

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 de master présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master 2

Spécialité : Chimie des Matériaux

THEME

**Synthèse, Caractérisation et Propriétés
Photocatalytiques de quelques Oxydes Mixtes
de type Pérovskite**

Présenté Par :

BEKKOUCHE Ahlam

HEZILI Meriama

Devant Le Jury :

FERKHI Mosbah

Professeur

Président

AKIKA Fatima Zohra

MCA

Examinatrice

KOURAS Sofia

MCA

Encadreur

BOUCHELOUKH Hadjira

MCA

Co-encadreur

Année Universitaire : 2021 /2022

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux qui nous a donné la force et la patience pour accomplir ce modeste travail.

Nous remercions sincèrement notre encadreur madame KOURAS Sofia, maître de conférences à l'université de Jijel, pour son encouragement et ses précieux conseils ainsi que pour toutes les discussions enrichissantes et son aide durant toute la période du travail.

Nous remercions également madame BOUCHLOUKH Hadjira, maître de conférences à l'université de Jijel, pour son aide et ses conseils pour terminer ce travail dans les meilleures conditions.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury : Mr FERKHI Mosbah, professeur à l'université de Jijel et madame AKIKA Fatima Zohra, maître de conférences à l'université de Jijel, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant de présider le jury de ce mémoire et d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs connaissances.

Nous tenons également à remercier chaleureusement M^{elle} Aoun Narimène, doctorante à l'université de Jijel, pour son assistance technique et scientifique, ses conseils et sa disponibilité tout au long de notre travail.

Nous remercions aussi tous les ingénieurs du laboratoire de chimie et les enseignants du département de chimie.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

C'est avec l'aide et grâce au bon Dieu que j'ai achevé ce travail que je dédié à la femme la plus chère dans ma vie qui a attendu avec patience les

*fruits de sa bonne éducation et de son dévouements « **ma mère** »*

*A celui qui m'a fait de moi une femme et qui s'est changé la nuit en jour pour m'assurer les bonnes conditions « **mon père** »*

*A tous les membres de ma famille, mes sœurs: **Imene, Khawla, Chaima, Asma, Doua***

*et ma petite **Lina** et mon seul frère: **Haroun***

Sans oublier mes amis de promotion 2021-2022.

A toute personne qui occupe une place dans mon cœur J'implore Dieu le tout puissant de vous accorder bonne santé et longue vie.

Meriama

Dédicace

Je dédie ce travail à :

A ma chère mère : **Fatiha**

A mon cher père : **Mehidine**

Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir
et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mes chère sœur

Sara et Chiraz

A mon cher frère

Mohamed

Pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

A ma meilleur copine

Khadidja

A tous mes ami (es) sans exception ;

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

Ahlam

Sommaire

Table des matières

Introduction générale.....	1
 Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.Généralité sur la pollution	3
I.1. Pollution de l'eau	3
I.1.1. Pollution par les colorants de l'industrie textile	3
I.2. Les Colorants	4
I.2.1. Généralités sur les colorants	4
I.2.2. L'origine de la couleur	4
I.2.3. Colorants naturels.....	5
I.2.4. Colorants synthétique	5
I.3. Types des colorants	5
I.3.1. Colorants textiles.....	5
I.3.2. Colorants alimentaires	5
I.4. Classification des colorants	6
I.4 .1. Classification chimique	6
I.4. 2. Classification selon le domaine d'application.....	8
I.5. Applications des colorants.....	9
I.5.1. Industrielles	9
I.5.2. Alimentaires	10
I.6. Procédés d'élimination des colorants	10
I.6.1. Méthodes physiques	10
I-6-2 Méthodes chimiques	11
I-6-3 Méthodes biologiques	11
II-1 Généralité sur l'adsorption	12
II-1-1 Définition	12
II.2. Différents types d'adsorption	12
II.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption).....	12
II.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption).....	12
II.3. Facteurs influençant l'adsorption	13
II.4. Applications de l'adsorption	13
II.5. Les procédés d'oxydation avancée.....	14
II.5.1. Définition	14

II.5.2. Réactivité des radicaux hydroxyle •OH	14
II.5.3. Principaux procédés d'oxydation avancée	15
II.5.4. Procédés photochimiques d'oxydation avancée	15
II.6. La photocatalyse	16
II.6. 1. La photocatalyse hétérogène	16
II.6.2. Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène	17
II.6.3. Applications de la photocatalyse	18
II.6.4. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse	18
III .1. Généralités sur les oxydes mixtes	20
III .2. Structures des oxydes mixtes	20
III .3. Méthodes de préparation des oxydes pérovskites	21
III .3. 1. Synthèse par voie sèche	22
III .3. 2. Synthèse par voie humide	22
III .3. 3. Méthode hydrothermale	22
III .3. 4. Méthode par co-précipitation	23
III .3. 5. Méthode sol gel	23
III .4. Les principaux facteurs qui contrôlent le processus sol-gel	24
III. 5. Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel	25
III.6 . Avantages du procédé sol- gel	26
III. 7 .Classification des oxydes mixtes	27
III. 7 .1.Classification structurale.....	27

Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes analytiques

II. Polluants étudiés	35
II. 1. Synthèse et caractérisation des catalyseurs	36
II.1.1. Produits chimiques utilisés.....	36
II.1.2. Méthode de synthèse des catalyseurs	37
II.2. Techniques d'analyse	38
II.2.1. Analyse par diffraction des rayons X	38
II.2.2. Mesure du gap optique	41
II.2.3. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)	41
II.3. Appareillage analytique	42
II.3.1. La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	42
II.3.2. pH-mètre	42
II.4. Techniques expérimentales	43

II.4.1. Préparation des solutions mères des colorants.....	43
II.4.2. Variation de la valeur du pH initial	43
II.5. Protocole expérimental	43
II.5.1. Etude de l'adsorption	43
II.5.2. Etude de la dégradation photolytique (photolyse directe)	43
II.5.3. Etude de la dégradation photocatalytique.....	43
II.6. Etude spectrale des colorants étudiés	44
II.7. Méthodes d'analyse	44
II.7.1. Mesure de la concentration du colorant en solution	45

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Introduction	46
III.2. Caractérisations structurales des pérovskites	46
III.2.1. Analyse radio-cristallographique	46
III.2.2. Analyse par l'infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR).....	48
III.2.3. Détermination du gap optique.....	49
III.2.3. Détermination du Point de Charge Nulle	51
III.3. Etude spectrale des colorants étudiés.....	52
III.3.1. Spectre UV-Visible du Rouge de Méthyle (RMe)	52
III.3.2. Spectre UV-Visible du Bleu de Bromothymol (BBT)	53
III.3.3. Courbes d'étalonnage	54
III.4. Cinétiques d'adsorption des deux colorants sur les catalyseurs :.....	55
III.4.1. Cinétiques d'adsorption du Rouge de Méthyle sur les deux catalyseurs	55
III.4.2. Cinétique d'adsorption du BBT sur SrPbO ₃	56
III.5. Photolyse directe du R-Me par irradiation solaire.....	57
III.6. Evaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie solaire	59
III.7. Influence de quelques paramètres sur la photocatalyse du R-Me par SrFeO ₃ / radiations solaires.....	61
III.7. 1. Influence de la concentration du catalyseur	61
III. 7.2. Influence de la concentration initiale du colorant	62
III.8. Mécanisme de dégradation du rouge de méthyle utilisant le photocatalyseur SrFeO ₃	63
Conclusion générale	65

Liste des figures :

Figure I-1 : Azobenzène	6
Figure I-2 : Formule chimique d'Anthraquinone	6
Figure I-3 : Xanthène	7
Figure I-4 : La phtalocyanine	7
Figure I-5 : Squelette de nitrosés	7
Figure I-6 : La structure des colorants des indigoïdes	8
Figure I-7 : Formule développée de la Triphénylméthane	8
Figure I.8 : Principe du phénomène de l'adsorption	12
Figure I.9: Principe général de la photocatalyse hétérogène	17
Figure I.10: Les deux formes de gel	24
Figure I.11 : Le dépôt par voie sol-gel.....	26
Figure I.12: Structure idéale de la pérovskite ABO ₃	28
Figure I.13: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO ₆	28
Figure II.1 : Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxydes par la méthode aux citrates.	38
Figure II.2 : principe de la loi de Bragg.....	39
Figure II.3 : Schéma représentant les principaux éléments d'un diffractomètre automatique	40
Figure III.1 : Spectre de diffraction des RX pour SrFeO ₃	46
Figure III.2 : Spectre de diffraction des RX pour SrPbO ₃	47
Figure III.3 : Spectres FT-IR de SrFeO ₃ (a) et de SrPbO ₃ (b).	48
Figure III.4 : spectre UV-vis de SrFeO ₃	49
Figure III.5 : Détermination du gap optique de SrFeO ₃	50
Figure III.6 : spectre UV-vis de SrPbO ₃	51
Figure III.7 : Détermination du gap optique de SrPbO ₃	51
Figure III.8 : Point de charge nulle de SrFeO ₃ (a) et de SrPbO ₃ (b)	52
Figure III.9 : Spectre d'absorption UV-Visible du Rouge de Méthyle (RMe) en solution aqueuse à différents milieux du pH. Condition : [RMe] = 3.10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	53
Figure III.10 : Spectre d'absorption UV-Visible du Bleu de Bromothymol (BBT) en solution aqueuse à différents milieux de pH. Condition : [BBT] = 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹	54
Figure III.11 : Courbes d'étalonnage des deux colorants obtenues par spectrophotométrie UV-Visible : ([Colorant] = 10 ⁻⁵ à 10 ⁻⁴ M, pH= 6,1±0,2).....	56
Figure III.12 : Taux d'adsorption du R-Me sur SrFeO ₃ (a) et sur SrPbO ₃ (b)	57
Figure III.13 : Cinétique d'adsorption du BBT (5.10 ⁻⁵ M) sur SrPbO ₃	58
Figure III.14: Cinétique de décoloration du R-Me 5.10 ⁻⁵ M par photolyse directe aux rayonnements solaires	59

Figure III.15 : Cinétiques de dégradation photocatalytique de R-Me en présence de SrFeO ₃ ou SrPbO ₃ sous irradiation solaire.....	60
Figure III.16 : Evolution spectrale du R-Me (5.10 ⁻⁵ M) en fonction du temps d'irradiation en présence de SrFeO ₃ (0,5 g.L ⁻¹)	62
Figure III.17 : Cinétique de décoloration du R-Me à différentes concentrations de SrPbO ₃	62
Figure III.18 : Influence de la concentration de SrFeO ₃ sur la photocatalyse d'une solution de R-Me.....	63
Figure III.19 : Cinétique de décoloration du R-Me à différentes concentrations initiales en présence de SrFeO ₃ (1 g.L ⁻¹).	65

Liste des tableaux

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	4
Tableau I.2 : Potentiel d'oxydo-réduction d'agents oxydants.....	14
Tableau I.3 : Différents procédés d'oxydation.....	15
Tableau I.4: Rayon ionique de quelques ions.....	21
Tableau I.5 : Relation entre le rapport rayon du cation et celui de l'anion avec l'environnement du cation	21
Tableau II.1 : Structures et caractéristiques de colorants étudiés.....	35
Tableau II.2: Quelques caractéristiques et la provenance des composés chimiques utilisés. ...	36
Tableau III.1 : Tailles moyennes des cristallites et paramètres de maille	47
Tableau III.2 : Les deux formes (moléculaire et anionique) de chaque colorant selon le pH du milieu.....	54

Liste des abreviations

symbole	signification
CfC	Cubique a face centrée
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
t	Facteur de tolérance
PH	Potentiel d'hydrogène
DRX	Diffraction des rayons X
n	Ordre de la diffraction
(hkl)	Indices de Miller
d_{hkl}	Distance réticulaire
MEB	microscopie électronique à balayage
UV-vis	spectroscopie ultraviolet –visible
FTIR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
SC	Semi conducteur
E_g	Energie de gap optique (Bande interdite)
E_a	Energie d'activation
e^-	Electron
$t^+(h^+)$	Trou
D_{DRX}	Taille des cristallites
RMe	Rouge de méthyle
BBT	Bleu de bromotymole
POA	Procédé d'oxydation avancé
UV	Ultra violet
COV	Composés organiques volatils
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
TEOS	Tétra éthyle ortho silicate
JCPDS	Joint commette on Powder Diffraction standards
Tr	La transmittance

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. L'industrialisation rapide a conduit à des problèmes majeurs tels que la pollution et la détérioration de la qualité des ressources en eau qui affectent directement la population et la santé humaine. Parmi les industries consommatrices d'eau à grande quantité, on trouve celle du textile dont les effluents sont très chargés d'une grande quantité de colorants organiques généralement toxiques et difficilement biodégradables.

En effet, ce que l'homme produit en une heure, la nature prend des années voire des siècles à éliminer. Le traitement de ces eaux reste donc un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

La photocatalyse est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un semi-conducteur solide irradié par des photons de lumière solaire ou ultra violette. Elle permet entre autre la dégradation de molécules en phase aqueuse ou gazeuse et a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les pesticides ou les colorants.

Elle présente certains avantages pour le traitement d'eau du fait qu'elle utilise des matériaux à base d'oxydes. Ces matériaux ont trouvé de nombreuses applications dans divers domaines vu leurs propriétés électroniques, optiques et catalytiques. Ils présentent une bonne stabilité thermique, ce qui leur confère une utilisation large en catalyse. En outre, comme il a été montré que le rayonnement solaire peut être utilisé pour la photocatalyse, le traitement de l'eau selon cette technique peut devenir économiquement compétitif.

L'objectif de notre étude porte sur la préparation et la caractérisation des deux oxydes métalliques sous forme de poudre de type pérovskite, par la méthode sol-gel.

Nous cherchons, dans ce contexte, à ce que des substances toxiques (deux colorants anioniques qui sont le rouge de méthyl et le bleu de bromothymol) se trouvant dans les milieux aquatiques soient soumises à une oxydation en présence d'oxydes mixtes (photocatalyseurs) qui modifie leur structures les rendant moins toxiques et plus dégradables.

Ce mémoire est structuré en deux parties : l'une théorique et l'autre est expérimentale, et est divisé en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre présente le contexte général ainsi que les bases bibliographiques englobant d'une part les oxydes mixtes, les méthodes de synthèses les plus utilisées, leurs propriétés physico-chimiques ainsi que des généralités sur les colorants et l'adsorption. Nous avons également donné un bref aperçu sur le principe des procédés d'oxydation avancée, notamment la photocatalyse.
- ✓ Le deuxième chapitre a pour vocation de présenter la description de l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse et la caractérisation des catalyseurs, ainsi que les protocoles expérimentaux suivis lors de l'étude de l'adsorption des deux colorants choisis pour (R-Me et BBT) la dégradation photocatalytique des colorants.
- ✓ Le troisième et dernier chapitre rassemble tous les résultats obtenus, plus particulièrement ceux de la synthèse et la caractérisation des pérovskites, l'évaluation de l'efficacité de l'adsorption ainsi que de la dégradation photocatalytique à l'élimination des deux colorants par ces catalyseurs.
- ✓ Et enfin, nous terminons par une conclusion générale.

Chapitre I

PARTIE I : GENERALITE SUR LES COLORANT

I.Généralité sur la pollution :

La pollution est définie comme étant toute modification défavorable des propriétés physiques, chimiques ou biologiques, ou tout rejet de substances liquides, gazeuses ou solides dans l'eau de façon à créer une nuisance ou à rendre cette eau dangereuse d'utilisée. La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre. L'ensemble des éléments perturbateurs parviennent au milieu naturel de deux façons différentes: par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui sont caractérisées par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement [1].

I.1. Pollution de l'eau :

La pollution de l'eau se produit lorsque l'énergie et d'autres matériaux sont libérés, dégradant la qualité de l'eau pour les autres utilisateurs. La pollution de l'eau comprend toutes les matières résiduelles qui ne peuvent pas être ventilées naturellement par l'eau. En d'autres termes, tout ce qui est ajouté à l'eau, au-delà de sa capacité à la décomposer, est la pollution. La pollution, dans certaines circonstances, peut être causée par la nature elle-même, comme lorsque l'eau coule dans les sols à forte acidité. Mais dans la plupart des cas, les actions humaines sont responsables des polluants qui pénètrent dans l'eau.

Les polluants d'origine domestique sont les produits que nous utilisons au quotidien, tel que les produits d'entretien les produits cosmétiques, les produits pharmaceutiques ou encore les colorants industriels.

I.1.1. Pollution par les colorants de l'industrie textile :

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité et rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels.

Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures, qui sont autre que des molécules chimiques leur donnant leur couleur définitive. Nous sommes loin d'imaginer que la fabrication de ces mêmes vêtements engendre une pollution de plus en plus importante et dangereuse pour l'être humain causant de graves perturbations environnementales et des dommages à la santé [2].

I.2. Les Colorants :

I.2.1. Généralités sur les colorants :

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux sont mutagène et cancérogène [3].

I.2.2. L'origine de la couleur :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible de (380 à 750 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 colorante est un chromogène [4]. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau (I-1)). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [5].

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [5].

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)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène...etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que

l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...etc.) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'ondes et donne des couleurs plus foncées [6].

I.2.3. Colorants naturels :

Un colorant naturel, comme sont nom l'indique, est une substance colorée qui provient d'un produit naturel, minéral, végétal ou animal, les plus connus sont les chlorophylles qui donnent la couleur verte, la betterave rouge, le charbon médicinal végétal qui donne la couleur noire, etc. la riboflavine donne aux beurres et margarine blanches leur couleur jaune [7].

I.2.4. Colorants synthétique :

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIXe siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules [8].

I.3. Types des colorants :

I.3.1. Colorants textiles :

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [9].

I.3.2. Colorants alimentaires :

Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classifier. Ainsi, depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants [10].

- La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- Les liqueurs vertes, mauves, roses.
- La pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- La siroperie et la limonaderie .
- La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).

I.4. Classification des colorants :

Les principales classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc....).

I.4 .1. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

I.4 .1.1. Colorants azoïques :

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante, tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matière colorante, que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène (Figure I-1) sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo (- N=N-). Le groupe azo peut être « répété » plusieurs fois dans la molécule pour obtenir des diazoïques, triazoïques, etc [11].

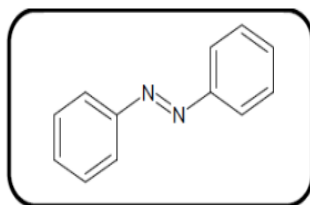


Figure I-1 : Azobenzène

I.4 .1.2. Colorants anthraquinoniques :

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyyles ou amines [12].

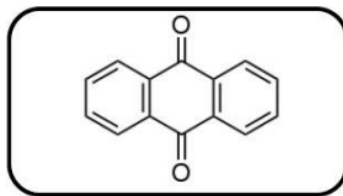


Figure I-2 : Formule chimique d'Anthraquinone

I.4 .1.3. Les colorants xanthènes :

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu être utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.

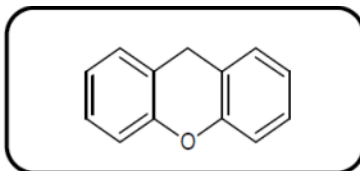


Figure I-3 : Xanthène

I.4 .1.4. Les phtalocyanines :

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central (figure I-4). Les colorants de ce type sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [13].

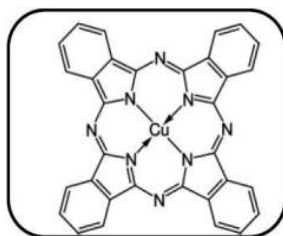


Figure I-4 : La phtalocyanine

I.4 .1.5. Colorants nitrés et nitrosés :

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire (Figure I-5), caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [14, 15].

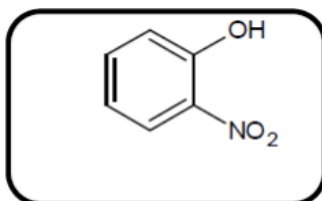


Figure I-5 : Squelette de nitrosés

I.4 .1.6. Les colorants indigoïdes :

Homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [16].

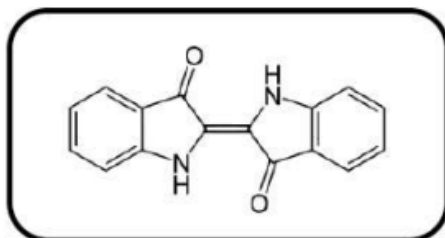


Figure I-6 : La structure des colorants des indigoïdes

I.4 .1.7. Colorants triphénylméthanes :

Le triphénylméthane est un dérivé du méthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central (voir Figure I-7) Ils sont utilisés dans l'industrie du papier et du textile pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton et dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique pour les poissons et la volaille [17].

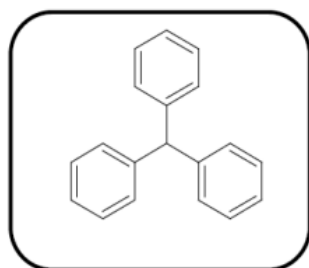


Figure I-7 : Formule développée de la Triphénylméthane

I.4. 2. Classification selon le domaine d'application :

I.4.2.1. Les colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [18].

I.4.2.2. Les colorants réactifs :

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine, c'est le fait de réagir avec la matière constituée de la fibre qui les a fait nommer « colorants réactifs » [19].

I.4.2.3. Colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Ils appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [20].

I-4-2-4 Colorants basiques ou cationiques :

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques [21].

I-4-2-5 Colorants acides ou anioniques :

Très soluble dans l'eau grâce à leur groupe sulfonates ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animal (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre et le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amines des fibres textiles [22].

I-4-2-6 Les pigments :

Les pigments sont des molécules insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite d'ajouter des liants pour assurer la cohésion avec le support [23].

I-4-2-7 Les colorants dispersés :

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine dispersion dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [24].

I.5. Applications des colorants :

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché. Les colorants ont plusieurs applications, on peut citer entre autres :

I.5.1. Industrielles :

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie. Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché, ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, que l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation (La gamme produite est complète, unique et identifiable). Les supports naturels (soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants et offrent aux coloristes un vaste champ de possibilités [25]. Alors l'industrie des colorants constituent un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment du transport, textiles à usage médicale).
- Dans l'industrie de matières plastique (pigments).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).
- Dans l'industrie des cosmétiques et l'industrie agroalimentaire.
- Dans diverse industries, utilisées pour des carburants et des huiles.

- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie du bâtiment : peinture (pigments), matériaux de construction, céramique les enduit, etc....

I.5.2. Alimentaires :

L'utilisation des colorants dans le domaine alimentaire est très variée. Ils permettent de renforcer la couleur d'un produit mais leur usage est réglementé par une législation stricte et rigoureuse.

L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels, notamment dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans les fruits et légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre.

Ils servent aussi à préparer des peintures, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires (une alimentation sans additifs est désormais inconcevable).

Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme « moins bons ». La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments [26].

I.6. Procédés d'élimination des colorants :

L'utilisation intense et irrationnelle des colorants et l'énorme risque que représente pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. Des procédés biologiques, physiques et chimiques ont été développés pour éradiquer ces colorants des milieux aquatiques [27].

I.6.1. Méthodes physiques :

I.6.1.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux :

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [28].

I.6.1.2. Filtration sur membrane :

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano filtration ou encore l'osmose inverse.

La nano filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» .

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [29] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

I-6-2 Méthodes chimiques :

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant [30].

I-6-3 Méthodes biologiques :

L'élimination des polluants organiques par des micro-organismes constitue le moyen biologique que la nature utilise toujours pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes :

- Traitement en aérobie : ils sont effectués en présence de l'oxygène.
- Traitement en anaérobie : où les micro-organismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [31].

Partie II : Adsorption et photocatalyse

II-1 Généralité sur l'adsorption :

II-1-1 Définition :

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les atomes d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance généralement solide.

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou une augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat. L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles [32].

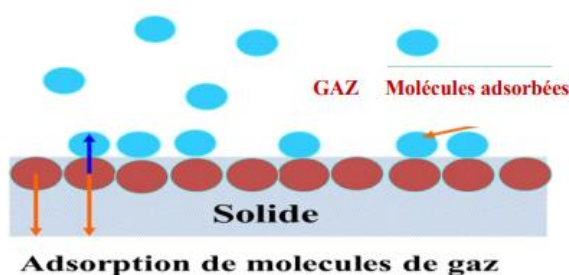


Figure I.8 : Principe du phénomène de l'adsorption.

II.2. Différents types d'adsorption :

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimique ou physique, on parle alors de physisorption ou de chimisorption [33].

II.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption) :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [34]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [35].

II.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption) :

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [36]. La physisorption est rapide et réversible.

II.3. Facteurs influençant l'adsorption [37] :

- **La concentration :**

Pour de faibles concentrations de produit dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de la substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

- **La température :**

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température.

- **La vitesse d'adsorption :**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse.

- **La nature de l'adsorbant :**

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau.

- **La nature de l'adsorbat :**

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

II.4. Applications de l'adsorption :

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire

de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [38].

II.5. Les procédés d'oxydation avancée :

Afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou de remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'élimination de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens, les scientifiques se sont intéressés aux POA qui ont vu le jour vers les années 1970. Actuellement, ces procédés sont en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales. La plupart d'entre eux nécessitent en général moins de réactif et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres. De nombreuses études réalisées à l'échelle du laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents.

II.5.1. Définition :

Le terme POA se réfère à un ensemble de procédés d'oxydation, caractérisé par une utilisation commune des radicaux HO• pour détruire les composés organiques complexes et non biodégradables en produits finis à l'état ultime [39].

II.5.2. Réactivité des radicaux hydroxyle •OH :

Les POA sont basés sur la génération et/ou l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés : chimique, photochimique, biologique, électrochimique, sonochimique, radiolytique et techniques de décharge, par le clivage de la liaison selon l'équation:

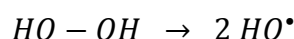


Tableau I.2 : Potentiel d'oxydo-réduction d'agents oxydants.

Oxydant	Pouvoir oxydant, E°(EH), V
$2OF_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow O_2(g) + 4HF$	3,29
$HO^{\bullet} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07
$HO_2^{\bullet} + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl$	1,36
$2O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O_2$	1,23

La valeur de la constante cinétique du radical hydroxyle sur différents composés est située le plus souvent entre 10⁷ et 10¹⁰ L/mol.s. Il existe de nombreuses bases de données récapitulant ces constantes cinétiques, que ce soit pour la phase liquide ou la phase gaz [40,41].

II.5.3. Principaux procédés d'oxydation avancée :

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyle : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le Tableau I.3 présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

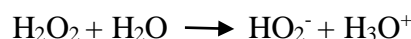
Tableau I.3 : Différents procédés d'oxydation.

Procédés non photochimique	Procédés photochimique
Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂
Procédé Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂ /O ₃
Sonochimie	Photo-fenton
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/ H ₂ O)

II.5.4. Procédés photochimiques d'oxydation avancée :

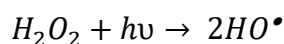
II. 5.4.1. Photolyse de H₂O₂ (UV/H₂O₂) :

La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieure à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO₂⁻) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H₂O₂).



A la longueur d'onde de 254 nm, les coefficients d'extinction molaire de HO₂⁻ et de H₂O₂ sont respectivement égaux à 240 L mol⁻¹ cm⁻¹ et 18,6 L mol⁻¹ cm⁻¹. Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV.

La photodécomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV.



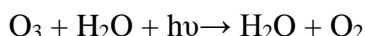
La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et son application moins complexe, mais son efficacité est moindre due au faible coefficient d'extinction UV de H₂O₂ [42].

II. 5.4.2. Photolyse UV-V de l'eau H₂O :

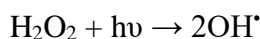
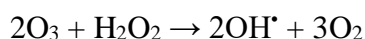
Absorbe la lumière à $\lambda < 190$ nm. L'air absorbant les photons en dessous de 200 nm et le vide étant nécessaire dans les spectrophotomètres pour travailler dans cette région du spectre optique, « l'ultraviolet du vide (UV-V) » est le nom que l'on donne à la plage de utilisée pour la photolyse de l'eau [43].

II. 5.4.3. Photolyse de L'ozone (O₃/UV) :

L'ozonation combinée au rayonnement UV (la peroxylation) est un procédé utilisé depuis les années 1970. Un processus en deux étapes a été proposé. Tout d'abord, il y a homolyse de l'ozone induite par la lumière ($\lambda \leq 315$ nm):



Les radicaux hydroxyle peuvent ensuite être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de H₂O₂, soit par photolyse de H₂O₂ :



L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées. De plus, son application aux eaux très chargées en particules ou composés colorés est délicate, en raison de la moindre efficacité de l'irradiation UV [44].

II. 5.4.4. Procédé Photo-Fenton (système H₂O₂ / Fe²⁺ / UV) :

La réaction de base de ce procédé est la réaction du procédé Fenton. Cependant on constate qu'en présence d'un rayonnement UV ($\lambda > 254$ nm), l'efficacité du procédé de Fenton est grandement améliorée. En présence d'un rayonnement UV, l'hydrolyse des complexes formés par Fe³⁺ entraîne la régénération de Fe²⁺ consommés par la réaction Fenton et produit des radicaux hydroxyle additionnels :

Grâce à l'irradiation, on obtient une régénération du catalyseur Fe²⁺ et une source supplémentaire de OH[•]. Le procédé Photo Fenton est plus efficace que le procédé Fenton, mais présente les mêmes inconvénients : génération de boues ferrugineuses et nécessite un contrôle stricte du pH ($2,8 < \text{pH} < 3$) [45].

II.6. La photocatalyse :**II.6. 1. La photocatalyse hétérogène :****1. Définition :**

Cette technique repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière et la création de paires électron/trous par absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite du semi-conducteur [46].

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le photocatalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaire industrielle, en raison de la faible énergie nécessaire à son activation ($E_g = 3,2\text{eV}$) [47].

2. Principe de photocatalyse :

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui se caractérisent par l'existence d'une bande interdite ou (bande gap, E_g) séparant les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) [48].

La photocatalyse hétérogène implique la photoexcitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée.

Quand un catalyseur semi-conducteur (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , ZnS , CdS ...) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de sa bande interdite, ou band gap, ($E_g < h\nu$), il y a ainsi absorption de ces photons et création de paires d'électron (e^-) - trou (h^+) avec transfert d'un électron de la bande de valence à celle de conduction.

Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- conducteur pour former des espèces très oxydantes comme les radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$ qui réagissent avec les polluants adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant R^\cdot . Les e^- réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que le O_2 pour former des radicaux superoxydes $\text{O}_2^{\cdot-}$ et par la suite H_2O_2 (figure I.9) [49-50].

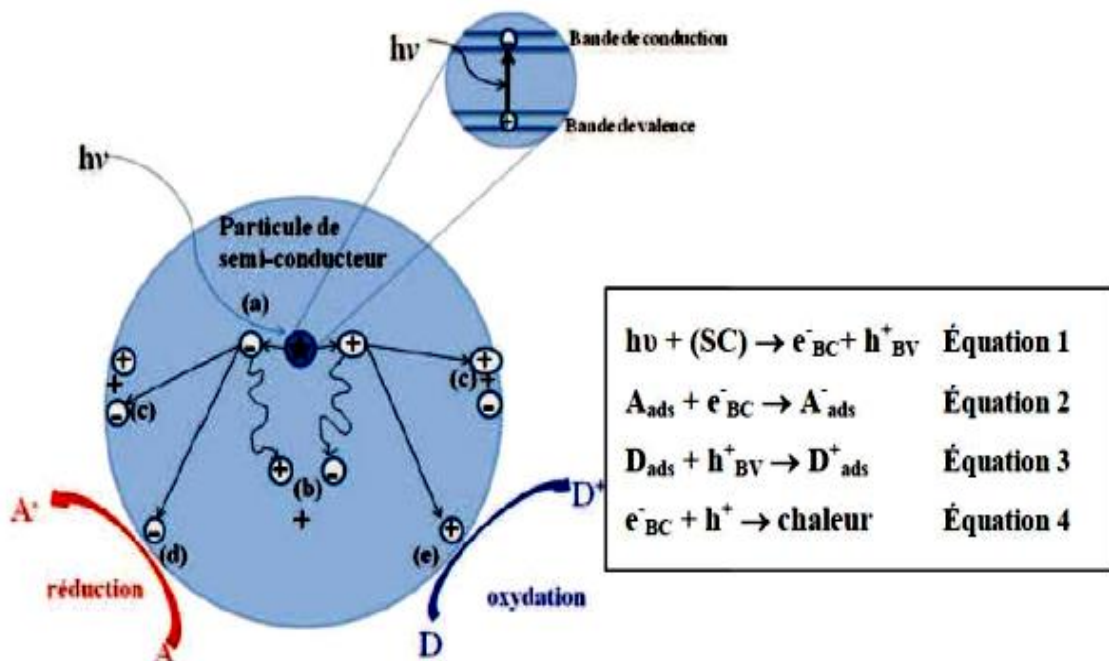


Figure I.9: Principe général de la photocatalyse hétérogène [51].

II.6.2. Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène :

Parmi les facteurs influençant la dégradation photo-catalytique, nous pouvons citer [52] :

- la présence des accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 , $S_2O_8^{-2}$...).
- le pH de la solution aqueuse.
- la concentration en catalyseur.
- la concentration initiale en polluant.
- le flux lumineux.
- la température.
- la présence d'ions en solution.

II.6.3. Applications de la photocatalyse :

La photo-catalyse trouve son application dans différents domaines en particulier [53] :

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

II.6.4. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse :

Les avantages de la photocatalyse :

- Installation simple, dégradation efficace des molécules organiques dans la majorité des cas .
- La minéralisation complète.
- Processus pouvant être exécuté a basse température.
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.
- Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) a température ambiante.
- Effet bactéricide fort.
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas cout énergétique.
- Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.
- L'aide perte d'adsorbants dus a l'usure qui se produit dans la régénération thermique.

Les inconvénients de la photocatalyse :

- Limitation par le Transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photo-catalyseur après réaction.
- Colmatage des filets.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photo catalytique [54,55].

Partie III : Les oxydes mixtes et pérovskites

III .1. Généralités sur les oxydes mixtes :

Les oxydes mixtes (appelés aussi oxydes métalliques ou matériaux inorganiques) 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 O^{2-} 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 [56].

Les oxydes mixtes sont classés en trois familles :

- **Les pérovskites** : des oxydes de formule ABO_3 ou A est un gros cation et B est un petit cation d'un métal de transition ex : $CaTiO_3$, $SrTiO_3$.
- **Les spinelles** : des oxydes de formules AB_2O_4 ou A et B sont généralement des éléments appartenant aux métaux de transition, il existe des spinelles formés des cations A^{+2} et B^{+3} cas de (Co_3O_4) et des spinelles formés des cations A^{+4} et B^{+2} ($MnCo_2O_4$).
- **Les pyrochlores** : de formule $A_2B_2O_7$ ou A est un cation du degré d'oxydation +3 et B au degré d'oxydation +4, par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$. Il s'agit, le plus souvent, de composés à base de terres rares et de cations tétravalents.

III .2. 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.4). Il s'ensuit que les cations se logent toujours dans des sites cristallographiques (tétraédriques et octaédriques) du réseau des ions oxydes.

Tableau I.4: Rayon ionique de quelques ions [57]

Ion	O^{2-}	Ti^{4+}	Ti^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ca^{2+}
Rayon/nm	0.14	0.061	0.086	0.053	0.064	0.078	0.11

Le rayon de O^{2-} 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 $NaCl$ [58]. 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 (tableau I.5). 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.

Tableau I.5 : Relation entre le rapport rayon du cation et celui de l'anion avec l'environnement du cation [59]

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

III .3. Méthodes de préparation des oxydes pérovskites:

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des matériaux des oxydes mixtes (pérovskite, spinelle, pyrophore,) La méthode de préparation des oxydes mixtes est un paramètre clef pour la structure finale de ces matériaux. Il existe plusieurs méthodes pour les préparer à savoir la méthode sol-gel, la méthode de précipitation (Co-précipitation), la méthode d'imprégnation et la méthode hydrothermale. La méthode physique peut être utilisée comme : L'Atomic Layer Deposition(ALD) [60], Le dépôt physique en phase vapeur (ou PVD) [61], La méthode de protection cathodique [62].

En général, les oxydes mixtes sont préparés le plus souvent par des réactions de précipitation en phase aqueuse. Ces procédés sont peu coûteux en terme de réactifs et de techniques utilisées, mais ne permettent pas un contrôle fin des cinétiques réactionnelles et donc du matériau obtenu.

Le procédé sol-gel est parmi les méthodes les plus utilisées à cause de la bonne dispersion et de l'excellente homogénéité des matériaux obtenus [63].

Le choix de l'une des méthodes dépend de l'utilisation de l'oxyde mixte par ce que cette dernière est relative directement avec la morphologie et les propriétés du solide obtenu.

Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer les plus avantageuse du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue [64].

Les méthodes de synthèse des oxydes mixtes compartimentent en deux grandes parties : les synthèses par voie solide (voie sèche) et les synthèses par voie humide (liquide) mais chaque méthode renferme des méthodes secondaires.

III .3. 1. Synthèse par voie sèche :

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie car il est la méthode la plus directe pour la préparation des céramiques. Il consiste en une réaction à l'état solide d'un mélange de poudre (mélange d'oxyde ou de carbonate de métaux) ce mélange est porté par deux étapes :

- La germination ou la création d'une nouvelle phase, formée à partir de deux particules solides.
- La propagation de la réaction ou diffusion de matière à travers cette nouvelle phase.

On peut considérer deux méthodes de synthèse par voie solide :

- La calcination à des températures très élevées pendant des durées relativement longues pour permettre l'interdiffusion des ions à l'intérieur du solide et d'obtenir un corps homogène ; les particules formées sont de grande taille et l'aire spécifique est très faible activité électrocatalytique.
- L'activation mécanique ou broyage à sec (sans présence d'un liquide) : un broyage énergétique par des bulles métalliques dans des réacteurs en acier de parois épais.

Le produit finale est un oxyde mixte des cations mélange

III .3. 2. Synthèse par voie humide :

La méthode humide est très développée ces dernières années elle permet un contrôle précis des propriétés physiques et chimiques des poudres et des précurseurs pour obtenir des oxydes mixtes très homogènes.

Dans un milieu aqueux à haute température (200 à 300 °C) et haute pression (20-150 bar). Nous mélangeons de précurseur de départ en présence d'un composé oxydant et parfois d'un catalyseur puis ont éliminé le solvant et faire la calcination.

Parmi les procédés les courants, on cite la synthèse par hydrothermale, la co-précipitation et synthèse sol gel.

III .3. 3. Méthode hydrothermale :

La méthode hydrothermale soit bien établie dans l'industrie des céramiques, son utilisation dans la croissance des nanostructures à 1D. Les matières premières utilisées sont des oxydes, des chlorures, des alcoolates ou des hydroxydes.

Le principe de base est la nucléation homogène de petits cristaux qui vont croître lorsqu'ils sont soumis à de fortes températures et pressions dans un autoclave contenant une solution aqueuse.

Cette méthode est caractérisée par deux étapes différentes [65] :

- Les réactifs de départ sont mis en solution sous pression de 30 MPa et environ 400 °C pour obtenir le précipité (qui est le produit).
- Elimination de solvant par le séchage et avoir le produit final.

III .3. 4. Méthode par co-précipitation :

La méthode par co-précipitation met en jeu des cations métalliques qui précipitent sous l'effet d'une base à la forme hydroxylée et un agent précipitant. L'utilisation d'agent précipitant permet d'obtenir des poudres moins agglomérées. Tout processus de cette méthode est, en général, très sensible au pH.

La co-précipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et a des tailles de grain nanométriques [66]. Cette méthode peut être réalisée :

- **Par voie directe** : ajout d'une solution d'agent précipitant dans la solution de sels métalliques,
- **Par voie inverse** : ajout de la solution de sels métalliques dans la solution d'agent précipitant

En raison de sa facilité de mise en œuvre, la méthode par co-précipitation a été retenue au détriment de la thermohydrolyse

III .3. 5. Méthode sol gel :

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide » [67]. Il fit former par interaction de SiCl_4 avec l'éthanol le tétraéthyle ortho silicate (TEOS) qui est un des précurseurs toujours utilisé de nos jours lors de la synthèse de matériaux par voie sol gel [68].

Cependant le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour le procédé soit reprise par l'industrie verrière et ouvre la porte à la préparation de pratiquement toutes sortes d'oxydes complexes.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines technologiques similaires à l'optique, l'électrique, et la catalyse. On peut élaborer une grande variété de matériaux à différentes formes s'effectue dans des conditions dites de chimie douce à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse.

Le principe de base de cette méthode repose sur le processus solution gélifications, désignent un nouveau type d'élaboration de matériaux en solution à partir de précurseurs moléculaires et d'initie des réactions d'hydrolyse-condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions

au sein de laquelle réside La solution de départ qu'est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur qui représente le composé central de la solution.

Un sol : Un sol est une suspension stable et homogène des particules colloïdales à l'intérieur de solvant, le sol peut être obtenu par hydrolyse et condensation partielle d'un précurseur tel un sel inorganique chélaté ou un alcoxyde métallique , La taille des particules solides doit être convenablement petite (entre 1 et 1000 nm) et plus denses que le liquide pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation, Si le solvant utilisé est de l'eau, nous les appelons (aqua-sol) et (alco-sol) si le solvant d'un alcool.

Un gel : c'est un solide polymérique ou colloïdal présentant une structure en réseau rigide ou semi rigide et réticulé dans lequel les pores inférieurs à la taille de la molécule tridimensionnelle.

Ce solide contenant une partie du liquide, Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal (gel physique). S'il s'agit d'unités chimiques sub-colloïdales (macromolécules), le gel sera polymérique (gel chimique), La viscosité du sol qui augmente avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique. Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel)

L'utilisation de la méthode sol-gel est donc fonction de l'aptitude des précurseurs à former un sol ou un gel, Si le solvant utilisé est de l'eau. Nous les appelons (aquagel) et (alcogel), si le solvant d'un alcool. La transition de l'état sol à l'état gel appelé la gélification [69].

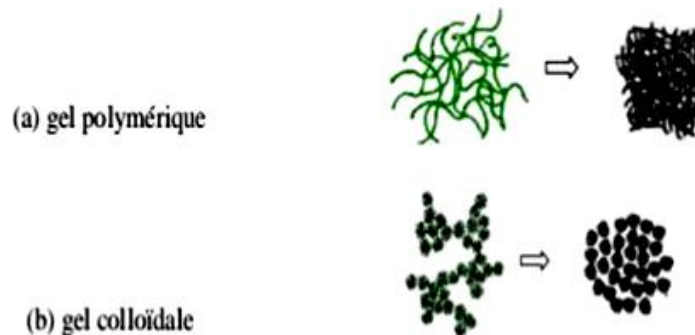


Figure I.10: Les deux formes de gel [70]

III .4. Les principaux facteurs qui contrôlent le processus sol-gel:

On peut citer :

- La nature du métal (coordination, charge)
- La température il faut augmenter la température accélère les réactions d'hydrolyse et condensation.
- Le terme sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ».
- La concentration : elle est importante pour retarder les réactions lors de la condensation dans le sol : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres.
- Le solvant : Le choix du solvant dépend de la toxicité potentielle ou des limites Environnement ne sont en général peu et pas miscibles dans l'eau et facilitée de séchage.
- La catalyse : Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final.
- Le pH du sol : Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique.
- Un taux fort d'hydrolyse (pH acide - catalyse acide) favorise la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. La voie de synthèse la plus rapide, et formé un gel polymérique, on obtient une structure ouverte et un matériau plus dense.

- Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale

III. 5. Les étapes importantes dans la synthèse sol-gel sont comme suit :

1. L'étape physico-chimique : préparation de la solution de dépôt
2. Hydrolyse : peut démarrer avec un mélange d'alcooates métalliques et de l'eau dans un solvant, Des catalyseurs acides ou de basiques sont ajoutés pour accélérer la réaction.
3. Polymérisation : éliminés H₂O et ROH et les liaisons d'oxydes métalliques sont formés.
4. Gélification : les réseaux polymères se lient pour former un réseau tridimensionnel dans le liquide Le solvant reste à l'intérieur des pores du gel
5. L'étape de séchage : où la température joue un rôle fondamental, le solvant est éliminé de façon supercritique.
6. L'étape de déshydratation : pour chasser les résidus organiques et l'eau chimiquement liée, produisant un oxyde métallique vitreux ayant jusqu'à 20% -30% de microporosité.
7. L'étape de densification par traitements thermiques (se forme le matériau cristallin et acquiert ses propriétés finales).

Le procédé sol gel peut être schématisé selon la figure I.11 :

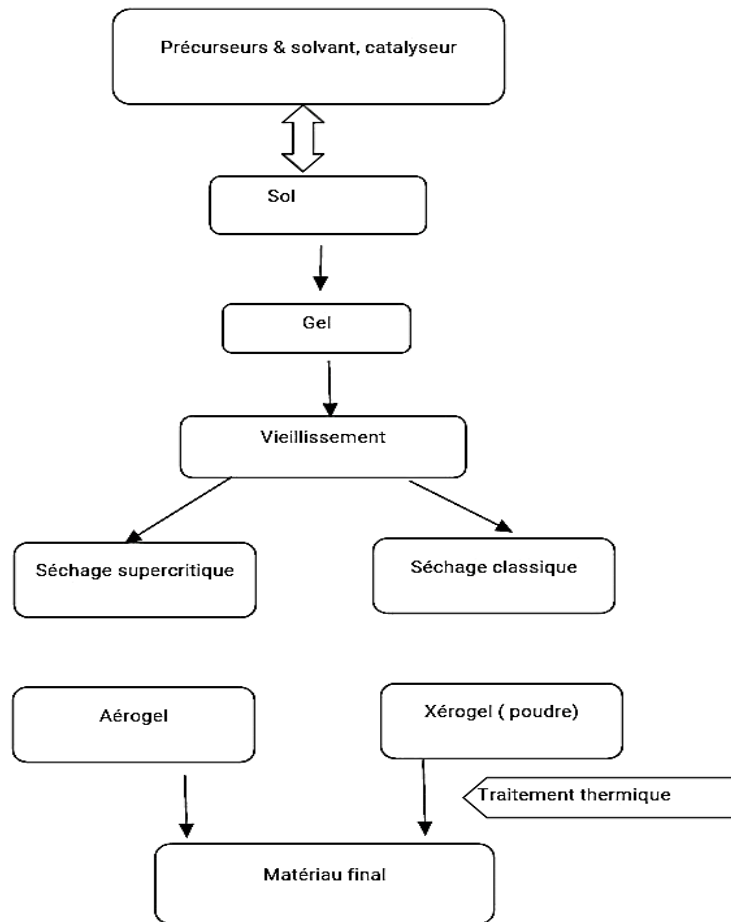


Figure I.11 : Le dépôt par voie sol-gel

III.6 . Avantages du procédé sol- gel :

Le procédé sol gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ces principaux avantages sont liés au rôle du précurseur organique intermédiaire possédant plusieurs fonctions [71].

- La méthode consiste à la simplicité, la facilité, la rapidité et le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multi-couches.
- Possibilité de dopage relativement simple en phase sol.
- Elle permet d'obtenir des matériaux purs, homogènes et performants et permet un meilleur contrôle de la cinétique de la réaction
- Elle permet la formation de cristallites très petites à cause d'une courte durée de pyrolyse et d'une température plus basse (20°C à 150°C).

- La synthèse des matériaux se fait à des températures relativement basses en comparant à la méthode par voie solide, d'où une économie d'énergie thermique
- La réaction de cette méthode se déroule à l'échelle moléculaire, et permet d'obtenir des produits selon la stœchiométrie de départ.
- Elle permet une formation plus facile des oxydes mixtes par dégradation de la molécule organique à basse température.
- Le procédé est très simple en pratique, facile à réaliser dans le laboratoire et permet d'élaborer des matériaux sous divers formes (massif, fibre, poudre ou films).

III. 7 .Classification des oxydes mixtes:

III. 7 .1.Classification structurale:

La classe des oxydes mixtes des métaux comporte plusieurs familles où ils ont des caractéristiques distinctes mais se convergent dans d'autres. Parmi les familles des oxydes mixtes, peut-être, les plus importants qui ont de larges applications sont: les pyrophores, les spinelles et les pérovskites.

III. 7 .1. 1. Les pérovskites :

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 hydruure.

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.

Description de la structure pérovskite ABO_3 :

On désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 [72].

La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 , selon (la Figure I.12) avec :

- A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K,) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égal à 12).
- B, un cation de rayon ionique plus faible (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordinance égale à 6).
- O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).
- Les atomes A occupent les sommets des cubes.

- Les atomes B occupent les centres des cubes.
- Les atomes d'oxygène O occupent les faces des cubes.

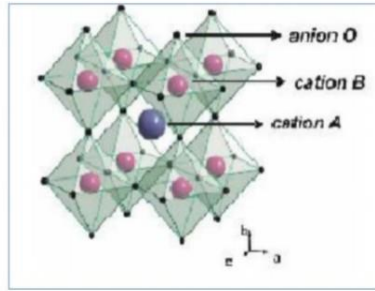


Figure I.12: Structure idéale de la pérovskite ABO_3

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure I.13) [73].

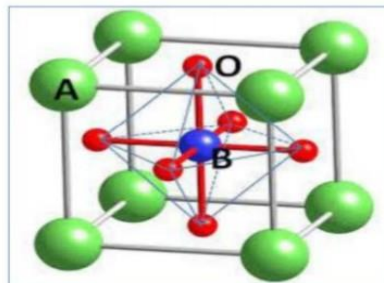


Figure I.13: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6

Type des Pérovskites:

Pérovskite Tétraogonale:

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétraogonale est probablement $BaTiO_3$ ferroélectrique à la température ambiante avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas, les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison $Ti-O$ à 1.86 \AA , quatre à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le Baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'iso type $PbTiO_3$, les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans $BaTiO_3$, cela peut être lié à la puissance plus grande de la polarisation et le rayon ionique du $Pb(II)$, ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [74].

Pérovskite Rhomboédrique:

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

rhomboédriques sont LaAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 . LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes [75] se transformant à une autre phase rhomboédrique ($R3c$ à $R3$), où le cobalt trivalent est ordonné de telle manière à avoir une alternance des plans (111) avec haut-spin et bas-spin des ions Co (III). Au-dessus de 937°C . Une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace $R3$ est maintenu mais l'angle change abruptement de 60.4 à 60.0° .

Pérovskite Orthorhombique:

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est $Pbnm$ et les paramètres de mailles sont : $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$. Ces paramètres sont liés au pseudo maille cubique a' par : $a \sim b \sim \sqrt{2}a'$ et $c \sim 2a'$ [76]. Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_12 est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8+4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 , ...etc [77].

Pérovskite monoclinique et triclinique :

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

Polymorphisme:

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et KNbO_3 on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures : Rhomboédrique \leftrightarrow orthorhombique \leftrightarrow tétragonale \leftrightarrow cubique

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

Références bibliographiques :

- [1] Chaouki M, Cours Pollution (Air, Eau, Sol), université d'Ouargla ,2016 .
- [2] BEN MANSOUR,H,BOUGHZALA,O,DRIDI,D,BARILLIER,D,CHEKIR,L,MOSTARI,R, les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, revue des sciences de l'eau,24,2018.
- [3] Moore J, Chimie organique moderne, travaux pratiques, Masson, 1975.
- [4] Lamri N, Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse par photochimie et par adsorption, mémoire de magister, université de Constantine, 2010.
- [5] Marouzni D R, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique pour procédés d'oxydation avancée (POA), université de Mostaganem ,2011.
- [6] Zhenwang L, Zhenlu C,Jiyan L,The PT dey moléculaire structure and it's chromophoric luminescences mechanism, 15th World Conférence on Non-Destructive Testing, Rome, 15-21, 2000.
- [7] Colorants naturels, de synthèse et conservateurs - Assiation FredoBio,www.fredobioasso.org › articles, Colorants naturels, nutrition 2005.
- [8] Mansour H, Boughzala O, Dridi D, Barillier D, Chekir Ghedira L, Mosrati R, Article de Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau, 24(3), 209–238, 2011.
- [9] MCMULLAN, Geoffrey, et al. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. Applied microbiology and biotechnology, 2001, 56.1: 81-87.
- [10] BURROWS, JD, Adam. Palette of our palates: a brief history of food coloring and its regulation. Comprehensive Reviews in food science and food safety, 2009, 8.4: 394-408.
- [11] ZawlotzkiGuivarch, E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé 'électro-fenton' application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat. Université de Marne La Valle, (2004).
- [12] Hammami, S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels .Thèse de doctorat. L'université Paris-Est et Tunis el Manar, (2008).
- [13] Bouazza, F. Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Diplôme de Magister. Université Abou BekrBelkaid-Tlemcen. Algérie, (2012).
- [14] P, K Malik. Dyes pigments 56, 239-249, (2003).
- [15] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, J.Am, (1951). Chem. Soc.73 373-380.
- [16] Ayalri. (1996). Journal of Hazardous Matériels, Chen.

- [17] Nestmann, E. R., Douglas, G. R., Matula, T. I., Grant, C. E., Kowbel, D. J. Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in *Salmonella* and DNA damage in Chinese hamster ovary cells. *Cancer research*, 39 (11), 4412-4417, (1979).
- [18] Errais, E. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg. France, p75-86, (2011).
- [19] Lemonnier, M., Viguié, M. Les textiles et leur entretien. Editions Jacques Lanore, Paris 7e, 104-105, (2002).
- [20] Djeralfia, R., Fakir, A. A. Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée «Fenton». Mémoire de master. Chimie. Université Akli Mohand Oulhadj -Bouira-, 76, (2015).
- [21] Fatima. Zahra, Saidi. Elimination d bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de magister. Université Abou Bakr Bekaid Tlemcen, 4, (2013).
- [22] Mansour, H. B., Oualid Boughzal, Dora Dridi, Daniel barillier, Leila ChekirGhedira et Ridha Mosrati. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de latoxicité et des méthodes de traitement. *Revue de science de l'eau*, 24, 211-214, (2011).
- [23] Chawki Djelloul. experimentation, modelisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Université Mohamed Khider de Biskra, (2014).
- [24] TragnegU.K., SuiclanM.T. *Water Res.* 23, 267-273, (1989).
- [25] Ghautier j A J G, Kiger J A, PellerinF, Les colorants naturels et de synthèse à usage de pharmaceutique et alimentation. Mises au point de chimie analytique, paris, Masson, 1964.
- [26] Flett, M, ST C, chem, J, p.1441, 1948.
- [27] Pokhel, D., Viraraghavan, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review, *Science of the Total Environment*, Vol 333, 37-58, (2004).
- [28] GUERGAZI, S., AMIMEUR, D., et ACHOUR, S. Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite. *LARHYSS Journal* P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782, 2013, no 13.
- [29] BAE, Tae-Hyun et TAK, Tae-Moon. Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor. *Journal of Membrane Science*, 2005, vol. 264, no 1-2, p. 151-160.
- [30] Oubagha, Noura. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques. Mémoire de Magister. Université de Tizi Ouzou, (2012).
- [31] Raghavacharya, C. *chem. Eng.*(1997). *World* 32, 53-54.
- [32] R. Papin, technique de l'ingénieur, « l'adsorption J2730, J2731 ».

- [33] EMILLAN. KCOLLER, génie chimique pages 340-341, (2001).
- [34] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 (1980) 385-427.
- [35] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14 (1998) 1880-1886.
- [36] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, springerVerlag, Berlin, (1989) p. 37-90.
- [37]- Opération technique- transfert de matière (2009-2010).
- [38]- BORSALIA et HAMMOU.M « adsorption du mercure par une plante saharienne », mémoire de fin d'étude. Université de Mostaganem (2003).
- [39] Sadou Dalhatou. Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries. Autre. Université de Grenoble, 2014. Français.
- [40] TragnegU.K., SuiclanM.T. Water Res. 23, 267-273, (1989).
- [41] Pokhel, D., Viraraghavan, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review, Science of the Total Environment, Vol 333, 37-58, (2004).
- [42] R.W Peters, Legrini, 1993.
- [43] Haddou, M. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse .Thèse de Doctorat. Université Toulouse III-Paul Sabatier, (2010).
- [44] Sauleda. Roser et Brillas. Enric. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UV A light. AppliedCatalysisB:Environmental, vol. 29, no 2, p. 135-145, (2001).
- [45] Ala Abdessemed. Elimination des polluants organiques par méthodes physicochimiques et photochimiques en milieux aqueux. Cas de l'éthyle violet et du rouge congo (séparés et mélangés) et de la monochloramine. Thèse de Doctorat. Université Mentouri, Constantine,[s.d].
- [46] H.Gaffour « Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée ». Thèse de doctorant ,Université Abou-Bekr Belkaid ,Tlemcen,(17 décembre 2016).
- [47] J C.Simon, B.Dauby,S.Nonet « Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables(colorants) » .Revue scientifique des ISILF,V 22,(2008),3-5.
- [48]-GUENFOUD Fouad, Elimination du Vert Malachite par des procédés d'oxydation avancée, Thèse de doctorat, Université Aboubekr Belkaid- Tlemcen, 2015.

- [49] Renzi, C., Guillard, C., Herrmann, JM., Pichat, P., Baldi G., Effects of methanol, formamide, acetone and acetate ions on phenol disappearance rate and aromatic products in UV-irradiated TiO₂ aqueous suspensions. *Chemosphere*, 1997. 35(4): p. 819-826.
- [50] Guillard, C., Charton, N., and Pichat, P., Degradation mechanism of t-butyl methyl ether (MTBE) in atmospheric droplets. *Chemosphere*, 2003. 53(5): p. 469-477.
- [51] Lê Vinh.H , Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux, thèse de doctorat , L'UNIVERSITE DE POITIERS, 2009.
- [52] élimination du 2- mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre memoire de magistère denouzhbouzianeuniversité mentouri de constantine .
- [53] Guittouneau S., De Laat J., Doré M., Duguet J.P et Bonnel C., *Environ. Technol. Letters.*, 9, 1115-1128, (1988 b).
- [54] Nicole I., Contribution à l'étude de la dégradation de quelques composés organatialogénés en milieu aqueux par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Etude Cinétique etmodélisation., université de Poitiers, Thèse de doctorat, (1990).
- [55] A J Dekker *Solid State Physics*.
- [56] H. Bienayme and J. Zhu, *Multicomponent reactions: Wiley-VCH*, 2005
- [57] M. A. Whitelaw, "Growth promotion of plants inoculated with phosphate-solubilizing fungi," in *Advances in agronomy*. vol. 69, ed: Elsevier, 1999, pp. 99-151.
- [58] N. C. Norman, *Periodicity and the P-block Elements* vol. 16: Oxford University Press, USA, 1994.
- [59] K. A. e. K. Huheey J. E. , R.L, "Chimie inorganique traduit de l'anglais par POUSSE A. et F I SCHE R J. ," Deboeck université 1993.
- [60] Blanc-Pelissier, D., & Schneider, N. *ALD pour les cellules photovoltaïques. Les Techniques de l'Ingenieur*, (2016).
- [61] Khechba, M. Caractérisation de la réaction interfaciale entre une couche mince de tungstène et un substrat d'acier, (2008).
- [62]. Gastaud, S. La protection cathodique des canalisations enterrées. *Techniques Sciences Méthodes*, (6), 64-67, (2012).
- [63] Liu, C., Tang, X., Mo, C., & Qiang, Z. Characterization and activity of visible-lightdriven TiO₂ photocatalystcodoped with nitrogen and cerium. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(4), 913-919, (2008).
- [64] Boumaza, S., Brahimi, R., Boudjellal, L., Belhadi, A., &Trari, M, Photoelectrochemical study of La₂NiO₄ synthesized using citrate sol gel method—application for hydrogen photo-production. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(2), 329-337, (2020).

- [65] Lafay, R. Séquestration des éléments mobiles durant la serpentinitisation expérimentale en condition alcaline (Doctoral dissertation, Université de Grenoble), (2013).
- [66] Adam, A., Ali, Z., Abdeltwab, E., & Abbasa, Y. Magnetic and structural investigations of nanocrystalline nickel ferrite NiFe₂O₄. *Journal of Ovonic Research* Vol, 5(5), 157-165, (2009).
- [67] Technique, D. Le Procédé Sol-Gel. Rescoll centre technologique, page 2, (2004).
- [68] Fixman, E. M., Abello, M. C., Gorriz, O. F., & Arrúa, L. A. Preparation of Cu/SiO₂ catalysts with and without tartaric acid as template via a sol-gel process: characterization and evaluation in the methanol partial oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 319, 111-118, (2007).
- [69] Pierre, A. C. Introduction to sol-gel processing. Springer Nature, (2020).
- [70] Technique, D. Le Procédé Sol-Gel. Rescoll centre technologique, (2004).
- [71] Höfle, S., Bruns, M., Strässle, S., Feldmann, C., Lemmer, U., & Colsmann, A. Classification des oxydes mixte, (2013).
- [72] A. Hizebry , thèse doctorat en génie des matériaux, Lyon (France), (2007).
- [73] C. Millon, thèse doctorat en dispositifs de l'électronique intégrée, INSA Lyon .
- [74] C.P. Khattak, D.E. Cox, *Mater. Res. Bull.* 12 ,463, (1977).
- [75] E.J. Baran ,P.J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.* 56, 11, (1968).
- [76] P.M. Raccach ,J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* 155, 932, (1967).
- [77] S. Geller ,E.A. Wood, *Acta Crystallogr.* 9, 563, (1956).

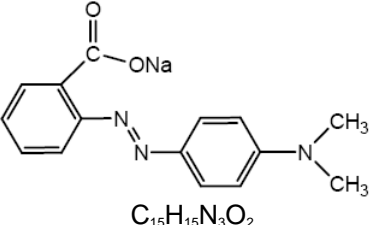
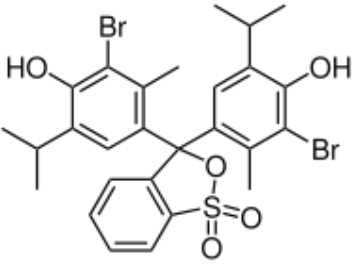
Chapitre II

Dans ce chapitre sont présentés les différentes techniques utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des catalyseurs à savoir SrPbO_3 et SrFeO_3 ; ainsi que le matériel et les méthodes analytiques utilisés, avec une description de l'ensemble des protocoles expérimentaux utilisés au cours de ce travail dans l'étude de l'adsorption et de la photocatalyse solaire de deux colorants synthétiques sur nos catalyseurs.

II. Polluants étudiés

Les deux colorants testés appartiennent à la grande famille des colorants anioniques. Ce sont le rouge de méthyle et le bleu de bromothymol. Quelques caractéristiques ainsi que la provenance des polluants étudiés sont rassemblées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Structures et caractéristiques de colorants étudiés.

Colorant	Structure chimique	Groupe fonctionnel	Solubilité (g.L ⁻¹)	λ_{Max} (nm)	pKa
Colorant Azoïque	 <p style="text-align: center;">$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$</p> <p style="text-align: center;">Rouge de Méthyle (RMe)</p>	-COO ⁻ -N=N-	3,0	440	5,1
Colorant triphénylméthane	 <p style="text-align: center;">Bleu de Bromothymol (BBT)</p>	-SO ₃ ⁻ >C=O	10	432	7,1

Rouge de Méthyle (RMe) : Il est aussi appelé le "C.I. Acid Red 2" ou encore l'acide diméthylamino-4 phénylazo-2 benzoïque. Sa formule moléculaire brute est $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_2\text{Na}$ et sa masse molaire est égale à 291,27 g.mol⁻¹. 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 pKa= 5,1.

Bleu de Bromothymol (BBT) : ou dibromothymolsulfonephthaléine. Sa formule chimique est $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$ et sa masse molaire est égale à 624,38 g.mol⁻¹. Le BBT est un composé chimique

souvent utilisé comme indicateur coloré de pH avec un $pK_a = 7,10$. En effet, il possède des propriétés halochromiques. La forme acide est jaune ($pH < 7$) et la forme basique est bleue ($pH > 7$). Entre ces deux pH, une solution contenant ce composé est de couleur verte (mélange des deux couleurs). Les propriétés halochromiques du bleu de bromothymol sont utilisées pour suivre les changements de pH durant les dosages acidobasiques notamment. Sa zone de virage comprenant le pH neutre, ce sont les dosages entre acides et bases fortes qui nécessitent un indicateur tel que le BBT, le point équivalent se situant à un pH de 7. En général, la zone de virage particulière du BBT permet d'indiquer rapidement si une solution est acide ou basique. Ce composé permet de détecter la présence de dioxyde de carbone, qui est un acide (acide carbonique H_2CO_3 ou H_2O , CO_2), par changement de couleur de bleu à jaune des cristaux. Le bleu de bromothymol est par ailleurs aussi utilisé comme pigment pour la teinture.

II. 1. Synthèse et caractérisation des catalyseurs

II.1.1. Produits chimiques utilisés

Tous les composés chimiques ont été choisis parmi les produits commerciaux de plus haute pureté disponible et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Le tableau II.2 présente les formules chimiques, les pourcentages de pureté et la provenance des différents composés utilisés dans ce travail.

Tableau II.2: Quelques caractéristiques et la provenance des composés chimiques utilisés.

Produit	Formule	Provenance	Pureté (\geq %)
Acide citrique	$C_6H_8O_7$	SIGMA-ALDRICH	99,5-100
Nitrate de plomb	$Pb(NO_3)_2$	Biochem-Chemopharma	98,5
Nitrate de fer	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Biochem-Chemopharma	98,5
Nitrate de strontium	$Sr(NO_3)_2$	Biochem Chemopharma	99,99
Acétone	C_3H_6O	Honeywell	
Acide nitrique	HNO_3		
Rouge de méthyle	$C_{15}H_{15}N_3O_2$		
Bleu de bromothymol	$C_{27}H_{28}Br_2O_5S$	Honeywell_Fluka	

II.1.2. Méthode de synthèse des catalyseurs

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électro catalytiques 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 (adoptée dans ce travail), l'hydrolyse de flamme, la méthode de Co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide, etc.

II.1.2.1. Synthèse des matériaux

Les précurseurs sont dissouts séparément dans l'eau distillée, puis mélangés ensemble et laissés sous agitation magnétique un certain moment. L'acide citrique est ensuite ajouté à la solution obtenue, avec un rapport convenable, sous contrôle du pH. Ainsi obtenue, la solution est évaporée à une température contrôlée (entre 70-80°C), jusqu'à formation d'un gel très visqueux de couleur marron claire pour SrPbO₃ et couleur noire pour SrFeO₃, qui se densifie par auto-combustion pour donner le xérogel.

Ce xérogel est ensuite séché et bien broyé puis calciné à différentes températures [700°C- 900°C] pendant 4 heures pour obtenir des poudres fines de structures pérovskites désirées.

L'ensemble du processus utilisé pour l'élaboration des poudres d'oxydes mixtes est représenté sur la figure II.1.

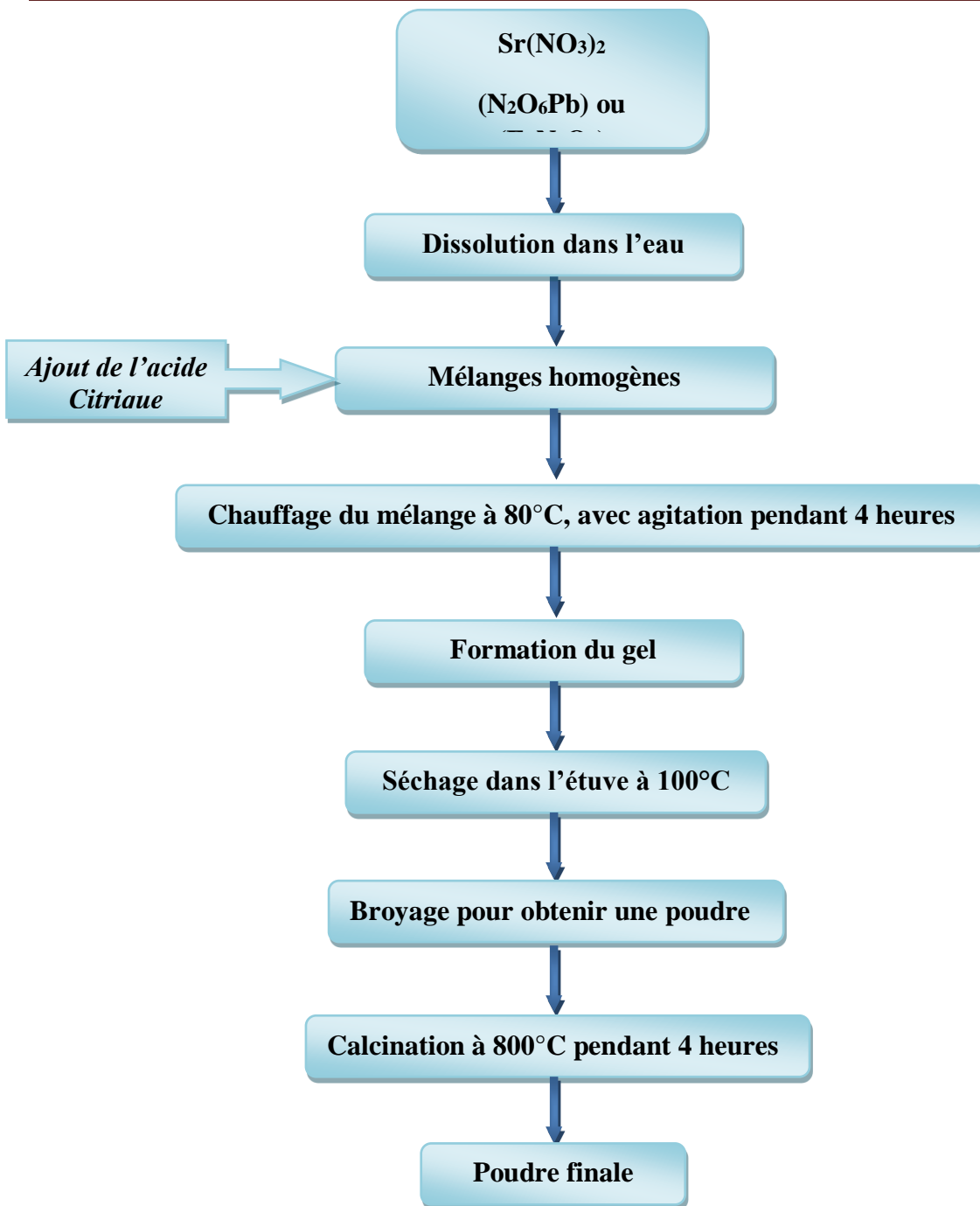


Figure II.1 : Organigramme résumant la méthode d'élaboration des poudres d'oxydes par la méthode aux citrates.

II.2. Techniques d'analyse

II.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode non destructive. Elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans un matériau par comparaison avec un fichier de références, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard). Cette méthode spectrale d'analyse consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide orientée.

II.2.1.1. Principe de la méthode

La technique de diffraction des rayons X (DRX) consiste à faire interagir un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde λ , avec un réseau cristallin caractérisé par des distances réticulaires d_{hkl} où h, k et l sont les indices de plan, et d'enregistrer des rayons diffractés par ce réseau selon une loi dite de Bragg. La loi de Bragg montre qu'à chaque famille de plans réticulaires (hkl) sera associée une réflexion (ou rayon diffracté) telle que :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d_{hkl} : distance (Å) entre deux plans adjacents qui présentent les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l

θ : angle de diffraction (°)

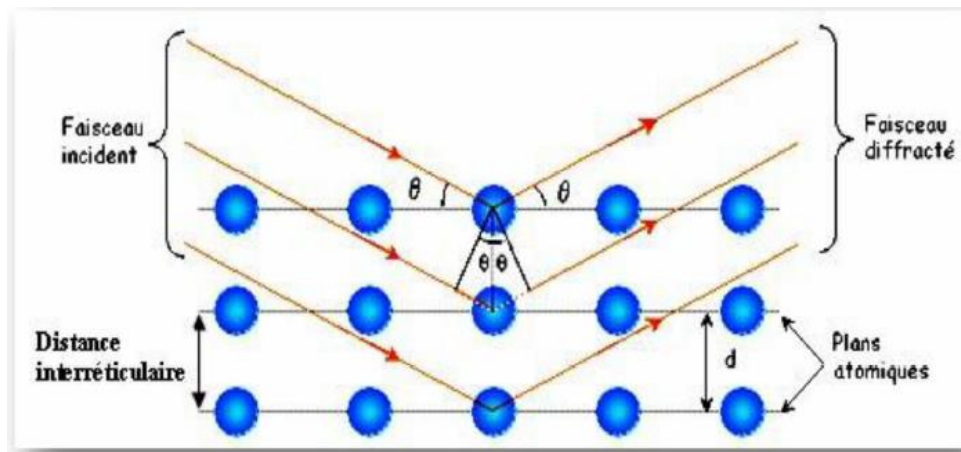


Figure II.2 : principe de la loi de Bragg

L'appareil utilisé est un diffractomètre XPERT- PRO à goniomètre automatique PW 3050/60, il est équipé d'un tube à anode de cuivre dont les longueurs d'onde, $\lambda_{\alpha 1}$ et $\lambda_{\alpha 2}$ sont égales à 1,5405980 Å et 1,5444260 Å. Les conditions d'excitation sont les suivantes : U = 40 KV et I = 30 mA. Le domaine angulaire (en 2θ) balayé est compris entre 10 et 79,99° avec un pas de comptage de 0,02°.

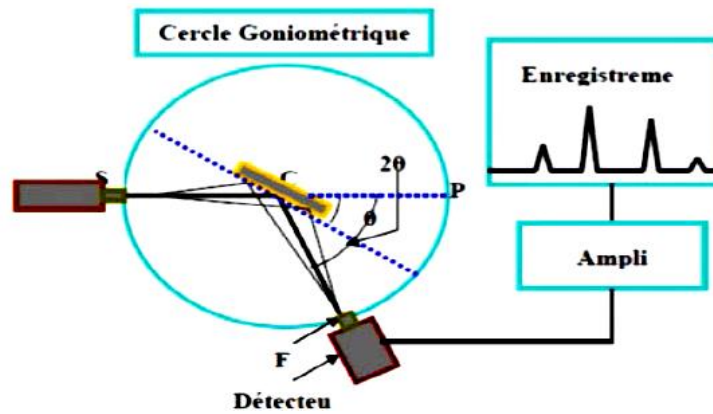


Figure II.3 : Schéma représentant les principaux éléments d'un diffractomètre automatique

II.2.1.2. Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et de traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches *ASTM* (American Society for Testing and Materials), faisant correspondre les distances inter réticulaires (d) aux angles (2θ) enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes de l'échantillon analysé. Il faut noter que la poudre doit être finement broyée pour obtenir un diagramme exploitable.

La pureté et la bonne cristallinité de nos échantillons sont systématiquement contrôlés par diffraction des rayons x sur poudre à température ambiante.

L'indexation d'un diagramme de diffraction RX consiste à définir les plans auxquels correspond chaque réflexion. Après l'indexation du diagramme de poudre, on obtient une liste des valeurs observées d_{hkl} associées à leurs intensités $I_{(hkl)}$.

II.2.1.3. Détermination de la taille moyenne des cristallites :

Les domaines de diffraction cohérente sont des domaines de matière dans lesquels le solide est structuralement continu. Ces domaines peuvent être limités par la présence des défauts linéaires ou plans : ces domaines sont connus sous le nom de cristallite. Les rayons X sont sensibles à ces cristallites ; si leur dimension est inférieure à 1000 Å environ, on observe un élargissement de la raie de diffraction qui est inversement proportionnel à la taille des cristallites. En effet, la relation de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur qui sont caractéristiques des raies de diffraction. Nombreux sont encore les travaux où la taille des particules est déterminée à partir des profils des raies de diffraction par la méthode de *Scherrer* :

$$DDRX = \frac{K \lambda}{B \cos \theta}$$

Où :

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

D_{hkl} : taille moyenne des cristallites en (Å),

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

B : largeur angulaire à mi-hauteur ou FWHM (Full Width at Half Maximum), exprimée en radian, corrigée du facteur de contribution de l'appareillage à l'élargissement des raies de diffraction.

θ : angle de diffraction.

II.2.2. Mesure du gap optique :

La spectroscopie d'absorption UV-visible nous a permis de déterminer le gap optique pour l'ensemble des échantillons par simple mesure de l'absorbance. Les spectres d'absorption sont enregistrés en fonction de la longueur d'onde (λ) dans le domaine 200 – 1000 nm.

A partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^n$ (**n = 2** pour une transition directe et **n = 1/2** pour une transition indirecte) en fonction de l'énergie des photons $E = h\nu$, et en faisant l'extrapolation de la courbe obtenue, on peut lire directement la valeur du gap optique (E_g) par l'intersection de la tangente avec l'axe des abscisses ($E = h\nu$).

II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'identification basée sur l'absorption ou la réflexion, par l'échantillon, des radiations électromagnétiques. Cette technique peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille.

Les spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance **Tr**, en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon **I** et l'intensité du rayonnement de référence **I₀**, ainsi :

$$T = I / I_0$$

Le dispositif expérimental utilisé dans ce travail est un spectromètre à transformée de fourrier (FTIR) de marque Shimadzu FTIR-8400 S.

Les pastilles des poudres à analyser sont formées de 1% en masse du produit préalablement broyé et dispersé dans du KBr..

II.3. Appareillage analytique

II.3.1. La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité I du faisceau initial.

On définit l'absorbance A d'une solution comme :

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

La loi de Beer-Lambert pour une longueur d'onde λ donnée :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \times l \times C$$

Où ϵ_λ : coefficient d'absorption molaire du chromophore ($\epsilon = f(\lambda)$)

l : longueur de l'échantillon en cm

C : concentration molaire de la solution

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

- Lumière monochromatique
- Solutions très diluées
- Pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

Le spectrophotomètre utilisé dans ce travail est un **Uviline 9400 UV-Visible Secomam-Jeulin**, possédant une gamme spectrale de 200 nm à 800 nm. La précision est de plus ou moins 1 nm et la reproductibilité est de 0,1 nm. Une cellule en plastique de 10 mm a été employée. Deux sources de lumière sont utilisées : une lampe visible tungstène halogène et une lampe UV au deutérium. La vitesse de balayage a été fixée à 1200 nm min⁻¹. Les blancs sont réalisés dans une cellule en plastique identique à la précédente avec de l'eau distillée. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.

Un autre spectrophotomètre de type **Jenway 7315** a été utilisé pour l'enregistrement des spectres.

II.3.2. pH-mètre

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type **inolab ph 720**. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH= 4, pH= 7 et pH= 10.

II.4. Techniques expérimentales

II.4.1. Préparation des solutions mères des colorants

Des quantités de la poudre du colorant sont pesées et diluées dans de l'eau distillée, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer ($2 \cdot 10^{-4}$ mol. L⁻¹). Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique. Par la suite des dilutions des solutions mères ont été effectuées au fur et à mesure selon le besoin.

II.4.2. Variation de la valeur du pH initial

Le pH initial de la solution aqueuse des colorants est modifié, en vue de l'étude de l'effet de ce paramètre sur le taux de décoloration de la solution colorée. Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide sulfurique (H₂SO₄) et en utilisant la soude (NaOH) pour les milieux basiques.

II.5. Protocole expérimental

II.5.1. Etude de l'adsorption

Toutes les études d'adsorption des colorants sur les catalyseurs ont été menées dans une fiole de 200 ml parfaitement agitée par un agitateur magnétique.

La solution du colorant à une concentration désirée est introduite dans une fiole avec une teneur donnée du catalyseur sous forme de poudre.

A l'instant $t = 0$ min, débute la cinétique d'adsorption. Un prélèvement est aussitôt effectué.

Ensuite, des échantillons sont prélevés par une seringue à différents temps de contact. Les échantillons contenant de la poudre de catalyseur sont filtrés sur filtres Millipores 0,45 μ m. Les concentrations en colorant sont analysées par spectrométrie UV-Visible dans un domaine de longueur d'onde variable (400 à 800 nm).

II.5.2. Etude de la dégradation photolytique (photolyse directe)

Dans le cas de la photolyse, la solution aqueuse du colorant est irradiée en lumière solaire, en absence des particules de catalyseurs. Le même mode opératoire du protocole d'adsorption est suivi pour le prélèvement des échantillons et leur analyse, sans passage par l'étape de filtration.

II.5.3. Etude de la dégradation photocatalytique

Le mode opératoire d'une expérience de dégradation photocatalytique est décrit ci-dessous. Une solution aqueuse du colorant est préparée à partir d'une solution mère concentrée. Un volume de 100 ml de la solution du colorant à une concentration donnée est introduit dans la fiole avec le catalyseur sous forme de poudre en suspension, l'agitation de la fiole est mise en route.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbat, c'est-à-dire du couple catalyseur/composé en solution. Il y a un transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption atteint.

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint. En pratique, au bout d'un temps égale à 30 minutes, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur de la fiole, quelque soit le couple adsorbant/adsorbat dans notre cas. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant 30 minutes.

Après 30 minutes d'adsorption, un ou plusieurs échantillons de solution sont prélevés en fonction des analyses prévues. C'est à l'instant $t = 0$ min de la cinétique de dégradation photocatalytique, les mélanges sont exposés au soleil et le chronomètre est déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du composé organique à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. La durée totale de la dégradation photocatalytique est fonction de la molécule à dégrader et du catalyseur utilisé.

Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière par un emballage opaque (aluminium). Les échantillons sont filtrés sur filtres Millipore 0,45 μm . L'analyse est effectuée dans les minutes qui suivent le prélèvement.

II.6. Etude spectrale des colorants étudiés

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et le visible sont généralement enregistrés à l'aide de spectrophotomètres qui tracent la courbe de variation de la densité optique, en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde des radiations incidentes.

II.7. Méthodes d'analyse

La méthode d'analyse utilisée dans notre étude est la spectrophotométrie UV- visible. La méthode spectrophotométrique nécessite pour son utilisation, l'établissement des courbes d'étalonnage qui relie l'absorbance à la concentration de l'échantillon à analyser.

II.7.1. Mesure de la concentration du colorant en solution

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

Chapitre III

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, le travail vise l'étude de la caractérisation des catalyseurs synthétisés et leur application dans la dégradation des deux colorants choisis pour cette étude.

III.2. Caractérisations structurales des pérovskites :

III.2.1. Analyse radio-cristallographique :

La technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X sur poudre. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres la pureté de nos matériaux.

L'identification des deux échantillons élaborés par la méthode sol-gel se fait en comparant les données expérimentales aux données de référence.

En analysant les spectres obtenus, on remarque la présence de plusieurs raies bien définies, ce qui prouve que les échantillons sont bien cristallisés.

La figure III.1 représente le diagramme DRX de la pérovskite SrFeO_3 . Les investigations montrent que la phase est relativement cristallisée dans le système cubique du groupe d'espace $Pm-3m$ (221) [3]. Les indices de Miller (hkl) des raies caractéristiques de la pérovskite correspondante sont : (100), (101), (111), (200), (211), (220) et (310).

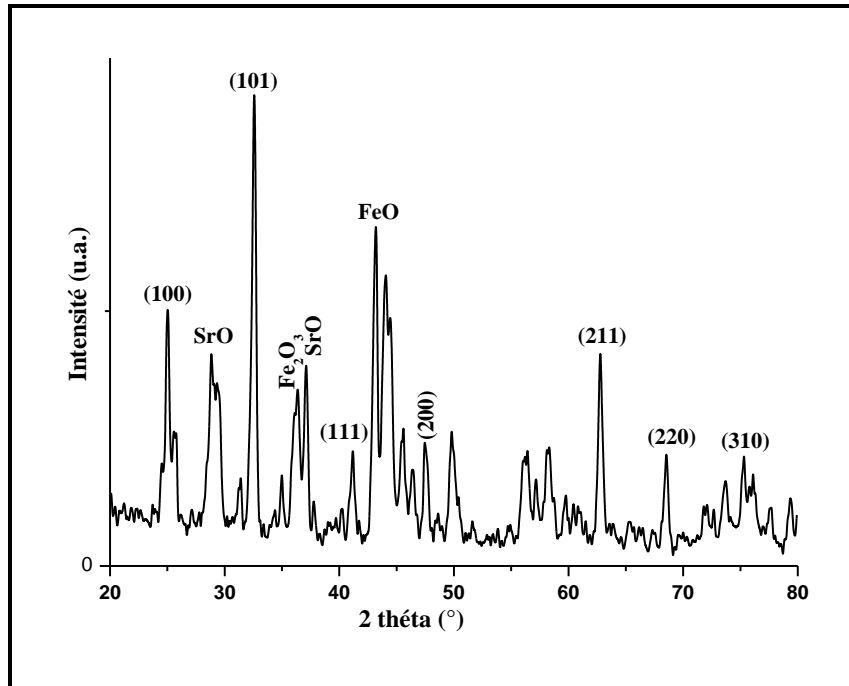


Figure III.1 : Spectre de diffraction des RX pour SrFeO_3

Le diagramme DRX de la pérovskite SrPbO_3 est présenté sur la figure III.2. Les investigations montrent que la phase est cristallisée dans le système orthorhombique du groupe d'espace $Pn m$

a (62) [4]. Les indices de Miller (hkl) des raies caractéristiques de la pérovskite correspondante sont : (101), (121), (112), (202), (040), (123) et (242).

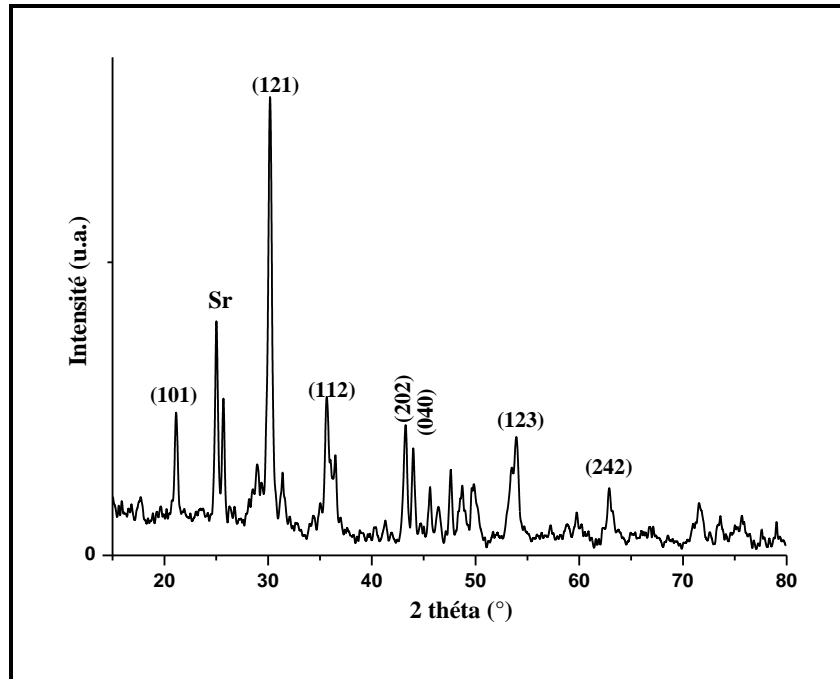


Figure III.2 : Spectre de diffraction des RX pour SrPbO₃

- **Détermination de la taille des cristallites et paramètres de maille :**

La taille des cristallites D_{DRX} , calculée à partir du pic le plus intense pour les catalyseurs, ainsi que les paramètres de la maille sont résumés ci-dessous.

Le tableau III.1, montre la position de la raie la plus intense, la largeur à mi-hauteur ainsi que la taille moyenne des cristallites calculée en utilisant la formule de Debye-Scherrer.

Tableau III.1 : Tailles moyennes des cristallites et paramètres de maille

Oxyde	Position de la raie la plus intense 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur FWHM (°)	D_{DRX} (nm)	Paramètres de la maille (Å)
SrFeO ₃	32,49	0,176	47	a = 3,8531
SrPbO ₃	30,15	0,24	34,28	a = 5,9640 b = 8,3200 c = 5,8600

III.2.2. Analyse par l'infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR)

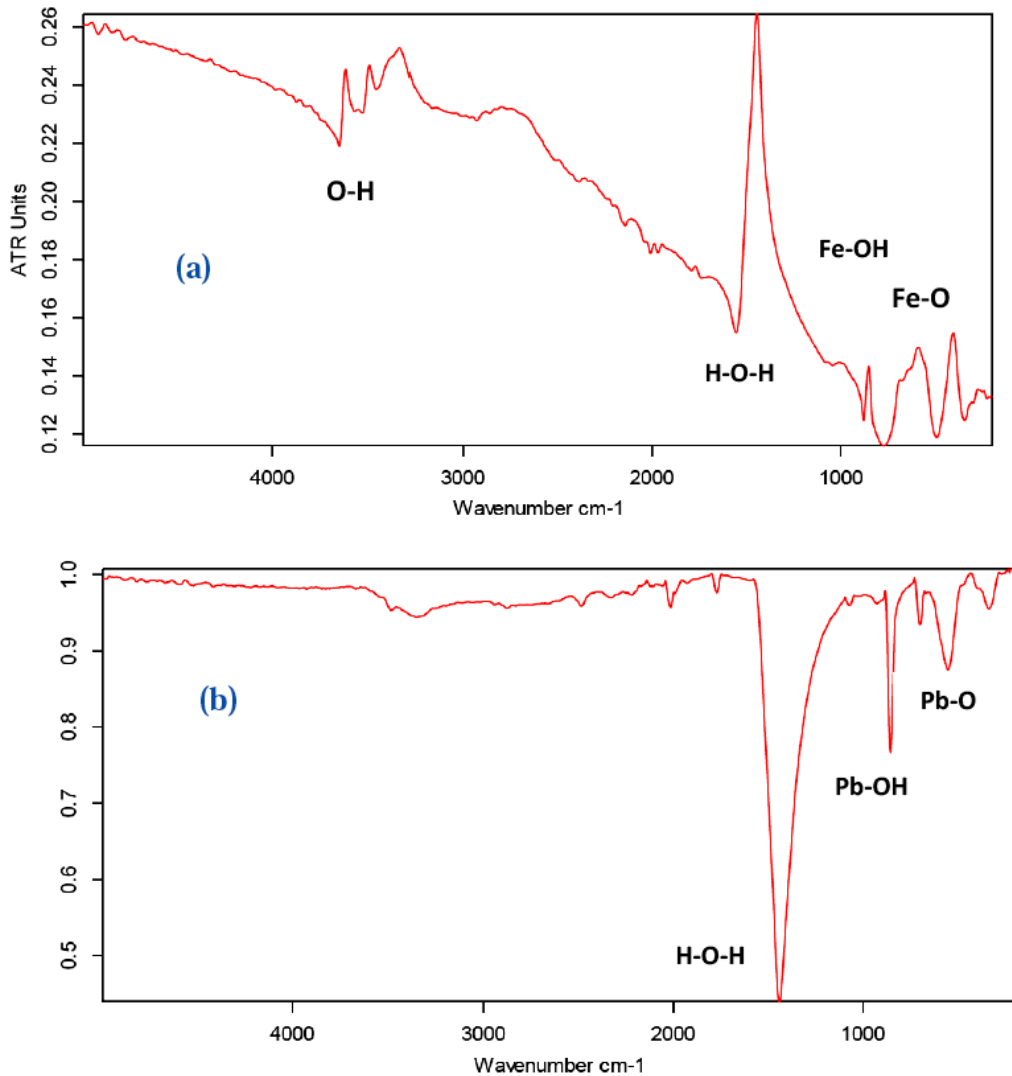


Figure III.3 : Spectres FT-IR de SrFeO₃ (a) et de SrPbO₃ (b).

La figure III.3 montre les spectres FT-IR de SrFeO₃ et de SrPbO₃ dans la région de nombre d'onde de 300 – 5000 cm⁻¹. La bande plus fine vers 1450 cm⁻¹ caractérise la fréquence de vibration angulaire de l'eau (H-O-H) et celle vers 3600 cm⁻¹ (présente seulement dans le cas de SrFeO₃) correspond à la fréquence de vibration d'élongation des groupements hydroxyle O-H.

Ces deux bandes caractéristiques de l'eau adsorbée montrent que la surface est poreuse et qu'elle présente des sites actifs.

La large bande d'absorption caractéristique observée à 590 cm⁻¹ était attribuée à la vibration d'élongation de Fe-O, et cette large bande contient un épaulement à environ 545 cm⁻¹, ce qui indique la formation de SrFeO₃ défectueux.

III.2.3. Détermination du gap optique

Le spectre UV-vis de SrFeO₃ (figure III.3) montre un bord d'absorption à 340 nm qui est dans la région UV. L'énergie de la bande interdite, gap optique (E_g), était estimée par la méthode proposée par Wood et Tauc [5]. Le gap optique était calculé avec l'absorbance et l'énergie de photon en utilisant l'équation :

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n$$

Où :

α : le coefficient d'absorption

$h\nu$: l'énergie de photon

E_g : l'énergie gap

A : constante qui est différente pour les différents types de transitions, indiqués par différentes valeurs de n ($n = 1/2$ pour une transition électronique autorisée directe ou $n = 2$ pour une transition électronique autorisée indirecte).

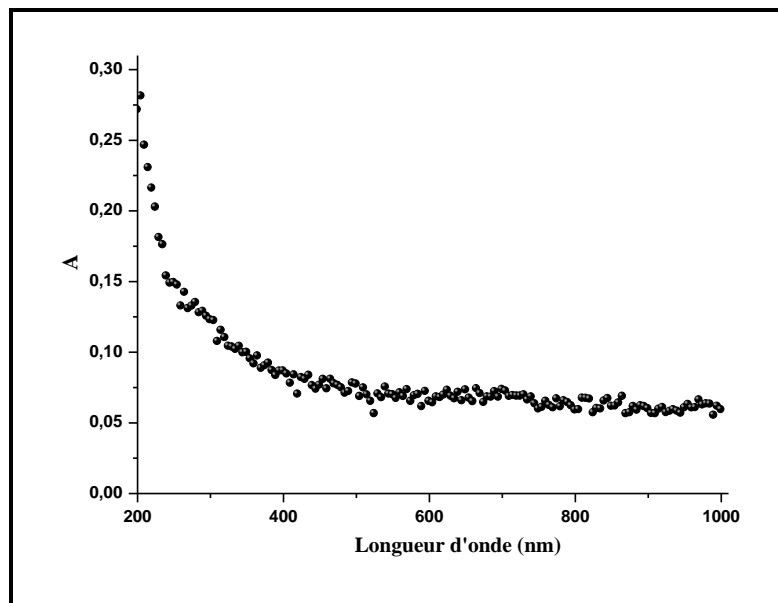


Figure III.4 : spectre UV-vis de SrFeO_{3- δ}

La figure III.5 représente le tracé de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie de photon ($h\nu$) pour SrFeO_{3- δ} . L'extrapolation de l'ajustement de la courbe à l'axe de l'énergie de photon donne une bonne approximation de l'énergie du gap du catalyseur SrFeO₃ à 4,8 eV ($\lambda = 260$ nm). A partir de l'énergie gap, on peut en déduire que SrFeO_{3- δ} peut absorber la lumière UV et peut être utilisé comme photocatalyseur.

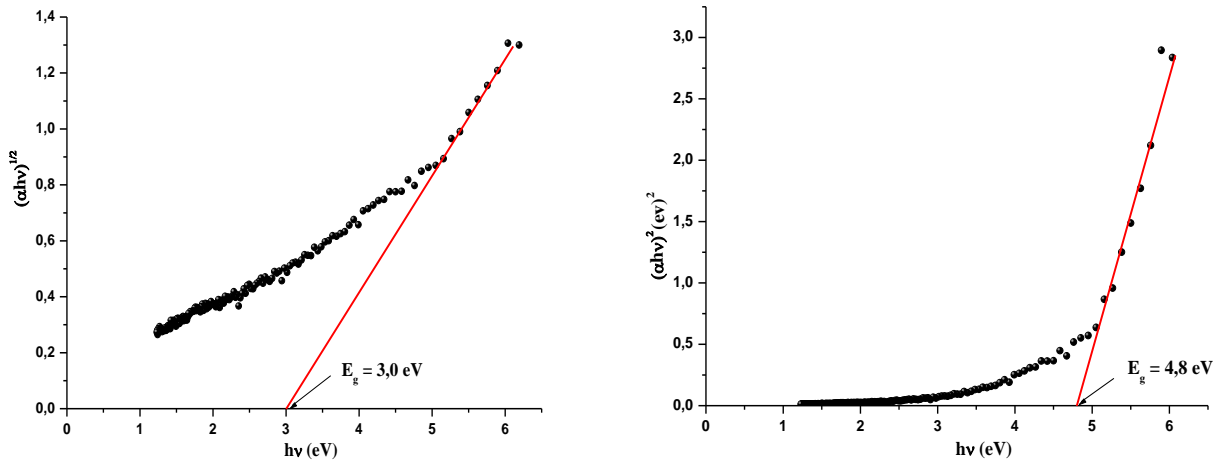


Figure III.5 : Détermination du gap optique de SrFeO₃.

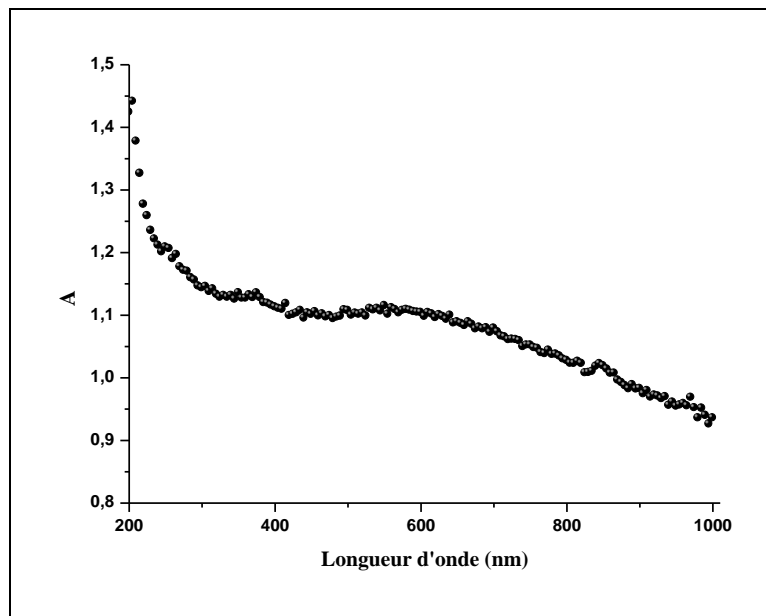


Figure III.6 : spectre UV-vis de SrPbO₃

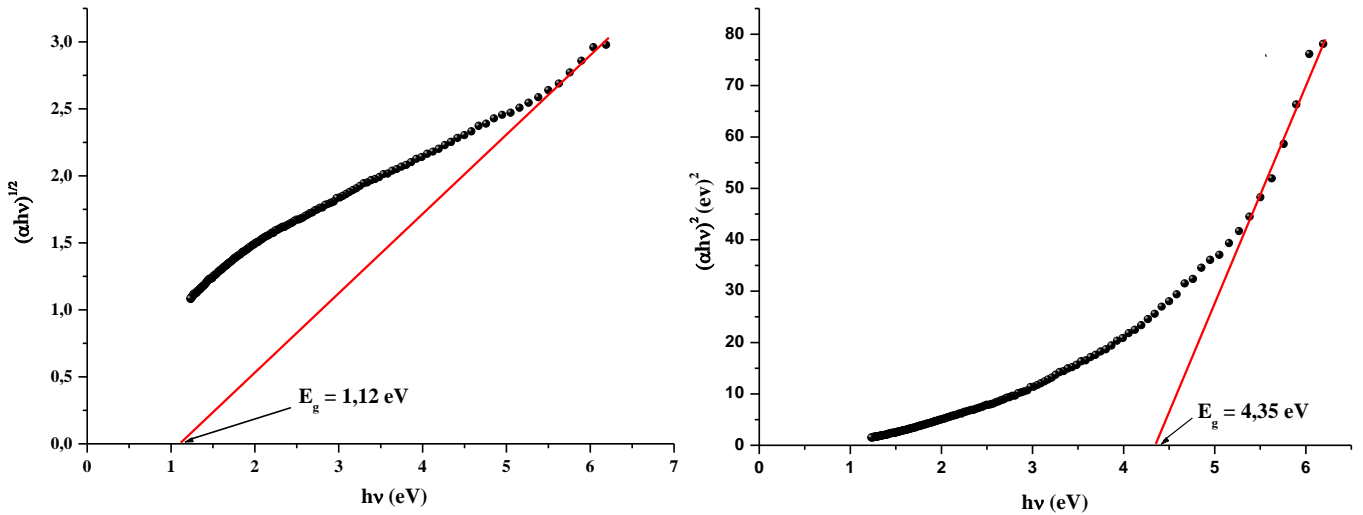


Figure III.7 : Détermination du gap optique de SrPbO₃

La figure III.7 montre que l'extrapolation de l'ajustement de la courbe à l'axe de l'énergie de photon donne une énergie gap du catalyseur SrPbO₃ égale à 4,35 eV ($\lambda = 285$ nm). On peut en déduire que SrPbO₃ peut également absorber la lumière UV et peut être utilisé aussi comme photocatalyseur.

III.2.3. Détermination du Point de Charge Nulle :

Pour mieux illustrer nos résultats, nous avons procédé à la détermination du point de charge nulle (PCN) qui correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface d'adsorbant est nulle, puisque l'adsorption dépend non seulement des forces de Van Der Waals mais aussi d'attraction électrostatique.

Le PCN a été déterminé par une méthode électrochimique simple [6], en ajoutant dans une série de béchers du NaNO₃ (0,1M), le pH_i de chacun a été ajusté à des valeurs précises de 2 à 12 (par addition de NaOH et HNO₃ (0,1M), ensuite 0,001 g d'adsorbant ont été ajoutés à chaque bécher. Les suspensions ont été maintenues en agitation constante à température ambiante pendant 24 heures, afin de déterminer le pH final.

Les suspensions ont ensuite été centrifugées à 3600 rpm pendant 15 min et les valeurs finales de pH (pH_f) du liquide surnageant ont été enregistrées.

Le point de charge nulle (PCN) correspond à l'intersection de la courbe portant $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$ en fonction de pH_i avec l'axe des abscisses (Figure III.8).

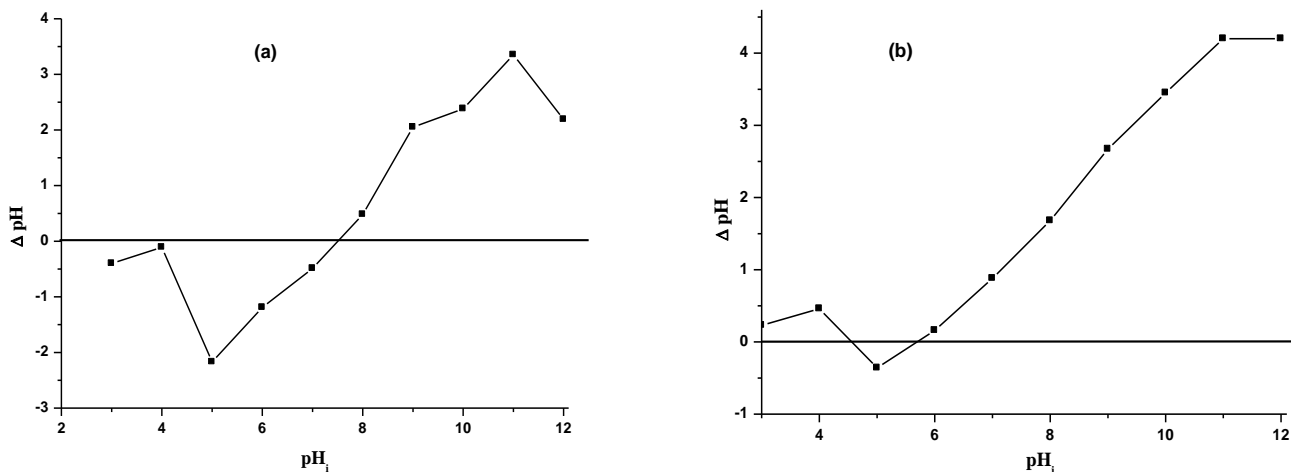


Figure III.8 : Point de charge nulle de SrFeO_3 (a) et de SrPbO_3 (b)

Le PCN de SrFeO_3 est de 7,53, ce qui signifie que la surface d'adsorbant est chargée positivement au pH inférieur à 7,53, et négativement à un pH supérieur à 7,53. Plus le pH augmente vers PCN, plus la densité d'ions négative sur la surface de SrFeO_3 augmente à son tour, permet de plus l'adsorption des cations du R-Me. Ceci est confirmé par la faible fixation des molécules de R-Me à un milieu acide due à la répulsion des molécules cationiques R-Me, ce qui entraîne la diminution d'adsorption du colorant, et un maximum d'adsorption du BBT sur SrPbO_3 a été atteint au-dessus du PCN qui est de 5,7, puisque les charges négatives sont beaucoup plus que celles positives ce qui entraînant de meilleures adsorption des cations BBT par le phénomène d'attraction électrostatique.

L'adsorption du BBT a eu lieu à un $\text{pH} > \text{PCN}$ signifiant que les forces électrostatiques influencent sur le pouvoir de fixation du colorant.

III.3. Etude spectrale des colorants étudiés

III.3.1. Spectre UV-Visible du Rouge de Méthyle (RMe)

La figure III.9 représente le spectre du Rouge de Méthyle (RMe) à $\text{pH} = 6,3$, à pH acide et à pH basique. A $\text{pH} = 6,3$, le spectre montre l'existence d'une bande dans la région de l'ultraviolet (UV) (270 nm), résultant de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et qui est due à la présence du benzène ; ainsi que la bande dans la région de visible (440 nm) relatives à la transition $n \rightarrow \pi^*$ et qui sont dues à la présence des groupes chromophores (N=N). Le pH basique n'affecte pas le spectre d'absorption de ce colorant. Par contre en milieu acide ($\text{pH} = 3$), un déplacement bathochromique de la bande principale vers 524 nm a été observé, et une augmentation significative d'absorption molaire et la deuxième bande vers 292 nm.

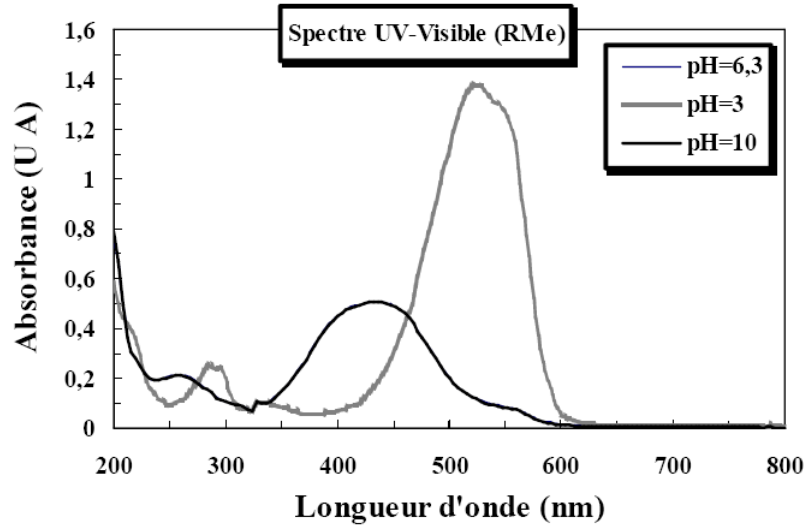


Figure III.9 : Spectre d'absorption UV-Visible du Rouge de Méthyle (RMe) en solution aqueuse à différents milieux de pH. Condition : $[RMe] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

III.3.2. Spectre UV-Visible du Bleu de Bromothymol (BBT)

La figure III.10 représente le spectre d'absorption du Bleu de Bromothymol (BBT) à différents pH. A pH = 6,3, le spectre montre l'existence d'une seule bande dans la région visible, relative à $\lambda_{\text{max}} = 432 \text{ nm}$, et deux bandes dans la région ultraviolette situées à 272 et 332 nm. Un pH acide (pH = 3) n'affecte pas le spectre d'absorption de ce colorant. Par contre en milieu basique (pH= 10), un déplacement bathochromique a été observé de la bande principale vers 612 nm avec une augmentation significative d'absorption molaire et les deux bandes dans la région ultraviolette sont déplacées vers 300 et 388 nm.

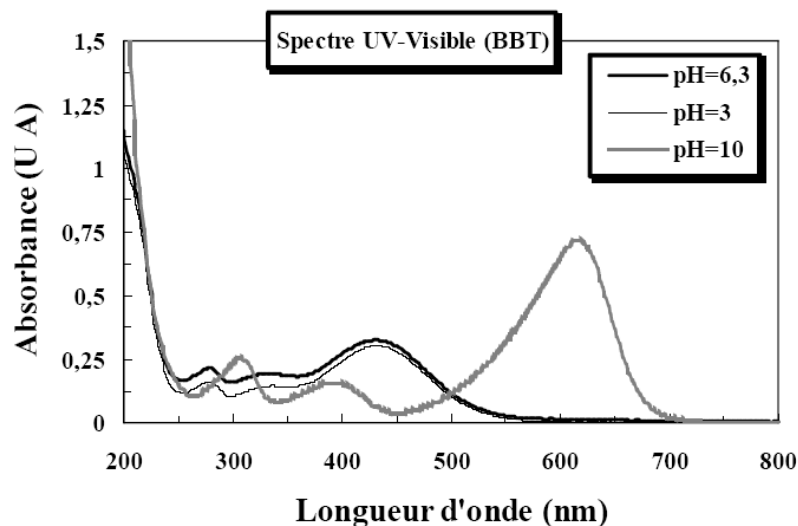
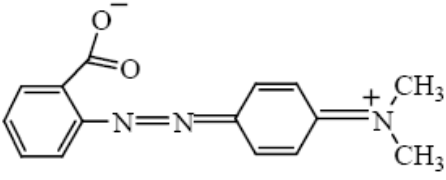
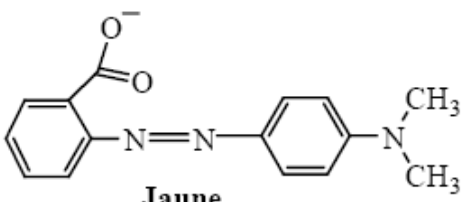
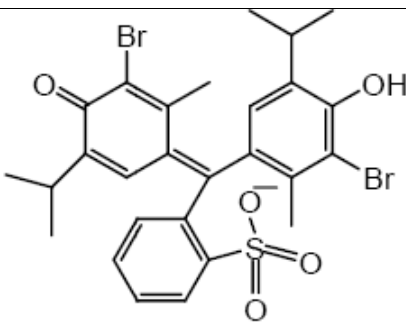
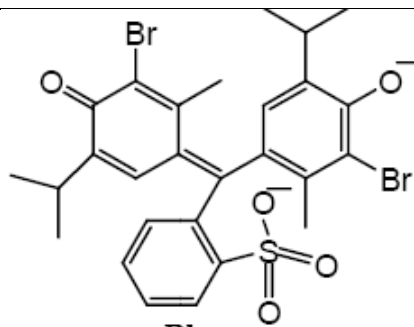


Figure III.10 : Spectre d'absorption UV-Visible du Bleu de Bromothymol (BBT) en solution aqueuse à différents milieux de pH. Condition : $[BBT] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les déplacements des spectres UV-Visible des deux colorants indiquent qu'il existe une modification des charges de ces derniers qui est définis par leurs auxochromes (substituants). Le tableau suivant présente les deux formes (moléculaire et anionique) de chaque colorant en fonction du pH de la solution.

Tableau III.2 : Les deux formes (moléculaire et anionique) de chaque colorant selon le pH du milieu.

Colorant	Forme moléculaire (pH < pKa)	Forme anionique (pH > pKa)
RMe (pKa=5,1)	 <p>Rouge pH < 4,4</p>	 <p>Jaune pH > 6,2</p>
BBT (pKa=7,1)	 <p>Jaune 1 < pH < 6</p>	 <p>Bleu pH > 8</p>

Le colorant azoïque R-Me est protoné par les H⁺ en milieux très acide et est chargé positivement.

III.3.3. Courbes d'étalonnage :

Les longueurs d'onde du maximum d'absorption (Figures III.9 et III.10) sont 440 et 432 nm respectivement pour le Rouge de Méthyle (RMe) et le Bleu de Bromothymol (BBT). L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 10⁻⁵ à 10⁻⁴ M à pH libre, les courbes d'étalonnage des deux colorants sont données par les courbes de la figure III.11.

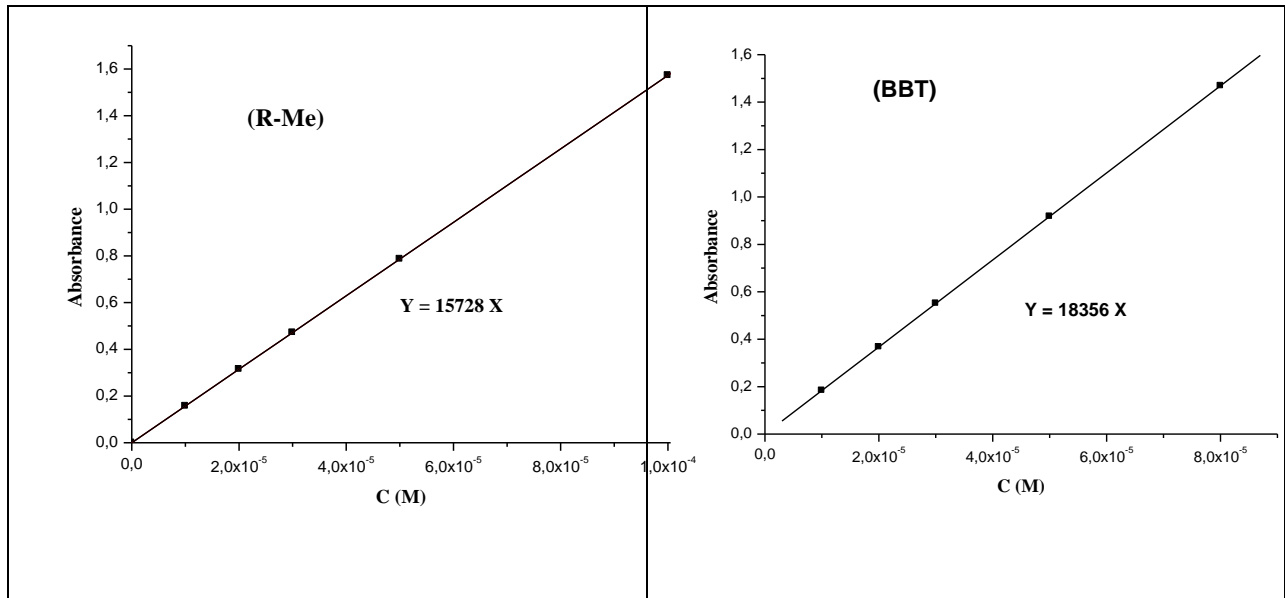


Figure III.11 : Courbes d'étalonnage des deux colorants obtenues par spectrophotométrie UV-Visible : ($[\text{Colorant}] = 10^{-5}$ à 10^{-4} M, $\text{pH} = 6,1 \pm 0,2$).

En milieu acide, les spectres d'absorption UV-Visible du colorant RMe subissent un déplacement de la bande principale étant située à 524 nm. Cependant pour le colorant BBT, un déplacement de la bande principale est aperçu dans le milieu basique à 612 nm. Donc les mesures de l'absorbance, dans ces milieux, sont effectuées à ces longueurs d'onde.

Dans ce travail, la concentration en colorant de $5 \cdot 10^{-5}$ M a été choisie dans la plupart des expériences, attendu que cette valeur présente la concentration caractéristique moyenne des colorants dans l'eau usée de l'industrie textile [7]. En outre, cette valeur de concentration donne un temps de contact largement suffisant pour le bon suivi de l'évolution de la concentration en fonction du temps de traitement; et permet aussi de suivre l'absorbance par spectrophotomètre sans avoir recours à des dilutions de la solution du colorant.

III.4. Cinétiques d'adsorption des deux colorants sur les catalyseurs :

III.4.1. Cinétiques d'adsorption du Rouge de Méthyle sur les deux catalyseurs :

L'étude de l'adsorption du RMe sur SrFeO_3 et SrPbO_3 , implique de toute évidence la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption/désorption afin de déterminer le taux d'adsorption du substrat sur le photocatalyseur.

Le suivi du taux d'adsorption en fonction du temps de contact du substrat avec le catalyseur a permis de vérifier que l'équilibre d'adsorption/désorption du colorant étudié est atteint au bout de 30 minutes pour les deux catalyseurs étudiés. Dans nos études de photocatalyse, les suspensions polluant/catalyseur ont été agitées pendant 30 minutes à l'obscurité, un temps qui est donc suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Les résultats de la cinétique d'adsorption du Rouge de Méthyle sur les deux catalyseurs sont représentés sur la figure III.12. Après 60 minutes de traitement, le taux d'élimination du R-Me par adsorption est estimé à 23% dans les deux cas.

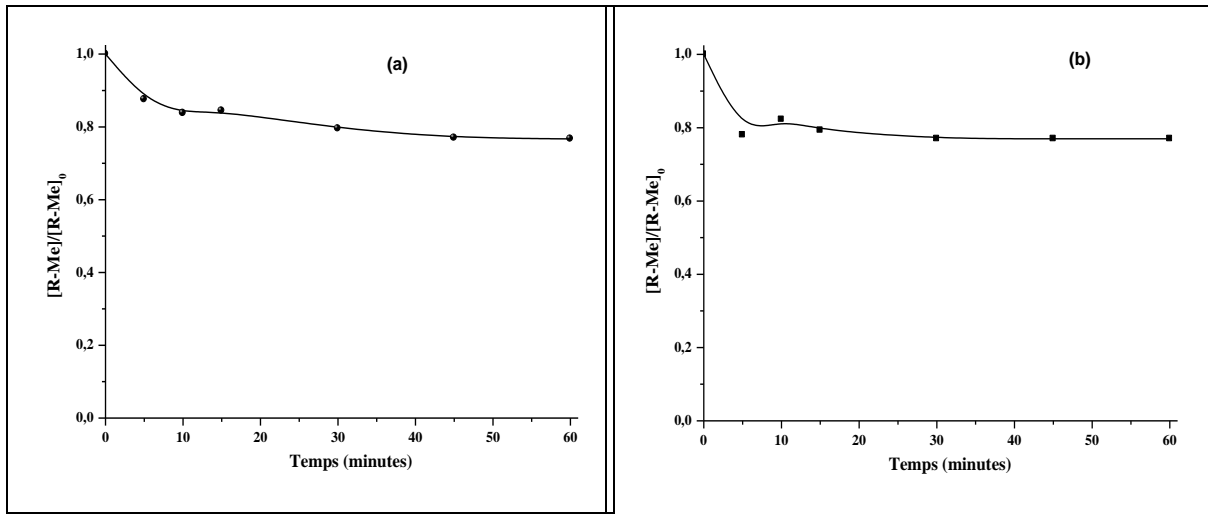


Figure III.12 : Taux d'adsorption du R-Me sur SrFeO₃ (a) et sur SrPbO₃ (b)

III.4.2. Cinétique d'adsorption du BBT sur SrPbO₃ :

- Détermination du temps de contact d'adsorption :

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption/désorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

On constate d'après la figure représentée ci-dessous, pour le colorant étudié (BBT), que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 15 minutes. La vitesse d'adsorption est rapide au début du processus au bout de 10 minutes et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre à 15 minutes. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres du support au début de l'expérience et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

La figure III.13 montre l'évolution du taux d'adsorption à l'équilibre du bleu de bromothymol, colorant étudié, sur la surface du catalyseur SrPbO₃.

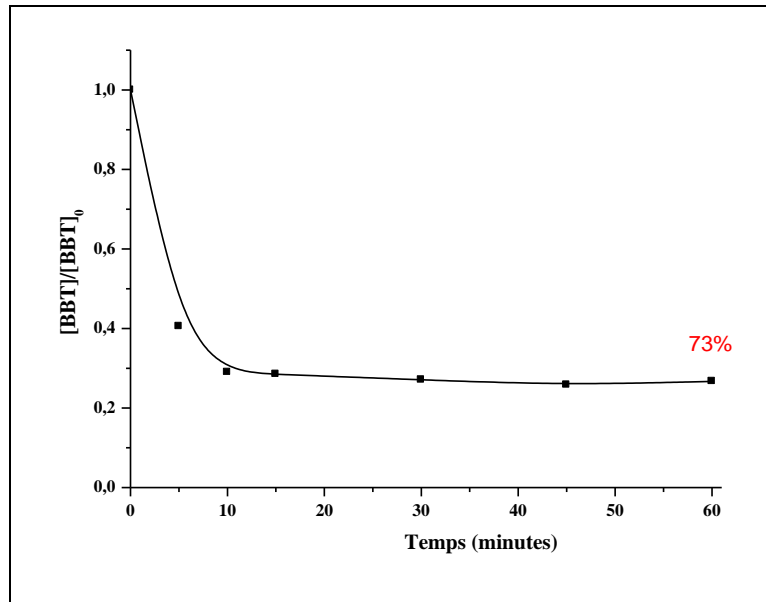


Figure III.13 : Cinétique d'adsorption du BBT ($5 \cdot 10^{-5}$ M) sur SrPbO_3

Le BBT présente un taux d'adsorption de 73 % au bout de 30 minutes, supérieure à celui obtenu par le R-Me, sur les deux catalyseurs étudiés. Cette différence est due à la nature des interactions de chaque colorant avec les particules du catalyseur.

III.5. Photolyse directe du R-Me par irradiation solaire

La photolyse directe des composés présents dans l'eau à travers l'irradiation solaire joue un rôle majeur. Cependant, une absorption suffisante par ces substances est nécessaire pour qu'elles puissent être ensuite détruites de manière sélective avec les conditions des processus appropriés.

Dans la perspective de montrer l'efficacité du phénomène photocatalytique, il est indispensable de vérifier dans qu'elle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du colorant choisis (R-Me) dans nos conditions opératoires. Pour cet effet, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier la part de la photolyse directe de ce colorant sous irradiation directe en absence du catalyseur. Cette étude a été réalisée sur une solution de concentration initiale de $5 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ pour le colorant, qui a été soumis à une irradiation solaire dans les mêmes conditions opératoires préconisées pour la photocatalyse.

La figure III.14 donne l'évolution de la concentration résiduelle du rouge de Méthyle en fonction du temps d'irradiation.

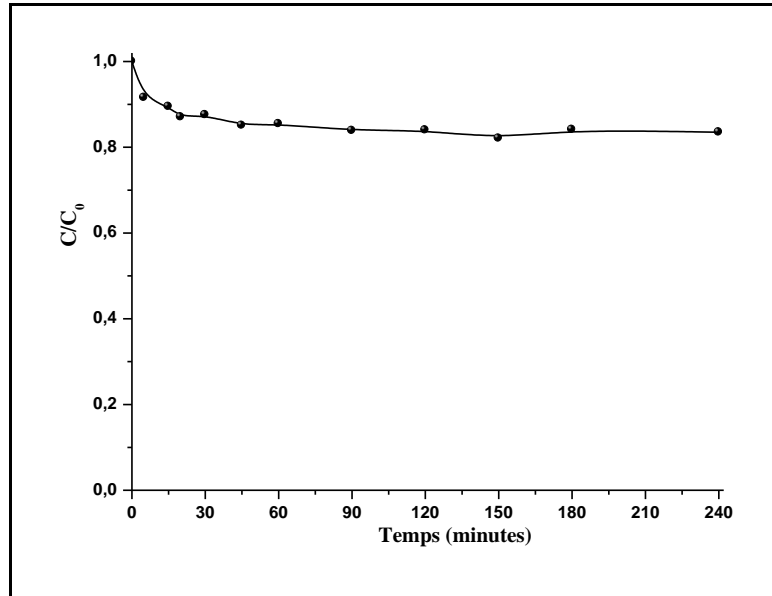


Figure III.14: Cinétique de décoloration du R-Me 5.10^{-5} M par photolyse directe aux rayonnements solaires

Les résultats obtenus ont confirmé que la décoloration en absence du catalyseur est négligeable, en effet la diminution de la concentration du colorant étudié après quatre heures d'irradiation à la lumière solaire n'est seulement que de 16%. A travers ces résultats, on remarque que la part de la photolyse directe est faible pour R-Me.

- Taux de la décoloration des colorants

Le taux de décoloration en fonction du temps est observé en termes de changement de l'intensité de l'absorbance à la longueur d'onde λ_{\max} du colorant, il est calculé par l'expression suivante :

$$\text{Décoloration}(\%) = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100$$

où, A_0 est l'absorbance initiale du colorant et A est l'absorbance au temps t , à la longueur d'onde relative à l'absorbance du chromophore (la bande la plus intense).

III.6. Evaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie solaire

Les procédés de destruction des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination des micropolluants organiques (colorants, solvants, pesticides,...).

L'objectif de notre étude est de quantifier de manière objective le rendement d'élimination du colorant anionique (Rouge de Méthyle) par le procédé photocatalytique en présence de deux

catalyseurs (SrFeO_3 et SrPbO_3) et d'optimiser les conditions de travail en vue d'obtenir les meilleurs taux d'élimination.

Pour évaluer l'importance de l'activité photocatalytique par l'énergie solaire sur la dégradation photocatalytique du colorant, des solutions de R-Me, de concentration initiale de ($5 \cdot 10^{-5}$ M) à pH libre contenant SrFeO_3 ou SrPbO_3 (1 g.L^{-1}) ont été exposées aux rayonnements solaires. Les résultats du rendement photocatalytique sont représentés sur la figure III.15.

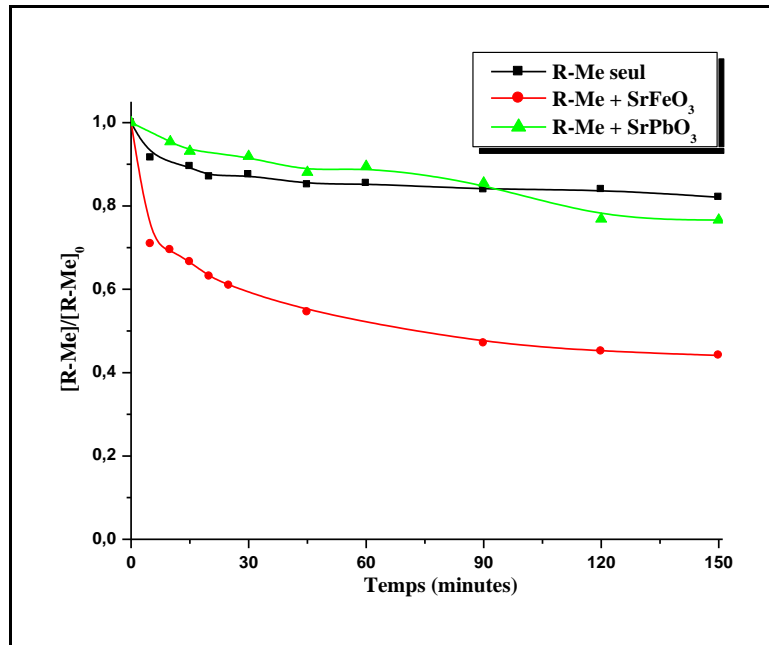


Figure III.15 : Cinétiques de dégradation photocatalytique de R-Me en présence de SrFeO_3 ou SrPbO_3 sous irradiation solaire

On note que le SrFeO_3 apparaît comme le photocatalyseur le plus performant. Aussi, le choix s'est porté sur ce dernier pour toutes les expériences qui vont suivre étant donné que le semi-conducteur SrFeO_3 a une activité photocatalytique plus importante, comparativement à l'autre semi-conducteur (56% de disparition au bout de 150 minutes pour SrFeO_3 contre 24% pour SrPbO_3).

Un balayage spectral a été réalisé pour se rendre compte de l'évolution spectrale du R-Me ($5 \cdot 10^{-5}$ M) en fonction du temps d'irradiation en présence de SrFeO_3 ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$), (figure III.16).

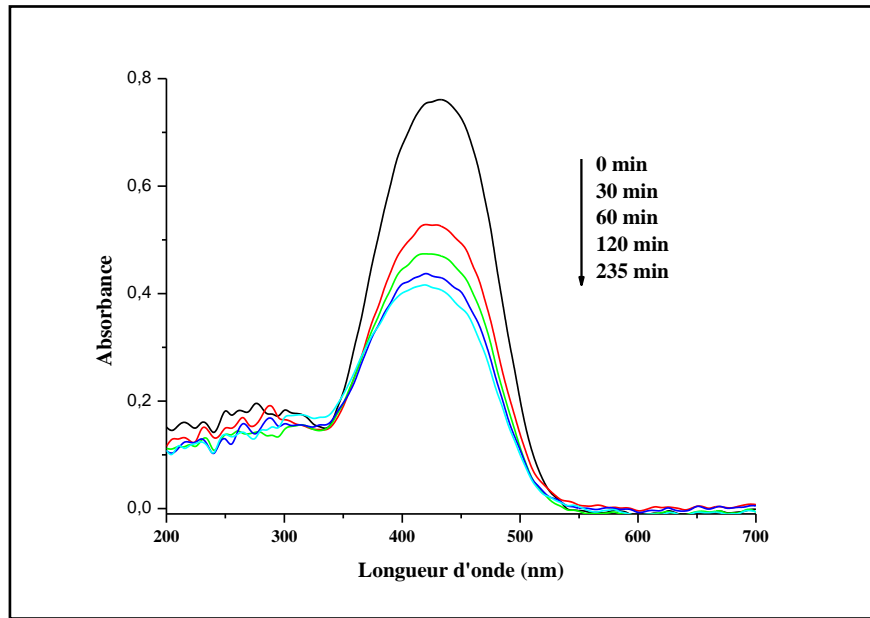


Figure III.16 : Evolution spectrale du R-Me (5.10^{-5} M) en fonction du temps d'irradiation en présence de $SrFeO_3$ ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$)

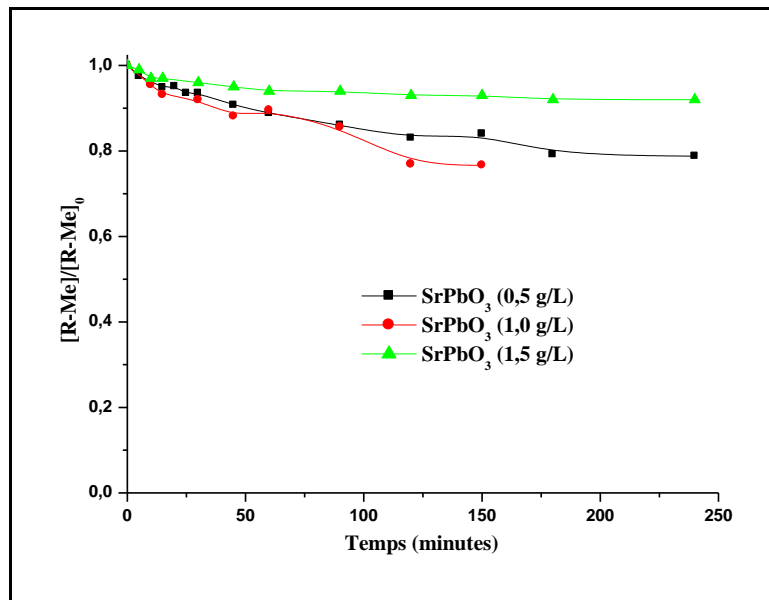


Figure III.17 : Cinétique de décoloration du R-Me à différentes concentrations de $SrPbO_3$

Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction. En effet, les particules de $SrFeO_3$ sont à l'origine de cette activation où elles vont absorber les radiations solaires pour donner naissance à des espèces très réactives : les radicaux $\cdot OH$ lesquels sont issus du système $SrFeO_3$ /radiations solaires.

III.7. Influence de quelques paramètres sur la photocatalyse du R-Me par SrFeO₃/radiations solaires

Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de dégradation photocatalytique du substrat étudié en présence d'une suspension de SrFeO₃, nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation du R-Me comme : la concentration du catalyseur et la concentration initiale du colorant.

III.7. 1. Influence de la concentration du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. En effet, elle dépend fortement du mode de préparation du catalyseur et des conditions expérimentales (poudre, vitesse d'agitation etc..). Ainsi, elle dépend de la quantité du semi-conducteur, un paramètre important qui a été intensivement étudié par Assabbane et coll. [9]. L'effet de la concentration de SrFeO₃ sur la vitesse de dégradation du rouge de méthyle a été étudié pour une concentration initiale du colorant ($5 \cdot 10^{-5}$ M) et pour des concentrations de SrFeO₃ comprises entre 0,5 et 1,5 g. L⁻¹ (Figure III.18).

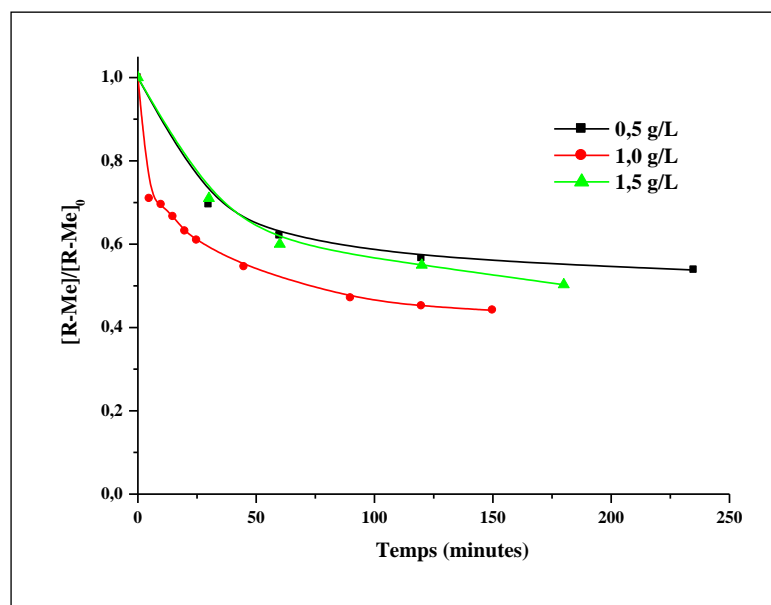


Figure III.18 : Influence de la concentration de SrFeO₃ sur la photocatalyse d'une solution de R-Me

Cette représentation montre que dans le domaine des faibles concentrations, la vitesse de dégradation du R-Me augmente avec la concentration en SrFeO₃. Cette augmentation est observée jusqu'à une concentration d'environ 1 g/l puis pour une concentration de catalyseur plus élevée, on constate qu'aucun effet positif sur la vitesse n'est observé. On peut déduire que la

concentration optimale déterminée est d'environ 1 g/l. Ce fait s'explique par l'augmentation du nombre des particules de SrFeO_3 , par celle du nombre de photons absorbés et aussi par le nombre de molécules de polluant adsorbé. Ainsi, dans les suspensions possédant les concentrations les plus élevées, la dégradation se produit seulement sur les bords du réacteur à cause des effets de dispersion de la lumière. Ce qui entraîne une diminution de l'activité du catalyseur [10]. Par ailleurs, il convient de signaler que l'agrégation des particules, peut réduire également l'activité catalytique [11].

III. 7.2. Influence de la concentration initiale du colorant

Dans tous les procédés de traitement des eaux, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre, étant donné que les concentrations caractéristiques en colorants dans l'eau utilisée par l'industrie textile persistent dans la gamme de 10 à 50 mg. L^{-1} [12]. Le but de cet essai est d'abord d'analyser l'influence de la concentration initiale du colorant en solution aqueuse et de faire apparaître l'efficacité du procédé photocatalytique. En effet, comme une certaine part du rayonnement solaire peut être absorbée par les molécules de substrat plutôt que par la surface de SrFeO_3 , il est clair que l'efficacité de la photocatalyse dépend de la concentration en colorant. Des suspensions de SrFeO_3 (1 g.L^{-1}) renfermant le rouge de méthyle à différentes concentrations variant de 2.10^{-5} à $7.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, ont été soumises à une irradiation solaire.

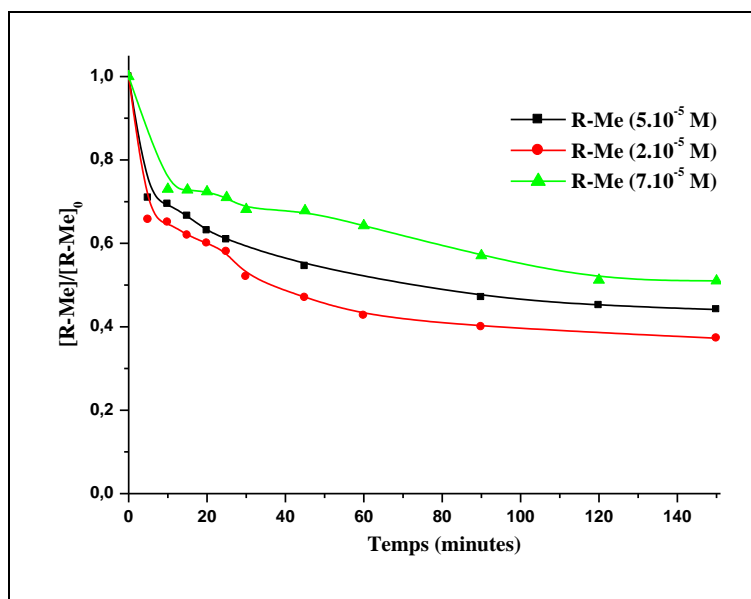


Figure III.19 : Cinétique de décoloration du R-Me à différentes concentrations initiales en présence de SrFeO_3 (1 g.L^{-1}).

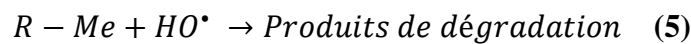
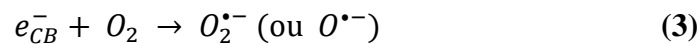
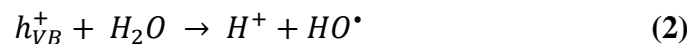
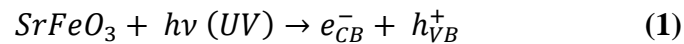
La cinétique de la décoloration présentée sur la figure (III.19), montre que celle-ci dépend de la concentration initiale du polluant. Le pourcentage d'élimination augmente lorsque la

concentration initiale du R-Me diminue. Ce qui s'explique par une forte participation des entités photoactives tels que : les radicaux HO[•], les trous positifs h⁺ et l'anion superoxyde O₂^{•-} et une forte concurrence des molécules du colorant vis-à-vis de ces mêmes entités.

III.8. Mécanisme de dégradation du rouge de méthyle utilisant le photocatalyseur SrFeO₃

Quand l'énergie de la lumière solaire en termes de photons est supérieure ou égale à celle de la bande gap de SrFeO₃, les électrons reçoivent l'énergie, et il y aura transfert des électrons qui prennent place sur la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB) qui résulte de la formation d'un trou (h⁺) dans la VB et un électron (e⁻) dans la CB. Les trous réagissent avec l'eau et génèrent les radicaux hydroxyle [•]OH, qui peuvent oxyder les polluants organiques.

L'électron de la bande de conduction réagit avec l'oxygène dans un processus de réduction et produit les radicaux [•]OH. Ces radicaux participent à la réduction des polluants organiques. Les processus d'oxydation et de réduction étaient capables de dégrader les polluants organiques sous irradiation en lumière solaire. Selon ceci, les réactions pertinentes à la surface du photocatalyseur causant la dégradation du rouge de méthyle peuvent être expliquées comme suit :



Références bibliographiques :

- [1] H.K.Park, Y.S.Han, D.K.Kim, C.H.Kim, J. Mater. Sci. Lett 17 (1998) 785
- [2] S.Hayashi, K.Fukaya, H.Saito, J. Mater. Sci. Lett 7 (1988) 457
- [3] Blasco J., Stankiewicz J., Garcia J., "Phase segregation in the Gd(1-x) Sr(x) Fe O(3-delta) series", Journal of Solid State Chemistry 179, 898-908 (2006)
- [4] Keller H L, Meier K H, Mueller-Buschbaum H, "Zur Kristallstruktur von Sr Pb O3", Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie (2,1947-32,1977) 30, 277-278 (1975).
- [5] Tauc, J. Optical Properties of Solids; North-Holland: Amsterdam, 1970.
- [6] El Haddad M., Slimani R., Mamouni R., El Antri S., Lazar S., Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 14(1) (2013) 51-59.
- [7] Vautier M., Guillard C., Herrmann J.M., Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine. J. Catal (2001); 201: 46–59.
- [8] Moreau S., Expert groupe Air Liquide - Adsorption et adsorbants, relu par Hélène Soyer (professeur agrégée à l'ENS), (2003).
- [9] Assabbane A., Ait-Ichou Y., Tahiri H., Guillard C., Herrmann J. M., Applied. Catalysis B : Environl, 24 (2000)71.
- [10] Rahman M., Muneer A.M., Desalination, 181(2005) 161-172.
- [11] Garcia J. C., Takashima K., J. Photochem. Photobiol. A: Chem, 155 (2003) 215-222.
- [12] Vautier M., Guillard C., Herrmann J.M., J. Catal. 201 (2001) 46-59.

Conclusion

Conclusion générale

Les études réalisées au cours de ce travail s'inscrivent dans le cadre général d'études et de comparaisons des performances et de l'efficacité de quelques oxydes mixtes de type pérovskite, synthétisés et caractérisés, et procédés photochimiques pour le traitement des eaux polluées par des colorants de textile. Ces procédés ont été appliqués à la dégradation, en milieu aqueux, de deux colorants de structure différente, en l'occurrence le rouge de méthyle (R-Me) et le bleu de bromothymol (BBT). Ces études se sont déroulées en phase hétérogène.

La décoloration des deux colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyle produits dans le milieu à traiter qui est hétérogène. Notre objectif était donc de démontrer l'efficacité de ces procédés pour l'élimination de ces colorants et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de décoloration.

La structure du colorant joue un rôle crucial car elle détermine la capacité avec laquelle le système d'adsorption peut attaquer les groupes fonctionnels en vue de perturber le cycle aromatique du colorant.

Le colorant azoïque (R-Me) présente une capacité d'adsorption moins forte pour les deux semi-conducteurs que dans le cas du colorant triphénylméthane (BBT) qui possède une grande capacité d'adsorption pour SrPbO_3 .

L'adsorption des colorants étudiés est trouvée fortement dépendante des paramètres électrostatiques tels que la charge de surface du catalyseur et la structure du colorant définie par la nature des groupements fonctionnels qui est influencée par le pH de la solution.

La photolyse n'a pas permis la décoloration du rouge de méthyle en raison du faible pourcentage d'élimination obtenu (16%). Cependant, celle-ci a été fortement améliorée par la présence du photocatalyseur SrFeO_3 .

Le couplage SrFeO_3 / rayonnements solaires est nettement plus efficace que la photolyse directe pour décolorer le rouge de méthyle. La concentration optimale de SrFeO_3 est de 1 g/L pour la décoloration des solutions de R-Me où au delà de cette valeur, on n'observe aucune amélioration de la vitesse de réaction, en raison des réactions d'autoinhibition.

Le pourcentage d'élimination augmente lorsque la concentration initiale du R-Me diminue. Ceci est expliqué par une forte concurrence des molécules du colorant vis-à-vis des entités photoactives tels que les radicaux HO^\bullet .

Toutefois, la photocatalyse est une méthode rapide et efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux de rejets textiles, en particulier le rouge de méthyle.

Résumé

Dans cette étude, les photocatalyseurs SrFeO_3 et SrPbO_3 ont été synthétisés par la méthode sol-gel puis appliqués à la dégradation photocatalytique à pH naturel et à température ambiante de deux colorants anioniques choisis dans cette étude qui sont largement utilisés dans l'industrie et se regroupent sous deux types : azoïque (le rouge de méthyle (RMe)), et triphénylméthane (le bleu de bromothymol (BBT)). Ces colorants ont des structures chimiques et des substituants différents, ce qui a eu un impacte important sur leurs réactivités vis-à-vis du processus d'adsorption et photocatalytique, ainsi que leurs chemins réactionnels de dégradation.

Les photocatalyseurs SrFeO_3 et SrPbO_3 ont été caractérisés par DRX, FTIR et spectroscopie UV-visible.

Les résultats de la photolyse obtenus ont montré que le taux de dégradation de RMe seul était seulement de 16% au bout de 4 heures d'exposition à la lumière solaire.

L'activité photocatalytique révèle que la dégradation du rouge de méthyl sur le catalyseur SrFeO_3 seul est supérieure en comparaison avec SrPbO_3 en présence du rouge de méthyle avec une efficacité de dégradation de 56%. Le taux d'élimination du R-Me par adsorption est estimé à 23% dans les deux cas. Par ailleurs, le BBT présente un taux d'adsorption de 73 % sur SrPbO_3 au bout de 30 minutes, ce qui indique que l'adsorption est un procédé efficace pour son élimination.

La décoloration du RMe est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyle produits dans le milieu hétérogène.

Mots-clés : Colorant; oxydes mixtes; Adsorption; Photocatalyse.

Abstract

In this study, SrFeO_3 and SrPbO_3 photocatalysts were synthesized by sol-gel method and then applied to the photocatalytic degradation at natural pH and room temperature of two anionic dyes chosen in this study which are widely used in industry and group under two types: azo (methyl red (RMe)), and triphenylmethane (bromothymol blue (BBT)). These dyes have different chemical structures and substituents, which had an important impact on their reactivities towards the adsorption and photocatalytic process, as well as their degradation reaction paths.

The SrFeO_3 and SrPbO_3 photocatalysts have been characterized by XRD, FTIR and UV-visible spectroscopy.

The photolysis results obtained showed that the degradation rate of RMe alone was only 16% after 4 hours of exposure to sunlight.

The photocatalytic activity reveals that the degradation of methyl red on the SrFeO_3 catalyst alone is superior in comparison with SrPbO_3 in the presence of methyl red with a degradation efficiency of 56%. The R-Me elimination rate by adsorption is estimated at 23% in both cases. Furthermore, BBT exhibits an adsorption rate of 73% on SrPbO_3 after 30 minutes, indicating that adsorption is an efficient process for its elimination.

The discoloration of RMe is carried out by the oxidative action of hydroxyl radicals produced in the medium.

Keywords : Dye; mixed oxides; Adsorption; Photocatalysis.

المخلص

في هذه الدراسة ، تم تصنيع المحفزات الضوئية SrFeO_3 و SrPbO_3 بطريقة gel-sol ثم طبقت على التحلل الضوئي عند درجة الحموضة الطبيعية ودرجة حرارة الغرفة لاثنتين من الأصباغ الأنيونية المختارة في هذه الدراسة والتي تستخدم على نطاق واسع في الصناعة وتم تجميعها تحت نوعين: مركبات azo (أحمر الميثيل (RMe)) وثلاثي فينيل ميثان (أزرق بروموتيمول (BBT)). تحتوي هذه الأصباغ على تركيبات كيميائية وبدائل مختلفة ، والتي كان لها تأثير كبير على تفاعلاتها تجاه عملية الامتزاز والتحفيز الضوئي ، وكذلك على مسارات تفاعل التحلل. تم تمييز المحفزات الضوئية SrFeO_3 و SrPbO_3 بواسطة XRD و FTIR والتحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية.

أظهرت نتائج التحلل الضوئي أن معدل تحلل RMe وحده كان 16% فقط بعد 4 ساعات من التعرض للشمس. يكشف نشاط التحفيز الضوئي أن تحلل الميثيل الأحمر على محفز SrFeO_3 متفوق مقارنة بـ SrPbO_3 فقط في وجود أحمر الميثيل بكفاءة تحلل تبلغ 56%. معدل التخلص من R-Me عن طريق الامتزاز 23% في كلتا الحالتين. علاوة على ذلك ، يُظهر BBT معدل امتصاص بنسبة 73 % على SrPbO_3 بعد 30 دقيقة ، مما يشير إلى أن الامتزاز عملية فعالة للتخلص منه. يتأثر لون RMe بفعل الأكسدة لجذور الهيدروكسيل المنتجة في الوسط.

الكلمات الرئيسية : صبغ؛ أكاسيد مختلطة الامتزاز؛ التحفيز الضوئي.