

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

Université Mohamed Seddik Ben Yahia-Jijel



Faculté des Sciences Exactes et Informatique

Département de Chimie

Mémoire présenté pour obtenir

Le diplôme de Master en Chimie

Option: Chimie des Matériaux

Thème:

Traitement d'une eau chargée en polluants organiques
par procédé vert et par des matériaux synthétisés

Présenté par:

Denni Meryem

Mahrouk Asma

Soutenus le : 26/06/2023

Devant le jury composé de:

| | | | | | |
|--------------------|-----|------|---------|-------|---------------|
| Dr. W. Remache | MCA | Univ | M.S.B.Y | Jijel | Présidente |
| Dr. K. Telmani | MCB | Univ | M.S.B.Y | Jijel | Examineur |
| Dr. H. Boucheloukh | MCA | Univ | M.S.B.Y | Jijel | Encadreur |
| Dr. S. Kouras | MCA | Univ | M.S.B.Y | Jijel | Co- Encadreur |

Année Universitaire 2022/2023

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu pour tout le courage et la force qu'il nous a donnés pour faire ce travail.

Notre remerciement spécial va au Dr. BOUCHELOUKH HADJIRA, notre encadreur de mémoire, pour sa gentillesse, pour ses conseils, sans oublier notre Co-encadreur Dr. KOURAS SOFIA pour son aide précieuse.

Nous remercions Dr. REMACHE WASSILA d'avoir fait l'honneur de présider notre jury. Nos remerciements vont également au Dr. TELMANI KHALED d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous exprimons également notre gratitude à Me^{lle} AOUN NARIMENE pour l'assistance pratique, soutien moral et encouragements. Nous adressons nos remerciements également à tous les membres du laboratoire, techniciens et ingénieurs avec qui nous avons eu le plaisir de travailler.

Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail:

*À mon très cher père feu **'Makhlouf'**, pour le grand effort qu'il a suscité pour moi, qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*À ma très chère mère **'Menouba'**, qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.*

*À mon frère **'Sami'** et sœurs **'Rima, Amina et Chirihane'** qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant mes années d'études*

*À mon binôme **'Asma'**, pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*À tous mes amis **'Ines, Amira, Hasna, S. Oussama et B. Oussama'**, qui m'ont toujours encouragé et je les souhaite plus de succès.*

Meryem

Dédicace

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail:

*À mon très cher père feu '**Massoud**' pour le grand effort qu'il a suscité pour moi, qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*À ma très chère mère '**Fatima**', qui me donne toujours l'espoir de vivre et qui n'a jamais cessé de prier pour moi.*

*À vous mes frères '**Foued, Issam, Yousef, Omar, Ibrahim**' et sœurs '**Aida, Amina et Zineb**' qui m'avez chaleureusement supporté et encouragé durant mes années d'études.*

*À tous les poussins de la famille, à mes neveux (**Djawad , Mohamed, Mostafa, Monsaf et Moataz**), que dieu les protège.*

*À mon binôme '**Meryem**', pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*À tous mes amis '**Soulaf, Ines, Amira , Hasna, B.Nessrin , Z. Nessrin ,Sihem et Chaima** qui m'ont toujours encouragé et à qui je souhaite plus de succès.*

Asma

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I: Synthèse Bibliographique | |
| I-1. Pollution de l'eau | 3 |
| I-1-1. Définition de pollution de l'eau | 3 |
| I-1-2. Type de pollution | 3 |
| I-1-2-1. Les polluants inorganiques | 3 |
| I-1-2-2. Polluants organiques | 3 |
| I-1-3. Les source de pollution | 3 |
| I-2. Traitement de l'eau | 4 |
| I-2-1. Technique de traitement des eaux | 4 |
| I-2-1-1. Procédés physique | 4 |
| I-2-1-2. Procédés physico-chimiques | 6 |
| I-2-1-3. Procédés biologiques | 6 |
| I-3. Photocatalyse | 6 |
| I-3-1. Principe générale de photocatalyse | 7 |
| I-4. Pérovskite ABO_3 | 8 |
| I-4-1. Description de la structure pérovskite ABO_3 | 8 |
| I-4-2. Application | 8 |
| I-5. Le photocatalyseur $SrSnO_3$ | 9 |
| I-5-1. Structure cristalline | 10 |
| I-5-2. Propriétés du $SrSnO_3$ | 11 |
| I-5-2-1. Propriétésn électronique | 11 |
| I-5-2-2. Propriétés chimiques et catalytiques | 11 |
| I-6. L'eucalyptus | 11 |
| I-7. Les methods de syntheses | 12 |
| I-7-1. Co-précipitation | 12 |
| I-7-1-1. Principe de co-précipitation | 12 |
| I-7-1-2. Avantages et inconvénients | 13 |
| I-7-2. Méthode sol-gel | 13 |
| I-8. Les colorants | 14 |

| | |
|---|----|
| I-8-1. Généralités | 14 |
| I-8-2. Définition de colorons | 15 |
| I-8-3. Différents types de colorants | 15 |
| I-8-4. Colorants utilisés dans le textile | 16 |
| I-8-5. Classification des colorants | 16 |
| I-8-5-1. Colorant naturels | 16 |
| I-8-5-2. Classification d'origine synthétique | 16 |
| I-8-6. Application des colorants | 17 |
| I-8-7. La toxicité des colorants | 17 |
| I-9. Le Bleu de méthylène | 18 |
| I-9-1. Définition | 18 |
| I-9-2. Propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène | 18 |
| I-10. Thiabendazole | 19 |
| I-10-1. Propriétés physiques et chimiques du thiabendazole | 19 |
| Référence | 20 |

Chapitre II: Techniques Experimentales

| | |
|--|----|
| II-1. Produits et réactifs utilisés | 23 |
| II-2. Méthodes de synthèse des catalyseurs | 23 |
| II-2-1. Synthèse des catalyseurs par voie sol-gel | 23 |
| II-2-2. Synthèse massique des catalyseurs par co-précipitation | 25 |
| II-3. Eucalyptus | 26 |
| II-4. Polluants | 26 |
| II-4-1. Bleu de méthylène | 26 |
| II-4-2. Rouge Congo | 27 |
| II-4-3. Thiabendazol | 27 |
| II-5. Techniques de caractérisation | 28 |
| II-5-1. Diffraction de rayon x | 28 |
| II-5-2. La spectroscopie UV-Visible | 29 |
| II-5-2-1. Définition | 29 |
| II-5-2-2. Principe de spectrométrie UV-Visible | 29 |
| II-5-2-3. Loi de Berr-Lambert | 30 |
| II-5-3. L'infrarouge | 31 |
| II-6. Chromatographie en phase liquide à haute performance | 31 |

| | |
|-----------------------|----|
| II-6-1. Principe HPLC | 31 |
| Référence | 33 |

Chapitre III: Résultats et discussions

| | |
|---|----|
| III-1. Etude de caractérisation | 34 |
| III-1-1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) | 34 |
| III-1-2. Analyse par infrarouge a transformé de fourrier (IRTF) | 34 |
| III-1-3. L'énergie de gap | 35 |
| III-2. Etude photocatalytique | 38 |
| III-2-1. Photodégradation de Bleu de Méthylène | 38 |
| III-2-1-1. Photolyse de BM | 39 |
| III-2-1-2. Adsorption de BM sur SrSnO ₃ | 40 |
| III-2-1-3. Adsorption de BM sur charbon Actif | 41 |
| III-2-1-4. Photocatalyse de BM sur SrSnO ₃ (sol-gel) | 41 |
| III-2-1-5. Photocatalyse BM sur SrSnO ₃ (co-précipitation) | 42 |
| III-2-2. Photodégradation de RC | 43 |
| III-2-2-1. Photolyse de RC | 44 |
| III-2-2-2. Adsorption du RC sur SrSnO ₃ | 45 |
| III-2-2-3. Adsorption du RC sur charbon actif | 46 |
| III-2-3. Photodégradation de TBZ | 46 |
| III-2-3-1. Photolyse de TBZ | 48 |
| III-2-3-2. Adsorption charbon Actif Sur TBZ | 49 |
| III-2-3-4. Adsorption TBZ sur SrSnO ₃ | 48 |
| III-2-3-5. Photocatalyse du TBZ sur SrSnO ₃ | 51 |
| III-2-3-6. Évaluation de la photoactivité de SrSnO ₃ avec le charbon actif | 52 |
| Références | 53 |
| Conclusion générale | 54 |
| Résumés | 56 |

Liste des tableaux

Chapitre I

| | | |
|---------------------|--|----|
| Tableau I-1: | La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise | 15 |
| Tableau I-2: | Propriétés du bleu de méthylène | 18 |
| Tableau I-3: | Propriétés du thiabendazole | 19 |

Chapitre II

| | | |
|----------------------|--------------------------|----|
| Tableau II-1: | Les sources des produits | 23 |
|----------------------|--------------------------|----|

Liste des Figures

| Chapitre I | | page |
|---------------------|---|------|
| Figure I-1 | Phénomène d'adsorption | 5 |
| Figure I-2 | Schéma du principe de photocatalyse pour traitement de l'eau | 8 |
| Figure I-3 | La structure pérovskite ABO_3 | 9 |
| Figure I-4 | Structure pérovskite $SrSnO_3$ à haute température | 10 |
| Figure I-5 | L'étape de synthèse sol-gel | 13 |
| Figure I-6 | Structure du bleu de méthylène | 18 |
| Figure I-7 | Structure du thiabendazole | 19 |
| Chapitre II | | |
| Figure II-1 | Protocole d'élaboration utilisant la méthode sol-gel | 24 |
| Figure II-2 | Protocole d'élaboration utilisant la méthode de sol-gel | 25 |
| Figure II-3 | Broyage et calcination de l'eucalyptus | 26 |
| Figure II-4 | Solution mères du bleu méthylène | 26 |
| Figure II-5 | La Solution mère de RC ($C=10^{-4}$ mol/L) | 27 |
| Figure II-6 | Solution mère thiabendazole | 27 |
| Figure II-7 | Diffractomètre de rayons X (BRUKER D8 Avance) | 29 |
| Figure II-8 | Le spectromètre UV-Visible | 30 |
| Figure II-9 | Chromatographie en phase liquide à haute performance (Waters) | 32 |
| Chapitre III | | |
| Figure III-1-1 | Spectre DRX de $SrSnO_3$ | 34 |
| Figure III-1-2 | Spectre IRTF de $SrSnO_3$ | 35 |
| Figure III-1-3 | Spectre UV-Visible de $SrSnO_3$ | 37 |
| Figure III-1-4 | L'énergie de gap | 37 |
| Figure III-2-1 | Spectre d'adsorption de BM | 38 |
| Figure III-2-2 | Courbe d'étalonnage de BM Analyse par UV-Visible | 39 |
| Figure III-2-3 | Photolyse de BM | 39 |
| Figure III-2-4 | Adsorption de bleu de méthylène sur semi-conducteur $SrSnO_3$ | 40 |
| Figure III-2-5 | Coubre d'adsorption BM sur charbon actif | 41 |
| Figure III-2-6 | Cinétique de photodegradation du BM en présence de 1g/L $SrSnO_3$ (sol-gel) | 42 |
| Figure III-2-7 | Photocatalyse BM sur $SrSnO_3$ (co-précipitation) | 43 |
| Figure III-2-8 | Spectre UV de RC | 43 |
| Figure III-2-9 | Courbe d'étalonnage de RC par UV | 44 |
| Figure III-2-10 | Photolyse de RC | 45 |

| | | |
|-----------------|--|----|
| Figure III-2-11 | Courbe d'étalonnage de RC analyse par UV | 45 |
| Figure III-2-12 | Adsorption de RC sur charbon actif | 46 |
| Figure III-2-13 | Spectre d'absorption UV du TBZ ($5,3 \cdot 10^{-5}M$) | 47 |
| Figure III-2-14 | Chromatogramme HPLC de TBZ ($10^{-4}M$) | 47 |
| Figure III-2-15 | Courbe d'étalonnage du TBZ Analysee par UV | 48 |
| Figure III-2-16 | Courbe d'étalonnage de TBZ Analysee par HPLC | 48 |
| Figure III-2-17 | Photolyse du TBZ | 49 |
| Figure III-2-18 | L'adsorption de TBZ sur charbon actif analysé par: (a) UV, (b) HPLC | 50 |
| Figure III-2-19 | Courbe d'adsorption du TBZ sur $SrSnO_3$ analysé par UV (a) est HPLC (b) | 50 |
| Figure III-2-20 | Dégradation du TBZ en présence de $SrSnO_3$ analyse par UV | 51 |
| Figure III-2-21 | Dégradation photocatalytique du TBZ par $SrSnO_3$ et charbon actif par HPLC | 52 |

Liste des abréviations

| Symbole | Signification |
|------------------|--|
| BM | Blue de méthylène |
| RC | Rouge Congo |
| TBZ | Thiabendazol |
| λ_{\max} | Longue d'onde maximale |
| UV-VIS | Spectroscopie ultraviolet –visible |
| nm | nanomètre |
| ° | Degré français |
| g/mol | Gramme par mol |
| A | L'absorbance |
| C | Concentration du réactif |
| R ² | Coefficient de corrélation |
| ϵ | Coefficient d'extinction molaire |
| DRX | Diffraction des rayons X |
| n | Ordre de la diffraction |
| hkl | Indices de Miller |
| d _{hkl} | Distance réticulaire |
| d | Distance interatomique |
| JCPDS | Joint Commette on Powder Diffraction Standards |
| FTIR | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier |
| HPLC | Chromatographie en phase liquide à haute performance |
| Eg | L'énergie de gap |

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est considérée comme l'une des nécessités de la vie dont on ne peut pas se passer. Tous les aspects de la vie dépendent de l'eau, comme les industries alimentaires et agricoles, mais aussi le développement scientifique et industriel. L'eau est devenue plus vulnérable à la pollution, ce qui conduit à l'épuisement de l'eau pure, qui consiste en une menace pour la vie environnementale, et pour cette raison, il est devenu nécessaire de recourir à la purification d'eau en éliminant les impuretés et les polluants en suspension, tels que colorants, les produits chimiques, le sable et les minéraux, afin d'améliorer et le rendre propre à la consommation humaine, agricole.

La photocatalyse dépend principalement du soleil et travaille à décomposer les polluants et à détruire les composés organiques et inorganiques, en s'appuyant en cela sur la pérovskite ABO_3 de la base alcalino-terreux par la méthode sol-gel et co-précipitation. Le $SrSnO_3$, découvert à grande échelle, s'est avéré être un photocatalyseur efficace pour se débarrasser des polluants organiques dissous dans l'eau [1, 2]. Nous avons également utilisé l'écorce de l'eucalyptus pour sa grande capacité à filtrer l'eau [3].

Le premier chapitre du mémoire est consacré à la définition des polluants, des colorants, de l'absorption et de la photocatalyse, des pérovskites et leur méthode de synthèse.

Quant au deuxième chapitre, il est consacré aux équipements, matériel et méthodes expérimentales et analytiques pour la préparation des pérovskites et pour le test photocatalytique des polluants.

Le troisième comprenait des résultats et discussions et finalement, une conclusion générale.

Références

- [1] Fang, C., et al., *D-fructose molecule template route to ultra-thin ZnSnO₃ nanowire architectures and their application as efficient photocatalyst*. Chemical communications, 2009(17): p. 2350-2352.
- [2] Zhang, W., J. Tang, and J. Ye, *Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO₃ (M= Ca, Sr, and Ba) photocatalysts*. Journal of materials research, 2007. **22**(7): p. 1859-1871.
- [3] Coppens, 2002.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

I-1. Pollution de l'eau

L'homme est la première et unique cause de pollution, qui affecte grandement l'air, le sol et l'eau, et puisque l'eau est la plus utilisée et consommée, sa pollution est un grand danger pour la santé humaine animale et végétale.

I-1-1. Définition de pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une modification des propriétés physiques, chimiques et biologiques de l'eau, causée par des impuretés indésirables résultant de l'industrie, comme les minéraux et les colorants, agricoles, comme les pesticides et les engrais [1].

I-1-2. Type de pollution**I-1-2-1. Les polluants inorganiques**

Les polluants inorganiques dépendent principalement des métaux lourds et toxiques présents dans le sol ; ces minéraux sont utilisés dans des industries telles que l'industrie électronique, puis ajoutés à l'environnement [2].

I-1-2-2. Polluants organiques

Les polluants organiques au vu de la gravité de cette catégorie de polluants, qui sont la principale cause de polluants de l'eau, et qui sont classés au sein de familles telles que les phénols, les détergents, les hydrocarbures et les colorants, il est impératif de trouver des moyens de s'en débarrasser et d'éliminer en raison des dommages considérables qu'ils causent à l'environnement et à la faune [3].

I-1-3. Les sources de pollution

Habituellement, les eaux usées, qu'elles soient domestiques ou industrielles, contiennent des impuretés qui peuvent être identifiées selon la forme qu'elles prennent à l'intérieur de l'eau, que ce soit à l'état solide, liquide ou même gazeux, et ces impuretés sont produites à partir de plusieurs sources, les plus importantes sont :

- ✓ Sources industrielles
- ✓ Sources urbaines
- ✓ Agricole
- ✓ Sources mutuelle
- ✓ Sources microbiologiques

I-2. Traitement de l'eau

Traitement de l'eau, un terme pour décrire les processus qui ont lieu pour rendre l'eau après traitement adaptée à un usage spécifique. Cela comprend son utilisation comme eau potable, ainsi que pour des usages industriels, médicaux et autres. En général, l'objectif principal du traitement de l'eau est d'éliminer ou de réduire tout plancton ou polluant afin que cette eau devienne adaptée à l'usage pour lequel elle est utilisée. Les processus de traitement diffèrent selon le but de l'utilisation de l'eau. Par exemple, l'eau potable, se concentre beaucoup sur la purification de l'eau des impuretés, des matières en suspension et la réinitialisation de la quantité de sels minéraux ou des matières en suspension et la réinitialisation de la quantité de sels minéraux ou des matières dissoutes totales.

I-2-1. Technique de traitement des eaux

La purification de l'eau est le processus d'élimination des polluants de l'eau brute. L'objectif est de produire de l'eau dans un but spécifique de la consommation humaine (eau potable). La purification de l'eau peut également être conçue à diverses autres fins, notamment pour répondre aux besoins médicaux, à la pharmacie, aux produits chimiques et aux applications industrielles. Il comprend des méthodes de purification de l'eau et ne se limite pas à l'utilisation des rayons UV pour la désinfection, au filtrage pour éliminer le plancton, enlever l'eau dure et appliquer l'osmose inverse dans le dessalement de l'eau de mer.

I-2-1-1. Procédés physique

Il s'agit principalement de la technique qui permet le transfert du polluant d'un milieu à un autre qui peut être en général soit un adsorbant, soit une membrane. Le traitement primaire traditionnel de l'eau, qui est le processus dans lequel l'eau est traitée par des propriétés physiques sans recourir à des traitements chimiques (avec observation que certains matériaux sont ajoutés pour accélérer le processus). Le but est d'éliminer une grande partie de l'eau des matériaux liés tels que la saleté et les bactéries [4].

➤ Filtration

La filtration est l'un des procédés de traitement d'eau les plus anciens ; c'est un procédé très efficace et économique qui sera distingué par sa grande robustesse et flexibilité, ses possibilités d'utilisation sont innombrables. C'est le processus qui suit le processus de coagulation, comme cela se fait par le biais du processus de filtration, qui est un processus

physique par lequel les impuretés sont retirées de l'eau en les pulvérisant et en passant par une couche de matériaux poreux granulaires tels que le sable, de sorte que les particules coincées se confinent à l'intérieur des pores dans les moyennes de filtration, comme elles le sont, elles éliminent les couleurs naturelles nocives [5]. Le processus de filtrage des eaux de surface polluées est effectué après les étapes de la coagulation et des filtres lents déposés et des filtres rapides, où les filtres lents nécessitent un espace superficiel beaucoup plus grand que les filtres rapides [6].

I-2-1-1-2. L'adsorption

C'est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour récupérer des molécules indésirables du fluide (liquide ou gazeux) dispersées dans un solvant. Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. L'adsorption est un phénomène qui existe dans de nombreux systèmes physiques, biologiques et chimiques, et est largement utilisé dans l'application industrielle telle que la technologie de l'eau : utilisation du charbon actif ou des résines synthétiques dans le but de purifier un milieu, liquide ou gazeux, sont considérées [7].

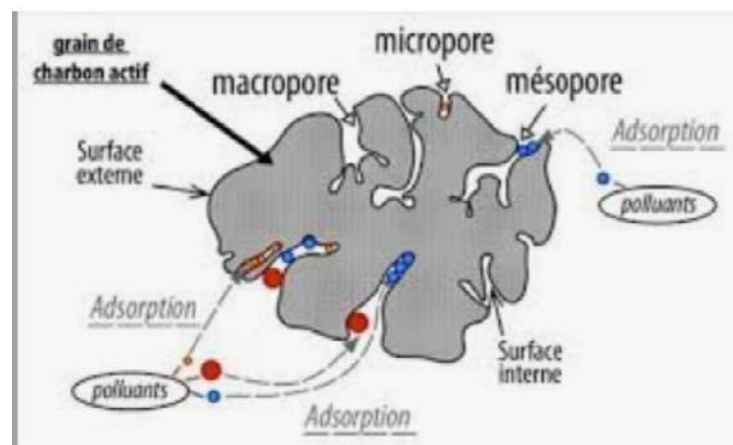


Figure I.1: Phénomène d'adsorption [8]

I-2-1-2. Procédés physico-chimiques

Procédés physico-chimiques utilisés dans le traitement des eaux potables et des rejets liquides : micro tamisage, floculation, décantation, filtration, désinfection, précipitation, enlèvement du fer et du manganèse, adsorption, stabilisation, épaissement et déshydratation des boues. Le procédé de traitement physico-chimique des eaux le plus courant est la technique de floculation-coagulation, qui consiste à mélanger à l'eau des produits coagulants, dont la propriété est de rassembler en amas solides les matières en suspension dans l'eau, ce qui permet ensuite de les recueillir plus facilement [9]. Coagulation-floculation est une technique de traitement chimique de l'eau généralement appliquée avant la sédimentation et la filtration (par exemple, une filtration rapide sur sable) pour améliorer la capacité du processus de traitement à éliminer les particules. Agitation pour encourager les particules formées à partir du coagulant à s'agglomérer en amas suffisamment gros pour sédimenter ou pour laisser la solution [10].

I-2-1-3. Procédés biologiques

Les procédés par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des polluants : on note l'utilisation des bactéries ; les champignons phytoémédés si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques.

Le traitement biologique des eaux est considéré comme l'une des étapes de traitement les plus importantes qui doivent être appliquées à l'eau de la station. Ce traitement vise à oxyder les différentes matières organiques présentes dans les eaux usées et à les transformer en composés stables et en biomasse constituée majoritairement de bactéries et certains micro-organismes qui peuvent être séparés de l'eau et traités séparément. Ainsi, l'obtention d'une eau pratiquement exempte de pollution organique, et la présence d'oxygène et de bactéries sont les deux éléments les plus importants nécessaires au succès du traitement biologique, en plus d'autres conditions telles que la température et la présence de certains nutriments auxiliaires [11].

I-3. Photocatalyse

La photocatalyse est le processus d'accélération de la vitesse d'un photocatalyseur à l'aide d'un catalyseur approprié. Pour qu'une réaction photocatalytique se produise, un catalyseur est affecté par des photons de lumière pour atteindre un état excité par lequel il réagit avec un réactif présent dans le milieu [12].

Par exemple, l'absorption lumineuse d'un substrat se produit dans une réaction de photodissociation. L'activité photocatalytique dépend de la capacité du catalyseur à former des radicaux chimiques capables d'entrer dans des réactions secondaires. Selon les phases des réactifs, on peut distinguer photocatalyse homogène et hétérogène. L'un des exemples les plus célèbres de telles réactions est la photoélectrolyse de l'eau à l'aide de dioxyde de titane (TiO_2) [13].

I-3-1. Principe générale de photocatalyse

Le principe de la photocatalyse repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. C'est l'absorption d'un photon, dont l'énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction, qui permet de former une paire électron-trou dans le semi-conducteur. Il y a émission d'un électron au niveau de la bande de conduction et formation d'un trou sur la bande de valence. Cette paire électron-trou permet la formation de radicaux libres qui vont soit réagir avec des composés présents dans le milieu, soit se recombiner suivant divers mécanismes. Chaque semi-conducteur possède une différence d'énergie entre sa bande de conduction et sa bande de valence qui lui est propre [14].

Différents mécanismes réactionnels sont proposés mais il a été montré que la présence d'eau était nécessaire pour effectuer la réaction photocatalytique. En général, le but de cette réaction est d'oxyder des composés pour obtenir du dioxyde de carbone et de l'eau. On peut aussi avoir des intermédiaires d'oxydation des produits de départ si la réaction n'est pas complète. Pour favoriser une réaction complète, des expériences sont menées pour ralentir la recombinaison entre la paire électron-trou [15].

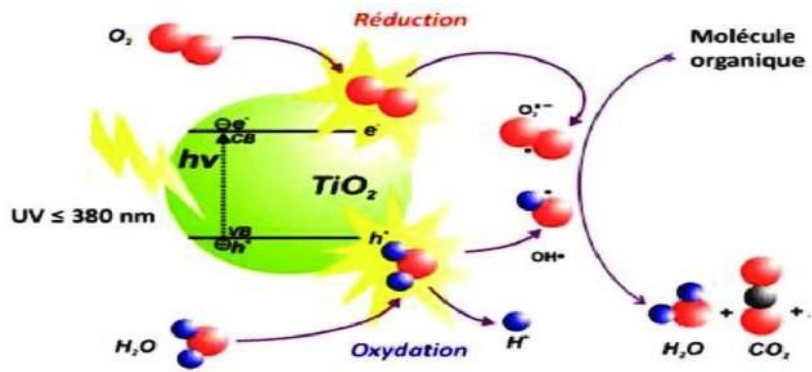


Figure I.2: Schéma du principe de la photocatalyse pour le traitement de l'eau [16]

I-4. Pérovskite ABO_3

La pérovskite a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Aleksevich Vo Petrovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, le titanate de calcium $CaTiO_3$ avec une structure cubique simple, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX_3 , où A étant le cation le plus gros, B le plus petit et X l'anion. Cet anion peut être oxyde, fluorure et, en quelques cas, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure. La structure type pérovskite occupe une place très majoritaire dans les systèmes ternaires connus sous la composition ABX_3 , cela est dû non seulement à son occurrence large, mais également à une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type structural [17].

I-4-1. 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 . La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 , selon (la Figure I.4) avec:

- ✓ un cation de grand rayon ionique (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K, ...) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égale à 12).
- ✓ 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 (coordination égale à 6). 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].

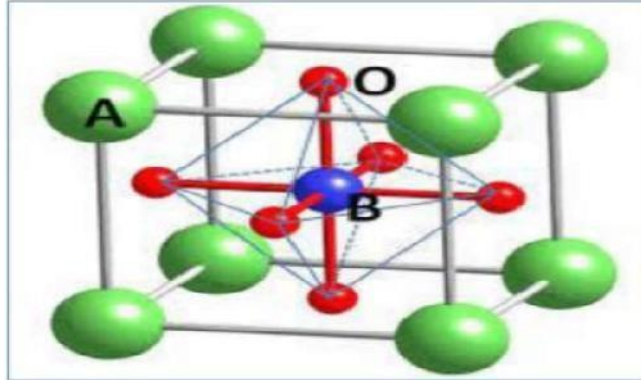


Figure I.3: La structure pérovskite ABO₃ [18]

I-4-2. Application

Les pérovskites se caractérisent par une pression électrique élevée et une tolérance diélectrique. Ils sont également connus sous le nom de semi-conducteurs électriques thermiques et ferreux en plus d'être un catalyseur, c'est pourquoi ils sont davantage utilisés dans la microélectronique comme les capteurs d'oxygène, température, ondes optiques et multiplicateurs de fréquence, dans les domaines où elles sont utilisées comme isolants électriques et les pérovskites sont utilisés dans plusieurs applications [19].

I-5. Le photocatalyseur SrSnO₃

Le photocatalyseur est bon quand il est stable, activé sous lumière visible et/ou proche des UV, génère des paires électrons-trous hautement énergétiques et de durée de vie élevée. Il résiste à la photo

corrosion, est non toxique, économique et facilement disponible; SrSnO₃ est un photocatalyseur très utilisé pour la photodégradation des polluants organiques, soit sous l'irradiation UV [20]. La photocatalyse est le processus d'accélération de la vitesse d'un photocatalyseur à l'aide d'un catalyseur approprié. Pour qu'une réaction photocatalytique se produise, un catalyseur est affecté par des photons de lumière pour atteindre un état excité par lequel il réagit avec un réactif présent dans le milieu. Par exemple, l'absorption

lumineuse d'un substrat se produit dans une réaction de photodissociation ; L'activité photocatalytique dépend de la capacité du catalyseur à former des radicaux chimiques capables d'entrer dans des réactions secondaires. Selon les phases des réactifs, on peut distinguer photocatalyse homogène et hétérogène [21].

I-5-1. Structure cristalline

Le stannate de strontium (SrSnO_3) adopte la structure pérovskite orthorhombique de type ABO_3 dans les conditions ambiantes et subit des distorsions structurelles vers la structure pérovskite cubique archétypale à des températures élevées.

SrSnO_3 a suscité un intérêt académique et technologique croissant ces dernières années en raison de la structure électronique et des propriétés photophysiques associées. En raison de ses propriétés, SrSnO_3 est intéressant pour une large gamme d'application, par exemple en tant que matériau diélectrique à utiliser dans des condensateurs à faible coefficient de température capacité, des circuits quantiques à flux unique, des batteries lithium-ion, des capteurs d'humidité à haute température et de nombreux d'autres, le plus important étant probablement la photocatalyse [22].

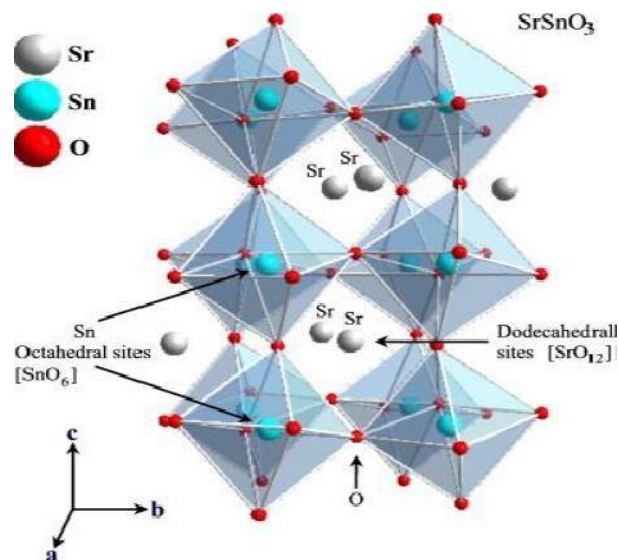


Figure I.4: Structure pérovskite SrSnO_3 à haute température

I-5-2. Propriétés du SrSnO₃

Le stannate de strontium (SrSnO₃) est un matériau semi-conducteur à structure pérovskite avec une large bande interdite de 4,1 eV. Il peut également absorber la lumière dans la région ultraviolette. En tant que tel, il est courant d'introduire un dopant dans la structure pérovskite afin de permettre au matériau d'absorber un spectre lumineux plus large et d'améliorer sa conductivité.

I.5.2.1. Propriétés électronique

Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, le condensateur, 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 (catalyseur) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans le champ magnétique (magnétorésistance) [23].

I-5-2-2. Propriétés chimiques et catalytiques

Propriétés catalytiques des pérovskites type ABO₃ comme, la substitution partielle des cations A par les cations A', L'efficacité de l'oxyde de SrSnO₃ comme catalyseur dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi conductrices (lacunes, atomes en positions interstitielles,...) [24].

I-6. L'eucalyptus

L'eucalyptus a été découvert par le capitaine James Cook [25]. La présence d'eucalyptus dans les îles remonte aux îles avec Cordier d'une de 1864 à 1876 lorsque les agriculteurs européens l'utilisaient pour nettoyer les terres et les marécages [26, 27].

I-7. Les méthodes de synthèses

I-7-1. Co-précipitation

La synthèse de co-précipitation permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations M et M' (M étant un alcalin ou un alcalino terreux et M' un métal de transition). Généralement après le mélange des deux solutions contenant les cations métalliques, la mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation, après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques, les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Toutes les espèces ont été précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou d'hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, le précipité subit un lavage destiné à enlever les impuretés organiques. Puis le produit obtenu est séché pour évaporer le solvant, ensuite broyé pour diminuer la taille des grains de poudre. Finalement, le précipité doit subir une calcination pour obtenir la phase pérovskite [32].

La co-précipitation est une méthode de synthèse et d'élaboration, en phase liquide, consistant à mélanger deux solutions afin d'obtenir, par réaction de précipitation, un composé insoluble.

I-7-1-1. Principe de co-précipitation

La co-précipitation est une méthode d'élaboration, d'une manière générale après le mélange des deux solutions contenant les composés métalliques, la mesure du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation dont on utilise un pH basique sous forme d'oxalate ou d'hydroxyde pour précipiter les ions réactifs. Après, les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration, la précipitation subit un lavage destiné à enlever le solvant, ensuite broyé pour diminuer la taille des grains de poudre. Finalement le précipité doit subir une calcination pour obtenir l'oxyde mixte. La méthode de co-précipitation a montré que la limite d'utilisation de la contrainte qui présente la méthode consiste en la conservation de la stœchiométrie M/M'.

I-7-1-2. Avantages et inconvénients

Les avantages

- La diffusion facile des réactifs.
- La bonne homogénéité.
- Faible traitement thermique.
- Haute pureté du produit.

Les inconvénients

- Ne s'applique pas aux espèces non chargées.
- Les traces d'impuretés peuvent également être précipitées avec le produit.
- La difficulté de contrôle de la stœchiométrie qui provient des produits de solubilités différentes du réactif.

I-7-2. Méthode sol-gel

C'est une méthode chimique qui permet la conversion d'un groupe d'oxydes sous différentes formes poudre, fibres lorsque l'état de la substance passe d'un état liquide à état solide par des réactions chimiques d'hydrolyse et de polymérisation à basse température lorsque l'état liquide est transformé qui est généralement constitué de sels minéraux en une substance gélatineuse visqueuse et après séchage, désassemblage et chauffage de cette substance visqueuse on obtient la substance solide. Ces étapes du processus sol-gel sont résumées dans la figure I.5.

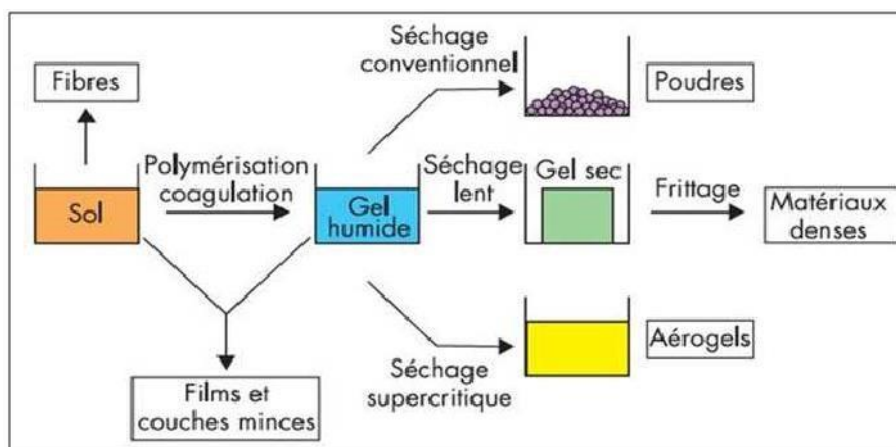


Figure I.5: Les étapes de synthèse sol-gel.

Cette méthode est actuellement très utilisée en raison des nombreux avantages qu'elle offre du point de vue meilleur contrôle de la stœchiométrie, possibilité d'une intégration dans les procédés de micro-électronique et de la technologie de silicium; possibilité de préparer des films d'épaisseur variable [33].

I-8. Les colorants

I-8-1. Généralités

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.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur prestance. Dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [34]; la molécule colorante étant le chromogène. 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 autochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π) [35].

Comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [36].

I-8-2. Définition de colorant

On appelle colorant toute substance colorée ou non qui, mise au contact de façon appropriée avec un support, se fixe ou se dissout dans ce dernier de façon durable, en lui conférant une nouvelle propriété : la couleur [37]. La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau I.1 [38].

Tableau I-1: La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise

| Longueur d'onde absorbée λ | Couleur observe |
|------------------------------------|-----------------|
| 4000 | Jaune verdâtre |
| 4250(bleu nuit) | Jaune |
| 4500(bleu) | orange |
| 4900(bleu vert) | Rouge |
| 5100(vert) | pourpre |
| 5300(jaune vert) | violet |
| 5500(jaune) | Bleu nuit |
| 5900(orange) | Bleu |

I-8-3. Différents types de colorants

Le premier colorant synthétique, la mauveine a été obtenu par Perkin en 1856. Il a été utilisé sur la soie et le coton. Suivant cet exemple, beaucoup d'autres colorants ont été synthétisés et ont d'abord été désignés par des noms de plantes (Amarante, fuchsine, garance, mauvéine etc...), par des noms de minerais (vert de malachite, aura mine etc. ...) puis finalement, selon leur structure chimique (bleu de méthylène, violet de méthylène etc...). Actuellement, les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R=rougeâtre, Y ou G ou J=jaunâtre. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple C.I. acide yellow1).

D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triazines ...) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes. Dans cette étude, nous exposerons les colorants utilisés dans le textile et l'alimentation [39].

I-8-4. Colorants utilisés dans le textile

Nous distinguons essentiellement :

- Les colorants à mordant
- Les colorants acides
- Les colorants directs (ou substantifs)
- Les colorants cationiques (ou basiques)
- Les colorants azoïques insolubles

I-8-5. Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur source:

Source naturelle et source synthétique [40].

I-8-5-1. Colorant naturel

Il résulte de sources naturelles qui sont végétales, minérales et animales : indigo, garance, safran, orseille, cachou, cochenille, kermès, bleu de passe, graphite, oxyde de fer.

I-8-5-2. Classification d'origine synthétique

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent [41]. Le composé coloré doit en outre pouvoir se fixer sur la fibre et, une fois fixé, y rester en résistant au lavage [42] se sont alors les propriétés tinctoriales des différents textiles qui conduisent à choisir telle ou telle classe de colorants. Dans cette classe de colorants on site :

➤ **Les colorants acides**

Comme leur nom l'indique, ce sont des « acides », la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (SO_3H^- et COOH) [43]. La nature acide explique leur affinité pour les

fonctions basiques des fibres, comme les polyamides comme élément représentatif de cette famille de colorants, on peut citer le Rouge Congo.

➤ **Les colorants basiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre le site cationique des colorants et le site anionique des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie [44].

I-8-6. Application des colorants

Les colorants sont utilisés dans plusieurs domaines :

- Tel que le textile
- L'industrie des peintures
- L'industrie des peintures de construction
- l'industrie pharmaceutique et cosmétique
- l'industrie des colorants alimentaires
- Teinture du cuir et de la fourniture, teintures,
- Toutes les techniques de peinture
- Préparation couleur citron vert en plus de l'encre et du papier [45]

I-8-7. La toxicité des colorants

Les colorants sont toxiques, la toxicité des colorants est due à la présence de groupements photogènes, de cyanures, de sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules.

En effet, les colorants jetés dans les effluents menacent l'environnement et nécessitent des recherches sérieuses dont l'objectif est de les éliminer de l'environnement [46].

L'adsorption préférentielle et améliorée de différents colorants; rouge de crésol, bleu d'évans, méthyle d'orange et vert de méthyle sur différentes nanoparticules d'oxyde de fer dans un milieu aqueux [47].

I-9. Le Bleu de méthylène

I-9-1. Définition

Le bleu de méthylène est un composé chimique aromatique hétérocyclique, de formule chimique : $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Il a de nombreuses utilisations dans les domaines chimiques et biologiques. À température ambiante, il s'agit d'une poudre vert foncé solide et inodore qui donne une solution bleue lorsqu'elle est dissoute dans l'eau. La formule aqueuse contient 3 molécules d'eau pour chaque molécule de bleu de méthylène.

Le bleu de méthylène est utilisé comme indicateur redox en chimie analytique où la solution est bleue dans un milieu oxydant mais devient incolore dans un milieu réducteur [48].

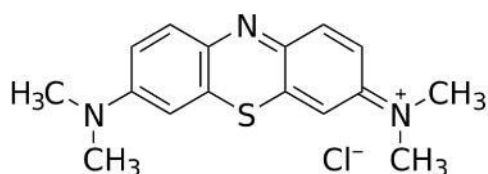


Figure I-6: Structure du bleu de méthylène

I-9-2. Propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène

Ces propriétés sont présentées dans le Tableau I-2 [49].

Tableau I-2: Propriétés du bleu de méthylène

| | |
|-----------------------|--|
| Nom UICPA | Chlorure de 3 ,7-bis (diméthylamino) phénothiazine-5-ium |
| Formule chimique | $C_{16}H_{18}ClN_3S$ |
| Masse moléculaire | 319,85 g/mol |
| λ max | 665 nm |
| Solubilité dans l'eau | élevée 40 g/L à 20 °C |
| T° fusion | Se décompose par chauffage au-delà de 190 |

I-10. Thiabendazole

Le thiabendazole connu sous le nom de 2-(4-thiazolyl) Benzimidazole, il s'agit d'un solide cristallin blanc se présentant sous la forme d'une poudre, de formule chimique $C_{10}H_7N_3S$. Il est soluble dans l'eau et légèrement soluble dans l'alcool et l'éther. La structure du Thiabendazole est représentée sur la Figure I.7.

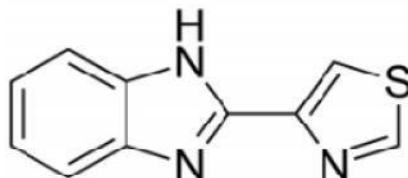


Figure I-7: Structure du thiabendazole

I-10-1. Propriétés physiques et chimiques du thiabendazole

Les propriétés physico-chimiques du thiabendazole sont présentées dans le Tableau I.3

Tableau I-3: Propriétés du thiabendazole [50]

| | |
|------------------------------|---------------------------------------|
| Nom IUPAC | 2-(4-thiazolyl) benzimidazole |
| Formule chimique | $C_{10}H_7N_3S$ |
| Masse moléculaire | 201.248 g/mol |
| Solubilité dans l'eau | 50mg L ⁻¹ eau à 25°C |
| pH | 7,10 (50mg L ⁻¹ eau à 25°) |
| T°fusion | 300°C |
| pKa | 4,64 à 25°C |
| Pression de vapeur saturante | 4×10 ⁻⁹ mmHg à 25°C |

Références

- [1] Tekfi, K., *étude des performances épuratoires d'une station d'épuration des boues activées*. mémoire pour l'obtention de diplôme de DEUA. Option traitement et épuration de l'eau, département hydraulique, université Tlemcen, 2006.
- [2] Zurich, S., *Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, « indicateurs environnementaux pour l'agriculture 2001*.
- [3] E milian, K., *Traitement de pollutions industrielles*. 2004.
- [4] Crini, G., A.J. Montiel, and P.-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique* 2007: Presses Univ. Franche-Comté.
- [5] Bae, T.-H. and T.-M. Tak, *Interpretation of fouling characteristics of ultrafiltration membranes during the filtration of membrane bioreactor mixed liquor*. Journal of Membrane Science, 2005. **264**(1-2): p. 151-160.
- [6] Mallevialle, J., P.E. Odendaal, and M.R. Wiesner, *Water treatment membrane processes* 1996: American Water Works Association.
- [7] Bansal, R.C. and M. Goyal, *Activated carbon adsorption* 2005: CRC press.
- [8] Weber Jr, W.J., *Evolution of a technology*. Journal of environmental engineering, 1984. **110**(5): p. 899-917.
- [9] Hao, O.J., H. Kim, and P.-C. Chiang, *Decolorization of wastewater*. Critical reviews in environmental science and technology, 2000. **30**(4): p. 449-505.
- [10] Vandevivere, P.C., R. Bianchi, and W. Verstraete, *Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology, 1998. **72**(4): p. 289-302.
- [11] Farhadian, M., et al., *Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review*. Water research, 2008. **42**(6-7): p. 1325-1341.
- [12] GAFFOUR, H., *Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée*. 2011.
- [13] Halim, W., *Synthèse contrôlée par additifs latex de nanoparticules mésoporeuses à base de TiO₂: M (M= Pd, Ag, Cu, Ni...): caractérisation et applications en photocatalyse*, 2021, Le Mans.
- [14] Hoang, L.V., *Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux*, 2009, Poitiers.
- [15] Simon, J., B. Dauby, and 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, 2008. **22**: p. 18-20.
- [16] Gandhimathi, R., et al., *Use of combined coagulation-adsorption process as pretreatment of landfill leachate*. Iranian journal of environmental health science & engineering, 2013. **10**: p. 1-7.
- [17] Mitchell, R.H., *Perovskites: modern and ancient*. Vol. 7. 2002: Almaz Press Thunder Bay.
- [18] Lyon, I., *dispositifs de l'électronique intégrée*. 2003.
- [19] Frederikse, H., W. Thurber, and W. Hosler, *Electronic transport in strontium titanate*. Physical Review, 1964. **134**(2A): p. A442.
- [20] Carp, O., C.L. Huisman, and A. Reller, *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. Progress in solid state chemistry, 2004. **32**(1-2): p. 33-177.
- [21] Hayat, K., et al., *Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water*. Applied Catalysis A: General, 2011. **393**(1-2): p. 122-129.
- [22] Ayouchi, R., et al., *Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis*. Thin solid films, 2003. **426**(1-2): p. 68-77.

- [23] Zulueta, Y.A., et al., *Strontium stannate as an alternative anode material for Li-ion batteries*. The Journal of Physical Chemistry C, 2021. **125**(27): p. 14947-14956.
- [24] Markham, M.C., M.C. Hannan, and S. Evans, *Factors influencing the oxidation of phenols, catalyzed by zinc oxide and light*. Journal of the American Chemical Society, 1954. **76**(3): p. 820-823.
- [25] Hommez, G., C. Coppens, and R. De Moor, *Periapical health related to the quality of coronal restorations and root fillings*. International Endodontic Journal, 2002. **35**(8): p. 680-689.
- [26] Knittel, F., *Agronomie et techniques laitières. Le cas des fruitières de l'Arc jurassien (1790-1914)-Des agronomes face à une nouvelle économie industrielle du lait*. 2021.
- [27] HASSAÏNE, S., et al., *Contribution to the Microscopic Study of Three Plant Species (Parsley, Spanish Scolyme and White Marrube) Commonly Used in Traditional Algerian Medicine*. Current Perspectives on Medicinal and Aromatic Plants. **5**(2): p. 118-126.
- [28] Infante, A.S.F., et al., *Análisis de un asfalto modificado con icopor y su incidencia en una mezcla asfáltica densa en caliente*. Ingeniería e investigación, 2007. **27**(3): p. 5-15.
- [29] Ferreira, T., 2011.
- [30] KHALFAOUI Bachir, B.R.W., *Adsorption des polluants organiques par les charbons actifs*, 2020, Faculté des Sciences et Technologies.
- [31] Ayral, C., *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*, 2009.
- [32] BOUKECHOUR, S., *Elaboration des poudres à base d'oxyde de zinc et d'oxyde d'étain dopés et purs*, 2020, University of Jijel.
- [33] Kazaoui, S. and J. Ravez, *Céramiques de type BaTiO₃: Influence des substitutions Zr-Ti et Hf-Ti sur la dispersion diélectrique en hyperfréquences*. Physica status solidi (a), 1991. **123**(2): p. K165-K170.
- [34] Pagga, U. and D. Brown, *The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests*. Chemosphere, 1986. **15**(4): p. 479-491.
- [35] Witt, O.N., *Zur kenntniss des baues und der bildung färbender kohlenstoffverbindungen*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 1876. **9**(1): p. 522-527.
- [36] Capon, F., et al., *Evidence for interaction between psoriasis-susceptibility loci on chromosomes 6p21 and 1q21*. The American Journal of Human Genetics, 1999. **65**(6): p. 1798-1800.
- [37] Medekhel, A., *Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif*. Mémoire de Master Université echahid hamma lakhdar-el oued, 2018.
- [38] Nadjmaoui, H., et al., *Contribution à l'étude ethnobotanique et caractérisation phytochimique de deux plantes médicinales (Rosmarinus officinalis L. et Cotula cinerea)*, 2022, Université Ahmed draia-Adrar.
- [39] Lamari, S., *L Autobiographie au service de la quête de soi dans le roman appelez-moi par mon prénom de nina bouraoui*.
- [40] Lemonnier, 2002.
- [41] Majault, J., *Textiles chimiques, fibres modernes*. Editions Eyrolles, 1961. **161**.
- [42] Dahan, F., et al., *A stable σ -allyl organopalladium compound. X-Ray structure of the dimeric complex (C₈H₁₁PdCl)₂*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1974(13): p. 505-506.
- [43] El Houda, G.N. and P.A. Hocine, *Mémoire de master*. Université Ibn Khaldoun, Département Informatique, Spécialité Génie Logiciel, 2016.
- [44] Boukhenfir, A. and S. Hafsi, *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du colorant vert brillant sur une argile locale*. 2020.
- [45] Oyelude, E., F. Frimpong, and D. Dawson, *Studies on the removal of basic fuchsin dye from aqueous solution by HCl treated malted sorghum mash*. J Mater Environ Sci, 2015. **6**(4): p. 1126-1136.

- [46] Djabali, A., *Dégradation d'une molécule organique par photocatalyse*, Mémoire de Master 2022, universitéakli mohand oulhadj-bouira.
- [47] Lakhdar, H.] *une étude comparative*. 2018.
- [48] Aicha, F., *Elimination du bleu de méthylène par le Procédé d'oxydation avancée «Fenton»*.Mémoire de Master Université de Tlemcen 2014.
- [49] Zahra, F., *Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancé*.
Mémoire de Magister Université de Tlemcen 2013.
- [50] weights, A., *the elements* 2007. Departement of physics and Astronomy ; university of Calgary , Canada

Chapitre II

Techniques Expérimentales

Cette section du travail montre les méthodes analytiques utilisées dans la synthèse de la pérovskite SrSnO_3 et du catalyseur eucalyptus naturel, ainsi que les techniques utilisées dans les études d'adsorption et de photocatalyse du thiabendazole et du bleu de méthyle.

II-1. Produits et réactifs utilisés

Dans cette étude nous avons utilisé des composés chimiques provenant du laboratoire de chimie. Ils ont été utilisés sans traitement ni purification à l'exception de l'eucalyptus de source naturelle et calciné à différentes températures (tableau II-1) :

Tableau II-1: Les sources des produits

| Produits | Sources |
|---|---------------|
| Acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | Sigma-Aldrich |
| Nitrate de strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)$ | Biochem |
| Chlorure de d'étain SnCl_2 | Carlo Erba |
| Hydroxyde de sodium NaOH | Merck |
| Acétone $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ | Biochem |
| Acétonitrile (HPLC grade) | Carlo Erba |
| Thiabendazole $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3\text{S}$ | Ficher |
| Eucalyptus | Nature |
| Bleu de méthylène | Biochem |

II-2. Méthodes de synthèse des catalyseurs

La chimie s'appuie sur plusieurs méthodes pour préparer des catalyseurs avec certaines propriétés afin d'augmenter la surface d'absorption, ce qui les rend plus catalytiques. Parmi ces méthodes analytiques nous avons utilisé la technique sol-gel et la technique de co-précipitation.

II-2-1. Synthèse des pérovskites par voie sol-gel

Nous dissolvons les matières premières dans de l'eau distillée séparément, SrSnO_3 , SnCl_2 , puis nous les combinons sous agitations magnétiques avec chaleur. Ensuite, on ajoute de l'acide citrique dans la quantité appropriée étudiée et on laisse chauffer pendant un moment jusqu'à l'obtention d'un gel (un gel) puis broyage ensuite on le met au four

pendant 5 heures à une température de 800°C pour obtenir une poudre blanche selon la réaction chimique ci-dessous :

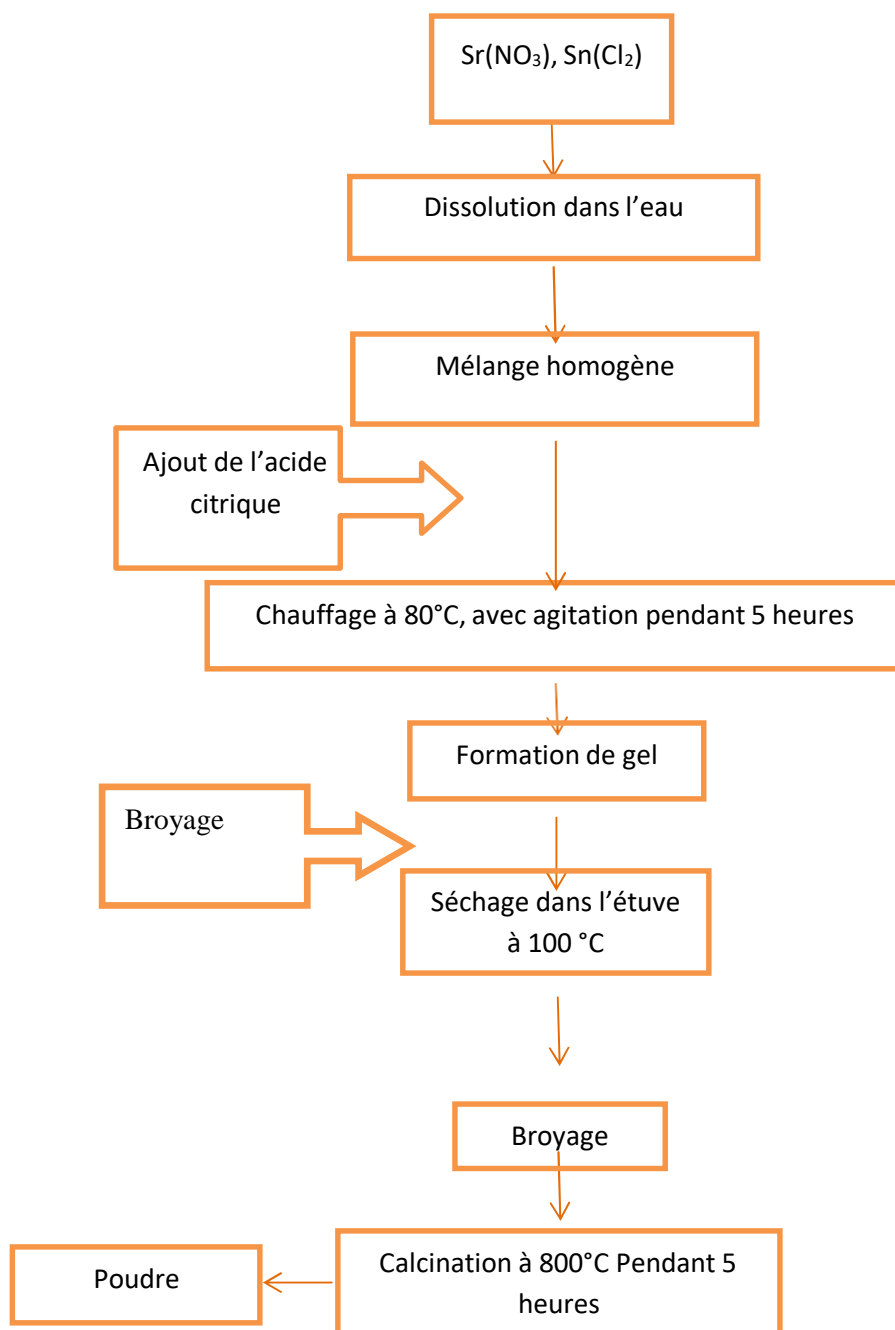
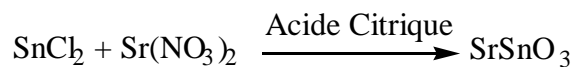


Figure II-1: Protocole d'élaboration utilisant la méthode sol-gel.

II-2-2. Synthèse massique des catalyseurs par co-précipitation

Les matières premières SrNO_3 et SnCl_2 sont dissoutes dans de l'eau distillée. Les deux solutions obtenues sont combinées et mises sous agitation magnétique sans chauffage pendant un certain temps. Pour rendre le milieu basique, on ajoute des gouttes d'ammoniaque (NaOH) selon la quantité désirée. Laissons fusionner les uns avec les autres, puis nous effectuons le processus de filtration lorsqu'il est terminé, Nous le mettons au four pendant une journée pour sécher, puis au four à moufle a une température. Ensuite, nous écrasons la poudre pour obtenir du SrSnO_3 de couleur blanche selon la réaction chimique suivante :

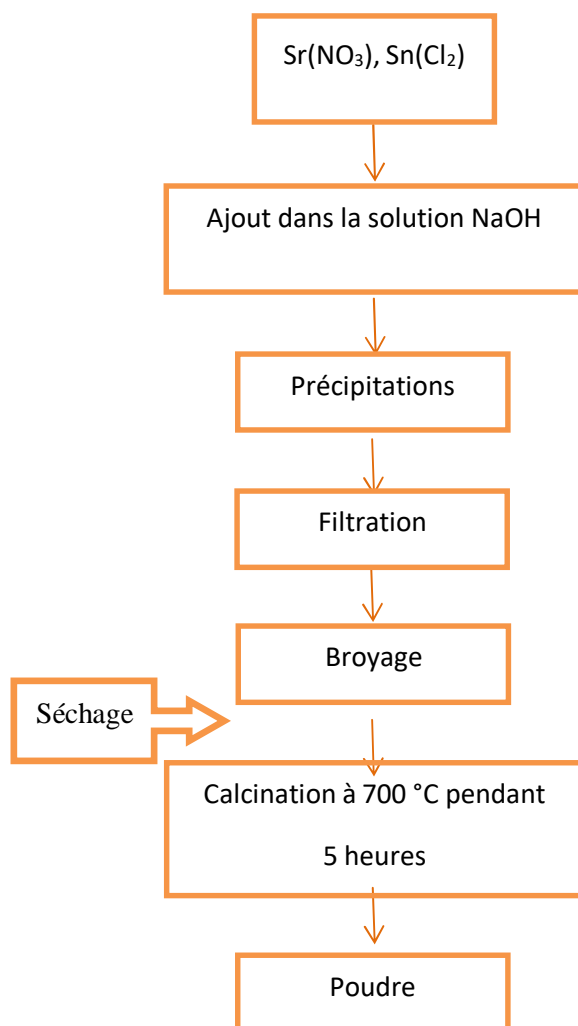
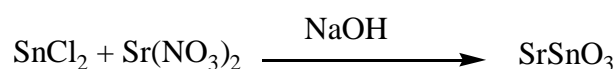


Figure II-2: Organigramme d'élaboration utilisant la méthode de co-précipitation.

II-3. Eucalyptus

Nous fournissons l'écorce de l'eucalyptus. Nous l'avons nettoyée avec de l'eau distillée, laissée sécher complètement pendant une période prolongée. Ensuite, nous l'écrasons jusqu'à obtenir une poudre. Nous avons pesé une masse ; nous la mettons au four pour la traiter pendant une heure. À une température de 600°C au four à moufle. En fin de compte, on obtient une poudre brune.



Figures II-3 : Broyage et calcination de l'eucalyptus

II-4. Polluants

II-4-1. Bleu de méthylène

Pour préparer une solution de bleu de méthylène avec une concentration $C=10^{-4}M$, Nous avons pesé 0.1g de bleu de méthylène et l'avons mélangé avec 100ml d'eau distillée dans fiole de titrage jusqu'à trait de jauge.

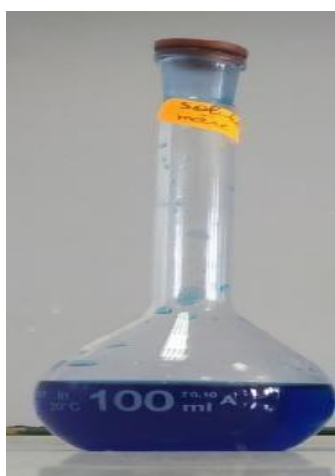


Figure II-4: Solution mères du bleu de méthylène.

II-4.2. Rouge Congo

La Solution mère de concentration $C=10^{-4}$ M a été préparée en pesant 0,0174 g de Rouge Congo et le dissolvant dans une fiole de 250 mL contenant de l'eau distillée.



Figure II-5: La Solution mère de RC ($C=10^{-4}$ mol/L)

II-4.3. Thiabendazole

Pour le thiabendazole, on prépare une solution mère de concentration $C=5 \times 10^{-5}$ M. Nous pesons 0,0025g de thiabendazole et mettons dans une fiole de 250ml, ajoutons de l'eau distillée à la ligne d'étalonnage.



Figure II-6: Solution mères de thiabendazole

II-5. Techniques de caractérisation

II-5-1. Diffraction de rayon x

Les diagrammes de diffraction sont des informations sur l'orientation, la taille et les défauts des grains. La diffraction des rayons x permet une étude cristallographique des couches minces en plus de déterminer la structure cristalline des phases constitutives.

Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés (cristal). Une partie du faisceau incident est diffractée par les atomes sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémis sera observable et formera un faisceau diffracté. Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg:

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

où d_{hkl} : est la distance interréticulaire (distance entre deux plans réticulaire) séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l).

θ : angle que forme les rayons n X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

n: nombre entier appelé ordre de la réflexion.

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

[1].



Figure II-7: Diffractomètre de rayons X (BRUKER D8 Avance)

II-5-2. La spectroscopie UV-Visible

II-5-2-1. Définition

La spectroscopie UV-Visible est la plus ancienne et la plus utilisée des méthodes d'analyse dans les laboratoires. Elle permet notamment des applications quantitatives par application de la loi de Beer-Lambert. Cependant, elle ne fournit que peu d'informations structurales (analyse qualitative).

C'est une méthode de dosage directe qui ne nécessite pas la détermination de standard.

II-5-2-2. Principe de spectrométrie UV-Visible

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorbance d'une solution pour une longueur d'onde donnée. Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm).

Les spectromètres UV-visible comportent une source de lumière suivie d'un monochromateur, d'un compartiment pour placer les échantillons, puis d'un dispositif de réception associé à un dispositif de traitement des données permettant au final le tracé d'un spectre.

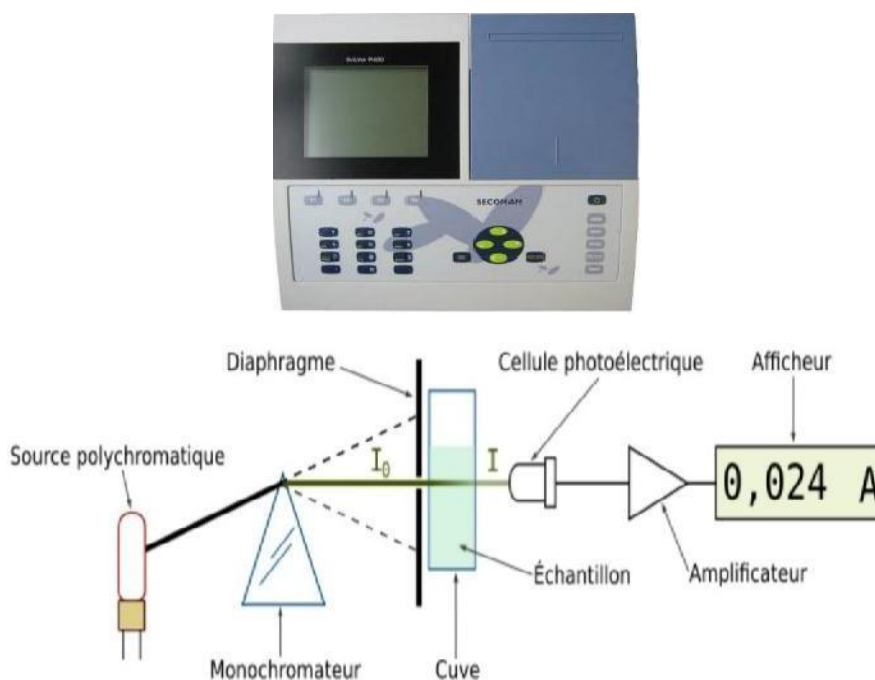


Figure II-8: Le spectromètre UV-Visible.

II-5-2-3. Loi de Berr-Lambert

Loi qui traduit la relation entre l'absorbance, la concentration et la longueur d'onde de solution traversée par la lumière dans la cuve de mesure.

L'expression théorique de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation ; qui montre une relation proportionnelle entre l'absorbance et la concentration:

$$A = \xi l C \quad (\text{II.2})$$

Avec :

A : Absorbance ou densité optique, nombre sans dimension

ξ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$)

l : Longueur de la cuve, dans notre cas $l = 1 \text{ cm}$

C : Concentration de l'espèce à doser

II-5-3. L'infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations qui se trouvent localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. L'intervalle infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm).

Les techniques de spectroscopie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques d'une fréquence bien déterminée. Cette méthode spectroscopique sert à la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée (vibrations d'élongation ou de déformation) [2]. Le modèle FT-IR 8400S de Shimadzu est utilisé pour notre analyse.

II-6. Chromatographie en phase liquide à haute performance

La chromatographie permet la séparation ou la purification d'un ou de plusieurs composés d'un mélange en vue de leur identification et de leur quantification. La chromatographie en phase liquide a permis de réaliser des analyses qui n'étaient auparavant pas possibles avec les techniques sur couche mince ou en phase gazeuse.

II-6-1. Principe HPLC

Les composés à séparer (solutés) sont mis en solution dans un solvant. Ce mélange est introduit dans la phase mobile liquide (éluant). Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire dans un tube appelé colonne chromatographique. La phase mobile, poussée par une pompe sous haute pression, parcourt le système chromatographique. Le mélange à analyser est injecté puis transporté au travers du système chromatographique [2].

Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. En sortie de colonne grâce à un détecteur approprié les différents solutés sont caractérisés par un pic. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme [3].

L'identification et le dosage du TBZ ont été effectués sur une chaîne HPLC Waters équipée d'un détecteur UV-Visible, fonctionnant en mode isocratique. Les conditions d'analyse ont été optimisées :

- ✓ Colonne phase inverse de type C18.
- ✓ Phase mobile : Acétonitrile/eau (30%/70%)
- ✓ Débit d'élution : 1 mL/min
- ✓ Longueur d'onde : 298 nm.

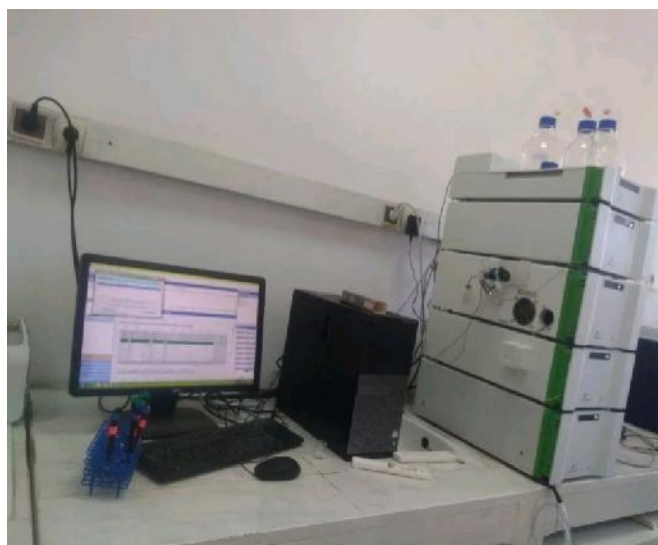


Figure II-9: Chromatographie en phase liquide à haute performance (Waters)

Références

- [1] Labidi, Thèse de doctorat, ENSAM, CER de Cluny. Paris 2006.
- [2] Günther, H., La spectroscopie de RMN: principes de base, concepts et applications de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton et du carbone 13 en chimie 1994: Masson.
- [3] HPLC principe et appareillage (Extrait du Biotechnologie et Biologie et physiopathologie humaine-Académie de Rouen [http:// biotech,spip.ac-rouen.fr/spip.php? article9/ressources pédagogique-Biochimie et Biomoléculaire](http://biotech.spip.ac-rouen.fr/spip.php?article9/ressources_pédagogique-Biochimie_et_Biomoléculaire). 2010.

Chapitre III

Résultats et discussions

III-1. Etude de caractérisation

Avant d'utiliser le SrSnO_3 comme semi-conducteur, nous avons procédé préalablement à une caractérisation par diffraction des rayons X (DRX), par infrarouge a transformé de fourrier (IRTF) et par le calcul de l'énergie gap, qui nous a confirmé sa structure.

III-1-1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III-1-1 représente de spectre DRX du produit final SrSnO_3 de couleur grise calcinée à 700°C (méthode CO-Précipitation), ce spectre révéla l'existence d'une phase mixte ou il existe l'oxyde d'étain SnO_2 en accord avec la JCPDS carte n $^\circ$ 99-100-900 et les autres pics représentent la phase SrSnO_3 qui s'indexent dans le système cubique (groupe spatial P213 avec les paramètres de maille $a = 8.0682 \text{ \AA}$, et volume de maille $=525.21 \text{ \AA}^3$).

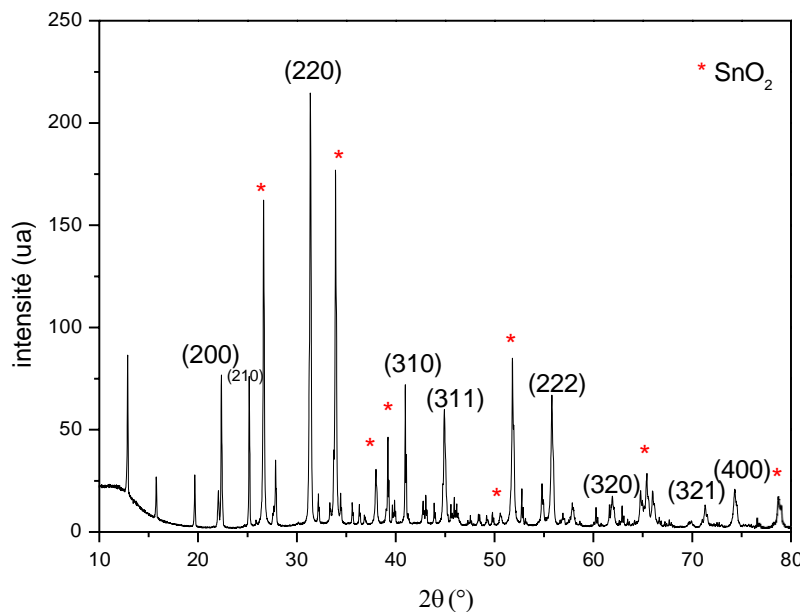


Figure III-1-1: Spectre DRX de SrSnO_3

III-1-2. Analyse par infrarouge a transformé de fourrier (IRTF)

La figure III-1-2 présente les spectres FTIR de SrSnO_3 synthétisé par la méthode de sol gel. La bande autour de la région $3394 - 3409 \text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration d'étirement de la liaison O-H. Cette bande est due aux groupes OH et à l'eau adsorbée liée. La large bande à $1620 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration de flexion des molécules d'eau, piégées dans l'échantillon de SnO_2 . Le pic à 521 cm^{-1} est en accord avec les vibrations d'étirement du

Sn-OH terminal, tandis que le pic à 660 - 600 cm⁻¹ correspond à l'étirement Sn-O-Sn, a rapporté que ce pic s'élargissait avec l'augmentation de la température de calcination [1].

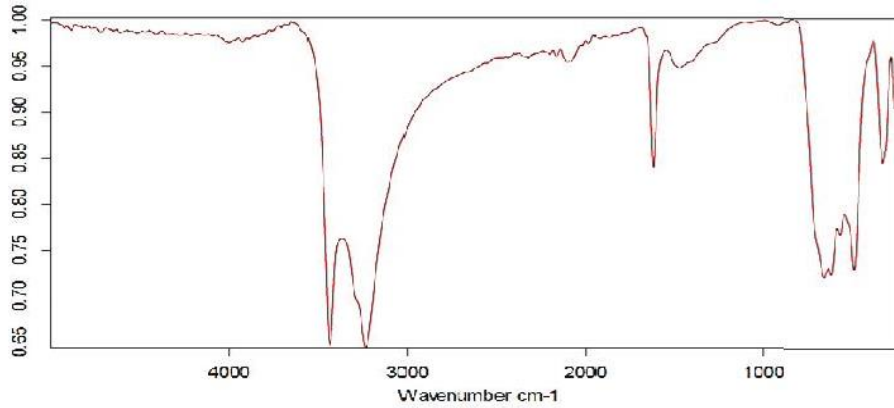


Figure III-1-2: Spectre IRTF de SrSnO₃

III-1-3. L'énergie de gap

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

Un semi-conducteur absorbe la lumière en deçà d'une certaine longueur d'onde λ_g que l'on peut relier au gap par l'équation (III.1)[2]:

$$\lambda_g(n) = \frac{hc}{E_g} \quad (III.1)$$

L'extinction de lumière correspondante suit une loi exponentielle :

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad (III.2)$$

où l est la longueur de pénétration de la lumière et α l'inverse de la longueur d'absorption (le coefficient d'absorption optique) qui est une fonction de l'épaisseur d, de la transmittance T et du coefficient de réflexion R du semi-conducteur, il est donné par la formule suivante[3, 4] :

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

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

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

Avec n_R l'indice de réfraction.

D'autre part le coefficient d'absorption est une fonction de l'énergie des photons incidents ($h\nu$) et de la largeur de la bande interdite (l'énergie de gap) E_g , il est donné par la formule suivante[5].

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

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

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

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

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

Le spectre de transmittance UV-Visible de SrSnO_3 élaboré par sol avec le tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ sont portés sur la Figure III.1.4 qui montre que l'échantillon obtenu est photoactive dans le domaine UV-Visible qui est traduit par la bande de transmission observée, le tracé $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ est valable pour estimer la valeur de la bande d'énergie, quand $\alpha h\nu$ tend vers zéro, $h\nu$ tend vers E_g , ce qui montre que l'extrapolation sur l'axe ($h\nu$) nous donne directement l'énergie de gap. Pour notre courbe, l'extrapolation donne une valeur d'énergie de gap de pérovskite élaboré le SrSnO_3 $E_g = 2,79$.

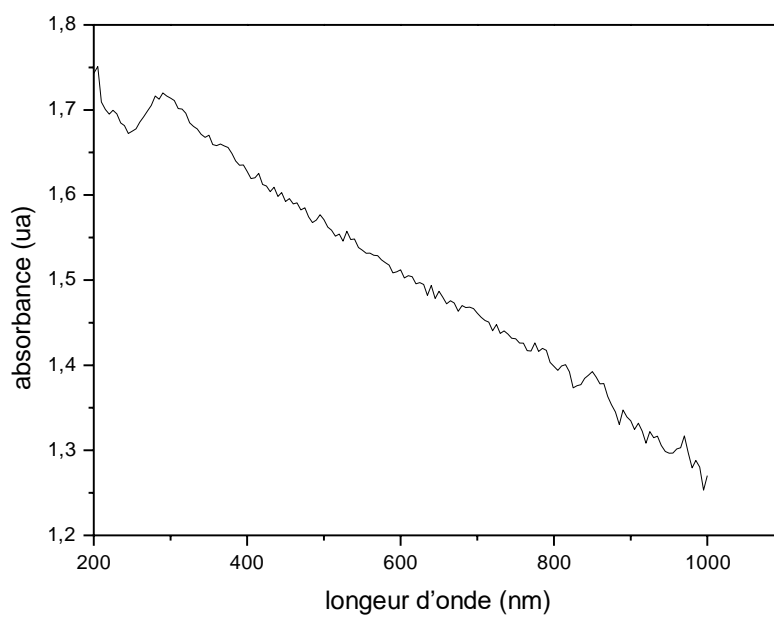


Figure III-1-3: Spectre UV-Visible de SrSnO₃

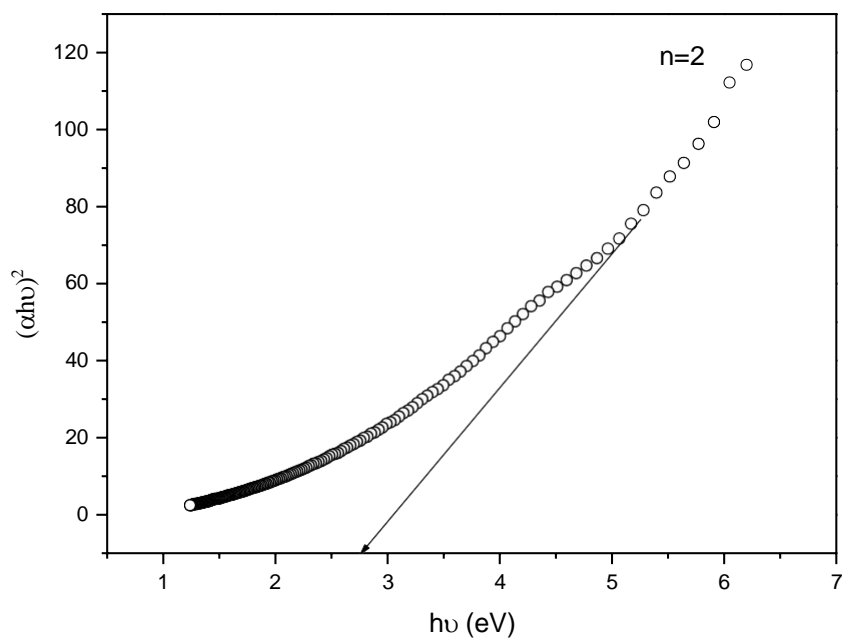


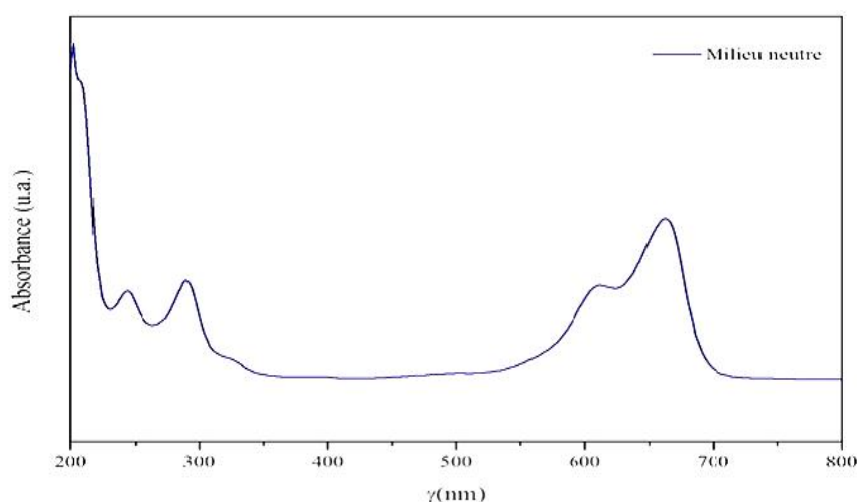
Figure III-1-4: L'énergie de gap

III-2. Etude photocatalytique

III-2-1. Photodégradation de Bleu de Méthylène

A. Spectre UV-Visible de BM

La Figure III-2-1 présente le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de BM à une concentration de 10^{-4} M dans le domaine (400-800 nm) de longueur d'onde nous observons deux bandes. La longueur d'onde maximale se situe à 665nm et la bande secondaire à 600 nm. Les densités optiques sont plus élevées pour les longueurs d'onde du visible. La dégradation du colorant est exploitée par mesure de la densité optique à 665nm ($\epsilon=26992,65 \text{ M}^{-1}.\text{cm}$)



B. La courbe d'étalonnage de bleu de méthylène

La courbe d'étalonnage permet de déterminer la concentration d'une solution à partir de la mesure de l'absorbance de solution de concentrations connues. Pour cela, nous avons réalisé la courbe d'étalonnage de BM, par la préparation d'une solution mère avec une concentration de 10^{-4} M et en utilisant la loi de dilution $C_1V_1=C_2V_2$.

Nous remarquons l'apparition d'une droite qui passe du principe par la concentration étudiée, et nous en concluons que la loi de Beer Lambert est vérifiée ($R^2=0,999$) et coefficient d'extinction molaire $\epsilon=26992,65 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

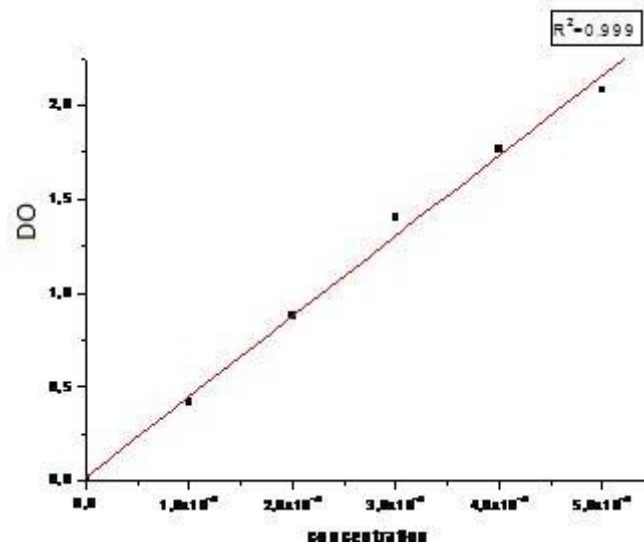


Figure III-2-2: Courbe d'étalonnage de BM Analyse par UV-Visible

III-2-1-1. Photolyse de BM

La décomposition du polluant par le rayonnement lumineux dépend de son spectre d'absorption et se produit lorsque le colorant absorbe la lumière. Le comportement photochimique de BM est testé sous irradiation solaire pendant 3h.

Nous remarquons que le bleu de méthylène se décompose de manière très faible, estimée à environ 10%, sous irradiation solaire (figure III-2-3).

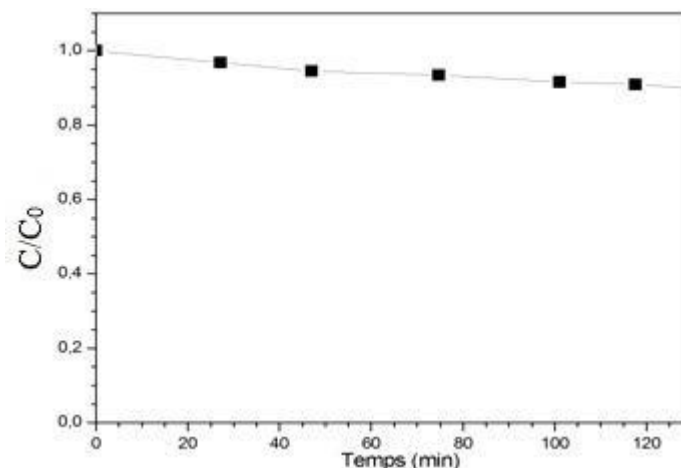


Figure III-2-3: Photolyse de BM (10^{-5} M)

III-2-1-2. Adsorption BM sur SrSnO₃

Pour l'étude de la décomposition du bleu de méthyle en présence de SrSnO₃, il faut d'abord étudier la capacité de la substance à être adsorbée sur notre matériau. Nous avons préparé 0,1g de SrSnO₃ et on le place dans une fiole de 100 ml, auquel une solution de bleu de méthyle 10⁻⁵ M a été ajoutée, et le volume a été complété jusqu'à trait de jauge par de l'eau distillée, ensuite la solution est laissée à l'obscurité pendant quelques heures. Des prélèvements d'échantillons sont effectués toutes les 5 minutes. Ceux-ci sont filtrés à l'aide de filtres 20 µm (Millipore) afin d'éliminer les particules de semi-conducteur, avant d'être systématiquement analysés. Pour toutes les expériences de photocatalyse et d'adsorption du colorant, la suspension est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique.

À travers la figure III-2-4, on remarque qu'il n'y a pas d'absorptions du substrat, et c'est une étape de transition vers le phénomène de photocatalyse sous rayonnement solaire.

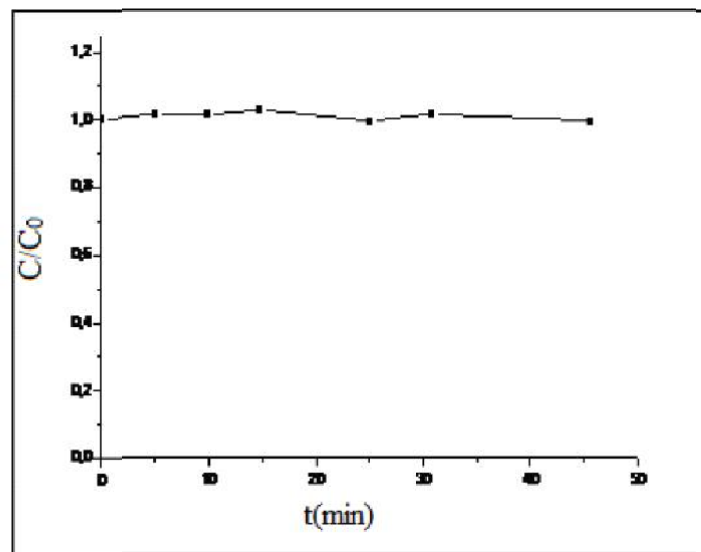


Figure III-2-4: Adsorption de bleu de méthylène sur semi-conducteur SnSnO₃

III-2-1-3. Adsorption BM sur charbon Actif

Nous avons pesé 0,1g de charbon actif et l'avons placé dans un flacon d'étalonnage de 100 ml, auquel 10^{-5} M de solution de bleu de méthyle ont été ajoutés. D après la figure III.2.5, on remarque que le charbon actif est un très bon adsorbant où 90% de BM a été adsorbé après 15 min de contact.

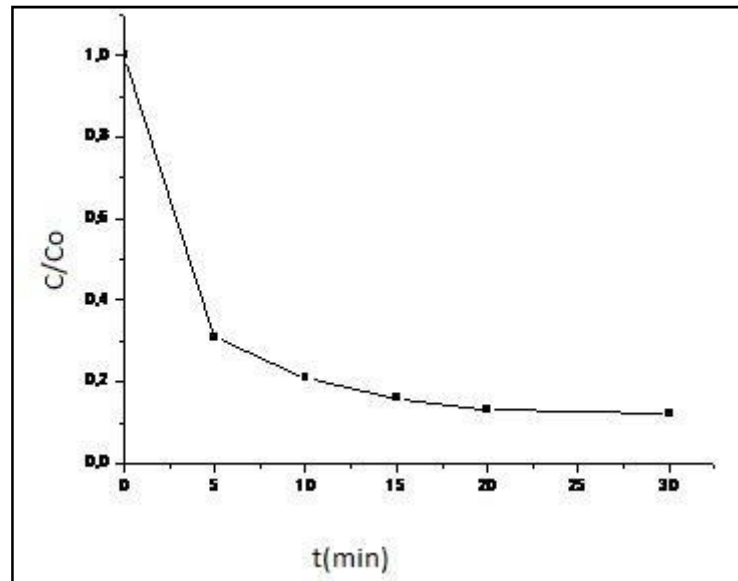


Figure III-2-5: Courbe d'adsorption BM sur charbon actif

III-2-1-4. Photocatalyse de BM sur SrSnO₃ sol-gel

Dans les réactions de photodégradation des polluants, le volume de la solution à irradier est de 100ml, le pH de la suspension est non ajusté (pH libre). La solution de bleu de méthylène de concentration 10^{-5} M a été préparée dans un volume de 100ml en ajoutant 0,1g du catalyseur SrSnO₃ et en prélevant un échantillon à chaque période de temps. Chaque prélèvement a été filtré en utilisant un filtre Millipore de 0,45 μ m. Les prélèvements ont été analysés par spectrophotomètre UV-Visible et le taux de dégradation est calculé par:

$$A\% = \left(\frac{A - A_0}{A} \right) \times 100 \quad (III.7)$$

La figure III-2-6 montre que le photocatalyseur SrSnO_3 présente une bonne activité photocatalytique, a travers l'élimination de BM où plus de 70 % du bleu de méthylène a été dégradé après 45 min d'irradiation.

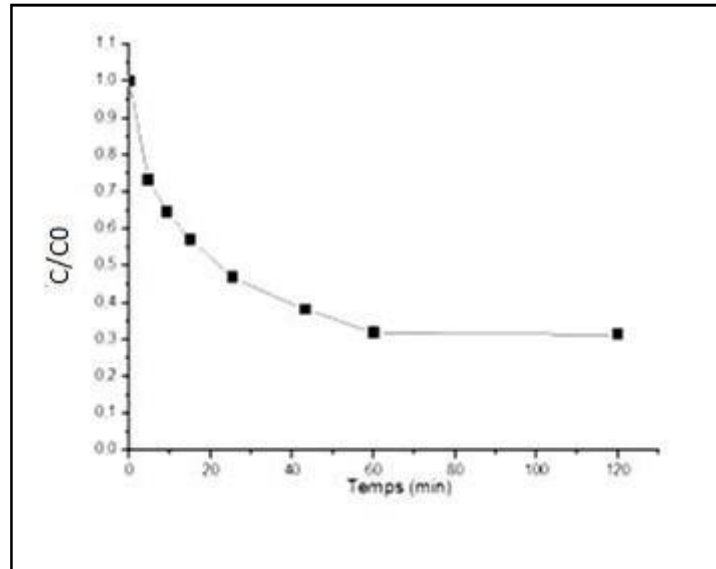


Figure III.2.6: Cinétique de photodégradation du BM en présence de 1g/L SrSnO_3
(sol-gel)

Photocatalyse du BM sur SrSnO_3 (co-précipitation)

Nous avons préparé une solution de 100 ml de BM de concentration 10^{-5} M et 1g/L de semi-conducteur SrSnO_3 synthétisé par voie de co-précipitation est ajouté. L'évolution de la dégradation du BM par spectrophotométrie UV est présentée sur la figure III.2.7, on remarque que l'activité photocatalytique du matériau est significativement moins élevée que celle du SrSnO_3 synthétisé par voie sol-gel. Seulement environ 20% le SrSnO_3 est un très bon absorbant par méthode CO-Précipitation où 70% de BM.

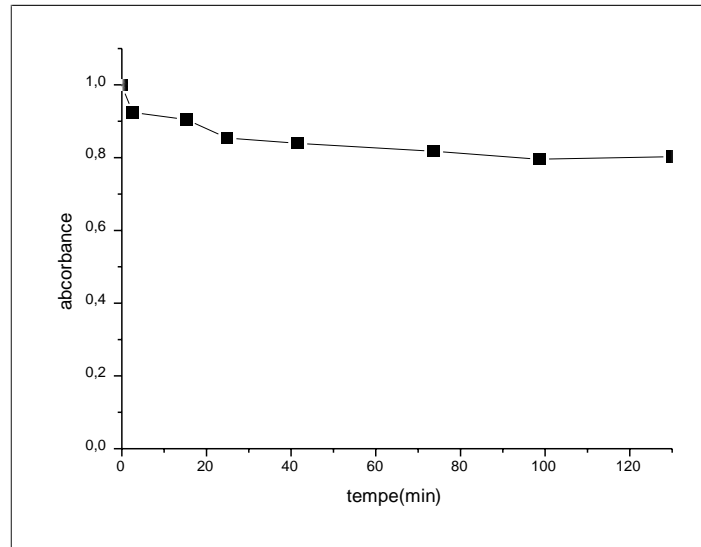


Figure III-2-7: Cinétique de dégradation du BM (10^{-5} M) sur SrSnO_3 (co-précipitation)

III-2-2. Photodégradation de RC

A. Spectre d'absorption de RC

La figure III-2-8 présente le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de RC d'une concentration de 10^{-5} M dans le domaine (400-600 nm) de longueur d'onde où nous observons une longueur d'onde maximale se situe à 500 nm ($\epsilon=37929,35 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

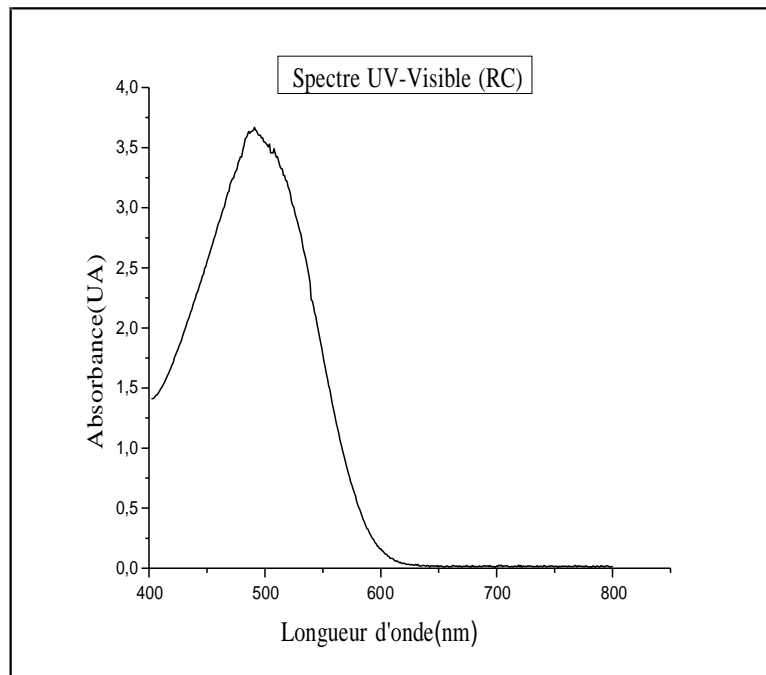


Figure III-2-8: Spectre UV-Visible de RC

B. Coubre d'Étalonnage

La courbe d'étalonnage de RC, a été réalisée après des dilutions successives de la solution mère (10^{-4} M), en appliquant la loi de dilution :

$$C_1V_1=C_2V_2$$

On remarque l'apparition d'une droite qui passe par l'origine, ce qui vérifie la linéarité de la loi de Beer-Lambert ($\epsilon=37929,35 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). La valeur du coefficient de corrélation est de $R^2=0,999$.

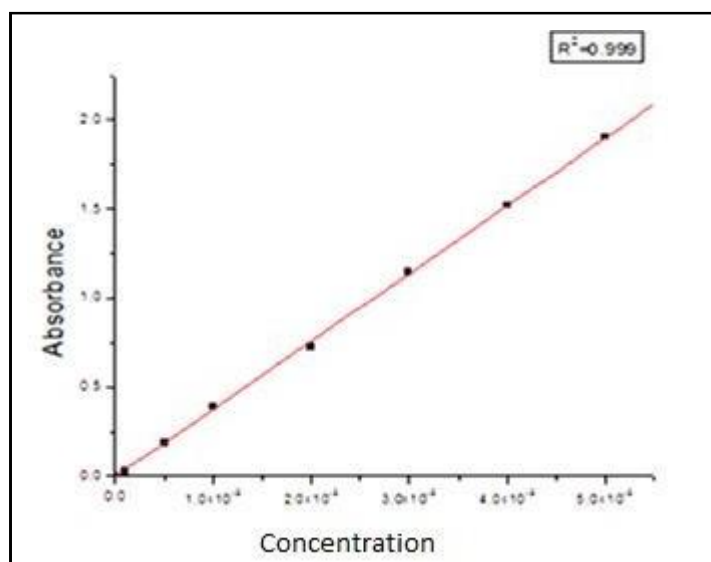


Figure III-2-9: Courbe d'étalonnage de RC analyse par UV

Photolyse de RC

La figure III-2-10 présente l'évolution de la concentration de RC (10^{-5} M) en fonction du temps d'exposition à la lumière solaire en absence de catalyseur (photolyse) ; une légère diminution de la concentration du RC est observée après 2 heures d'exposition.

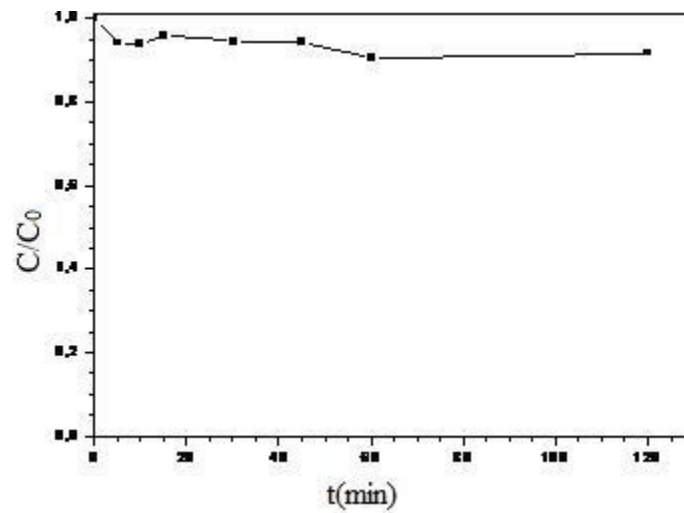
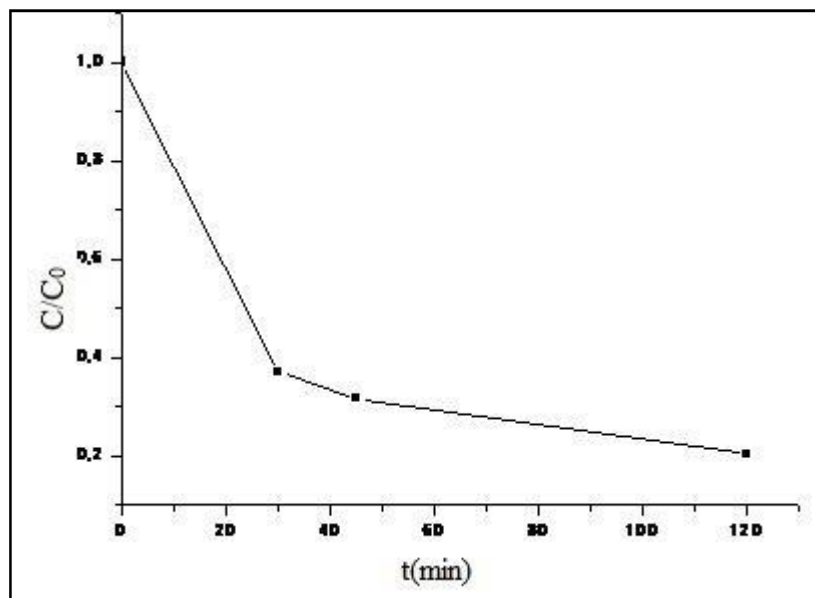


Figure III-2-10: Photolyse de RC

III-2-2-2. Adsorption du RC sur SrSnO₃

L'échantillon de SrSnO₃ synthétisé a été testé pour la décoloration d'une solution aqueuse de RC à l'obscurité. On a mélangé une quantité de SrSnO₃ (0,1g) dans un volume 100ml de RC dans une fiole 100 ml. D'après la figure III-2-11, on remarque que l'absorbance du RC diminue et que 80% de RC a été adsorbé par SrSnO₃ après 120 min de contact.

Figure III.2.11: Adsorption du RC sur le matériau SnSrO₃

III-2-2-3. Adsorption du RC sur charbon actif

Après avoir calciné le charbon actif à différentes températures entre (250°C -700°C) ; nous avons pris 0,1 g de chaque type et ajouté 100 ml de RC de concentration 10^{-5} M et nous avons suivi le processus d'adsorption sur une période de 3 heures comme indiqué sur la figure III-2-12. Il apparaît clairement que l'adsorption de RC sur le charbon actif calciné à 600°C est significativement plus élevée que celles des composés calcinés à 250, 300, 400, 500 et 700°C. Donc, le CA calciné à 600°C possède la meilleure activité d'adsorption alors que les autres sont moins actifs. L'augmentation de la température de calcination favorise le phénomène d'adsorption du polluant sur les sites d'adsorption du matériau.

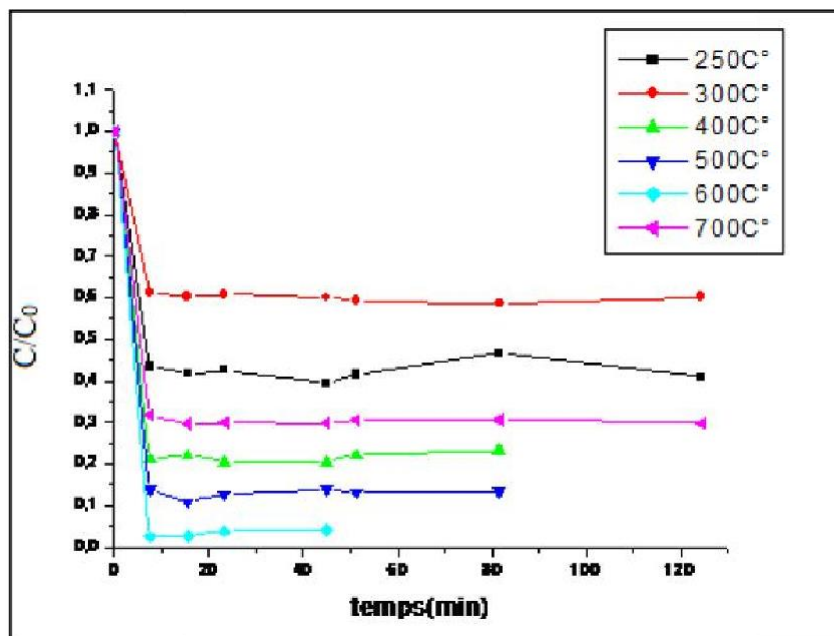


Figure III-2-12: Adsorption de RC sur charbon Actif

III-2-3. Photodégradation de TBZ

A. Spectre d'absorption UV du TBZ

La figure III-2-13 présente le spectre d'absorption dans le domaine UV (200-400 nm) d'une solution aqueuse du TBZ à une concentration de $5,3 \cdot 10^{-5}$ M. Cette solution révèle l'existence d'une d'absorption, correspondant à la transition $\rightarrow * \pi \pi$ ($\lambda = 298\text{nm}$) avec un coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 23213\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

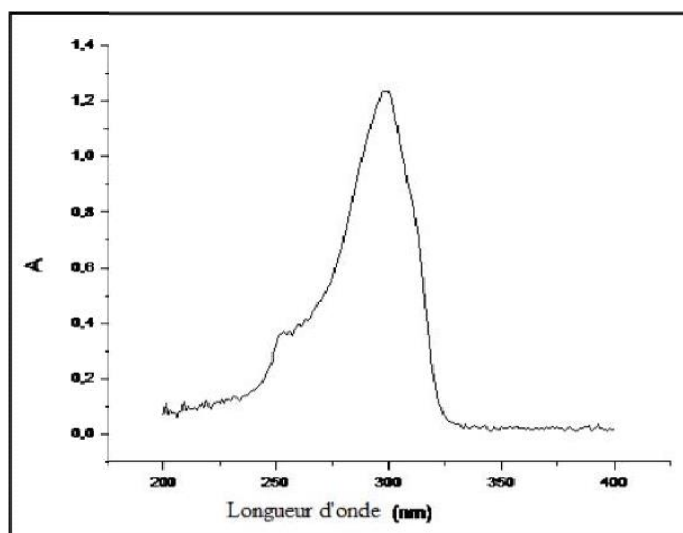


Figure III-2-13: Spectre d'absorption UV du TBZ ($5,3 \cdot 10^{-5} \text{M}$)

B. Chromatogramme HPLC de TBZ

Les analyses de dosage de TBZ ont été effectuées sur un appareil HPLC. Dans nos conditions opératoires, le TBZ est élué à un temps de rétention de 2,3 minutes.

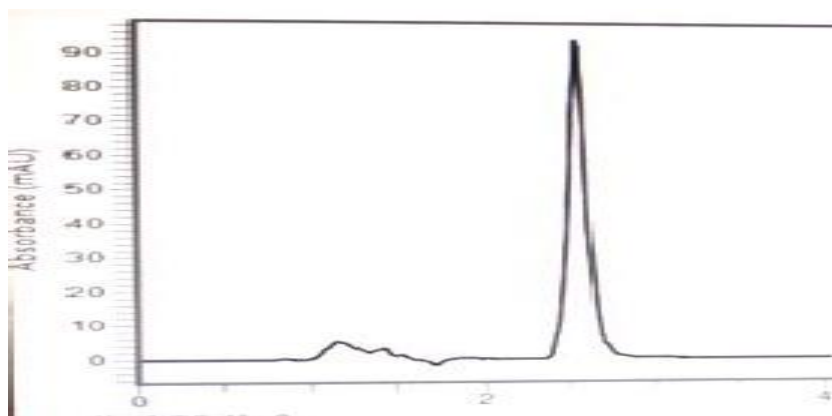


Figure III-2-14: Chromatogramme HPLC de TBZ (10^{-5}M)

C. Courbe d'étalonnage d'UV-Visible

Nous avons réalisé la courbe d'étalonnage de TBZ, nous avons dilué la solution mère de concentration égale à $3 \times 10^{-5} \text{M}$, en utilisant la loi de dilution $C_1V_1=C_2V_2$. On obtient la courbe de la figure III-2-15. La valeur du coefficient de corrélation est de $R^2=1$.

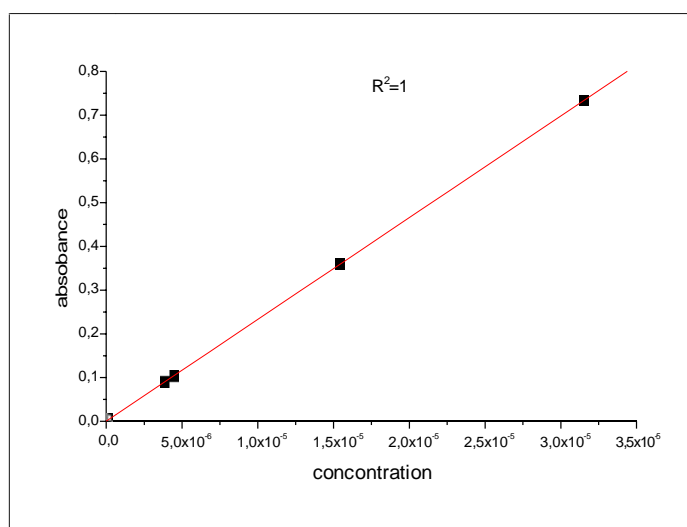


Figure III-2-15: Courbe d'étalonnage du TBZ analysée par UV

D. Courbe d'étalonnage de TBZ analysée par HPLC

Les mêmes solutions analysées par UV-Visible sont analysées par HPLC. Le coefficient de corrélation est de $R^2=0,999$.

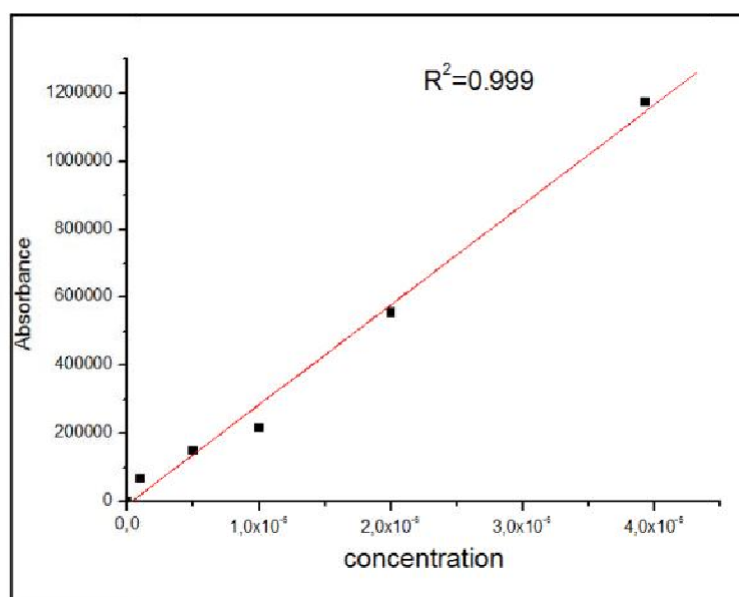


Figure III-2-16: Courbe d'étalonnage de TBZ analysée par HPLC

III-2-3-1. Photolyse de TBZ

Le thiabendazole est un polluant persistant et non photolysable sous le rayonnement solaire naturel, pour confirmer nous avons exposé une solution de TBZ de concentration de 10^{-5} M

au rayonnement solaire naturel, et nous avons suivi la cinétique de sa dégradation par HPLC (Figure III-2-17). Le taux de dégradation obtenu par photolyse est faible et égal à 30 %, ce qui montre que la photolyse directe du TBZ se fait par une réaction trop lente. Pour cela, nous recourons à l'utilisation de catalyseurs afin de l'éliminer.

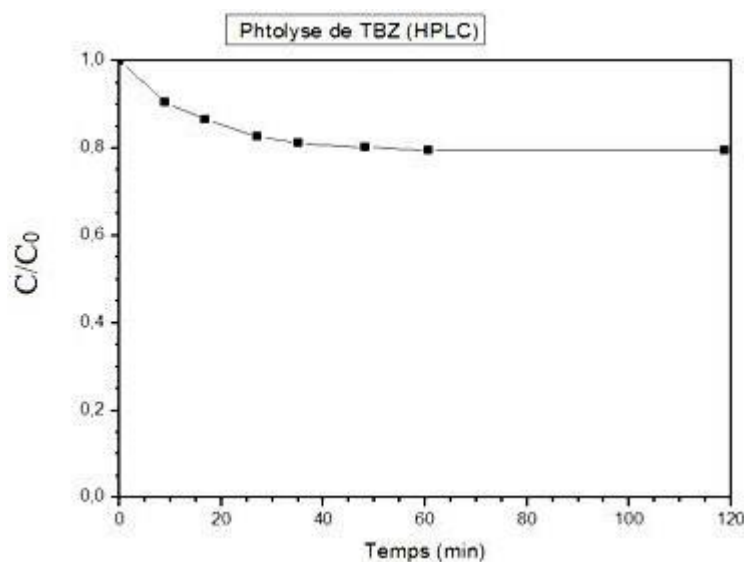


Figure III-2-17: Photolyse du TBZ

III-2-3-2. Adsorption du TBZ sur le charbon actif

La figure III-2-18 présente les courbes d'adsorption du TBZ sur le charbon actif en fonction de la méthode d'analyse utilisée. Une meilleure capacité d'adsorption est observée pour les échantillons analysés par HPLC par rapport à celle analysée par UV. Ce phénomène est dû probablement que le CA est un matériau naturel. D'où l'on constate la disparition presque totale du TBZ en 10 min.

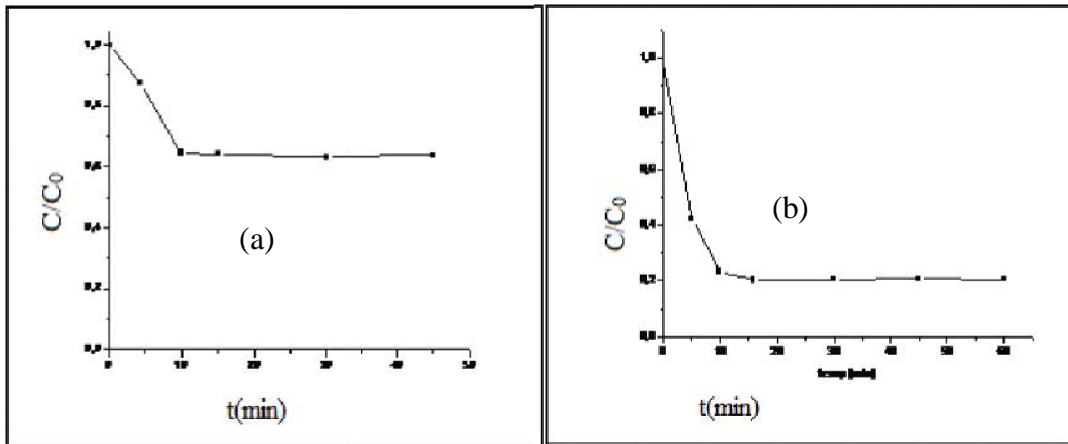


Figure III-2-18: L'adsorption de TBZ sur charbon actif analysé par:

(a) UV, (b) HPLC

III-2-3-4. Adsorption TBZ sur le SrSnO₃

Nous avons mis $10^{-5}M$ de TBZ avec 0,1 g de SrSnO₃ dans une fiole standard de 100 ml. La figure III-2-19 ci-dessous montre clairement que l'évolution du processus d'adsorption de TBZ sur SrSnO₃ dans l'obscurité au fil du temps est presque constante, soit pour les échantillons analysés par UV ou HPLC, ce qui signifie que TBZ est peu adsorbé sur le matériau SrSnO₃, et cela nous amène au processus photocatalytique.

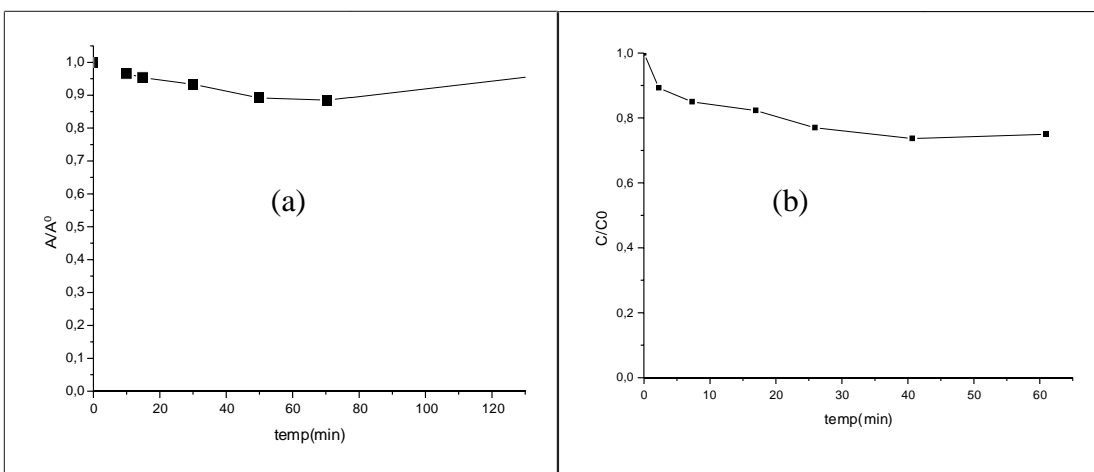


Figure III-2-19: Courbe d'adsorption du TBZ sur SrSnO₃ analyse par:

(a) UV, (b) HPLC

III-2-3-5. Photocatalyse du TBZ sur SrSnO₃

La photocatalyse solaire est l'une des méthodes les plus importantes et les plus utilisées pour éliminer les polluants organiques présents dans les solutions aqueuses. Dans ce travail, nous voulons nous débarrasser et éliminer le TBZ de la solution aqueuse, nous avons donc combiné 100 ml de TBZ avec une concentration $C = 10^{-5}M$ avec 0,1g de catalyseur SrSnO₃ dans une fiole de 100 mL, la solution est agitée à l'obscurité pendant 30 min pour atteindre d'équilibre d'adsorption. Ensuite, nous les avons exposés au rayonnement solaire pour obtenir de meilleurs taux d'élimination et pour évaluer l'activité de la photocatalyse qui dépend de l'irradiation solaire. Tout d'abord, nous avons prélevé un échantillon au $t=0$ min et filtré par un filtre de $0.45\mu m$ et nous avons continué à prélever des échantillons toutes les 5min pendant 3h, les résultats sont présentés dans la figure III-2-20. Nous remarquons sur la que le catalyseur SrSnO₃ a une activité photocatalytique car il a éliminé le TBZ de l'eau (56% en $t=120min$).

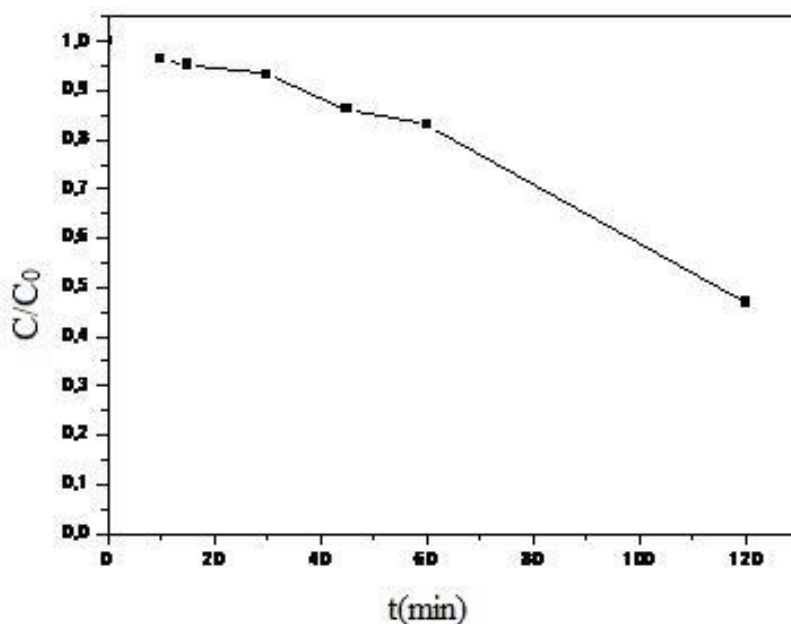


Figure III-2-20: Dégradation du TBZ en présence de SrSnO₃ analysé par UV

III-2-3-6. Évaluation de la photoactivité de SrSnO₃ avec le charbon actif

L'effet de la présence du charbon actif en solution sur l'activité photocatalytique de SrSnO₃ a aussi été étudié. Pour ce faire, nous avons broyé les mêmes proportions des catalyseurs du CA et SrSnO₃. Nous avons comparé l'aptitude à dégrader le TBZ par SrSnO₃ pur préparé par la méthode sol-gel en présence du CA. On prend un volume de 100 ml de la solution TBZ de concentration 10⁻⁵ M puis on ajoute 0.1 g de SrSnO₃/CA, ensuite on suit le processus de dégradation pour 3 heures d'exposition au rayonnement solaire. Les variations de la concentration du TBZ en fonction du temps d'irradiation sont traduites sur la figure III.-2-21 ; où l'on constate qu'à 60 min la disparition est de 95 %.

TBZ est dégradé en totalité dans 60 min d'irradiation. Donc, l'ajout de charbon actif provoque une amélioration de la vitesse de dégradation comparée à la photocatalyse par SrSnO₃ seule.

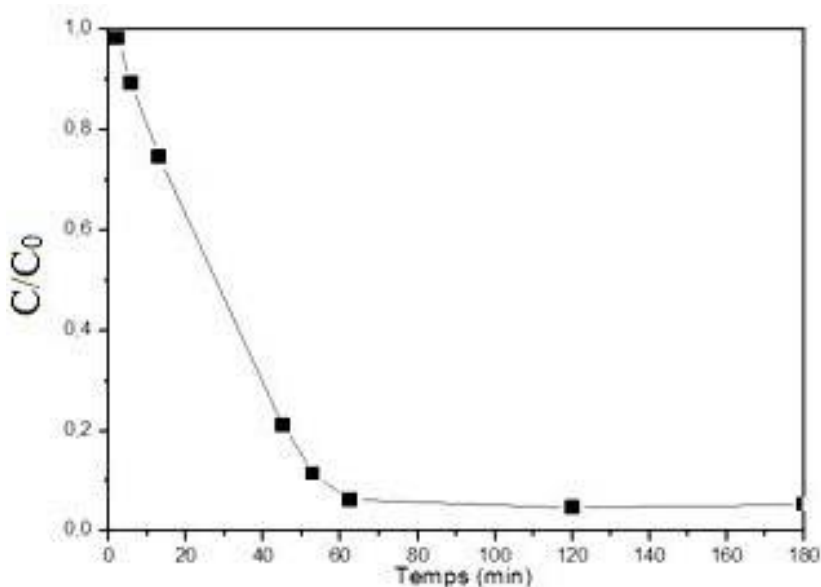


Figure III-2-21: Dégradation photocatalytique du TBZ par SrSnO₃ et charbon actif par HPLC

Références

- [1] Yang, H., et al., *Synthesis of tin oxide nanoparticles by mechanochemical reaction*. Journal of alloys and compounds, 2004. **363**(1-2): p. 276-279.
- [2] Hagfeldt, A. and M. Graetzel, *Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems*. Chemical reviews, 1995. **95**(1): p. 49-68.
- [3] Gonzalez-Hernandez, J., et al., *X-Ray, kinetic and optical properties of thin CuInS₂ films*. Thin solid films, 2002. **403**: p. 471-475.
- [4] Sadigov, M., et al., *Production of CuInSe₂ thin films by a sequential processes of evaporations and selenization*. Journal of materials science, 1999. **34**: p. 4579-4584.
- [5] Singh, R., S. Singh, and S. Chandra, *Electrodeposited semiconducting CuInSe₂ films. I. Preparation, structural and electrical characterisation*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1986. **19**(7): p. 1299.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les études menées dans ce travail reposent sur la photocatalyse, qui est considérée comme la technique la plus efficace pour éliminer les polluants organiques.

Par conséquent, nous avons préparé un catalyseur d'oxyde mixte pérovskite par méthode sol-gel et co-précipitation comme nous avons utilisé du charbon actif.

La photoréactivité des matériaux synthétisés est testée en milieu aqueux avec chacun des deux colorants, rouge congo et bleu de méthylène, ainsi que le thiabendazole.

Avant le début des tests de décontamination, nous avons fait une analyse structurale de SrSnO_3 par FTIR, rayon UV et DRX. Nos résultats montrent que SrSnO_3 cristallisait dans le système cubique. La mesure d'énergie de gap égale à $E_g = 2.79$

La première étape de cette étude a été consacrée à l'adsorption des trio-polluants thiabendazole, RC, BM sur le semi-conducteur SrSnO_3 et sur charbon actif les résultats ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

Le taux d'adsorption de BM avec SrSnO_3 et charbon actif est donc à 7% et 90% et RC avec SrSnO_3 et charbon actif sont respectivement 80% et 98%, TBZ sur SrSnO_3 et sur charbon actif sont respectivement à 10% et 40%.

La deuxième étape est consacrée au processus de photocatalyse et indique également une efficacité de BM avec SrSnO_3 de 70% et TBZ avec SrSnO_3 et charbon actif de 98%.

Résumés

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier la dégradation photocatalytique des polluants métalliques thiabandazole et des deux colorants bleu de méthyle et rouge congo par pérovskite SrSnO_3 préparé par la méthode sol-gel et co-précipitation et le charbon actif extrait de la nature: les phénomènes étudiés sont : la photolyse, l'adsorption, et la photocatalyse.

À la lumière de l'étude de ces matériaux, nous avons étudié les facteurs dissociatifs d'adsorption dans l'obscurité et de photodégradation. Nous avons fait quelques analyses représentées par DRX et FTIR, les résultats d'adsorption et de la photocatalyse sont montrés pour les deux catalyseurs et charbon actif sur RC, BM et thiabendazole respectivement : BM sur catalyseur SrSnO_3 7% et sur charbon actif 90 %. RC en présence de catalyseur SrSnO_3 son taux est de 80 % et avec le charbon actif 98 %. L'élimination de TBZ sur le catalyseur SrSnO_3 est de 10 % et sur charbon actif 40 %. On constate une faible adsorption du BM et TBZ sur le semi-conducteur SrSnO_3 c'est ce qui nous fait passer à la photocatalyse, et c'est ce que montrent les taux d'élimination: Photocatalyse du BM Sur SrSnO_3 70% et TBZ sur SrSnO_3 55%.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة التحلل الضوئي للملوثات الفلزية ثياباندازول وصبغتي الميثيل الأزرق والأحمر الكونغولي بواسطة SrSnO_3 perovskite المحضر بطريقة sol-gel و co-précipitation والكربون المنشط المستخلص من الطبيعة: الظواهر المدروسة هي: التحلل الضوئي، والامتصاص، والتحفيز الضوئي.

في ضوء دراسة هذه المواد، قمنا بدراسة العوامل الانفصالية للامتصاص الداكن والتحلل الضوئي. لقد أجرينا بعض التحليلات التي يمثلها DRX و FTIR، وتظهر نتائج الامتزاز والتحفيز الضوئي للمحفزين والكربون المنشط على RC و BM و thiabendazole على التوالي: BM على محفز SrSnO_3 بنسبة 7 % وعلى الكربون المنشط بنسبة 90 %. RC في وجود محفز SrSnO_3 معدله 80% والكربون المنشط 98%. يتم التخلص من TBZ على محفز SrSnO_3 بنسبة 10% وعلى الكربون المنشط 40%. هناك امتزاز ضعيف لـ BM و TBZ على أشباه الموصلات SrSnO_3 ، وهذا ما يجعلنا ننتقل إلى التحفيز الضوئي، وهذا ما تظهره معدلات الإزالة: التحفيز الضوئي لـ BM على SrSnO_3 70% و TBZ على SrSnO_3 55%.

Abstract

The aim of this work is to study the photocatalytic degradation of the metallic pollutants thiabandazole and the two dyes methyl blue and congo red by SrSnO_3 perovskite prepared by the sol-gel and co-precipitation method and the activated carbon extracted from nature: the studied phenomena are: photolysis, adsorption, and photocatalysis.

In light of the study of these materials, we investigated the dissociative factors of dark adsorption and photodegradation. We made some analyzes represented by DRX and FTIR, the results of adsorption and photocatalysis are shown for the two catalysts and activated carbon on RC, BM and thiabendazole respectively: BM on SrSnO_3 catalyst 7% and on activated carbon 90%. RC in the presence of SrSnO_3 catalyst its rate is 80% and with activated carbon 98%. The elimination of TBZ on the SrSnO_3 catalyst is 10% and on activated carbon 40%. There is a weak adsorption of BM and TBZ on the SrSnO_3 semiconductor, this is what makes us switch to photocatalysis, and this is what the elimination rates show: Photocatalysis of BM On SrSnO_3 70% and TBZ on SrSnO_3 55%.