

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de **Génie des Procédés**

N° :...../2023

## **MEMOIRE DE MASTER**

**DOMAINE: Sciences et Technologies**

**FILIERE: Génie des Procédés**

**SPECIALITE: Génie des Procédés des Matériaux**

### **Thème**

**Synthèse et caractérisation des oxydes de type Pérovskite à partir  
d'une source végétale, pour une application en photocatalyse  
solaire**

**Présenté Par : LABED Asma**

**Encadré Par : Dr. BOUCHAIR Abdennour**

**MAKHLOUFIA Meriem**

**Dr. SAYOUD Nassim**

**Date de soutenance: 27/06/2023**

#### **Jury de Soutenance**

<b>Président :</b>	<b>A. BOUKHEMKHEM</b>	<b>MCA</b>	<b>Univ MSB jijel</b>
<b>Encadreur :</b>	<b>A. BOUCHAIR</b>	<b>MCB</b>	<b>Univ MSB jijel</b>
<b>Co-Encadreur :</b>	<b>N. SAYOUD</b>	<b>MCB</b>	<b>Univ MSB jijel</b>
<b>Examineur :</b>	<b>S. BENHABILES</b>	<b>MCB</b>	<b>Univ MSB jijel</b>

**Promotion : 2022 /2023**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# *Remerciements*

Tout d'abord, nous remercions **ALLAH** le tout puissant de nous avoir donnée la force, la volonté, le courage et la patience pour achever ce travail.

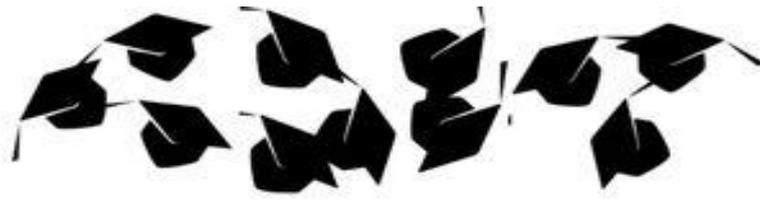
Nous remercions également nos familles pour les sacrifices qu'elles ont faits pour que nous terminions nos études.

Nous tenons notamment à exprimer notre profonde gratitude à nos encadreurs **Dr. BOUCHAIR Abdennour** et **Dr. SAYOUD Nassim** pour nous avoir proposé cet intéressant thème, orienté, conseillé et les efforts qu'ils ont déployé pour l'élaboration de ce travail.

Nous remercions profondément les membres du jury **Dr. BOUKHEMKHEM Ali** et **Dr. BENHABILES Sadjia** qui ont fait l'honneur de juger notre travail.

Et en fin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce projet de fin d'études.





## *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail à :

Qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui

Mes chers parents «**SAMIR**» et «**SOUAD**»

Qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté

À qui je dois tout

«Que dieu les protège»

Mes chers frères «**Wail**» et «**Louai**»

Ma chère sœur «**Anfal**»

Mes chères tantes «**Fahima**», «**Naima**» et «**Sihem**»

Mes chères cousines «**Madjeda**», «**Razane**» et «**Messaouda**»

Mon cher cousin «**Athman**»

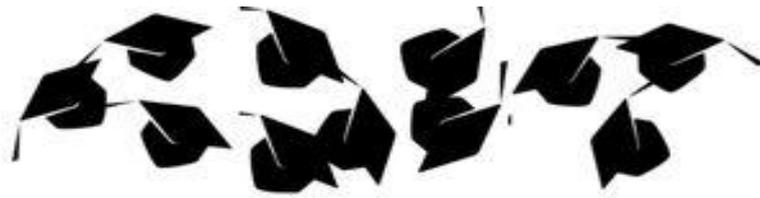
Ma partenaire de travail «**Meriem**»

Tous mes collègues et amis et tous qui m'ont un jour enseigné



*Asma*





## *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail à :  
Mon très cher père **Mahmoud** puisse dieu le tout puissant  
l'accueillir dans son vaste paradis.

Ma très chère mère **Nadjia**  
Qui a sacrifié sa vie, afin de faire de moi ce que je suis  
Que Dieu la protège.

Mes chères :  
sœurs: **Halima, Nihed, Houda**  
Frères: **Mohammed al salah, Meheddine, Abd allah**

Toutes mes amies : **Ilhem, Samah, Chaima**

Tous les étudiants de  
\*Génie des Matériaux\*

Promotion 2023

Ma partenaire de travail «**Asma**»

**Meriem**



# Sommaire

## Liste des figures

## Liste des tableaux

## Liste des abréviations

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Recherche Bibliographique</b>	
I.1. Généralités sur les pérovskites .....	3
I.1.1. Introduction .....	3
I.1.2. structure de pérovskites .....	3
I.1.3. Facteurs de stabilité de la structure pérovskite .....	4
I.1.3.1. Ionicité des liaisons .....	5
I.1.3.2. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t).....	5
I.1.4. Type des pérovskites .....	6
I.1.4.1. Pérovskite tétragonale.....	6
I.1.4.2. Pérovskite orthorhombique.....	6
I.1.4.3. Pérovskite rhomboédrique .....	7
I.1.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique .....	7
I.1.4.5. Polymorphisme .....	8
I.1.5. Les méthodes de préparation (méthodes de synthèse).....	8
I.1.5.1. Méthode solide (céramique) ... ..	8
I.1.5.2. Méthode sol-gel .....	9
I.1.5.3. Méthode Co-précipitation.....	9
I.1.6. Avantages et inconvénients des méthodes.....	10
I.1.7. Propriétés des oxydes pérovskites et leurs applications .....	10
I.1.7.1. Propriétés électriques .....	10
I.1.7.2. Propriétés catalytiques .....	11
I.1.7.3. Propriétés photocatalytique .....	11
I.2. Photocatalyse hétérogène solaire.....	11
I.2.1. Généralités .....	11
I.2.1.1. Définition de la photocatalyse hétérogène solaire .....	12
I.2.1.2. Mécanisme.....	12
I.2.1.3. Facteur influençant la capacité de la photocatalyse solaire .....	14
I.2.1.4. Domaines d'application de la photocatalyse .....	14

I.2.1.5. Matériaux à propriétés photocatalytique .....	15
I.2.1.6. Avantages de la photocatalyse.....	15

## **Chapitre II :Préparation et caractérisation des matériaux**

Introduction.....	16
II.1. Préparation du catalyseur CE900 .....	16
II.2. Préparation de la pérovskite par la méthode solide.....	18
II.2.1. Mode opératoire .....	18
II.3. Méthodes de caractérisation .....	20
II.3.1. Diffraction des Rayons X.....	20
II.3.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	20
II.3.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	21
II.3.4. La surface spécifique BET .....	22
II.4. Résultats et discussion.....	22
II.4.1. caractérisation du photocatalyseurCE900 .....	22
a. Spectroscopie infrarouge (FTIR) .....	23
b. Microscopie électronique à balayage .....	24
c. Analyse chimique élémentaire .....	24
d. Surface Spécifique .....	25
e. Energie de Gap.....	25
II.4.2. Pérovskite CaTiO <sub>3</sub> .....	26
a. Diffraction des Rayon X... ..	26
b. Spectroscopie infrarouge (FTIR) .....	27
c. Microscopie électronique à balayage.....	28
d. Analyse chimique élémentaire.....	29
e. Surface spécifique.....	31

## **Chapitre III : La photodégradation du bleu de méthylène le par catalyseur préparé à partir de l'algue brute**

Introduction.....	32
III.1. Photodegradation du BM sur CE900 .....	32
III.1.1.Polluant teste.....	32
III.1.2.Tests Photo catalytiques.....	32
III.2.Cinétique de la photodegradation .....	33
III.2.1. Effet de masse du photocatalyseur CE900.....	33

III.2.2. Détermination de temps d'équilibre.....	34
III.2.3. Effet du temps de contact et de la concentration du colorant sur la photodegradation de BM par CE900 .....	35
III.2.4. Effet de pH.....	38
<b>Conclusion générale</b> .....	40

**Références Bibliographiques**

**Résumé**

## **Liste des figures**

## Chapitre I

Figure.I.1. Structure pérovskite cubique $Pm\bar{3}m$ , (a) Structure idéale de la pérovskite $ABX_3$ , (b) Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres $BX_6$ , (c) les positions atomiques.....	4
Figure I.2. Pérovskite Orthorhombique ( $LaMnO_3$ ) selon l'orientation [110].	6
Figure I.3. Structure rhomboédrique de pérovskite selon l'orientation [111].	7
Figure.I.4. Les différentes étapes de synthèse par la méthode céramique.	9
Figure I.5. Interaction entre la lumière et le semi-conducteur.	13
Figure I.6. Principe de la photocatalyse sur un semi-conducteur ( $ZnO$ ).	14
Figure I.7. Domaines d'application de la photocatalyse.	15

## Chapitre II

Figure II.1. Préparation de CE900	17
Figure II.2. Les produits de départ utilisés ( $TiO_2$ et CE900)	18
Figure II.3. Les échantillons après le rebroyage.	18
Figure II.4. Procédure d'élaboration de nos échantillons par la méthode solide	19
Figure II.5. Diffractomètre à Rayon X	20
Figure II.6. Spectromètre FTIR.....	21
Figure II.7. MEB (ENPC).	21
FigureII.8. Analyseurs de physisorption	22
Figure II.9. DRX du CE900.	23
Figure II.10. Spectre IR de CE900.	23
Figure II.11. Image MEB de CE900.	24
Figure II.12. Analyse élémentaire par EDX du CE900.....	25
Figure II.13. La courbe d'Energie de Gap.	26
Figure II.14. DRX de $CaTiO_3$ préparés à différentes températures.....	27
Figure II.15. Spectre IR de $CaTiO_3$ préparés à différentes températures.	28
Figure II.16. Image MEB de $CaTiO_3$ préparés à différentes températures.	29
Figure II.17. L'analyse chimique de $CaTiO_3$ préparés à différentes températures.	30

### Chapitre III

Figure III.1. Structure chimique du bleu de méthylène.....	32
Figure III.2. Procédure des tests photocatalytique .....	33
Figure III.3 Effet de masse deCE900 sur la photodégradation de BM (V=20ml, pH= 11, W=250rpm).....	34
Figure III.4. L'effet du temps de contact et de la concentration du colorant sur la photo BM dégradation .....	35
Figure III.5. Cinétique de pseudo- premier ordre.....	36
Figure III.6. Cinétique de pseudo- seconde ordre .....	37
Figure III.7 Effet de la solution de ph initiale sur la photodegradation de BM (V =20ml, solution, mCE900= 0.02g, W=250rpm).....	39

## **Liste des tableaux**

## **Chapitre I**

Tableau.I.1. Les différentes symétries adoptées par la structure pérovskite.....5

Tableau.I.2. Avantages et inconvénients des trois méthodes. ....10

## **Chapitre II**

Tableau II.1. Analyse chimique du CE900.....25

Tableau II.2. Résultats BET du CE900 .....25

Tableau II.3. Paramètres de maille de CaTiO<sub>3</sub> à préparés différentes températures. 26

Tableau II.4. Analyse chimique de CaTiO<sub>3</sub> préparés à 1100 °C.....30

Tableau II.5. Résultats BET des matériaux préparés. ....31

## **Chapitre III**

Tableau III.1. Paramètres de pseudo-premier ordre de la photodégradation du colorant sur CE900.....37

Tableau III.2. Paramètres de pseudo-second ordre de la photodégradation du colorant sur CE900.....38

Tableau III.3. Pourcentage de photodégradation du BM par certain catalyseur .....39

## **Liste des abréviations**

DRX: Diffraction des rayons X

FTIR : Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

MEB : Microscopie électronique à balayage

BET : Méthode Brunauer, Emmet et Teller

BM : Bleu de Méthylène

CEN : Corallina Elongata

CE900 : Corallina Elongata traitée à 900 °C

$\text{CaTiO}_3^0$  : Titanate de Calcium sans traitement thermique

$\text{CaTiO}_3^7$  : Titanate de Calcium traité à 700 °C

$\text{CaTiO}_3^9$  : Titanate de Calcium traité à 900 °C

$\text{CaTiO}_3^{11}$  : Titanate de Calcium traité à 1100 °C

$C_0$  : concentration initiale de BM dans la solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_{\text{eq}}$  : Concentration BM à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$K_1$  : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre

$K_2$  : Constante de vitesse de pseudo-second ordre

M : masse d'adsorbant (g)

$Q_{\text{edeg}}$  : quantité de BM dégradé à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$Q_{\text{eth}}$  : quantité théorique de BM à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$Q_{\text{max}}$  : quantité maximale de BM dégradé ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$R^2$  : Facteur de corrélation

T : Température (°C)

# **Introduction générale**

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'utilisation intensive de l'eau et la demande de plus en plus croissante par l'ensemble des activités agricoles et industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce sur la planète [1].

La présence des produits organiques dans l'eau est considérée comme un problème écologique à cause de leur potentiel de risque toxicologique sur les organismes vivants, même à faible concentration. Le faible potentiel d'élimination des produits organiques par les usines de traitement des eaux usées impose une recherche des nouvelles technologies plus efficaces [2].

De nos jours, la recherche sur les procédés d'oxydation avancée (POA) est devenue un sujet d'actualité, ces technologies, favorisées par la production des radicaux puissants : les radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$ , ont montré leur capacité d'oxyder efficacement la plupart des polluants organiques d'une manière non sélective jusqu'à la minéralisation en carbone inorganique ( $\text{CO}_2$ ) et eau [3,4].

Les pérovskites, ayant une formule générale  $\text{ABO}_3$ , sont intéressantes comme catalyseurs en raison de leur haute mobilité ionique. Par substitution partielle des cations A ou B, avec différence de valence, les défauts ioniques ou des changements dans les états de valence de l'actif catalytique métal B peut être induite dans la pérovskite influant sur son activité catalytique et la conductivité [5-6].

Les caractérisations des oxydes type pérovskite  $\text{ABO}_3$ , dépendent fondamentalement la nature des ions A et B et de leur état de valence [7-8], bien que leurs natures influencent la stabilité de la pérovskite.

Les oxydes pérovskites sont habituellement synthétisés par une variété de méthodes comprenant la réaction à l'état solide, Co-précipitation, la technique hydrothermale et la sol-gel [9].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la préparation des catalyseurs (CE900, et pérovskites) à partir d'une algue rouge appelée *Corallina Elongata*.

Nos matériaux ont été caractérisé par la Diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la détermination de la surface spécifique par l'adsorption de l'azote de Brunauer, Emet et Teller (BET), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et l'analyse chimique élémentaire par (EDX). Ensuite nous avons étudié leur capacité de la photodégradation d'un colorant cationique qui est le bleu de

méthylène (BM). Nous avons étudié l'influence de divers paramètres comme le pH, la concentration initiale du colorant et la masse du catalyseur sur la quantité éliminée.

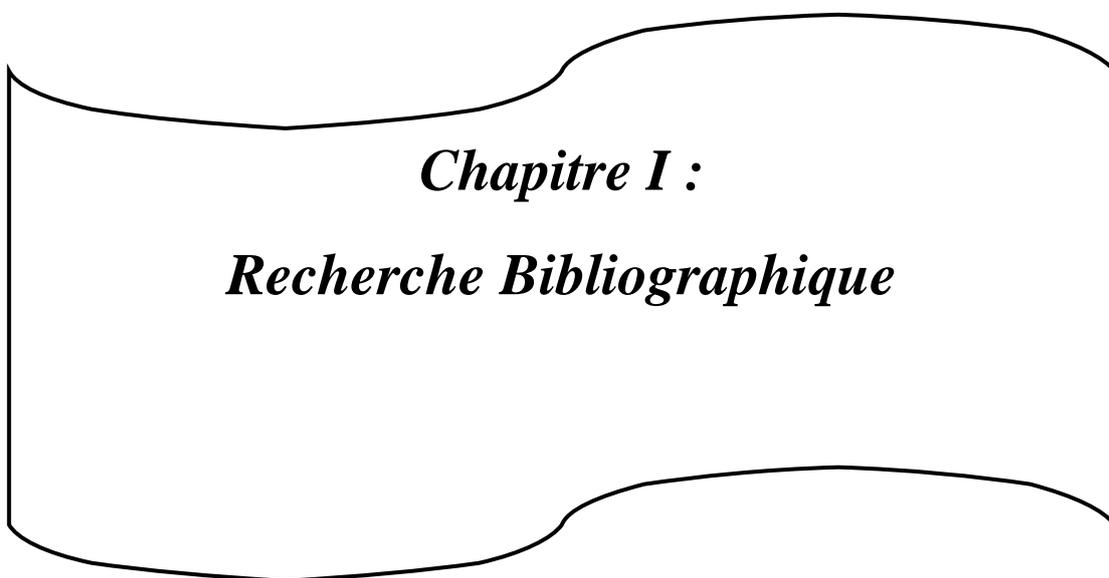
Le travail de ce mémoire est alors divisé en trois chapitres principaux :

- Dans le premier chapitre, on a présenté une recherche bibliographique relative à des rappels sur les pérovskites, et le phénomène de la photodégradation.

- Dans le deuxième chapitre, on a présenté La préparation et la caractérisation des différents matériaux synthétisés ; les techniques et les protocoles expérimentales utilisés.

- Le troisième chapitre est consacré aux tests photocatalytiques du bleu de méthylène.

Et enfin nous terminons par une conclusion.



***Chapitre I :***  
***Recherche Bibliographique***

### I.1. Généralité sur les Pérovskites

#### I.1.1. Introduction

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  $\text{CaTiO}_3$  avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique  $\text{ABX}_3$ , 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, iode, sulfure ou hydruure. [10] Il existe deux grands types de matériaux pérovskites:

- ❖ Les Pérovskites simples, pour lesquelles les sites A et B sont occupés par un seul type de cation, comme  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ...
- ❖ les Pérovskites complexes, où les sites A et/ou B sont occupés simultanément par au moins deux cations différents, comme pour les compositions  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ,  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ... Cette catégorie englobe les solutions solides entre plusieurs composés à structure Pérovskite (simples ou complexes). Dans ce type structural, il peut exister, ou non, un ordre dans l'arrangement des cations au sein de la structure. [11]

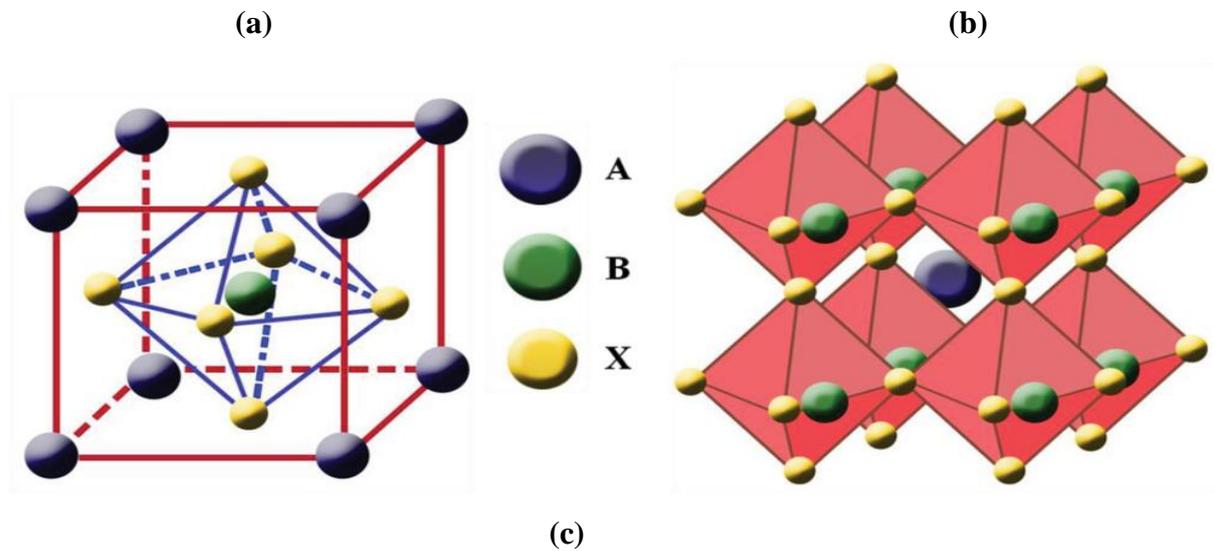
#### I.1.2. Structure de la Pérovskite

La structure de type Pérovskite est idéalement cubique où B est placé au centre du cube entouré de huit ions de A qui sont situés au sommet du cube et six ions  $\text{O}^{2-}$ , formant un octaèdre, occupent les centres des faces, cette structure peut être aussi représentée en faisant une translation de l'arête  $a$  de  $a/2$  selon les trois axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ , ce qui permet d'avoir l'atome B au sommet de la maille.

Le cation A peut représenter un élément d'une terre rare de grande taille, un alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba...), un alcalin (K, Na...) ou tout autre cation de grande taille. Le cation B, plus petit, est un métal de transition 3d, 4d ou 5d (Mn, Co, Mo, Ta). [12]

La maille Pérovskite de plus haute symétrie est cubique. Les cations B, de coordinence 6, forment, avec les anions X, des octaèdres  $\text{BX}_6$  (schématisés dans la Figure I.1); ceux-ci se touchent en leurs sommets formant un réseau tridimensionnel d'octaèdres. Les

cations A sont situés dans les volumes vacants formés par les octaèdres et ont une coordinence de 12.



Atome	Emplacement	Position
A	(2a)	(0, 0, 0)
B	(2a)	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )
X	(6b)	( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , 0) ( $\frac{1}{2}$ , 0, $\frac{1}{2}$ ) (0, $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ )

**Figure.I.1.** Structure Pérovskite cubique  $Pm\bar{3}m$ , (a) Structure idéale de la Pérovskite  $ABX_3$ , (b) Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres  $BX_6$ , (c) les positions atomiques. [13]

### I.1.3. Facteurs de stabilité de la structure Pérovskite

Dans la structure Pérovskite idéale, les octaèdres  $BO_6$  forment un réseau 3D non déformé. La structure cristalline peut voir sa symétrie abaissée ou bien être distordue suivant la nature des cations A et B. Deux facteurs influent essentiellement sur la stabilité de la structure Pérovskite : l'ionicité des liaisons anion-cation et le facteur de tolérance de Goldschmidt. [14]

Dans cette étude, l'anion utilisé sera toujours  $O^{2-}$  et ce sont donc les cations A et B qui vont avoir un impact sur la symétrie de la structure. En effet, la stabilité de la Pérovskite dépend des rayons ioniques ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et l'anion, ici l'oxygène.

**I.1.3.1. Ionicité des liaisons**

La différence d'électronégativité entre les ions d'une structure Pérovskite  $ABO_3$  permet d'avoir un aperçu de la stabilité de la structure [15]. Les structures Pérovskites seront d'autant plus stables thermiquement que le caractère ionique des liaisons cation-anion sera prononcé. L'ionicité des liaisons peut se calculer par la formule suivante :

$$x = \frac{x_{A-O} + x_{B-O}}{2}$$

Où  $x_{A-O}$  et  $x_{B-O}$  sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et les oxygènes associés. [16]

**I.1.3.2. Facteur de tolérance de Goldschmidt (t)**

Goldschmidt a défini un critère géométrique, appelé facteur de tolérance t ou de Goldschmidt, qui tient compte de la distance entre les ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure Pérovskite, [17]

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} \dots\dots\dots (1)$$

$r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  désignent les rayons des ions A, B, O respectivement.

Expérimentalement la structure Pérovskite correspond au domaine des valeurs du facteur de tolérance t, d'où  $0,85 < t \leq 1$ , et suivant sa valeur, on observe des structures cubiques plus ou moins distordues comme le montre le tableau

**Tableau.I.1.** Les différentes symétries adoptées par la structure Pérovskite.

Valeur de t	Symétrie observé
$t < 0,85$	Passage de Pérovskite à fluorine
$0,85 < t < 0,9$	Orthorhombique
$0,9 < t < 1$	Rhomboédrique
$t = 1$	Cubique
$1 < t < 1,06$	Hexagonale

La stabilité de la structure dépend aussi de la polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la Pérovskite type covalente est moins stable que la Pérovskite ionique). [18]

### I.1.4. Type des Pérovskites

#### I.1.4.1. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une Pérovskite tétragonale est le probablement  $\text{BaTiO}_3$  ferroélectrique à la température ambiante avec  $a = 3.994 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.038 \text{ \AA}$  et  $Z = 1$ . Dans ce cas, les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à  $1.86 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.00 \text{ \AA}$  et une plus longue à  $2.17 \text{ \AA}$ ). Le Baryum est coordonné, par quatre oxygène à  $2.80 \text{ \AA}$ , quatre à  $2.83 \text{ \AA}$  et quatre autres à  $2.88 \text{ \AA}$ . Dans l'iso type  $\text{PbTiO}_3$ , les polyèdres  $\text{TiO}_6$  sont plus tordus que dans  $\text{BaTiO}_3$ , 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 [19].

#### I.1.4.2. Pérovskite orthorhombique

La structure  $\text{GdFeO}_3$  est probablement la plus illustrative de toutes les Pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est  $\text{Pbnm}$  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  $c \sim 2a'$ . [20]

Un grand nombre de composés de lanthanide de type  $\text{LnCrO}_3$ ,  $\text{LnGaO}_3$ ,  $\text{LnFeO}_3$ ,  $\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{LnRhO}_3$ ... etc. [21]

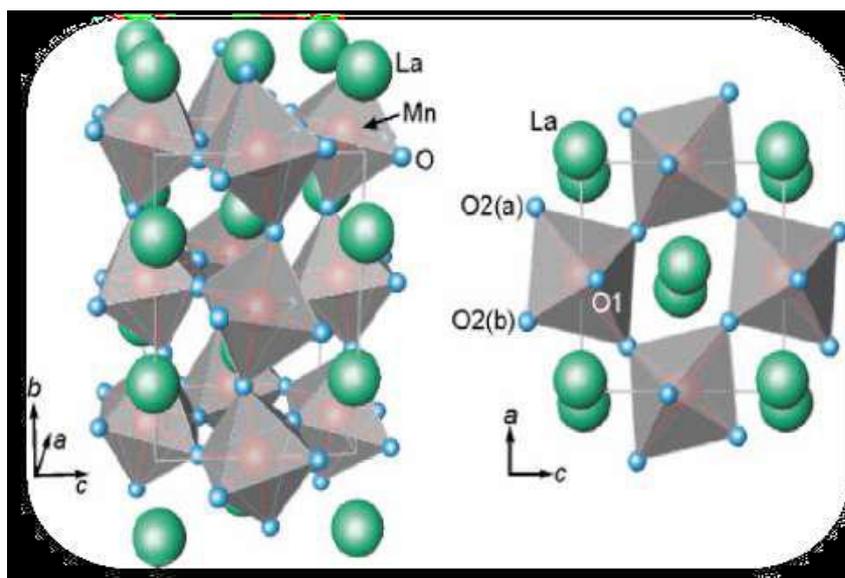
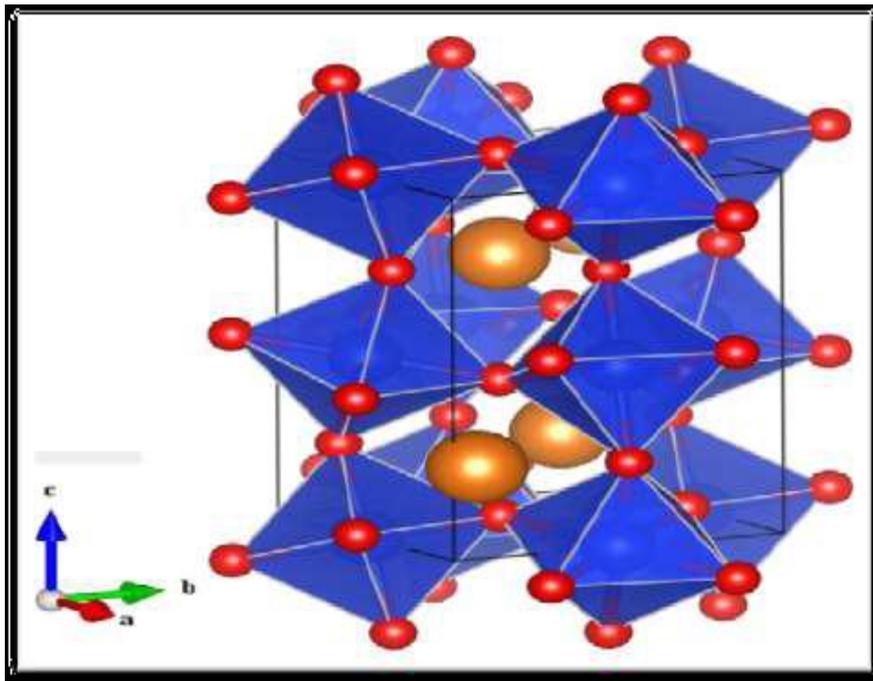


Figure I.2. Pérovskite Orthorhombique ( $\text{LaMnO}_3$ ) selon l'orientation [110].

### I.1.4.3. 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  $\alpha \sim 90^\circ$  où  $\alpha \sim 60^\circ$ . 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  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{PrAlO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$  et  $\text{LaCoO}_3$ .

$\text{LaCoO}_3$  a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais aux températures élevées il subit deux transitions de phase intéressantes [22] 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  $937^\circ\text{C}$  une deuxième transition se produit, dans laquelle le groupe d'espace R3 est maintenu mais l'angle change de  $60.4^\circ$  à  $60.0^\circ$  [23]



**Figure I.3.** Structure rhomboédrique de Pérovskite selon l'orientation [111].

### I.1.4.4. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires ( $\text{BiMnO}_3$ ,  $\text{BiScO}_3$ ) monocliniques ou ( $\text{AgCuF}_3$  et  $\text{CsPbI}_3$ ,  $\text{PbSnO}_3$ ,  $\text{BiCrO}_3$ , etc.), tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup de cas, ces mailles se sont avérées être des pseudos mailles d'une vraie maille

multiple. Par exemple ; les phases de-type  $\text{GdFeO}_3$  ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo maille monoclinique avec  $a \sim b \sim a'$  et  $\beta \sim 90^\circ$ . [24]

### I.1.4.5. Polymorphisme

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  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{KNbO}_3$  on observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures :

**Rhomboédrique ↔ Orthorhombique ↔ Tétragonale ↔ 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 [25].

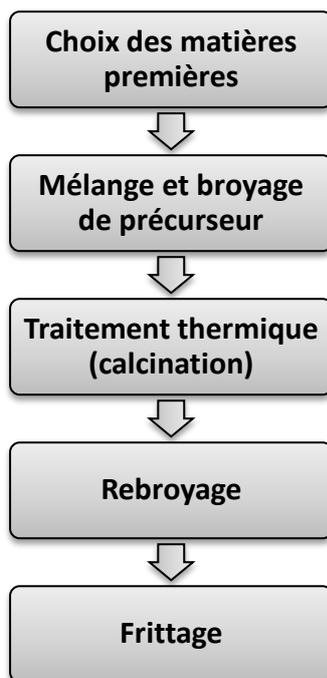
### I.1.5. Les méthodes de préparation (méthodes de synthèse des Pérovskites)

La chimie de solide offre divers modes de préparation des oxydes mixtes, on trouve deux voies principales: la préparation par la réaction à la voie solide et par la voie humide qui contiennent plusieurs techniques. [26]

#### I.1.5.1. Méthode solide (céramique)

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle a été utilisée pour des études cristallographiques [27]. Elle consiste à broyer intimement une quantité stoechiométrique des composés solides, puis calciner la poudre obtenue à la température de cristallisation du composé. Ses inconvénients sont les températures de calcination élevées et l'hétérogénéité des poudres ainsi que les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus.

Les étapes décrivant cette méthode sont illustrées sur l'organigramme suivant



**Figure.I.4.** Les différentes étapes de synthèse par la méthode céramique [26].

### I.1.5.2. Méthode sol-gel

Sol-gel est une technique réalisée pour la première fois par Eblmen qui décrit en 1845 «la conversion en verre solide à l'acide silicique exposé à l'air humide».

Le principe de base de cette méthode repose sur: une solution initiale dit «sol» qui constituée en général des précurseurs qui peut-être des composés inorganiques tel que les sels métalliques ou des composés organiques comme les alkoxydes métalliques, un solvant (généralement un alcool), parfois un catalyseur et de l'eau, se transforme par un ensemble des réactions (l'hydrolyse et la condensation) à température ambiante en un solide dit «gel». [28.29.30]

### I.1.5.3. Méthode Co-précipitation

Co-précipitation est une technique largement utilisé dans la synthèse des oxydes mixtes tel que les Pérovskites. Cette méthode consiste à dissoudre dans l'eau les précurseurs métalliques A et B de la structure pérovskite, puis à faire précipiter ces cations par l'addition d'un agent précipitant tel que l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH) ou l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>). Dans cette technique l'évolution de la précipitation est suivie par la mesure du pH de mélange. Une fois l'opération de précipitation est terminée le précipité subit est filtré et lavé pour enlever les impuretés, puis en lève le produit obtenue est séché

afin d'évaporer le solvant. Ce dernier après un traitement thermique de calcination est transformé en un oxyde mixte de type Pérovskite. [31.32.33]

### I.1.6. Avantages et inconvénients des méthodes

**Tableau.I.2.** Avantages et inconvénients des trois méthodes. [34]

Méthode	Avantages	Inconvénients
Solide	*Simple et facile à mettre en œuvre/ *Ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs.	*Faible vitesse des réactions à l'état solide. *Taille des grains élevée. *Inhomogénéité du produit final.
Sol-gel	*Ne nécessite pas des températures élevées. *Homogénéité de produit final. *Haute pureté. * Petite taille des cristallites.	*Coût des précurseurs élevé. *Temps de processus long. *Manipulation. d'une quantité importante des solvants.
Co-précipitation	*Basse température. *Faible contamination.	*Des traces d'impuretés peuvent être précipitées avec le produit.

### I.1.7. Propriétés des oxydes Pérovskites et leurs applications

Ces dernières années, les matériaux de type Pérovskite sont de plus en plus intéressants et importants en raison de la structure cristalline particulière qui influence sur les propriétés physiques, tels que la ferroélectricité, diélectrique, piézoélectrique, magnétorésistance, supraconductivité, l'activité catalytique et photocatalytique.

#### I.1.7.1. Propriétés électriques

Les Pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide ; (train à sustentation magnétique). Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur

en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance).

### **I.1.7.2. Propriétés catalytiques**

Les Pérovskites ont été largement étudiées ces dernières années, leurs propriétés catalytiques permettant également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [35], notamment, comme des électro catalyseurs dans les piles à combustible [36]. Plusieurs études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux alcalin [37.38]. Elles ont révélé un comportement électro catalytique très important vis-à-vis de dégagement et de la réduction de l'oxygène moléculaire à température ambiante. Notons que ces travaux ont signalé que l'activité catalytique des Pérovskites est liée principalement à la méthode de synthèse, la composition du matériau d'électrode et aux propriétés électriques du métal de transition dans ces oxydes.

### **I.1.7.3. Propriétés photocatalytique**

Les oxydes Pérovskites parmi les nombreux matériaux photocatalytiques qui se sont révélés très prometteurs et efficaces comme photocatalyseurs sous irradiation de la lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés pérovskites influe fortement sur la séparation des porteurs de charge photogénérés. Plusieurs travaux de recherches ont été menés sur les matériaux de Pérovskites tels que les titanates [39.40], les tantalates, les Pérovskites à base de vanadium et de niobium et les ferrites [41] ont montré une excellente activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis.

## **I.2. Photocatalyse hétérogène solaire**

### **1.2.1. Généralités**

La photocatalyse hétérogène est un procédé d'oxydation avancée d'une grande complexité regroupant une variété importante de réactions. Il permet de dégrader une multitude de composés non biodégradables connus (colorants, aromatiques, organohalogénés, composés phénoliques...) entraînant la minéralisation totale de molécules complexes, telles que les pesticides, les tensioactifs et les traces de médicaments pharmaceutiques [42].

La Photocatalyse hétérogène solaire présente plusieurs avantages :

- ❖ Elle permet de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses.
- ❖ Elle assure une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.
- ❖ Elle consomme moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération.
- ❖ Elle évite l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé.
- ❖ Elle utilise des rayons solaires naturels pour la réduction de la pollution.

### I.2.1.1. Définition de la photocatalyse hétérogène solaire

Le mot photocatalyse est un mot composé des deux parties ; la première partie photo signifie la lumière et la deuxième partie catalyse et signifie stimulation. Est un phénomène naturel, dans lequel une substance accélère la vitesse d'une photo-réaction chimique, induite par l'absorption de la lumière par un catalyseur ou une de molécule co-existante [43].

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [44] :

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

### I.2.1.2. Mécanisme

Le principe de la photocatalyse repose sur l'irradiation du semi-conducteur par des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite. Ceci se traduit par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, laissant une lacune électronique appelée un trou dans la bande de valence et donnant ainsi naissance à une paire d'électron/trou. Ces deux porteurs de charge (électron et trou) peuvent soit se recombiner en dégageant de la chaleur, soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur [45].

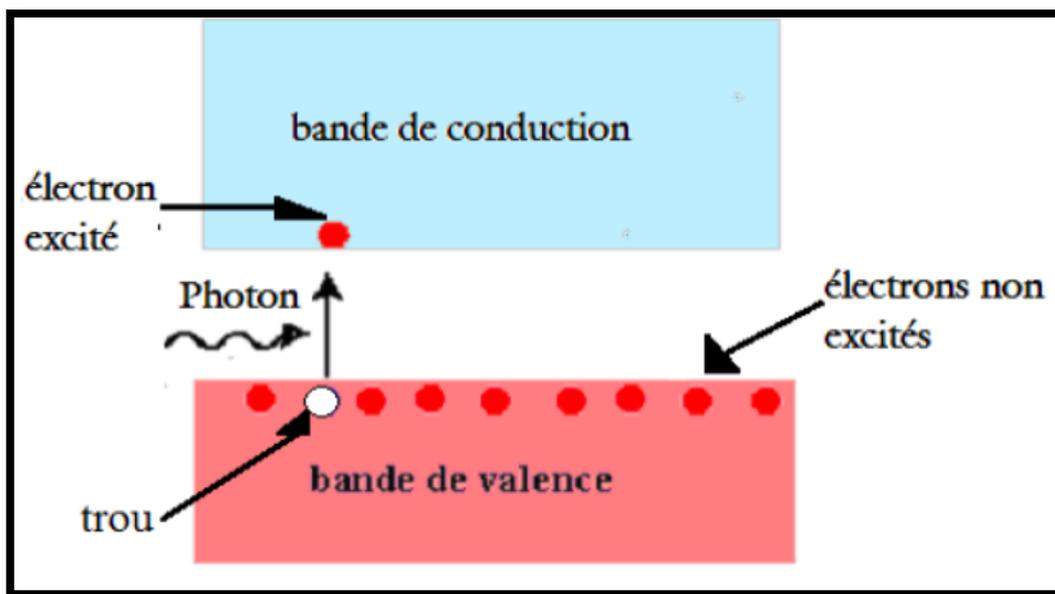


Figure I.5. Interaction entre la lumière et le semi-conducteur [45].

En phase liquide, le catalyseur se trouve en suspension dans le réactif, pour former une suspension colloïdale. Après séparation des paires (électron- trou), les électrons et les trous vont migrer vers la surface du photocatalyseur permettant ainsi l'activation des réactions d'oxydation et de réduction avec les espèces adsorbées. En effet, Les trous  $h^+$  réagissent avec les donneurs d'électrons tels que  $H_2O$ , les anions  $OH^-$  et les produits organiques  $R$  adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant  $OH^\cdot$  et  $R^\cdot$ . Les électrons réagissent avec les accepteurs tels que  $l'O_2$  pour former les radicaux super oxydes  $O_2^\cdot$ . Et par la suite  $H_2O_2$ .

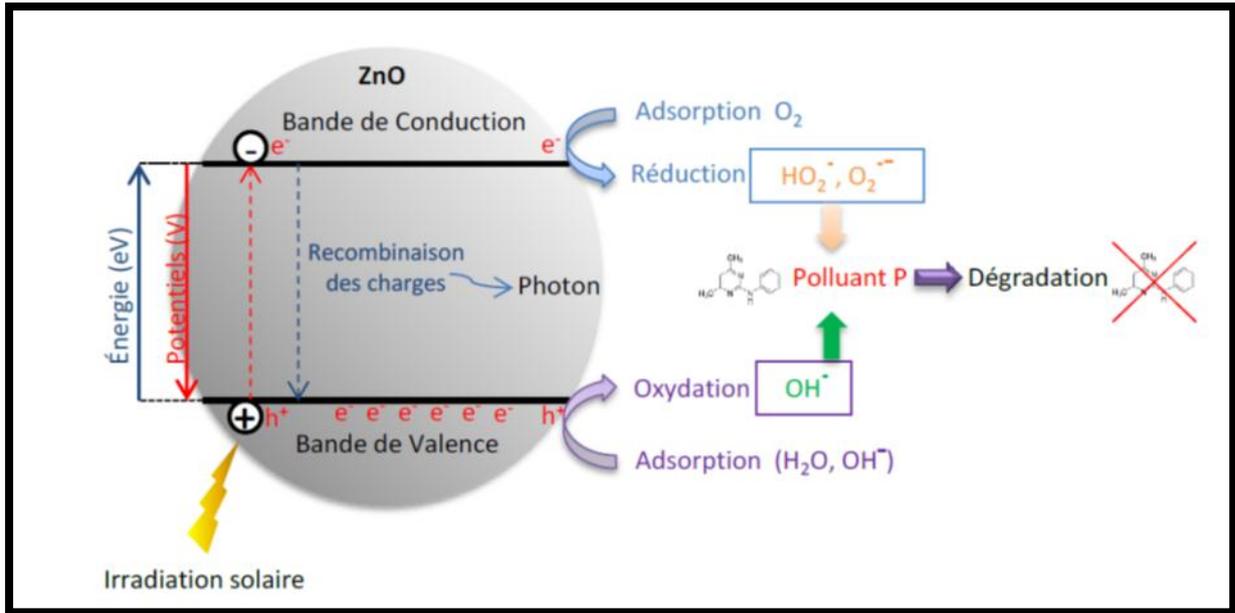


Figure I.6. Principe de la photocatalyse sur un semi-conducteur (ZnO) [46].

### I.2.1.3. Facteur influençant la capacité de la photocatalyse solaire

La capacité et la cinétique de la dégradation des polluants par photocatalyse solaire sont influencées par de nombreux paramètres : [47]

- Energie de gap
- La taille des cristallites
- La surface spécifique et la masse du catalyseur
- La masse du catalyseur
- Le pH de solution
- La température
- Concentration initiale des réactifs
- La température

### I.2.1.4. Domaines d'application de la photocatalyse

Le champ d'action de la photocatalyse est très étendu et ses applications très nombreuses dans les applications grand public et industrielles. Citons notamment:

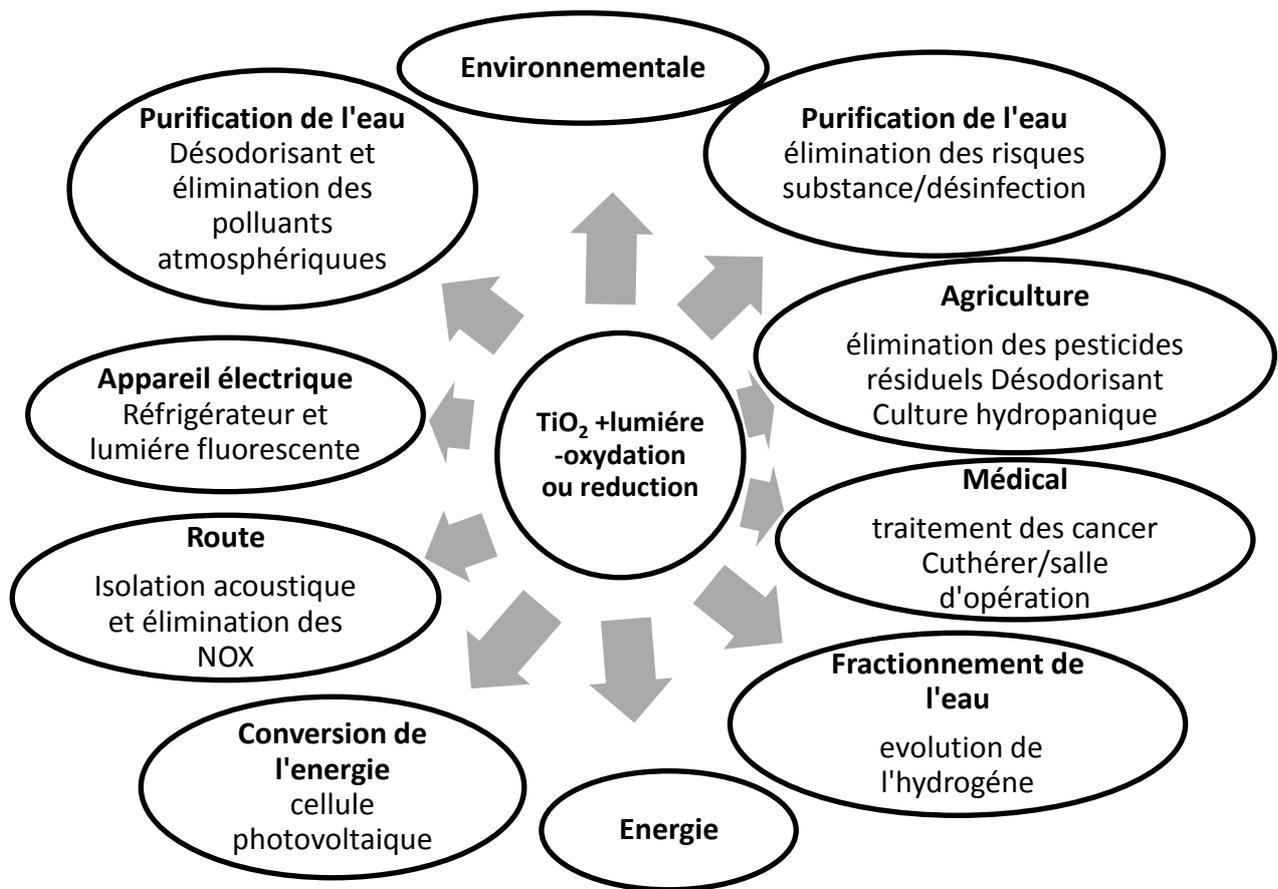


Figure I.7. Domaines d'application de la photocatalyse. [48]

### I.2.1.5. Matériaux à propriétés photocatalytique

Les catalyseurs utilisés dans le domaine de photocatalyse sont souvent des oxydes et sulfures métalliques (de type semi-conducteur comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ABO}_2$ , pérovskites  $\text{ABO}_3$ , Spinelles  $\text{AB}_2\text{O}_4$ ...).

### I.2.1.6. Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer [49] :

- ❖ C'est une technologie destructive et non sélective
- ❖ Minéralisation totale possible: formation de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  et autres espèces
- ❖ Elle fonctionne à température et pression ambiante
- ❖ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, moins cher
- ❖ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- ❖ Elle nécessite une faible consommation d'énergie.



***Chapitre II :***  
***Préparation et caractérisation des***  
***matériaux***

### Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la préparation d'un catalyseur solide, et d'une pérovskite à partir d'une algue rouge, très abondante sur les côtes de Jijel, c'est une algue nommée *Corallina Elongata*.

Après l'étape de la préparation, nous avons procédé à la caractérisation des matériaux en utilisant différentes techniques telles que l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la détermination de la surface spécifique par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET), la microscopie électronique à balayage (MEB) pour mieux définir les caractéristiques morphologiques de nos matériaux et l'analyse «élémentaire par (EDX).

Il est à noter que la majorité des techniques de caractérisations utilisées appartiennent au l'école Nationale Polytechnique de Constantine, Plateforme Technologique "Elaboration des Matériaux et Fabrication".

### II.1. Préparation du catalyseur CE900

L'algue naturelle *Corallina Elongata* (CEN) utilisée dans cette étude, a été prélevée au niveau des côtes ouest de la région de Jijel en mois de Février.

L'algue est lavée plusieurs fois à l'eau courante pour éliminer les poussières et les impuretés adhérentes, ainsi que le sel NaCl jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage claire, ensuite elle est rincée à l'eau distillée et séchée à l'étuve à une température de 105° C.

Après le broyage, l'échantillon est séché encore une fois à l'étuve, puis tamisé grâce à une pile de tamis de différentes ouvertures de mailles, on a pris la fraction ayant une granulométrie inférieure de 38 µm.

Nous avons testé, l'effet du traitement thermique sur les propriétés structurales de cette algue rouge, et nous avons choisi de la traiter à 900°C dans un four tubulaire pendant 2h, la température a été choisie à partir des résultats de l'analyse thermique, l'échantillon ainsi obtenu est noté (CE900), la figure II.1 résume les différentes étapes de traitement; [50]

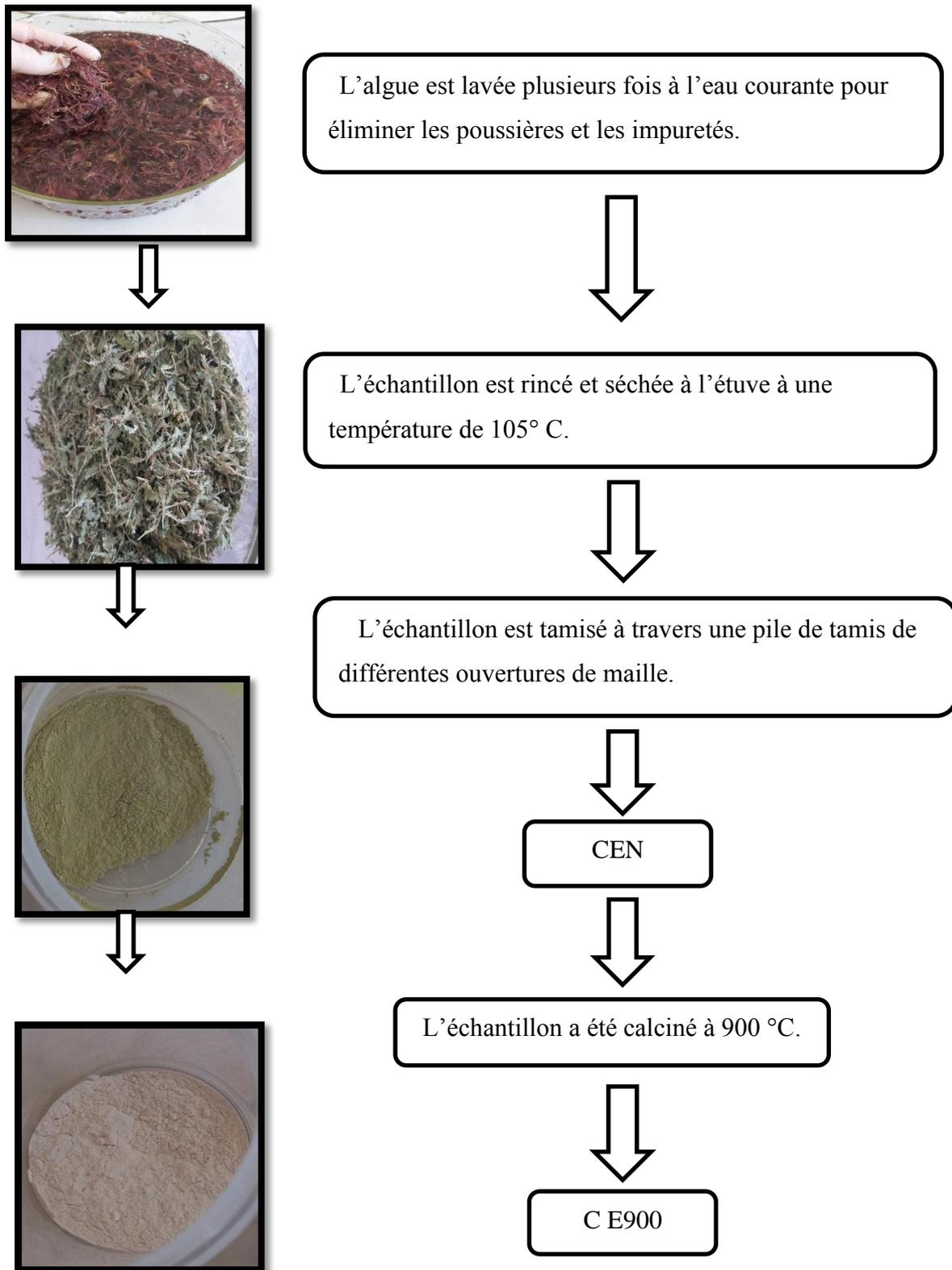
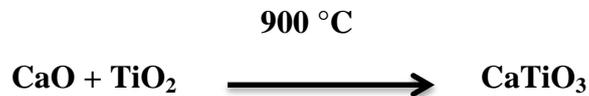


Figure II.1. Préparation de CE900

### II.2. Préparation de la Pérovskite par la méthode solide

Le mode de synthèse à l'état solide consiste à faire un mélange de plusieurs solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides, puis se produit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle. L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitante. [51]

Dans ce travail nous sommes particulièrement intéressés à la préparation par voie solide de matériaux oxyde mixte à structure définie type Pérovskite  $ABO_3$ , où A : Ca et B : Ti. [52] Cette Pérovskite ( $CaTiO_3$ ) est préparé par réaction à l'état solide entre (CE900 ; la source du [CaO]) et  $TiO_2$  selon la réaction suivante ;



#### II.2.1. Mode opératoire

Une quantité de CE900 a été mélangé avec  $TiO_2$  dans un mortier et mis sous forme de pastilles. Ces pastilles sont ensuite traité à différentes température (700, 900, 1100 °C) pendant 4 h, enfin les échantillons obtenu est conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement



**Figure II.2.** Les produits de départ utilisés ( $TiO_2$  et CE900)



**Figure II.3.** Les échantillons après le rebroyage.

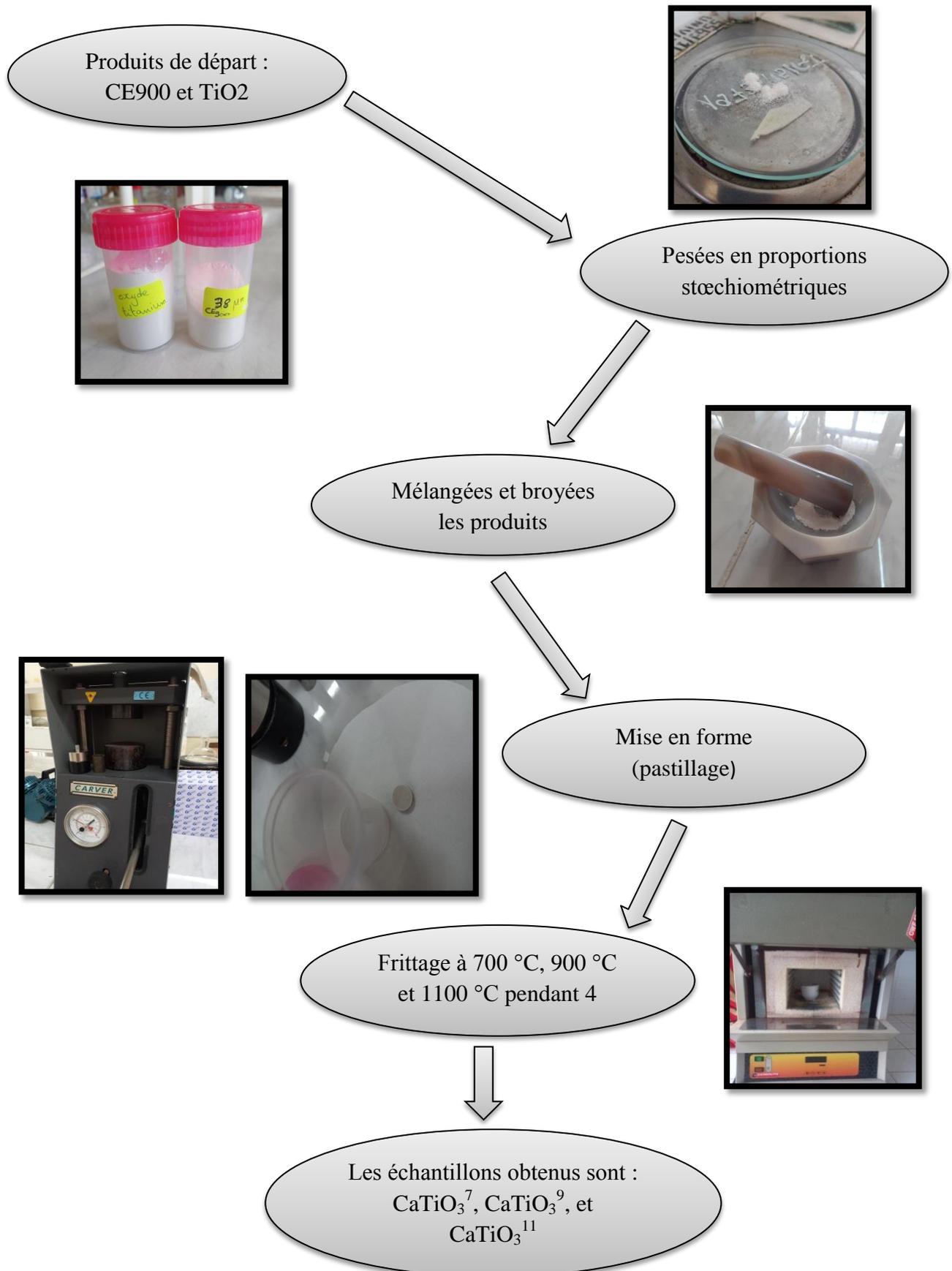


Figure II.4. Procédure d'élaboration de nos échantillons par la méthode solide

### II.3. Méthodes de caractérisation

#### II.3.1 Diffraction des Rayons X

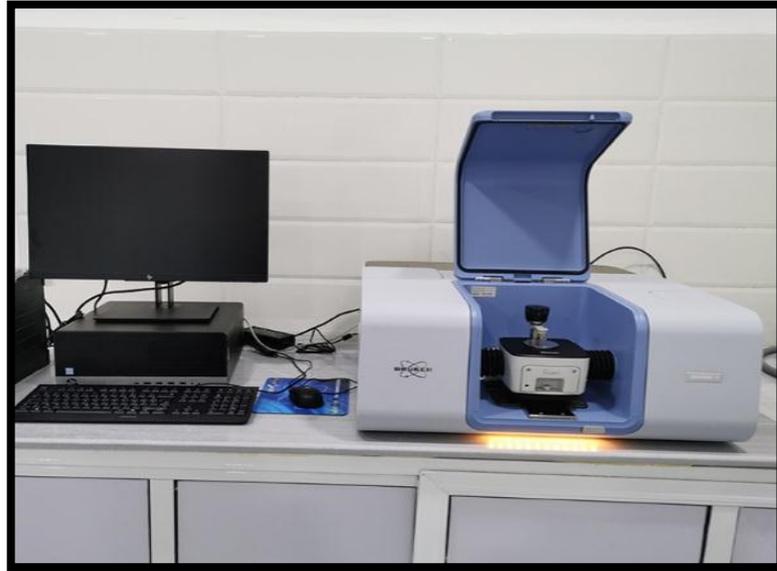
DRX est une technique qualitative qui permet d'identifier les structures cristallines. L'expérience de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées dans CRAPC de Bejaia. Les données ont été recueillies dans la gamme  $2\theta$  de 5 à 90 ° avec un pas de 0,013 °. [50]



**Figure II.5.** Diffractomètre à Rayon X  
(Marque Empyrean PANalytical, CRAPC de Bejaia).

#### II.3.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

FTIR est une technique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Elle est utilisée pour identifier et caractériser certains groupements fonctionnels existant dans un matériau à analyser. Les spectres IR des différents matériaux ont été effectués dans un domaine 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . [53]



**Figure II.6.** Spectromètre FTIR  
(**Marque Bruker, ENP de Constantine**). [54]

### II.3.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

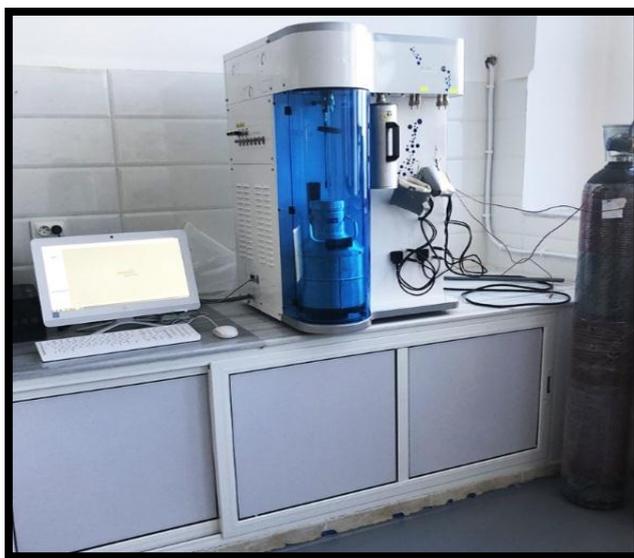
La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est un outil puissant d'observation des surfaces. Les images de MEB peuvent être facilement associées à des microanalyses et cartographies élémentaires obtenues par spectrométrie des rayons X. Elles se prêtent facilement à la numérisation et au traitement des images. [50]



**Figure II.7.** MEB  
(**Marque Quattro S, ENP de Constantine**). [54]

### II.3.4. La surface spécifique BET

Afin de déterminer la surface spécifique, Un analyseur automatique pour contrôler l'adsorption de gaz. Pour déterminer les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K, l'échantillon a été dégazé à 473K pendant six (06) heures. La surface spécifique de l'adsorbant a été déterminée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET). [50]



**Figure II.8.** Analyseurs de physisorption

(**Marque Quantachrome Autosorb-iQ, ENP de Constantine**). [54]

## II.4. Résultats et discussion

### II.4.1. caractérisation du photocatalyseur CE900

L'algue séchée a été caractérisée à l'aide de diverses techniques de caractérisation telles que FTIR, DRX, BET, MEB et EDX, qui ont montré que le matériau est essentiellement constitué de calcite contenant du magnésium. [50]

Après traitement à 900°C, l'algue sous forme de Calcite est transformée en CaO et MgO tel que le montre le spectre DRX de la figure II.9, Cette identification a été déterminée à partir de la phase (FCPDS 43-1001).

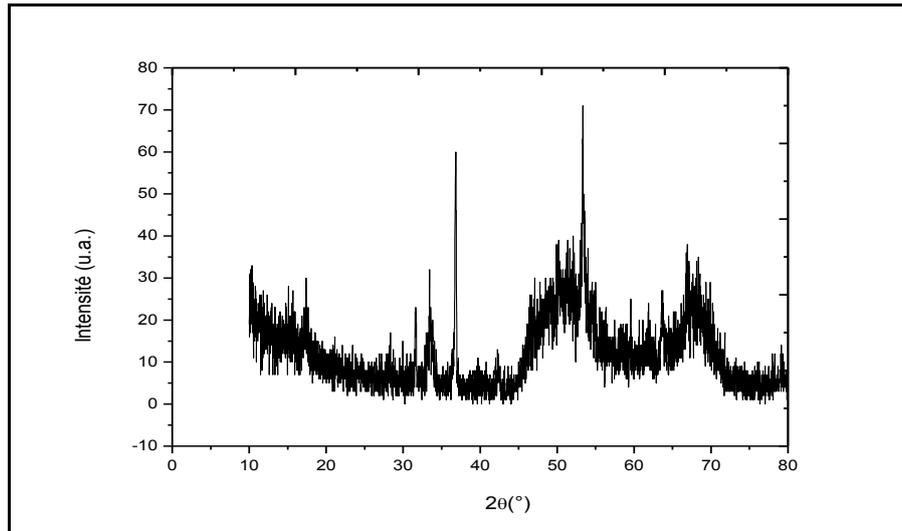


Figure II.9. DRX du CE900.

**a. Spectroscopie infrarouge (FTIR)**

Le spectre Infrarouge de l'algue traitée à 900°C figure II.10 montre ;

L'existence d'une bande à  $3780\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la liaison O-H. [55]

Les bandes à  $3433\text{ cm}^{-1}$  et à  $1639\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux bandes d'élongation de l'eau adsorbée à la surface du CE900. [56]

Les bandes à  $2366$ ,  $1450$  et  $796\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux trois modes de vibration d'élongation différents des liaisons C-O.

Des petites bandes aux entre  $500$  et  $550\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux liaisons Ca-O et Mg-O. [57]

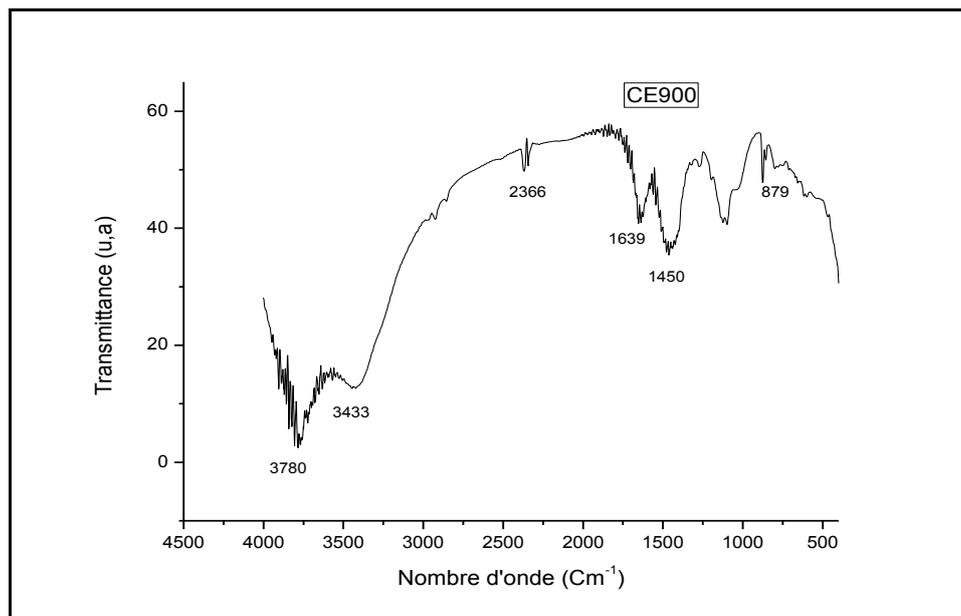
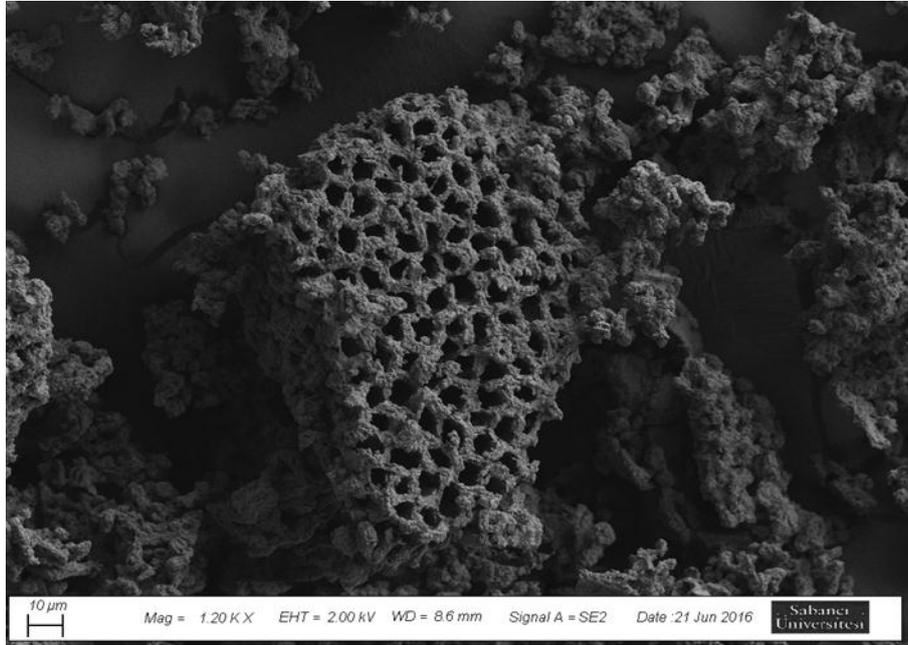


Figure II.10. Spectre IR de CE900.

### b. Microscopie électronique à balayage

Les images MEB figure II.11, montrent l'aspect général des grains de CE900, qui ont une taille macroscopique, et au niveau du grain on peut distinguer des pores de formes homogène et très ordonnée avec une taille inférieure à 80nm.

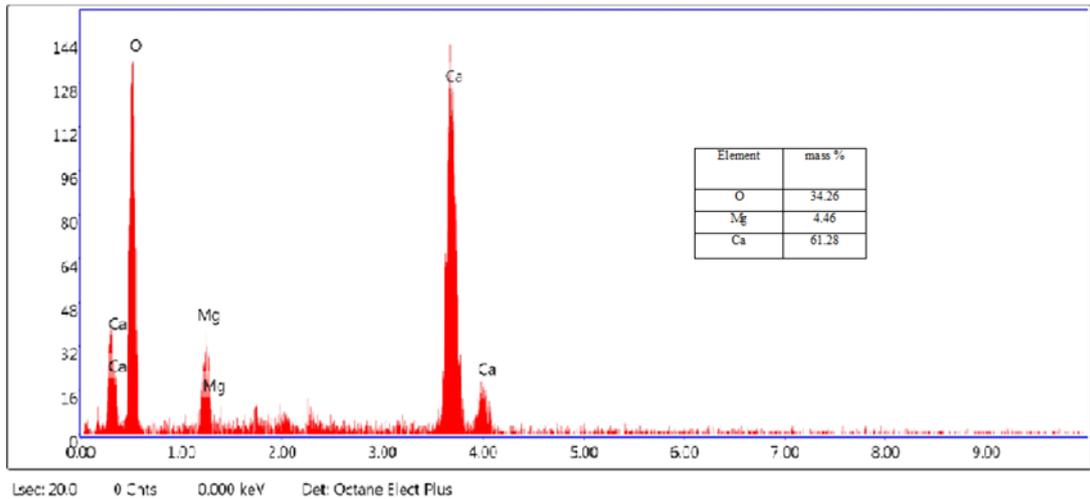


**Figure II.11.** Image MEB de CE900.

### c. Analyse chimique élémentaire

Selon les résultats présentés sur la figure II.12, CE900 contient un grand pourcentage en Calcium, Oxygène et Magnésium ce qui confirme encore une fois que CE900 est se transformé en oxyde de calcium contenant du magnésium.

Les résultats d'analyses par EDX indiqués sur le tableau II.1, montrent que la CE900 possède un pourcentage élevé de calcium, environ 61,28%, suivi par l'oxygène 34,26% et du magnésium avec 4,26%.



**Figure II.12.** Analyse élémentaire par EDX du CE900.

**Tableau II.1.** Analyse chimique du CE900.

Elément	Mass %
O	34,26
Mg	4,46
Ca	61,28

**d. Surface Spécifique**

Les résultats BET donne une surface spécifique de 6,229 m<sup>2</sup>/g, avec un volume totale des pores égal 0,1314 cm<sup>3</sup>/g, et avec une taille moyen des pores égal 43,34 nm.

**Tableau II.2.** Résultats BET du CE900.

	<b>CE900</b>
<b>Surface Spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	6,229
<b>Volume des pores (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,1314
<b>Taille des pores (nm)</b>	43,34

**e. Energie de Gap**

L'Énergie de la bande interdite de CE900 a été évaluée à l'aide du diagramme de Taux. L'énergie de la bande interdite optique  $E_g$  a été obtenu en extrapolant la partie linéaire de l'absorption du spectre à  $\alpha h\omega = 0$ .

La courbe nous donne une  $E_g = 2,67\text{eV}$ .

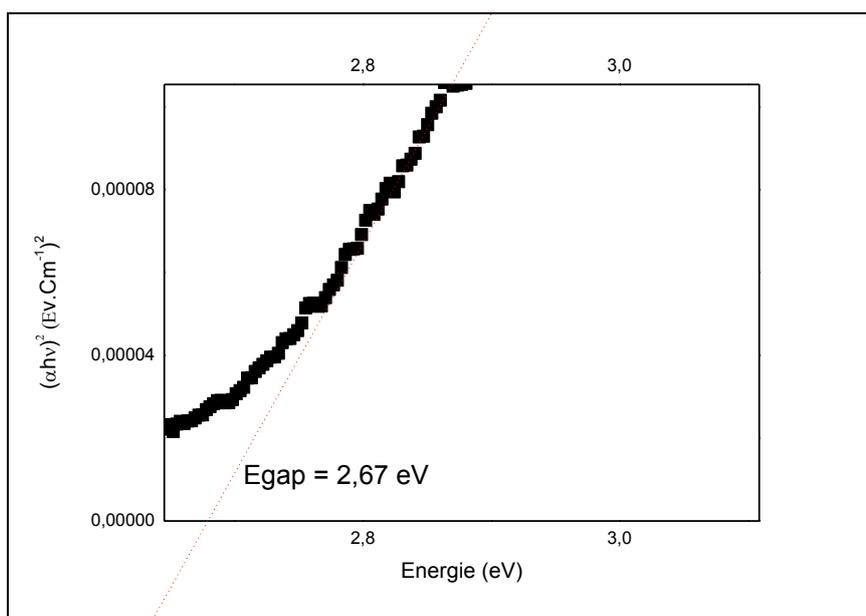


Figure II.13. La courbe d'Énergie de Gap

## II.4.2. Pérovskite CaTiO<sub>3</sub>

### a. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les résultats de diffraction des rayons X des matériaux préparés présentés dans la figure II.14 , montrent :

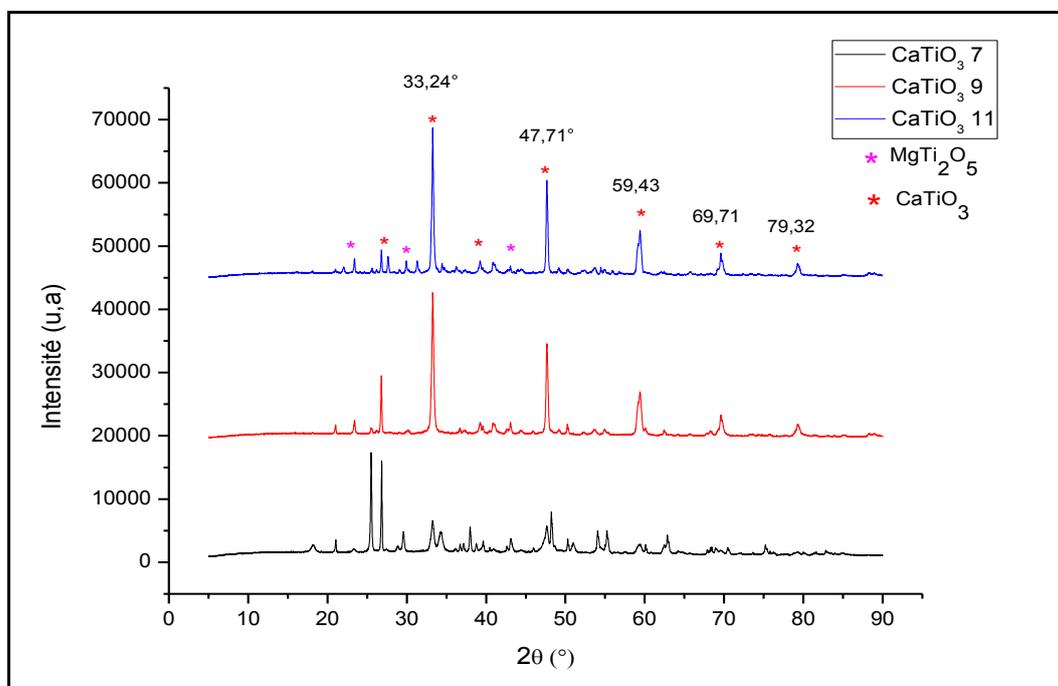
- La formation de la phase Pérovskite ou tous les pics du spectre CaTiO<sub>3</sub><sup>7</sup>, CaTiO<sub>3</sub><sup>9</sup>, CaTiO<sub>3</sub><sup>11</sup> coïncident avec ceux de la Pérovskite (CaTiO<sub>3</sub>) qui se trouve à la carte (JCPDS 98-016-7888), (JCPDS 98-007-4212), (JCPDS 98-007-4216) respectivement avec une structure orthorhombique. Cette phase est indexée dans le système trigonal avec le groupe d'espace  $p\ n\ m\ a$  ( $n^\circ\ 62$ ) et les paramètres de maille suivants

Tableau II.3. Paramètres de maille de CaTiO<sub>3</sub> à préparés différentes températures.

Paramètres de maille (Å)	CaTiO <sub>3</sub> <sup>7</sup>	CaTiO <sub>3</sub> <sup>9</sup>	CaTiO <sub>3</sub> <sup>11</sup>
<b>a</b>	5,40	5,44	5,49
<b>b</b>	7,53	7,64	7,76
<b>c</b>	5,29	5,38	5,47

• La présence de la phase Karrooite ( $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ ) dans les trois pérovskites préparées peut justifier par la présence de Mg dans l'algue rouge.

Les résultats de la diffraction montre que la production de la pérovskite à partir de l'algue est se fait avec succès, avec les trois températures choisi.



**Figure II.14.** DRX de  $\text{CaTiO}_3$  à préparés différentes températures.

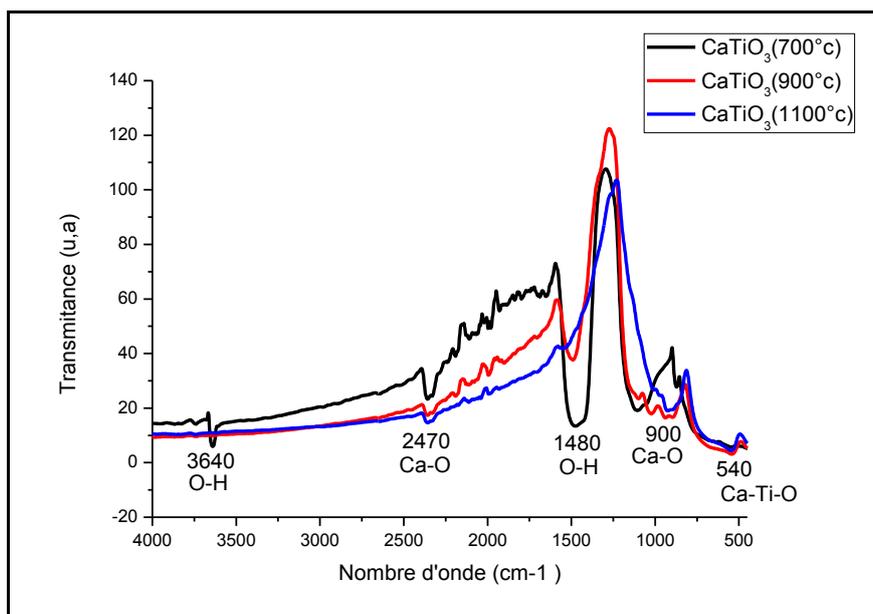
### b. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres Infrarouge d'échantillons de  $\text{CaTiO}_3$  synthétisés avec différentes températures de traitement dans la figure II.15 montrent :

♦ L'existence d'une bande à  $3640$ , et à  $1480\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement de la liaison O-H dans  $\text{CaTiO}_3$ , Ces deux pics sont formés en raison de la présence de l'humidité dans le cristallin du  $\text{CaTiO}_3$  préparé [58, 59].

♦ L'existence d'une bande d'environ  $900$ , et  $2470\text{ cm}^{-1}$  correspond à la liaison Ca-O. [60]

♦ L'existence d'une bande à  $540\text{ cm}^{-1}$  est généralement connues pour  $\text{CaTiO}_3$  et correspondent aux vibrations de flexion de Ca-Ti-O [61].



**Figure II.15.** Spectre IR de CaTiO<sub>3</sub> préparés à différentes températures.

### c. Microscopie électronique à balayage

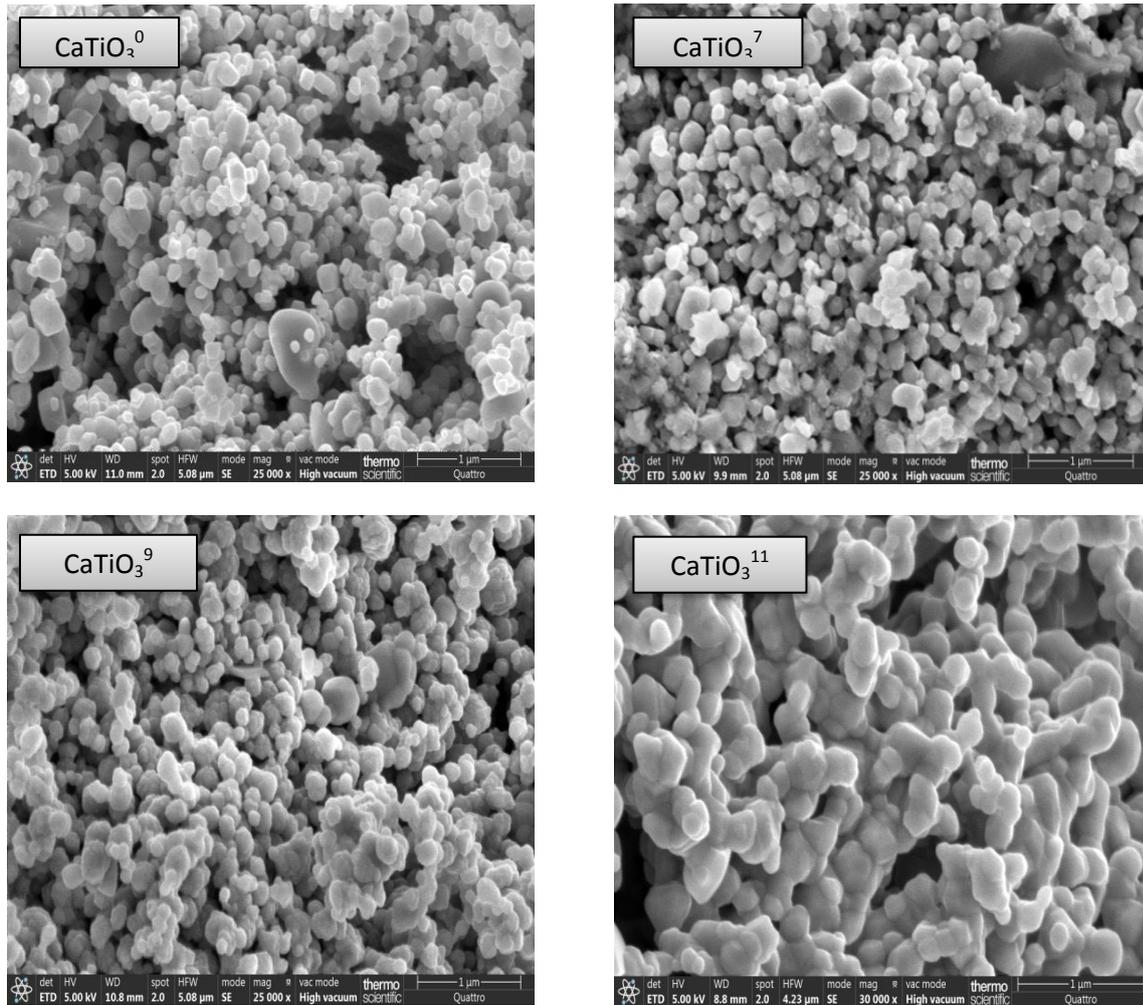
Pour accéder à la morphologie des particules des matériaux préparés nous avons utilisé le microscope électronique à balayage.

La Figure II.16, montre l'imagerie MEB des matériaux CaTiO<sub>3</sub> traité à la température ambiante, 700, 900, et 1100°C pendant 4h.

Les quatre matériaux sont denses et exhibent une certaine hétérogénéité dans la distribution des particules à leur surface. Cependant nous pouvons constater que pour le CaTiO<sub>3</sub><sup>0</sup> et CaTiO<sub>3</sub><sup>7</sup>, et CaTiO<sub>3</sub><sup>9</sup> présentent une forme de cristallites principalement quasi-sphérique avec une distribution de taille relativement faible et homogène inférieur à 100 nm.

Au CaTiO<sub>3</sub><sup>11</sup> les cristallites sont de formes quasi-sphériques, hexagonales voire même une. Ces microparticules présentent une taille variant de 0,5 à 3 micro-m.

On remarque aussi la présence de particules d'agrégats à la surface de CaTiO<sub>3</sub><sup>11</sup>, et cela peut justifier par l'augmentation de l'énergie de surface de ce matériau à cause de la température plus élevée de traitement, qui provoque une plus grande agglomération des particules d'agrégats [62, 63].



**Figure II.16.** Image MEB de  $\text{CaTiO}_3$  préparés à différentes températures.

#### d. Analyse chimique élémentaire

Selon les résultats présentés sur la figure II.17, montré que tous les matériaux préparés contiennent de Calcium, magnésium, Titane et Oxygène.

Les résultats d'analyses par EDX indiqués sur le tableau II.1, montrent que  $\text{CaTiO}_3^{11}$  préparé possède un pourcentage élevé de calcium, environ 41.09%, suivi par le titane 35.69% et d'oxygène avec 23.21%.

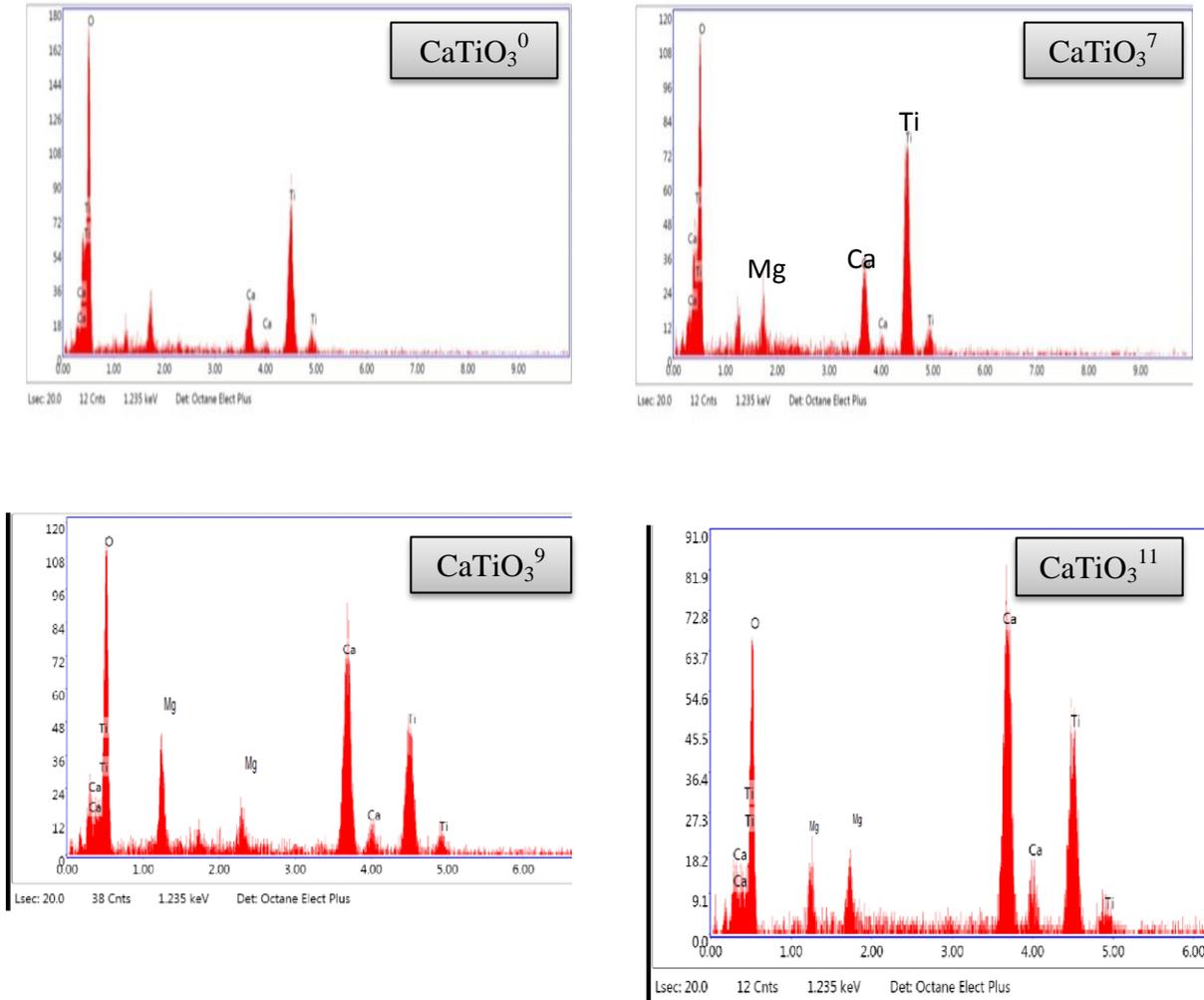


Figure II.17. Analyse chimique de  $\text{CaTiO}_3$  à préparés différentes températures.

Tableau II.4. Analyse chimique de  $\text{CaTiO}_3$  préparés à 1100 °C.

	Elément	Mass %	Atomique %
<b>CaTiO<sub>3</sub></b>	<b>O</b>	23.21	45.04
	<b>Ca</b>	41.09	31.83
	<b>Ti</b>	35.69	23.13

### e. Surface spécifique

Les valeurs des surfaces spécifiques, obtenues par la méthode de BET, des différents matériaux obtenus à différentes températures de traitement sont données dans le tableau II.2 où on remarque que la surface spécifique de nos matériaux est diminuée avec l'augmentation de la température de 700°C à 1100 °C, due à l'augmentation de la cristallinité des matériaux avec l'augmentation de la température, les matériaux préparés à 700 et 900 °C ont un aspect mésoporeux (entre 2 et 50 nm) et le matériau préparé à 1100 °C a un aspect macroporeux (supérieur à 50 nm), et un volume des pores de 0.079, 0.087, et 0.075 cm<sup>3</sup>/g respectivement.

**Tableau II.5.** Résultats BET des matériaux préparés.

<b>Pérovskites</b>	<b>surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume des pores (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Taille des pores (nm)</b>
CaTiO <sub>3</sub> <sup>7</sup>	9.06	0.079	17.38
CaTiO <sub>3</sub> <sup>9</sup>	5.86	0.087	29.77
CaTiO <sub>3</sub> <sup>11</sup>	2.3	0.075	65.33

*Chapitre III :*

*La photodégradation du bleu de méthylène*

### Introduction

Dans ce chapitre on a étudié le phénomène de la dégradation de bleu de méthylène (BM), par le catalyseur CE900 préparés A partir de l'algue *Corallina Elongata* sous l'irradiation solaire en batch.

Les tests expérimentaux ont débuté par l'étude cinétique qui permet de déterminer le temps de contact, suivie par une étude paramétrique pour mettre en évidence l'effet des différents facteurs (pH, masse du catalyseur, concentration initiale...etc.) sur le procédé d'élimination.

Une modélisation des différents résultats a été effectuée permettant d'une part de comprendre les mécanismes contrôlant les différents phénomènes et d'autre part de déterminer la quantité optimale de polluant éliminé et de comparer ainsi l'efficacité de notre catalyseur avec ceux d'autres travaux.

### III.1.Photodegradation du BM sur CE900

#### III.1.1.Polluant teste

Le polluant utilisé dans ce travail est un colorant cationique **Le bleu de méthylène** dont la formule brute:  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  (figure III.1),sa masse molaire est de 319,852 g/mol.

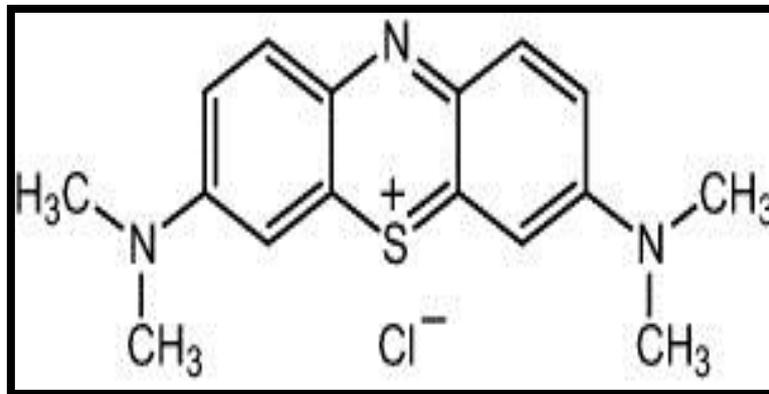


Figure III.1. Structure chimique du bleu de méthylène

#### III.1.2.Tests Photo catalytiques

Pour les tests photocatalytiques en batch, on a d'abord étudié la cinétique de la photodégradation, en suivant la quantité éliminée par notre catalyseur en fonction du temps, ce qui nous a permis de déterminer le temps d'équilibre de la manière suivante :

Dans des bécher en verre, on place une masse fixe de CE900, on y ajoute un volume de BM connue, et on met le mélange à une agitation constante sous irradiation solaire pendant le temps d'équilibre déterminé par la cinétique. Le pH des solutions a été ajusté, en utilisant des solutions d'acide nitrique ou d'hydroxyde de sodium. Après la centrifugation du mélange (catalyseur-polluant), la solution a été analysée sur l'UV visible en utilisant un spectrophotomètre Shimadzu UV-1601 (université de Jijel) et en mesurant l'absorbance du surnageant à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale du polluant (664 nm).



**Figure III.2.** Procédure des tests photocatalytiques.

### III.2.Cinétique de la photodégradation

#### III.2.1.Effet de masse du photocatalyseur CE900

Dans le processus photocatalytique, la masse du photocatalyseur utilisée est un paramètre important qui affecte le taux de dégradation. Pour cela, une série d'expériences ont été réalisées en faisant varier la masse du photocatalyseur CE900 de 10 à 50 mg, chaque masse désirée est mise en suspension dans un volume de 20 ml de la solution du colorant de concentration 10 mg/l et sans modification du pH. Les solutions sont exposées au rayon

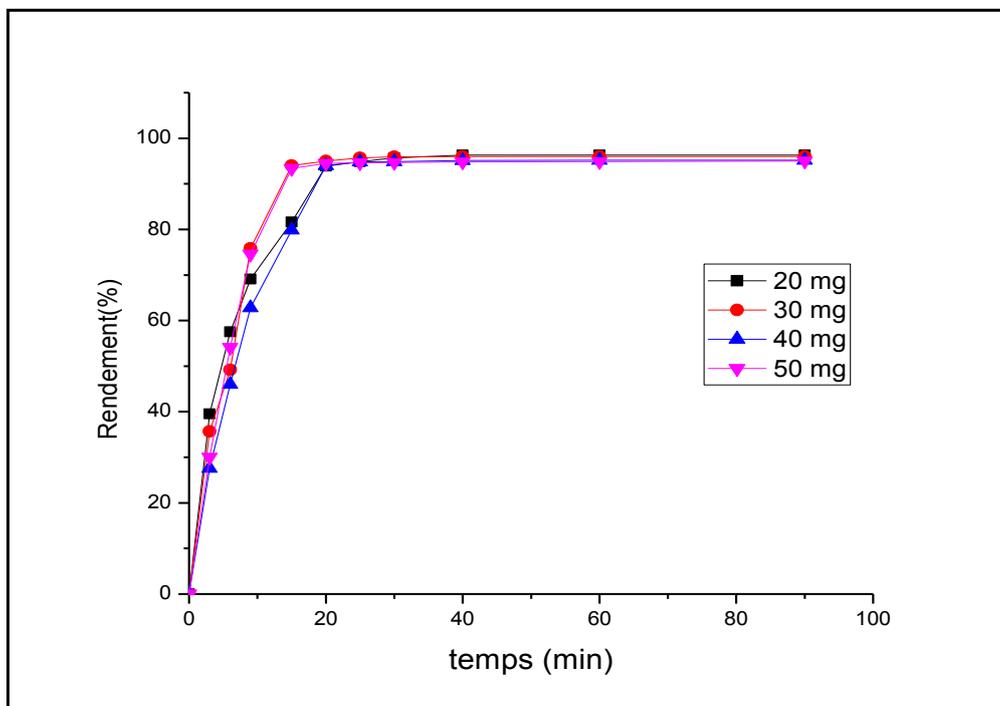
solaire jusqu'à attendre le temps d'équilibre. Des prélèvements d'environ 5 ml sont effectués à des intervalles de temps régulier à l'aide d'une pipette puis séparés par centrifugation et le surnageant de chaque échantillon est analysé par un spectrophotomètre UV -visible à 664 nm. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.3.

La figure montre que :

- ◆ Le rendement de dégradation de BM est augmenté avec l'augmentation du temps de contact avec toutes les masses utilisées.

- ◆ La vitesse de la dégradation de BM est augmentée avec l'augmentation de la masse du catalyseur, due à la plus grande surface irradiée disponible pour l'absorption et la dégradation.

- ◆ le rendement de la dégradation de BM est de 96% avec toutes les masses choisies, donc la masse optimale du catalyseur est 20mg, et on a choisi de continuer notre étude par cette masse de sorte à éviter l'excès de catalyseur et assurer une absorption totale des photons.



**Figure III.3.** Effet de masse de CE900 sur la photodégradation de BM

(V=20ml, pH= 11, W=250rpm)

#### III.2.2.Détermination du temps d'équilibre

Pour étudier le processus de la photodégradation du BM sur nos catalyseurs, un volume de 20 ml de solution contenant le colorant de concentration désirée est mis en contact avec une quantité désirée de catalyseur dans un bécher en verre, sur agitateur magnétique sous

lumière solaire entre 10h00 et 12h00 aux beaux jours. La concentration de colorant a été mesurée par un spectrophotomètre UV-VIS-NIR à double faisceau (Shimadzu, modèle UV-3150, Japon) à 664nm.

Le pourcentage de dégradation a été calculé à l'aide de l'équation :

% de dégradation =  $((A_0 - A) / A_0) \times 100$  où,  $A_0$  et  $A$  sont l'absorbance initiale du colorant et l'absorbance du colorant après une certaine période d'irradiation, respectivement [64].

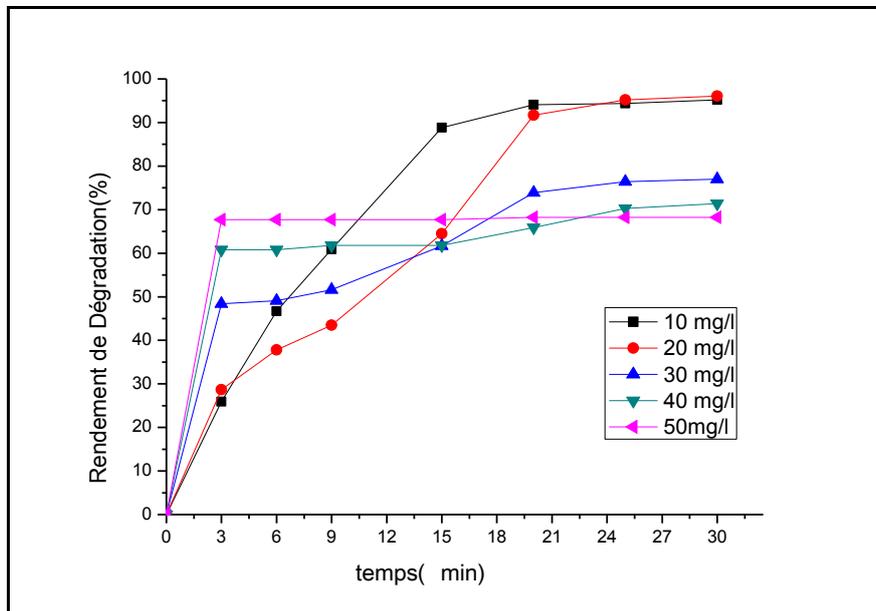
#### III.2.3. Effet du temps de contact et de la concentration du colorant sur la photodégradation de BM par CE900.

Les résultats de la cinétique de photodégradation obtenus sont présentés sur la Fig.III.4.

A partir de la Figure .III.4, on peut affirmer ce qui suit :

-l'équilibre de dégradation du BM sur CE900 est atteint au bout 3 min, avec la concentration 40 et 50 mg/L de solution de concentration BM avec un rendement d'oxydation de 68 et 71% respectivement.

-l'équilibre de dégradation du BM sur CE900 est atteint au bout 20 min, avec les concentrations de BM à 10 et 20 mg/L avec un rendement d'oxydation de 96%.



**Figure III.4.** Effet du temps de contact et de la concentration du colorant sur la photodégradation du BM

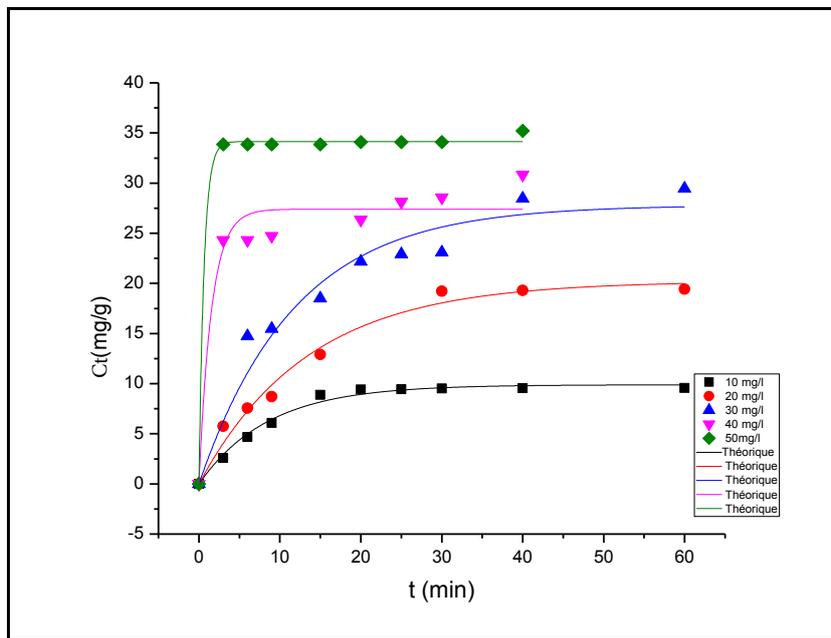
Pour décrire clairement la cinétique de dégradation du BM, nous avons appliqué les modèles cinétiques du pseudo premier ordre et du second par les équations 1 et 2 respectivement.

$$\ln(c_e - c_t) = \ln(c_e) - k_1 t \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{t}{c_t} = \frac{t}{c_e} + \frac{1}{k_2 c_e^2} \dots\dots\dots (2)$$

Où  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) et  $k_2$  sont les vitesses de dégradation ( $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ),  $c_e$  est la quantité de Bleu de méthylène éliminé à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ), et  $c_t$  est la quantité de bleu méthylène éliminé au temps ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

A partir des figures III.5. et III.6. On remarque que les deux modèles sont vérifiés par nos résultats.



**Figure III.5.** Cinétique non-linéaire de pseudo- premier ordre

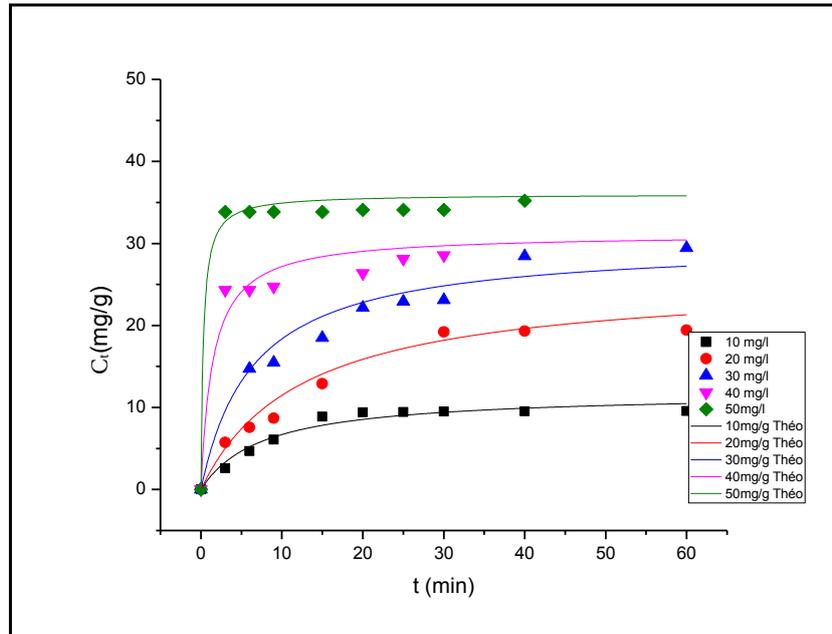


Figure III.6. Cinétique non-linéaire de pseudo-second ordre

♦ La cinétique expérimentale de photodégradation du BM par CE900, coïncide avec celle obtenue par :

Le modèle du pseudo-premier ordre avec un facteur de corrélation  $R^2$  supérieur à 0,95. Le modèle du pseudo-second ordre avec un facteur de corrélation  $R^2$  supérieur à 0,88.

♦ Par conséquent, nous concluons que la dégradation du BM par CE900 est un processus rapide et que la photodégradation suit un modèle cinétique non-linéaire de second-ordre.

Tableau III.1. Paramètres de pseudo-premier ordre de la photodégradation du colorant sur CE900

Teinture concentration initiale	Pseudo-1 <sup>ère</sup> ordre			
	$q_{exp}$	$q_{théo}$	$K_1(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$	$R^2$
10mg/L	9,57	9,88	0,88	0,988
20mg/L	19,42	20,22	0,92	0,9826
30mg/L	29,46	27,8	0,91	0,9511
40mg/L	30,84	27,39	0,52	0,9569
50mg/L	35,2	34,15	0,20	0,9986

**Tableau III.2.** Paramètres de pseudo-second ordre de la photodégradation du colorant sur CE900

Teinture concentration initiale	Pseudo- 2 <sup>ème</sup> ordre			
	Q <sub>eexp</sub>	Q <sub>ethéo</sub>	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10mg/L	9,57	11,8	0,01	0,96
20mg/L	19,42	25,72	0,003	0,9
30mg/L	29,46	30,13	0,005	0,92
40mg/L	30,84	31,17	0,02	0,88
50mg/L	35,2	35,99	0,09	0,95

#### III.2.4. Effet de pH

Les résultats de l'effet du pH sur la dégradation du BM par le CE900 représentés sur la figure III.7

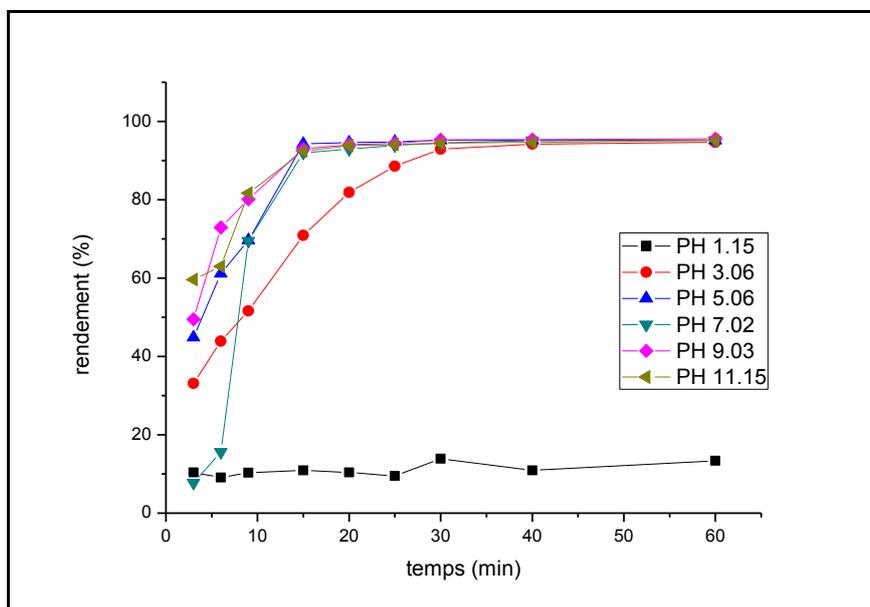
La Figure III.7 montre que:

♦ Le rendement de photodégradation BM par CE900 est augmenté de 13% à 96%, avec l'augmentation du pH 1 à 11.

♦ La capacité de dégradation du BM par CE900 est maximale avec le pH initial de la solution supérieur à 3, avec une légère réduction du temps d'équilibre de dégradation avec l'augmentation du pH.

♦ Une dégradation plus faible du BM obtenue à des valeurs de pH= 1 peut être due à l'augmentation des forces de répulsion électrostatique entre les cations chargés positivement des colorants et les sites d'adsorption chargés positivement du CE900 (Song et al. 2009). Une oxydation plus élevée à des valeurs de pH plus élevées peut être due à l'augmentation des forces d'attraction ionique entre la surface CE900 chargée négativement et le colorant chargé positivement cations.

♦ A partir de pH= 9 on constate une augmentation rapide du rendement de dégradation du BM, justifiée par la richesse de la solution en OH<sup>-1</sup> qui contribue directement à la rupture liaisons bleu de méthylène.



**Figure III.7.** Effet de la solution de pH initiale sur la photodégradation de BM (V =20ml, solution, m<sub>CE900</sub>= 0.02g, W=250rpm)

Une comparaison du CE900 à d'autres catalyseurs pour la photodégradation du BM est donnée dans le tableau III.3. Notre catalyse est clairement beaucoup plus compétitive que les autres, pour la dégradation du BM à partir de solutions aqueuses.

**Tableau III.3.** Pourcentage de photodégradation du BM par certain catalyseur

Catalyseur	R%	Référence
Fe <sup>3+</sup>	73	[65]
ZnO nano-catalysts	97	[66]
TiO <sub>2</sub> nano-catalysts	93	[66]
Aluminum nano crystals	35	[66]
Pt nano particles	38	[66]
<b>CE900</b>	<b>97</b>	<b>Ce Travail</b>

## **Conclusion générale**

## Conclusion Générale

---

L'objectif principale de ce projet de fin d'études est consacré à la préparation d'un catalyseur solide et d'un oxyde mixte de type Pérovskite sous forme de Titanate de Calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) à partir d'une algue rouge nommée *Corallina Elongata* traitée à 900 °C (CE900). Cette Pérovskite synthétisée par voie solide (céramique). Les échantillons ont été traités à différentes températures ; 0, 700, 900 et 1100 °C. Et caractérisés par la Diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse élémentaire par (EDX) et la surface spécifique (BET). Les différents résultats obtenus nous permettent d'arriver aux conclusions suivantes :

- La caractérisation par DRX montre la formation de la phase de la Pérovskite  $\text{CaTiO}_3$  et il y a une amélioration de la phase avec l'augmentation de la température.
- L'analyse par MEB nous a permis que la distribution hétérogène, la formule des particules est quasi-sphérique avec de taille inférieure à 100 nm et la présence des agrégats à la surface de  $\text{CaTiO}_3$ <sup>11</sup>
- Les résultats d'analyse élémentaire par EDX montrent la présence de Calcium, Titane et Oxygène.
- L'analyse par BET nous a permis de remarquer que la surface spécifique de nos matériaux est diminuée avec l'augmentation de la température
- Les résultats de FTIR montrent L'existence d'une bande à 540 est généralement connue pour  $\text{CaTiO}_3$  et correspondent aux vibrations de flexion de Ca–Ti–O.

Pour ce qui est de l'algue rouge, comme elle est d'origine minérale, nous l'avons utilisée à l'état t traitée thermiquement pour la dégradation de bleue de méthylène, Les résultats sur l'étude de photocatalyse du BM sur l'algue rouge *Corallina Elongata* t traitée montrent que ;

- La masse idéale du CE900 pour une meilleure photodégradation est 20 mg.
- Le temps de contact pour une photodégradation le plus complet est de 20 minutes
- La meilleure vitesse d'agitation était de 250 tr / min.
- L'influence du pH, les résultats étaient meilleurs pour un  $\text{pH} > 3$ .
  - Les résultats obtenus sont soumis à la modélisation cinétique et celle de l'isotherme, pour connaître les meilleurs modèles qui étaient :
- pour le modèle pseudo-second ordre a été le meilleur pour la modélisation
- cinétique.
- pour, pour l'isotherme c'était le modèle de Langmuir.

## **Références Bibliographiques**

## Référence Bibliographique

---

- [1] Hammani S, «Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation d'avancée. Application à la dépollution des rejets industriels», Thèse de doctorat, Université de Paris(2008)
- [2] BOUCENNA Amira, Etude de l'élimination de produits pharmaceutiques par couplage de procédés d'oxydation avancée UV et UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (2019)
- [3] Oturan M.A, Oturan N, Lahitte C, Trevin S. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol. *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 96-102.
- [4] Prado J, Esplugas S. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes Involving Ozone to Eliminate Atrazine. *Ozone : Science & Engineering.* 21 (1999) 39-52.
- [5] Haas O, Holzer F, Muller K, Muller S, *Fundamentals Technology and Applications*, John, Wiley & Sons, England, 2003.
- [6] Jorissen L, *Power Sources J*, Vol 155, 23, 2006.
- [7] Ponce S, Pena A.M, Fierro G. L. J, *Appl. Catal-B*, Vol.24.193.2000.
- [8] Pena A.M , Fierro G .L.J, *Chem, Rev* , Vol 101,1981, 2001.
- [9] Alifanti M, Kirchnerova J, Delmon B, *Appl.Catal-A* , Vol 245, 231, 2003.
- [10] Bourmal B, « Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite SrCo<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0-0,1-0,2-0,3) ». Mémoire de master. Université de Biskra. 2019.
- [11] Mitchell, H.R. *Perovskites: Modern and Ancient*. AlmazPress. 2002.
- [12] Aziz R. « Synthèse et caractérisation des catalyseurs de type pérovskite supporté sur silice ». Mémoire de master. Université de Tizi-Ouzou. 2017.
- [13] Lefki, K.; Dormans, G. J. M. Measurement of Piezoelectric Coefficients of Ferroelectric Thin Films. *J. Appl. Phys.* 76 (3), 1764–1767(1994).
- [14] Goldschmit, M.V. *Geochem, Vert. Elem.* pp.7, 8 (1927).

## Référence Bibliographique

---

- [15] Pauling, L. The chemical bond, vol. 152. Cornell University Press Ithaca, 1967.
- [16] Jérôme L. « Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type  $(A,A')(B)O_3$  et  $(A,A')(BB')O_3$  ». Thèse de doctorat. Université de Limoges. 2017.
- [17] Goldschmit. M.V. Geochem, Vert. Elem. pp.7, 8 (1927).
- [18] Goldschmidt. M.V, Geochemistry, Ed. Ely House, London: Oxford University Press (1958).
- [19] Marcos. Z, David. L, chem. Mater. 12(2000) 2763.
- [20] Geller. S, Wood. A.W, Acta Crystallogr. 9 563(1956).
- [21] Müller. O, Roy. R, The Major Ternary Structural Families, Springer, New York, (1974).
- [22] Zhang, R. Jiang, B. and CAO, W. Journal of Applied Physics, 2001. 90(7):p3471-3475.
- [23] Raccach. M.P, Goodenough. B.J, Phys. Rev. 155 (1967) 932.
- [24] Ben Mya O, « Synthèse et Caractérisation de la pérovskite  $La_{1-x}Sr_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O_3$  ». Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2015).
- [25] Halilouche. A, « Effet de la substitution du potassium sur les propriétés des oxydes  $LaCo_{0.9}Fe_{0.1}O_3$  », Thèse de Magister, Université de Biskra, (2015).
- [26] Guidoum M, Abid M, « synthèse et caractérisation des composés de structure Ruddlesden-Popper  $(A_{n+1}B_nO_{3n+1})$  », Mémoire de Master, Université de Biskra, 2019.
- [27] Dudley B, BP Statistical Review of World Energy 20-29, 2013.
- [28] LABRÈCHE, Fayçal et BRIHI, Noureddine Rapporteur, « Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titane pur et dopés Nd et Ag », Thèse de doctorat, 2018.
- [29] GUENDOZ, Hassan et BRIHI, Noureddine Rapporteur, « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc co-dopé aluminium-étain par technique sol-gel spin coating », Thèse de doctorat, 2019.

## Référence Bibliographique

---

- [30] RABASTE, Sebastien, <<Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nanocristauxsemiconducteurs de CdSe>>, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I,2003.
- [31] BAHLOULI, NAFISSA et BAHMANI Abdellah Rapporteur, <<Synthèse d'oxyde mixte à partir d'un précurseur hydroxyde double lamellaire t application>>,Thèse de Magister,2016.
- [32] MADOU, Nadia, << Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs>>, Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, 2017.
- [33] BOUKHTACHI.F, SAID.S, <<Préparation et caractérisation de matériaux oxydes type pérovskites à base de nickel et d'alcalino-terreux>>, Mémoire de master, Université Saad, Blida1,2020.
- [34] Rouidi N, <<Préparation et étude de la reproductibilité des résultats expérimentaux des pérovskites La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>1-x</sub>MoxO<sub>3</sub> avec x=0, 0.05, 0.10, 0.15>>, Mémoire de master, Université de Jijel, 2022.
- [35] LiozEtgar, Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology (2016).
- [36] Jin.C, Cao.X, Zhang.L, Zhang.C, and Yang.R, Power Sources.J ,241(2013) 225.
- [37] Kim.S.W, Anoop.G, Lee.L.H, Lee.S.S, Kwak.H.J, Lee.J, and Jo.Y.J, J. Catal.J. 344 (2016) 578.
- [38] Nath.K.R, Zain.M.F.M, and Kadhum.H.A.A, Adv. Nat. Appl. Sci. 6 (2012) 1030
- [39] Ni.L, Tanabe.M, and Irie.H, Chem. Commun. 49 (2013) 10094.
- [40] Liu.X, Lv.J, Wang.S, Li.X, Lang.J, Su.Y, Chai.Z, and Wang.X, Alloys Compd.J. 622 (2015) 894 .
- [41] Misono.M, in Stud.Surf.Sci. Catal. Elsevier (2013) 97–155
- [42] Benoit-Marquié 1997; Benhebal 2012; Plantard 2012; Benhabiles 2015; Wang 2015.
- [43] Frank.S.N, Bard.A.J, Ph s he 1977, 1484.

## Référence Bibliographique

---

- [44] Merabet.L, «Synthèse et caractérisation des oxides types spineless M CO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Propriétés électrochimiques et catalytiques», Thèse de doctorat, Université dr Jijel, 2019.
- [45] Hermenn.J.M, «Heterogeneous photo catalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », catalysis today 53 (1999) 115-129.
- [46] Sellam.M, Sahraoui.H, «Etude cinétique de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique par couches minces dope Fer», Thèse de mémoire, Université de Oum El Bouaghi, 2019.
- [47] Bosc.F, «Synthèse et caractérisation des couches minces et de membrauses photocatalytiques mésostructurées à base de TiO<sub>2</sub> anatase», Thèse de doctorat, Université Languedoc , 2012.
- [48] Wilke.K, Breuer.H.D, The influence of transition metal doping on the physicaland photo catalytic properties of titania- Journal of photochemistry and photobiology ,A : Chemistry, 121, 49-53.
- [49] Helali.S, «Application de la photocatalyse pour la degradation des polluants chimiques et bactériologique dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A / UV-B)», Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon I, 2012.
- [50] ; [8]Bouchair A, « Etude de piégeage de quelques polluants de l'eau par un adsorbant de diverses origines», Thèse de doctorat, Université de Jijel, 2019.
- [51] Bayou H ; Kerroud Y, «Elaboration et caractérisation de quelques oxydes mixtes de type pérovskite à base de titane: application à la dégradation photocatalytique d'un colorant cationique», Mémoire de master, Université de Jijel, 2021.
- [52]Boukhtachi F ;Said S, «préparation et caractérisations de matériaux oxydes type pérovskites à base de nickel et d'alcalino-terreux», Mémoire de master, Université de Blida 1, 2020.
- [53] Swoboda.B, « Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET /PC recyclés», Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, 2007.

## Référence Bibliographique

---

- [54] <https://ptemf.enp-constantine.dz/equipements-de-la-section-analyse-evaluation-et-maintenance/>
- [55] Park J, et al ..., Structural Investigation of CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaF<sub>2</sub> Slags via Fourier Transform Infrared Spectra, ISIJ International, 42(1), 38–43, 2002
- [56] Xie, W; Huang X, Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst, Catal. Lett, 107, 53–9, 2006
- [57] Mirghiasi Z et al..., Chem, 20, 113-117, 2014
- [58] Rongsawat, S., Bunma, W. & Chanadee, T. In situ combustion synthesis in air of calcium titanate powders using minerals as a calcium source. Mater. Sci. Forum 982, 20–25 (2020).
- [59] Ivanov, K. V., Alekseeva, O. V., Kraev, A. S. & Agafonov, A. V. Template-free synthesis and properties of mesoporous calcium titanate. Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 55, 667–670 2019
- [60] Roy A.S., Hegde S.G., Parveen A., Polym. Adv. Technol. 25, 130 2014
- [61] Vijayakumar, N., Venkatraman, S.K., Imthiaz, S. et al. Synthesis and characterization of calcium and magnesium based oxides and titanates for
- [62] Li J., Zhang Y.C., Wang T.X., Zhang M., Mater. Lett. 65, 1556, 2011
- [63] Dong W., Song B., Meng W., . Zhao G, Han G., Appl. Surf. Sci. 349, 272, 2015
- [64] Pahlavanzadeh H., . Keshtkar A. R, Safdari J. and Abadi Z., Hazard J.. Mater., 175,304, 2010
- [65] Ashfeen Nawar, Md. AtaurRahman, and Md. MufazzalHossain ; Fe(III)-AquaComplex Mediated Photodegradation of Methylene Blue Dye, International Journal of Environmental Science and Development, Vol. 12, No. 4, April 2021
- [66] Chunyan Yang · ZiweiXue · Hao Yin · Ke Lu ·Wei Liu; Aqueous foam loaded TiO<sub>2</sub> nano-catalysts for promoting photodegradation of methylene blue; J Nanopart Res 24:59, 2022

## Résumé

Le premier objectif de cette étude porte sur la valorisation et le recyclage de certains déchets végétaux pour la synthèse par voie solide d'une pérovskite d'origine végétale à faible coût avec des caractéristiques compétitives à celles de la pérovskite commerciale. L'algue *Corallina Elongata* est très disponible au niveau de la wilaya de Jijel, ils constitueront notre matière première pour réaliser notre travail.

Le deuxième objectif est porte sur la synthèse d'un photocatalyseur CE900 par voie thermique, et l'utilisation de ce matériau pour la photodegradation solaire de bleu de méthylène. Une étude paramétrique a été effectuée pour déterminer l'effet de certains paramètres (masse du catalyseur, concentration initiale, et pH...) sur le taux de la photodegradation.

La caractérisation de nos matériaux par la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), la détermination de la surface spécifique par la méthode de Brunauer, Emet et Teller (BET), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et l'analyse élémentaire par (EDX) a montré que la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$  est préparé avec succès, à partir de l'algue par voie solide avec des très bonne caractéristique.

Les résultats de la photodegradation solaire de BM par CE900 nous donnent un rendement supérieur à 96%, ce qui permet de l'utiliser comme catalyseur dans le domaine de traitement des eaux chargées en colorants synthétiques.

**Mots clé :** Pérovskite, Voie solide, Photodégradation, BM.

## Abstract

The first objective of this study concerns the recovery and recycling of certain plant waste for the solid-state synthesis of a perovskite of plant origin at low cost with characteristics competitive with those of commercial perovskite. The *Corallina Elongata* seaweed is very available in the wilaya of Jijel, they will constitute our raw material to carry out our work.

The second objective is the synthesis of a CE900 photocatalyst by thermal means, and the use of this material for the solar photodegradation of methylene blue. A parametric study was carried out to determine the effect of certain parameters (catalyst mass, initial concentration, and pH, etc.) on the rate of photodegradation.

The characterization of our materials by Fourier Transform Infrared spectroscopy (IRTF), determination of the specific surface by the method from Brunauer, Emet and Teller (BET), Scanning Electron Microscopy (SEM) and elemental analysis by (EDX) showed that the  $\text{CaTiO}_3$  perovskite is successfully prepared from algae by see solid with very good characteristics.

The results of the solar photodegradation of BM by CE900 give us a yield greater than 96%, which allows it to be used as a catalyst in the field of treatment of water loaded with synthetic dyes.

**Key words:** Perovskite, solid pathway, Photodegradation, MB.

## المخلص

الهدف الاول من هذه الدراسة هو تقييم وتدوير بعض المواد النباتية (الطحالب الحمراء) من اجل تحضير بيروفسكايت ذات تكلفة منخفضة و ذات خصائص منافسة للبيروفسكايت التجارية. وقد تم تحضير البيروفسكايت بالطريقة الجافة ، كما تمت دراسة خصائصها من خلال تحاليل فيزيائية وكيميائية مختلفة وهي: الاشعة السينية، المسح الضوئي، والمجهر الالكتروني...الخ

أما الهدف الثاني فيتمثل في تحضير محفز يعمل بالطاقة الشمسية من أجل التخلص من الملون الاصطناعي الميثيل الأزرق المتواجد في المياه، والذي يشكل تواجده خطرا على الانسان وجميع الكائنات الحية. وقد أظهرت النتائج ان هذا المحفز جد فعال لتفكيك هذا الملون المتواجد في الماء.

**الكلمات المفتاحية:** البيروفسكايت، الطريقة الجافة، التحلل الضوئي، الميثيل الأزرق.