



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel

Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de chimie

Mémoire présenté pour obtenir

Le diplôme de Master en chimie

Option : Chimie des Matériaux

Intitulé

Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène et du rouge
de méthyle en solution aqueuse en utilisant
des oxydes mixtes

Présente Par :

**BENKEDIDAH
KAIBACHE**

**HADJER
AHLAM**

Soutenue le 03/07/2022

Devant le jury composé de :

| | | | | | |
|--------------------|-----|------|---------|-------|------------|
| Dr F Z. AKIKA | MCA | Univ | M.S.B.Y | Jijel | Présidente |
| Dr. A. KHALED | MCA | Univ | M.S.B.Y | Jijel | Examineur |
| Dr. H. BOUCHELOUKH | MCA | Univ | M.S.B.Y | Jijel | Encadreur |

Année universitaire 2021/2022

Remerciements

Nous rendons grâce à Dieu qui nous a donné la volonté, l'aide, la patience et le courage pour accomplir ce modeste travail.

Nous voudrions remercier avant tout, notre encadreur BOUCHELOUKH HADJIRA. Docteur à l'université de Jijel. Merci infiniment de nous avoir orientés, conseillé et critiqués quand le besoin se faisait sentir, mais surtout pour sa disponibilité et d'avoir été tout simplement présent toujours là pour nous écouter et nous redonner confiance.

Nos remerciements vont également aux membres du jury

Dr. FATIMA ZOHRA AKIKA de l'honneur qu'elle nous a témoigné en acceptant de présider le jury de cette mémoire et Dr. KHALED AMMAR pour avoir accepté de participer et d'évaluer ce travail.

Nous remercions M^{elle} AOUN NARIMENE doctorante a université MSB à Jijel pour son soutien et son aide ; aussi tous les ingénieurs du laboratoire de chimie pour leur aide et leur gentillesse.

Nous avons l'honneur de remercier les professeurs du département de chimie.

Et enfin, un grand merci à tous ceux et celles qui nous ont aidé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

A tous, un grand merci

Dédicace Hadjer

A mon très cher père **Messaoud**

Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es. Grâce à toi **Abi** j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime **Abi** et j'implore le tout-puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

A mon chère mère **Sabrina**

Aucune dédicace très chère maman, ne pourrait exprimer la profondeur des sentiments que j'éprouve pour vous, vos sacrifices innombrables et votre dévouement firent pour moi un encouragement. Vous avez guetté mes pas, et m'avez couvé de tendresse, ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Vous m'avez aidé et soutenu pendant de nombreuses années avec à chaque fois une attention renouvelée. Puisse Dieu, tout puissant vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.

A ma chère sœur **Oumaima**

A ma belle enfant gâtée, ma petite princesse ma sœur **Asma**

Ames cher frères **Yakoub et Abd El Ali**

A toute ma famille

A tous mes amis et camarades

A doctorante Aoun Narimene et mon encadrante Bouchelokhe Hadjira

A mon binôme ahlam

A tous ceux qui m'ont aidée, de près ou de loin, pour réaliser ce travail

A tous ceux que j'aime

Dédicaces Ahlam

A la source de force, mon père *Abdalahadi*

« L'homme qui est sacrifié pour mon bonheur et ma réussite pendant mes études. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, qu'Allah te préserve et te procure santé et longue vie ».

A la source d'amour, ma mère *Fareda* ; aucune dédicace très chère maman, ne pourrait exprimer la profondeur des sentiments que j'éprouve pour vous, vos sacrifices innombrables et votre dévouement firent pour moi un encouragement. Vous m'avez aidée et soutenu pendant de nombreuses années avec à chaque fois une attention renouvelée. Puisse Dieu, tout puissant vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.

A ma sœur *Naziha*

A mes frères Adel, Hossem, Marwan, Samir et Aymen

A ma petite princesse Inas

A toute ma famille

A tous mes amis et camarades

A mon binôme Hadjer

A tous ceux qui m'ont aidée, de près ou de loin, pour réaliser ce travail

A tous ceux que j'aime

Je dédie ce modeste travail

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante..... | 5 |
| Tableau I.2: Propriété de bleu de méthylène | 7 |
| Tableau I.3: Propriété de rouge de méthyle | 8 |
| Tableau I.4: Différents photocatalyseurs et leurs énergies de gaps optiques..... | 12 |
| Tableau I. 5: Rayon ionique de quelques ions | 14 |
| Tableau I.6: relation entre le rapport rayon du cation et celui de l'anion avec l'environnement du cation | 14 |
| Tableau I.7: Evolution des structures cristallines en fonction de t | 18 |
| Tableau I.8: Etude comparative des différentes méthodes de synthèse | 23 |
| Tableau II.1: Principaux réactifs utilisés..... | 28 |
| Tableau III.1 : La taille des cristallites a été mesurée par l'équation..... | 43 |
| Tableau III.2: Comparaison entre les différents effets photocatalytiques des matériaux ... | 55 |
| Tableau III.3: Comparaison entre les différents effets photocatalytiques des matériaux ... | 65 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure I.1: exemple d'un colorant azoïque rouge ciagno..... | 6 |
| Figure I.2: Schéma représentatif du principe de la photocatalysé | 9 |
| Figure I.3: Schéma de principe de la formation d'une paire e^-/h^+ | 10 |
| Figure I.4: Minéral CaTiO_3 à l'état naturel..... | 15 |
| Figure I.5: Deux façon de représenter la structure pérovskite | 16 |
| Figure I.6: La structure pérovskite SrTiO_3 (Origine sur le cation B) | 17 |
| Figure I. 7: Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaédre | 18 |
| Figure I.9: Organigramme de Synthèse de pérovskites par la méthodeaux citrates ou sol-gel. | 22 |
| Figure II. 1. différentes étapes de préparation de la poudre SrCoO_3 par sol gel..... | 30 |
| Figure II. 2 Différentes étapes de préparation de la poudre SrSnO_3 par sol gel. | 31 |
| Figure II. 3 Diffractomètre de rayons X | 34 |
| Figure II.4: Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre | 35 |
| Figure II. 5: Photographie du spectrophotomètre UV-Visible utilisé..... | 37 |
| Figure III.1 DRX de $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ | 40 |
| Figure III.2 : Spectre DRX de SrSnO_3 | 40 |
| Figure III.3: Spectre DRX de SrCoO_3 (30%) et TiO_2 (70%) | 41 |
| Figure III.4: Spectre DRX du système SrCoO_3 (30%) et ZnO (70%)..... | 42 |
| Figure III.5: Spectre DRX du système SrCoO_3 (30%) et ZrO_2 (70%) | 42 |
| FigureIII.6 : Spectre IRTF de SrSnO_3 et SrCoO_3 | 43 |
| FigureIII.7: (a) Spectre UV-visible de SrCoO_3 | 45 |
| Figure III.8: (a) Spectre d'absorption UV-Visible de SrSnO_3 | 46 |
| FigureIII.9: (a)Spectre d'absorption UV-Visible de $\text{SrCoO}_{3(50\%)/\text{ZrO}_{2(50\%)}$ | 46 |
| FigureIII.1.10: (a) Spectre d'absorption UV-Visible de $\text{SrCoO}_{3(30\%)/\text{ZnO}(70\%)}$ | 47 |
| Figure III.11: (a) Spectre d'absorption UV-Visible de $\text{SrCoO}_{3(30\%)/\text{TiO}_{2(70\%)}$ | 47 |
| Figure III.12: Mesure le pH_0 de SrCoO_3 et SrSnO_3 dans 40ml de $[\text{NaNO}_3] = 0,1\text{M}$ | 48 |
| Figure III.13: Courbes d'étalonnages de la solution de BM et de RM..... | 49 |
| Figure III.14: Spectre du bleu de méthylène $[\text{BM}]=10^{-5}\text{ M}$ | 50 |
| Figure III.15: photolyse de $[\text{BM}]=10^{-5}\text{M}$ en fonction du temps | 50 |
| Figure III.16: Adsorption $[\text{BM}].10^{-5}$ avec 1g/L SrCoO_3 et SrSnO_3 | 51 |
| Figure III.17: le taux de dégradation de BM on utilisant de $\text{SrCoO}_3,\text{ZrO}_2$ et la jonction $\text{SrCoO}_3/\text{ZrO}_2$ | 53 |
| Figure.III.18: le taux de dégradation de BM on utilisant de $\text{SrCoO}_3,\text{TiO}_2$ et la jonction $\text{SrCoO}_3/\text{TiO}_2$ | 54 |
| Figure.III.19: Dégradation photocatalytique de $[\text{BM}]=10^{-5}\text{M}$ en présence de $[\text{SrCoO}_3]$, $[\text{ZnO}]$ et $[\text{SrCoO}_{3(30\%)/\text{ZnO}(70\%)]=1\text{g/L}$ | 55 |
| Figure III.20: Spectre UV du RM | 56 |
| Figure III.21: Photolyse de $[\text{RM}]=5.10^{-5}\text{M}$ en fonction du temps d'irradiation ($\text{pH}=\text{neutre}$) | 57 |
| Figure III.22: Adsorption du RM sur SrCoO_3 (1g/L) et SrSnO_3 (1g/L)..... | 57 |
| Figure.III.23: le taux de dégradation de RM on utilisant de $\text{SrCoO}_3,\text{ZrO}_2$ et la jonction $\text{SrCoO}_3/\text{ZrO}_2$ | 59 |

| | |
|---|----|
| Figure.III.24 : le taux de dégradation de RM on utilisant de SrCoO ₃ ,ZrO ₂ et la jonction SrCoO ₃ /ZrO ₂ | 60 |
| Figure.III.25: le taux de dégradation de RM on utilisant de SrCoO ₃ ,ZnOet la jonction SrCoO ₃ /ZnO..... | 61 |
| Figure III.26 : le taux de dégradation de RM on utilisant de SrCoO ₃ ,ZnOet la jonction SrCoO ₃ /ZnO..... | 62 |
| Figure III.27: le taux de dégradation de RM on utilisant de SrCoO ₃ ,ZnOet la jonction SrCoO ₃ /ZnO..... | 63 |
| Figure.III.28 : le taux de dégradation de RM on utilisant de SrCoO ₃ ,TiO ₂ et la jonction SrCoO ₃ /TiO ₂ | 64 |
| Figure.III.29: Comparaison entre photolyse/photocatalyse | 64 |

SOMMAIRE

Remercient

Didicace

Introduction générale 1

Référence 2

chapitre I

I.1. Pollution de l'eau 3

I.1.1. Différents types de pollution 3

I.2. Les colorants 4

I.2.1. Généralités sur les colorants 4

I.2.2. Classification des colorants 5

I.2.3. Toxicité et impact environnemental 8

I.3.1. Principe La photo-catalyse hétérogène 8

I.3. 2. Photocatalyseurs mixtes 10

I.3.3. Les semi-conducteurs et la photocatalyse 11

I.3.4 Les paramètre influençant l'activité photocatalytique 12

I.3.5. Les avantages de la photocatalyse 13

I.4. Les oxydes mixtes 13

I.4.1. Généralités sur les oxydes mixtes 13

I.4.2. Les structures des oxydes mixtes 14

I.4.3. Les pérovskites 15

I.5. Généralités sur les méthodes d'élaboration 19

I.5.1. Synthèse par réaction à l'état solide (céramique) 19

I.5.2. La méthode de Co-précipitation 20

I.5.3. Méthode Sol-Gel 20

Les références 24

Chapitre II

II.1. Produits chimiques 29

II.2. Matériel 30

III.3. Préparation de l'oxyde SrCoO_3 par voie sol-gel 30

II.4. Préparation de l'oxyde SrSnO_3 par voie sol-gel 32

II.5. Préparation des jonctions 33

II.5.1 Mode de préparation des échantillons 33

II.6. Techniques de caractérisation 34

| | |
|--|----|
| II.6. 1. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) | 34 |
| II.6.2. Diffraction des Rayons X (DRX) | 34 |
| II.6.3. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible | 37 |
| références | 39 |
| Chapitre III | |
| III.1. Caractérisation des oxydes élaborés | 40 |
| III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) | 40 |
| III.1.2. Analyse par infrarouge a transformé de fourrier (IRTF)..... | 44 |
| III.1.3. L'énergie de gap..... | 45 |
| III.3.2.1.Etude photocatalytiquede du BM | 50 |
| III.3.2.1.1. Etude de l'adsorption de BM..... | 51 |
| III.3.2.2. Etude photocatalytique de RM | 57 |
| III.3.2.2.1. Etude de l'adsorption du RM | 58 |
| Références | 67 |

Introduction générale

La recherche en nanosciences peut viser à explorer, synthétiser et comprendre de nouveaux nanomatériaux, leurs phénomènes associés et leur impact environnemental.

L'environnement connaît actuellement une détérioration de son système en raison du développement rapide de l'industrialisation sociale, de la croissance démographique et de la consommation de ressources énergétiques qui produisent un grand nombre de polluants nocifs et toxiques dans l'environnement [1, 2].

L'eau ne peut être considérée comme un simple produit commercial, elle doit être classée comme un patrimoine universel qui doit être protégée, défendue et traitée comme tel. Elle est une ressource vitale pour l'homme, sa survie, sa santé, son alimentation ; elle l'est également pour ses activités agricoles, économiques et la qualité de son environnement en dépend étroitement. Cependant, elle est le réceptacle universel de tout type de pollution [3]. Beaucoup d'eaux sont contaminées jusqu'au point de les faire dangereuses pour la santé humaine et nuisibles pour la vie et l'environnement [4, 5].

Heureusement, une attention croissante est accordée à l'exploration technologies vertes et respectueuses de l'environnement pour assurer le développement durable et sain de toute l'humanité. Parmi les technologies existantes, la photocatalyse à base de semi-conducteurs est l'une des technologies propres les plus prometteuses pour lutter contre la pollution de l'environnement mondial et la pénurie d'énergie [4]. Jusqu'à présent, un grand nombre des matériaux semi-conducteurs ont déjà été signalés. La photocatalyse s'intéresse dans notre étude à la production des radicaux libres OH^\cdot et $\text{O}^{2-\cdot}$. Principalement des semi-conducteurs à base d'oxyde métallique tels que TiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , InO_2 [6-9] et les stannates de pérovskite alcalino-terreux tels que ZnSnO_3 , CaSnO_3 , SrSnO_3 et BaSnO_3 . SrSnO_3 a été largement exploré et s'est avéré être un photocatalyseur efficace grâce à de puissantes capacités d'oxydation et de réduction [10-11].

Dans le cadre de ce mémoire nous nous sommes intéressés à la synthèse des pérovskites à base des alcalino-terreux (ABO_3) par la méthode sol-gel. Les semi-conducteurs élaborés ont été utilisée pour l'élimination des polluants organiques dissous dans le milieu aquatique.

Le premier chapitre de cette mémoire a été dédié à une synthèse bibliographique où on a défini la pollution, les colorants, la photocatalyse, les oxydes mixtes et les méthodes d'élaboration.

Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation des différents réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques afin de préparer des pérovskites

Le troisième chapitre a été consacré à l'interprétation des résultats expérimentaux.

Cette mémoire se termine par une conclusion générale et des perspectives relatives à la poursuite de ce travail

Référence

- [1] Fassi, S. (2014). Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène.
- [2] BELHADJ, M. Z. (2017). Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [3] Metahri, M. S. (2012). Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes: cas de la STEP est de la ville de Tizi Ouzou (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).
- [4] Benamar, N., Bouderbala, M., Boutiba, Z. (2010). Evaluation de la concentration en cadmium d'un poisson pélagique commun, *Sardinella aurita*, dans la baie d'Oran. *Journal des Sciences Halieutique et Aquatique*, 1(1), 16-20.
- [5] Aboua, K. N., Soro, D. B., Diarra, M., DIBI, K., N'GUETTIA, K. R., TRAORE, K. S. (2018). Étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux: influence de la concentration de l'agent chimique d'activation. *Afrique science*, 14(6), 322-331.
- [6] Kudo, A., Kondo, T. (1997). Photoluminescent and photocatalytic properties of layered caesium titanates, $\text{Cs}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=2, 5, 6$). *Journal of Materials Chemistry*, 7(5), 777-780.
- [7] Sato, J., Kobayashi, H., Ikarashi, K., Saito, N., Nishiyama, H., Inoue, Y. (2004). Photocatalytic activity for water decomposition of RuO_2 -dispersed Zn_2GeO_4 with d10 configuration. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(14), 4369-4375.
- [8] Wang, G., Lu, W., Li, J., Choi, J., Jeong, Y., Choi, S. Y., Lee, K. (2006). V-shaped tin oxide nanostructures featuring a broad photocurrent signal: an effective visible-light-driven photocatalyst. *Small*, 2(12), 1436-1439.
- [9] Sato, J., Kobayashi, H., Inoue, Y. (2003). Photocatalytic activity for water decomposition of indates with octahedrally coordinated d10 configuration. II. Roles of geometric and electronic structures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(31), 7970-7975.
- [10] Fang, C., Geng, B., Liu, J., Zhan, F. (2009). D-fructose molecule template route to ultra-thin ZnSnO_3 nanowire architectures and their application as efficient photocatalyst. *Chemical communications*, (17), 2350-2352. [11] W. ZHANG, J. TANG, J. Ye, Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO_3 (M= Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. *Journal of materials research*. Journal Pre-proof 22 (2007) 1859-1871.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Les origines de la pollution sont variées et intimement liées aux activités humaines connues : domestiques, urbaines, agricoles (engrais, pesticides, etc..) et industrielles (chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage. etc...) [1]. La pollution de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement, car l'eau est une interface entre l'air et le sol et elle subit donc les dégradations de ces deux milieux [2].

Ce chapitre a été consacré à une étude bibliographique dans laquelle sont introduites des généralités sur les colorants, la photocatalyse, les oxydes mixtes et les méthodes d'élaboration.

I.1. Pollution de l'eau

La structure chimique de l'eau se caractérise par un haut degré de polarité qui lui donne un pouvoir de solubilité élevé [3]. Cette dernière permet à l'eau de dissoudre les sels minéraux, des substances polaires et non polaires dont le mélange obtenu est une solution aqueuse qui a une structure différente en fonction de la nature du composé dissous . Ainsi, la solubilité des gaz, des liquides et des solides est la principale cause de la pollution des eaux [3]. La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique [4,5]. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [4,6, 7]. Donc, tous les polluants de l'eau sont soit de nature physique, chimique ou biologique [6,7]. La pollution représente l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère mais aussi des substances qui sans être dangereuses pour les organismes exercent une influence perturbatrice sur l'environnement. Elle présente un risque pour la santé humaine et celle des écosystèmes notamment le milieu marin [5].

I.1.1. Différents types de pollution

a) La pollution microbiologique

Elle est caractérisée par le rejet des eaux résiduaires urbaines qui sont très chargées en germes intestinaux dont beaucoup sont pathogènes [8]. Quand un effluent de matières organiques fécales humaines ou animales pénètre dans un environnement aquatique, les germes pathogènes sont transférés à ce dernier où ils se diluent. Bien que ces germes intestinaux soient habitués à un milieu riche en matière organique, ils peuvent survivre

dans des conditions défavorables qui développent chez eux des possibilités accrues de résistance. Du fait qu'ils sont souvent aérobies/anaérobies facultatifs ils peuvent se développer dans différents horizons aquatiques aussi bien en eaux superficielles que souterraines [8].

b) La pollution physique

La pollution physique est une modification de la qualité physique du milieu. Les trois principaux agents de cette pollution sont [9]: La chaleur, Les éléments solides entraînés par l'eau, la radioactivité est potentiellement le plus dangereux des polluants physiques.

c) La pollution chimique

La pollution chimique est due aux déversements des substances ou composés chimiques, organiques ou minéraux d'origine industrielle (tels que les colorants les hydrocarbures, les métaux lourds, les détergents, etc.) ou agricole (tels que les pesticides, etc.) [10].

I.2. Les colorants

I.2.1. Généralités sur les colorants

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration. L'action qui conduit à ce résultat est appelée suivant le cas : peinture, teinture, impression, enduction, ou bien une coloration dans la masse. La fixation du colorant se fait par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple solution dans le substrat. Les substrats dont on modifie la couleur sont des plus variés : papier, cuirs, textiles naturels et synthétiques, fourrures, matières plastiques, caoutchoucs, aliments, cires, cosmétiques, ...etc.

Une teinture consiste à faire absorber, diffuser des colorants dans les fibres textiles, puis ensuite à les fixer à l'intérieur de celles-ci. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores.

La molécule qui les contient devient chromogène et celle-ci n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : auxochromes.

Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est considérée plus intense. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont cités dans Tableau I.1.[11]

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante. [11]

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

Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [12].

I.2.2. Classification des colorants

Depuis la découverte de la « mauvéine » par Perkin en 1856 et de la « fuchsine » par Verguin en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés. On en dénombre aujourd'hui plus de 10000 en production industrielle ou on devait vraiment avoir un système de classification.

Certains auteurs regroupent ces derniers d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) [12].

Les noms commerciaux rappellent généralement son nom générique de « color index » (C.I.). Celui-ci constitue l'index des couleurs (en anglais color index noté C.I.). Dans ce système, chaque colorant est classé selon qui décrit ses caractéristiques essentielles telles que : formule chimique, couleur et nuance, résistance à la lumière, aux solvants, à la

chaleur, à différents agents chimiques ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisations. Chaque colorant dans le colore index, porte un numéro de référence.

Il existe ; en effet, différents types de colorants : qui peuvent être classés : en fonction de leur utilisation (colorant réactif, dispersé, mordant ... etc.) ; de leur appartenance à un groupe chimique (azoïque, anthraquinonique....) ou de leur propriété (nuance des couleurs).

Les colorants azoïques: sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupe fonctionnel azo (-N = N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures, qui Partie reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatique ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo(-N = N-) [12]:

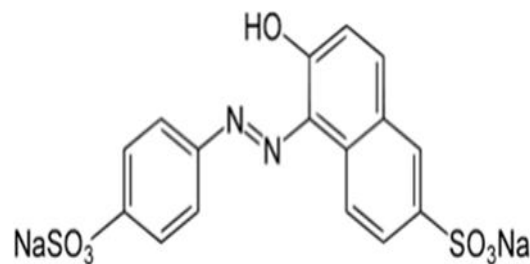
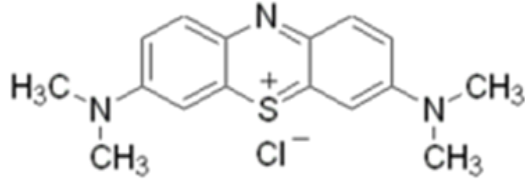


Figure I.1: exemple d'un colorant azoïque rouge ciagno [12]

➤ **Blue de méthylène**

Le bleu de méthylène ou chlorhydrate de tétraméthylthionine c'est un colorant cationique , dont la base est une base ammonium, est obtenu par l'action de l'oxyde d'argent ; cette base a été appelée bleu Borrel par LAVERAN (Tableau I.2).

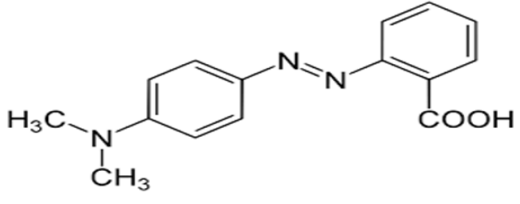
Tableau I.2: Propriété de bleu de méthylène [13]

| | |
|----------------------------------|--|
| Formule brute | C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S  |
| Masse molaire | 319,85 g/mol |
| Solubilité dans l'eau | 40 g/L à 20 °C |
| Solubilité dans l'éthanol | 0,3 g/L à 20 °C |
| Émanations dangereuses | Vapeurs toxiques d'oxydes d'azote, d'oxydes de soufre, de monoxyde de carbone, chlorure d'hydrogène. |
| Apparence et odeur | Solide poudre, bleu foncé, inodore |
| Point de fusion | 180°C |
| Longueur d'onde | 665 nm |
| Coefficient d'extinction molaire | 56000 L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ |

➤ Rouge de méthyle

Le rouge de méthyle est un indicateur coloré de pH. Il est rouge à pH inférieur à 4,4 et jaune au-delà de 6,2 et orange entre les deux. Ces propriétés sont présentées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3: Propriété de rouge de méthyle [14]

| | |
|----------------------------------|---|
| Formule brute | C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₂  |
| Masse molaire | 269,298 5 ± 0,014 3 g/mol |
| Solubilité dans l'eau | 20°C : 0,1g.L ⁻¹ |
| Solubilité dans l'éthanol | 20°C: 2g.L ⁻¹ |
| Émanations dangereuses, | Vapeurs toxiques d'oxydes d'azote, de monoxyde de carbone, |
| Apparence et odeur | Solide poudre, rouge ou jaune, inodore |
| Point de fusion | 183 °C |
| Longueur d'onde | 430 nm |
| Coefficient d'extinction molaire | 16640 L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹ |

I.2.3. Toxicité et impact environnemental

L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [14].

I.3. La photocatalyse et la dépollution

La photocatalyse se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement [15].

I.3.1. Principe La photo-catalyse hétérogène

Le processus de la photo-catalysé hétérogène peut se décomposer en 4 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène (Figure I.4):

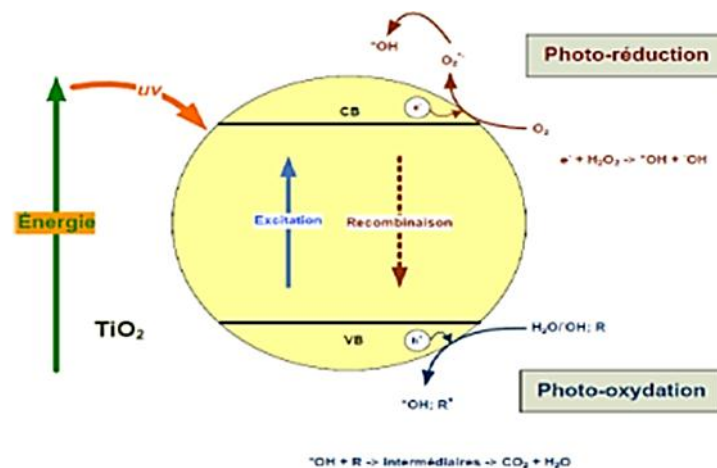
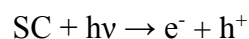
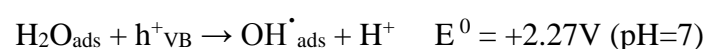


Figure I.2: Schéma représentatif du principe de la photocatalyse [16]

Consiste à irradier naturellement ou artificiellement un matériau semi-conducteur intrinsèque ou extrinsèque par exemple, appelé aussi catalyseur. Le semi-conducteur est photo-excité 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 semiconducteur 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 [17]



L'électron peut ainsi participer à des réactions de réduction (photo-réduction) et le trou à des réactions d'oxydation (photo-oxydation). Le trou peut donc par exemple oxyder une molécule d'eau ou un anion hydroxyle adsorbé à la surface du photocatalyseur pour former un radical hydroxyle très réactif :



L'électron peut réduire une molécule d'oxygène adsorbé et former un radical superoxyde capable de participer à son tour à des réactions d'oxydation:

Ce processus de photo-excitation représenté sur la Figure I.3 forme une paire électron-trou (e^-/h^+).

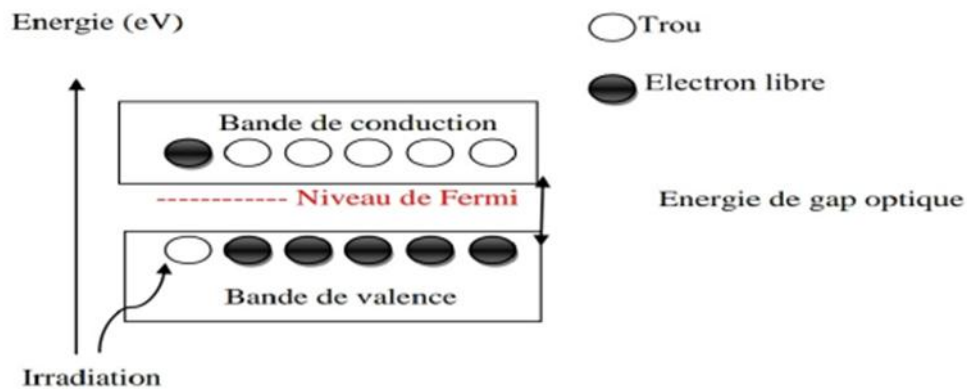


Figure I.3: Schéma de principe de la formation d'une paire e^-/h^+ [18].

Ces paires électrons-trous générées par le phénomène photo-induit peuvent être recombinées 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 [18].

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.3. 2. Photocatalyseurs mixtes

Ce sont des photocatalyseurs préparés par couplage de deux semi-conducteurs. Ce couplage a pour but d'augmenter la séparation de charges, d'augmenter la durée de vie des photocharges créées et d'élargir la gamme de longueurs d'onde d'irradiation. On distingue deux cas différents selon l'intensité de l'énergie d'excitation :

- Energie d'excitation faible : un semi-conducteur de faible énergie de gap (SC_1) absorbe les photons, le second semi-conducteur (SC_2) n'est pas activé ($E_{BC1} > E_{BC2}$). Le photo-trou ainsi formé reste dans la particule de SC_1 , alors que le photoélectron est transféré dans la bande de conduction du SC_2 .
- Energie d'excitation assez élevée pour pouvoir activer les deux semi-conducteurs (SC_1 et SC_2): sur les particules des deux semi-conducteurs, il y a création de charges photoinduites. Le photoélectron de la bande de conduction de SC_1 est transféré dans la bande de conduction du SC_2 tandis que le photo-trou formé dans la particule de SC_2 , peut être transféré dans la bande de valence de SC_1 [19].

I.3.3. Les semi-conducteurs et la photocatalyse

Pour qu'un semi-conducteur soit photo chimiquement actif, le potentiel redox, des trous photogénérés de la bande de valence, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux OH^\bullet , 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 $O^{2\bullet-}$ [20]. 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 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 ZrO_2 [21-22]. Le Tableau I.4 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 TiO₂ [23-25].

Tableau I.4: Différents photocatalyseurs et leurs énergies de gaps optiques [26]

| Semi-conducteur | TiO ₂ | SnO ₂ | ZnO | ZnS | WO ₃ | ZrO ₂ | CdSe | GaAs | GaP |
|-----------------------|------------------|------------------|-----|-----|-----------------|------------------|------|------|-----|
| E _g (eV) | 3,2 | 3,9 | 2,8 | 3,7 | 2,8 | 2,6 | 1,7 | 1,4 | 2,3 |
| λ _{max} (nm) | 388 | 318 | 443 | 336 | 443 | 325 | 730 | 887 | 540 |

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 E_v à une longueur d'onde de 388 nm [27]. 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 [28, 29], et l'autre implique l'exploration de nouveaux matériaux semi-conducteurs capables d'absorber la lumière visible. Différents composés, tels que BiVO₄ [32], Bi₂WO₆ [31], CaBi₂O₄ [32] et Ag/AgCl [33], 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.

I.3.4 Les paramètres influençant l'activité photocatalytique [34]

- Effet de la surface spécifique et de la taille des particules.
- Photolyse directe.
- Influence du pH.
- La concentration initiale en polluant.
- Influence du flux lumineux.

- La température.
- La concentration de catalyseur.
- La cristallinité du catalyseur.

I.3.5. Les avantages de la photocatalyse [35]

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, moins cher
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

I.4. Les oxydes mixtes

I.4.1. Généralités sur les oxydes mixtes

Les oxydes mixtes (appelés aussi oxydes métalliques ou matériaux oxyde ne organiques) sont des substances d'une grande importance pratique, ils constituent de nombreux minerais, ils interviennent dans de nombreuses réactions, et un certain nombre d'entre eux sont produits par l'industrie pour pouvoir utiliser certaines de leurs propriétés (oxydes réfractaires, pigments, propriétés catalytiques, acides, basiques,...etc.). Les oxydes métalliques sont des phases solides homogènes comportant plusieurs types de cations métalliques d'états d'oxydation différents. Les cations se combinent avec les ions oxydes O²⁻ pour donner des structures cristallographiques bien définies. Les méthodes de préparation, la nature chimique des cations ainsi que la composition chimique de ces oxydes sont d'une importance fondamentale. Les cations entraînent la variation de certaines propriétés telles que la structure cristallographique, la conductivité électrique et la surface spécifique, induisant ainsi des modifications importantes du comportement électrochimique de ces matériaux. Bien qu'il existe plusieurs types suivant le nombre de

métaux du matériau à savoir les oxydes mixtes binaires, ternaires, quaternaires, parfois plusieurs méthodes mènent à la production d'un même matériau [36].

I.4.2. Les structures des oxydes mixtes

Certaines structures «parfaites», dites prototypiques, se rencontrent fréquemment parmi les oxydes métalliques. Pour toutes les structures des oxydes métalliques, le rayon de l'anion oxyde est supérieur à celui des cations (Tableau I.5). Il s'ensuit que les cations se logent toujours dans des sites cristallographiques (tétraédriques et octaédriques) du réseau des ions oxydes [37].

Tableau I. 5: Rayon ionique de quelques ions [39]

| Ion | O ²⁻ | Ti ⁴⁺ | Ti ²⁺ | Al ³⁺ | Fe ³⁺ | Fe ²⁺ | Ca ²⁺ |
|----------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Rayon/nm | 0,14 | 0,0610 | 0,086 | 0,053 | 0,064 | 0,078 | 0,11 |

Le rayon d'O²⁻ est plus gros que les rayons des cations métalliques. Par exemple, la structure des oxydes TiO, VO, CrO, MnO, FeO, CoO, et NiO est du type NaCl [38]. Les ions oxyde constituent un réseau cubique à faces centrées, définissant en particulier quatre sites octaédriques par maille. Un ion métallique occupe chacun de ces sites.

Le rapport entre le rayon du cation et celui de l'anion vaut 0,61 dans le cas de TiO, valeur acceptable pour un environnement octaédrique. Rappelons qu'au sein d'une maille cristallographique, le cation doit toujours être plus gros que la taille du site qui le contient afin que les anions qui l'entourent ne soient pas en contact. Il en résulterait une répulsion électrostatique trop déstabilisante relation entre le rapport rayon du cation et celui de l'anion avec l'environnement du cation (Tableau I.6) [39].

Tableau I.6: relation entre le rapport rayon du cation et celui de l'anion avec l'environnement du cation [39]

| | | | | |
|----------------|---------------|---------|-------------|--------------|
| Rapport r+ /r- | > 1 | 1-0,732 | 0,732-0,414 | 0,414-0,225 |
| Environnement | Dodécaédrique | Cubique | Octaédrique | Tétraédrique |
| Coordinance | 12 | 8 | 6 | 4 |

I.4.3. Les pérovskites

Depuis plusieurs années, de nombreux travaux ont été menés sur des oxydes de type pérovskites (ABO_3) en vue d'obtenir des conducteurs ioniques utilisables dans des applications électrochimiques telles que les piles, les accumulateurs, les dispositifs électrochromes, les capteurs chimiques. La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich von Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, un titanate de calcium $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure. La structure type pérovskite, occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural [42]. Sa maille contient une seule molécule où A représente un cation de grand rayon (alcalins, alcalinoterreux ou terres rares) avec un nombre de coordination 12 (ex: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Rb^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , K^+ , Bi^{3+} ...) et B un cation de rayon plus faible (métal de transition, de charge plus importante) avec un nombre de coordination 6 (ex: Ti^{4+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} , W^{4+} , Zr^{4+} , Ta^{5+} , ...) et l'ion oxygène O^{2-} ou fluorure et en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure Figure I.4.



Figure I.4: Minéral $CaTiO_3$ à l'état naturel

I.4.3.1. Structure pérovskite idéale

La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace $Pm3m$ où les atomes A occupent les sommets du cube, les atomes B le centre et les atomes X les faces. Elle est caractérisée par l'association de gros cations A avec un nombre de coordination 12 (alcalins, alcalino-terreux ou terres rares) et de cations B de métaux de transitions plus petits avec un nombre de coordination 6, respectivement situés au centre de la cavité formée par huit octaèdres de X et au centre de chaque octaèdre de X.

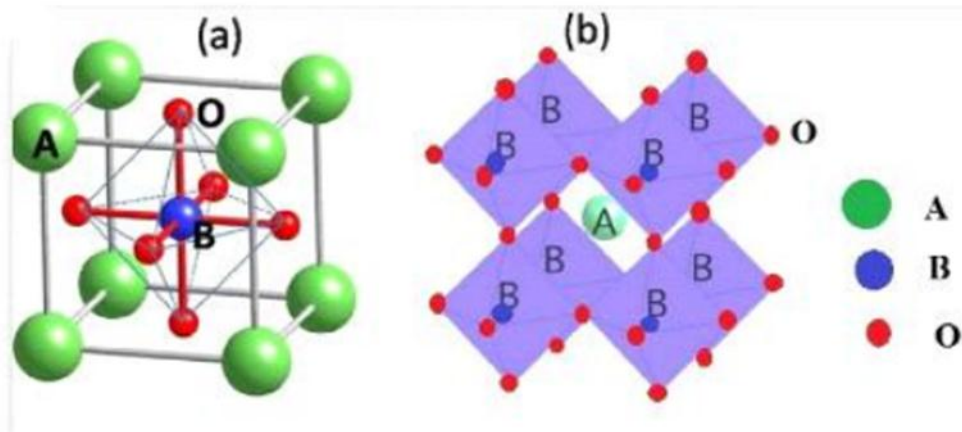


Figure I.5: Deux façon de représenter la structure pérovskite

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

Les structures ABO_3 dont les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome : elles constituent les pérovskites simples : $PbTiO_3$, $BaMnO_3$... [42].

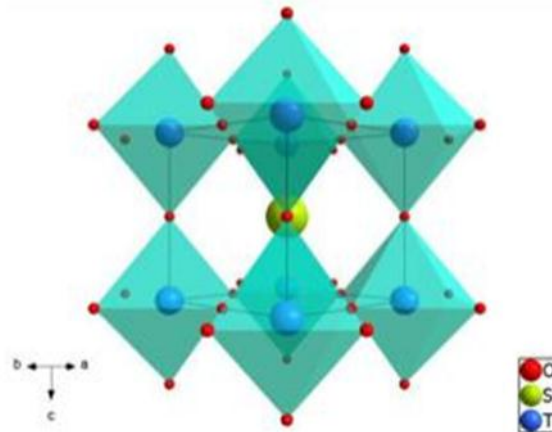


Figure I.6: La structure pérovskite SrTiO_3 (Origine sur le cation B) [40]

I.4.3.2. Distorsions de la structure idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 .

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ sont non polaires. Les phases polaires, elles appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique ou même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin, c'est-à-dire :

- Les 3 axes d'ordre 4 (L4) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 (L2) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 (L3) dans la phase rhomboédrique.

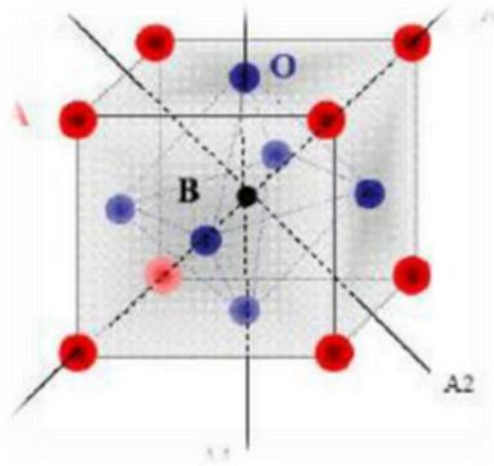


Figure I. 7: Direction de déformations due au déplacement de l'ion B dans l'octaédre

I.4.3.3. Stabilité de la structure

Il existe deux paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite. Le premier est le facteur de tolérance « t » défini par Goldschmidt [41]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} * (r_B + r_O)} \dots \dots \text{Equation (I.1)}$$

t : le facteur de tolérance « t » défini par Goldschmidt

r_A , r_B et r_O sont les rayons ioniques A, B, O respectivement. Dans le cas idéal où $t=1$, la structure est cubique (Tableau I.7). Dès que l'on s'éloigne de cette valeur, la maille subit les distorsions suivantes :

Tableau I.7: Evolution des structures cristallines en fonction de t [41]

| | | | | |
|------------------------|--|--|------------------------------|-------------------------|
| $t < 0,75$ ilménite | $0,75 < t < 1,06$ Pérovskite | | | $t > 1,06$ hexagonal |
| | $0,75 < t < 0,9$ Distorsion Orthorhombique | $0,96 < t < 0,99$ Distorsion Rhomboédrique | $0,99 < t < 1,06$ Cubique | |

Le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicté de la liaison anions-cation. Le caractère ionique d'une composition ABO_3 est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence de l'électronégativité

$$\Delta E = \frac{(X_{A-O}) + (X_{B-O})}{2} \quad \text{Équation (I.2)}$$

ΔE : Le caractère ionique d'une composition

X_{A-O} : La différence d'électronégativité entre A et O.

X_{B-O} : La différence d'électronégativité entre B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme $BaTiO_3$ ou $SrTiO_3$ [42].

I.5. Généralités sur les méthodes d'élaboration

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électrocatalytiques des oxydes mixtes. Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique.

Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, comme la voie sol-gel, l'hydrolyse de flamme, la méthode de Co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide, etc.

I.5.1. Synthèse par réaction à l'état solide (céramique)

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans la chimie solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme des poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier.

L'obtention d'un mélange homogène composé des particules à faible taille facilitera ensuite la cinétique de la réaction. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase. La température retenue avoisine, en général 1000°C. En dépit d'une utilisation très répandue, L'avantage de cette technique est qu'elle assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs mais elle présente cependant plusieurs inconvénients [43].

I.5.2. La méthode de Co-précipitation

La synthèse de Co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino-terreux et M'un métal de transition). Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaires pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Toutes les espèces ont été précipités à pH basique sous forme d'oxalate ou hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipite subit un lavage destiné à enlever les impuretés organique. Puis on le produit obtenue est séché pour évaporé le solvant, ensuite broyé pour diminué la taille des grains de poudre. Finalement, le précipite doit subir une calcination pour obtenir la phase pérovskite [44]. Les paramètres principaux de synthèse sont :

- ✓ La température ambiante égale à 25°C
- ✓ Contrôle du pH
- ✓ Temps d'agitation
- ✓ Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique

I.5.3.Méthode Sol-Gel

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse de matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite << aux citrates >>, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ («le sol») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes («le gel»). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique présente de nombreux avantages.

Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux.

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...).

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique, l'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores. Au cours du processus sol-gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière:

- 1^{er} état: Le sol qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.
- 2^{ème} état: Le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide.
- 3^{ème} état: Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions du séchage).
- 4^{ème} état: Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures [45].

Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs:

- Les xérogels: le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [48].
- Les aérogels: le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [49]

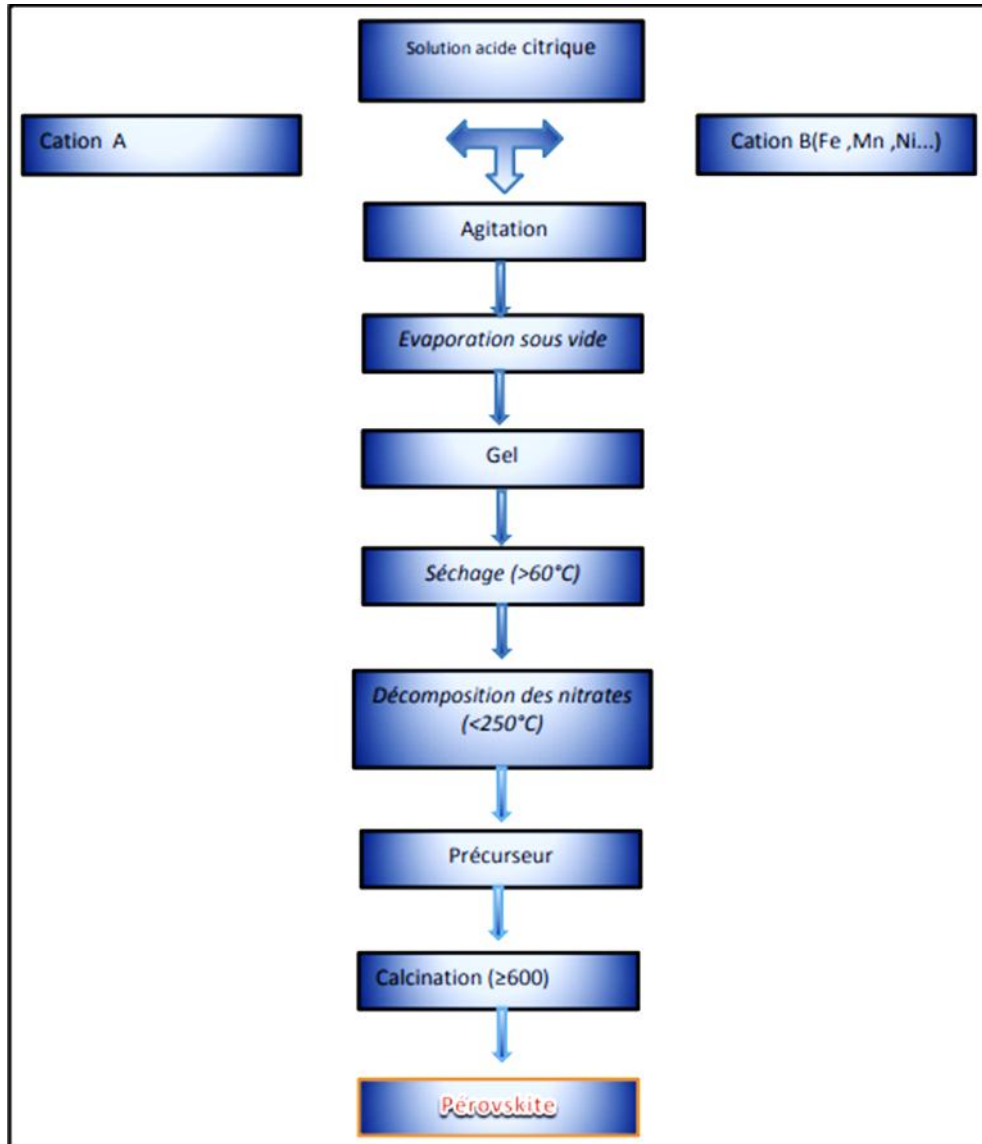


Figure I.8: Organigramme de Synthèse de pérovskites par la méthodeaux citrates ou sol-gel. [45]

Les méthodes présentées permettent d'obtenir des poudres de pérovskite avec des surfaces spécifiques, des températures de calcination et des puretés convenant à une utilisation en catalyse. Le Tableau 1.8 reprend les principaux avantages et inconvénients de chaque méthode [48].

Tableau I.8: Etude comparative des différentes méthodes de synthèse [48]

| Méthode | Avantages | Inconvénient |
|------------------|---|--|
| Voie solide | <ul style="list-style-type: none"> -Très simple. -Bonne homogénéité de la distribution des précurseurs. -Basses températures de préparation. | <ul style="list-style-type: none"> -Hautes températures beaucoup d'énergie -Lenteur des réactions. -Possible hétérogénéité de composition du produit. |
| Sol-Gel | <ul style="list-style-type: none"> -Distribution des précurseurs, basses températures de Préparation -surface spécifique grande | <ul style="list-style-type: none"> -Important durant l'élaboration du matériau, -Procédés longs et complexes organique |
| Co-précipitation | Fortes surfaces, stabilité thermique basses températures de préparation (température ambiante) | Solvants méthode dépendant de la pérovskite |

Toutes ces méthodes donnent des résultats variables suivant la composition de la pérovskite préparée, et nécessitent une optimisation des paramètres de fabrication. Les moyens et le temps de séchage ainsi que les paramètres de calcination constituent aussi des facteurs importants.

Les références

- [1] BELHADJ, M. Z. (2017). Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [2] Khelil, L., Rahmi, L. (2017). 2-Hydroxy arylaldéhyde dans la synthèse de colorants azoïques (Doctoral dissertation, UMMTO).
- [3] FLAMAND E, TREMBLAY R. P- La chimie et le monde moderne, Ed. Le Griffon d'argile, 1990, p 291.
- [4] Chebira, N. A. S. (2008). Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales.
- [5] Benamar, N., Bouderbala, M., Boutiba, Z. (2010). Evaluation de la concentration en cadmium d'un poisson pélagique commun, *Sardinella aurita*, dans la baie d'Oran. *Journal des Sciences Halieutique et Aquatique*, 1(1), 16-20.
- [6] Mackenzi, A. (2000). *L'essentiel en écologie*.
- [7] ZEROUALI D. Exploitation et maintenance des stations d'épuration, séminaire du 02 au 04 juin, Ed. CIFI (édition restreinte), 2002.
- [8] Haslay, C., Leclerc, H. (1993). *Microbiologie des eaux d'alimentation*.
- [9] Berebough N., contribution à l'étude de la contamination par les métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Fer, Ni, Pb, Zn) d'un poisson pélagique, la Sardine (*Sardina pilchardus*, Walbaum, 1972), pêché dans la baie d'Oran, Th. Magister, ISMAL., p 1997 139.
- [10] Bouziani, M. (2000). *L'eau de la pénurie aux maladies*.
- [11] Guivarch, E. (2004). *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée " Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques* (Doctoral dissertation, Marne-la-Vallée).
- [12] BOUDIA, R. (2021). *Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants: naturel et activé* (Doctoral dissertation).
- [13] S. Fatima Zahra. *Mémoire de Magister : Elimination du Bleu de Méthylène par des*

Procédés d'Oxydation Avancée. (2013), Université de Tlemcen.

[14] DJERALFIA, R., FAKIR Aicha, A. (2014). Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée «Fenton».

[15] Aboua, K. N., Soro, D. B., Diarra, M., DIBI, K., N'GUETTIA, K. R., TRAORE, K. S. (2018). Étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux: influence de la concentration de l'agent chimique d'activation. *Afrique science*, 14(6), 322-331.

[16] Bouanimba, N. (2014). Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂.

[17] A. Mills , S. Le Hunte, « An overview of semiconductor photocatalysis », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 108, no 1, p. 1-35, juill. 1997

[18] Minero, C., Vione, D. (2006). A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO₂ slurries. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67(3-4), 257-269.

[19] Lakbita, O. (2016). Photocatalyseurs à base de Ag₂CO₃ et TiO₂ déposés par voie humide (sol-gel, précipitation) et sèche (mécanosynthèse) sur des supports argileux d'origine naturelle (Doctoral dissertation).

[20] Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A. C. M. (2002). Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 77(1), 102-116.

[21] Herrmann, J. M., Mozzanega, M. N., Pichat, P. (1983). Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light. *Journal of Photochemistry*, 22(4), 333-343.

[22] Blake, D. M. (1994). Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air (No. NREL/TP-430-6084). National Renewable Energy Lab., Golden, CO (United States).

[23] Devipriya, S. P., Yesodharan, S. (2010). Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂. *Journal of Environmental Biology*, 31, 247-249.

- [24] Neppolian, B., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V. (1999). Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts. *Journal of Environmental Science , Health Part A*, 34(9), 1829-1838.
- [25] Herrmann, J. M., Mozzanega, M. N., Pichat, P. (1983). Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light. *Journal of Photochemistry*, 22(4), 333-343.
- [26] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today*, 147(1), 1-59.
- [27] Banerjee, S., Pillai, S. C., Falaras, P., O'shea, K. E., Byrne, J. A., Dionysiou, D. D. (2014). New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. *The journal of physical chemistry letters*, 5(15), 2543-2554.
- [28] Wu, G., Wen, J., Nigro, S., Chen, A. (2010). One-step synthesis of N-and F-codoped mesoporous TiO₂ photocatalysts with high visible light activity. *Nanotechnology*, 21(8), 085701.
- [29] Feng, L., He, K. F., Chen, W. P. (2012). Study on stability of AgI/TiO₂ visible light photocatalysts in solutions of various pH values. In *Advanced Materials Research* (Vol. 399, pp. 1272-1275). Trans Tech Publications Ltd.
- [30] Hu, Y., Li, D., Zheng, Y., Chen, W., He, Y., Shao, Y., Xiao, G. (2011). BiVO₄/TiO₂ nanocrystalline heterostructure: a wide spectrum responsive photocatalyst towards the highly efficient decomposition of gaseous benzene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(1-2), 30-36.
- [31] Maatallah, N., Taouza, M., SOUILEM, S. (2021). Synthèse et caractérisation physique et chimique de l'oxyde de phosphore (Doctoral dissertation, UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR).
- [32] Tang, J., Zou, Z., Ye, J. (2004). Efficient photocatalytic decomposition of organic contaminants over CaBi₂O₄ under visible-light irradiation. *Angewandte Chemie*, 116(34), 4563-4566.

- [33] Chen, Deliang, yoo, seunghwa, huang, qingsong; al. Sonochemical synthesis of Ag/AgClnanocubes and their efficient visible-light-driven photocatalytic performance. *Chemistry–A European Journal*, 2012, vol. 18, no 17, p. 5192-5200..
- [34] Bosc, F. (2004). Synthèse et caractérisation des couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de TiO₂ anatase (Doctoral dissertation, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc).
- [35] Helali, S. (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [36] Zhu, J., Bienaymé, H. (Eds.). (2006). *Multicomponent reactions*. John Wiley & Sons.
- [37] Whitelaw, M. A. (1999). Growth promotion of plants inoculated with phosphate-solubilizing fungi. *Advances in agronomy*, 69, 99-151.
- [38] Mann, J. B., Meek, T. L., Allen, L. C. (2000). Configuration energies of the main group elements. *Journal of the American Chemical Society*, 122(12), 2780-2783.
- [39] Sabira, B., Samira, C. (2020). Etude generale e methodes d'elaboration et de caracterisation des oxydes mixtes (Doctoral dissertation, université de jijel).
- [40] Mitchell, R. H. (2002). *Perovskites: modern and ancient* (Vol. 7, pp. 100-101). Thunder Bay: Almaz Press.
- [41] Lelievre, J. (2017). Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth: vers des composés de type (A, A')(B) O₃ et (A, A')(B, B') O₃ (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [42] Smyth, D. M. (1989). Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors. *Cryst. Latt. Def., Amorph. Mat*, 18, 355-375.
- [43] Perca, C. (2005). Structure cristalline et magnétique de perovskites RBaMn₂O_{6-d} (où d= 0 et 0.5) (Doctoral dissertation, Université Paris Sud-Paris XI).
- [44] BOUKECHOUR, S. (2020). Elaboration des poudres à base d'oxyde de zinc et d'oxyde d'étain dopés et purs (Doctoral dissertation, University of Jijel).

[45] Salmi, S., Benchaabane, S. (2019). Synthèse et Caractérisation physicochimiques De la pérovskite LaFeO₃ (Doctoral dissertation, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA).

[46] Tawara, T., Suemune, I., & Kumano, H. (2002). Strong coupling of CdS quantum dots to confined photonic modes in ZnSe-based microcavities. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 13(2-4), 403-407.

[47] Artemyev, M. V., Woggon, U., Wannemacher, R., Jaschinski, H., Langbein, W. (2001). Light trapped in a photonic dot: Microspheres act as a cavity for quantum dot emission. *Nano letters*, 1(6), 309-314.

[48] Miquel, P. (2009). Réduction catalytique de NO_x par les hydrocarbures sur des catalyseurs à base de perovskite: application à la dépollution de moteurs Diesel (Doctoral dissertation, Lille 1).

CHAPITRE II
Matériel et méthodes
Expérimental

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques afin de préparer des pérovskites utilisées pour la dégradation de rouge de méthyle et bleu de méthylène par photocatalyse.

II.1. Produits chimiques

➤ Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est le colorant modèle choisi pour notre étude. C'est un colorant facile à étudier au laboratoire du fait de sa nature colorée. Il a un spectre d'absorption dans le visible à une longueur d'onde de 665 nm. Le bleu de méthylène utilisé pour nos réactions de décoloration est de marque Biochem.

➤ Rouge de méthyle

Le rouge de méthyle est un indicateur coloré de pH.

Il est rouge à pH inférieur à 4,4, jaune au-delà de 6,2 et orange entre les deux. avec un maximum $\lambda_{\max}=430\text{nm}$.

➤ Autres réactifs utilisés

Le Tableau II.1 résume les principaux réactifs utilisés et leurs principales caractéristiques :

Tableau II.1: Principaux réactifs utilisés

| Produits | Fournisseurs | Qualité |
|--|---------------|---------|
| Acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) | Sigma-Aldrich | 99% |
| Nitrate de cobalt (II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) | Biochem | 99% |
| Nitrates de strontium ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) | Biochem | 99% |
| Chlorure d'étain($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) | Carlo Erba | 94% |
| ZrO ₂ | BIOCHEM | 99% |
| ZnO | BIOCHEM | 99% |
| TiO ₂ | BIOCHEM | 99% |
| Acétone | BIOCHEM | 99.5% |

II.2. Matériel

Dans ce travail nous avons utilisé une verrerie pour la synthèse de nos échantillons comme les béchers, éprouvette graduée, pipette, des cristallisoirs pour le séchage à basse température, verre de montre, des thermomètres, une balance, spatule, mortier, creuset en céramique, barreaux magnétiques, une plaque chauffante + agitation et un four.

III.3. Préparation de l'oxyde SrCoO_3 par voie sol-gel

La méthode sol-gel a été utilisée pour préparer l'oxyde SrCoO_3 comme le montre la Figure II.1. Elle est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation qui est très efficace pour la synthèse de nos échantillon, en respectant la condition $n_{\text{acide citrique}} = n_{\text{Sr}^{+3}} + n_{\text{Co}^{+3}}$, et le volume du solvant correspondant à $n_{\text{solvant}} = 2 \cdot n_{\text{Acide citrique}}$. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité.

Les précurseurs utilisés pour synthétiser le composé SrCoO_3 sont des nitrates (Le nitrate de cobalt(II) et nitrates de strontium) avec l'acide citrique comme agent de complexation et ils dissoutes dans l'eau distillée. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 80°C jusqu'à obtention, après quatre heures environ, d'un liquide visqueux (gel). Le gel est placé dans une étuve pendant 12 heures à une température de 80°C . Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 4heures dans un four électrique à différentes températures de calcination : $500, 700, 900^\circ\text{C}$ avec une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (Figure II.1).

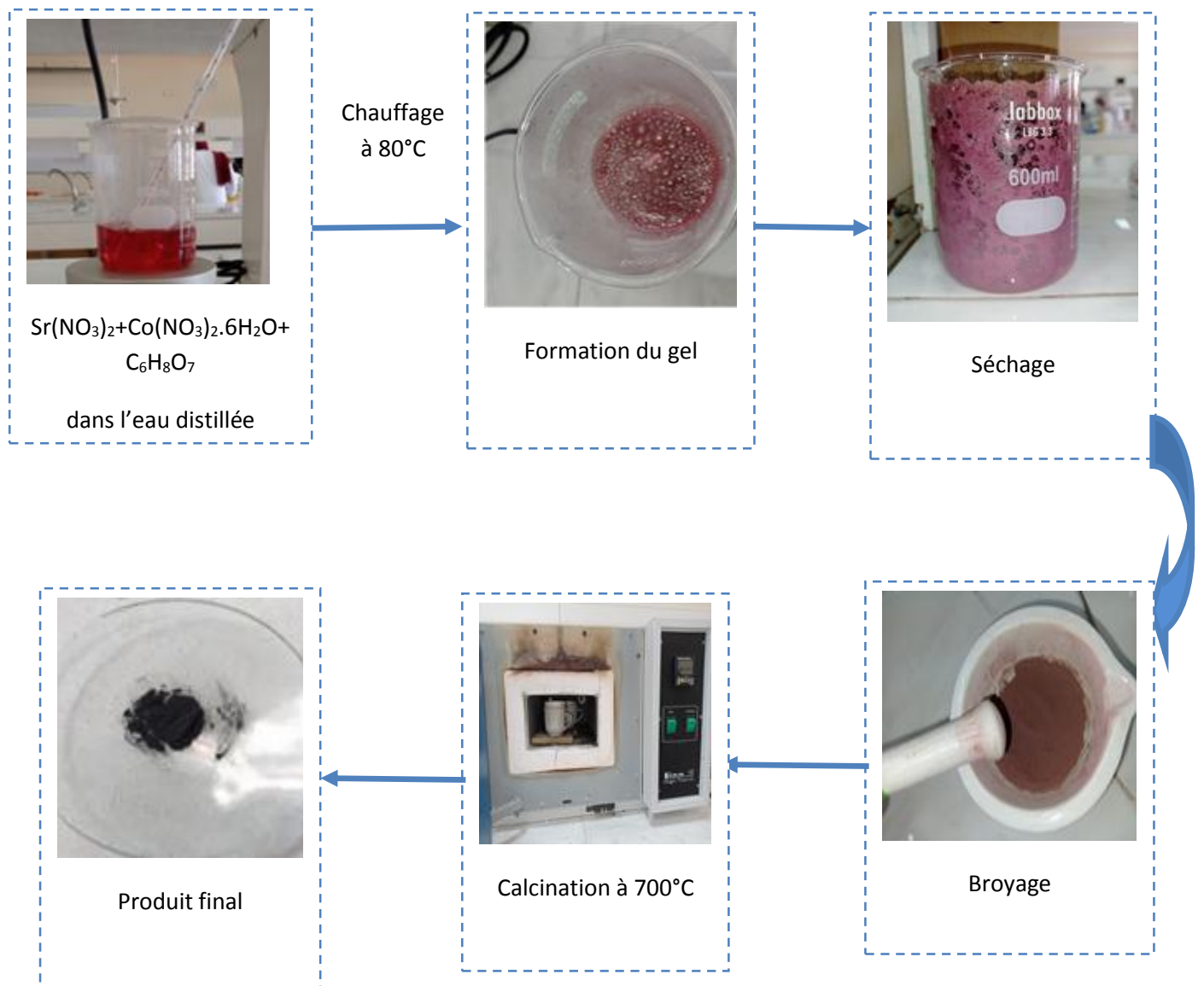


Figure II. 1. différentes étapes de préparation de la poudre SrCoO₃ par sol gel.

II.4. Préparation de l'oxyde SrSnO₃ par voie sol-gel

La même méthode de la préparation de l'oxyde SrCoO₃.

Les précurseurs utilisés pour synthétiser le composé SrSnO₃ sont généralement des nitrates (Chlorure d'étain et nitrates de strontium) avec l'acide citrique comme agent de gélification sont dissoutes dans l'eau distillée. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 80°C jusqu'à obtention, après quatre heures environ, d'un liquide visqueux (gel). Le gel est placé dans une étuve pendant 12 heures à une température de 80°C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 4 heures dans un four électrique à températures 700°C avec une vitesse de chauffage de 5°C/min (Figure II.2.).

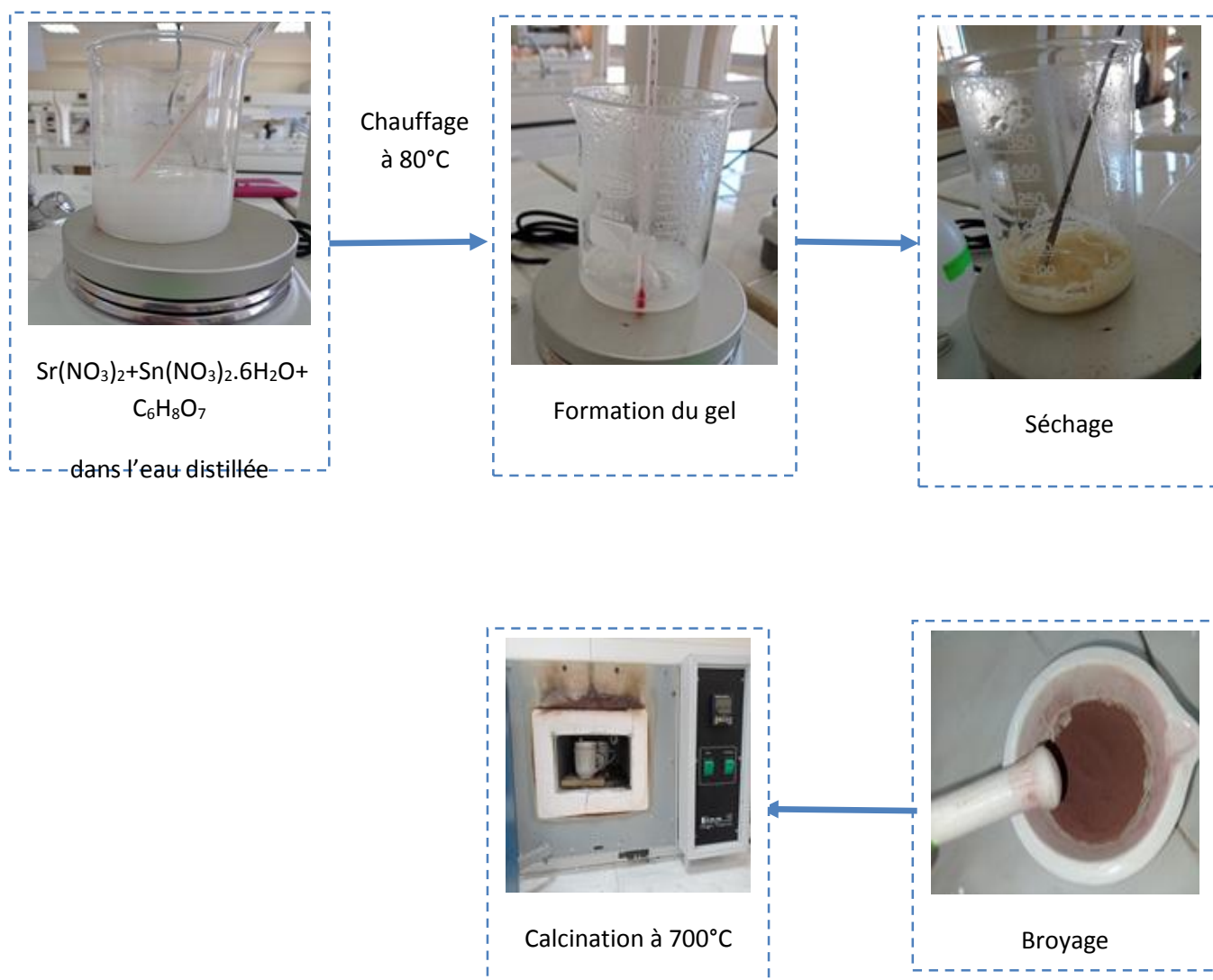


Figure II. 2 Différentes étapes de préparation de la poudre SrSnO₃ par sol gel.

II.5. Préparation des jonctions

On a essayé d'améliorer les propriétés photocatalytique de pérovskite élaboré donc on a préparé des jonctions à travers la méthode solide avec SrCoO_3 et différents oxydes commerciales couramment utilisés en photocatalyse tel que le TiO_2 et ZnO avec des proportions 30/70 et ZrO_2 avec des proportions égaux 50/50, on a fait traitement thermiques des différents oxydes commerciales à température 500C° pendant une 1 heure.

II.5.1 Mode de préparation des échantillons

Le procédé de préparation des échantillons peut être décrit généralement en quatre étapes principales pesée et agitation, broyage, calcination et rebroyage.

➤ **Pesée et agitation**

Il s'agit d'une phase essentielle pour la fabrication de nos jonctions. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. La pesée des oxydes, dont les proportions stœchiométriques, est effectuée à l'aide d'une balance à précision de $\pm 0,0001$ gr .Puis l'étape d'homogénéisation de nos poudres est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique avec la présence d'acétone ($T_{\text{eb}}= 56,05^\circ\text{C}$). Il faut noter que le choix de l'acétone c'est basé sur le fait que celui-ci possède un point d'évaporation basse, donc un séchage rapide.

➤ **Etuvage**

Cette étape consiste à sécher le mélange obtenu à une température 80°C jusqu'à l'évaporation d'acétone. Les composés sont de nouveau sous forme de poudre.

➤ **Broyage**

On fait le broyage dans un mortier en verre. Ceci permet d'obtenir des particules fines, ce qui favorise la formation de phase par diffusion solide /solide plus rapide

➤ **Calcination**

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau de composition et de structure cristalline bien définis. Dans ce but-là, les échantillons, sont placés sur une plaque en céramique soumis à un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, former la phase recherchée.

➤ **Rebroyage**

Le but est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors du chamottage, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage.

II.6. Techniques de caractérisation

II.6. 1. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

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:[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}

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 [1].

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre (Shimadzu Company, Japan), sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les échantillons ont été conditionnés entre deux pastilles de KBr.

II.6.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes les plus utilisées dans la caractérisation des matériaux [2]. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales et de composition (qualitatives et quantitatives, en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues) [3].

II.6.2.1. Principe de fonctionnement

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 :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad \text{Équation (II.1) relation de Bragg}$$

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 [4].

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 [5].



Figure II. 3 Diffractomètre de rayons X

II.6.2.2. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre

Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [6]:

La position: la détermination des positions des raies permet de remonter à la phase cristalline et à ses paramètres de maille.

La forme: la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

L'intensité relative: la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline [7].

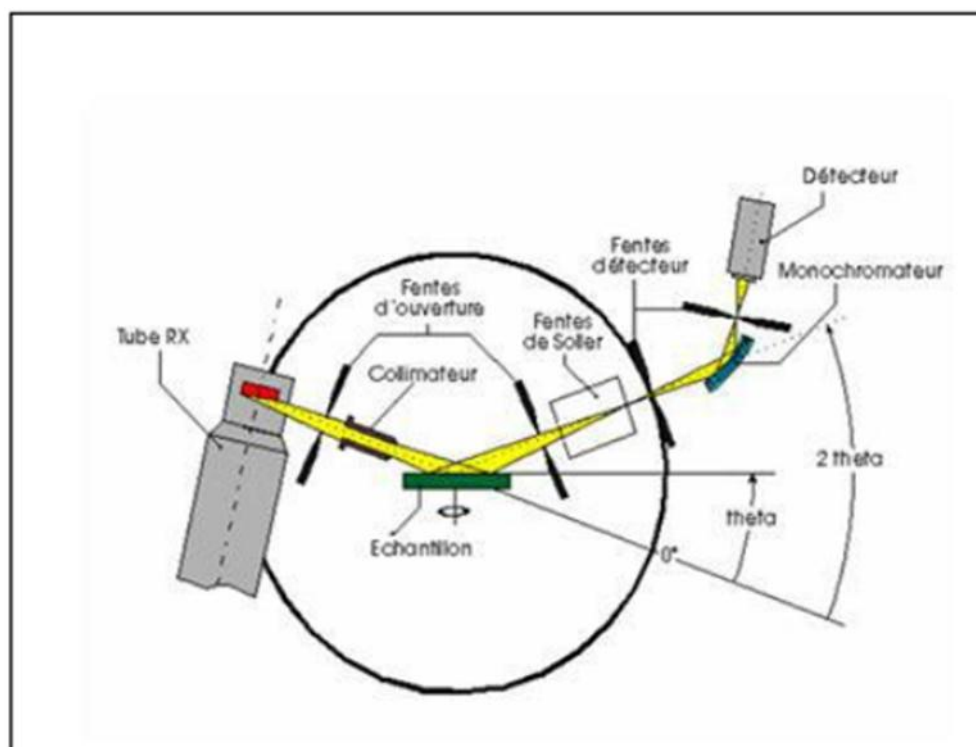


Figure II.4: Schéma du principe de fonctionnement d'un diffractomètre

La taille des cristallites été calculée en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad \text{Équation (II.2)}$$

K: Facteur de forme ($\approx 0,9$ lorsque la largeur est à mi-hauteur),

D: est la taille moyenne des cristallites en (Å),

λ : est la longueur d'onde du rayonnement incident en (Å),

B: est la largeur à mi – hauteur corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.

II.6.3. Spectroscopie d'absorption dans l'UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses dans de longueurs d'onde déterminées [8].

a) Domaine spectral

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-Visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 KJ. mol^{-1}). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. C'est une technique qualitative. Elle permet d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Lorsqu'un faisceau d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité I du faisceau initial. Le dosage de solutions colorées est effectué par spectrophotométrie dans le domaine du visible à une longueur d'onde choisie, en se basant sur la loi de Beer-Lambert [8].

B. Loi de Beer-Lambert:

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot \lambda \cdot C \quad \text{Équation (II.3)}$$

Avec:

I_0 : L'intensité de la lumière incidente

I : L'intensité lumineuse transmise.

C : la concentration des espèces absorbantes

ϵ : est le coefficient d'extinction molaire, c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C 'est la molarité, ϵ est en $\text{L. mol}^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$

λ : longueur du trajet optique (en cm).

Le spectrophotomètre UV-Vis mono-faisceau utilisé durant notre travail est un appareil de marque Spectrophotomètre UV-iLine 9400 - SECOMAM. Les cuves utilisées sont en verre de 1cm de diamètre [8].



Figure II. 5: Photographie du spectrophotomètre UV-Visible utilisé

références

[1] 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.

[2] Méthode Spectrométriques d'analyse et de caractérisation Diffraction X, pp 7-8, Axe « Génie des procédés », Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.

[3] U.D. ALTERMATT AND I. D. BROWN, ActaCryst, A,34,1987

[4] H. BOUCHARBEB. Synthèse et étude structurale des phosphates mixtes des métaux à valence I et II. MEMOIRE DE MAGISTERE. UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE. 13/12/ 2010

[5] JEAN-PIERRE EBERHART, Analyse structurale et chimie des matériaux (1997).

[6] HANAWALT, J. D., RINN, H. W., et FREVEL, L. K. Chemical analysis by X-ray diffraction. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 1938, vol. 10, no 9, p. 457-512.

[7] AJROUDI, LILIA. FERRITES de cobalt nanostructurés; élaboration, caractérisation, propriétés catalytiques, électriques et magnétiques. Thèse de doctorat. Toulon. 2011.

[8] DJERDA, N. ARAB, L. Photodégradation d'un colorant textile en milieu aqueux par la poudre de TiO₂. Mémoire de Master. Université A. MIRA, Bejaïa. 2017.

.

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous allons discuter les résultats obtenus par les différentes techniques et méthodes que nous avons utilisées. Comme nous l'avons mentionné dans la partie expérimentale, la diffraction des rayons X, (DRX), a été utilisée pour identifier les phases en présence ainsi que pour déterminer les paramètres cristallographiques comme la taille moyenne des cristallites et les paramètres de maille. La spectroscopie UV-Vis a été aussi utilisée afin de vérifier le caractère semi-conducteur de nos échantillons à travers la détermination de la bande de gap. En réalité, ce paramètre non seulement utilisé pour vérifier le caractère semi-conducteur, mais il peut aussi donner une idée sur caractère des photocatalytiques des matériaux élaborés.

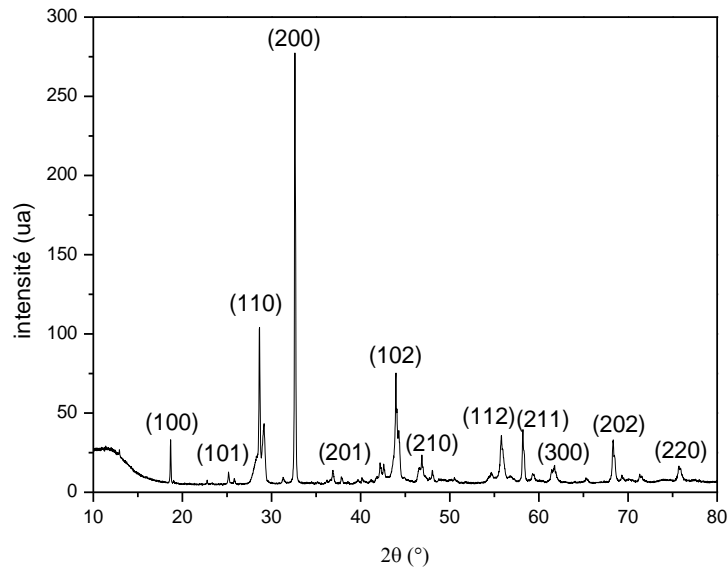
III.1. Caractérisation des oxydes élaborés

III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

➤ DRX du $\text{SrCoO}_{3-\delta}$

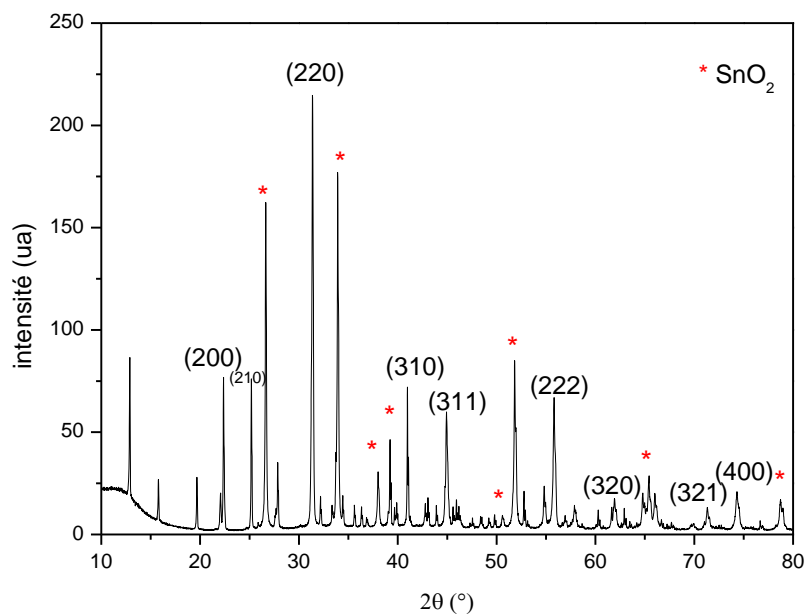
Le produit final obtenu a été calciné à trois températures différentes 500°C, 700°C et 900 °C. La Figure III.1 représente le spectre DRX $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ calcinés à 900°C.

La Figure III.1 représente de spectre DRX du produit final $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ de couleur noir calcinée à 900°C, ce spectre révéla l'existence d'une phase pure et homogène en accord avec la JCPDS carte n° 00-040-1018. Tous les pics s'indexent dans le système hexagonale (groupe spatial R-3m avec les paramètres de maille $a= 5.485 \text{ \AA}$, $c= 4.137 \text{ \AA}$ et volume de maille $=107.79 \text{ \AA}^3$, $d = 770 \text{ \AA}$).

Figure III.1 DRX de SrCoO_{3-δ}

➤ DRX du SrSnO_{3-δ}

La Figure III.2 représente de spectre DRX du produit final SrSnO₃ de couleur grise calcinée à 700°C, ce spectre révéla l'existence d'une phase mixte ou il existe l'oxyde d'étain SnO₂ en accord avec la JCPDS carte n°=99-100-900 et les autres pics représentent la phase SrSnO₃ qui s'indexent dans le système cubique (groupe spatial P213 avec les paramètres de maille $a = 8.0682 \text{ \AA}$, et volume de maille $= 525.21 \text{ \AA}^3$).

Figure III.2 : Spectre DRX de SrSnO₃

Alors que la Figure III.3 présente de spectre DRX du produit issu de la jonction entre $\text{SrCoO}_{3(30\%)}$ et $\text{TiO}_{2(70\%)}$ de couleur grise calcinée à 700°C , ce spectre indique l'existence de la phase Anatase caractéristique de $\text{TiO}_{2(70\%)}$ à $2\Theta = 25^\circ, 36.82^\circ, 37.83^\circ, 38.66^\circ, 47.88^\circ, 53.72^\circ, 55.03^\circ, 62.79^\circ, 68.71^\circ, 70.40^\circ, 75.16^\circ$ ce qui est en bon accord avec la JCPDS carte $n^\circ=99-101-0072$. Autres pics moins intense représentent la phase $\text{SrCoO}_{3-\delta(30\%)}$ à $2\Theta=18.45^\circ, 28.37^\circ, 32.59^\circ, 43.81^\circ, 58.26^\circ, 62.73^\circ$ (JCPDS : 00-040-1018).

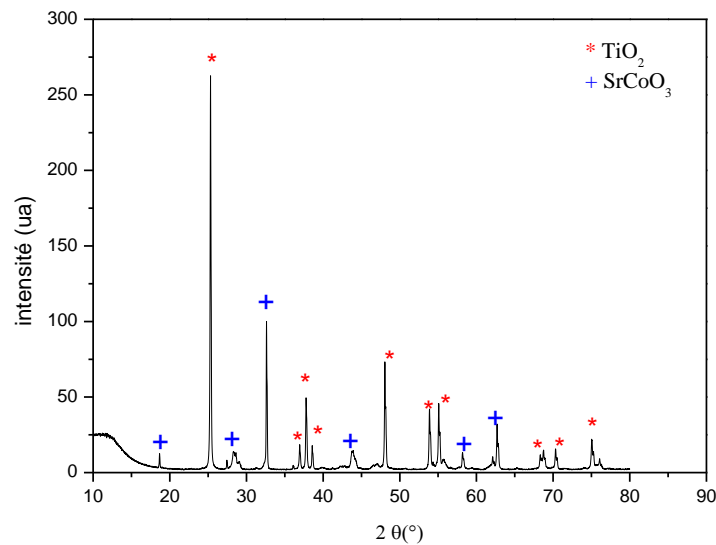


Figure III.3: Spectre DRX de SrCoO_3 (30%) et TiO_2 (70%)

La Figure III.4 présente de spectre DRX du produit issu de la jonction entre $\text{SrCoO}_{3(30\%)}$ et $\text{ZnO}_{(70\%)}$ de couleur grise calcinée à 650°C pendant 2 h, ce spectre indique l'existence de la phase Anatase caractéristique de $\text{ZnO}_{(70\%)}$ à $2\Theta = 34.44^\circ, 36.28^\circ, 47.65^\circ, 56.49^\circ, 63.02^\circ, 67.79^\circ, 69.48^\circ$ caractéristique de la phase Zincite (JCPDS 99-101-1339). Autres pics moins intense représentent la phase $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (30%) à $2\Theta=25.07^\circ, 25.68^\circ, 32.59^\circ, 43.81^\circ, 47.53^\circ, 68.33^\circ$ (JCPDS : 00-044-1064).

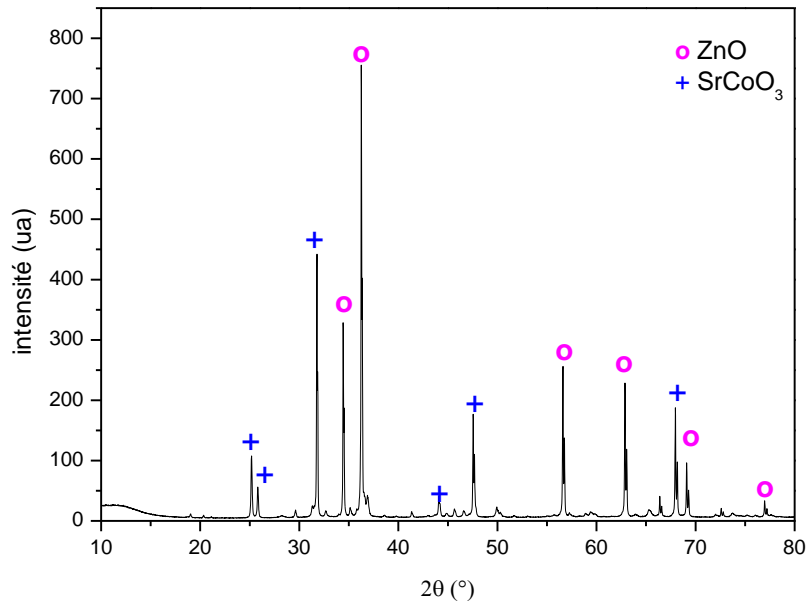


Figure III.4: Spectre DRX du système SrCoO₃ (30%) et ZnO (70%)

La Figure III.5 présente de spectre DRX du produit issu de la jonction entre SrCoO₃(50%) et ZrO₂ (50%) de couleur grise calcinée à 650°C pendant 2 h, ce spectre indique l'existence de la phase baddeleyite de ZrO₂(50%) à 2θ = 23.99°, 28.14°, 35.21°, 40.74°, 45.58°, 49.42°, 50.88°, 53.96°, 57.03°, 60.18°, 62.95°, 65.79°. ce qui est en bon accord avec la JCPDS carte n° 99-100-8897. Autres pics moins intense représentent la phase SrCoO_{3-δ}(50%) à 2 θ=25.22°, 25.72°, 32.59°, 38.43°, 43.81°, 55.72°, 58.26°, 69.73° (JCPDS : 00-047-0212).

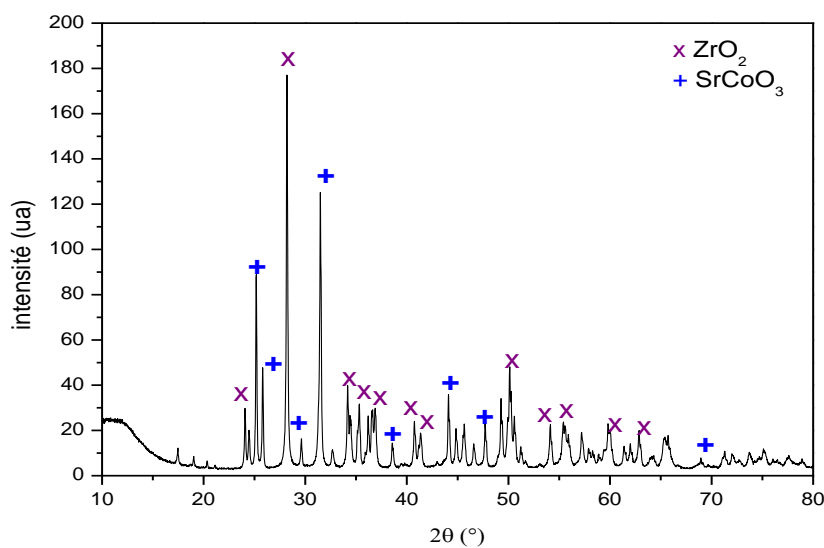


Figure III.5: Spectre DRX du système SrCoO₃ (30%) et ZrO₂ (70%)

➤ Taille des cristallites

Tableau III.1 : La taille des cristallites a été mesurée par l'équation

de Debye-Scherrer

| Matériau | FWHM | 2 θ | D |
|--------------------|--------|------------|-----------|
| SrCoO ₃ | 0.1119 | 32.60 ° | 770.3 Å° |
| SrSnO ₃ | 0.1077 | 31.32° | 766.45 Å° |

III.1.2. Analyse par infrarouge a transformé de fourrier (IRTF)

Le spectre infrarouge de l'échantillon préparé SrCoO₃ et SrSnO₃ par la méthode sol-gel est présenté dans les figures suivantes :

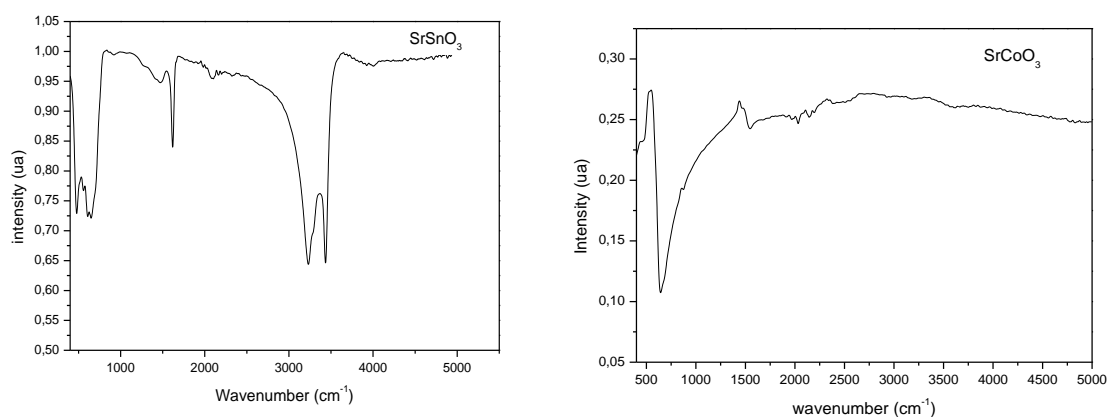


Figure III.6 : Spectre IRTF de SrSnO₃ et SrCoO₃

Le spectre FTIR de SrSnO₃ synthétisé par la méthode de sol-gel. La bande autour de la région 3394 – 3409 cm⁻¹ est due à la vibration d'étirement de la liaison O–H. Cette bande est due aux groupes OH et à l'eau adsorbée liée. La large bande à 1620–1630 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de flexion des molécules d'eau, piégées dans l'échantillon de SrSnO₃. Le pic à 521 cm⁻¹ est en accord avec les vibrations d'étirement du Sn–OH terminal, tandis que le pic à 660-600 cm⁻¹ correspond à l'étirement du Sn–O–Sn a rapporté que ce pic s'élargissait avec l'augmentation de la température de calcination pic pointu à 1339,75 cm⁻¹, 1788,45 cm⁻¹, 2425,97 cm⁻¹ et 2917,07 cm⁻¹ était dû à la flexion H-O-H[1]. Le pic observé à 605 cm⁻¹ montre la formation de liaisons métal–oxyde (Sr–O), qui indique la conguration des particules SrO, et ce pic existe aussi pour les NC SrO-CNT [2].

Le spectre FTIR de SrCoO₃ synthétisé par la méthode de sol-gel. La bande autour de la région 1090-1010 cm⁻¹ est due à la vibration d'étirement de la liaison O–Co–Sr. Le pic observé à 605 cm⁻¹ montre la formation de liaisons métal–oxyde (Sr–O) [3].

III.1.3. L'énergie de gap

Pour un matériau semi-conducteur, la détermination du type de transition direct ou indirect ainsi que l'évaluation de la largeur de la bande interdite peuvent être effectuée par la spectrophotométrie UV-Visible.

Un semi-conducteur absorbe la lumière en delà d'une certaine longueur d'onde λ_g que l'on peut relier au gap par l'équation [4]:

$$\lambda_g(nm) = \frac{1240}{E_g} (eV) \dots \dots \dots (III.1)$$

L'extinction de lumière correspondante suit une loi exponentielle :

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \dots \dots \dots (III.2)$$

Où l'est la longueur de pénétration de la lumière et α l'inverse de la longueur d'absorption (le coefficient d'absorption optique) qui est une fonction de l'épaisseur d, de la transmittance T et du coefficient de réflexion R du semi-conducteur, il est donné par la formule suivante [5-6].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \left(\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right)^{1/2} \right] \dots \dots \dots (III.3)$$

Le coefficient de réflexion est donné par l'équation suivante :

$$R = \frac{(n_R - 1)^2}{(n_R + 1)^2} \dots \dots \dots (III.4)$$

Avec n_R l'indice de réfraction.

D'autre part le coefficient d'absorption est une fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) et de la largeur de la bande interdite (l'énergie de gap) E_g , il est donné par la formule suivante [7]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \dots \dots \dots (III.5)$$

A est une constante qui dépend également de l'indice de réfraction du matériau, de la masse réduite et de la vitesse de la lumière dans le vide, l'exposant n dépend du type de transition:

Pour un gap direct, $n=0,5$ et pour un gap indirect $n=2$. Il est donc possible, pour chaque type de particules, de tracer la courbe :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = f(h\nu) \dots \dots (III.6)$$

Près du seuil d'absorption, on retrouve une fonction affine. L'intersection de la partie affine de la courbe et de l'axe des abscisses correspond au gap E_g .

Le spectre de transmittance UV-Visible de $SrCoO_3$ et $SrSnO_3$ élaboré avec le tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ sont portés sur la Figure III.7 et la Figure III.8. Cette figure montre que l'échantillon obtenu est photoactive dans le domaine UV-Visible qui est traduit par la bande de transmission observée, le tracé $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ est valable pour estimer la valeur de la bande d'énergie suivant l'équation (III.6). De cette équation, quand $\alpha h\nu$ tend vers zéro, $h\nu$ tend vers E_g , ce qui montre que l'extrapolation sur l'axe ($h\nu$) nous donne directement l'énergie de gap. Pour notre courbe l'extrapolation donne une valeur d'énergie de gap de $E_g=2,00$ et $2,79$ ev pour $SrCoO_3$ et $SrSnO_3$ respectivement.

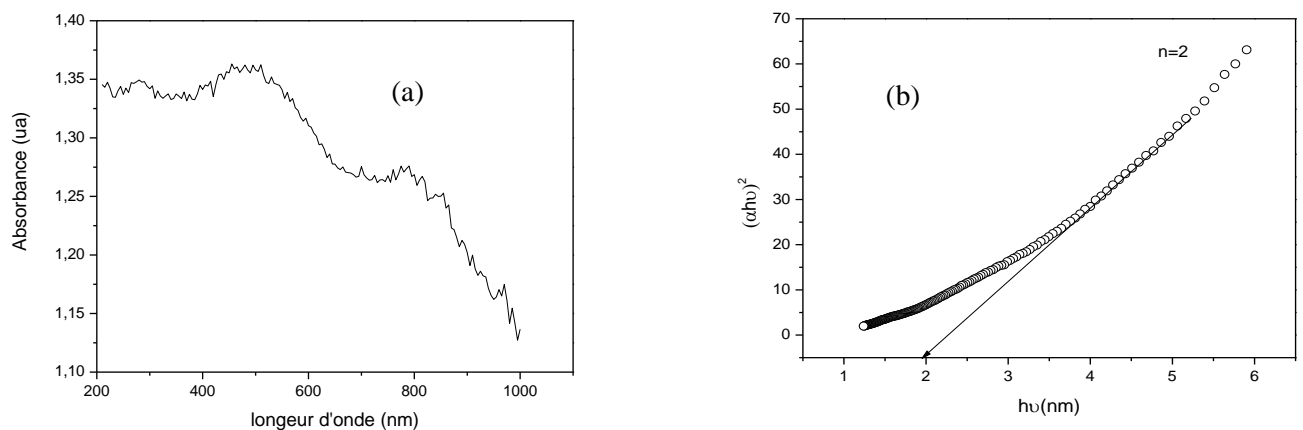
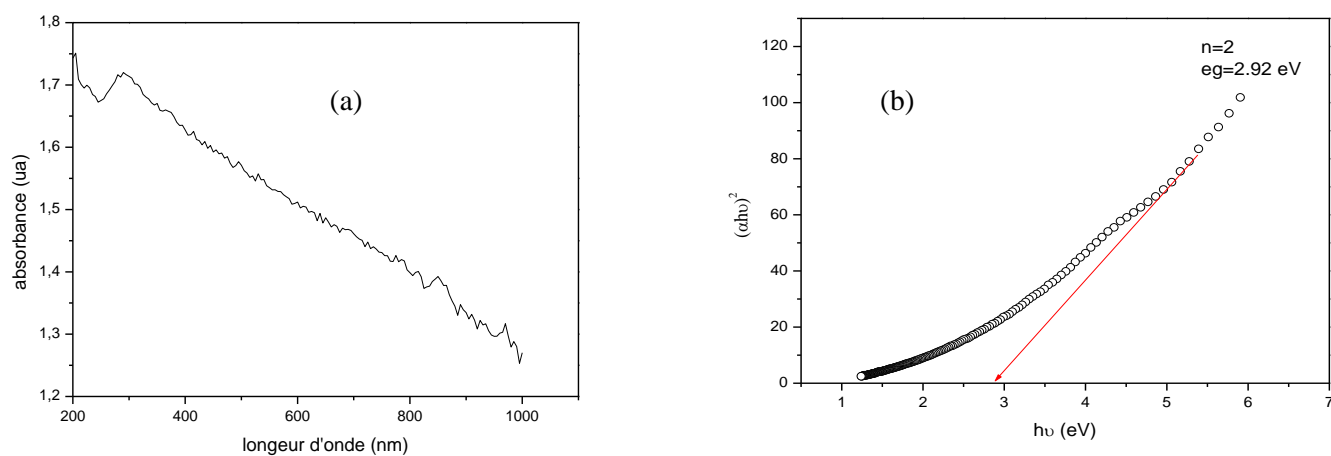
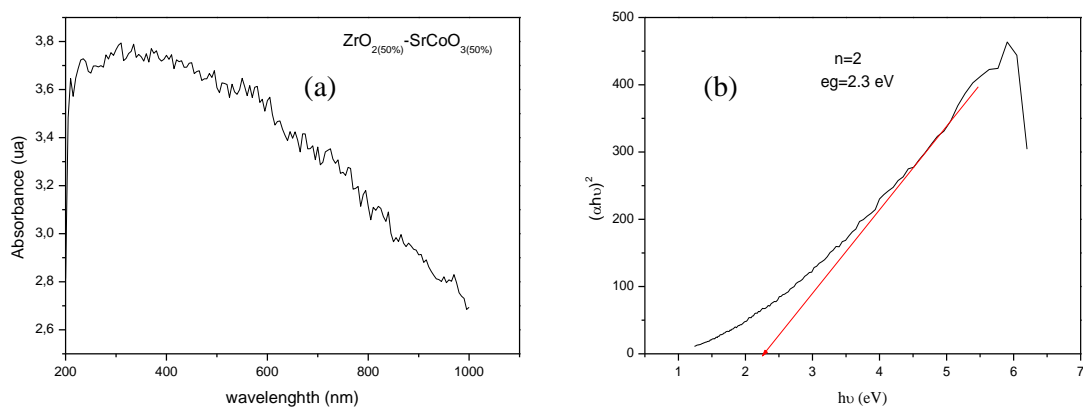


Figure III.7: (a) Spectre UV-visible de $SrCoO_3$

(b) Détermination de E_g

Figure III.8: (a) Spectre d'absorption UV-Visible de SrSnO₃(b) Détermination de E_gFigure III.9: (a) Spectre d'absorption UV-Visible de SrCoO₃(50%)/ZrO₂(50%)(b) Détermination de E_g

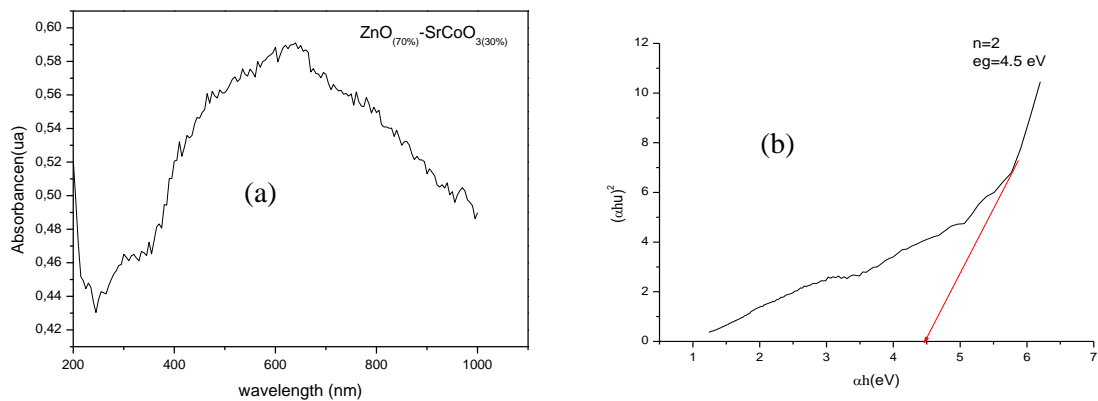


Figure III.10: (a) Spectre d'absorption UV-Visible de SrCoO₃(30%)/ZnO(70%)

(b) Détermination de Eg

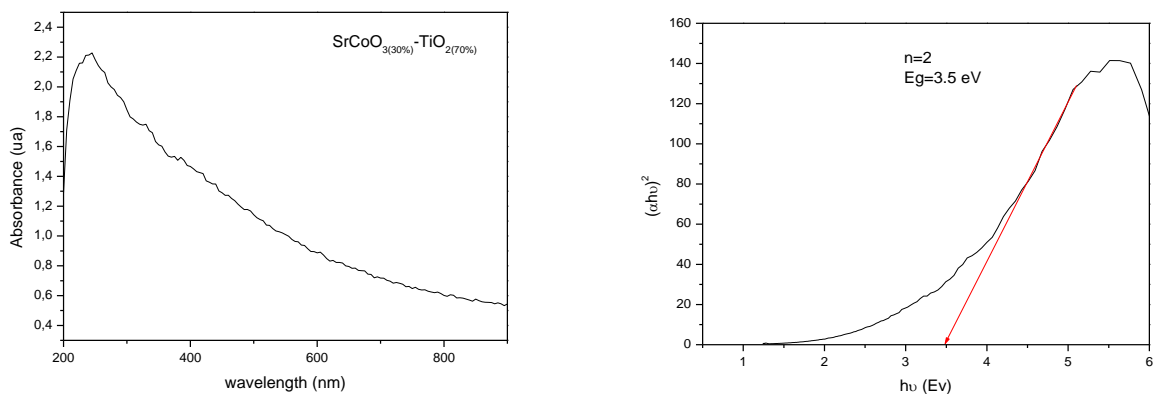


Figure III.11: (a) Spectre d'absorption UV-Visible de SrCoO₃(30%)/TiO₂(70%)

(b) Détermination de Eg

III.2: Mesure le pH₀ de SrSnO₃

Le pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un matériau adsorbant et de connaître selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau.

Le caractère acide ou basique d'une surface est exprimé par son point isoélectrique. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide et vice versa. Si le pH est égal au pH_{pz} alors la charge nette est négative.

Une façon simple et rapide pour déterminer le point isoélectrique est de placer 40 ml $NaNO_3$ dans un erlenmeyer et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 3 et 12) par addition de solution de $NaOH$ ou HNO_3 (0,1M). Ajouter ensuite à chaque erlenmeyer 0,001g de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues sous agitation, à température ambiante, pendant 24h, et le pH final est alors mesuré [8].

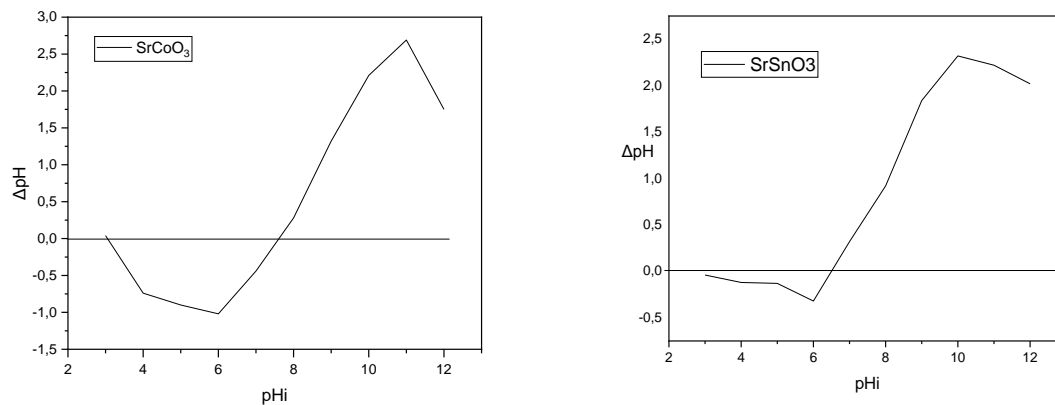


Figure III.12: Mesure le pH_0 de $SrCoO_3$ et $SrSnO_3$ dans 40ml de $[NaNO_3] = 0,1M$
D'après Figure III.12 l'intersection des courbes avec l'axe de pH_i montre que

Le $pH_{pz} = 6,7$ et $6,48$ pour $SrCoO_3$ et $SrSnO_3$ respectivement.

III.3 : Etude photocatalytique

L'étude de l'activité photocatalytique des différents échantillons photocatalyseurs $SrCoO_3$, $SrSnO_3$ et des différents portions en photocatalyseurs commercial tel que ZrO_2 , ZnO et TiO_2 : $SrCoO_3(50\%)/ZrO_2(50\%)$, $SrCoO_3(30\%)/ZnO(70\%)$, $SrCoO_3(30\%)/TiO_2(70\%)$ a été réalisée vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du rouge de méthyl (RM) et bleu de méthylène (BM) très utilisé dans le domaine de l'industrie textile. Le choix de ce colorant cationique (BM) et anionique (RM) est justifié par le fait qu'il est connu d'être facilement dégradé par l'action photocatalytique afin de bien choisir le photocatalyseur idéal. Tout de même, il est important de rappeler que le teste de la photoactivité a été fait par la comparaison entre le rendement d'élimination

photocatalytique en présence du photocatalyseur sous irradiation solaire, le rendement de l'adsorption à l'obscurité et le rendement de la photolyse directe sous les mêmes conditions.

III.3.1. Courbes d'étalonnages

La solution aqueuse du colorant MB et du RM, ont été préparées par dissolution respective du réactif sous forme de poudre dans de l'eau distillée. Nous avons adopté une démarche qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. (La Figure III.13) représente la courbe d'étalonnage de BM et RM Le coefficient de corrélation (R^2) de ces dernier est de 99,99% et 99,97% respectivement. A partir de ces résultats on peut conclure que la loi Beer–Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

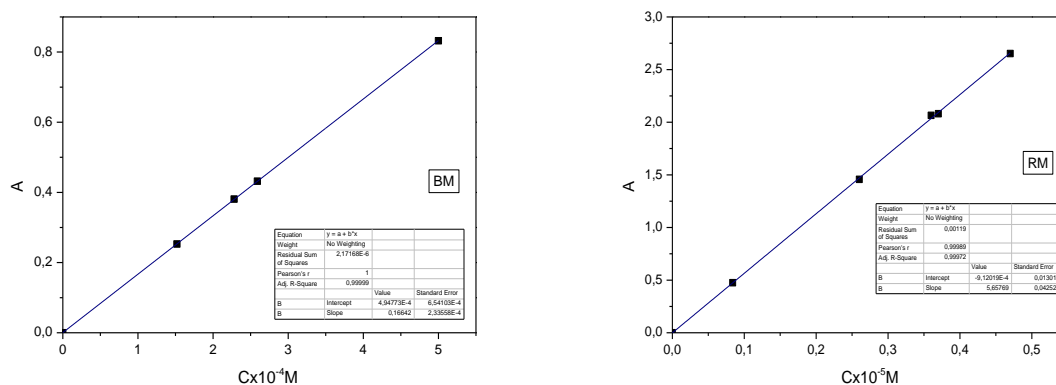


Figure III.13: Courbes d'étalonnages de la solution de BM et de RM

Les deux courbes sont linéaires sur l'intervalle de concentrations choisies, donc on conclure que la loi de Beer –Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

III.3.2.1. Etude photocatalytique du BM

➤ Spectre UV-Visible du Bleu de méthylène

Le spectre d'absorbance du BM a été balayé entre 200 et 800 nm afin de suivre quantitativement sa concentration. La bande maximale de notre colorant est située à

665nm. Les différentes absorbances ont été déterminées et une courbe d'étalonnage a été tracée en utilisant des solutions standard variant de 1 à 50 mg.L⁻¹ (Figure III.14).

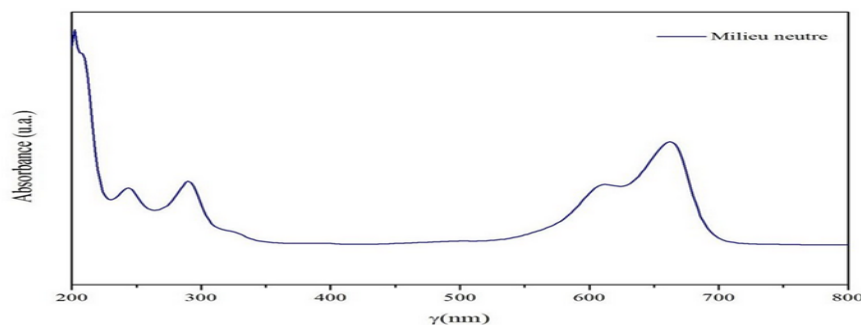


Figure III.14: Spectre du bleu de méthylène [BM]=10⁻⁵ M

➤ Photolyse du BM

Avant toute étude, la photolyse seule du MB sous irradiation solaire a été effectuée en solution aqueuse. Elle s'est révélée être négligeable, puisque seulement 1% de décoloration du colorant est observée en 250 min.

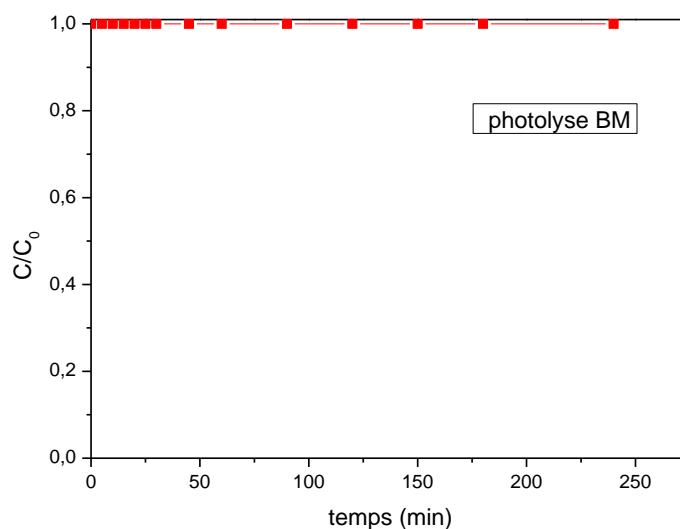


Figure III.15: photolyse de [BM]=10⁻⁵M en fonction du temps

D'irradiation (pH=neutre)

III.3.2.1.1. Etude de l'adsorption de BM

Plusieurs tests ont été effectués pour évaluer le pouvoir adsorbant des oxydes mixtes élaborés. Dans chaque expérience une certaine quantité d'oxyde mixte élaborée (1g/L) a été ajoutée à 50 mL de bleu de méthylène ([BM]=10⁻⁵ mol/L), après 90 min

d'agitation a l'obscurité les résultats des tests d'adsorptions sont illustrés dans la Figure (III.16). Les résultats montrent que le BM est adsorbé sur les deux matériaux. Le BM est presque totalement éliminé en présence de SrSnO_3 .

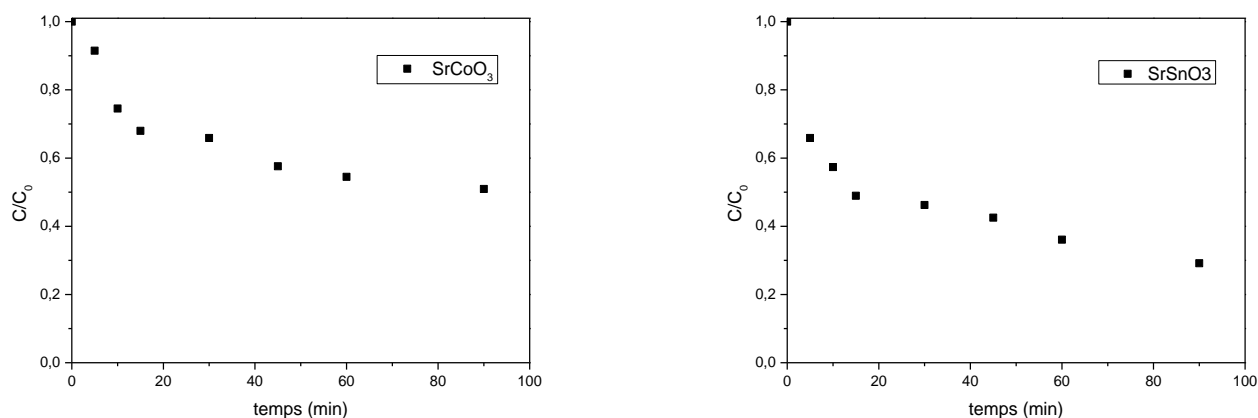
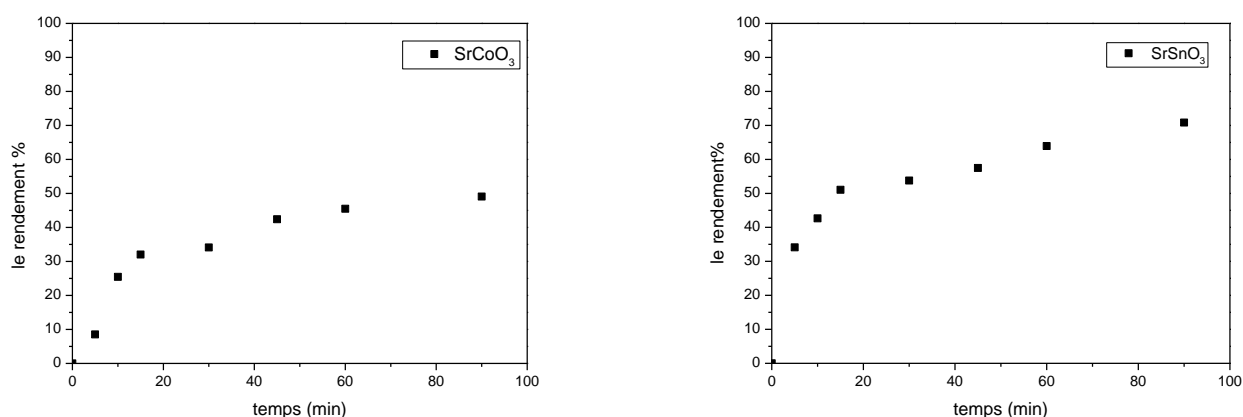


Figure III.16: Adsorption [BM].10⁻⁵ avec 1g/L SrCoO₃ et SrSnO₃



Le pourcentage d'adsorption % de bleu de méthylène on utilisant SrCoO₃ et SrSnO₃

III.3.2.1.2. Traitement photocatalytique

Après avoir étudié de l'activité photocatalytique des différents échantillons photocatalyseurs SrCoO₃, SrSnO₃ et des différents portions en photocatalyseurs commercial tel que ZrO₂, ZnO et TiO₂ : SrCoO₃(50%)/ZrO₂(50%), SrCoO₃(50%)/ZnO(50%), SrCoO₃(50%)/TiO₂(50%) a été réalisée vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du bleu de méthylène (BM) qui porte un colorant cationique très utilisé dans le domaine de l'industrie textile. Le choix de ce colorant cationique(BM) est justifié par le fait

qu'il est connu d'être facilement dégradé par l'action photocatalytique afin de bien choisir le photocatalyseur idéal. Tout de même, il est important de rappeler que le teste de la photoactivité a été fait par la comparaison entre le rendement d'élimination photocatalytique en présence du photocatalyseur sous irradiation solaire, le rendement de l'adsorption à l'obscurité et le rendement de la photolyse directe sous les mêmes conditions. Les Figures III.17-18-19 représentent respectivement la superposition des courbes de variation de la proportion (C/C_0) du BM éliminé en fonction du temps sous irradiations solaire naturelle en présence de différents photocatalyseurs.

Les expériences ont été réalisées dans une journée ensoleillée entre 10h et 15h 30min au mois de juin. Le protocole expérimentale consiste à introduire un volume précis d'une solution fraîchement préparée du colorant $[BM]=10^{-5}$ M, avec la masse adéquate du catalyseur en poudre dans une fiole. L'ensemble est laissé à l'obscurité sous agitation magnétique jusqu'à atteindre l'équilibre 30min.

La solution est ensuite exposée directement au soleil, toujours sous agitation. Après chaque laps de temps déterminé de 5min, nous prélevons un échantillon de la solution et le séparons avec un filtre pour mesurer la concentration résiduelle par spectroscopie UV visible. Après 30 min, le temps de prélèvement de l'échantillon devient 15 min jusqu'à le temps spécifié soit atteint.

➤ On a utilisé la formule suivante :

$$R\%=(C_0-C/C_0) \times 100$$

Pour calculer le taux de dégradation pour chaque matériau.

a) Dégradation photocatalytique du BM en présence de $SrCoO_3$, ZrO_2 et $SrCoO_{3(50)\%}/ZrO_{2(50)\%}$

La Figure III.17 montre la cinétique de disparition du bleu de méthylène (10^{-5} mol/L) on fonction de temps d'irradiation ; on remarque que le bleu de méthylène n'est pas photolysable sous irradiation solaire naturelle. Après l'ajout des photocatalyseurs.

$[SrCoO_3] = 1g/L$ il y'a une disparition de 57% de $[BM]=10^{-5}$ M ; 97% après l'ajout de $[ZrO_2]= 1g/L$ et 86 % après l'ajout de $[ZrO_{2(50)\%}-SrCoO_{3(50)\%}]$ après 240 min d'irradiation solaire naturelle.

Ces résultats montre que le $[BM]=10^{-5}$ M est facile à dégradé par ces photocatalyseurs.par apport au rouge de méthyle.

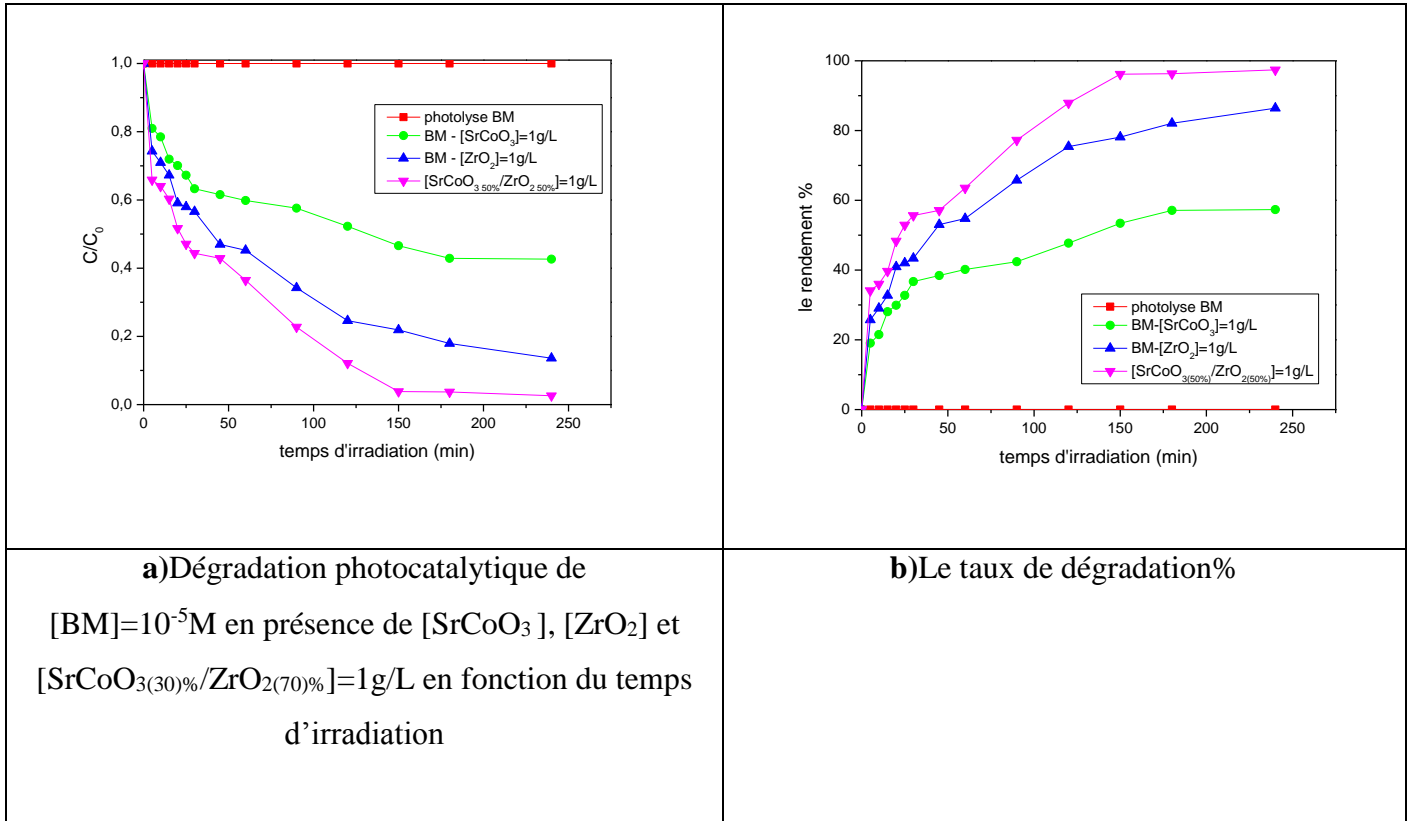


Figure III.17: le taux de dégradation de BM on utilisant de $SrCoO_3, ZrO_2$ et la jonction $SrCoO_3/ZrO_2$

b) Dégradation photocatalytique du BM en présence de $SrCoO_3, TiO_2$ et $SrCoO_3(30\%)/TiO_2(70\%)$

La Figure III.18 montre la cinétique de disparition du bleu de méthylène (10^{-5} mol/L) on fonction de temps d'irradiation ; on remarque que le bleu de méthylène n'est pas photolysable sous irradiation solaire naturelle.

Après l'ajout des photocatalyseurs

$[SrCoO_3] = 1g/L$ il y'a une disparition de 57% de $[BM]=10^{-5}$ M ; 98% après l'ajout de $[TiO_2]= 1g/L$ et 93% après l'ajout de $[TiO_2(70\%)-SrCoO_3(30\%)]$ après 240 min d'irradiation solaire naturelle. Ces résultats montre que le $[BM]=10^{-5}$ M est plus facile à dégradé par ces photocatalyseurs.

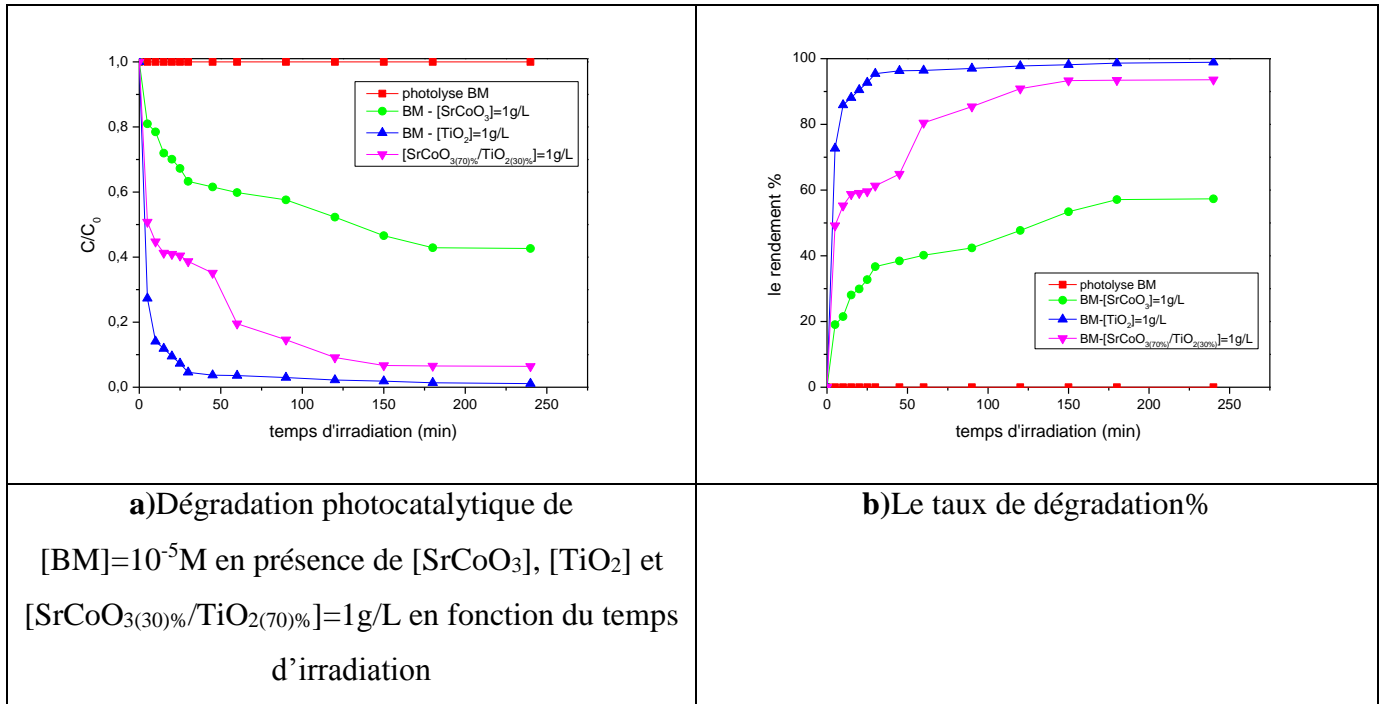


Figure.III.18: le taux de dégradation de BM on utilisant de SrCoO₃,TiO₂et la jonction SrCoO₃/TiO₂

c) Dégradation photocatalytique du BM en présence de SrCoO₃, ZnO et SrCoO₃(30%)/ZnO(70)%

La Figure III.19 montre la cinétique de disparition du bleu de méthylène (10⁻⁵ mol/L) on fonction de temps d'irradiation ; on remarque que le bleu de méthylène n'est pas photolysable sous irradiation solaire naturelle.

Après l'ajout des photocatalyseurs

[SrCoO₃] = 1g/L il y'a une disparition de 57% de [BM]=10⁻⁵ M ; 100% après l'ajout de [ZnO]= 1g/L et 98 % après l'ajout de [ZnO(70%)-SrCoO₃(30%)] après 240 min d'irradiation solaire naturelle.

Ces résultats montre que le [BM]=10⁻⁵ M est très facile à dégradé par ces photocatalyseurs.

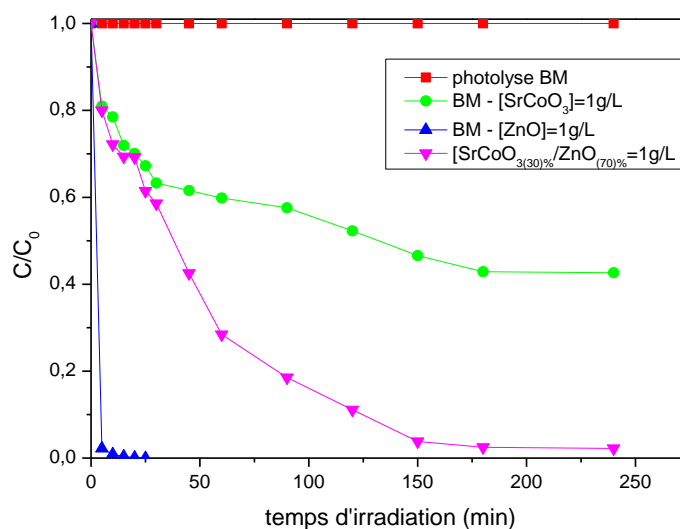


Figure.III.19: Dégradation photocatalytique de $[BM]=10^{-5}M$ en présence de $[SrCoO_3]$, $[ZnO]$ et $[SrCoO_{3(30\%)/ZnO(70\%)}]=1g/L$

III.3.3. Comparaison entre les différents procédés d'oxydation

Le Tableau III.2 regroupe les résultats des tests photocatalytiques du BM après 90 min d'irradiation obtenus sur les différents matériaux

Tableau III.2: Comparaison entre les différents effets photocatalytiques des matériaux

| | Type de catalyseur (1g/L) | Pourcentage d'élimination du BM après 90min d'irradiation |
|---|---------------------------|---|
| Adsorption (90min) | $[SrCoO_3]$ | 50% |
| Irradiation solaire 90 min (Procédé Photocatalytique) | $[SrCoO_3]$ | 40% |
| | $[ZrO_2]$ | 65% |
| | $[SrCoO_3/ZrO_2]$ | 76% |
| | $[TiO_2]$ | 97% |
| | $[SrCoO_3/TiO_2]$ | 85% |
| | $[ZnO]$ | 100% |
| | $[SrCoO_3/ZnO]$ | 82% |

III.3.2.2. Etude photocatalytique de RM

➤ Le spectre de rouge de méthyle

Le spectre d'absorbance du RM a été balayé entre 300 et 650 nm afin de suivre quantitativement sa concentration. La bande maximale de notre colorant est située à 430nm.

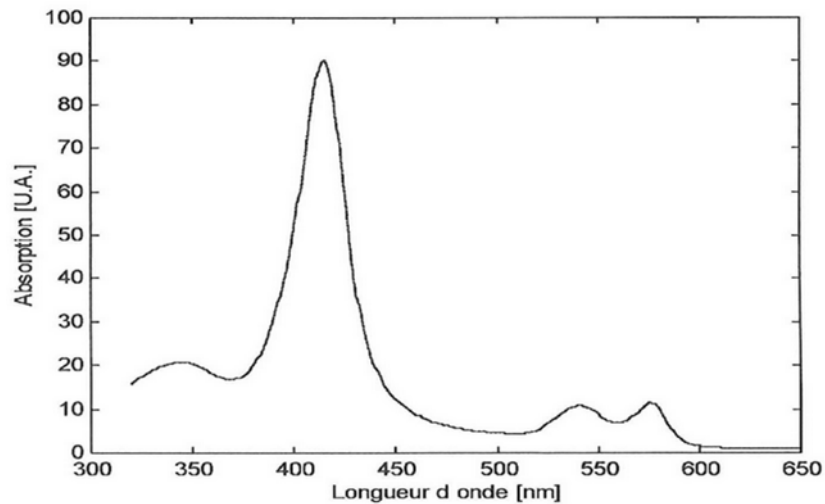


Figure III.20: Spectre UV du RM

➤ Photolyse du RM

Une solution de RM ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) a été irradiée pendant 240 min. La Figure III.21 montre la cinétique de disparition du rouge de méthyle en fonction du temps d'irradiation ; on remarque que le rouge de méthyle n'est pas photolysable sous irradiation solaire naturelle.

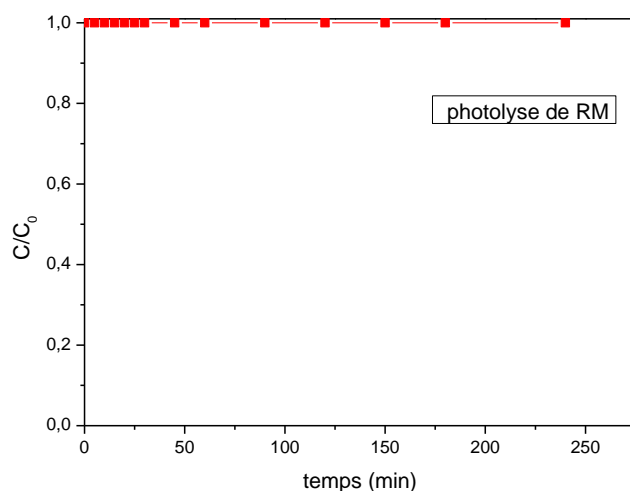


Figure III.21: Photolyse de $[RM]=5.10^{-5}M$ en fonction du temps d'irradiation (pH=neutre)

III.3.2.2.1. Etude de l'adsorption du RM

Plusieurs expériences ont été effectuées pour évaluer le pouvoir adsorbant des oxydes mixtes élaborés. Dans chaque expérience une certaine quantité d'oxyde mixte élaborée (1g/L) a été ajoutée à 50 mL de rouge de méthyle ($[RM]=5.10^{-5}$ mol/L), après 90 min d'agitation à l'obscurité les résultats des tests d'adsorptions sont illustrés dans la Figure (III.22) Les résultats montrent qu'aucune dégradation du RM n'est observée.

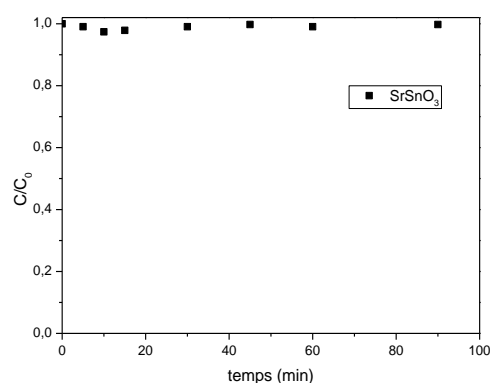
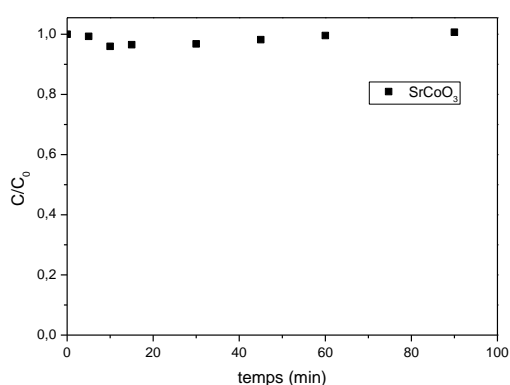


Figure III.22: Adsorption du RM sur $SrCoO_3$ (1g/L) et $SrSnO_3$ (1g/L)

III 3.2.2: Traitement photocatalytique du RM

L'étude de l'activité photocatalytique des différents échantillons photocatalyseurs SrCoO_3 , SrSnO_3 et des différents portions en photocatalyseurs commercial tel que ZrO_2 , ZnO et TiO_2 : $\text{SrCoO}_3(50\%)/\text{ZrO}_2(50\%)$, $\text{SrCoO}_3(30\%)/\text{ZnO}(70\%)$, $\text{SrCoO}_3(30\%)/\text{TiO}_2(70\%)$ a été réalisée vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du rouge de méthyl (RM) très utilisé dans le domaine de l'industrie textile. Le choix de ce colorant anionique (RM) est justifié par le fait qu'il est connu d'être facilement dégradé par l'action photocatalytique (Figure III.23 à 29) afin de bien choisir le photocatalyseur idéal. Tout de même, il est important de rappeler que le teste de la photoactivité a été fait par la comparaison entre le rendement d'élimination photocatalytique en présence du photocatalyseur sous irradiation solaire, le rendement de l'adsorption à l'obscurité et le rendement de la photolyse directe sous les mêmes conditions. Les Figures 23-28 et représentent respectivement la superposition des courbes de variation de la proportion (C/C_0) du RM éliminé en fonction du temps sous irradiations solaire naturelle en présence de différents échantillons photocatalyseurs.

Les expériences ont été réalisées dans une journée ensoleillée entre 10h et 15h 30min au mois de juin. Le protocole expérimentale consiste à introduire un volume précis d'une solution fraîchement préparée du colorant $[\text{RM}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M, avec la masse adéquate du catalyseur en poudre dans une fiole. L'ensemble est laissé à l'obscurité sous agitation magnétique jusqu'à atteindre l'équilibre 30min.

La solution est ensuite exposée directement au soleil, toujours sous agitation. Après chaque laps de temps déterminé de 5min, nous prélevons un échantillon de la solution et le séparons avec un filtre pour mesurer la concentration résiduelle par spectroscopie UV visible. Après 30 min, le temps de prélèvement de l'échantillon devient 15 min jusqu'à le temps spécifié soit atteint.

III.3.2.2.1 Dégradation photocatalytique du RM en présence de SrCoO_3 , ZrO_2 et $\text{SrCoO}_3(50\%)/\text{ZrO}_2(50\%)$

Le comportement photochimique des matériaux pour la dégradation du RM sont étudiés et figurés. La Figure III.23 montre la cinétique de disparition du rouge de méthyle ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) on fonction de temps d'irradiation ; on remarque que le rouge de méthyle n'est pas photolysable sous irradiation solaire naturelle. Après l'ajout des

photocatalyseurs $[\text{SrCoO}_3] = 1\text{g/L}$ il y'a une disparition de 13% de $[\text{RM}] = 5.10^{-5}\text{ M}$; 11% après l'ajout de $[\text{ZrO}_2] = 1\text{g/L}$ et 19 % après l'ajout de $[\text{ZrO}_{2(50)\%}\text{-SrCoO}_{3(50)\%}]$ après 240 min d'irradiation solaire naturelle. Ces résultats montre que le $[\text{RM}] = 5.10^{-5}\text{ M}$ est difficile à dégradé par ces photocatalyseurs.

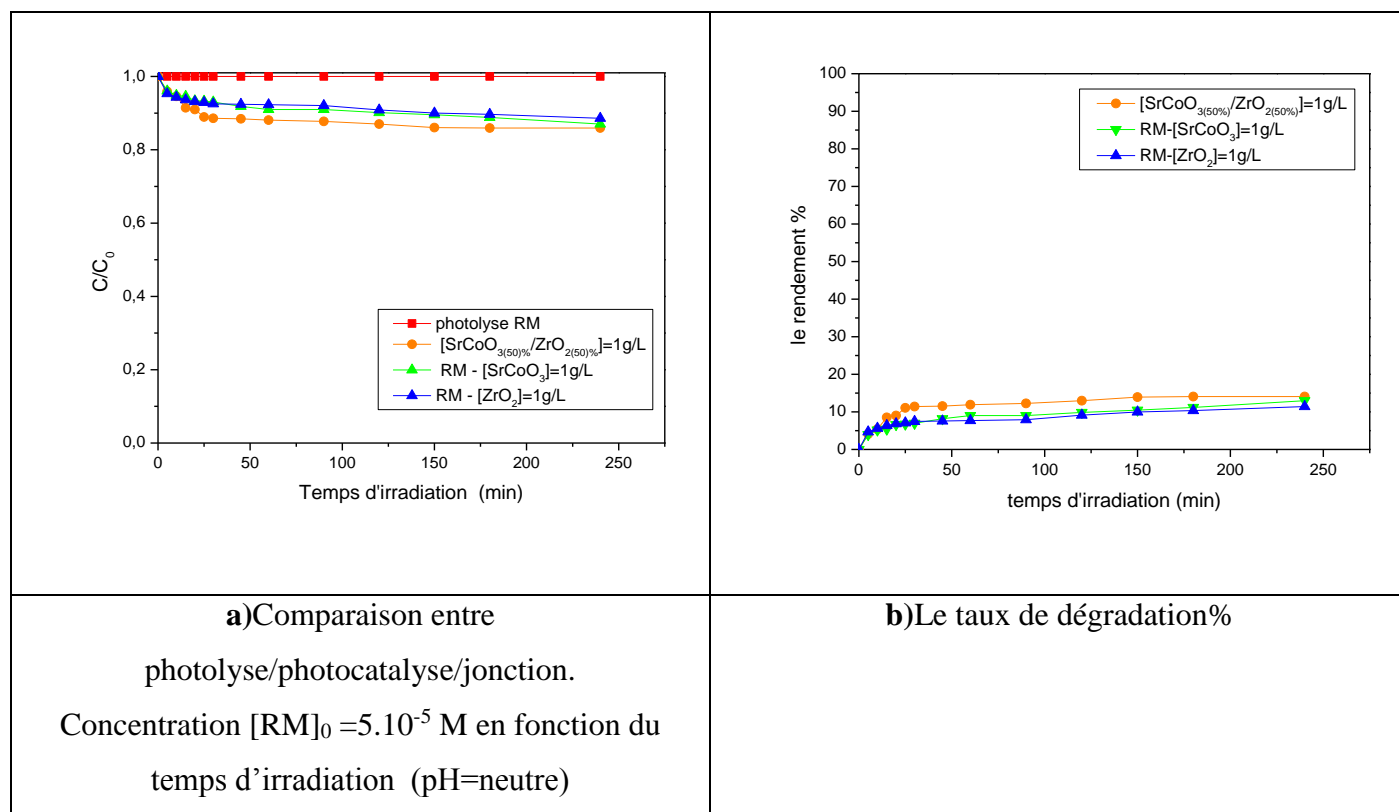


Figure.III.23: le taux de dégradation de RM on utilisant de $\text{SrCoO}_3, \text{ZrO}_2$ et la jonction $\text{SrCoO}_3/\text{ZrO}_2$

➤ Effet de la quantité du composite sur la cinétique de dégradation

Afin de vérifier l'effet des conditions optimales sur la dégradation autres expériences ont été faites, les résultats de photocatalyse solaire sont mentionnée dans la Figure III.24 qui représente la variation de la cinétique de disparition en fonctions de la quantité de photocatalyseur $\text{ZrO}_{2(50)\%}/\text{SrCoO}_{3(50)\%}$. Il apparait que 19% de

$[\text{RM}] = 5.10^{-5}\text{ M}$ a disparait en utilisant 0,5g/L de $\text{ZrO}_{2(50)\%}/\text{SrCoO}_{3(50)\%}$; 11% de $[\text{RM}] = 5.10^{-5}\text{ M}$ a disparait par l'ajout d'un 1g/L de $\text{ZrO}_{2(50)\%}/\text{SrCoO}_{3(50)\%}$ et 27% avec 1,5 g/L de $\text{ZrO}_{2(50)\%}\text{-SrCoO}_{3(50)\%}$. En effet, l'augmentation de la teneur du composite dans la solution ne permet pas augmenté la cinétique de dégradation du polluant.

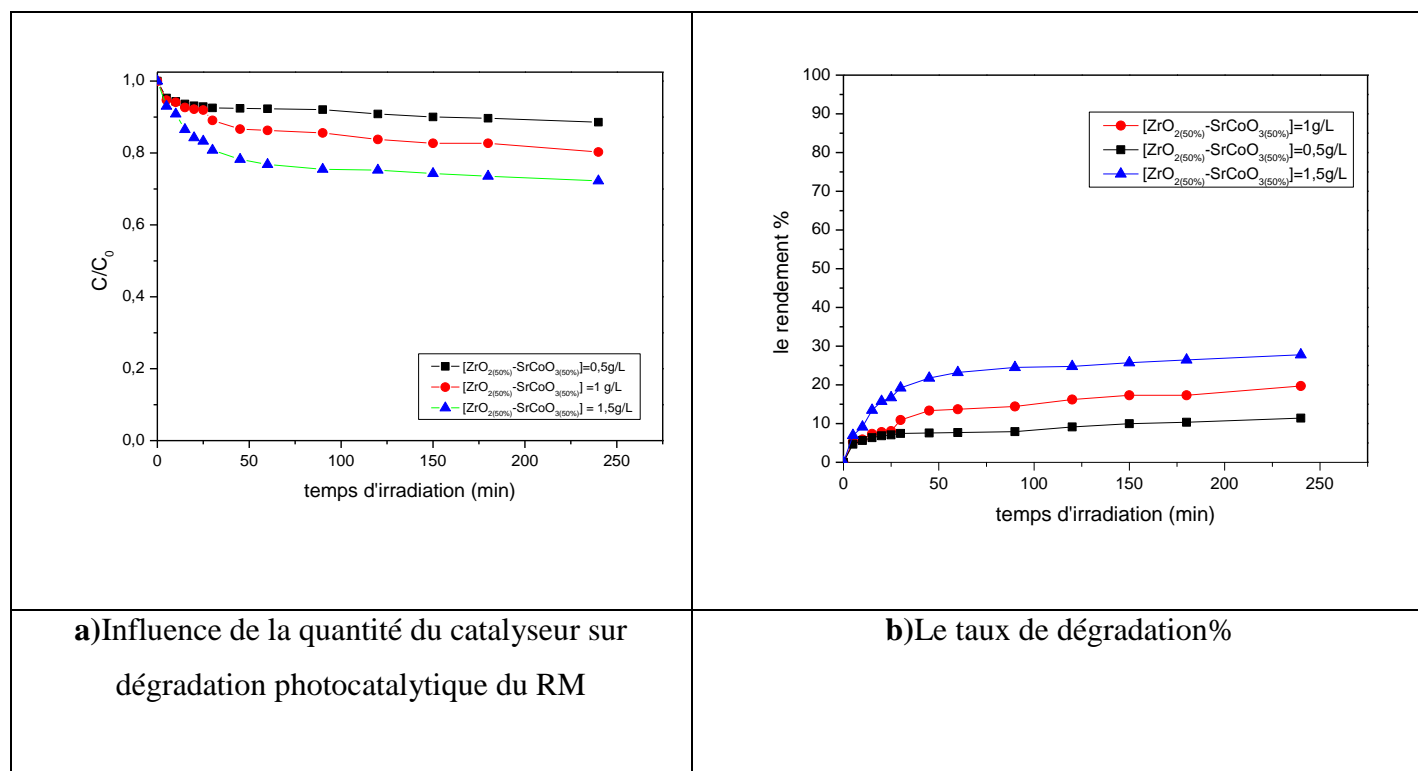


Figure.III.24 : le taux de dégradation de RM on utilisant de SrCoO₃,ZrO₂et la jonction SrCoO₃/ZrO₂

III.3.2.2.2 Dégradation photocatalytique de RM en présence de SrCoO₃, ZnO et SrCoO_{3(50%)/ZnO(50%)}

Après les résultats obtenus précédemment, qui nous ont confirmé que la dégradation est difficile, nous avons remplacé le catalyseur ZrO₂ par le ZnO avec des proportions différentes mais dans les mêmes conditions expérimentales.

La figure III.3 montre la cinétique de disparition du rouge de méthyle (5.10^{-5} mol/L) on fonction de temps d'irradiation. Après l'ajout des photocatalyseurs [SrCoO₃] = 1g/L il y'a une disparition de 13% de [RM]= 5.10^{-5} M ; 96% après l'ajout de [ZnO]= 1g/L et 76 % après l'ajout de [ZnO_{(70%)/SrCoO_(30%)]=1g/L après 240 min d'irradiation solaire naturelle. Ces résultats montrent que la cinétique de disparition du RM est améliorée et que l'effet catalytique du SrCoO₃ est bien meilleur avec le ZnO.}

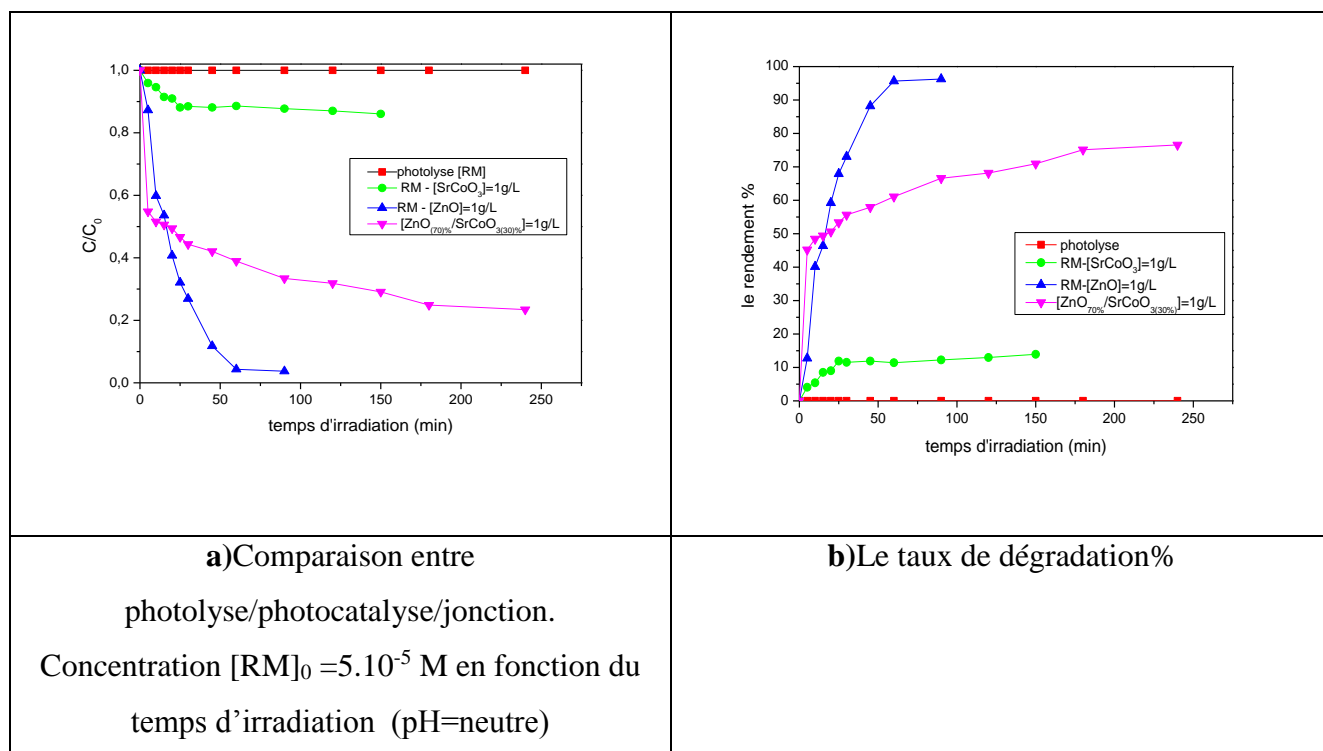


Figure.III.25: le taux de dégradation de RM on utilisant de $SrCoO_3$, ZnO et la jonction $SrCoO_3/ZnO$

Influence de la quantité du composite

Afin de vérifier les conditions optimales de dégradation autres expériences ont été faites, les résultats de photocatalyse solaire sont mentionnés dans la figure III.26 qui représente la variation de la cinétique de disparition en fonction de la quantité de photocatalyseur $ZnO_{(70)\%}/SrCoO_{3(30)\%}$. Il apparaît que 69% de $[RM]=5.10^{-5}$ M disparaît par 0,5g/L de $ZnO_{(70)\%}/SrCoO_{3(30)\%}$; 76 % de $[RM]=5.10^{-5}$ M a disparait par l'ajout d'un 1g/L de $ZnO_{(50)\%}/SrCoO_{3(50)\%}$ et 74% avec 1,5 g/L de $ZnO_{(70)\%}-SrCoO_{3(30)\%}$. Au fur et à mesure que la quantité de catalyseur augmente, l'efficacité de dégradation de photocatalytique augmente jusqu'à une charge optimale de catalyseur de 1g/L. Ceci peut être dû au fait que, la quantité de catalyseur augmentait, le nombre de molécules du RM adsorbées était augmenté en raison d'une augmentation du nombre de particules de catalyseur. Donc, l'efficacité de dégradation photocatalytique a été améliorée. Une augmentation supplémentaire de la quantité de catalyseur a montré un effet négatif. La diminution de l'efficacité de la photo-dégradation au-delà de 1.0 g/L de catalyseur peut être attribuée à l'effet des particules de catalyseur en excès qui empêche la diffusion de la lumière dans la solution [9].

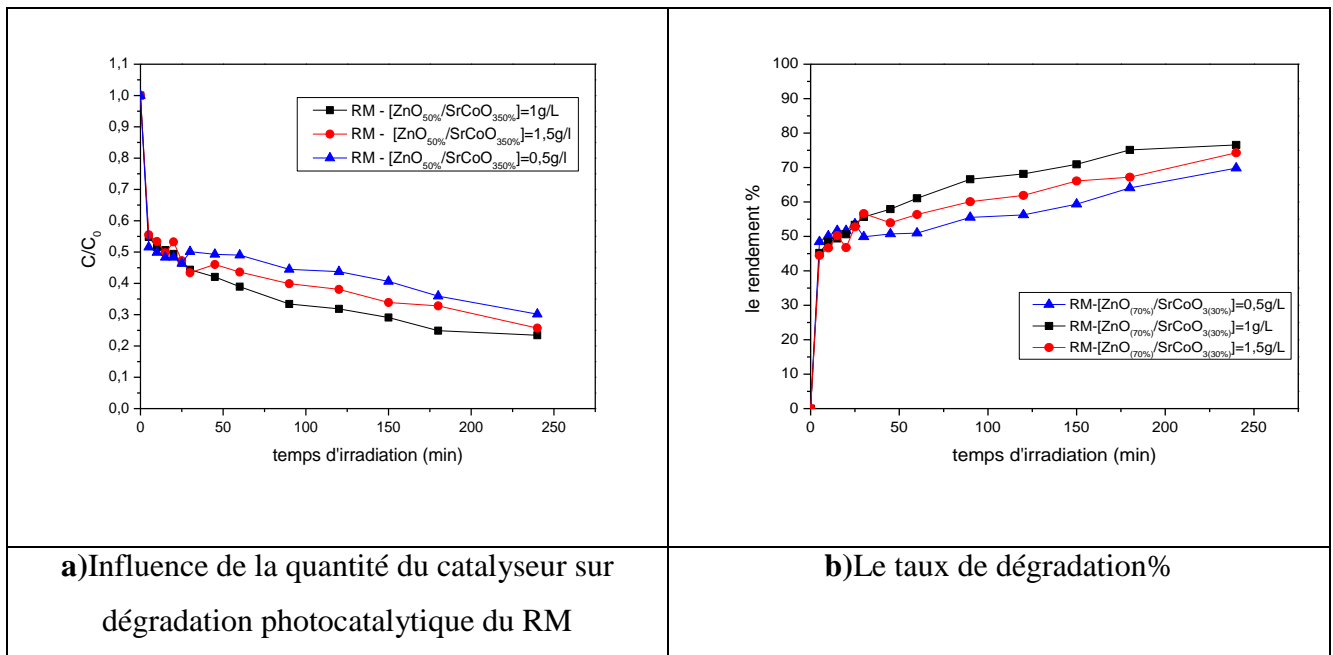


Figure III.26 : le taux de dégradation de RM on utilisant de $\text{SrCoO}_3/\text{ZnO}$ et la jonction $\text{SrCoO}_3/\text{ZnO}$

III.3.2.2.3 Dégradation photocatalytique du RM en présence de ZnO

Afin d'étudier l'effet du catalyseur sur la cinétique de dégradation, des expériences de photodégradation du RM sont réalisées avec différentes concentrations du catalyseur. Les résultats de photocatalyse solaire sont mentionnés dans la Figure III.27 qui représente la variation de la cinétique de disparition en fonctions de la quantité de photocatalyseur ZnO. On remarque que 1,5g/L ZnO possède la meilleure activité photocatalytique alors que les deux autres concentrations sont moins actifs.

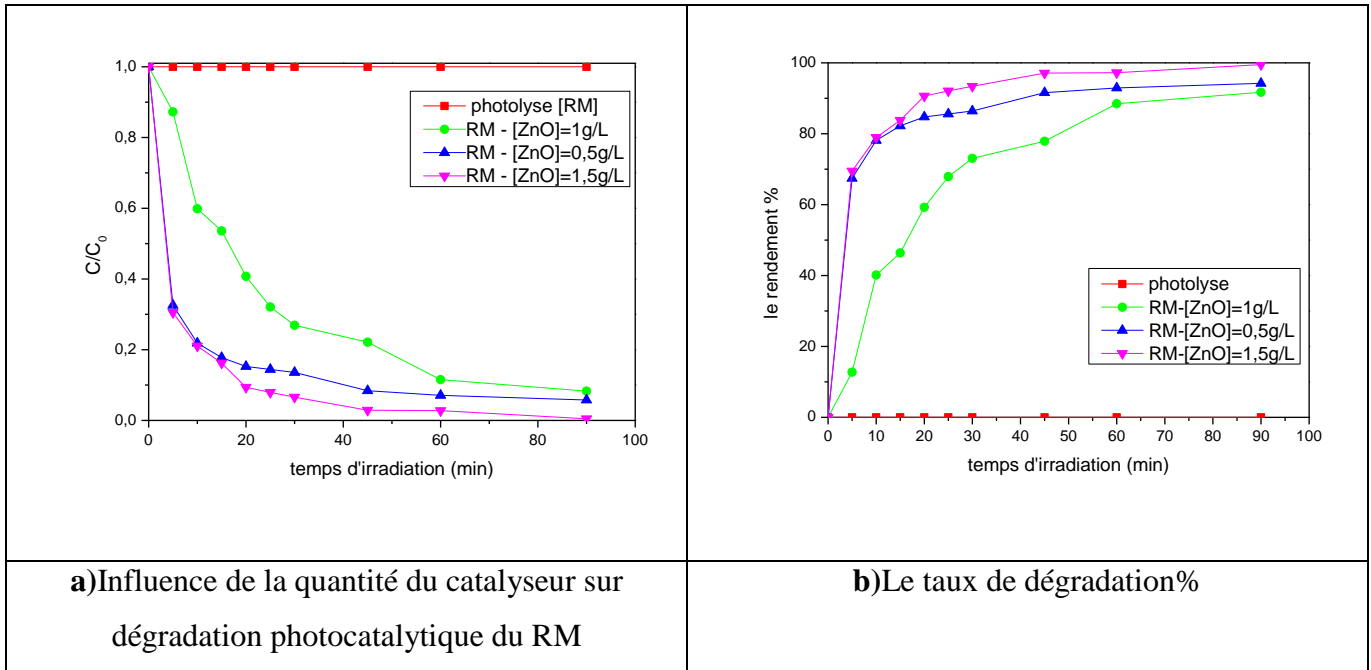


Figure III.27: le taux de dégradation de RM on utilisant de $\text{SrCoO}_3/\text{ZnO}$ et la jonction $\text{SrCoO}_3/\text{ZnO}$

III.3.2.2.4 Dégradation photocatalytique du RM en présence de TiO_2

Le dioxyde de titane est un matériau inerte chimiquement et biologiquement, non toxique, bon marché. Son utilisation est systématiquement préférable dans les applications environnementales. La présence de 1g/L TiO_2 en solution de RM provoque une augmentation du taux de décoloration. Une décoloration complète du colorant est obtenue après 140min d'irradiation solaire; bien qu'une dégradation significative du colorant soit observée après la même durée de traitement.

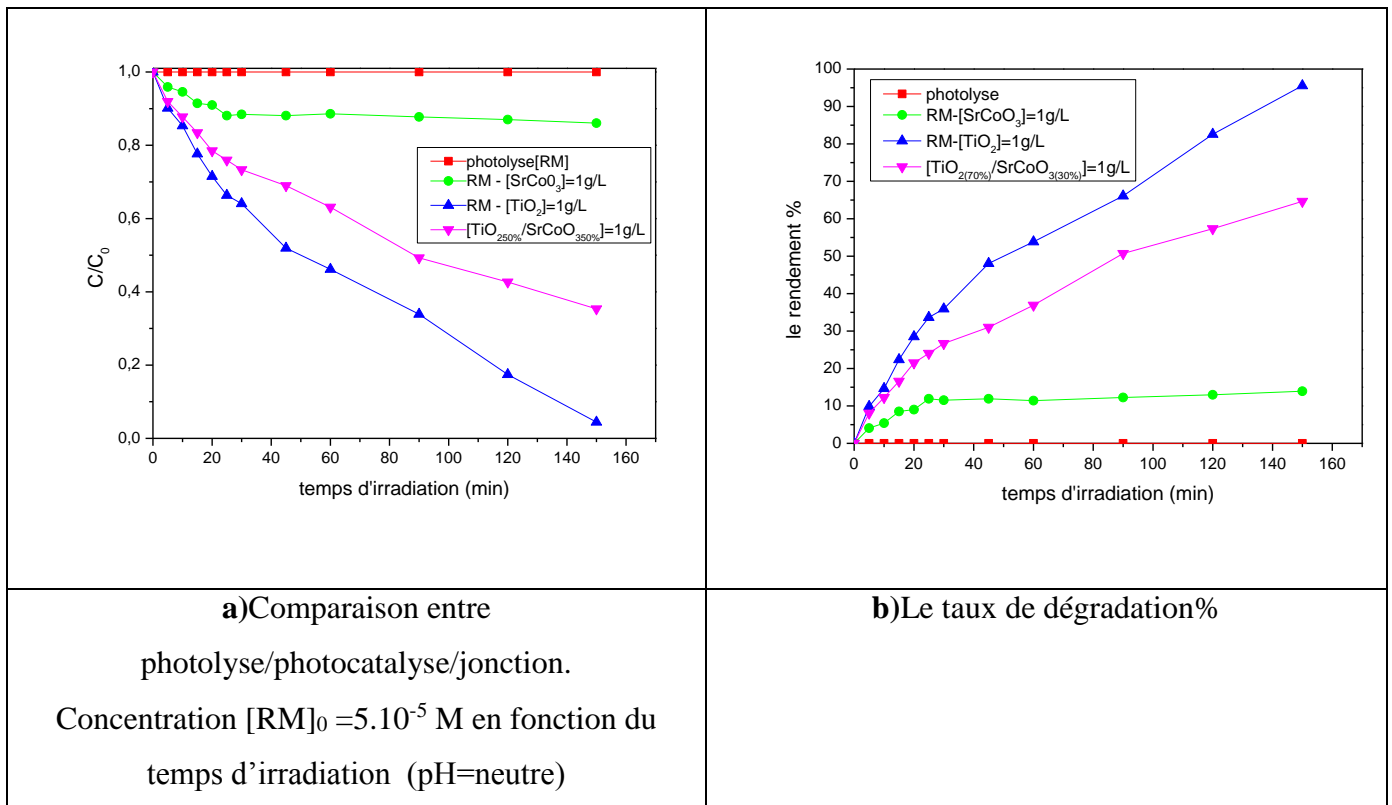


Figure.III.28 : le taux de dégradation de RM on utilisant de SrCoO_3 , TiO_2 et la jonction $\text{SrCoO}_3/\text{TiO}_2$

III.3.2.2.5. Dégradation photocatalytique du RM en présence de SrSnO_3

Cette dernière section présente les tests de dégradation photocatalytique du RM en présence de 1 g/L SrSnO_3 sous irradiation solaire. La Figure III.29 montre le résultat du test de dégradation. On peut noter que la présence de SrSnO_3 n'occasionne pas la transformation du RM.

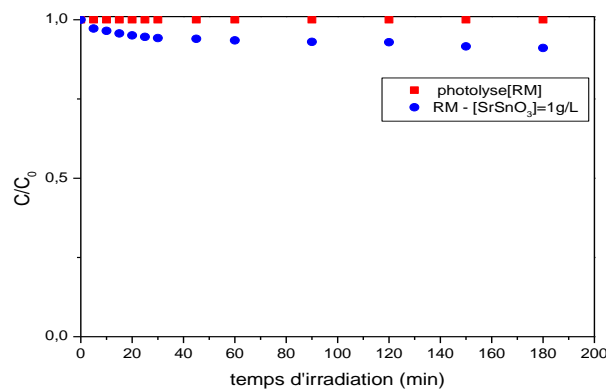


Figure.III.29: Comparaison entre photolyse/photocatalyse
Concentration $[RM]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ en fonction du temps d'irradiation (pH=neutre)

III.3.2.3 Comparaison entre les différents procédés

Après avoir étudié l'adsorption et la photocatalyse des semi-conducteurs à l'aide de deux colorants représentés en bleu de méthylène (BM) et rouge de méthyle (RM), nous avons constaté que SrCoO₃ et SrSnO₃ avec les jonctions sont plus efficaces avec le bleu de méthylène, où le pourcentage de dégradation était supérieur au rouge de méthyle dans la même période de 240 minutes (Tableau III.4).

Tableau III.3: Comparaison entre les différents effets photocatalytiques des matériaux

| | Type de catalyseur (1g/L) | Pourcentage d'élimination à 90min |
|---|---|-----------------------------------|
| Adsorption (90min) | [SrCoO ₃] | 2% |
| Irradiation solaire 90 min (Procédé Photocatalytique) | [SrCoO ₃] | 11% |
| | [ZrO ₂] | 10% |
| | [SrCoO ₃ /ZrO ₂] | 15% |
| | [TiO ₂] | 52% |
| | [SrCoO ₃ /TiO ₂] | 50% |
| | [ZnO] | 97% |
| | [SrCoO ₃ /ZnO] | 75% |

Références

- [1] Yang, H., Hu, Y., Tang, A., Jin, S., Qiu, G. (2004). Synthesis of tin oxide nanoparticles by mechanochemical reaction. *Journal of alloys and compounds*, 363(1-2), 276-279.
- [2] Xu, M., Liang, T., Shi, M., Chen, H. (2013). Graphene-like two-dimensional materials. *Chemical reviews*, 113(5), 3766-3798.
- [3] Athar, T. (2013). Synthesis and characterization of strontium oxide nanoparticles via wet process. *Materials Focus*, 2(6), 450-453.
- [4] A. HAGFELDT AND M. GRÄTZEL, *Chemical Reviews*, 95(1995) 49.
- [5] Gonzalez-Hernandez, J., Gorley, P. M., Horley, P. P., Vartsabyuk, O. M., & Vorobiev, Y. V. (2002). X-Ray, kinetic and optical properties of thin CuInS₂ films. *Thin Solid Films*, 403, 471-475.
- [6] Sadigov, M. S., Özkan, M., Bacaksiz, E. M. İ. N., Altunbaş, M., Kopya, A. I. (1999). Production of CuInSe₂ thin films by a sequential processes of evaporations and selenization. *Journal of materials science*, 34(18), 4579-4584.
- [7] Singh, R. P., Singh, S. L., Chandra, S. (1986). Electrodeposited semiconducting CuInSe₂ films. I. Preparation, structural and electrical characterisation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 19(7), 1299.
- [8] BOUDIA, R. (2021). Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants: naturel et activé (Doctoral dissertation).
- [9] Koga, E., Hogiri, M., Higashi, Y. (2014). Analysis of grain-boundary in SrCoO₃-doped ZnO varistors and its electrical characteristics. In *Key Engineering Materials* (Vol. 582, pp. 181-184). Trans Tech Publications Ltd.

Conclusion générale

La photocatalyse est l'une des techniques de traitement les plus efficaces pour éliminer les polluants organiques récalcitrants. A cet effet, nous avons utilisé comme des catalyseurs des oxydes mixtes à base de pérovskite préparés par sol-gel le SrSnO_3 , SrCoO_3 et les jonctions SrCoO_3 (30%) et TiO_2 (70%), SrCoO_3 (30%) et ZnO (70%), $\text{SrCoO}_{3(50\%)}$ et $\text{ZrO}_{2(50\%)}$ pour la dégradation, en milieu aqueux, de deux colorants le rouge de méthyle et le bleu de méthylène.

Avant de procéder aux essais d'élimination des colorants, une caractérisation structurale des semi-conducteurs a été effectuée par FTIR, UV-visible et DRX a montré que le matériau SrSnO_3 cristallise dans le système cubique alors que le matériau SrCoO_3 cristallise dans le système hexagonal. La mesure d'énergie de gaps égaux 2,79 et 2,00 respectivement pour les deux matériaux. Le calcul du pH à point zéro égal 6,48 et 6,7 respectivement pour les deux matériaux SrSnO_3 , SrCoO_3 .

La première étape de cette étude a été consacrée à l'adsorption des deux colorants sur les semi-conducteurs SrSnO_3 , SrCoO_3 . Les résultats ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

Dans les conditions choisies, les pourcentages d'adsorption du RM et le BM sont respectivement égaux à 2 et 73% pour SrSnO_3 et 2 et 50% pour SrCoO_3 .

Le procédé photocatalytique du ZnO montre une efficacité remarquable (100% en 90 min) pour le BM. Par ailleurs, la dégradation photocatalytique du RM sur le $\text{SrCoO}_{3(30\%)}/\text{TiO}_{2(70\%)}$ et ZnO a donné un rendement de 80% et 97% respectivement.

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier la photo dégradation catalytique de deux colorants : le rouge de méthyle et le bleu de méthylène sous irradiation solaire, par les oxydes mixtes SrSnO_3 , SrCoO_3 synthétisé par la méthode sol gel et les jonctions $\text{SrCoO}_3 / \text{TiO}_2$, $\text{SrCoO}_3 / \text{ZnO}$, $\text{SrCoO}_3 / \text{ZrO}_2$. Différents paramètres ont été étudiés: l'adsorption à l'obscurité, la photolyse, les cinétiques de dégradation sous UV solaire.

Ces matériaux sont caractérisés par FTIR, l'énergie gap a été déterminée. L'analyse par DRX a montré que le matériau SrSnO_3 cristallise dans le système cubique alors que le matériau SrCoO_3 cristallise dans le système hexagonal. Test d'adsorption pour les deux catalyseurs SrSnO_3 , SrCoO_3 montre que le catalyseur SrSnO_3 a éliminé le BM en 90 mn. L'étude de la dégradation photocatalytique des deux colorants BM et RM indique que la jonction avec le ZnO sous irradiation solaire présente une meilleure activité photocatalytique que les autres semi-conducteurs.

Mots clés: Photocatalyse, Pérovskites, Irradiation solaire, Synthèse, Caractérisation

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة التحلل الضوئي التحفيزي لصبغين: أحمر الميثيل وأزرق الميثيلين تحت اشعة الشمس، بواسطة الأكاسيد المختلطة SrSnO_3 و SrCoO_3 المُصنَّعة بطريقة هلام ، وتقاطعات $\text{SrCoO}_3 / \text{TiO}_2$ ، $\text{SrCoO}_3 / \text{ZnO}$ ، و $\text{SrCoO}_3 / \text{ZrO}_2$. تمت دراسة عوامل مختلفة: الامتزاز في الظلام ، التحلل الضوئي ، حركية التحلل لوجود الأشعة فوق البنفسجية الشمسية. في ظل دراسة هذه المواد قمنا ببعض التحاليل المتمثلة في FTIR وقد ايضا تم تحديد فجوة الطاقة. أظهر تحليل XRD أن مادة SrSnO_3 تتبلور في النظام المكعب بينما تتبلور مادة SrCoO_3 في النظام السداسي. يُظهر اختبار الامتزاز للمحفزين SrSnO_3 و SrCoO_3 أن محفز SrSnO_3 قد أزال BM في 90 دقيقة. تشير دراسة التحلل الضوئي للصبغتين BM و RM إلى أن التقاطع مع ZnO تحت الإشعاع الشمسي يقدم نشاط تحفيزي ضوئي أفضل من أشباه الموصلات الأخرى.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي ، البيروفسكايت ، التشعيع الشمسي ، التوليف ، التوصيف

Abstract:

This work aims to study the catalytic photodegradation of two dyes: methyl red and methylene blue under solar irradiation, by the mixed oxides SrSnO_3 , SrCoO_3 synthesized by the sol gel method and the $\text{SrCoO}_3 / \text{TiO}_2$, SrCoO_3 junctions / ZnO , $\text{SrCoO}_3 / \text{ZrO}_2$. Different parameters were studied: adsorption in the dark, photolysis, degradation kinetics under solar UV.

These materials are characterized by FTIR, the energy of gap has been determined. XRD analysis showed that the SrSnO_3 material crystallizes in the cubic system while the SrCoO_3 material crystallizes in the hexagonal system. Adsorption test for the two catalysts SrSnO_3 , SrCoO_3 shows that the SrSnO_3 catalyst eliminated the BM in 90 min. The study of the photocatalytic degradation of the two dyes BM and RM indicates that the junction with ZnO under solar irradiation presents a better photocatalytic activity than other semiconductors.

Keywords: Photocatalysis, Perovskites, Solar irradiation, Synthesis, Characterization