

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:

Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse pour
l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux

Présenté par:

Nesrine Boumezbeur

Nesrine Bazzeg

Soutenus le : 24/06/2023

Devant le jury composé de:

Dr. N. Boutal	MCB	Univ	M.S.B.Y	Jijel	Présidente
Dr. H. Boucheloukh	MCA	Univ	M.S.B.Y	Jijel	Encadreur
Dr. S. Bensam	MCB	Univ	M.S.B.Y	Jijel	Examinatrice
Dr. S. Kouras	MCA	Univ	M.S.B.Y	Jijel	Co- Encadreur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de CHIMIE de la faculté des sciences exactes et informatique de l'université **Mohamed Seddik BenYahia** de Jijel.

Avant toute chose, nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la force durant toutes ces années d'étude.

Je tiens à remercier vivement ma promotrice **Dr. H. Boucheloukh**, qui a accepté de m'encadrer. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude pour son suivi constant et ses conseils dont elle m'a fait part au cours de la réalisation de ce travail.

Nous tenons aussi à remercier notre co-encadrante "**Dr. S. Kouras**" pour sa disponibilité et conseils scientifiques.

Nous voudrions remercier "**Dr. N. Boutal**" qui nous a fait le grand honneur d'accepter de présider notre jury.

Nous tenons aussi à remercier "**Dr. S. Bensam**" d'avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.

Nous remercions M^{elle} **Aoun Narimene** doctorante à l'université MSB de Jijel pour son soutien et son aide ; aussi tous les ingénieurs du laboratoire de chimie pour leur aide et leur gentillesse.



Dédicace

Avec gratitude et sincérité je dédie ce travail :

D'abord **je me le dédie.**

À Mon cher père "**Yazid**"

À Ma chère mère "**Saliha**"

ceux qui m'ont donné leur amour et la volonté de toujours aller de l'avant.

À Mes chers frères "**Mohamed, Zin-Adin**"

À Mes chères sœurs "**Rana, Racha, Ibtissam et son mari Boujmaa**"

À Mon binôme "**Nesrine**"

À tout mes amis "**Siham, Houda, Cheyma, Amira, Hasna, Asma, Mariem,
Loubna, Ahlam**"

À une personne qui a su soutenir, merci beaucoup "**K**"

Nesrine Bezzag





Dédicace

Je dédie ce modeste travail:

À l'âme pure de **mon père**

Que dieu lui fasse miséricorde et le place dans son paradis.

À ma **chère mère Rachida.**

Qui m'a entouré d'amour, d'affection et qui fait tout pour ma réussite,

que dieu la garde!

À mon cher frère **Fateh.**

Mon soutien dans la vie et qui m'a soutenu tout au long de mes études.

À celui qui m'a soutenu et aidé.

À mon binôme **Nesrine.**

À mes amies : **Wissem, Ahlam, Amel, Sihem, Cheyma, Houda, Amira, Hasna, Asma et Meriem.**

À toute ma famille

À tous ceux que j'aime.

Boumezbeur Nesrine



Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	
I.1. Pollution des eaux	3
I.2. traitements d'eau	3
I.2.1. Traitement physique.....	3
I.2.2. Traitement chimique	3
I.2.3. Biologique:.....	4
I.3. L'adsorption	4
I.3.1. Généralité sur l'adsorption	4
I.3.2. Définition	4
I.3.3. Les type de l'adsorption	5
I.3.3.1. L'adsorption physique.....	5
I.3.3.2. L'adsorption chimique	5
I.3.4. Description du mécanisme d'adsorption	6
I.3.5. Facteurs influençant sur l'adsorption	6
I.4. Photocatalyse.....	7
I.4.1. Généralité sur photocatalyse	7
I.4.2. Les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs).....	7
I.4.3. Définition	7
I.4.4. Principe et mécanisme de photocatalyse	8
I.4.5. Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	10
I.4.6. Les avantage et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène	10
a) Les avantages de la photocatalyse	10
b) Les inconvénients de la photocatalyse.....	10
I.4.7. La photocatalyse solaire	10
I.4.8. Le spectre solaire.....	11
I.4.9. Les applications de la photocatalyse	11
I.5. Pérovskite.....	12
I.5.1. Description de la structure pérovskite ABO_3	13
I.5.2. Type de structure pérovskite	14
I.5.3. Facteur de tolerance	14
I.5.4. Distorsion de la structure idéale	15

I.5.5. Type des pérovskites	15
A. Pérovskite tétragonale.....	15
B. Pérovskite Rhomboédrique.....	16
C. Pérovskite Orthorhombique.....	16
D. Pérovskite monoclinique et triclinique	16
E. Polymorphisme	16
F. I.6. Définition de Procédé hybride.....	17
G. I.6.1. Procédé hybride adsorption/photocatalyse.....	18
I.7. Les méthodes de synthèses.....	18
I.7.1. La méthode sol-gel	18
I.7.2. La méthode co-précipitation	19
I.8. Les colorants	20
I.8.1. Historique d'un colorant.....	20
I.8.2. Définition d'un colorant	20
I.8.3. Classification des colorants	21
I.8.4. Toxicité des colorants	21
I.8.4. Colorant Bleu de Méthylène (BM)	22
I.8.4.1. Définition	22
I.8.4.2. Structure	22
I.8.4.3. Propriétés physico-chimique	23
I.8.4.4 .Toxicité du Bleu de Méthylène	23
I.8.4.5. Utilisation de Bleu de Méthylène (BM).....	23
I.8.5. Colorant Rouge Congo.....	24
I.9. Le thiabendazole	24

Chapitre II : Techniques Expérimentales

II.1. Les produits chimiques	25
II.2. Appareillage	26
II.2.1. Le pH mètre	26
II.2.2. Spectrophotométrie UV-visible	26
II.2.3. La diffraction des rayons X (DRX)	27
II.2.4. La chromatographie liquide à haute performance	28
II.3. Préparation de pérovskite SrCoO ₃	29
II.3.1. Préparation de pérovskite par voie sol-gel.....	29

II.3.2. Préparation de pérovskite par voie co-précipitation	32
II.4. Préparation de charbon actif d'après d'eucalyptus	34
II.5. Préparation des solutions mères	34
II.5.1. Préparation de solution mère Bleu de méthylène (BM).....	34
II.5.2. Préparation de solution mère de rouge Congo.....	35
II.5.3. Préparation de solution mère de TBZ	35
II.6. Irradiation solaire	34

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Caractérisation	37
III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	37
III.1.2. Analyse par infrarouge a transformé de fourrier (IRTF).....	38
III.1.2. L'énergie de gap	38
III.1.3. L'énergie de gap	38
III.2. Etude Photocatalytique	41
III.2.1. Dégradation de bleu de méthylène	41
III.2.1.1. Photolyse de BM	42
III.2.1.2. Adsorption BM sur SrCoO ₃	43
III.2.1.3. Photocatalyse de BM sur SrCoO ₃	44
III.2.1.4. Adsorption de BM sur charbon actif	45
III.2.2. Dégradation de Rouge Congo.....	46
III.2.2. Photolyse	47
III.2.2.2. Adsorption de RC sur le charbon actif	48
III.2.3. Dégradation de Thiabendazole	49
III.2.3.1. Photolyse de TBZ	51
III.2.3.2. Adsorption de TBZ sur SrCoO ₃	52
III.2.3.3. Photo catalyse de TBZ sur SrCoO ₃	53
III.2.3.4. Adsorption de TBZ sur charbon actif.....	54
III.2.3.5. Photocatalyse de TBZ sur SCoO ₃ et charbon actif.....	54
Conclusion.....	56
Références	57
Résumés.....	64

Liste des Figures

Chapitre I: Etude Bibliographique

Figure I.1: Phénomène d'adsorption.....	4
Figure I.2: Schéma de l'adsorption physique.....	5
Figure I.3: Les types d'adsorption.....	6
Figure I. 4: Description de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	6
Figure.1.5 : présentation des principaux procédés d'oxydation avancés.....	7
Figure I.6 Princeps générale de la photocatalyse hétérogène.....	8
Figure I.7 : Les étapes du processus de la photocatalyse hétérogène.....	9
Figure I.8: les différent réaction possible lors d'une réaction photocatalutique.	9
Figure I.9. spectre d'énergie solaire.	11
Figure I.10. Applications de la photo catalyse.	11
Figure 1.11: Les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure. ...	12
Figure I.12: Structure idéale de la pérovskite ABO_3	13
FigureI.13: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6	13
FigureI.14: Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre.....	15
Figure I.15: Représentions schématique de procédé couplés (a) et d'un procédé hybride (b).	17
Figure I.16: présentation des étapes de formation de gel.....	18
Figure I.17: Les étapes de la synthèse par la méthode co-précipitation.....	19
Figure I.18: La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise.	20
Figure I.19 : Une représentation de la molécule de bleu de méthylène tri-hydratée.....	21
Figure I-20 : Structure chimique du thiabendazole.....	23

Chapitre II: Matériels et Méthodes

Figure II.2.1: pH mètre.	27
Figure II.2.2 : Spectrophotomètre CECOMAM Visible de Type Uviline 9400.	27
Figure II.2.3: Spectrophotomètre UV- de type Jenway 7315.	27
Figure II.2.4: Appareillage de la technique DRX (Bruker D8 Avance).	28
Figure II.2.5 : L'appareillage de l'HPLC.	29
Figure II.3.1: Organigramme résumant la synthèse de SrCoO ₃ par sol gel.	31
Figure II.3.2: Organigramme résumant la synthèse de SrCoO ₃ par co-précipitation.	33
Figure II.4.1: Les coquilles d'eucalyptus.	34
Figure II.4.2: Les coquilles d'eucalyptus après broyage.	34
Figure II.5.1 : La solution mère de BM.	35
Figure II.5.2: La solution mère de RC.	35

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Figure III.1.1: Spectre DRX de SrCoO ₃	37
Figure III.1.2: Spectre IRTF de SrSnO ₃ et SrCoO ₃	38
Figure III.1.3: Spectre UV-Visible de SrCoO ₃	40
Figure III.1.4: $(h\nu)^2 = f(h\nu)$	40
Figure III.2.1: Spectre du bleu de méthylène [BM].	41
Figure III.2.2 : courbes d'étalonnage de la solution de BM.	42
Figure III.2.3: Photolyse de BM.	43
Figure III.2.4 : Adsorption de BM + SrCoO ₃	44
Figure III.2.5 : Photocatalyse de BM + SrCoO ₃	45

Figure III.2.6: Adsorption BM (10^{-5} M) +charbon actif (1g/L).....	45
Figure III.2.7 : Spectre UV de RC.....	46
Figure III.2.8 : La courbe d'étalonnage de colorant RC.....	47
Figure III.2.9 : Photolyse de colorant RC.....	48
Figure III.2.10: Les spectres d'adsorption de RC avec le charbon actif.....	49
Figure III.2.11: Spectre UV de TBZ.....	50
Figure III.2.12: Courbe d'étalonnage TBZ.....	51
Figure III.2.13: Photolyse de TBZ.....	52
Figure III.2.14: Adsorption de TBZ + SrCoO ₃	52
Figure III.6.15 : (a) Photocatalyse TBZ + SrCoO ₃ par synthétiser par la méthode sol-gel ...	53
Figure III.6.15: (b) Photocatalyse TBZ et SrCoO ₃ synthétisé par la méthode co-précipitation.....	53
Figure III.2.16 : Cinétique de disparition de TBZ par adsorption en présence de charbon actif (a) analysé par UV (b) analysé par HPLC.....	54
Figure III.2.17: Photocatalyse de TBZ (5.10^{-5} M) en présence de 1g/L de SrCoO ₃ /CA.....	55

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1:	Propriétés physico-chimique de bleu méthylène.....	23
Tableau I.2:	Principales caractéristiques physico-chimiques du colorant Rouge Congo.....	24
Tableau I.3:	Propriétés physicochimiques et de toxicité du thiabendazole	25

Chapitre II

Tableau II.1:	Caractéristiques des produits de départs.....	26
Tableau II.2:	Quantités des produits de départs pour élaborer 6g d'oxyde.....	29

Liste des abréviations

Symbole	Signification
BM	Bleu de Méthylène
RC	Rouge Congo
TBZ	Thiabendazole
POA	Procédé d'Oxydation Avancée
OH	Hydroxyle
BC	Bande de Conduction
BV	Bande de Valence
pH	Potentiel d'hydrogène
	Longueur d'onde
e-	Electron
h+	Trou positif
IRTF	Infrarouge a transformé de fourrier
h	Rapport d'hydrolyse
UV	Ultra-violet
DRX	Diffraction des rayons X
NO _x	Oxydes d'azote atmosphériques
E _g	Energie de gap
HPLC	La chromatographie liquide à haute performance
CA	Charbon active
R	Le coefficient de réflexion

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est une ressource importante, elle représente 71% de la surface terrestre, répartie entre mers, océans, fleuves. Il existe de nombreuses sources d'eau, y compris les eaux souterraines, les eaux de pluie, les sources, les lacs et les mers.

L'augmentation de la population et du développement industriel et vivant a entraîné une augmentation des types et de la quantité de polluants. On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique sa source aux rejets industriels de composés chimiques difficilement imprégnables (hydrocarbures aromatiques, métaux lourds, colorants...etc) qui a un effet nocif sur les êtres vivants. En d'autres termes, c'est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore aquatique [1].

La pollution de l'eau par des substances organiques et inorganiques est un problème majeur qui menace directement et indirectement notre société.

Les polluants organiques sont caractérisés par des molécules possédant principalement du carbone, de l'hydrogène et d'autres éléments appelés hétéroatomes: oxygène, azote, soufre, phosphore, chlore...Les substances minérales formées à partir de l'ensemble des éléments chimiques (une centaine environ) ne forment, malgré leur diversité, qu'un nombre beaucoup plus restreint de composés et dont les masses moléculaires restent limitées. Ces composés peuvent se classer en deux catégories en fonction de leur polarité (les anions de polarité négative, les cations de polarité positive) [2]. Pour réduire l'élimination de la présence de ces polluants dans l'eau, il existe plusieurs techniques, notamment l'adsorption et photocatalyse.

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'eau. Ses principaux avantages sont : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la

réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants [3].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'élimination de deux colorants (bleu de méthylène et rouge congo) par l'adsorption et photocatalyse hétérogène, sur le catalyseur SrCoO_3 et charbon actif, par ailleurs nous sommes intéressées à l'adsorption du thiabindazole sur ces catalyseurs, puis nous avons étudié sa dégradation par photocatalyse sous irradiation solaire.

Cette mémoire se compose de trois chapitres.

- ✓ Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les polluants, généralités sur les pérovskites, une description des principales adsorptions et photocatalyse, ainsi que les méthodes de synthèse.
- ✓ Le second chapitre présente également toutes les méthodes expérimentales.
- ✓ Le troisième chapitre traite l'ensemble des résultats et des discussions.

Finalement, le manuscrit est complété par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

I.1. Pollution des eaux

L'eau est la deuxième en importance après l'air pour la vie humaine sur Terre. Notre eau est composée d'eau de surface telle que les rivières, les lacs, les mers et d'eau souterraine [4].

La pollution de l'eau décrit généralement l'introduction ou la présence de substances nocives ou inacceptables dans l'ampleur suffisante pour modifier les indices de qualité de l'eau naturelle [5]. La pollution de l'eau douce (par exemple par le biais de l'eutrophisation, l'acidification, et la pollution des eaux souterraines) est celle qui diminue sa pureté [6].

➤ **Types de Polluants**

- Les polluants biologiques
- Les polluants chimiques
- Les polluants physiques

I.2. Traitements de l'eau

Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, d'où une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants.

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types [7]:

I.2.1. Traitement physique qui comprend :

- Les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- L'adsorption,
- L'osmose inverse, filtration,
- L'incinération.

I.2.2. Traitement chimique et qui incluse l'utilisation de:

- L'oxydation classique (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- La réduction par (Na₂S₂O₄).
- La méthode compleximétrique.
- L'échangeuse d'ions.
- Les procédés d'oxydation avancée (POAs) (H₂O₂/UV, O₃/UV, TiO₂/UV, H₂O₂/Fe²⁺

(Fe^{3+})/UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$).

I.2.3. Biologique et qui compte :

- Le traitement aérobie
- Le traitement anaérobie

I.3. L'adsorption

I.3.1. Généralité sur l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lo Witz en 1785, Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques [8].

I.3.2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique réversible, peut être défini comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interaction faibles de type Van Der Waal. Il est compréhensible que si une substance dissoute tend à diminuer la tension superficielle, sa concentration dans la couche superficielle soit plus élevée que dans la solution elle-même.

L'adsorption est liée aux interactions ainsi qu'à l'énergie. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz/solide ou liquide/solide). La substance qui fixe est appelée adsorbat, et le solide qui est le siège de l'adsorption s'appelle adsorbant [9].

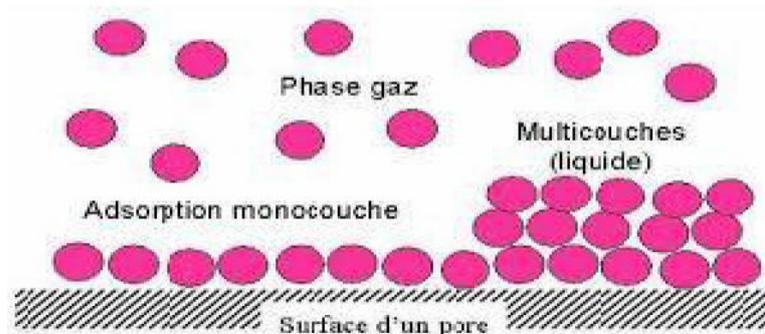


Figure I.1: Phénomène d'adsorption [10]

I.3.3. Les type de l'adsorption

Selon les types et la nature de la liaison adsorbant-adsorbant on distingue deux types d'adsorption [11][12] :

- L'adsorption physique (physisorption)
- L'adsorption chimique (chimie-sorption)

I.3.3.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, C'est un processus qui se produit à basse température, mettant en jeu des forces non spécifiques, qui sont essentiellement, des forces électrostatiques de type dipôle, liaisons hydrogène ou Van Der Waals, pour la fixation des molécules de l'adsorbat, qui s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) souvent inférieures à 20 kcal/mol. Elle est rapide et réversible.

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères.

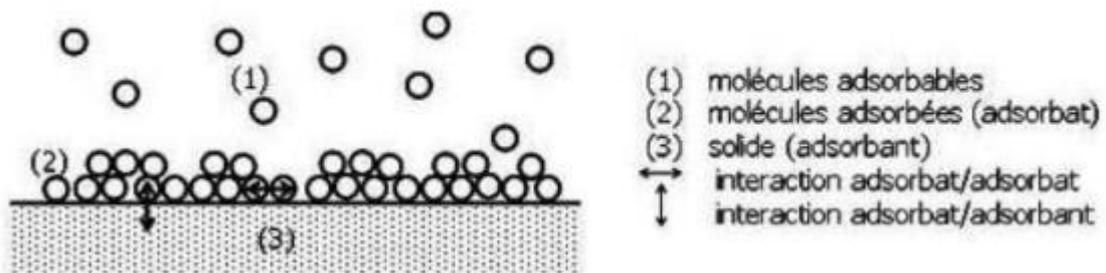


Figure I.2: Schéma de l'adsorption physique [13]

I.3.3.2. L'adsorption chimique

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbé leur énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 KJ/mol, ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes [9].

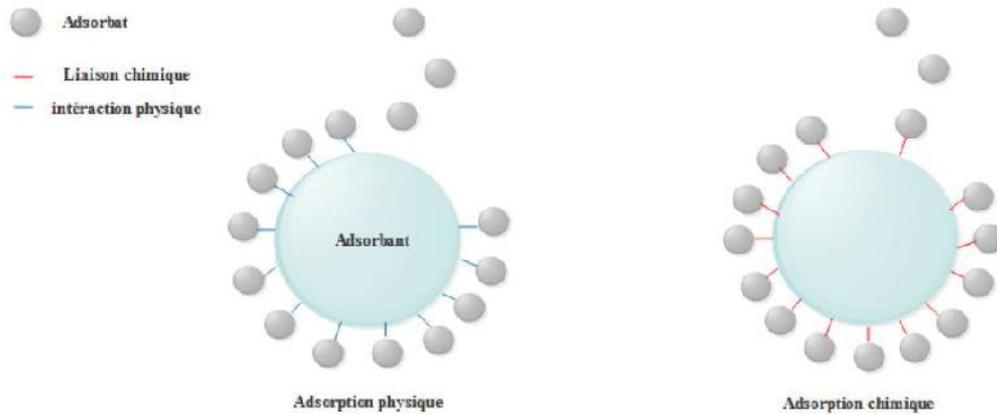


Figure I.3: Les types d'adsorption

I.3.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption est généralement produite en quatre étapes. La figure I.4 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

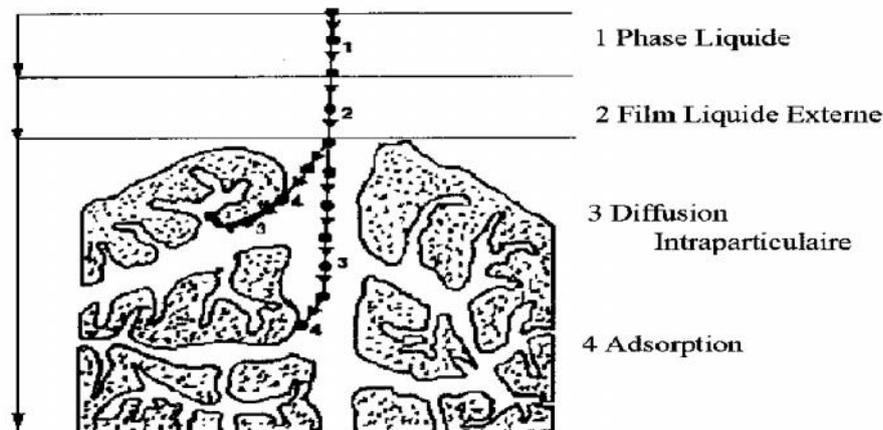


Figure I.4: Description de l'adsorption sur un matériau microporeux [14].

I.3.5. Facteurs influençant sur l'adsorption

Équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après [15] :

- Nature de l'adsorbant: polarité, solubilité, la taille des molécules...
- Les caractéristiques de l'adsorbant: nature d'adsorbant, la surface spécifique, fonctions superficielles....
- Les factures physiques: pH, la température, vitesse d'agitation...

I.4. Photocatalyse

I.4.1. Généralité sur photocatalyse

La photocatalyse est depuis plus de 20 ans considérée par les scientifiques et les industriels comme un procédé de dépollution de faibles teneurs en polluants organiques très efficace et d'un coût acceptable pour améliorer la qualité de l'environnement [16]. En 1910 la première apparition de la photocatalyse dans la littérature russe par J. Plotnikow. Entre 1918 et 1927 Baur et al. ont montré l'oxydation et ou la réduction de substrat (AgNO_3) par une suspension de ZnO irradiée sous lumière solaire. En 1972 un autre tournant dans le domaine de la photocatalyse a été par la publication de l'étude par Fujishima et Frank la décomposition de l'eau par photocatalyse à la surface d'électrode de TiO_2 [17].

I.4.2. Les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs)

Les procédés d'oxydations avancées (POAs) émergent comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées [18]. Les méthodes d'oxydation avancées sont toutes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui vont oxyder les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables et finalement en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O [19]

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles (OH°) qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques, tels que Cl , ClO ou O_3 . [20] : Dans la figure I.5 suivent montre les principaux procédés d'oxydation avancés parmi eux photocatalyse.

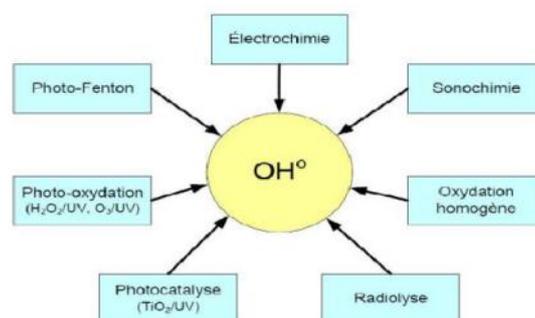


Figure I.5: Présentation des principaux procédés d'oxydation avancés [20].

I.4.3. Définition

La photocatalyse hétérogène est un processus d'oxydation avancé qui permet de catalyser par excitation de l'espace électronique à travers la réaction chimique excitée résultant en

une absorption d'un photon [21]. En général on peut définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption d'énergie lumineuse par un oxyde appelé photocatalyseur.

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau [22]. La photocatalyse hétérogène minéralise les contaminants organiques en utilisant un photocatalyseur semi-conducteur qui est généralement le TiO_2 . La photocatalyse hétérogène constitue une alternative prometteuse pour le traitement des polluants organiques présents dans l'eau [23].

I.4.4. Principe et mécanisme de photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est une technologie d'oxydation avancée qui consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, et très efficace pour la dépollution de l'eau qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière de longueur d'onde dans le domaine UV inférieure à 400 nm, convenant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3,2 eV (énergie de gap). Sous l'excitation lumineuse les électrons (e^-) quittent la bande de valence (BV) pour la bande de conduction (BC) en laissant un site d'oxydation positive noté (h^+) dans la bande de valence et un site de réduction avec libération d'un (e^-) dans la bande de conduction [24].

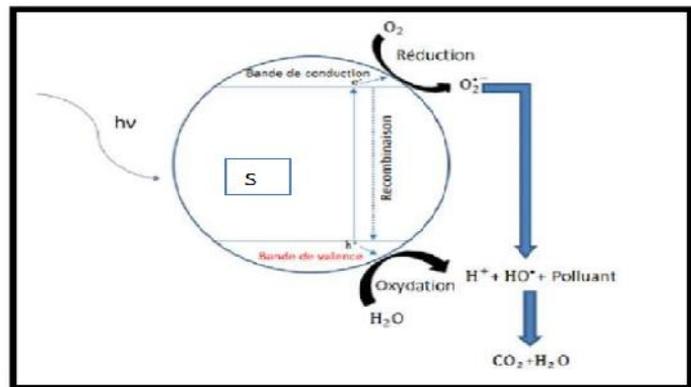


Figure I.6: Principe générale de la photocatalyse hétérogène [24].

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

1-Transfert du ou des réactions de la phase fluide vers la surface du catalyseur par la lumière: la diffusion des molécules vers la surface est gradient de concentration à l'interface solide/fluide.

2-Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur

3-Réaction en phase adsorbée :

4-Désorption des produits intermédiaires et ou finaux.

5-Transfert des produits réactionnels du photocatalyseur vers la phase fluide [25].

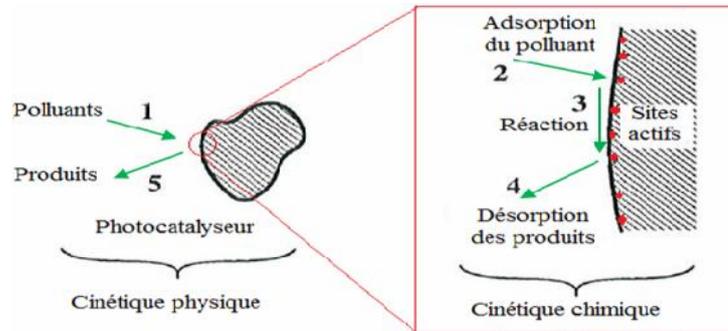


Figure I.7: Les étapes du processus de la photocatalyse hétérogène [26].

L'étape 3 la plus importante dans laquelle réside la réaction photocatalytique lorsque le semi-conducteur est irradié par des photons dont l'énergie est supérieure ou équivalente à son énergie de gap, un e^- peut passer de la bande de valence vers la bande de conduction en créant une lacune ou trou h^+ dans la bande de valence, il y a alors création d'une paire électron-trou (e^-/h^+) [26]. La figure I.8 représente les réactions possibles lors d'une réaction photocatalytique.

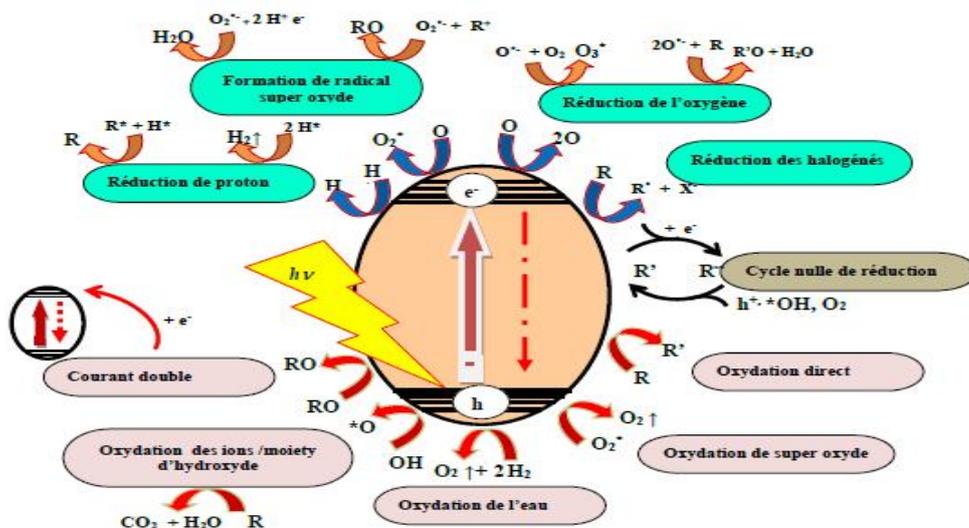


Figure I.8: Les différentes réactions possibles lors d'une réaction photocatalytique [27]

I.4.5. Les facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

-) La concentration initiale en polluant.
-) La concentration/masse du catalyseur.
-) La cristallinité du catalyseur.
-) La surface spécifique.
-) Le pH.
-) L'oxygène dissous.
-) La température.
-) L'intensité lumineuse.

I.4.6. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène

a) Les avantages de la photocatalyse

- Installation simple, dégradation efficace des organiques
- Pas d'additif chimique.
- Possibilité d'exécution à température ambiante
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- Destruction par minéralisation complète des polluants organiques.
- Dégradation efficace des composés organiques.

b) Les inconvénients de la photocatalyse

- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Limitation par la transfert de masse.
- Colmatage les filets.
- Récupération par nécessaire du photocatalyseur après réaction [28]

I.4.7. La photocatalyse solaire

La photocatalyse solaire s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau, elle s'inscrit dans une perspective de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable. La Terre reçoit environ $1,7 \times 10^{14}$ kW de rayonnement solaire, ce qui signifie $1,5 \times 10^{18}$ kWh par an [29].

I.4.8. Le spectre solaire

Le spectre solaire est la décomposition de la lumière solaire en longueurs d'onde ou « couleurs ». La lumière solaire est en effet composée de toutes sortes de rayonnements de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation :

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (\text{I.1})$$

h : est la constante de Plank

ν : la fréquence

c : La vitesse de la lumière

λ : La longueur d'onde

La figure I.9 représente le spectre d'absorption de la qualité d'énergie solaire qui atteint la surface de la terre divisé en rayonnement ultraviolet (UV), visible et rayonnement infrarouge (IR) [19].

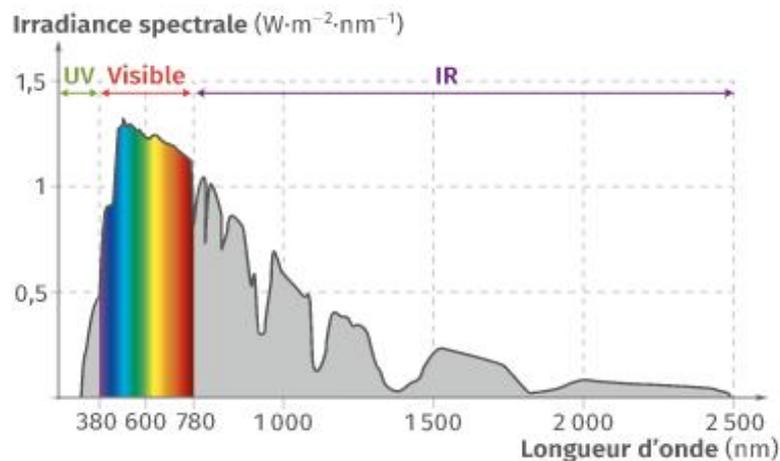


Figure I.9: Spectre d'énergie solaire

I.4.9. Les applications de la photocatalyse

La photocatalyse trouve particulièrement ses lettres de noblesse dans la dépollution de notre environnement. En effet, la technologie photocatalytique s'insère au cœur de multiples applications:

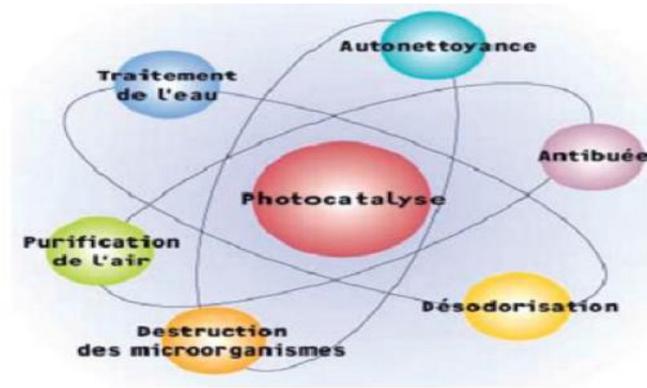


Figure I.10: Applications de la photocatalyse [30].

-) Traitement de l'eau : produits organiques de synthèse, solvants, pesticides, colorants, produits pharmaceutiques...
-) La purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NO_x), qui provoquent des pluies acides, et l'élimination des odeurs.
-) L'application dans les revêtements autonettoyants de surface: verre, métaux, bétons, ciments... [26].

Parmi ces applications, nous nous sommes concentrés dans notre sujet sur le traitement de l'eau par cette technologie, qui considérée comme une alternative ou une nouvelle technologie pour le traitement des eaux usées en utilisant des sources lumineuses comme le soleil, qui présente une solution économique et adéquate pour dégrader des polluants organiques, et elle utilisée pour la purification et potabilisation de l'eau et le traitement des effluents industriels afin de limiter les rejets riches en composés toxiques.

I.5. Pérovskite

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins a été décrite pour la première fois vers 1830 par le géologue Gustave Rose, son nom provient de celui de Lev Alekse vichvon Pérovski, un minéralogiste russe. Initialement, elle était un minéral précieux, le titanate de calcium CaTiO₃ on appelle plus généralement pérovskites les minéraux de même structure, mais le terme pérovskite désigne, aujourd'hui, un ensemble de composés possédant tous un même arrangement atomique ABX₃, 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 [31].

Tableau périodique des éléments chimiques montrant les sites A et B occupés. Les sites A sont représentés par des cercles bleus et les sites B par des hexagones rouges.

1	IA	H	IIA																	0	He	
2		Li	Be																			Ne
3		Na	Mg																			Ar
4		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr
5		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I				Xe
6		Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn
7		Fr	Ra	Ac																		
					Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
					Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Figure 1.11: Les éléments chimiques qui peuvent occuper les sites A et B de la structure [32].

I.5.1. 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 [33]. La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 avec:

- **A** représente un atome de grand rayon et de coordinence 12. Ex : (Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K ...)
- **B**, un cation de rayon ionique plus faible avec un nombre de coordinence 6. Ex (Ti, CO, Sn, Zr, Ta ...)
- **O** est l'ion d'oxygène [34].

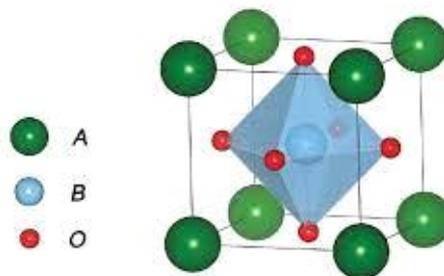


Figure I.12: Structure idéale de la pérovskite ABO_3

- 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.

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes **A** occupent le centre du cube, les atomes **B** les sommets et les atomes d'oxygène le milieu des arêtes du cube (Figure.) [34].

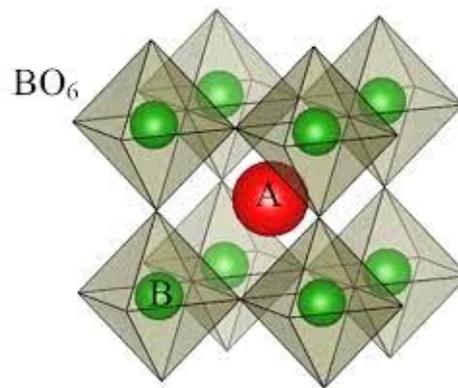


Figure I.13: Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6

I.5.2. Type de structure pérovskite

On peut distinguer deux types de pérovskites suivant l'occupation des sites A et B :

- Les pérovskites simples dont les sites A ou B sont occupés par un seul type d'atome : $SrCoO_3$, $SrFeO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$...
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes : $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$, $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$...[35]

I.5.3. Facteur de tolerance t

Goldshmidt trouvé en 1927, Lié à la taille des ions pour définir les différentes structures dérivées de la structure pérovskite. Son équation est :

$$t = (R_A + R_O) / (R_B + R_O)$$

R_A , R_B et R_O : les rayons ioniques des atomes A, B, O

Dans le cas idéal où $t = 1$, la structure est cubique. Lorsque cette valeur change, plusieurs distorsions se produisent sur la maille, à savoir: [36]

- $t > 1$: distorsion hexagonal.
- $0.95 < t < 1$: structure cubique.

- $0.90 < t < 0.95$: distorsion rhomboédrique.
- $0.80 < t < 0.90$: distorsion orthorhombique.

I.5.4. Distorsion de la structure idéale

On retrouve souvent des modèles déformés ce qui conduit à une tenue réduite par la rotation des octaèdres BO_6 , la maille présente des distorsions du type quadratique, rhomboédrique ou orthorhombique dues à une très faible modification des paramètres de la maille cubique.

Ces distorsions correspondent à une déformation des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant certaines directions privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin. Ces directions sont les suivantes (Figure I.14) [37] :

- Les 3 axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique
- Les 6 axes d'ordre 2 (A_2) dans la phase orthorhombique
- Les 4 axes d'ordre 3 (A_3) dans la phase rhomboédrique

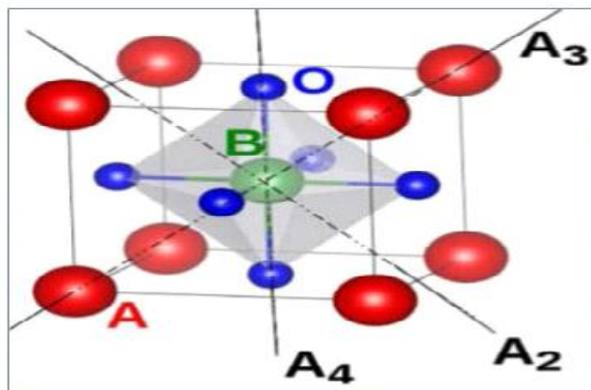


Figure I.14: Directions de déformations dues au déplacement de l'ion B dans l'octaèdre

I.5.5. Type des pérovskites

A. Pérovskite tétragonale

L'exemple le plus connu d'une pérovskite tétragonale est probablement la forme du BaTiO_3 ferroélectrique à la température ambiante, avec $a = 3.994 \text{ \AA}$, $c = 4.038 \text{ \AA}$ et $Z = 1$. Dans ce cas les octaèdres TiO_6 sont légèrement distordus (une liaison Ti-O à 1.86 \AA , quatre oxygènes à 2.00 \AA et une plus longue à 2.17 \AA). Le baryum est coordonné, par quatre oxygènes à 2.80 \AA , quatre à 2.83 \AA et quatre autres à 2.88 \AA . Dans l'isotype PbTiO_3 , les polyèdres TiO_6 sont plus tordus que dans BaTiO_3 , cela peut être lié à la plus grande

puissance de polarisation et le rayon ionique du Pb (II), ceci a été souvent discuté dans les systèmes contenant ce cation [38].

B. 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 unitaires, il est possible de l'indexer à la maille unitaire contenant une ou deux formules unitaire respectivement avec les angles rhomboédriques $\sim 90^\circ$ ou $\sim 60^\circ$. Cependant, les anions sont généralement déplacés comme l'exige la maille de plus grande unité avec $\sim 60^\circ$. Les exemples des pérovskites rhomboédriques sont LaAlO_3 , LaNiO_3 et LaCoO_3 . LaCoO_3 a la structure rhomboédrique à la température ambiante, mais à températures élevées, il subit deux transitions de phase intéressantes [39].

C. Pérovskite Orthorhombique

La structure GdFeO_3 est probablement la plus illustrative de toutes les pérovskites orthorhombiques distordues. Son groupe d'espace est Pbnm et les paramètres de mailles sont: $a = 5.346 \text{ \AA}$, $b = 5.616 \text{ \AA}$ et $c = 7.666 \text{ \AA}$ avec $Z = 4$ [40].

Dans cette structure les octaèdres de FeO_6 sont distordus et inclinés. En outre le polyèdre GdO_{12} est sévèrement distordu, montrant des coordinations (8+ 4). D'autres matériaux adoptant cette structure orthorhombique-distordue sont NaUO_3 , NaMgF_3 , LaYbO_3 et un grand nombre de composés de lanthanide de type LnCrO_3 , LnGaO_3 , LnFeO_3 , LnMnO_3 , LnRhO_3 ...etc [41].

D. Pérovskite monoclinique et triclinique

Les mailles unitaires (BiMnO_3 , BiScO_3) monocliniques ou (AgCuF_3 , CsPbI_3 , PbSnO_3 , BiCrO_3 , etc.) Tricliniques ont été rapportées dans plusieurs cas. Cependant, dans beaucoup des cas, ces mailles se sont avérées être des pseudo-mailles d'une vraie maille multiple. Par exemple : les phases de-type GdFeO_3 ont été fréquemment classées sur les bases d'une pseudo-maille monoclinique avec $a \sim b \sim a'$ et $\sim 90^\circ$ [42].

E. Polymorphisme

Comme indiqué précédemment, un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes pour les propriétés physiques et pour leurs applications. Par exemple, dans BaTiO_3 et 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 [43].

I.6. Définition de Procédé hybride

Il est tout d'abord faut faire la distinction entre un procédé hybride et un couplage de procédés comme le montre la figure I.1 correspondante.

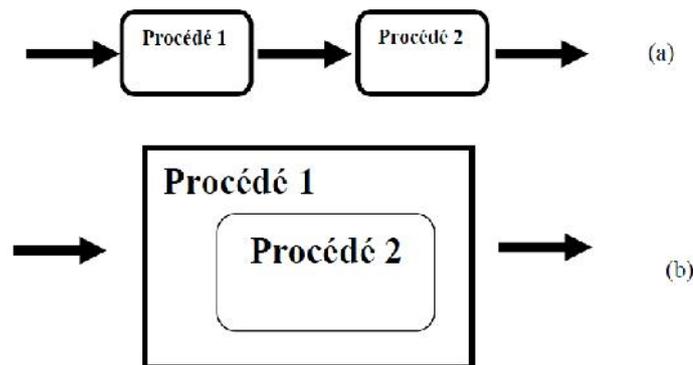


Figure I.15: Représentations schématisées de procédé couplés (a) et d'un procédé hybride (b)

Le procédé hybride consiste à mettre en place deux opérations unitaires (ou plus) au sein du même procédé. Au contraire, le couplage de procédé consiste à mettre deux procédés en série ou plus, la première opération unitaire n'a alors aucun impact sur la deuxième mais il n'y a pas de synergie entre les différentes étapes [44].

L'hybridation des procédés existants permet de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients. A titre d'exemple:

- Le procédé oxydation avancée couplé à un procédé biologique ou l'adsorption sur charbon actif.

- Le couplage de la photocatalyse avec les procédés membranaires de purification [45].

I.6.1. Procédé hybride adsorption/photocatalyse

Les procédés photocatalytiques et les procédés d'adsorption présentent d'excellentes performances pour éliminer ou dégrader les différents micropolluants. Pendant ces procédés, pris individuellement ont plusieurs inconvénients : la photocatalyse utilise des catalyseurs en poudre à éliminer en fin d'opération et elle ne permet pas de traiter de grandes quantités d'eau polluée. De l'autre côté, l'adsorption n'est pas entièrement satisfaisante car la pollution est déplacée et non détruite [27].

Dans un procédé hybride adsorption/photocatalyse, l'efficacité du mélange dépend du couple adsorbant/catalyseur. En effet, le mécanisme d'adsorption dépend de la nature des groupements fonctionnels sur la surface de l'adsorbant.

Dans le mélange mécanique catalyseur/adsorbant, l'adsorbant peut inhiber la transmission de la lumière vers la surface du catalyseur. Cependant, il compense largement cet inconvénient par l'effet qu'il a sur la capacité d'adsorption du polluant et l'accélération de son transfert vers le catalyseur. Certains auteurs ont montré que ce comportement peut diminuer la concentration des composés intermédiaires et accélérer ainsi la réaction de photocatalyse [46].

I.7. Les méthodes de synthèse

La chimie du solide offre divers modes de préparation des oxydes mixtes (pérovskite, spinelle, délafosite ...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, comme la voie sol-gel, la méthode de co-précipitation, synthèse par voie solide, synthèse par voie hydrothermale synthèse par voie auto-combustion.

Parmi ces méthodes de synthèse ce chapitre est consacré à la description du procédé co-précipitation et procédé sol gel et découvrez comment ça marche [28].

I.7.1. La méthode sol-gel

L'appellation sol-gel est une contraction des termes (solution-gélification). Cette technique est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques

et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, c'est-à-dire à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Le terme sol-gel, composé de deux mots « sol et gel », est utilisé pour désigner l'élaboration des poudres de matériaux à partir d'une solution organométallique. Le sol est constitué d'une dispersion stable de particules solides au sein d'un liquide, la taille de ces particules, doit être suffisamment petite. Ce sol se transforme en un gel, après un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse-condensation).

Le gel est défini comme un système biphasique (solide-liquide) dans lequel les molécules de solvant sont emprisonnées dans un réseau solide tridimensionnel

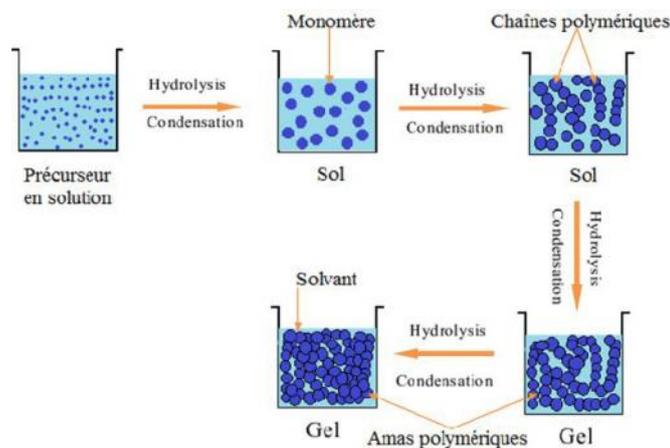


Figure I.16: Présentation des étapes de formation de gel [26].

I.7.2. La méthode co-précipitation

La co-précipitation est l'une des techniques les plus utilisées dans la synthèse des oxydes mixtes car elle ne demande pas de dispositifs compliqués. Cette technique a mis en évidence que les propriétés des matériaux synthétisés par cette méthode se trouvent améliorées telles que le magnétisme, la supraconductivité et la semi conductivité [47].

Cette technique plus ancienne dans les techniques de préparation des oxydes (pérovskites) par voie chimique, les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite 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 casser les agglomérats. Une fois séché, le précipité amorphe est ensuite calciné jusqu'à obtention C de la phase pérovskite [48].

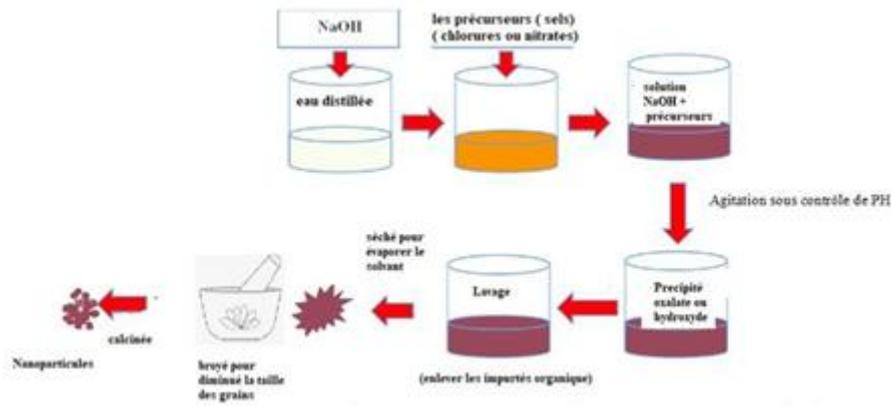


Figure I.17: Les étapes de la synthèse par la méthode co-précipitation

I.8. Les colorants

I.8.1. Historique d'un colorant

Depuis la préhistoire, les colorants occupent une grande attention par l'homme, soit naturels d'origine animale ou végétale, ou bien extraits de minerais. Les égyptiens ont été les premiers qui s'intéressent aux colorants, ainsi ils utilisaient comme colorants du safran, du pastel et de la garance.

Au milieu du XIXe siècle, la chimie naissante révolutionne l'utilisation des colorants. Avec la découverte des colorants synthétiques et leur production industrielle, en citant quelques colorants et leur date de création : mauvéine 1856, maganta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), ...etc.

I.8.2. Définition d'un colorant

Un colorant est un composé coloré naturel ou synthétique qui interagit avec le milieu dans lequel il est introduit. Il le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Il possède en général une grande aptitude à se fixer par la teinture ou impression sur la plupart des textiles. Un colorant est principalement d'origine organique [49].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise [50]. Cette propriété est due à l'existence de deux groupes d'atomes appelés chromophores et auxchromes.

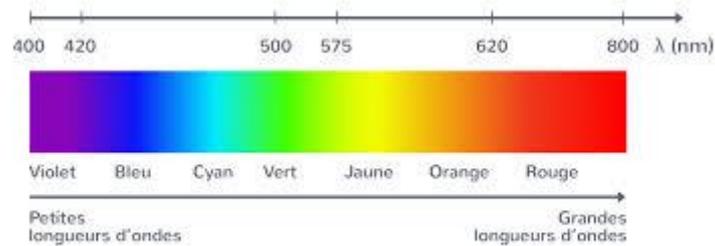


Figure I.18: La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise [50]

I.8.3. Classification des colorants

1) Colorant naturels

Extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. La chlorophylle, le lycopène et le bêta-carotène sont parmi les colorants les plus rencontrés et les plus utilisés dans les industries agroalimentaires. À des doses réglementées, les colorants naturels sont bénéfiques pour la santé. Certains de ces colorants sont connus pour leurs activités anti-oxydantes, antimutagènes, voire anti-carcinogènes [51].

2) Colorant synthétiques

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats.

I.8.4. Toxicité des colorants

La plupart des colorants sont hautement toxiques et ont des effets négatifs sur les humains et les animaux.

- **Toxicité sur la santé humaine**

L'impact dangereux sur la santé est dû à certaines capacités de ces colorants qui peuvent: [52].

- ✓ Etre mutagènes et génotoxiques
- ✓ Entraîner des cancers de la thyroïde et des tumeurs des glandes surrénales.
- ✓ Contenir des substances cancérigènes.
- ✓ Avoir des actions sur le système nerveux central.
- ✓ Inhibition ou déficit de certaines enzymes.

- **Toxicité sur l'environnement**

Ils provoquent des perturbations majeures dans les différents mécanismes naturels des plantes (pouvoir autopurifiant des cours d'eau, inhibant la croissance des plantes aquatiques, etc.) et dans la faune (destruction d'une classe de poissons, de micro-organismes, etc.) [53].

I.8.4. Colorant Bleu de Méthylène (BM)

I.8.4.1. Définition

Le bleu de méthylène est un colorant de la classe des phénothiazines, est un colorant cationique. Son nom dans la nomenclature systématique est Chlorure de 3,7 bis (diméthylamino) phénazathionium [54]. Il existe comme une poudre vert foncé, il aussi existe sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté [55], il est soluble dans l'eau et légèrement dans l'alcool [56].

I.8.4.2. Structure

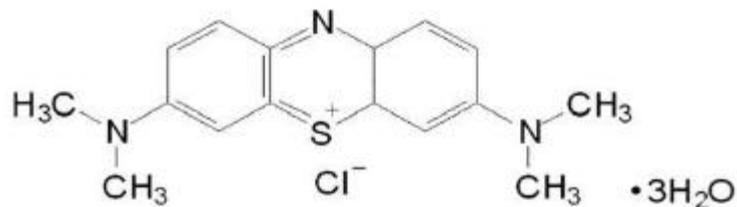


Figure I.19: Représentation de la molécule de bleu de méthylène tri-hydraté

I.8.4.3. Propriétés physico-chimique

Tableau I.1: Propriétés physico-chimique de bleu méthylène [57]

Désignation	Propriétés
Dénomination	Bleu de méthylène ou Chlorure de méthylthioninium, basic blue 9 (CI)
Appellation chimique	Chlorure de bis-(diméthylamono)-3,7 phenazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse Molaire	319,86g /mol
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	50
Point de fusion (°C)	180
max (nm)	665

I.8.4.4 .Toxicité du Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aiguë à ce produit causera: une Exposition externe: irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux; ou par l'inhalation: respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque ; ou bien par l'ingestion: irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [58]. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg [59].

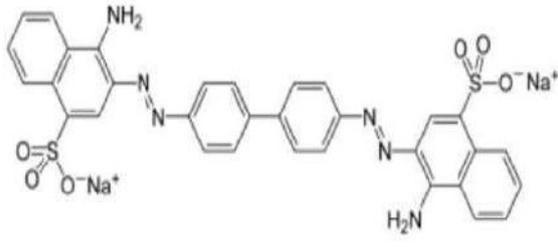
I.8.4.5. Utilisation de Bleu de Méthylène (BM)

Le bleu de méthylène chimiquement pur est peu utilisé en microscopie, sinon pour les colorations vitales où il fournit des excellents résultats sur des tissus nerveux, sur des cellules vivantes isolées ou sur des organismes entiers. Le bleu de méthylène est en effet < pollué > par l'Azur de méthylène, qui se forme spontanément dans les solutions [60].

I.8.5. Colorant Rouge Congo

Le rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des poly azoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués. [61]

Tableau I.2: Principales caractéristiques physico-chimiques du colorant rouge congo [62]

Nom	Rouge Congo (Rc)
Structure	
Famille	Colorant directe
Formule brute	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Appellation chimique	the sodium salt of benzidinediazo-bis-1-naphthylamine-4-sulfonic acid
Masse molaire (g/mol)	696,66 g/mol
max	500 nm
Dimensions (A°)	17,5 x 5,0 x 2,8

I.9. Le thiabendazole

Le thiabendazole est un fongicide qui appartient à la famille des benzimidazoles, c'est une poudre incolore modérément soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques, légèrement soluble dans l'éthanol ou le chloroforme et soluble dans l'acétone ou dans le diméthylsulfoxyde ou le diméthylformamide.

Le thiabendazole est un fongicide systématique. Il est utilisé pour combattre les maladies des fruits et légumes (les moisissures, la rouille, la pourriture, les taches) causées par divers champignons [63][64]. Le thiabendazole est utilisé aussi dans les traitements après récolte sous forme de poudre mouillable, ou comme un fluide sec [65].

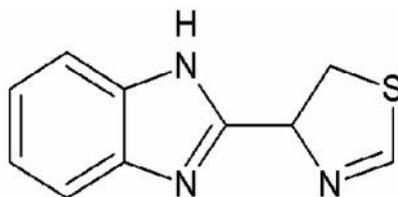


Figure I.20: Structure chimique du Thiabendazole

Les noms commerciaux du thiabendazole connus sont : Minzolum Mintezol (Merck Sharp & Dohme) Mertect Storite Tecto, (Merck, DowElanco); Decco (Elf Atochem); LSP (Gustafson). L'ensemble des grandeurs caractérisant les propriétés physico-chimiques du thiabendazole est présenté dans le Tableau I.3.

Tableau I.3: Propriétés physicochimiques du thiabendazole [66].

Formule brute: 2-(4-thiazolyl)-1Hbenzimidazole	$C_{10}H_7N_3S$
Poids moléculaire ($g\ mol^{-1}$)	201,3
Solubilité - dans l'eau (mg/L)	0,03 à 20°C ; pH=7
Point de fusion (°C)	304 – 305
Coefficient de partage octanol / eau (Log P)	2,39 à 20°C ; pH=7
Constante de dissociation (pKa)	4,73 à 25°C
Pression de vapeur (Pa)	$5,3 \times 10^{-7}$ à 25°C
Constante de Henry (Pam^3mol^{-1})	$3,7 \times 10^{-6}$ à 25°C

CHAPITRE II

Matériel et méthodes

Expérimental

Dans ce chapitre nous aborderons les différents matériels et méthodes utilisés au cours de cette étude.

II.1. Les produits chimiques

Les réactifs utilisés dans la synthèse ainsi que leurs puretés et producteurs sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1. Caractéristiques des produits de départs.

	Produits	Masse molaire (g/mol)	Qualité
	Nitrates de strontium ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)	211,63	99%
	Acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_2O)	192,124	99%
	Nitrate de cobalt (II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	182,943	99%
	Chlorure de cobalt ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	129,839	99%
	L'ammoniaque (NH_4OH)	35,04	33%
	Hydroxyde de sodium NaOH	39,997	99%

II.2. Appareillage

II.2.1. Le pH mètre

Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre, qui est un instrument utilisé pour mesurer l'acidité ou l'alcalinité d'une solution, également appelée pH. Le pH est l'unité de mesure qui décrit le degré d'acidité ou d'alcalinité.



Figure II.2.1: pH mètre

II.2.2. Spectrophotométrie UV-visible

L'analyse spectro photométrique est fondée sur l'absorption des radiations lumineuses par la matière dans la plage spectrale s'étendant entre 200 et 800 nm. Les spectres d'adsorption des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre SECOMAM de type (Uviline 9400). Un autre spectrophotomètre UV Visible de type Jenway 7315, informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres, a également été utilisé pour le même effet [67].



Figure II.2.2 : Spectrophotomètre
CECOMAM Visible de type Uviline 9400



Figure II.2.3: Spectrophotomètre UV de
type Jenway 7315

II.2.3. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive, très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau [68]. La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. C'est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins, à l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètre de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristaux, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues) [69].



Figure II.2.4: Appareillage de la technique DRX (Bruker D8 Avance)

II.2.4. La chromatographie liquide à haute performance

La chromatographie liquide à haute performance est un type de chromatographie qui utilise une phase mobile liquide dans notre recherche on a utilisé (30% acétonitrile/70% l'eau distillée) et une phase stationnaire inverse. Cette technique est utilisée pour la séparation, l'identification et le dosage de mélanges de composés [4]. L'échantillon est entraîné par un solvant passant à travers une colonne chromatographique. La présence d'un produit est détectée à la sortie de la colonne avec un détecteur UV-Visible.

Dans notre travail nous utilisons une colonne C18 de dimension 150 x 4.6 mm avec les conditions suivantes :

Débit : 1 mL/ min

Volume injecté : 25 μ L

Pression : 2650 psi.

Longueur d'onde de détection : 298 nm.



Figure II.2.5 : L'appareillage de l'HPLC

II.3. Préparation de pérovskite SrCoO₃

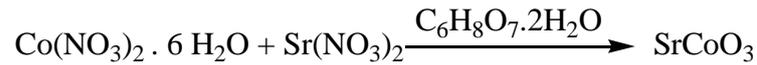
II.3.1. Préparation de pérovskite par voie sol-gel

Les quantités des réactifs et le volume de solvant pour préparer 6 g d'oxyde sont résumées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Quantités des produits de départ pour élaborer 6g d'oxyde.

Oxydes	Les masses en grammes
Sr(NO ₃) ₂	6,526
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	8,975
C ₆ H ₈ O ₇ , H ₂ O	17,291

La réaction de formulation de SrCoO₃ peut s'écrire comme suit :



Dans un bécher en dissous des nitrates de cobalt(II) dans l'eau distillée sous agitation magnétique on y ajoute la solution des nitrates de strontium qui a été au préalable dissoute dans l'eau distillée. Une fois la solution devenue homogène, on y introduit l'acide citrique (agent chélatant) qui a été également dissous dans l'eau distillée.

$$(\mathbf{n_{acide\ citrique} = (n_{sr+3} + n_{co+3}) \times 1.5})$$

La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 80°C sous agitation continue pour assurer la complication des cations, jusqu'à l'obtention d'un liquide visqueux (gel) formé par évaporation de l'eau durant 4 heures environ.

Afin d'éliminer l'eau résiduelle, nous la mettons dans la haute pour l'auto-combustion. Le soufflet obtenu est ensuite broyé soigneusement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée, calcinée dans un four à moufle porté à 450°C pendant 4 heures après 900°C pendant 5 heures. Les étapes de préparation de l'oxyde sont représentées dans la figure (II.3.1)

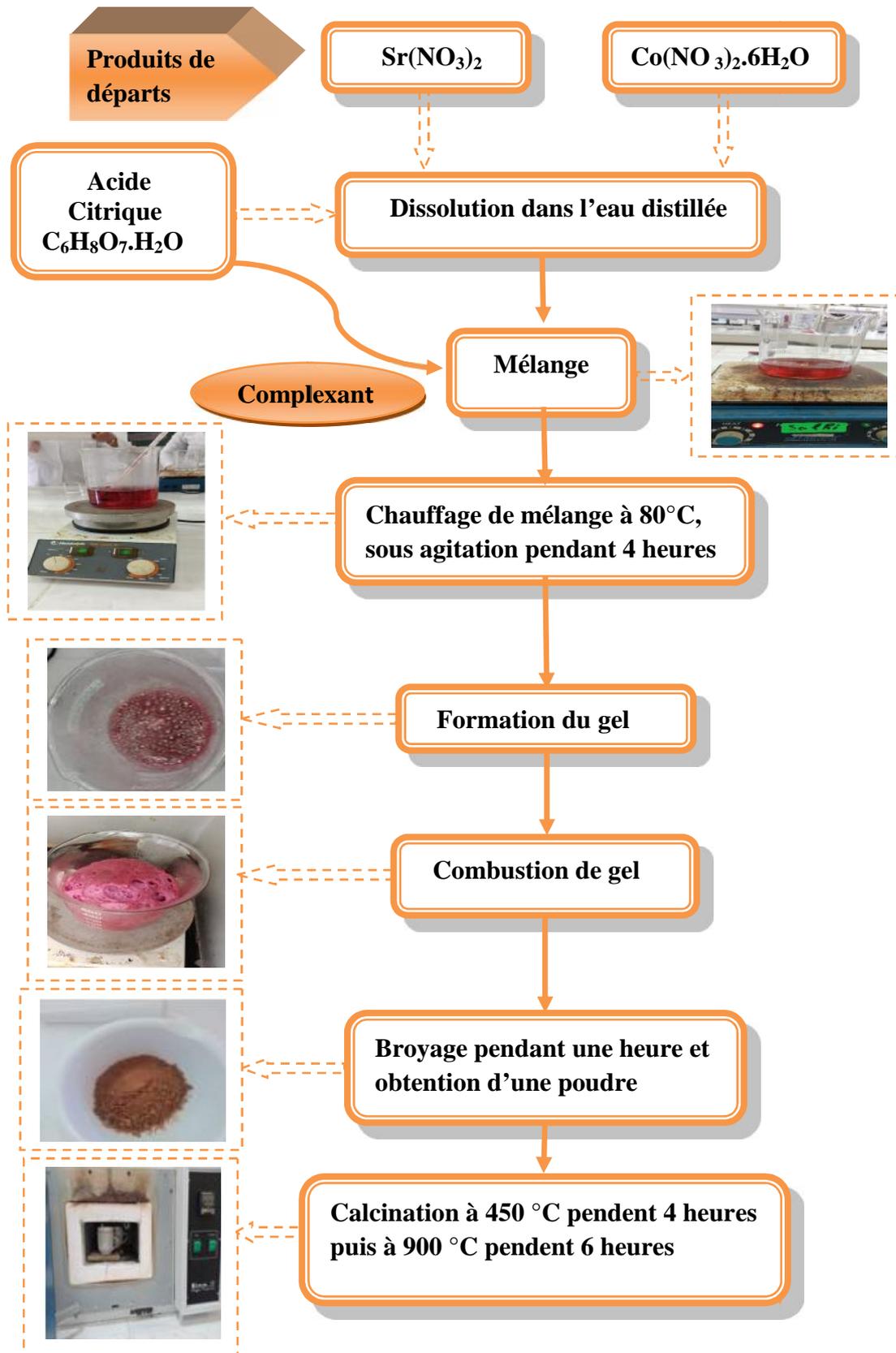
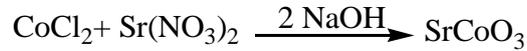


Figure II.3.1: Organigramme résumant la synthèse de SrCoO₃ par sol-gel.

II.3.2. Préparation de pérovskite par voie co-précipitation

La réaction de formulation de SrCoO₃ par co-précipitation peut s'écrire comme suit:



Dans un bécher, on prépare une solution aqueuse de 100 mL composée de 4,004g de CoCl₂.6H₂O (0,030 mole) et de 6,526g de Sr(NH₃)₂ (0,030mole) sous agitation mécanique, puis on ajoute un agent précipitant (2,467g de solution de NaH₄OH). Le mélange obtenu après l'agitation magnétique est ensuite séparé du solvant, lavé par l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à la neutralité des eaux de lavages et après chaque lavage en mesurant le pH. Le précipité obtenu après filtration et lavages est séché à l'étuve sous une température de 100 °C pendant 24 h. La poudre séchée à l'étuve est plus agglomérée et moins fine de couleur marron, ainsi réalisée est mise dans un mortier pour le broyage. Enfin nous passons à l'étape de calcination en plaçant la poudre dans le four à T = 900 °C pendant 5 h, pour donner un composé pérovskite (SrCoO₃) de masse égale à 1,150 g et de structure bien définie. Les étapes de préparation de l'oxyde sont représentées dans la figure (II.3.2).

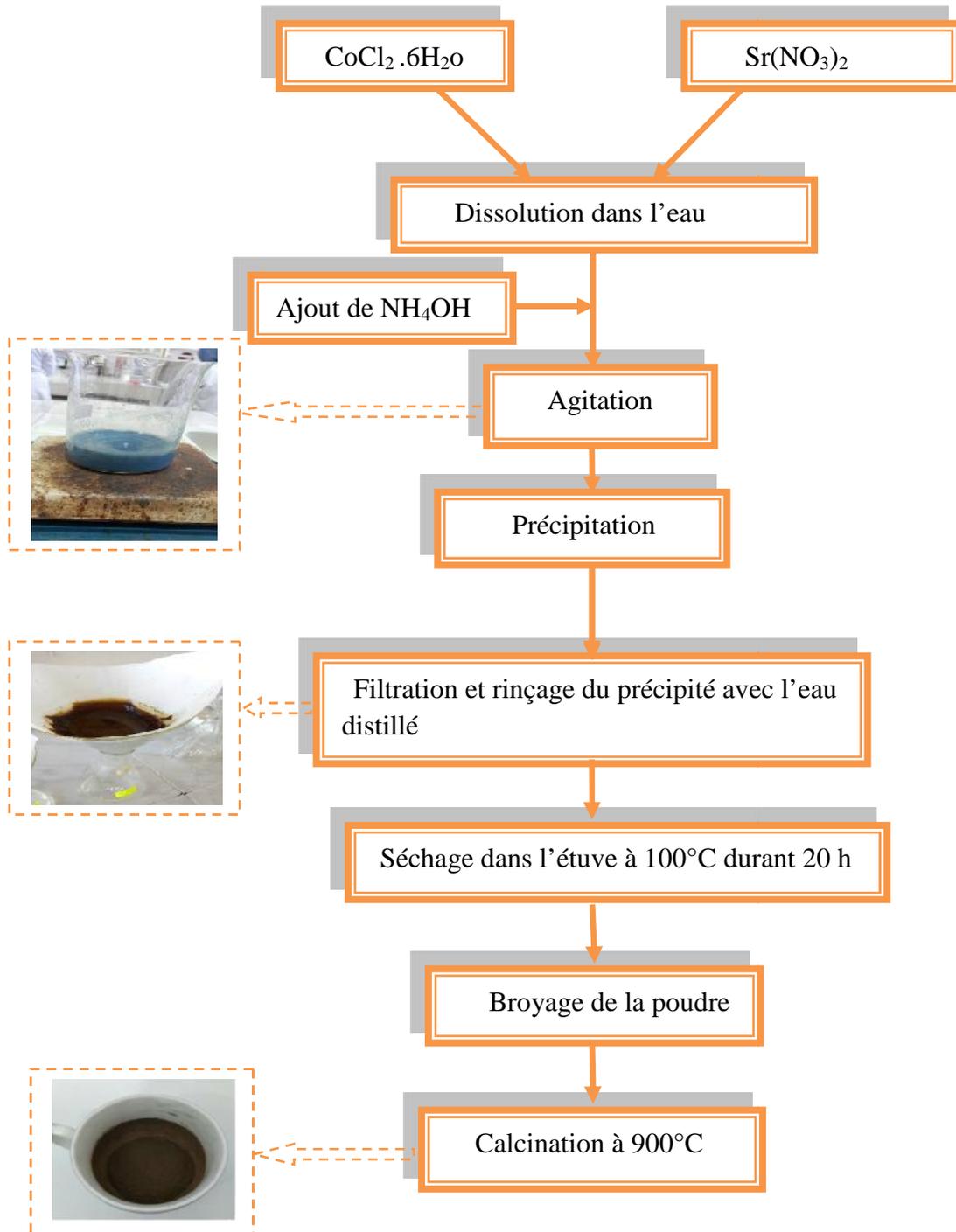


Figure II.3.2: Organigramme résumant la synthèse de SrCoO_3 par co-précipitation

II.4. Préparation du charbon actif d'après d'eucalyptus

Les coquilles d'eucalyptus sont nettoyées et lavées plusieurs fois avec l'eau du robinet dans un premier temps. Puis, avec l'eau distillée tiède, afin d'enlever les différentes substances collées dessus telles que la terre et la poussière et les substances hydrosolubles. Par la suite, les adsorbants sont séchés à l'étuve pendant 12 heures afin d'éliminer l'humidité résiduelle et ainsi faciliter l'étape essentielle suivante, qui est le broyage.



Figure II.4.1: Les coquilles d'eucalyptus



Figure II.4.2. Les coquilles d'eucalyptus après broyage

Les coquilles d'eucalyptus préalablement séchées sont broyées à l'aide d'un broyeur électrique afin d'obtenir des poudres les plus fines possibles. Après calciner 20 g d'eucalyptus dans un four à moufle porté à 600°C pendant 1 heure.

II.5. Préparation des solutions mères

II.5.1. Préparation de solution mère du bleu de méthylène (BM)

La solution mère du bleu de méthylène de concentration $C=10^{-4}$ mol/L a été préparée par l'ajout dans 100 ml de la solution des cristaux de BM dans l'eau distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption. On a fait dissoudre 0,00319g de BM dans l'eau distillée, le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.



Figure II.5.1: La solution mère de BM

II.5.2. Préparation de solution mère de rouge congo

La solution mère de RC de concentration (10^{-4}) a été préparée dans une fiole de 250 ml, on a dissous 0.0174g des cristaux de colorant (RC) dans l'eau distillée, le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.



Figure II.5.2: La solution mère de RC

II.5.3. Préparation de solution mère de TBZ

La solution mère de TBZ de concentration (5×10^{-5}) a été préparée dans une fiole de 250mL, en pesant une masse de 0.00251g à température ambiante et nous décongélons dans l'eau distillée, la solution a été agitée pendant 4 jours.

Les solutions filles à utiliser dans l'analyse ont été obtenues par dilutions successives des concentrations allant de 10^{-6} à 5.10^{-5} mol/L, afin de créer une courbe d'étalonnage qui a été générée pour déterminer les concentrations restantes.

II.6. Irradiation solaire

Les expériences de la photocatalyse sous irradiation solaire ont été menées à l'Université de Jijel (36° 48 00 N, 5° 46 00 E) dans les journées ensoleillées de mai entre 10h00 et 13h00 heure locale en Algérie, avec une intensité lumineuse moyenne UV de 8 mW/m².

Chapitre III

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous présentons tous les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude et leurs interprétations.

III.1. Caractérisation

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

Le produit obtenu a été calciné à une température égale à 900°C. La Figure III.1 représente le spectre DRX SrCoO₃ calciné à 900°C.

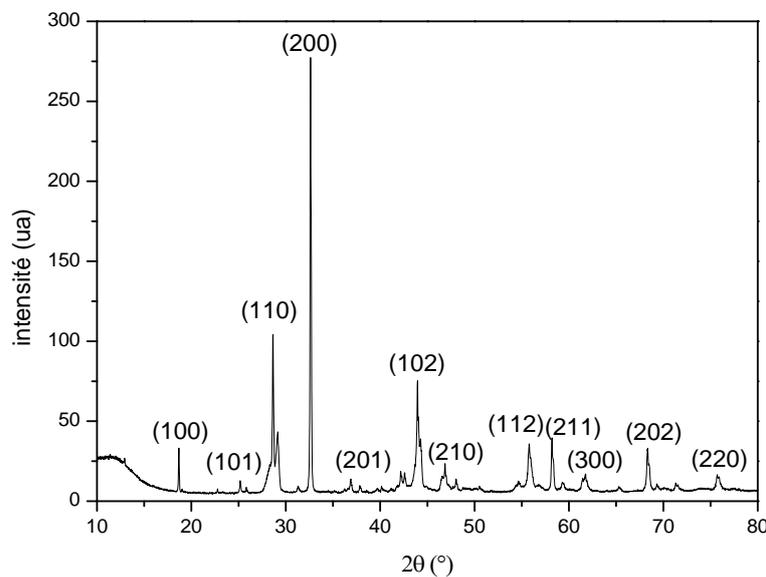


Figure III.1.1: Spectre DRX de SrCoO₃.

La Figure III.1 représente le spectre DRX du produit final SrCoO₃ de couleur noir calciné à 900°C, ce spectre révèle l'existence d'une phase pure et homogène en accord avec la JCPDS. Tous les pics s'indexent dans le système hexagonal (groupe spatial R3m avec les paramètres de maille $a = 5.485 \text{ \AA}$, $c = 4.137 \text{ \AA}$ et volume de maille $= 107.79 \text{ \AA}^3$).

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

Le spectre infrarouge de l'échantillon SrCoO₃ préparé par la méthode sol-gel est présenté dans la Figure III.2.

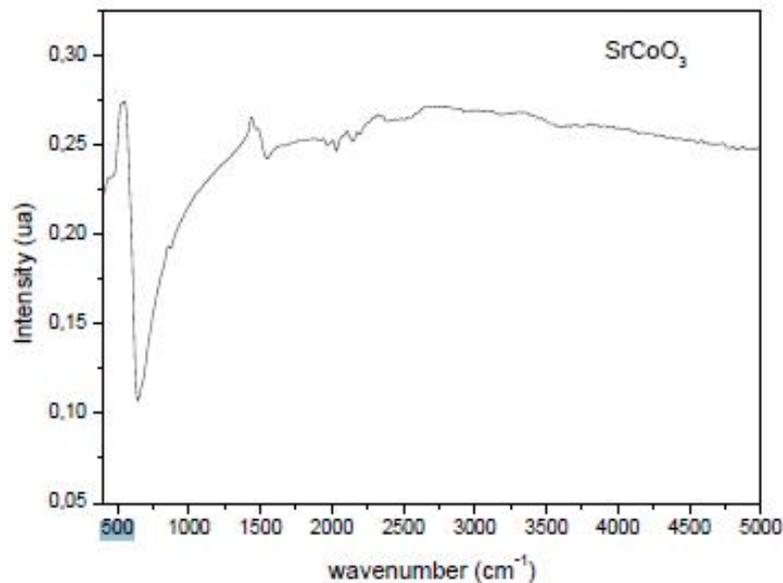


Figure III.1.2: Spectre IRTF de SrCoO₃

Le spectre FTIR de SrCoO₃ synthétisé par la méthode de sol-gel. La bande autour de la région 1090-1010 cm⁻¹ est due à la vibration d'étirement de la liaison O-Co-Sr. Le pic observé à 605 cm⁻¹ montre la formation de liaisons métal-oxyde (Sr-O) [71].

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 effectuées par la spectrophotométrie UV-Visible.

Un semi-conducteur absorbe la lumière au-delà d'une certaine longueur d'onde λ_g que l'on peut relier au gap par l'équation [72]:

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

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 [73, 74].

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

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 [75]:

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

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 SrCoO_3 élaboré avec le tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ est porté sur la figure III.3. Cette figure montre que l'échantillon obtenu est photo active dans le domaine UV-Visible qui est traduit par la bande de transmission observée, le tracé $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ est valable pour estimer la valeur de la bande d'énergie suivant l'équation (IV.6) ; de cette équation, quand $h\nu$ tend vers zéro, $h\nu$ tend vers E_g , ce qui

montre que l'extrapolation sur l'axe (h) nous donne directement l'énergie de gap. Pour notre courbe l'extrapolation donne une valeur d'énergie de gap de $E_g=2$ eV pour SrCoO_3 .

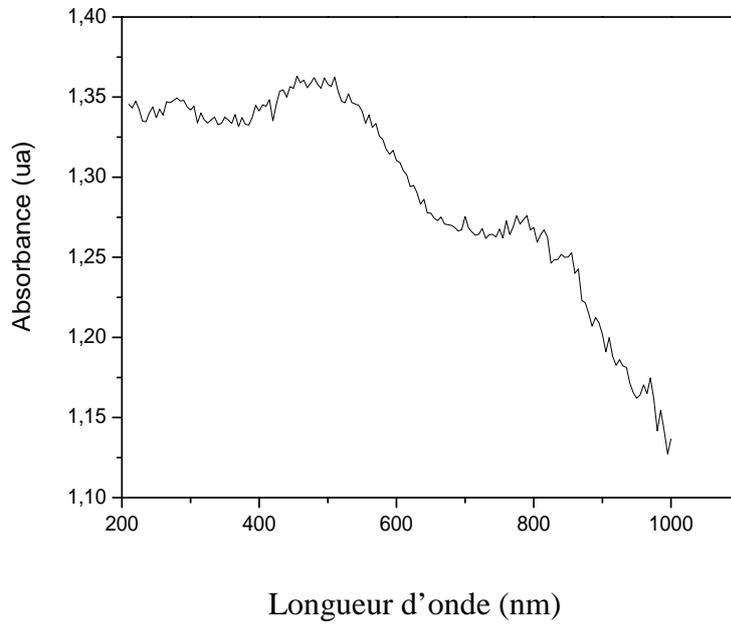


Figure III.1.3: Spectre UV-Visible de SrCoO_3

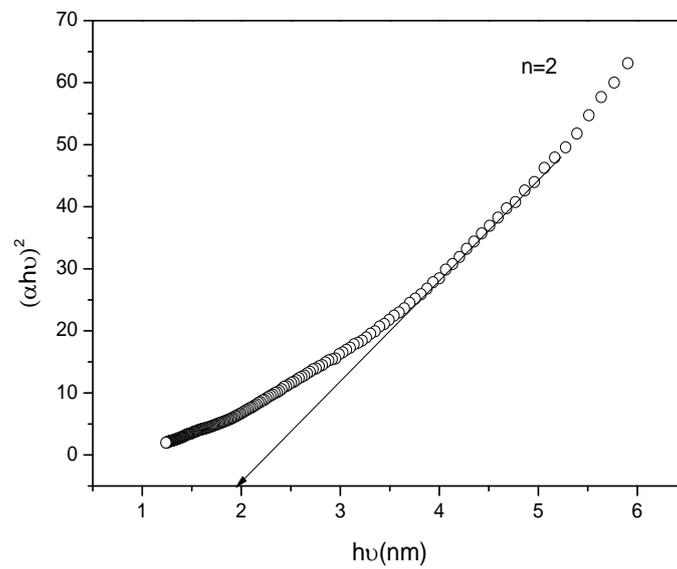


Figure III.1.4: $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$

III.2. Etude Photocatalytique

III.2.1. Dégradation bleu de méthylène

a) Spectre UV-Visible de BM

A partir de la solution mère nous avons préparé une solution de BM à pH naturel (libre) et à température ambiante, pour effectuer un balayage spectral dans l'UV-Visible (200-800 nm) pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}). Le spectre obtenu (Figure III.2.1) montre clairement que le maximum d'absorption est à 665 nm.

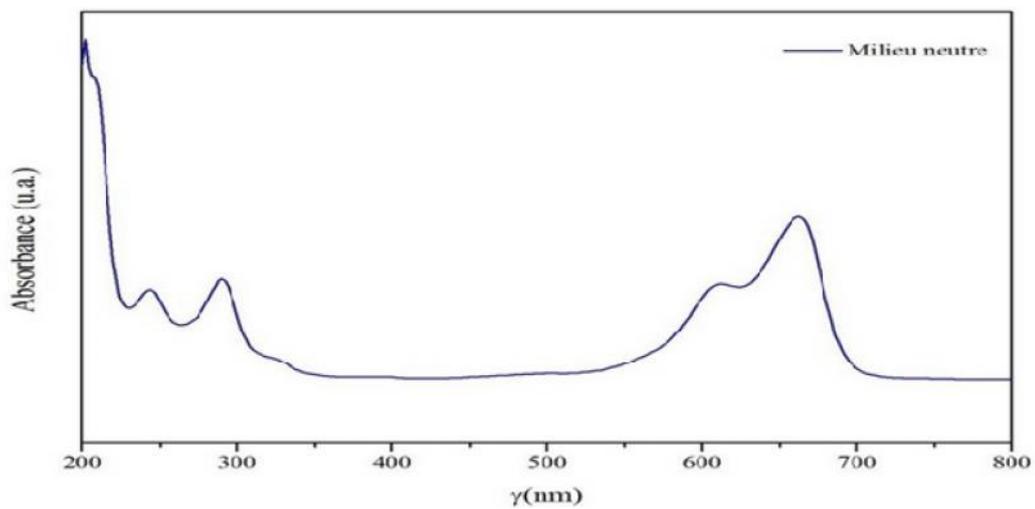


Figure III.2.1: Spectre UV-Visible du bleu de méthylène [BM]=10⁻⁵ M

b) Courbe d'étalonnage

La figure III.2.2 représente la courbe d'étalonnage de BM, établie pour la longueur d'onde maximale **665 nm**. La droite montre bien une bonne linéarité avec un coefficient de régression de $R^2=0,999$ proche de l'unité ce qui montre que la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée et la valeur du coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 26992,65 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

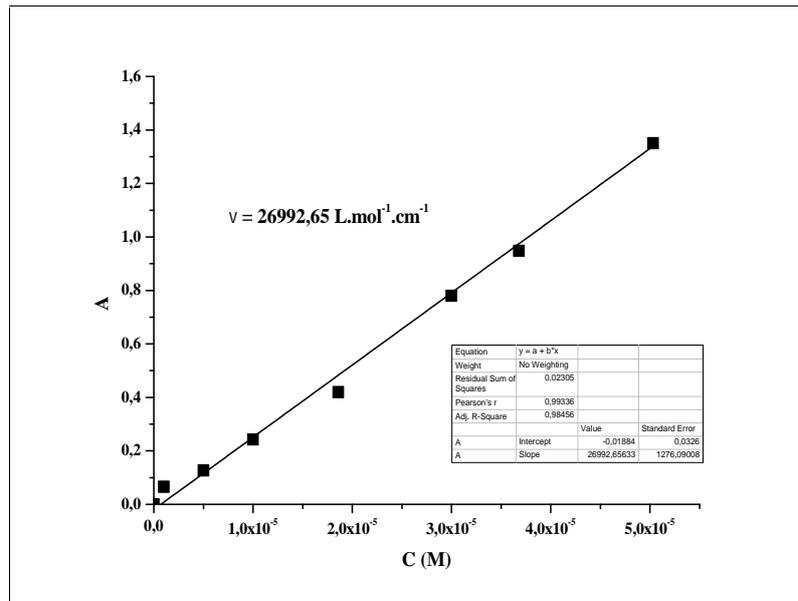


Figure III.2.2 : Courbes d'étalonnage de la solution de bleu de méthylène

La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisi, donc on conclut que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Loi de Beer-Lambert}$$

I_0 : L'intensité de la lumière incidente.

I : L'intensité lumineuse transmise.

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

C : concentration molaire de solution.

l : longueur du trajet optique (en cm).

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

- Lumière monochromatique
- Solutions très diluées

III.2.1.1. Photolyse de BM

La photolyse directe du colorant BM a été réalisée en exposant une solution contenant le colorant à la lumière solaire. La figure (III.2.3) montre la cinétique de l'évolution de la concentration de la solution du BM (10^{-4} M) sous irradiation à la lumière solaire pendant quelques heures au mois mai. D'après les résultats expérimentaux obtenus, le taux de

dégradation du BM observé après 3 heures d'irradiation est de 26% de la quantité initialement introduite. La dégradation observée de notre polluant est due à la photolyse directe. En effet, la dégradation d'un polluant par photolyse directe dépend de son spectre d'absorption. Elle se produit quand le polluant absorbe lui-même la lumière.

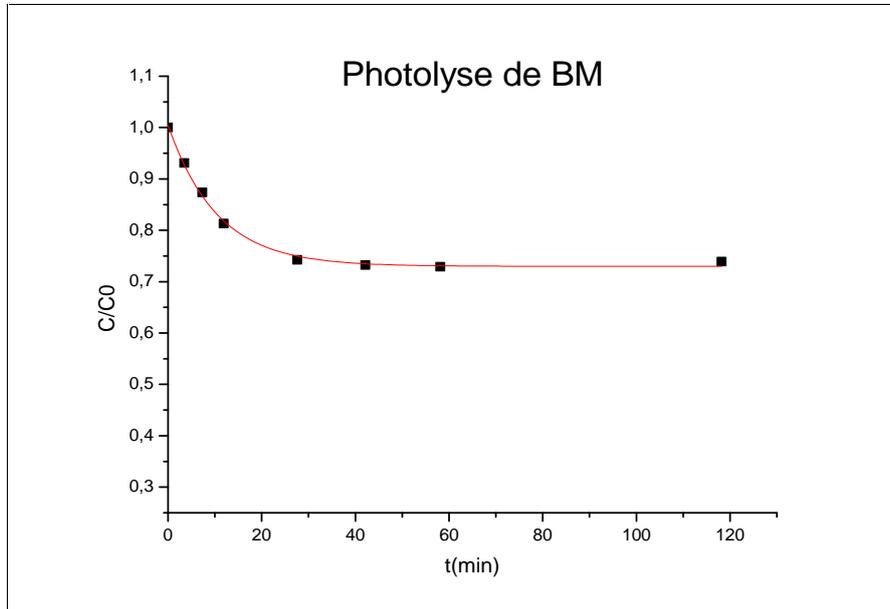


Figure III.2.3: Photolyse de BM (10^{-5} M)

III.2.1.2. Adsorption BM sur SrCoO_3

Les expériences d'adsorption à l'obscurité consistent à introduire dans une fiole un volume de 100 ml d'une solution du bleu de méthylène (10^{-5} M) doté de SrCoO_3 (1g/L). L'agitation magnétique est assurée tout au long de l'opération, permettant une homogénéisation de la solution et une bonne dispersion des particules de SrCoO_3 .

Avant d'introduire la solution du bleu de méthylène dans la fiole, un échantillon témoin est prélevé. Dès que la cinétique d'adsorption commence, on effectue des prélèvements à des intervalles de temps réguliers, les échantillons sont passés par la suite au spectrophotomètre UV/Visible et la valeur de l'absorbance est notée dans la figure III.2.4 suivante.

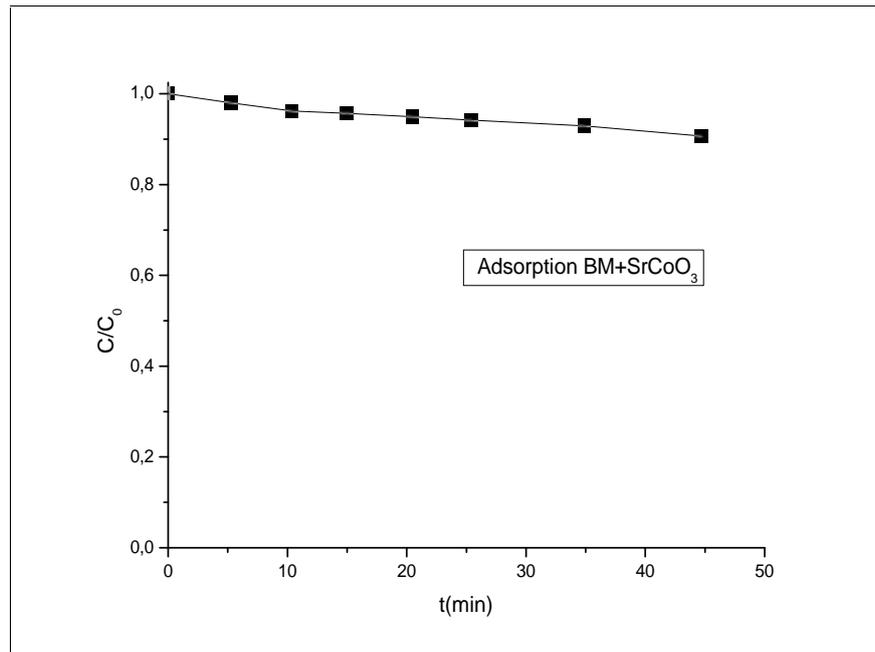


Figure III.2.4: Adsorption de BM (10^{-5} M) + SrCoO₃ (1g/L)

La figure III.2.4 représente l'adsorption de BM de concentration (10^{-5} M) sur matériau SrCoO₃ en fonction du temps, d'après ce résultat on constate que le taux d'adsorption est faible et est égal à 5%.

III.2.1.3. Photocatalyse de BM sur SrCoO₃

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du BM sur SrCoO₃ est rapide dans les premières minutes (0 min à 90 min) avec un taux d'élimination de (50%), après 90 min la dégradation est lente et atteint un taux d'élimination (53%) dans 250 min.

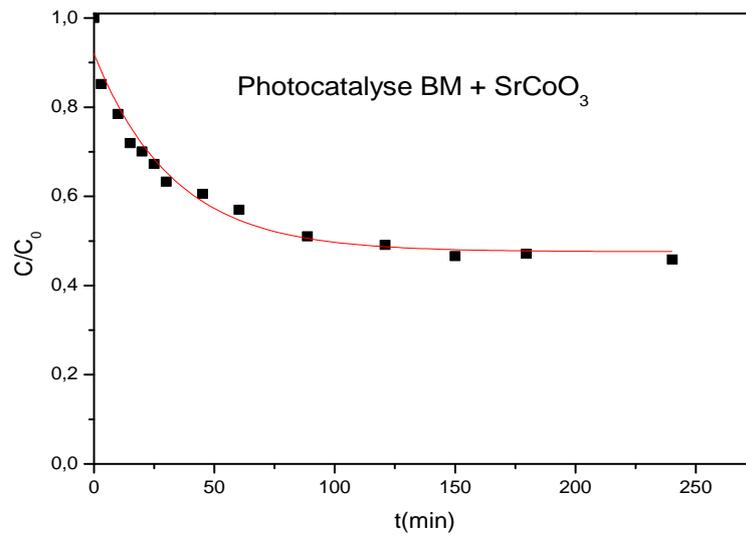


Figure III.2.5: Photocatalyse de BM (10^{-5} M) en présence de SrCoO₃

III.2.1.4. Adsorption de BM sur charbon actif

Les expériences d'adsorption à l'obscurité comprennent l'introduction d'un volume de 2 ml de la solution mère du BM dans une fiole de 100 ml et la préparation d'une solution de concentration 10^{-5} M avec une masse (1g/L) de charbon actif.

Le mélange est laissé à l'obscurité sous agitation magnétique, on effectue des prélèvements à des intervalles de temps réguliers, les échantillons sont ensuite passés par la suite au spectrophotomètre UV-Visible.

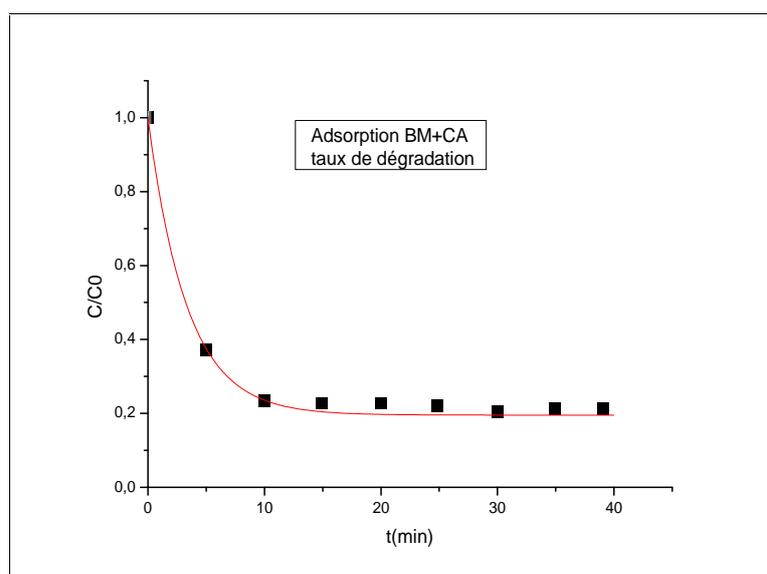


Figure III.2.6: Adsorption de BM (10^{-5} M) avec le charbon actif (1g/L)

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du BM (10^{-5} M) sur charbon actif (1g/L) est rapide dans les premières minutes (0 min à 10 min) avec un taux d'élimination de (78%), Après 10min la dégradation est lente il atteint un taux d'élimination (%80) dans 40min.

III.2.2. Dégradation de Rouge Congo

a) Spectre UV-Visible de RC

Pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}), une solution de RC à pH naturel (ou libre) et à température ambiante a été préparée à partir de la solution mère. Le maximum d'absorption est à 500 nm ($\epsilon = 37929.35 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), comme le montre le spectre obtenu (Figure III.2.7).

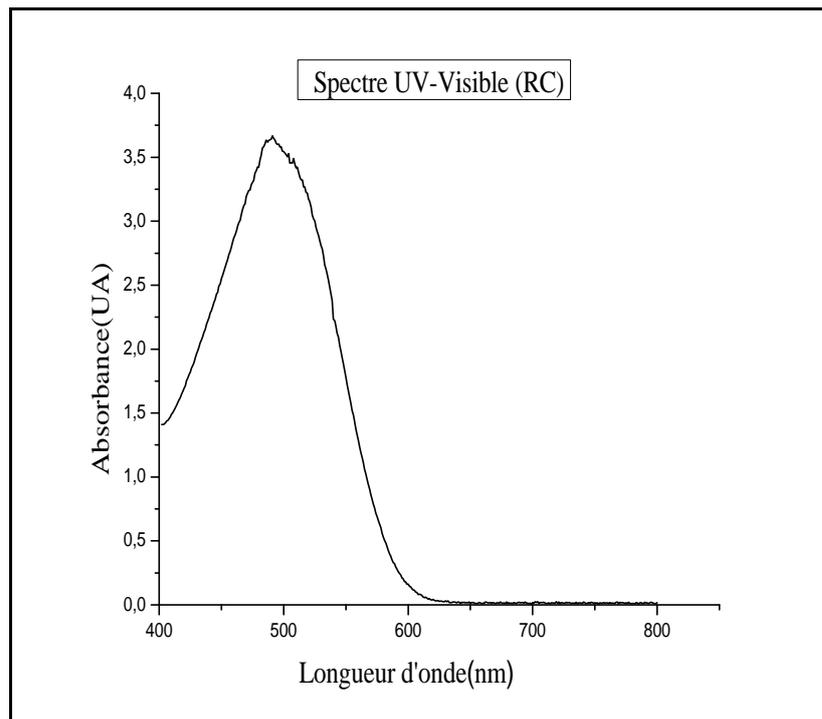


Figure III.2.7: Spectre UV de RC (10^{-5} M)

➤ Courbes d'étalonnage

La figure III.2.8 représente la courbe d'étalonnage de RC, ont été établies pour la longueur d'onde maximale **500 nm** respectivement. La droite montre bien une bonne linéarité avec

un coefficient de régression ($R^2=0,999$) proche de l'unité ce qui montre que la loi de Beer-Lambert est bien vérifiée.

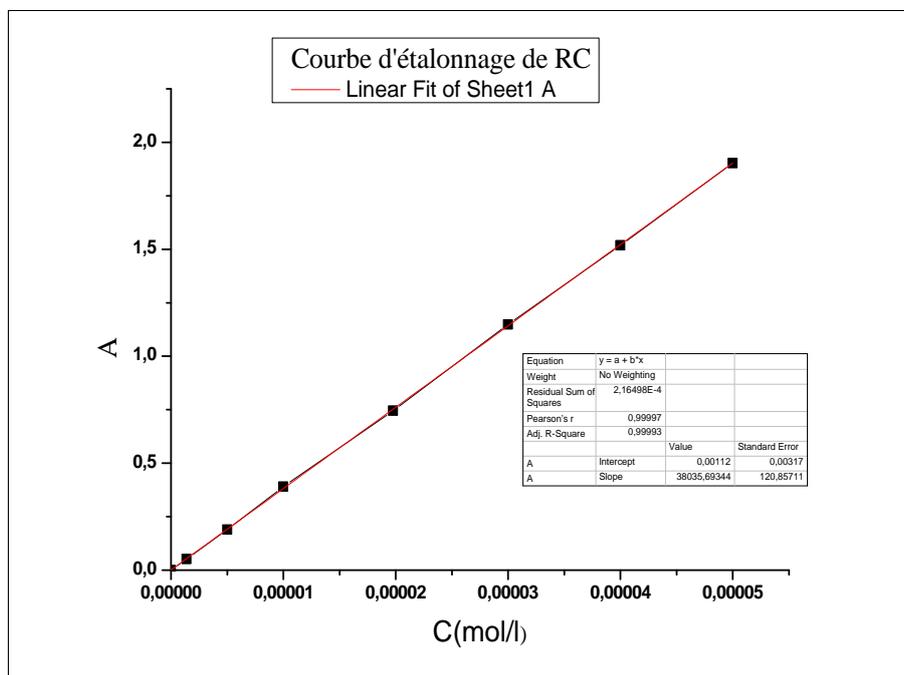


Figure III.2.8: La courbe d'étalonnage de colorant RC

La courbe d'étalonnage établie à partir de solutions diluées de ce colorant RC avec différentes concentrations sur la base de la longueur d'onde indiquée 500 nm, montre une bonne linéarité donc la loi de Beer-Lambert est respectée.

III.2.2.1. Photolyse de RC

L'étude de la photolyse de RC a été réalisée en utilisant le même protocole expérimental que celui du BM.

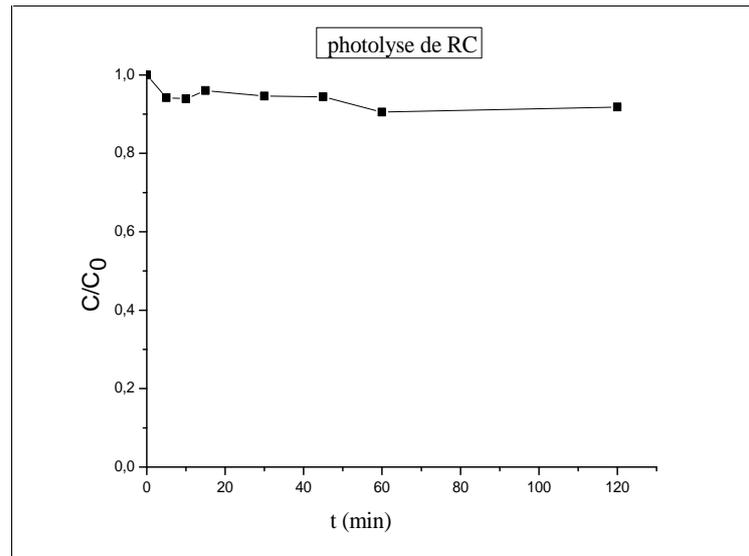


Figure III.2.9: Photolyse de colorant RC

La figure III.2.9 représente la photolyse de RC de concentration ($10^{-5}M$) en fonction du temps. La photolyse seule du RC sous irradiation solaire a été effectuée en solution aqueuse. Elle s'est révélée être négligeable, puisque seulement 5% de décoloration du colorant est observée en 120 min.

III.2.2.2. Adsorption de RC sur le charbon actif

La figure (III.2.10) représente l'influence de la température de charbon actif sur l'adsorption du colorant RC, lorsque nous utilisons différentes températures de calcination du CA (250, 300, 400, 500, 600, 700) en fonction du temps.

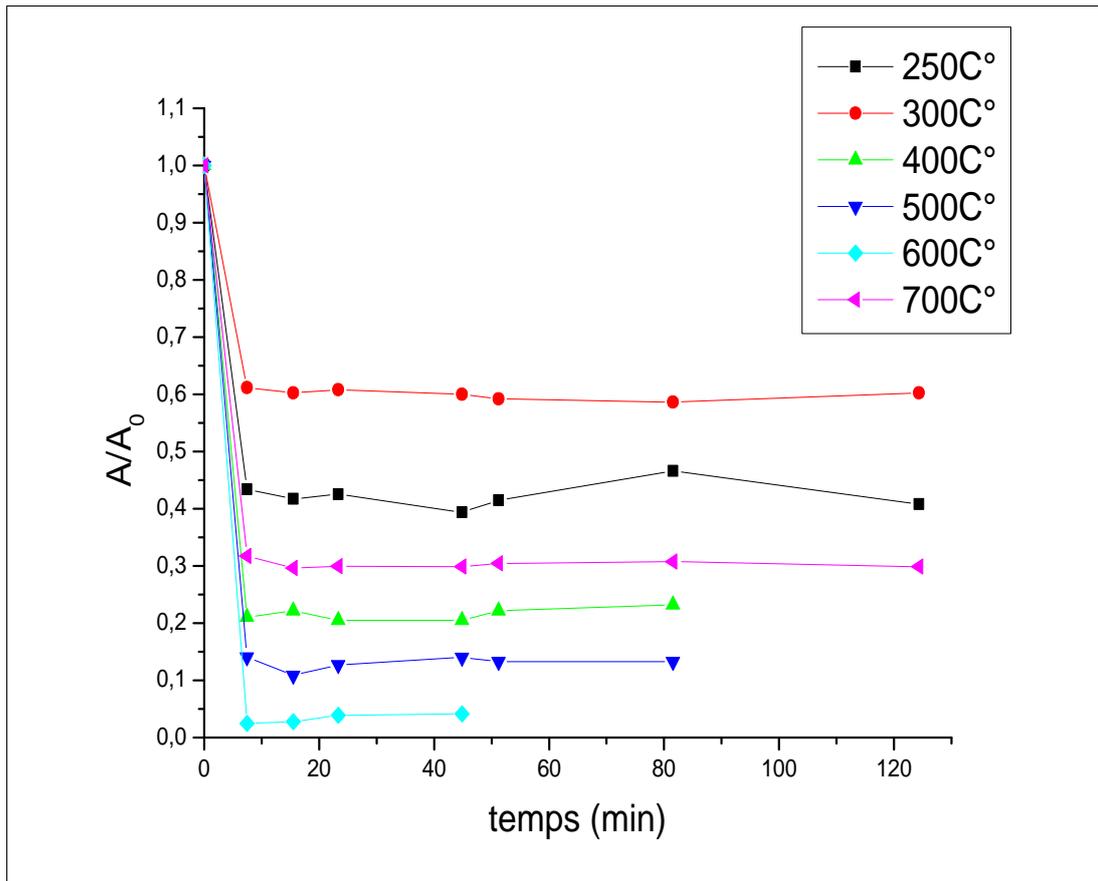


Figure III.2.10: Les spectres d'adsorption de RC avec le charbon actif

On remarque d'après ces résultats que les courbes présentent la même allure et que le temps d'équilibre dépend de la qualité de l'adsorbant et sont caractérisées par une forte adsorption dès les premières minutes. Toutefois, l'adsorption du RC est plus rapide sur le charbon actif calciné à 600°C au début du processus, où nous avons enregistré un taux d'adsorption 99% de la décoloration du colorant est observée en 8min.

III.2.3. Dégradation de Thiabendazole

Une solution de TBZ à pH naturel et à température ambiante a été préparée à partir de la solution mère pour effectuer un spectral UV-Visible dans l'intervalle allant de 200 à 400 nm) pour déterminer la longueur d'onde d'absorption de notre polluant maximale (λ_{max}) ; comme le montre le spectre obtenu (figure III.2.11) le maximum d'absorption de TBZ se situe à 298 nm avec un coefficient d'extinction molaire de $\epsilon = 23213 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

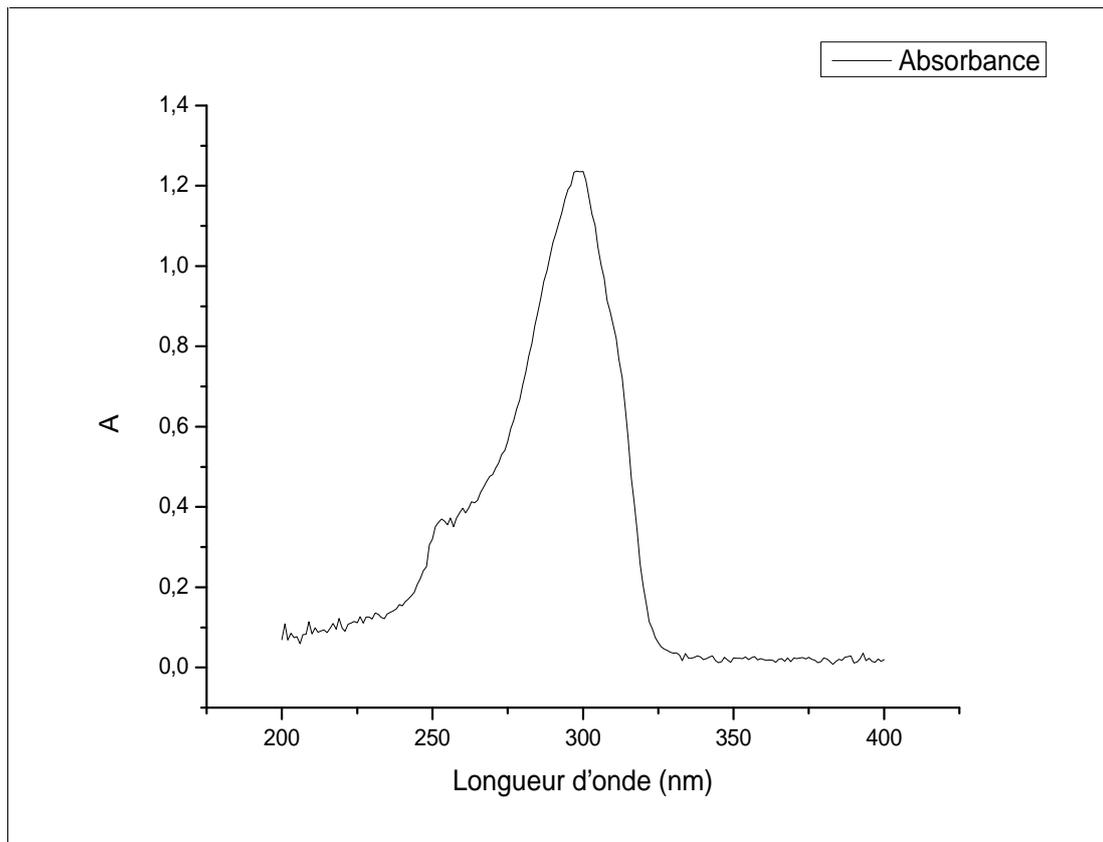
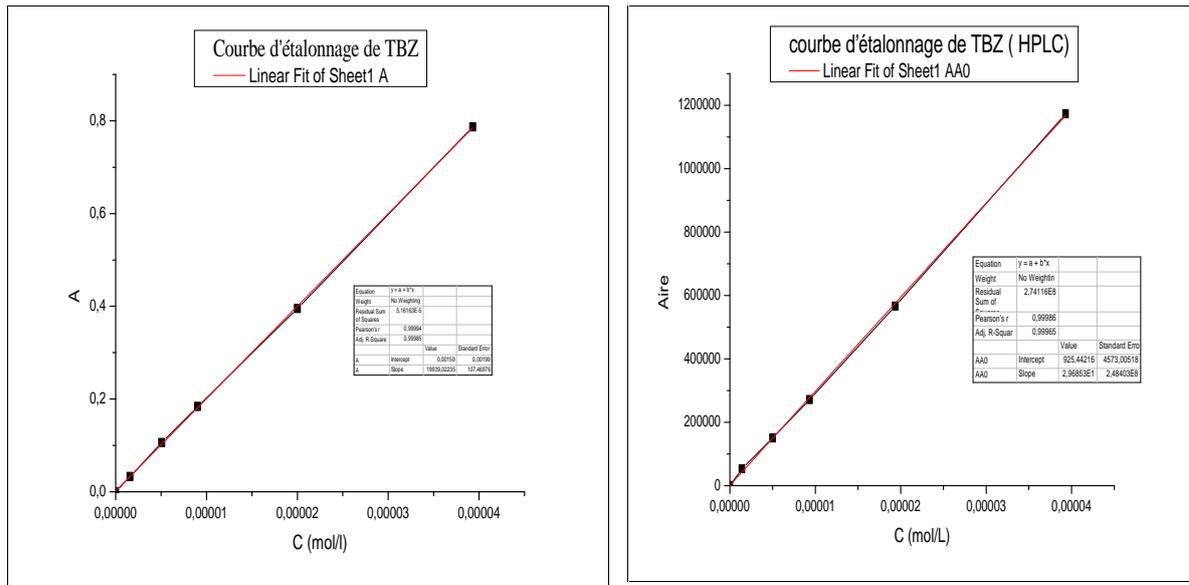


Figure III.2.11: Spectre UV de TBZ ($5 \cdot 10^{-5}$ M)

➤ **Courbe d'étalonnage**

La courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance de TBZ en fonction de la concentration a été tracée. La figure III.2.12 illustre que la linéarité est respectée dans ce domaine de concentrations. La loi de Beer-Lambert est donc vérifiée.

La figure III.2.12 représente la courbe d'étalonnage de TBZ analysée par spectrophotométrie UV-visible et HPLC. Le coefficient de corrélation (R^2) est de 0,999 % pour UV et pour HPLC (R^2) est de 99,999 respectivement.



III.2.3.1. Photolyse de TBZ

D'après la figure III.2.13 le taux de dégradation du TBZ est de 1% au bout de 3 heures d'exposition à la lumière solaire. En effet, la dégradation d'un polluant par photolyse directe dépend de son spectre d'absorption. Elle se produit quand le polluant absorbe lui-même la lumière dans le même domaine de longueur d'onde d'émission du spectre solaire et des lampes.

Ce faible taux de photodégradation est dû au fait que le TBZ n'absorbe que faiblement la lumière solaire.

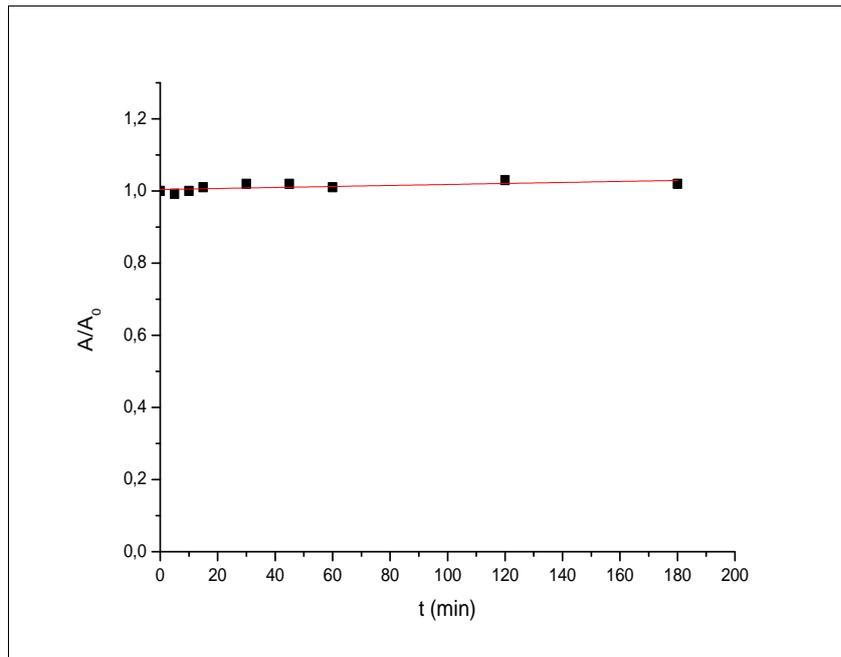


Figure III.2.13: Photolyse de TBZ ($5 \cdot 10^{-5}$)

III.2.3.2. Adsorption de TBZ sur SrCoO_3

Les études d'absorption de TBZ ont été réalisées par le même protocole expérimental d'adsorption, les concentrations de TBZ sont analysées par chromatographie liquide haute performance (HPLC).

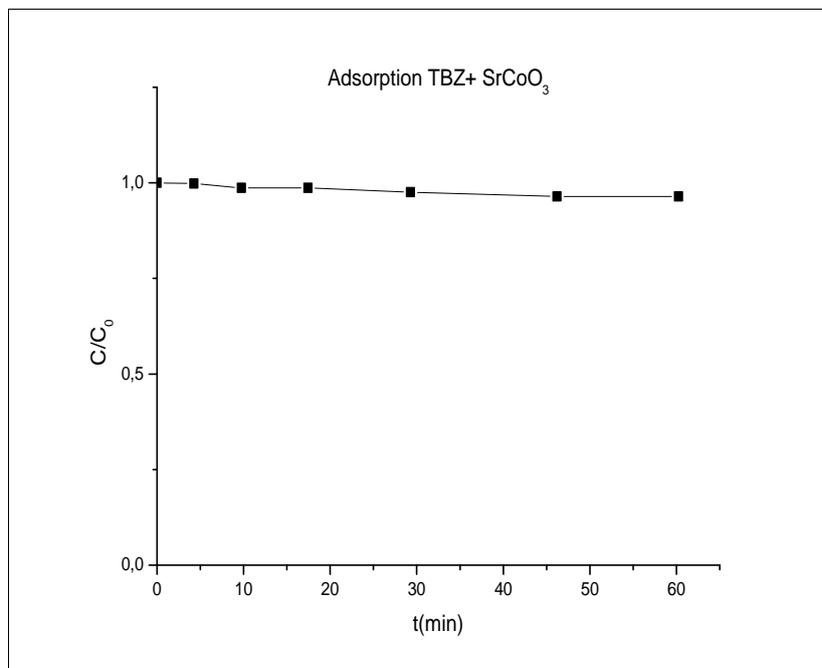


Figure III.2.14: Adsorption de TBZ (5×10^{-5} M) sur le SrCoO_3 (1g/L)

La figure III.2.14 représente l'adsorption de TBZ ($5 \times 10^{-5} \text{M}$) sur le SrCoO_3 (1g/L) en fonction du temps. L'adsorption du TBZ dans l'obscurité a été effectuée en solution aqueuse. Elle s'est révélée être négligeable, puisque seulement 1% de dégradation TBZ en présence de SrCoO_3 est observée en 60 min.

III.2.3.3. Photo catalyse de TBZ sur SrCoO_3

Les expériences ont été menées à l'aide des deux matériaux préparés par les deux méthodes (sol-gel et co-précipitation). Le protocole de photocatalyse utilisé était le même que celui utilisé auparavant. Les prélèvements de TBZ sont analysés à l'aide d'une chromatographie liquide haute performance.

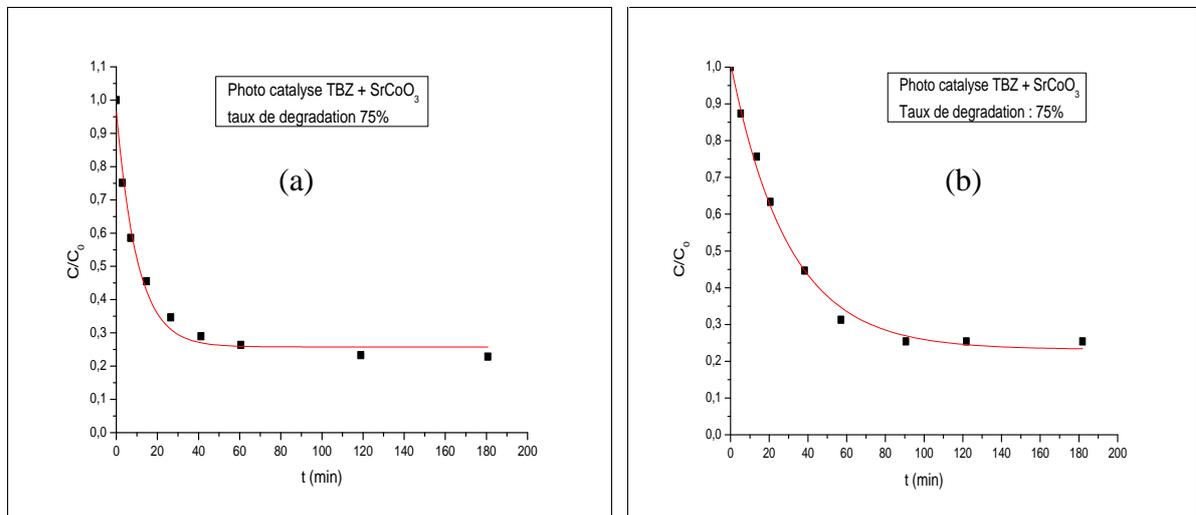


Figure III.6.15. (a) Photocatalyse TBZ + SrCoO_3 par synthétiser par la méthode sol-gel
(b) Photocatalyse TBZ et SrCoO_3 synthétisé par la méthode Co-précipitation

La figure III.6.15 (a) et (b) représentent la photocatalyse de TBZ sur SrCoO_3 par les méthodes sol-gel et co-précipitation analysé par HPLC, nous remarquons que:

- Pour le matériau synthétisé par la méthode sol-gel : la cinétique de la photocatalyse est rapide dans les premières minutes de la réaction (0 min à 60 min) avec un taux d'élimination de (73%).
- Pour le matériau obtenu par la méthode co-précipitation : Dans les premières minutes de la réaction (0 à 90 minutes), la cinétique de la photocatalyse est rapide et le taux d'élimination est de 73%.

La vitesse de photodégradation du TBZ utilisant le matériau synthétisé par la méthode sol-gel est plus rapide en comparaison avec celle du matériau synthétisé par la méthode coprécipitation. Donc la méthode sol-gel est plus efficace pour la préparation des matériaux pour utilisation photocatalytique.

III.2.3.4. Adsorption de TBZ sur charbon actif

Les figures III.2.16 a et b représente l'adsorption de TBZ + charbon actif analysé par UV et HPLC. Les expériences ont été réalisées avec le même protocole de l'adsorption précédent.

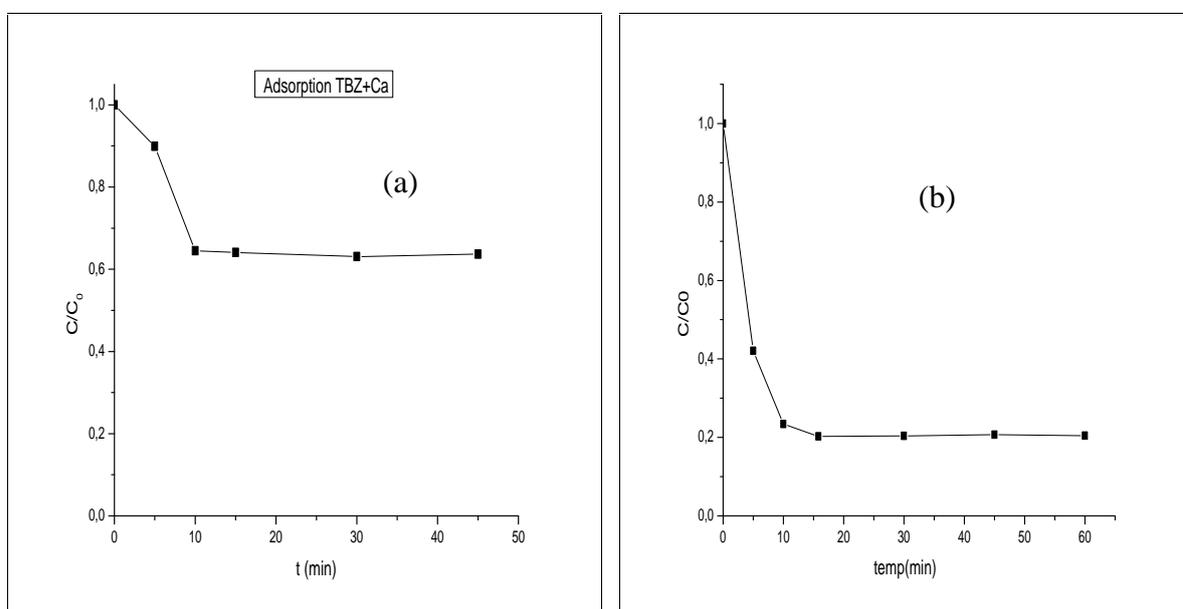


Figure III.2.16 : Cinétique de disparition de TBZ par adsorption en présence de charbon actif (a) analysé par UV (b) analysé par HPLC

À partir des résultats présentés sur les figures III.2.16 on observe que le taux d'élimination du TBZ adsorbé sur le charbon actif se compose de deux parties. La première, correspond à une diminution rapide dans les premières minutes de la réaction (0 min à 10 min). Alors que l'adsorption est devenue lente dans la seconde partie.

III.2.3.5. Photocatalyse de TBZ sur SrCoO_3 /charbon actif

La figure III.2.17 représente la photocatalyse de TBZ + SrCoO_3 + charbon actif.

Les expériences ont été réalisées avec le même protocole de photocatalyse précédent

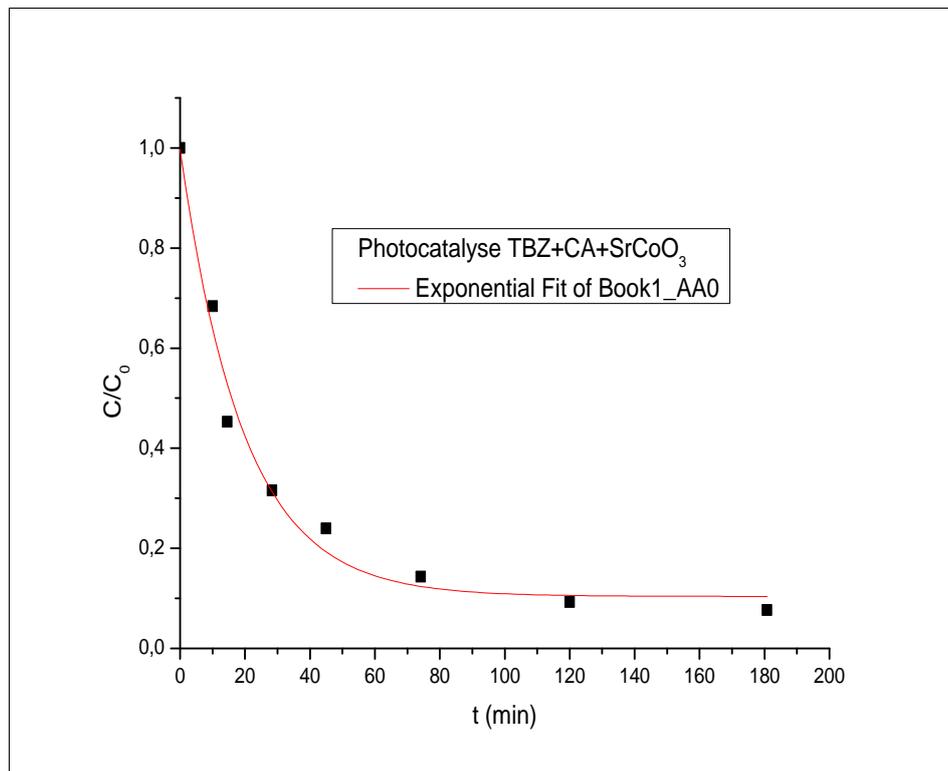


Figure III.2.17: Photocatalyse de TBZ ($5 \cdot 10^{-5}$) en présence de 1g/L de SrCoO_3 /CA

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du TBZ sur SrCoO_3 et charbon actif est rapide dans les premières minutes (0 min à 30 min) avec un taux d'élimination de (78%), Après 30min la dégradation est lente il atteint un taux d'élimination (97%) dans 3h.

Dans la photocatalyse de TBZ par la pérovskite SrCoO_3 le taux d'élimination est 78% pendant 3h. Après avoir ajouté CA le taux d'élimination est augmenté (97%), donc CA améliore la dégradation.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'élimination des colorants bleu de méthylène et rouge Congo et un autre polluant le thiabendazole par l'adsorption et la photocatalyse solaire en utilisant un matériau naturel charbon actif qui extrait de l'eucalyptus et un oxyde métallique de type pérovskite SrCoO_3 synthétisés par deux méthodes co-précipitation et sol-gel.

Notre étude a conduit aux points suivants:

- ✚ Les procédés photochimiques homogènes (photolyse directe (UV)) sont incapables de dégrader BM, RC et TBZ, la photolyse a donné de très faibles taux de décoloration après deux heures de leurs expositions aux UV. montre un taux de dégradation relativement très faible pour les trois polluants.

Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'adsorption, qui est une étape très importante dans le procédé photocatalytique, ont montré que les capacités d'adsorption des colorants différaient sur les semi conducteurs (SrCoO_3 , CA).

- ✚ L'adsorption de BM, RC, TBZ sur CA a donné des résultats très satisfaisants.
- ✚ Les pourcentages de dégradation étaient de 80%, 99% et 80% pour le BM, RC et TBZ respectivement.
- ✚ Pour SrCoO_3 , les résultats étaient insatisfaisants, avec des pourcentages allant de 1 % à 3 %.

La photocatalyse hétérogène des colorants BM, RC et TBZ sur SrCoO_3 semble donner des résultats intéressants en traitement d'eau. La dégradation a atteint 97% en présence de CA. L'étude effectuée nous a permis de conclure que la photocatalyse solaire s'avère être utile comme technique de traitement pour réduire la toxicité des eaux polluées tout en réduisant le coût énergétique du traitement (utilisation du CA).

Références

Références

- [1] GAUJOUS, Didier "La pollution des milieux aquatiques: aide-mémoire" (2ème éd.) revue et augmentée Relié, 1999.
- [2] JULLIEN, Dominique "La recherche des polluants dans les sols. In: Séminaire (Sols Pollués)", 1997.
- [3] T. MARTINEZ "Degradation of NO using photocatalytic coatings applied to different substrates". *Building and Environment*, 46, 2011.
- [4] J. Jeffrey Peirce, P. Arne Vesilind. *Water pollution, Environmental Engineering (Fourth Edition)*, 2003.
- [5] GAAMOUNE, Sofiane. "Le role des biofilms d'algues dans les traitements biologiques des eaux." *Unv setif Diss.*, 2018.
- [6] H. PARK, Justin, Schaller, Mark, et Crandall, Christian S." Pathogen-avoidance mechanisms and the stigmatization of obese people". *Evolution and Human Behavior*, 2007.
- [7] BARCLAY, Susan et Buckley, Chris. *Waste minimization guide for the textile industry. A step towards cleaner production*, 2000.
- [8] G. ZOULIKHA, C. Chames Edoha."Etude de l'adsorption d'un polluant sur la surface d'un adsorbant préparé à partir de la sciure de bois" .M fin d'étude UNV K. Mohamed BISKRA/ENP, 2020.
- [9] D. GARMIA. "Application à l'adsorption des colorant cationiques". thèse Magister. UNV F Abbas.ENP, 2014.
- [10] F. BANDADI, C. Raiss, A. Moustachi, et al. "Quarante cas de cryptococcose neuroméningée diagnostiqués en 21ans au laboratoire de parasitologie de l'hôpital Ibn Sina de Rabat". *The Pan African Medical Journal*, 2019.
- [11] R. BAARA, A. Mecheri" Etude d'adsorption de la fuchsine sur la biomasse pleurotus mutilus calcinée". Thèse de doctorat, 2020.
- [12] S. ZOHRA, N. Asma "Etude d'adsorption de quelque colorant anionique" M fin d'étude. UNV A. Draia /ENP, 2020.

- [13] Z. KECIRA, O. Benturki, A. Benturki, M. Daoud, P. Girods "High adsorption capacity of nitrobenzene from aqueous solution using activated carbons prepared from vegetable waste" *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2020.
- [14] B. RAMZI et M-Abd errezak "Etude d'adsorption de la fuchsine sur la biomasse pleurotus mutilus calcinée", 2020.
- [15] Z. GONG, K. Alef, B. Wilke, P. Li "Activated carbon adsorption of PAHs from vegetable oil used in soil remediation". *J. of Hazardous Materials*, 143, 1–2, 2007.
- [16] FAURE, Marie, Gérardin, Fabien, Zahraa, Orfan, et al. "Photocatalyse et applications en dépollution: quelques problèmes avant une industrialisation sûre? *Environnement, Risques & Santé*", 2009.
- [17] S. BOUHADOUN, C. Guillard, F. Dapozze, S. Singh, D. Amans, J. Bouclé, N. Boime "One step synthesis of N-doped and Au-loaded TiO₂ nanoparticles by laser pyrolysis: Application in photocatalysis" *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015.
- [18] P. ATHEBA "Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif", 2009.
- [19] H. ZHOU, D. W Smith "Advanced technologies in water and wastewater treatment" *Canadian Journal of Civil Engineering*, 2001.
- [20] N. ALILI, Naima, F. AZRAR. "Elimination de métronidazole par procédés de photocatalyse hétérogène et d'adsorption". Diss. Université Akli Mohand oulhadj-bouira, 2020.
- [21] A. KHALDE, A. Makhtar, A. Souad "Elimination du colorant bleu de Nil par photocatalyse en présence d'une substance oxyde de titane" *Revue UNV A Libya*, 2020.
- [22] B. DIKRA "Elaboration et caractérisation des céramiques à base de mullite et zircon et leur application à la photocatalyse "UNV L.B M'hidi, 2018
- [23] J. SIMON "Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organique mon biodégradables colorants revue scientifique" *ISILF*, 2008.

- [24] S. CHIMA, G. Katia "Etude bibliographique de la dégradation d'un colorant organique par photocatalyse hétérogène" UNIV L.B M'hidi, 2020.
- [25] B. ABIR, B. RADJA "synthèse et caractérisation des photocatalyseurs à base de polyoxométallates de type Keggin et leurs applications à la photodégradation des colorants" UNV M.Khider. Biskra, 2018.
- [26] O. BELDJEBLI, R. Bensaha, Rabah." Élaboration et caractérisation des matériaux pour la photocatalyse, obtenus par la voie Sol-Gel". PhD Thesis. Université Frères Mentouri-Constantine, 2021.
- [27] TRIQUET, Thibaut. "Procédé hybride couplant adsorption et photocatalyse pour le traitement de l'eau: élimination de la ciprofloxacine par des fibres de charbon actif fonctionnalisées avec du TiO_2 ". Diss., 2021.
- [28] H. KAHINA, B. Salima "l'élaboration des matériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible pour la dégradation des polluants dans les eaux" UNV. Blida 1, 2022.
- [29] G.P. ATUEBA "traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif" thèse doctorat UNV Lorraine. France, 2018.
- [30] X. ZHU, L. Pei, R. Zhu, Y. Jiao, R. Tang, W. Feng. "Preparation and characterization of Sn/La co-doped TiO_2 nanomaterials and their phase transformation and photocatalytic activity" Scientific Reports volume 8, 2018.
- [31] T. BEZZIA, A. Chenni, F. Sellama, K. Sahraoui, S.E. Baram, "Effect of B_2O_3 addition on the sintering of $BaTiO_3$ - $CaTiO_3$ Composite Materials", Journal of Ceramic Processing Research. 20, 2019.
- [32] GHAFARI, Mohammad, Tan, Pei Yun, Oruc, Muhammed Enes et al."Effect of ball milling on the characteristics of nano structure $SrFeO_3$ powder for photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation and its reaction kinetics". Catalysis today, 2011.
- [33] A. HIZEBRY "Effect of Nb and K doping on the crack propagation behaviour of lead zirconate titanate ceramics". Journal of the European Ceramic Society, 2007.

- [34] C. MILLION "Ti and TiO_x seeding influence on the orientation and ferroelectric properties of sputtered PZT thin films", *Sensors and Actuators A: Physical*, 113, 2004.
- [35] A. AYDI "Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule $MSnO_3-NaNbO_3$ (M= Ba, Ca)", thèse de doctorat, UNV Bordeaux 1, 2005
- [36] Y. SAYAH, N. Zeghdoud "Synthèse et caractérisation physico-chimique de l'oxyde mixte $Bi_{1-x}M_xFeO_3$ (M= Na)", 1927.
- [37] H. DEHAIMI, D. Toumi "Etude abolition des propriétés électronique et magnétique de la pérovskite $TmMnO_3$ ", 2021
- [38] KHATTAK, C. P. et Cox, D. E. "Structural studies of the (La, Sr) CrO_3 system". *Materials Research Bulletin*, 1977
- [39] E. J. BARAN, P. J. Aymonino "Some Remarks on influence of cations on vibrations of inorganic oxoanions. In: *Anales de la Asociación Química Argentina*". Asociación Química Argentina, 1968.
- [40] RACCAH, P. M. Goodenough "First-Order Localized-Electron \rightleftharpoons Collective-Electron Transition in $LaCoO_3$ ". *Physical Review*, 1967.
- [41] S. Geller, E.A Wood, *Acta Crystallogr.*, American Institute of Physics, 1956.
- [42] H. IBRAHIM, et Al. "Evidence for the Griffiths phase in pure and Y-, Ca and Cr-doped $LaSr_2Mn_2O_7$ manganites." *Solide state communications*, 2005.
- [43] Deisenhofer, Joachim et Al. "Observation of a Griffiths phase in paramagnetic $La_{1-x}Sr_xMnO_3$." *Physical review letters*, 2005.
- [44] N. LESAGE "Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater" *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47, 2008.
- [45] S. ABDELAZIZ "Fungal Nanoparticles: A Novel Tool for a Green Biotechnology? *Fungal Nanobionics: Principles and Applications*, 28, 2018.

- [46] L. MOHAMMED "Effect of Ag doping on structural, optical and photocatalytic activity of tungsten oxide (WO_3) nanoparticles" *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27, 2007.
- [47] M. ICHRAK et B. Aymen "les composés de type BNT méthodes de synthèse propriétés et domaines d'application" UNV M.K Biskra, 2021.
- [48] LEBID, Mahmoud. "Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 ". Diss. UM K-Biskra, 2012.
- [49] F. SAKET "Etude comparative sur la régénération et la réutilisation d'une phase HDL et de son oxyde dérivé pour l'adsorption du rouge Congo". Diss. UAD-Adrar, 2022.
- [50] Juster, Norman . "Color and chemical constitution." 1962.
- [51] BEN MANSOUR, H., LATRACH Tlemcani, "Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires. *Journal de Phytothérapie*", 2002.
- [52] F. SAIDI, "Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancé". Mémoire de magister UAB, Tlemcen, 2013.
- [53] O. KEBICHE, "Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvortex d'Ain.Djasser". Thèse de Magister, UM, Constantine, 1996.
- [54] Z. SMAHI, "Essai de volarisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solution aqueuse synthétique", thèse pour de Doctorat, U A B, Telemcen, 2017.
- [55] T. RAGER, A. Geoffroy, R. Hilfikera , John M. D. Storeyb, " The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates". *Chem. Phys.*, 2012.
- [56] K. AZZEDINNE et M. Abd Albassét "adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile" mémoire de master UNV. L.B.M, Oum EL- Bouachi., 2016.
- [57] C. Laoubi "la dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO_2 –ultraviolet)", mémoire de master en chimie, U L B M'Hidi Oum EL Bouaghi, 2017.
- [58] C. LAOUBI "la dégradation du bleu de méthylène par la photocatalyse hétérogène (TiO_2 –ultraviolet)", mémoire de master en chimie, Université Larbi Ben M'Hidi Oum EL Bouaghi, 2017.

- [59] Z. SMAHI "Essai de volarisation d'un déchet cellulosique, tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solution aqueuse synthétique", thèse Doctorat, U A B Telemcen, 2017.
- [60] K. GHOUTI, C. SAOUDI Chaim "Etude bibliographique de la dégradation d'un colorant organique pae photocatalyse hétérogène (Exemple du bleu de Méthylène(BM))" mémoire de master. 2020.
- [61] N. BEN MESSAOUD "Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque Rouge Congo par coagulation-floculation" Mémoire de master. U I K, Département Informatique, Spécialité Génie Logiciel, 2016.
- [62] D. Amar "Dégradation d'une molécule organique par photo catalyse" mémoire de master, UNV A M O- Bouira 2021.
- [63] BRODERICK, J. J., R. F. Burchill " Clark. Design and fabrication of prototype system for early warning of impending bearing failure", 1972.
- [64] HOPP, Katharina "Phenotype-genotype correlations and estimated carrier frequencies of primary hyperoxaluria." Journal of the American Society of Nephrology, 2015.
- [65] DAVIDSE, Leen C., and WILLY Flach. "Interaction of thiabendazole with fungal tubulin." Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects 1978.
- [66] COHEN, Laurence J. "Two Years Under Mallinckrodt: A Review of the Board's Latest Craft Unit Policy" Labor Law Journal, 1969.
- [67] C. KARIMA et G. khawla " Etude cinetique de la degradation photocatalytique et photoinduite du colorant bleu de methylene en solution aqueuse" unv. Jijel, 2021.
- [68] BOURGIER, Véronique."Influence des ions monohydrogénophosphates et fluorophosphates sur les propriétés des phosphogypses et la réactivité des phosphoplâtres". Diss. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.
- [69] ALTERMATT, U. D., and I. D. Brown. "A real-space computer-based symmetry algebra." Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography, 1987.
- [70] Z. FRENDI, S. Lynda." Mise au point, Optimisation et validation d'une méthode d'analyse physico-chimique d'un produit pharmaceutique par HPLC". Diss. U M M, 2015.

- [71] ATHAR, Taimur "Synthesis and characterization of strontium oxide nanoparticles via wet process". Materials Focus, 2013.
- [72] A. HAGFELDT, M. Graetzel "Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems." Chemical reviews, 1995.
- [73] GONZALEZ-Hernandez, J., et Al. "X-Ray, kinetic and optical properties of thin CuInS₂ films." Thin Solid Films, 2002.
- [74] SADIGOV, M. S., et Al. "Production of CuInSe₂ thin films by a sequential processes of evaporations and selenization". Journal of materials science 1999).
- [75] SINGH, R. P., S. L, and S. Chandra. "Electrodeposited semiconducting CuInSe₂ films. I. Preparation, structural and electrical characterisation". Journal of Physics D: Applied Physics, 1986.

الهدف من هذا العمل هو إزالة الملوثات العضوية (لميثيل الأزرق و ثيابندازول و الكونغو الأحمر) الموجودة في المياه الملوثة باستخدام تقنيات الإمتزاز في الظلام والتحفيز الضوئي غير المتجانس تحت أشعة الشمس. المواد المستعملة هي الكربون المنشط و اكسيدات معدنية من نوع بيروفسكايت المحضرة بطريقة الترسيب و الهلام.

FTIR والتحلل الطيفي DRX SrCoO₃

SrCoO₃ أظهرت نتائج إختبار الإمتزاز للملوثات مردود عاليا في وجود الكربون المنشط في إزالة ما يصل إلى 80 . مردود ضعيف و متقار (1 5 %).

(CA/SrCoO₃ ,CA ,SrCoO₃),
98 . كان فعال للغاية (CA/SrCoO₃)

Abstract

The aim of this work is to remove organic pollutants (methyl blue, thiabendazole, and Congo red) found in polluted water using dark adsorption techniques and heterogeneous photocatalysis under sunlight. The materials used are activated carbon and perovskite metal oxides prepared by sol-gel and co-precipitation method.

First, the properties of SrCoO₃ were studied by DRX and FTIR spectroscopy. The results of the adsorption test for pollutants showed a high yield in the presence of activated carbon in removing up to 80%. For SrCoO₃, it gave a weak and close yield (from 1 to 5%).

Photodegradation under solar radiation was studied using (SrCoO₃, CA, SrCoO₃/CA), as catalysts, which proved that the yield of the supported catalysts (SrCoO₃/CA) was very effective, with a yield of 98%.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'éliminer les polluants organiques (bleu de méthylène, thiabendazole et rouge congo) présents dans l'eau polluée en utilisant des techniques d'adsorption à l'obscurité et la photocatalyse hétérogène sous lumière solaire. Les matériaux utilisés sont du charbon actif et des oxydes métalliques de pérovskite préparés par sol-gel et par la méthode de co-précipitation.

Dans un premier temps, les propriétés de SrCoO₃ ont été étudiées par spectroscopie DRX et FTIR. Les résultats du test d'adsorption des polluants ont montré un rendement élevé en présence de charbon actif en éliminant jusqu'à 80%. Pour SrCoO₃, il a donné un rendement faible et proche (de 1 à 5%).

La photodégradation sous rayonnement solaire a été étudiée en utilisant (SrCoO₃, CA, SrCoO₃/CA) comme catalyseurs, ce qui a prouvé que le rendement des catalyseurs supportés (SrCoO₃/CA) était très efficace, avec un rendement de 98%.