de transport. Les colorantes rhodamine sont fluorescentes et sont ainsi rapidement et à peu de frais détectables par des instruments appelés fluoromètres. Les colorants rhodamine sont abondants dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la spectroscopie de corrélation de fluorescence, l'ELISA.

La rhodamine B est utilisée en microbiologie comme colorant fluorescent histologique, quelques fois en association avec l'auramine O. Le complexe auramine-rhodamine (en) peut colorer les bacilles acido-alcool-résistants (BAAR), notamment Mycobacterium.

La rhodamine B émet vers 610 nm quand elle est utilisée dans un laser à colorants³. Son rendement quantique de luminescence est de 0,65 dans l'éthanol basique⁴; 0,49

dans l'éthanol ; $1,0^6$ ou $0,68^7$ dans l'éthanol à 94 %. Le rendement de fluorescence est dépendant de la température [34].

Référence:

- [1]: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 7(1969)82
- [2]: T. A. Sorenson, S. A. Morton, G. D. Waddill, J. A. Switzer, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 7608 (2002).
- [3]: T. Nakamura, T. Miyamoto, Y. Yamada, *J. Magn. Magn. Mater.* (2003)256, 340
- [4]: mémoire online.com /02/09/1992/m_synthese_et_caracterisation_des oxydes la 3_x_cax Mn207_en_vue_de_le1
- [5]: M.A.L.Nobre, S.Lanfredi, *Appl.Phys.Lett.*82(2003)2284.
- [6]: B.Liu, J.Y.Wang, Y.C.Zhou, T.Liao, F.Z. Li *Acta Materialia* Volume55(2000) 2949–2957.
- [7]: Lei, Xiwen Song, Shengli, volume 40, Issue 7, part A, August 2014, Yonghe Zhang, Min Xie, Fen Zhoua, Xiangzhong Cui, *Xin geng* pages 9151-9157.
- [8]: Kaczmarek Karolina, University Press, Poznan, 978-83- (2009)
- [9]: E.Chater, Synthèse par voie sol gel et céramique d'oxydes mixtes et application, mémoire de Doctorat, UNIVERSITE DE ORAN Mohamed Boudiaf, 2012-2013
- [10]: *Inorganic chemistry* , Egon Wiberg, Nils Wiberg, Arnold Frederick Holleman , Academic Press , (2001) 721
- [11]: F.H. Firsching. *Anal. Chem.* **33** (7) (1961) 873–874.
- [12]: Chisholm, Hugh, *Encyclopedia Britannica*. Vol. 21 (11th^{ed}). Cambridge University Press. (1911) 475.
- [13]: C. Minero et D. Vione, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 67(2006)257-269.
- [14]: D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar, et A. A. Beenackers, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77(2006)102-116.
- [15]: S. Chatterjee, S. Sarkar, et S. N. Bhattacharyya, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 81, (1994)199-203.
- [16]: S. Feng, J. Zhao, et Z. Zhu, *Mater. Sci. Eng. B*, vol 150(2008)116-120.
- [17]: M. Qamar, M. A. Gondal, et Z. H. Yamani, *Catal. Commun*, vol. 10(2009)1980-1984.
- [18]: Suja P. Devipriya, Suguna Yesodharan, *Jor of environmental biology* 31(2010)247-249.
- [19]: B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, et V. Murugesan, *J. Environ. Sci. Health Part A*, vol. 34(1999)1829-1838.
- [20]: J. M. Herrmann *et al*, *Catal. Today*, vol. 54(1999)353-367.
- [21]: J.-M. Herrmann, M.-N. Mozzanega, et P. Pichat, *J. Photochem.*, vol. 22, no 4, p(1983)333-343.
- [22]: D.M. Blake US Dept. Of Commerce. Springfield, USA. Update number 3 to January 2000.
- [23]: S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, et W. Gernjak, *Catal. Today*, vol. 147(2009)1-59.
- [24]: S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne, et D. D. Dionysiou, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5(2014)2543-2554.
- [25]: G. Wu, J. Wen, S. Nigro, et A. Chen, *Nanotechnology*, vol. 21(2010)085701.
- [26]: Y. Tian, G.-F. Huang, L.-J. Tang, M.-G. Xia, W.-Q. Huang, et Z.-L. Ma, , *Mater. Lett.*, vol. 83, p. 104-107, sept. 2012.
- [27]: Y. Chen, G.-F. Huang, W.-Q. Huang, B. S. Zou, et A. Pan, « Enhanced visible-light photoactivity of La-doped ZnS thin films », *Appl. Phys. A*, vol. 108(2012)895-900.
- [28]: L. Feng, K. F. He, et W. P. Chen, *Adv. Mater. Res.*, vol. 399-401(2012)1272-1275.
- [29]: Y. Hu et al., *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 104(2011)30-36.
- [30]: Y. Chen, Y. Zhang, C. Liu, A. Lu, et W. Zhang, *Int. J. Photoenergy*, vol 3(2012)1-6.
- [31]: J. Tang, Z. Zou, et J. Ye, *Chem. Int. Ed.*, vol. 43(2004)4463-4466.
- [32]: D. Chen, S. H. Yoo, Q. Huang, G. Ali, et S. O. Cho, *Chem. - Eur. J.*, vol. 18(2012)5192-5200.

[33]: Fessi, Nidhal. THES. Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering 12/2018.

[34]: Guiza, Sami et Mohamed Bagane. Journal of Water Science, volume 26(2013)39–50.

[35] : S.Fatima Zahra. Mémoire de Magister : Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. (2013), Université de Tlemcen.

I. Diffractions de rayon X :

Wilhelm Conrad Röntgen découvrit de mystérieux rayons capables de passer au travers du corps humain en 1895[1]. A cause de leur nature inconnue, il les appela rayons X. Les rayons X sont, des ondes électromagnétiques situées au delà du bleu dans le spectre électromagnétique. Ils sont situés entre les ultraviolets et les rayons gamma (longueur d'onde comprise entre quelques dixièmes d'Angströms et quelques Angströms soit typiquement de l'ordre de grandeur des liaisons interatomiques).

Laue a proposé que les cristaux étaient des structures périodiques, et qu'il serait possible en utilisant les rayons X d'avoir un schéma de diffraction sur une plaque photographique. Ceci fut examiné expérimentalement en 1912 par deux de ses étudiants, P. Knipping et W. Friedrich, qui ont trouvé le premier diffractogramme d'un cristal, en utilisant les rayons X sur du sulfate de cuivre [2]. Cette expérience permit d'indiquer que les rayons X sont des ondes électromagnétiques au même titre que la lumière et révéla la nature périodique des cristaux.

La phase majeure suivante fut le travail de Sir William Henry Bragg qui dessina le spectromètre d'ionisation de Bragg, ancêtre des diffractomètres modernes au milieu des années 1890. A la suite de l'expérience de Laue de diffraction des rayons X sur un cristal, son fils Sir William Lawrence Bragg a révélé la dualité onde corpuscule des rayons X [3]. Ce découvert lui permit de définir en 1912 la loi de Bragg qui permet de déterminer la structure cristalline d'un matériau solide [4].

La technique de diffraction X a été ensuite développée par Debye & Scherrer (1916) [5] et par Hull (1917,1919) [6,7] et donc souvent nommée la méthode Debye- Scherrer-Hull.

L'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée comme l'une des plus performantes et plus souples techniques de caractérisation pour l'identification et la détermination qualitative et quantitative des phases cristallines des solides [8].

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence ; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh [9].

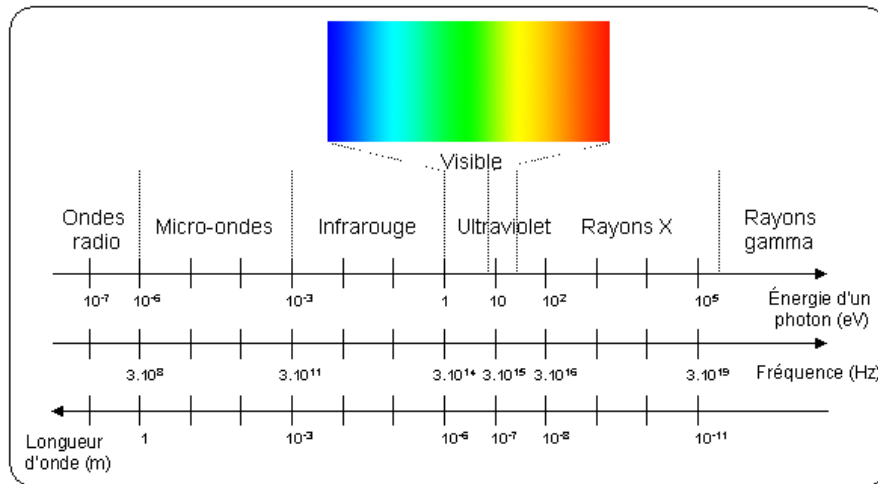


Figure II.1 : Spectre des ondes électromagnétiques [10]

I.2. Principe de diffraction des rayons X :

Le rayon X incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi frappe sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut :

$2d \sin \theta = n\lambda$ relation de Bragg

d est la distance interarticulaires, λ la longueur d'onde et n l'ordre de la réflexion. Cette relation, indique qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer l'information quantitative et qualitative de la structure cristalline du solide. A partir des amplitudes des ondes réfléchies, la structure atomique du motif peut être déterminée [11].

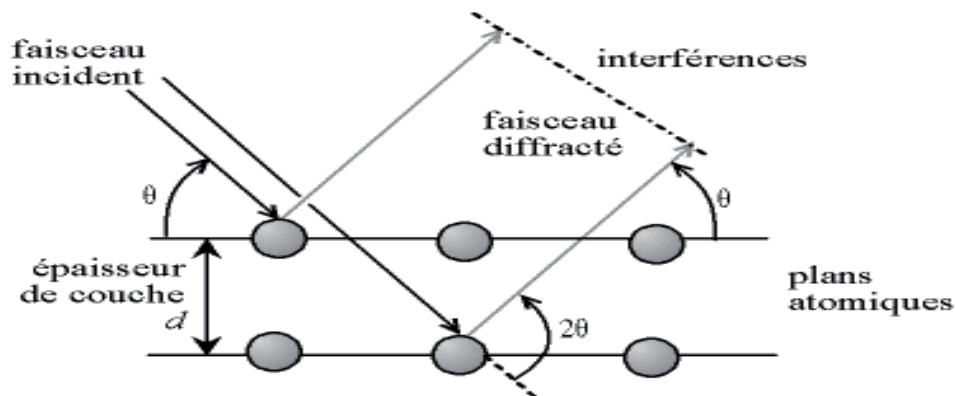


Figure II.2 : Principe de la loi de Bragg [12]

L'équation de Bragg possède deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ . Pour atteindre les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres peut être arbitrairement fixe. Le choix du paramètre variable détermine deux façons dans la technique :

- θ fixe, λ variable : méthode de Laue.
- λ fixe, θ variable : méthode du cristal tournant ou méthode de poudres [13].

II. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le rayonnement infrarouge (IR) a été découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel.

Son domaine est localisé entre la région du spectre visible, au-delà du rouge, et des ondes hertziennes et s'étend de 12500 à 10 cm^{-1} . Il est arbitrairement divisé en trois catégories (Fig.1) :

- Le proche infrarouge entre 12500 et 4000 cm^{-1}
- Le moyen infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1}
- Le lointain infrarouge entre 400 et 10 cm^{-1}

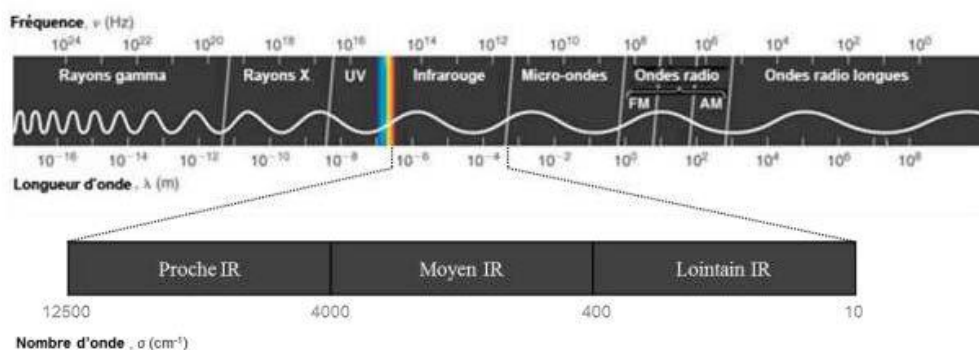


Figure II.3 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique [14]

C'est dans le moyen infrarouge que l'on retrouve l'énergie des mouvements internes de la molécule (les vibrations moléculaires) qui est unique pour chacune d'entre elles. Les fréquences de ces vibrations moléculaires dépendent de la masse de l'atome, de la géométrie et de la nature des liaisons chimiques. On obtient ainsi des informations sur la structure moléculaire et l'environnement local des liaisons chimiques [15].

Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution. Thèse de doctorat de Chimie. Université Pierre et Marie Curie. 22 septembre 2015.

L'équipement RX utilisé dans ce travail est X-Ray diffractometer (Bruker D8 Advance, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)).

Spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible

est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition électronique(s). Cette spectroscopie fait partie des méthodes

de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Cette technique consiste à mesurer la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. Effectivement, lorsqu'une lumière d'intensité I_0 traverse cette solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible [16]. L'absorbance est définie comme suit:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T$$

I_0 : Intensité de la lumière incidente I : Intensité lumineuse transmise.

La loi de Beer-Lambert montre que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration et de l'épaisseur de la solution. $A = \log \frac{I_0}{I} = A\lambda$ Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité). $\epsilon\lambda$: Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité (L/mol/cm). C : Concentration de la substance absorbante (mol/L). Le spectromètre ultraviolet-visible utilisé dans ce travail de mémoire est de type UV-Vis-spectrophotomètre (JascoV-650).

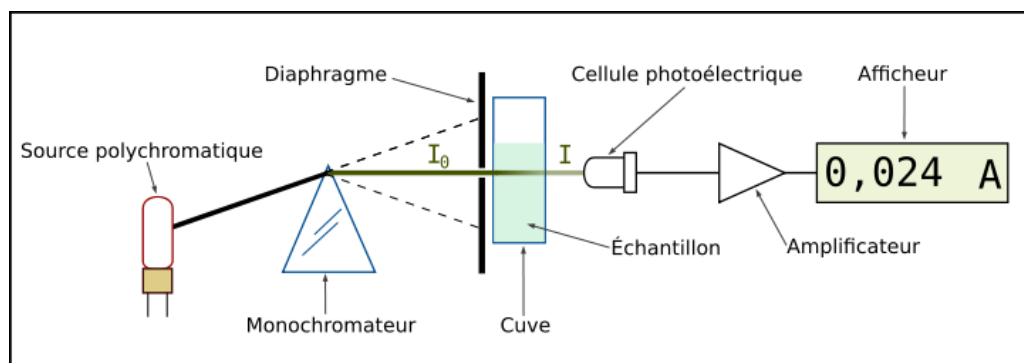


Figure II.4 : Principe de fonctionnement d'une spectroscopie UV-Visible [16].

III. Méthode de synthèse de la poudre de Ag_3PO_4

Ag_3PO_4 a été synthétisé par précipitation chimique en utilisant du pyrophosphate de potassium (KH_2PO_4) et du nitrate d'argent (AgNO_3) comme précurseurs chimiques de départ. Les deux sels (AgNO_3 , KH_2PO_4) utilisés pour la synthèse ont été dissous dans l'eau distillée à température ambiante sous agitation constante pendant 10 min. L'un des deux

solutions et ajoutée doucement sur l'autre sous agitation. La solution mère a été laissée sous agitation pendant 20 min.

Le précipité solide final d'une couleur jaune a été séparé de la phase liquide par centrifugation à 7000 rpm pendant 5 min, lavé avec de l'eau dionisée et de l'acétone (50% de l'eau et 50% de l'acétone) cinq fois la sixième fois avec de l'eau dionisée. Le précipité final séché dans une étuve de laboratoire à 60°C pendant 2 h. La **Figure II.6** montre brièvement (par photos) les différentes étapes à suivre pour la synthèse de la poudre de Ag_3PO_4 par précipitation chimique.

m (g)	n (mM)	V (ml)
AgNO_3 1.35g	8	50
KH_2PO_4 0.66	2	50

Tableau II.1. Quantités de précurseur mises en œuvre

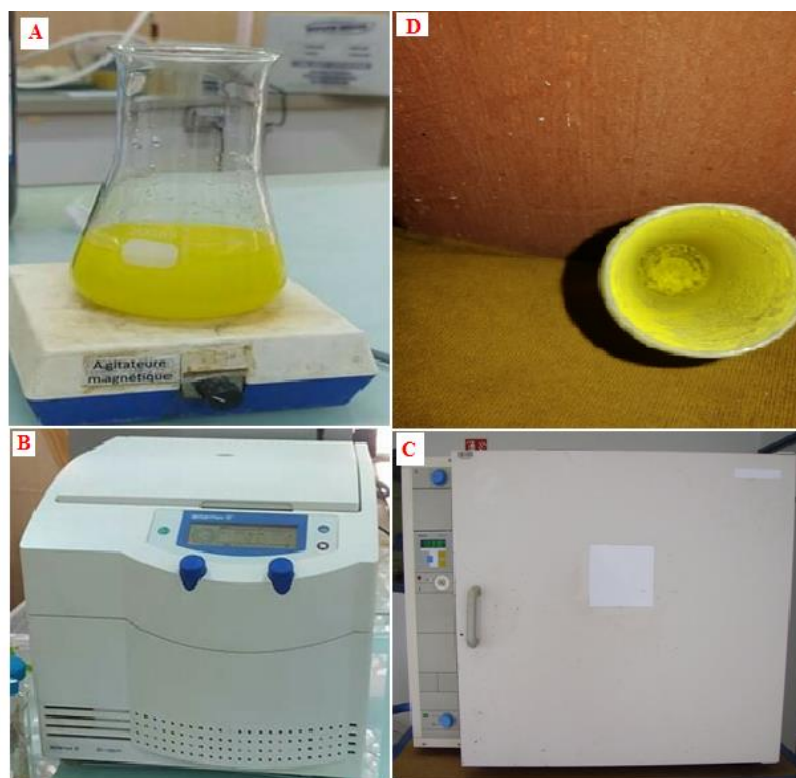


Figure II.6 : présentation (par photos) de A à D des différentes étapes à suivre pour la préparation de la poudre Ag_3PO_4 par précipitation chimique.

Evaluation photo-catalytique

L'activité photo-catalytique du catalyseur préparé a été estimée par le suivi de la concentration du polluant en solution aqueuse en fonction du temps d'irradiation solaire dans une installation simple. Les polluants utilisés est le Rhodamine B (RhB). Ce colorant a été choisi à cause de son vaste utilisation dans le secteur textile et sa toxicité. La concentration massique des solutions aqueuses contenant la molécule à dégrader était de l'ordre de 50 mg/L pour le Rhodamine B. Le taux de la dégradation de photo-catalyseur Ag_3PO_4 sous irradiation lumineuse solaire est évalué pour le colorant.

Pratiquement, 25 mg de la poudre de Ag_3PO_4 est dispersé dans une solution aqueuse de volume 50 ml contenant le colorant. Le mélange est mis dans cristalliseur en verre recouverte de film plastique autocollant. Avant l'irradiation du la solution par le soleil, le milieu est mise sous agitation magnétique sous obscurité pendant 50 minutes, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Après un temps égal à 50 min, la concentration est presque stabilisée quel que soit le couple adsorbant/adsorbat. Après 50 min d'adsorption, La solution a été exposée au soleil (70 mW/cm) et le chronomètre commence à compter le temps (**Figure II.7**). Durant l'activité photo-catalyse des prélèvements de 5 ml ont été prises, à des intervalles du temps croissants, le prélèvement a été centrifugée sous 3000 rpm pendant 5 min puis filtrée pour éliminer le catalyseur. Le filtrat résultant a été analysé par le spectrophotomètre UV.



Figure II.7 : La solution a été exposée au soleil et le chronomètre commence à compter le temps

Référence

- [1] P.E. Werner. *Chemica Scripta*. 26A (1986)57-64.pdf.
- [2] R.A. Young et D.B. Wiles. *Journal of Applied Crystallography*. 15 (1982).430-438.
- [3] W. H. Bragg. *Nature* 78. 271(1908)293-294.
- [4] R.J. Hill. et R.X. Fisher. *Journal of Applied Cryst.* 23 (1990).462-468.
- [5] R.A. Young., E. Prince. et R.A. Sparks. *Journal of Appl. Cryst.* 15 (1982)357-359 .
- [6] K. Sudaranan. et R.A. Young. *Acta Cryst.* B25(1969) 1534.
- [7] H.M. Rietveld. *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65-71.
- [8] M. Fransen. *Faster X-ray powder diffraction measurements.* (2002) 42-49.
- [9] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg. *Processus d'interaction entre photons et atomes*, Ed, EDP Sciences. (2001)87.
- [10] R. A. Serway, *Physique: Optique et physique moderne.* (1992)133-134.
- [11] H. BOUCHARB. *Synthèse et étude structurale des phosphates mixtes des métaux à valence I et II. MEMOIRE DE MAGISTERE. UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE.* 13/12/ 2010.
- [12] A. Bouhali, *Thèse de Magistère, Université de Constantine,* (2005).
- [13] Jean-Pierre Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux* (1997).
- [14] Jean Barralis et Gérard Maeder, *Métallurgie ; élaboration, structures propriétés, normalisation,* (1999).
- [15] : *Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ à l'étude des réactions de complexation à l'interface solide/solution . Thèse de doctorat de Chimie. Université Pierre et Marie Curie.* 22 septembre 2015.
- [16] Ninfa AJ, Ballou DP (2004). *Fundamental laboratory approaches for biochemistry and biotechnology.* Hoboken: Wiley. p. 66

I. Résultats et discussion

I. 1. Diffraction des rayons X

La poudre élaborée par la précipitation chimique a été caractérisée par la diffraction des rayons X (DRX). Le diffractogramme des rayons x de la poudre synthétisée de Ag_3PO_4 est présenté dans la **Figure III.1**.

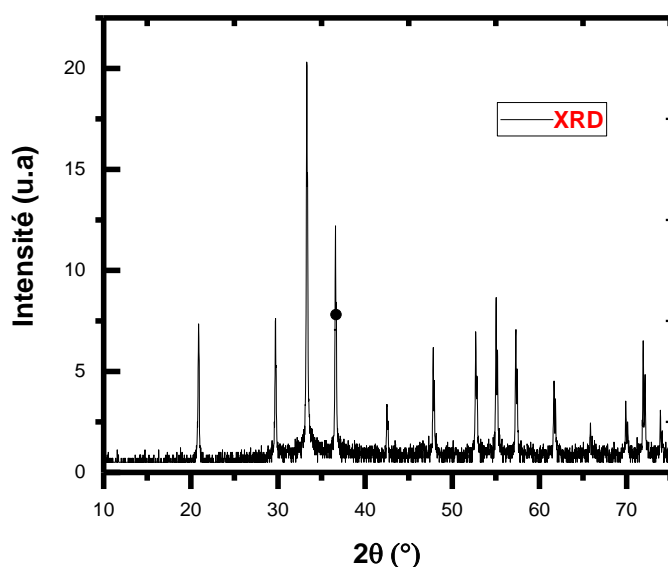


Figure III.1 diffractogramme de la poudre synthétisée de Ag_3PO_4

La **Figure III.1** montre un schéma XRD typique de Ag_3PO_4 tel que synthétisé. La poudre de Ag_3PO_4 est indexée par des pics caractéristiques de Ag_3PO_4 pure. A titre de référence, l'indexation des pics d' Ag_3PO_4 est réalisée en se basant sur le spectre DRX d'orthophosphate préparée par la méthode liquide-solide (L-S) [1]. Parmi les pics de diffraction, les plus intenses trouvés à des angles de diffraction 2θ de 21° , 30° , 34.4° et 37° , 48° , 53° , 55° , 57° et 72° appartiennent à la phase cubique (ICDD-PDF N° 06-505). Pas de pics de diffraction liés à Ag métallique ou autre phases secondaire ont été détectés. Le diffractogramme montre aussi des raies fines et bien résolues, caractéristiques d'une orthophosphate d'argent bien cristallisée. Notre diffractogramme est conforme aux ceux de résultats précédents rapportée [1-4].

La méthode de Scherrer est utilisée pour calculer la taille de cristallites existantes dans la poudre élaborée en mesurant la largeur des pics de diffraction des rayons X à l'aide de l'équation de Scherrer [5] :

$$D_{hkl} = K \lambda / [\beta \cos(\theta)]$$

- D_{hkl} : taille des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) ;
- K : est la constante de Scherrer (facteur de forme)
- l : si l'on utilise la largeur intégrale ; Scherrer a en fait utilisé la largeur intégrale pour établir sa formule ;
- β est la largeur à mi-hauteur FWHM (Full Width at Half Maximum), $\beta = 0,89$
- λ : est la longueur d'onde du Cu des rayons X $\lambda = 0.154$ nm ;

L'équation de Scherrer devient alors [5] :

$$D_{hkl} = 0,89 \lambda / \beta \cos\theta$$

En utilisant la formule de Scherrer, une estimation de la taille des cristallites pour les poudres de Ag_3PO_4 a été calculé. L'équation de Scherrer révèle que la taille des cristallites est de ~ **54 nm**.

II. 2. Activité photo-catalytique

II. 2.1 Photo dégradation de la Rhodamine B

La rhodamine B est un colorant rose caractéristique des polluants textiles. Son spectre d'absorbance est montré **Figure III.2-b**

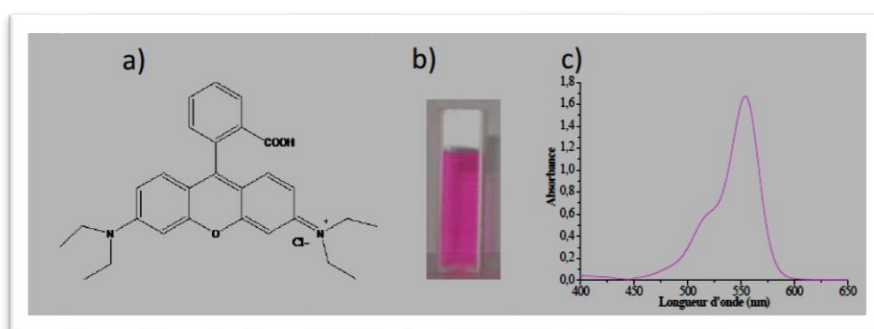
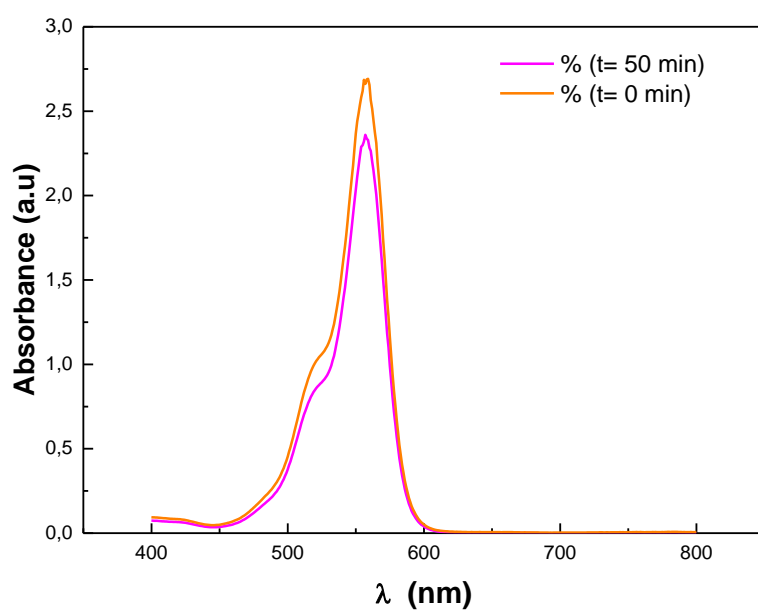


Figure III.2 a-Spectre d'absorption de RhB photo-dégradé sans catalyseur Ag_3PO_4 pendant 50 min d'irradiation solaire (Photolysis) effectué dans ce travail, b- spectre d'absorbance de RhB ainsi sa structure moléculaire [6]

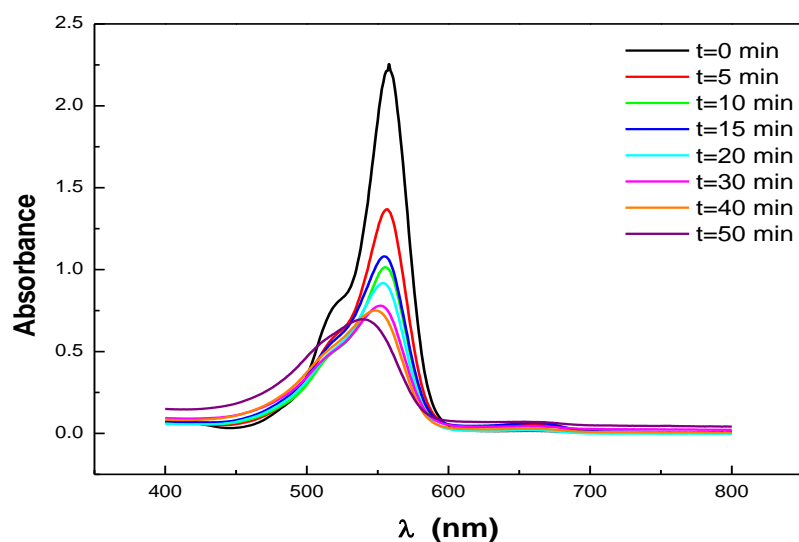


Figure III.3 Spectre d'absorption de RhB photo-dégradé en présence de Ag_3PO_4 pendant 50 min d'irradiation solaire

L'évolution de l'absorbance de la solution de rhodamine B en fonction du temps est donnée pour Ag_3PO_4 dans la **Figure III.2-a**. Tous les processus photo-catalytiques ont été soigneusement surveillés en mesurant les bandes d'absorption maximales de ce colorant à des intervalles de temps prédéterminés. L'absorbance de la solution diminue au cours du temps d'exposition au soleil et cette diminution s'accompagne d'un décalage vers le bleu du maximum d'absorbance. Un processus de n-de méthylation a donc lieu et conduit à une dégradation de 69% de l'espèce diméthyle rhodamine ($\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$), après 50 minutes d'irradiation solaire [6, 7].

La bande d'absorption intense centrée à 554 nm pour RhB, couramment détecté en spectroscopie UV-vis, provient de la transition de $\pi-\pi^*$ (c'est-à-dire, la molécule de rhodamine N,N,N',N'-tri-tétraéthylée) de liant HOMO à anti-liant LUMO le long de la plus grande dimension du système conjugué [7]. La présence d'un épaulement à 521 nm est souvent liée au gradateur de RhB. Ce type d'agrégation consiste en moment de transition en grande partie parallèle au grand axe de la molécule, formant un empilement presque vertical. Les spectres solaires de RhB sans photo-catalyseur (**Figure III.3**), une photolyse de 4% pour RhB a été observée après 50 min d'exposition au soleil. En présence du photo-catalyseur Ag_3PO_4 , une

réduction de la bande d'absorption maximale dans RhB a été remarquée lorsque le temps d'exposition à l'irradiation solaire a été augmenté.

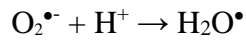
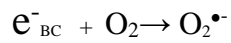
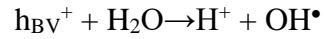
Temps de la photo- dégradation (min)	Photo-dégradation (%)
5	39
10	51
15	54
20	59
30	65
40	67
50	69

Tableau III.1 Ce tableau montre la photo-dégradation de RhB à la présence de Ag_3PO_4

I. 2.2 Mécanisme de photo-catalyse de la rhodamine B

D'après les résultats rapportés dans la littérature [7-9] via l'analyse des spectres d'absorption UV-Vis de la rhodamine B, deux processus compétitifs se produisent simultanément au cours de la photo-dégradation de la RhB : la N-dééthylation et la décomposition de la structure chromophore de la RhB. Les spectres d'absorption de la rhodamine B, photo-dégradé sous irradiation solaire en présence de la poudre de Ag_3PO_4 , ont montré que la diminution de l'intensité de la bande caractéristique de la Rh B à 554 nm s'accompagne d'un décalage vers le bleu révélant la formation des espèces de N-deéthylés de la rhodamine B. Ce processus n'est pas remarqué à la première phase de la photo-dégradation à cause de la forte concentration de la RhB et du faible rendement des intermédiaires N-deéthylés formés. La diminution de la concentration de la rhodamine B au cours de l'activité photo-catalytique, correspond à une augmentation progressive du nombre de structures N-deéthylées de RhB. Par conséquent, le processus de N-dééthylation devient plus important et induit un déplacement de la bande principale vers le bleu du spectre d'absorption de la Rh B. Toutefois, la forte diminution de l'intensité de la bande d'absorption est accompagnée par un changement de la couleur de la solution, du rose foncé en rose très clair, indiquant que l'ensemble des structures chromophores conjuguées de la molécule de RhB ont été déminéralisées par un processus de photo-oxydation.

Le mécanisme de la photo-dégradation de la rhodamine B proposé sous irradiation solaire en présence des poudre de Ag_3PO_4 est le suivant : Après l'adsorption des molécules RhB sur la surface de Ag_3PO_4 , et la génération des paires h^+ / e^- par excitation UV des oxydes, les e^- réagissent avec les molécules O_2 adsorbées pour former les radicaux libres $\text{O}_2^{\bullet-}$ et les trous photo générés forment des radicaux hydroxyles très réactifs par réaction avec les molécules d'eau et les ions OH^- selon les réactions suivantes [9] :



Ces réactions qui se produisent durant l'activité photo-catalytique entraînent une séparation efficace des paires électrons /trous photo-générés, qui jouent un rôle central dans la photo dégradation de la RhB.

Références

- [1] Z. Yi et al, Nat. Mater., vol. 9, no 7(2010)559- 564.
- [2] Q.H. Zhang, L. Gao, J.K. Guo, Appl. Catal. B: Environ. 26(2000)207.
- [3] H. Hu, Z. Jiao, H. Yu, G. Lu, J. Ye, et Y. Bi, J. Mater. Chem. A, vol. 1, no 7(2013)2387, 2013.
- [4] X.-Z. Li, K.-L. Wu, C. Dong, S.-H. Xia, Y. Ye, et X.-W. Wei, Mater. Lett., vol. 130(2014)97- 100.
- [5] N. Fairley, CasaXPS: Spectrum Processing Software for XPS, AES and SIMS, Versio2.3.15, Casa Software Ltd., Cheshire, UK, 2009.
- [6] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 5845–5851.
- [7] Y. Zhao, C. Li, X. Liu, F. Gu, J. Alloys Compd. 440 (2007) 281–286.
- [8] Y Keriti, R Brahimi, Y Gabes, S Kaci, M Trari - Solar Energy, 2020
- [9] L. Tolvaj, K. Mitsui, D. Varga, Wood Sci. Technol. 45 (2010) 135–146.

Conclusion générale

En résumé, Ag_3PO_4 a été synthétisé avec succès par la précipitation chimique à température ambiante. Cette méthode de synthèse a donné la formation de plusieurs microparticules cubiques. L'analyse XRD a montré que ce matériau a une phase cubique, dont la présence des pics de diffraction intenses et des raies fines et bien résolues, caractéristiques d'une orthophosphate d'argent bien cristallisée.

En termes de propriété photo-catalytique, Ag_3PO_4 a montré une bonne performance pour la dégradation de la RhB (50 min). L'utilisation de capteurs de radicaux dans la solution de RhB a révélé que les espèces actives h^+ et O^{2-} participent efficacement à la photo-dégradation. Malgré la stabilité structurelle, les tests de recyclage ont montré une réduction significative de l'efficacité photocatalytique de Ag_3PO_4 . Ce comportement a été attribué à l'apparition de plusieurs défauts (pièges de paires électrons/trous) dans les microcristaux au cours des étapes d'exécution du cycle. En particulier, Ag_3PO_4 est un candidat prometteur pour la formation d'hétéro-structures avec d'autres matériaux en poudre pour la dégradation d'autres polluants sous irradiation solaire et ultraviolette/visible.