

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire des LPCMC

Mémoire

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

BOUDADA Seghira et HEBBACHE Yousra

Thème

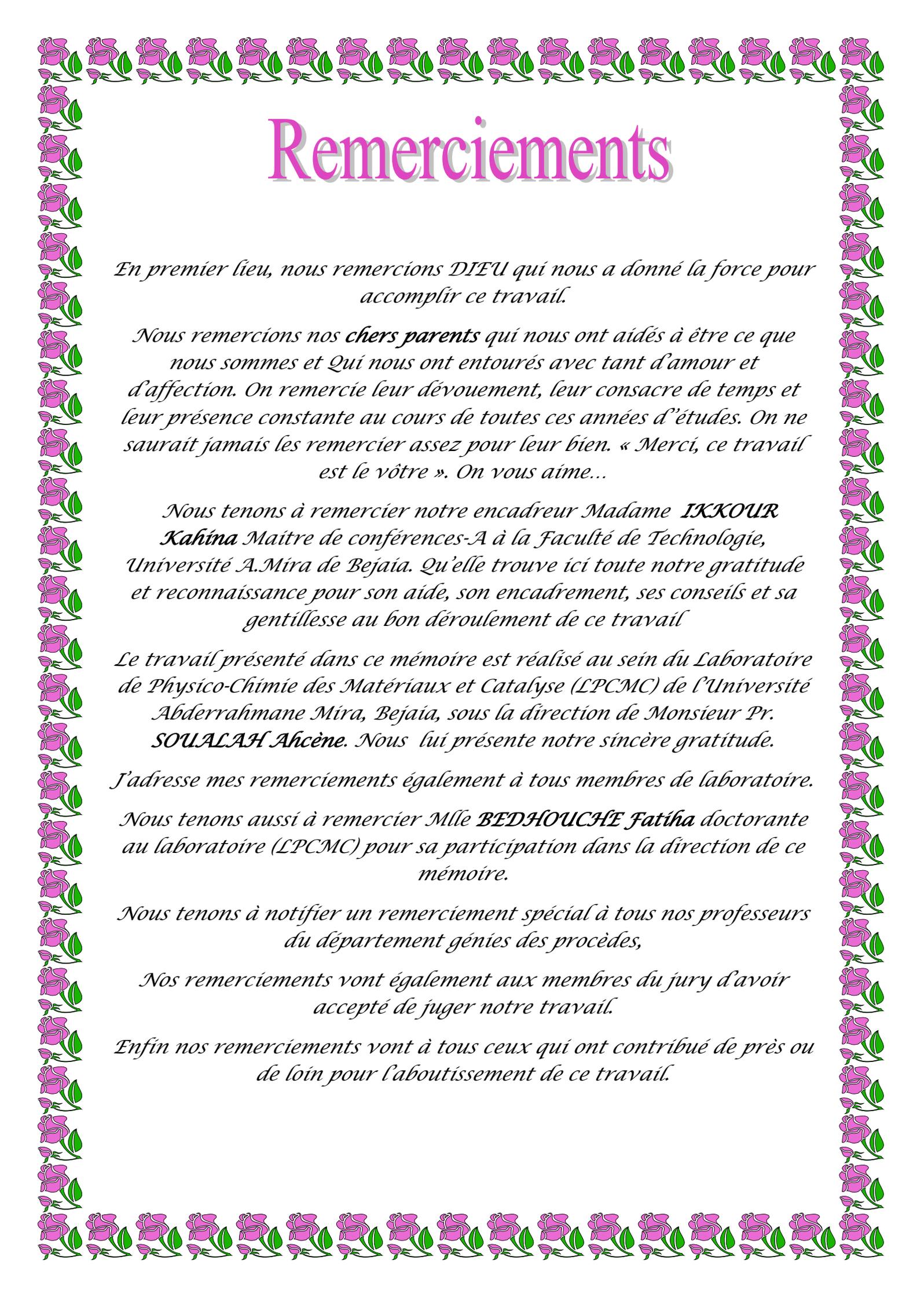
**Utilisation des pérovskites types SrFeO_3 substituées par Zn Pour la
photodégradation des produits organiques**

Soutenue le 04/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mme S.HATOU	MCA	Université de Bejaia	Président
Mme T. BELAID	MCA	Université de Bejaia	Examinateur
Mme K. BOURAS	MCA	Université de Bejaia	Encadrant
F. BEDHOUCHE	Doctorante	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022



Remerciements

En premier lieu, nous remercions DIEU qui nous a donné la force pour accomplir ce travail.

Nous remercions nos chers parents qui nous ont aidés à être ce que nous sommes et Qui nous ont entourés avec tant d'amour et d'affection. On remercie leur dévouement, leur consacre de temps et leur présence constante au cours de toutes ces années d'études. On ne saurait jamais les remercier assez pour leur bien. « Merci, ce travail est le vôtre ». On vous aime...

*Nous tenons à remercier notre encadreur Madame **IKKOUR Kahina** Maître de conférences-A à la Faculté de Technologie, Université A.Mira de Bejaia. Qu'elle trouve ici toute notre gratitude et reconnaissance pour son aide, son encadrement, ses conseils et sa gentillesse au bon déroulement de ce travail*

*Le travail présenté dans ce mémoire est réalisé au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse (LPCMC) de l'Université Abderrahmane Mira, Bejaia, sous la direction de Monsieur Pr. **SOUALAH Ahcène**. Nous lui présente notre sincère gratitude.*

J'adresse mes remerciements également à tous membres de laboratoire.

*Nous tenons aussi à remercier Mlle **BEDHOUCHE Fatima** doctorante au laboratoire (LPCMC) pour sa participation dans la direction de ce mémoire.*

Nous tenons à notifier un remerciement spécial à tous nos professeurs du département génies des procédés,

Nos remerciements vont également aux membres du jury d'avoir accepté de juger notre travail.

Enfin nos remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

A notre père

A notre mère

A nos sœurs et frères

A toute la famille et tous nos amis

A tous ceux qui sont chers

Yousra, Seghira

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : Pollution

I. Pollution (eau et air).....4

I.1. Pollution des eaux définition et cause.....4

I.1.2. Polluants organiques (Les Colorant, pesticides, produits pharmaceutiques)5

I.1.3. Traitements des polluants organiques7

I.2. Les produits colorants (petite introduction)7

I.2.1. Présence des colorants dans l'environnement et le devenir de ces produits.9

I.2.2. Toxicité et impact sur les êtres vivants dans l'environnement.9

I.3. colorant étudié (définition, formule, utilisation)10

I.4. Traitement et élimination des colorants présents dans l'environnement.11

Chapitre II : procédés d'oxydation avancés

II.1. Introduction.....15

II.2. La photocatalyse hétérogène.....16

II.2.1. Définitions.....16

II.2.2. Principe et mécanisme de la photocatalyse17

II.2.3. Aspect cinétique de la photocatalyse.....19

II.2.4. Paramètres influençant la cinétique de la photocatalyse.....20

II.2.4.1. Effet de la température21

II.2.4.2. Effet de la masse de catalyseur.....21

II.2.4.3. Effet de la concentration initiale des réactifs.....22

II.2.4.4. Effet de l'intensité de flux lumineux.....22

II.2.4.5. Effet du pH de la solution.....23

II.3. Application de la photocatalyse et ses avantages.....23

II.3.1. Avantages de la photocatalyse.....24

II.3.2. Matériaux à propriétés photocatalytiques (type et propriétés)	25
II.3.3. Généralité sur ZnO et TiO ₂	26
II.4. Les pérovskites	29
II.4.1. Structure pérovskite.....	30
II.4.2. Valence des cations A et B	31
II.4.3. Stabilité de la phase perovskite.....	31
II.4.4. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes	32
II.4.5. Propriétés des perovskites.....	36
II.4.6. Application des pérovskites en photocatalyse.....	37

Chapitre III- Synthèse et caractérisation des perovskites

III. 1 Synthèse des perovskites.....	38
III.2. Dispositif utilisé pour la photocatalyse (UV Visible)	44
III.3. Courbe d'étalonnage.....	45
III.4. Détermination du pH _{pzc}	44
III.5. Techniques de caractérisations (DRX, FTIR, PL, UV solide, UV)	47

Chapitre IV- Interprétation des résultats

IV.1. Analyses physico-chimiques.....	54
IV.1.1. Fluorescence X.....	54
IV.1.2. Analyse structurale par diffraction des rayons DRX.....	55
IV.1.3. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier(IFTR).....	56
IV.1.4. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible solide	57
IV.1.5. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence (PL).....	60
IV.2. Photo-dégradation du colorant.....	61
IV.2.1. Effet des différents paramètres opératoires.....	61

IV.2.1.1.Effet de la concentration initiale du colorant.....	61
IV.2.1. Etude cinétique de la photodégradation.....	62
IV.2.2. Effet de l'insertion d'un métal $M = Zn$, dans une structure pérovskite $SrFeO_3$ ($SrFe_{1-x}M_xO_3$ ($x=2$)) sur la photodégradation du colorant.....	65
IV.2.2.1. Étude cinétique de la photodégradation du colorant.....	64
IV.2.3. Effet de la masse du catalyseur	69
IV.2.4. Effet du pH sur la photodégradation du BM.....	71
IV.3. Conclusion.....	72
Conclusion générale.....	73
Références bibliographique.....	74

Liste des abréviations

A : Absorbance ou densité optique

Ads : adsorption

BC : Bande de conduction

BI : Bande Interdite

BM : Bleu de Méthylène

BV : Bande de Valence

C : Concentration

C0 : Concentration initiale

DBO : demande biologique en oxygène

DCO : demande chimique en oxygène

DRX : Diffraction des rayons X

Eg : Energie de gap

eV : électronvolt

FTIR : spectroscopie Infrarouge à transformée de fourier

K_{app} : Constante de vitesse apparente

L-H : Langmuir-Hinshelwood

m : masse

OH : Radicaux hydroxyle

pH : Potentiel d'hydrogène

PL : photoluminescence

PM : Point Moléculaire

POAs : Procédés d'Oxydation Avancée

Ppm : partie par million

Liste des abréviations

R² : Coefficient de corrélation

SC : semi-conducteur

T : Température (°C)

UV : Ultra-violet

UV-Vis : Ultraviolet-Visible

V : Volume

XF : fluorescence X

λ : Longueur d'onde (nm)

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Généralités sur la pollution organique

Figure I.1 : Structure chimique de bleu de méthylène.....10

Chapitre II : Procédés d'oxydations avancées

Figure II.1 : Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles..... 16

Figure II.2 : Schéma présente principe de la photocatalyse..... 17

Figure II.3 : Étapes d'un procédé catalytique.....20

Figure II.4 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation Photocatalytique.....23

Figure II.5 : Domaines d'application de la photocatalyse..... .24

Figure II.6 : Schéma de la position des bandes de valence et de conduction de différents semi conducteurs utilisés en photocatalyse..... 25

Figure II.7 : représentation des structures cristallines en ZnO.....28

Figure II.8 : Transition de phase de l'oxyde de titane..... 29

Figure II.9 : Structure cristalline de l'oxyde de titane.....29

Figure II.10 : Structure générale d'une pérovskite.....31

Chapitre III : Synthèses et caractérisations des pérovskites

Figure III.1 : protocole opératoire de synthèse de pérovskites SrFeO_3 43

Figure III.2 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène..... 45

Figure III.3 : Représente Les valeurs de point de charge nulle (pH_{pzc}) des catalyseurs.....46

Figure III.4 : appareil utilisé pour l'analyse IRTF.....48

Figure III.5 : appareil utilisé pour l'analyse DRX..... 49

Figure III.6 : Image du spectroscopie de photoluminescence utilisé..... .50

Figure III.7 : Le spectrophotomètre d'absorption utilisé... ..51

Figure III.8 : Image du spectroscopie UV-visible solide utilisé52

Figure III.9 : image d'appareille utilisé pour l'analyser fluorescence X53

Chapitre IV : Interprétation des résultats

Figure IV.1 : Diffractogrammes des catalyseurs de type pérovskite $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ calcinés à 700° C pendant 5h.....	55
Figure VI.2 : Spectres IRTF des pérovskites après calcination à $T=700\text{C}^\circ$	57
Figure IV.3 : Spectres de l'absorption optique des photocatalyseurs : $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$	59
Figure VI.4 : Spectres de PL de SrFeO_3 pur et dopé par Zn : $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$	60
Figure: IV.5 : Effet de la concentration de la solution sur la photodégradation de BM en fonction du temps pour les différentes concentrations. (Masse = 0,02g, PH = 11).....	61
Figure IV.6 : Modèle cinétique de premier ordre de la photodégradation du BM.....	63
Figure IV.7 : Dégradation photocatalytique du BM sur SrFeO_3 avec différentes teneurs de Zn (0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1) sous A= UV et B= irradiation visible (pH =11, masse =0,02g, C =5ppm).....	64
Figure IV.8 : Dégradation photocatalytique du BM sur $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ avec différentes teneurs de Zn (0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ;1) sous irradiation visible (pH =7, masse =0,02g, C =5ppm).....	65
Figure IV.9 : cinétique de dégradation de BM par $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ avec différent teneur en Zn(X= 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1) avec irradiation visible (A : irradiation visible, B : irradiation UV avec PH=11 et C=5ppm).....	67
Figure IV.10 : cinétique de dégradation de BM par $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ avec différent teneur en Zn(X= 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1) avec irradiation visible (PH=7, et C=5ppm).....	68
Figure IV.11 : Effet de la masse du SrFeO_3 sur la photodégradation dans le visible du BM (C =5ppm, pH = 11).....	70
Figure IV.12 : Effet du pH sur la photodégradation du BM sous lumière visible (C =5 ppm, Masse = 0,02g).....	72

Chapitre I : Généralité sur les polluants organiques

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et aux ochromes classés par intensités croissantes 8

Tableau I.2 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène..... 11

Chapitre II : Procédés d'oxydation avancés

Tableau II.1: Evolution des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance (t) 32

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des pérovskites

Tableau III.1: caractéristique des sels précurseurs métallique utilisés dans la préparation des pérovskites..... 39

Tableau III.2 : masse de précurseur nécessaire dans la préparation des pérovskites 41

Le tableau III.3 : Les valeurs du PHpzc pour tous les catalyseurs..... 46

Chapitre IV : Interprétations des résultats

Tableau IV.1 : les pourcentages massiques réels des différents composants de nos échantillons..... 54

Tableau IV.2 : Taille des cristalline..... 56

Tableau IV.3 : Pourcentage de dégradation du bleu de méthylène 62

Tableau IV.4 Constantes de vitesses obtenues à partir du modèle de premier ordre..... 64

Tableau IV. 5. Tau de égradation du BM sur $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ avec différentes teneurs en Zn (0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ;1) sous irradiation visible et UV (pH = et 11, masse =0,02g, C =5ppm66

Tableau IV.6 : valeur des constantes de vitesse apparente pour la dégradation de BM sur les déférents catalyseurs en lumière UV –visible à PH=7 et PH=11..... 68

Tableau IV.7 : Le taux de dégradation de BM sur SrFeO_3 à différent masse..... ..71

Introduction Générale

L'eau est une ressource naturelle qui recouvre les trois quarts de notre planète, avec seulement 0,014% d'eau douce, qui se trouve en surface (rivières, lacs et étangs) [1]. En effet, l'eau est un élément précieux indispensable à la vie et a un rôle fondamental dans de nombreux domaines comme la potabilisation, l'agriculture, l'industrie, la production d'électricité ainsi que les usages domestiques.

Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Actuellement la demande en eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70,22et8% de l'eau douce disponible, cela a pour conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [2].

Les colorants sont parmi les polluants les plus importants. Une fois dissous dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé. Le rejet de ces eaux dans les milieux aquatiques sans traitement préalable peut occasionner des dégâts irréversibles sur la santé du vivant et sur les écosystèmes, il est donc nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adaptée.

Il y a donc un besoin considérable d'une technologie capable de purifier l'eau des contaminants organiques par des procédés efficaces et peu onéreux. Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollué tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques, l'adsorption, la photocatalyse. L'adsorption sur charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée et la plus efficace. Cependant, cette technique ne résout pas le problème définitivement, au risque de générer d'autres types de polluants solides et qui n'est autre dans ce cas qu'un déplacement de pollution. A cet effet, plusieurs procédés ont été proposés comme une alternative à ce procédé en l'occurrence les procédés d'oxydation(POA). Durant la dernière décennie, ces technologies ont montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants". La photocatalyse hétérogène s'avère l'une des alternatives les plus prometteuses, en matière de dépollution des eaux car c'est une technologie facile à mettre en œuvre et surtout propre, qui ne nécessite pas l'ajout

d'autres agents chimiques [3-4]. Cette méthode présente plusieurs avantages, à savoir : 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.

Cette méthode repose sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH^\bullet (espèce active) en présence d'un catalyseur. Ces espèces possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que le H_2O_2 , Cl_2 , et O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques et organométalliques.

Les catalyseurs généralement utilisés dans ce procédé sont les oxydes métalliques tel que : le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc. Toute fois l'utilisation technologique de ces oxydes est entravée par la large bande gap et la nécessité d'une radiation aux ultraviolet ($\lambda < 380 \text{ nm}$) pour son activation photocatalytique [3]. Le soleil est une source abondante de photons mais la fraction en UV dans la lumière est très légère (~5%) comparé à la région visible (45%). Un processus efficace qui déplace la réponse optique des oxydes de la région spectrale UV à celle du visible peut rendre ces matériaux d'une plus grande efficacité photocatalytique et solaire.

La recherche de nouveaux matériaux photocatalytiques efficaces, et qui ont une plus grande sensibilité dans le spectre solaire, est d'une grande importance pour la photocatalyse. Parmi ces matériaux recherchés, nous retrouvons les oxydes mixtes type pérovskites ABO_3 . Dans le souci de contribuer à la lutte contre ce danger, nous avons fixé comme objectif, l'étude de la dégradation photocatalytique du colorant à savoir le Bleu de méthylène sur des catalyseurs type pérovskites.

L'objectif de ce travail est l'utilisation des pérovskites type $\text{SrF}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ substituées par (**Zn**) pour la photo dégradation des produits organiques (colorant : **bleu de méthylène**).

Pour la réalisation de ce travail nous avons structuré ce mémoire en 4 chapitres. Les 2 premiers chapitres sont consacrés à la revue bibliographique, ou nous avons d'abord, présenté quelques généralités sur la pollution. Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux bases des colorants et les techniques de traitements de ces colorants présents dans l'environnement. Ensuite, nous avons présenté le procédé de la photocatalyse. Enfin, Une description complète sur les pérovskites.

Les deux derniers chapitres résument la totalité de nos manipulations et résultats. Le chapitre matériel et méthode liste les produits, les appareillages et les dispositifs mis en œuvre dans notre étude, ainsi que les différents modes opératoires suivis et le principe des

INTRODUCTION GÉNÉRALE

différentes analyses physico-chimiques réalisées (DRX, IR, UV, PL et FX).

Le chapitre résultats et discussions est dédié entièrement à la présentation et à l'interprétation de nos résultats. Il comporte : les effets des différents paramètres opératoires.

Nous concluons ce mémoire par une récapitulation des résultats importants et recommandations pour les travaux à venir.

Chapitre I :

Généralité sur les polluants organique

Cette partie du travail est consacré à une étude bibliographique sur la pollution et les polluants organiques, en particulier les colorants, les différentes techniques utilisées pour l'élimination des polluants organiques notamment la photocatalyse hétérogène ont été également abordées.

I.1.La pollution

La pollution est toute modification anthropogénique d'un écosystème se traduisant par un changement de concentration des constituants chimiques naturels, ou résultant de l'introduction dans la biosphère de substances chimiques artificielles, d'une perturbation du flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la circulation de la matière ou encore de l'introduction d'espèces exotiques dans une biocénose naturelle [5]. On distingue trois types de pollution: pollution d'eau, de l'air et la pollution de sol.

Selon la loi n°3 du 19 juillet 2003, la pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques.

La pollution de l'air (pollution atmosphérique) peut être définie comme la présence d'impuretés dans l'air pouvant provoquer un gêne notable pour les personnes et un dommage aux biens. La pollution atmosphérique est donc fortement influencée par le climat et tout particulièrement par le vent, la température, l'humidité et la pression atmosphérique.

I.1.1.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 [6].

La pollution de l'eau s'entend comme, une modification défavorable ou nocive de propriétés physico-chimiques et biologique, produite directement ou indirectement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établit, la pollution peut atteindre tous les milieux tels que les fossés, les rivières, les fleuves, les canaux, les lacs, la

mer, ainsi que les eaux souterraines [7].

En effet, tout ce qui se passe sur la planète a sa propre histoire de causes, il en est de même pour la pollution de l'eau. Cette pollution a rapidement augmenté, à cause de la croissance de la technologie et du développement dans le monde.

- Les exploitations agricoles industrielles: qui rejettent divers produits présents dans les engrais (comme des ions nitrates : NO_3^-) ou les produits phytosanitaires peuvent polluer les nappes phréatiques et entraîner la fermeture de points de captages d'eau potable si leur présence est trop importante.
- L'industrie: Il s'agit essentiellement de produits chimiques et d'hydrocarbures (dégazage).
- Les eaux usées: C'est un milieu favorable pour la mise en place d'une microfaune bactérienne (développement des bactéries), qui si elles ne sont pas traitées correctement peuvent être une source de pollution de l'eau. La demande chimique et biologique en oxygène (DCO et DBO) seront utiles pour évaluer la teneur de la pollution dans l'eau.

I.1.2.Polluant organique

Dans le cas de la matière organique, les polluants peuvent augmenter la turbidité des eaux et créer un phénomène d'eutrophisation avec une diminution de la quantité d'oxygène dissous. Ces modifications environnementales ont de profondes conséquences sur les populations d'un milieu (disparition d'espèces, prolifération d'autres espèces).

Les effets des autres polluants organiques sont très variables suivant leur nature, certains étant très biodégradables (carbamates), d'autres persistants (dioxines).

I.1.2.1.Les colorants

La coloration est un paramètre essentiel de la « pollution esthétique » son origine peut Être:

- Naturel: certaines eaux très minéralisées contiennent des substances humiques fortement colorées ; eutrophisation : la pullulation d'algue ou de bactérie colore l'eau en vert ou en rouge
- Chimique: colorants, phénols et dérivés, pigments chlorophylliens (industrie agroalimentaire) [8].

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($<1\text{mgL}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [9]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique, et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.1.22. Les pesticides

Un pesticide est une substance répandue sur une culture pour lutter contre des organismes considérés comme nuisibles. C'est un terme générique qui rassemble les insecticides, les fongicides, les herbicides et les parasitocides. Ils s'attaquent respectivement aux insectes ravageurs, aux champignons, aux mauvaises herbes et aux vers parasites. Les pesticides, leurs produits de dégradation et leurs métabolites peuvent contaminer tous les compartiments de l'Environnement (eau-sol-air) [10, 11].

Actuellement le nombre de ces composés est considérable, pour cela les producteurs et utilisateurs, les classent en fonction de leur cible biologique [12]. Les insecticides contre les insectes, les herbicides contre les mauvaises herbes, les fongicides contre les champignons. Les herbicides représentent la classe économiquement et quantitativement la plus importante. De plus, les herbicides sont davantage persistants dans les sols que les insecticides et les fongicides et génèrent des produits de dégradation stables qui peuvent également présenter une activité biocide [13]. Une fois dans l'environnement, les pesticides peuvent être transformés en un grand nombre de produits de dégradation, communément définis comme métabolites. Plusieurs études ont rapporté la présence de ces derniers dans les eaux souterraines. Le 2,4-D est l'un des herbicides les plus utilisés pour contrôler les mauvaises herbes. Une fois dans le sol, le 2,4-D est métabolisé en 2,4-dichlorophénol, métabolite récalcitrant, souvent détecté dans les eaux souterraines à un taux supérieur à $3,3\ \mu\text{g/L}$ [14].

I.1.23. Produits pharmaceutiques

La présence de produits pharmaceutiques a été suspectée dans les eaux depuis plus de 20 ans. Cependant, cette contamination a pu être identifiée et quantifiée depuis dix ans en raison de l'évolution des techniques analytiques, qui permettent désormais de quantifier des concentrations de l'ordre du microgramme par litre ou du nanogramme par litre [15].

Le marché pharmaceutique est en constant développement, et ce, dans les pays développés et émergents [16]. Ainsi, la consommation de produits pharmaceutiques par la population s'accroît, entraînant la présence de résidus pharmaceutiques dans les eaux.

I.1.3. Traitement des polluants organiques

Les méthodes de traitement des eaux usées sont diverse et peuvent être biologiques physiques ou chimiques [17]. Dans la littérature, les techniques chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations; en prétraitement avant des procédés biologiques, pour le traitement d'eaux usées chargées des constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en poste-traitement pour réduire la toxicité aquatique [18]. En effet, cette technique est basée sur l'oxydation directe ou indirecte des polluants organiques par des espèces fortement oxydantes comme l' O_3 , H_2O_2 , O_2 , OH . Ces espèces chimiques sont capable de dégrader jusqu'au stade de minéralisation les composés organiques. Ainsi l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace pour le traitement des polluants organiques [19]. Divers procédés ont été alors utilisées pour le traitement de ces polluants, parmi lesquelles viennent les procédés d'oxydation avancés (POAs) qui sont de nos jours les procédés les plus étudiés et utilisés.

I.2. Les produits colorant

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de

2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [20].

Les colorants synthétiques ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIX^{ème} siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules [21,22].

Un colorant est défini comme étant une matière naturelle ou synthétique capable de teindre une substance d'une manière durable. Les matériaux colorants 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 diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores [23]. L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule [24]. La molécule qui les contient devient chromogène. Cette dernière n'a de possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés «auxochrome» [25] les quels permettent la fixation des colorants et peuvent modifier leur couleur. Dans le tableau I.1 sont données les principaux groupements chromophores et auxochromes [26].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensités croissantes.

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

Un colorant possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'une fibre. Cette dernière propriété est à l'origine de l'interaction entre la molécule du colorant et le substrat à teindre. Ainsi, cette interaction se forme entre la partie réactive de la molécule colorante et la molécule à teindre par formation d'une liaison sélective [27,28].

I.2.1.Présence des colorants dans l'environnement et le devenir de ces produits

Même depuis l'origine des humains, la couleur et les colorants ont joué un rôle important dans chaque festival. C'est un attribut principal, détecté par un organisme, et a été utilisé dans la vie quotidienne, y compris cosmétique, textiles, pharmaceutiques, agricoles, religieux et autres aspects des événements culturels. Plus de 1000 colorants sont utilisés à des fins industrielles et 7×10^5 tonnes de colorant sont produites artificiellement dans le monde. Le colorant présente cependant une couleur comparativement plus intense que les pigments, avec une stabilité moindre. Les Colorants sont une substance colorée ayant affinité avec les substrats [29,30].

I.2.2.Toxicité et impact sur les êtres vivants dans l'environnement

Selon les estimations, chaque année, plus de 1000 tonnes de colorants sont consommés par l'industrie textile et environ 100 tonnes sont rejetées dans les cours d'eau [31]. La prise de conscience quant à la dangerosité de certains colorants a commencé vers 1890 où l'on surveille ait essentiellement les teneurs en cuivre, en arsenic et en plomb dans les colorants synthétiques ou minéraux. Cependant, bien que des toxicologues aient auparavant mis en évidence chez les animaux le risque de cancer lié à l'ingestion de certains colorants azoïques rouges, ce n'est qu'après la deuxième guerre mondiale que de sérieux tests biologiques ont abouti à la remise en cause de la plupart des colorants utilisés. Une réglementation plus exigeante a été instaurée en 1960 concernant le test toxicologique des colorants mis sur le marché [32]. Depuis, les travaux effectués sur les colorants

azoïques ont montrés que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal.

I.3. Colorant étudié (Bleu de méthylène)

I.3.1. Définition

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est l'un des polluants les plus présents dans les effluents colorés [33]. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants [33, 34, 35, 36].

I.3.2. Formule développée

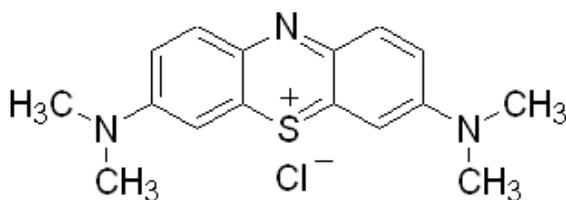


Figure I.1: Structure chimique de bleu de méthylène

I.3.3. Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène

Les différentes caractéristiques du bleu de méthylène son regroupées dans le tableau I.2.

Tableau 1.2 :caractéristiques physico-chimique du bleu de méthylène

NomUsuel	Bleudeméthylène
Formulechimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Massemoléculaire	319.86g.mol ⁻¹
Solubilitédansl'eau	Elevée
$\lambda_{max}(nm)$	660
PKa	3.8
I.C.	52015
Couleur:	Bleu foncé
Odeur :	Inodore
Etatphysique:	Solide
Température de fusion:	180°C
Densitéapparente	400kg/m ³ à600kg/m ³
Solubilitéà20°C	dans l'eau50g/L et dans l'éthanol 10g/L

I.3.4.Utilisation

Le bleu de méthylène est utilisé dans divers domaines:

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduite est incolore
- Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique),
- Comme antiseptique en aquariophilie,
- Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine. Il est nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau [37].

I.4.Traitement et élimination des colorants présents dans l'eau

Un grand nombre de procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour traiter les eaux usées afin d'obtenir une eau épurée qui satisfait aux normes de rejets édictées par la législation, autant qu'une bonne gestion de l'eau en milieu industriel. Parmi ces procédés on peut citer:

I.3.5.1.Procédés biologiques

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie.

I.4.2.Procédés chimiques

- Réduction($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$);
- Oxydation (oxygène, ozone);
- Méthodes complexométriques;
- Résines échangeuses d'ions.

I.4.3.Procédés physiques

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation);
- Adsorption (sur charbon actif);
- Osmose inverse, filtration;
- Incinération.

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés:

I.4.3.1.L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le Domaine des faibles concentrations [38].

I.4.5.Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nanofiltration [39,40] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

I.4.6.L'échange d'ions

L'échange qui s'applique aux effluents contenant des colorants d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe [41].

I.4.7. Photocatalyse

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont ici absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide [42].

La photocatalyse repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme étant un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur. La photocatalyse consiste en l'absorption par un semi-conducteur d'un photon d'énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite provoquant l'éjection d'un électron de la bande de valence vers la bande de Conduction et la formation d'une lacune (ou trou) dans la bande de valence. La présence d'un couple d'oxydoréduction approprié entraîne des réactions entre l'électron photogénéré et les espèces adsorbées réductibles, et entre le trou et les espèces adsorbées oxydables [43]

Chapitre II :

Procédés d'oxydation avancés

II.1. Introduction :

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les procédés d'oxydation avancée (POA) apparaissent comme des procédés de choix, car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent.

Les méthodes d'oxydation avancées sont toutes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives, qui vont oxyder les molécules les plus résistantes à l'oxydation en molécules biologiquement dégradables et finalement en composés minéraux finaux,

Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase, comme les procédés de filtration ou de transfert de matière [44].

Ces procédés reposent sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles $\text{HO}\cdot$, à température et pression ambiantes. Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par son non sélectivité [45].

Tous les (POAs) sont basés sur le même principe de générer des radicaux hydroxyles très réactifs et non sélectifs qui réagissent rapidement avec la plupart des composés organique. Le radical $\text{OH}\cdot$ permet d'oxyder et de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H_2O_2 ou O_3 , avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la figure suivante (Figure II.1) [46]. Selon les voies de production des radicaux hydroxyles on distingue deux grandes catégories : les procédés en phase homogène et ceux en phase hétérogène. Ces deux classes peuvent être également subdivisées en deux sous-catégories selon l'utilisation ou non d'énergie pour améliorer la production d'oxydants radicalaires et donc le traitement de l'eau [47].

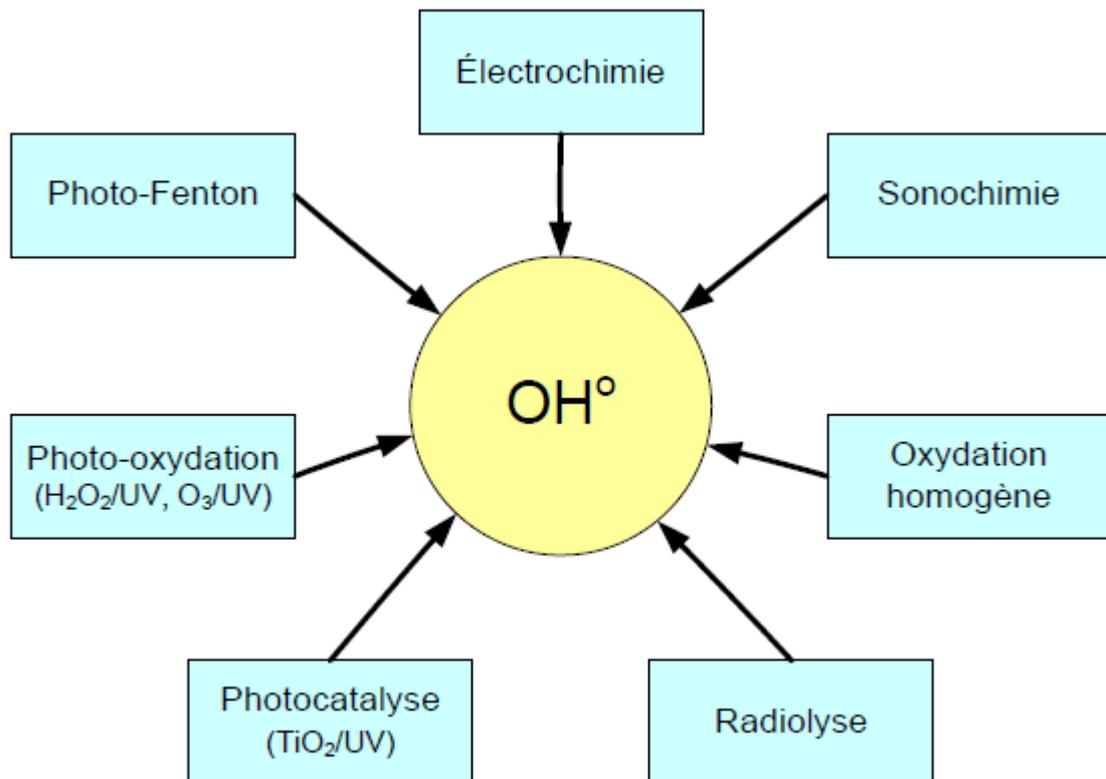


Figure II.1 Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [44]

II.2. La photo catalyse hétérogène :

II.2.1. Définition :

Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930 [47-48]. La photocatalyse hétérogène est une méthode de plus en plus utilisée pour décontaminer des eaux polluées. C'est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photo réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Lors de l'absorption d'un photon d'énergie suffisamment élevé, un électron est excité et passe de la bande de valence vers la bande de conduction du semi-conducteur

La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photo sensibilisateur[49].

II.2.2. Principe et mécanisme de la photocatalyse :

Une réaction de photo-catalyse hétérogène peut être globalement assimilée à une réaction d'oxydo-réduction qui se produit à la surface d'un semi-conducteur. Ce dernier est activé par des photons caractérisés par une énergie qui varie d'un semi-conducteur à l'autre.

Le principe de la photo-catalyse hétérogène repose sur l'irradiation du semi-conducteur par des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite. De cette absorption résulte une activation du semi-conducteur. Cette dernière se traduit par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, donnant ainsi naissance à une paire (e^-/h^+). Ces deux porteurs de charge peuvent soit se recombiner en dégageant de la chaleur, soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur. [48]

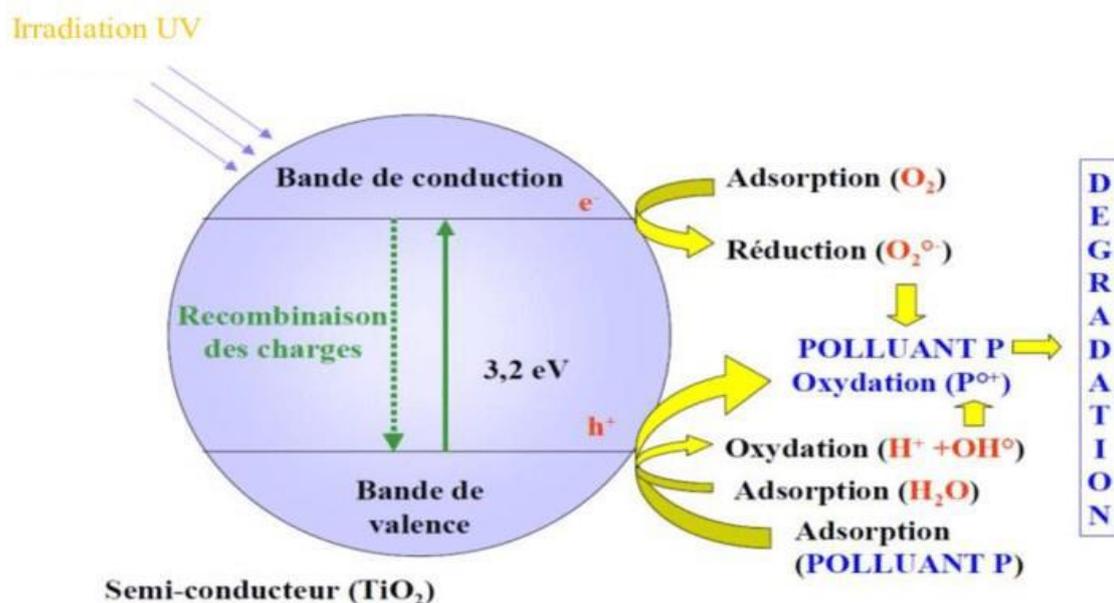
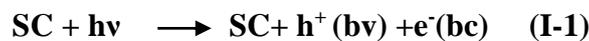


Figure II.2 : Schéma présentant le principe de la photocatalyse[50]

En phase liquide, le catalyseur se trouve en suspension dans le réactif, pour former une suspension colloïdale. Après séparation des paires (électron-trou), les électrons et les trous vont migrer vers la surface du photocatalyseur permettant ainsi l'activation des

réactions d'oxydation et de réduction avec les espèces adsorbées. En effet, les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH^\bullet et R^\bullet . Les électrons réagissent avec les accepteurs tels que O_2 , pour former les radicaux super oxydes $O_2^{\bullet -}$ et par la suite H_2O_2 .

Lors de l'excitation du semi conducteur (SC) un électron passe alors de la bande de valence (B.V.) à la bande de conduction (B.C.), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou positif (h^+), et un site de réduction : un électron (e^-). Ce qui peut s'écrire dans ce cas comme suit :



La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons (I.1) dépend principalement de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. Si l'intensité lumineuse est trop importante, il a été montré qu'un phénomène de recombinaison électron-trou se produisait, inhibant le phénomène photocatalytique [51].

Les trous h^+ réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et des produits organiques R qui sont, à leur tour, adsorbés à la surface du semi conducteur suivant les réactions I-2 à I-4 pour former alors des radicaux hydroxyles OH^\bullet et R^\bullet [52]:



Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux super oxydes [53]. Cette réaction (I- 5) est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison e^-/h^+ , cette réaction est très rapide. Elle est de l'ordre de la picoseconde [54] :



Cette réaction explique également l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique[55]. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. En effet, il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [56].

Toutefois, une seule partie de ces couples (électrons/trous) sera réellement utilisée dans un processus éventuel de dégradation des polluants par la formation des radicaux libres. En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une majeure partie de ces espèces se recombinent, en libérant leurs énergies sous forme de chaleur et/ou de lumière (photons) selon cette réaction :



En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique R, peut s'écrire :



Il faut donc être conscient qu'il y a la formation de produits intermédiaires de dégradation, qui, même à l'état de traces, peuvent se révéler dangereux pour l'homme et son environnement. Les applications sont à envisager de préférence dans des milieux aérés.

II.2.3. Aspect cinétique de la photocatalyse :

Un photocatalyseur permet globalement d'accélérer à une réaction qui est possible thermodynamiquement. En photocatalyse hétérogène, il existe cinq étapes successives qui conduisent à la décomposition des molécules organiques (figureII.3) [57].

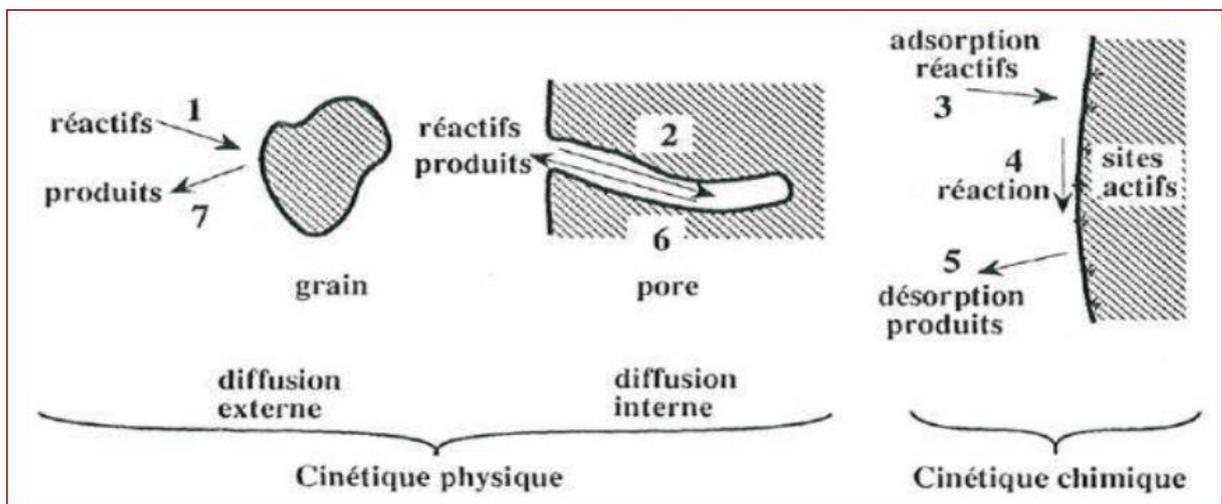


Figure II.3 : Étapes d'un procédé catalytique [57].

1. transfert externe des réactifs du fluide à la surface
2. diffusion interne des réactifs au sein du solide poreux
3. adsorption des réactifs sur un site actif
4. réaction chimique en phase adsorbée
5. désorption des produits de réaction
6. diffusion interne des produits au sein des pores
7. diffusion externe des produits dans le fluide

Le phénomène d'adsorption-désorption joue un rôle très important dans la cinétique de la photocatalyse. La réaction photochimique n'est cependant qu'une étape dans le processus global de la photocatalyse hétérogène, le transport des réactifs et des produits le complète.

La cinétique globale du procédé est déterminée par l'ensemble de ces étapes : les étapes 1, 2, 6 et 7 sont liées aux transferts de matières et forment la composante physique de la cinétique globale, tandis que les étapes 3, 4 et 5 sont liées à l'adsorption et aux réactions et déterminent la cinétique chimique du processus. [48].

II.2.4. Paramètres influençant la cinétique de la photocatalyse :

L'efficacité de la dégradation photocatalytique dépend fortement des conditions opératoires telles que la nature du photocatalyseur, sa concentration en suspension dans l'eau, l'intensité lumineuse, la concentration en O₂ dissous, la température, le pH et la concentration en polluants [58]. Elle peut dépendre également du taux d'adsorption des molécules à la surface du semi-conducteur [59]. A l'inverse, divers travaux mentionnent tout de même une activité photocatalytique sans adsorption, avec des composés solubles dans l'eau, tels que les herbicides de type phénylurée et certains colorants Black 5, Red 239 et Yellow 17.

II.2.4.1. effet de la température :

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques J.mol⁻¹) pour une gamme de températures comprises entre 20 °C et 50 °C. Cependant, à très faible température (entre -40 °C et 0 °C), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse, à plus haute température, entre 70 °C et 80 °C, pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80 °C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [60].

II.2.4.2. Effet de la masse de catalyseur :

Dans tous les cas d'études (catalyseur en suspension ou catalyseur fixé), la vitesse de la réaction photocatalytique dépend fortement de la masse de catalyseur. Toutefois, au-

dessus d'une certaine valeur, la vitesse devient indépendante de cette masse de catalyseur. Une valeur limite correspondant à l'adsorption complète des photons[61_62].

La masse optimale du catalyseur est en fonction de la géométrie du photoréacteur utilisé et les conditions expérimentales. Par suite, la surface et la taille de catalyseur joueront un rôle très important dans le système photocatalytique. En plus et à une certaine masse du photocatalyseur utilisé, toute la surface est illuminée par un rayonnement UV, au-delà de cette quantité, un effet d'écran généré par les particules voisines peut masquer et empêcher une partie de la surface photosensible[63].

II.2.4.3. Effet de la concentration initiale des réactifs :

Parmi les modèles utilisés pour la modélisation du phénomène d'adsorption des différents réactifs sur le catalyseur, on trouve le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood[64]. En appliquant ce modèle, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration des réactifs. Cela signifie que l'augmentation de la concentration initiale des réactifs conduit à une saturation de la surface du photocatalyseur. Si la concentration initiale est trop importante, le catalyseur peut être saturé, ce qui est un facteur d'inhibition de formation des radicaux hydroxyles.

II.2.4.4. Effet de l'intensité de flux lumineuse :

Plusieurs auteurs ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. Pour des intensités lumineuses faibles, la vitesse initiale augmente linéairement avec le flux photonique qui traverse le photoréacteur (réaction de 1^{er} ordre). Au-delà d'une certaine valeur, la vitesse s'évolue en fonction de la vitesse carrée du flux Φ . Une augmentation du flux photonique va favoriser la recombinaison des paires-électrons/trous, sans influencer la vitesse de la réaction. Cette conclusion a été confirmée par plusieurs travaux. En fin, l'intensité à laquelle le changement d'ordre a lieu est différente suivant les conditions expérimentales de chaque système.

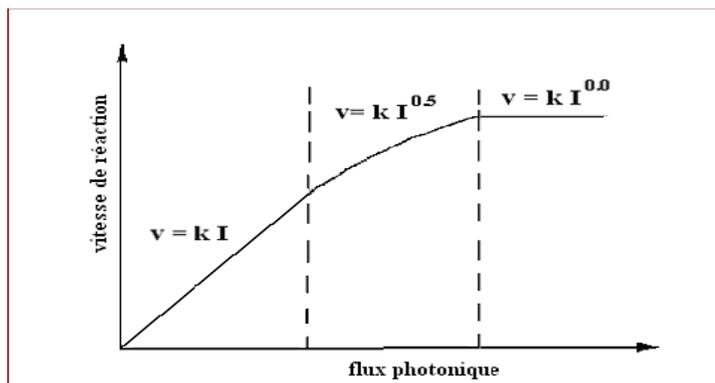


Figure II.4 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation Photocatalytique[61]

II.2.4.5. Effet de PH de solution :

Le pH est un paramètre important dans les réactions photocatalytiques, parce qu'il influe, d'une part, sur la charge de catalyseur et, d'autre part, sur les espèces présentes des composés à oxyder. Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle ne s'appelle Point de zéro Charge (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (PIE).

II.3. application de la photocatalyse et ses avantages :

Outre son utilisation pour le traitement des eaux, la photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement :

- 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.
- L'élimination des odeurs.
- L'application dans les revêtements auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.).
- La photocatalyse est aussi utilisée pour le traitement du cancer.
- La production d'hydrogène et la synthèse de composés organiques.
- La protection de l'environnement urbain, notamment dans le domaine routier et des immeubles.

- La limitation de la prolifération bactérienne en milieu hospitalier et médical.
- La potabilisation de l'eau.
- La purification de l'eau.
- La détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel.
- La décoloration d'effluents aqueux colorés des industries textiles.

La figure II.5 présente les principales applications de la photocatalyse, ou plus globalement des matériaux incorporant du dioxyde de titane.

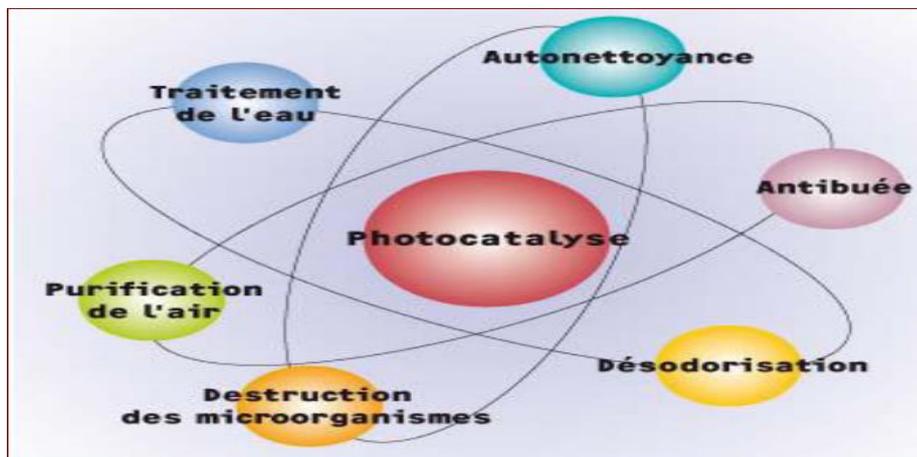


Figure II.5 : Domaines d'application de la photocatalyse[64]

II.3.1. Avantages de la photocatalyse :

La photocatalyse présente de nombreux avantages par rapport aux technologies habituellement utilisées pour le traitement de l'eau et de l'air.

- Elle peut être réalisée à la température ambiante.
- Elle ne nécessite pas l'ajout d'agents chimiques oxydants et permet l'utilisation de l'énergie solaire directe ou de l'éclairage artificiel dans certaines conditions.
- C'est une technologie destructive et non sélective.
- Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.

- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.
-

II.3.2. matériaux à propriétés photocatalytique type et propriétés :

Les catalyseurs utilisés dans le domaine de la photocatalyse sont souvent des oxydes et sulfures métalliques (de type semi-conducteur comme TiO₂, ZnO, CeO₂, CdS, ZnS, Delafossites ABO₂, perovskites ABO₃, Spinelles AB₂O₄...).

Parmi les semi-conducteurs étudiés, le dioxyde de titane est actuellement le plus utilisé en photocatalyse en raison de son rendement quantique élevé, d'une disposition adéquate de ses bandes de valence et de conduction, de sa stabilité thermique et chimique ainsi que de sa photostabilité dans l'air et dans l'eau. En outre, il est non toxique, abondant et ainsi bon marché sous ses formes commerciales. Actuellement, les autres photocatalyseurs souffrent pour la plupart d'au moins un inconvénient qui limite leur utilisation en phase liquide ou gazeuse. Par exemple, CdS et ZnS sont sujets à l'oxydation en sulfates et sont instables dans l'eau, ZnO est quant à lui moins stable que TiO₂ en phase liquide, WO₃ ne permet pas de former le radical anion super oxyde O₂^{•-}.

La figure II.6 : montre la position des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs pouvant être utilisés en photocatalyse par rapport aux potentiels de différents couples redox.

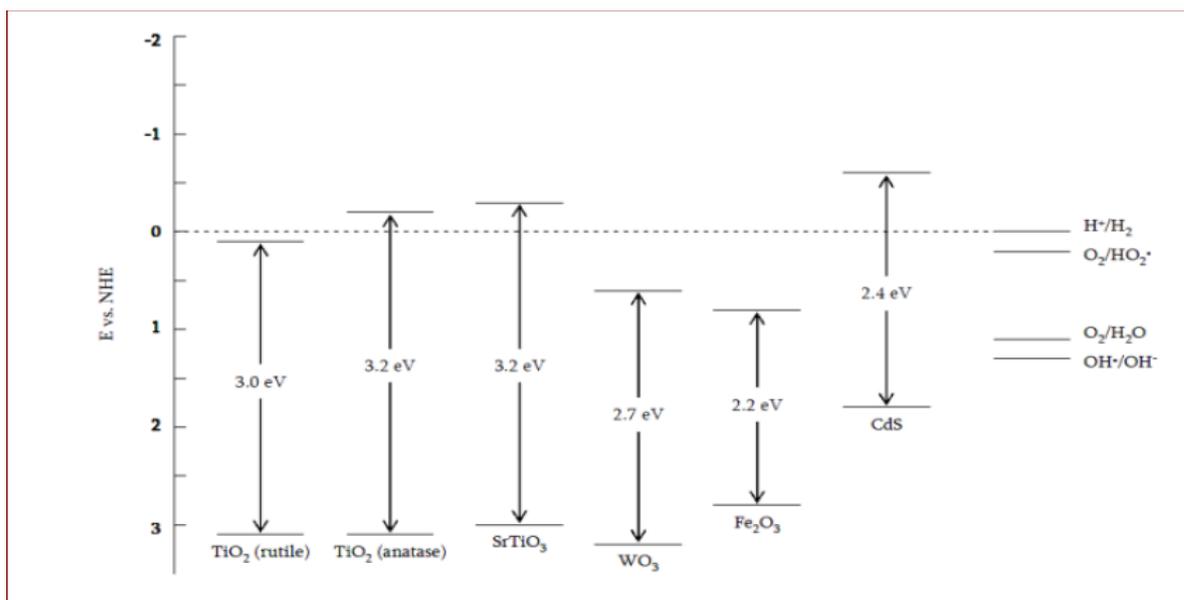


Figure II.6 : Schéma de la position des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs utilisés en photocatalyse[61]

II.3.3. Généralités sur ZnO et TiO₂ :

II.3.3.1. L'oxyde ZnO :

II.3.3.1.1. Propriétés générale :

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule «ZnO». Il se présente généralement sous forme de poudre inodore, de couleur blanche, appelée «zinc blanc» ou «blanc de zinc» non soluble dans l'eau. Il est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge de ce fait.

Le ZnO, est un matériau qui fait partie des oxydes transparents conducteurs (TCO). C'est un semi-conducteur à grand gap avec $E_g=3,4$ eV, ceci l'empêche d'absorber les photons dont l'énergie $h\nu < E_g$, et donc le rend, en particulier, transparent à la lumière visible.

Le ZnO, présente un grand intérêt, ces dernières années, pas seulement comme substrat ou comme couche transparente, mais aussi dans d'éventuelles applications en photocatalyse dans le domaine qui s'étend du bleu à l'ultraviolet, et aussi dans de nombreuses applications, telles que la fabrication de verres, de céramiques, dans la composition d'aliments et des crèmes solaires.

II.3.3.1.2. Propriétés et structure cristalline :

Le ZnO peut avoir trois structures cristallines : wurtzite, zinc-blende et Rocksalt, mais la structure la plus stable thermodynamiquement est la Wurtzite, tandis que la structure zinc-blende ne peut être stabilisée que par épitaxie sur des substrats cubiques, et la structure Rocksalt peut être obtenue par application d'une pression hydrostatique externe sur la structure Wurtzite[65].

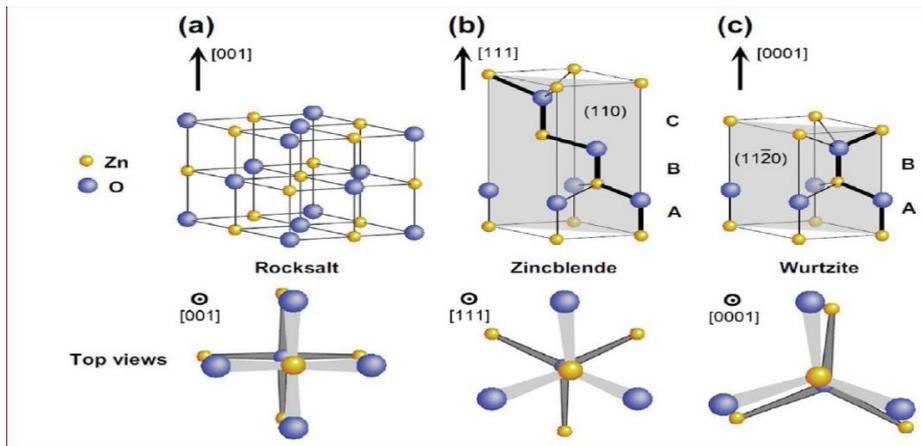


Figure II.7 : représentation des structures cristallines en ZnO

- (a) du cubicrocksalt (B1),
- (b) du zincblende cubique (B3).
- (c) de la wurtzite hexagonale (B4) 49. [18]

II.3.3.2. Le dioxyde de titane TiO₂ :

II.3.3.2.1. Propriétés générale

Le dioxyde de titane ou oxyde de titane (IV) est un composé d'oxygène et de titane de formule TiO₂ présent dans la nature, et fabriqué industriellement. L'oxyde de titane appartient à la famille des oxydes métalliques de transition. Il est utilisé comme semi-conducteur plus largement étudiée pour les applications environnementales. Comme pigment blanc dans les peintures, les plastiques et dans le papier, ainsi comme additif dans les aliments et aussi dans le domaine pharmaceutique [66].

Dans les derniers temps, l'oxyde de titane a suscité beaucoup d'attention vu sa stabilité chimique, sa non toxicité, son faible coût, et d'autres propriétés avantageuses comme son indice de réfraction élevé. Il est utilisé sous forme des couches antireflet dans les cellules solaires de silicium, et dans des couches minces de différents appareils. Il sert aussi à déterminer la concentration de certains gaz dans l'atmosphère tel l'oxygène, le monoxyde de carbone et le méthane [65].

II.3.3.2.2. Propriétés et structure cristalline :

Le TiO_2 peut être cristallisé en trois polymorphes différentes : anatase (tétragonale), rutile (tétragonale) et brookite (orthorhombique). L'anatase a été montrée comme étant la forme de TiO_2 la plus active [67]. C'est un polymorphe stable dans le domaine de basse température mais il se reconverti en rutile à des températures supérieures à 500-600°C. La taille des noyaux critiques pour la formation du rutile est estimée dans la plage 40-50nm [68]. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 atomes d'oxygène, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO_2 diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO_6 , qui peuvent être reliés entre eux par des arrêtes et/ou des sommets.

Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti^{+4} , tétravalents, et les anions O_2^- , bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement.

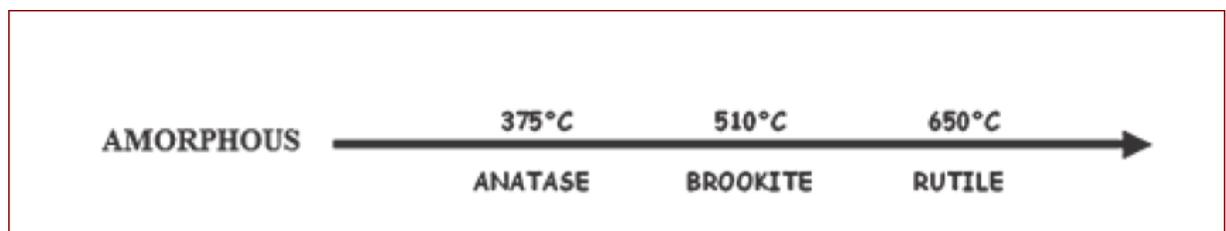


Figure II.7 : Transition de phase de l'oxyde de titane [65].

Les différentes structures cristallographiques du matériau de TiO_2 sont représentées dans Figure II.8. Seules les phases anatase et rutile sont d'un intérêt technologique. Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes de titane.

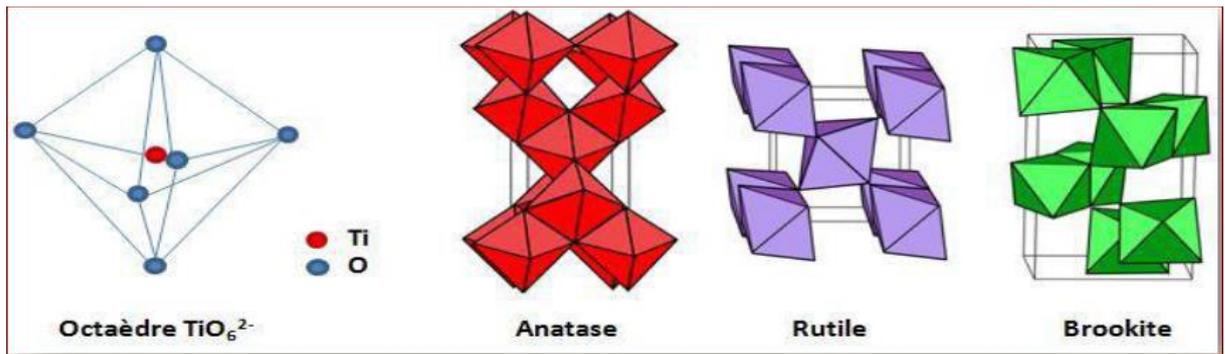


Figure II.8 : Structure cristalline de l'oxyde de titane

II.4. les pérovskites :

La pérovskite, désignait à l'origine le minéral rare que l'on trouve sur Terre de ABO_3 . Le composé chimique a été découvert dans la montagne de l'Oural par Gustav Rose en 1839, du nom du russe Lev Alekseïevitch Perovski (1792 - 1856) [71]. Les pérovskites sont une classe de matériau décrite par la formule ABO_3 , A est un cation alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ...), et B est un cation de transition (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Fe^{3+} , Sc^{3+} ...) [70].

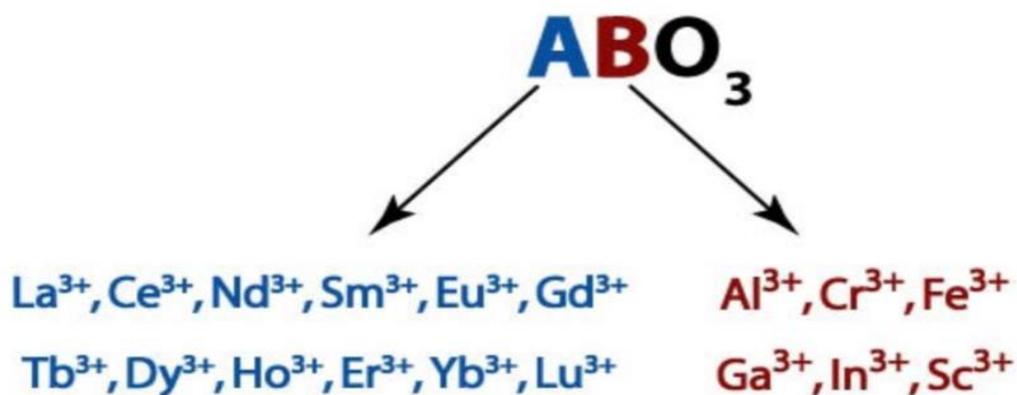


Figure II.9 : Structure générale d'une pérovskite

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur

les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O [71].

Les pérovskites sont des composés aux applications technologiques potentielles diverses (supraconducteur, matrice de stockage des radioéléments, photocatalyseur...). Les processus photocatalytiques sur les semi-conducteurs ont été largement appliqués pour la dégradation des polluants. Récemment les oxydes de type pérovskites ABO_3 ont montré des activités photocatalytiques importantes vis-à-vis de la dégradation des colorants. Ce type de matériaux est intéressante en raison de ses propriétés magnétiques, électriques, non toxicité, facilité de synthèse, stabilité à très hautes températures, haute résistance à la dissolution dans les solvants aqueux ou les milieux acide et basique. De nombreux travaux ont été publiés concernant la minéralisation des polluants sur des oxydes mixtes types pérovskites en solutions aqueuses sous éclairage UV-vis [72].

II-4.1. Structure des pérovskites :

La structure pérovskite simple idéale peut être considérée comme une structure cubique compacte dans laquelle l'oxygène et les cations du site A sont empilés en couches cubiques compactes le long de la direction cubique.

Le cation B, avec le rayon ionique le plus petit, se situe au centre d'un octaèdre BO_6 , dont les sommets sont les atomes d'oxygène. Ces polyèdres sont reliés les uns aux autres par les sommets, formant ainsi des ponts B-O-B et un réseau tridimensionnel. Ce réseau 3D crée des espaces vides, des cavités où l'on retrouve le cation A. Celui-ci est donc localisé dans un espace dodécaédrique par rapport aux atomes d'oxygène. Lorsque le cation B est placé au centre de la maille élémentaire, le cation A est positionné aux coins du cube de la maille élémentaire [73].

Peu d'études menées sur les pérovskites montrent une symétrie idéale cubique, hormis les cas où le matériau est traité à très haute température [74]. Ainsi, il est démontré que la symétrie de ces oxydes est, en majorité, orthorhombique ou rhomboédrique, et, dans des cas plus rares, tétragonale ou monoclinique [75]. La symétrie idéale cubique subit des distorsions (élongation, déformation) à cause de divers paramètres. (Le choix des cations (facteur de tolérance)).

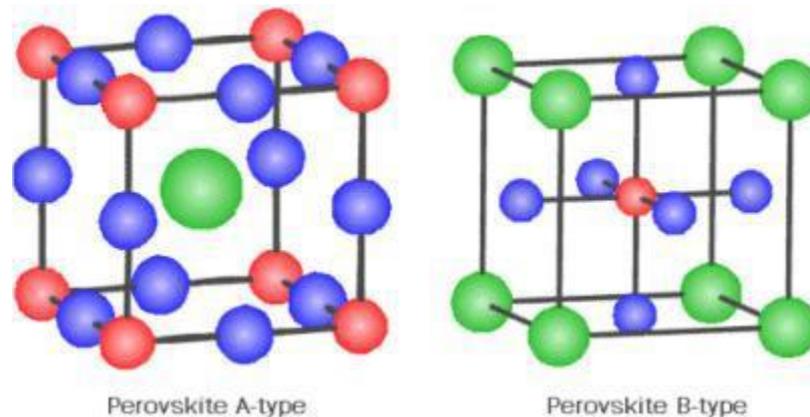


Figure II.10 : Représentation cristallographique de pérovskite ; a) cation A au centre de la maille ; b) cation B au centre de la maille (•A,•B et•O).

II.4.2. Valence des cations A et B

Les cations A et B dans une structure ABO_3 , peuvent perdre des électrons au profit de l'oxygène, pour remplir sa couche électronique 2p, mais la charge totale de la structure reste nulle. Ainsi pour compenser la valence des trois oxygènes (-6), la somme de valence des cations A et B doit être de (+6). Mais l'état de valence des cations A et B pourra changer d'une pérovskite à l'autre [76].

Il faut noter que cette représentation de 6 électrons localisés sur les atomes d'oxygènes et 6 trous sur les cations est très simplifiée, en effet les charges sont plutôt divisées sur l'ensemble de la structure et redistribuée dans le système.

II.4.3. stabilité de la phase pérovskite

La stabilité de la phase pérovskite dépend fortement de la taille et la valence des cations A et B qui peuvent affecter considérablement sa symétrie.

Les dimensions limites des cations A et B sont défini par un facteur de tolérance proposé par V. M. Goldschmidt, qui permet de relier les rayons des cations A, B et de l'anion O. Il est utilisé comme critère de formation de la pérovskite et fournit des indications sur la stabilité de la structure. Selon la relation suivante :

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

Où : r_A, r_B, r_O : sont, respectivement, les rayons des cations A, B et d'oxygène.

Pour une structure cubique idéale (sans déformation), le facteur de tolérance égale $t=1$.

En effet une structure pérovskite peut être considérée comme étant stable si son facteur de tolérance est compris dans le domaine $0.75 < t < 1.06$.

Pour des valeurs de $t < 1$, le cation présent en site A est trop petit et la structure sera rhomboédrique, orthorhombique, ou quadratique.

Tandis que pour des valeurs $t > 1$, le cation présent en site A est trop volumineux pour s'ajuster correctement dans son environnement, la structure sera dans ce type hexagonal.

Un grand nombre de matériaux type pérovskite présentent plusieurs modifications polymorphes. Certaines d'entre elles sont très importantes par rapport à ces propriétés physiques et à leurs applications. On observe les transformations suivantes avec l'augmentation des températures : Rhomboédrique ↔ orthorhombique ↔ tétragonale ↔ cubique. Le tableau II. 1 résume ces structures :

Tableau II.1: Evolution des structures cristallines en fonction de facteur de tolérance (t) [76]

	0.75 < t < 1.06 pérovskite			
t < 0.75 ilménite	0.75 < t < 0.96	0.96 < t < 0.99	0.99 < t < 1.06	t > 1.6 hexagonal
	Distorsion orthorhombique	Distorsion rhomboédrique	cubique	

II.4.4. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes :

La chimie du solide offre divers modes de préparation physico-chimiques et électro catalytiques des oxydes mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore,...). 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.

Les oxydes mixtes des métaux de transition sont susceptibles de présenter des Propriétés semi-conductrices soit de type p, soit de type n.

- **Semi-conducteurs de type n** : les porteurs de charge majoritaires sont des électrons.
- **Semi-conducteurs de type p** : la conductivité électrique est assurée par les trous positifs qui correspondent physiquement à des lacunes électriques.

Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxyde mixtes, par la voie solide, ou bien par la voie liquide comme la méthode sol-gel, co-précipitation, combustion, microémulsion, l'hydrolyse de flamme, ...etc. On propose ici ces célèbres méthodes:

II.4.4.1. Synthèse par réaction à l'état solide :

La synthèse des oxydes (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier.

L'avantage de cette technique est qu'elle est assez facile et rapide à mettre en œuvre, car elle ne nécessite aucune préparation antérieure des précurseurs. La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la vitesse de la réaction et sur l'homogénéité du composé obtenu, car la diffusion à l'état solide est lente. On peut compenser ceci en faisant des broyages intermédiaires. [77] Voici les étapes de préparation de pérovskite, par cette voie:

II.4.4.1.1. Matières premières :

Elles sont constituées d'oxydes, de carbonates, de nitrates... etc. Une poudre idéale peut-être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre du 1 μm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

II.4.4.1.2. Mélangeage et broyage :

Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'un solide à structure pérovskite. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs. Les poudres sont pesées suivant les quantités stœchiométrique prévues par l'équation de réaction.

II.4.4.1.3. Calcination :

Dans ce but, les matériaux sont soumis à un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase recherchée. Au cours de cette réaction il y a dégagement de dioxyde de carbone ou de dioxyde d'oxygène et éventuellement d'un peu de vapeur d'eau.

II.4.4.1.4. Rebroyage :

Après le traitement thermique, la poudre est rebroyée afin de réduire la taille des grains, de l'homogénéiser et augmenter sa réactivité. La poudre est alors soumise à un traitement thermique à haute température, afin d'obtenir les phases recherchées.[78]

II.4.4.2. La méthode sol gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation «solution-gélification». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce «sol», par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé «gel». Le principe de base du procédé sol-gel consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution, par transformation de ces dernières en phase liquide en une phase solide par un ensemble de réactions chimiques (d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation), le plus souvent à température ambiante. Un traitement thermique est ensuite nécessaire à la densification et à l'obtention du matériau inorganique selon

l'application envisagée. La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres).

II.4.4.3. La méthode de coprécipitation :

Cette méthode est la plus ancienne dans les techniques de préparation des oxydes (pérovskites) par voie chimique. La co-précipitation simultanée des précurseurs de la pérovskite permet d'obtenir un composé amorphe relativement homogène. 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 de la phase pérovskite. Cette méthode permet l'obtention de cristaux très fins.

II.4.4.4. Synthèse par combustion

Cette méthode repose sur la combustion de précurseur pour former la phase pérovskite. Une solution acide contenant les ions métalliques (La, Sr, Fe, Mn,...) et le combustible (saccharose, urée, glycine, acide citrique) est chauffée afin d'obtenir une résine, puis séchée. La mousse solide ainsi obtenue est ensuite enflammée dans un réacteur et les cendres produites sont broyées après combustion pour obtenir la poudre finale. Cette poudre peut être une phase pérovskite pure ou nécessiter une calcination supplémentaire.

II.4.4.5. Microémulsion

Cette technique a été mise en œuvre par Gingas et Coll. Pour la préparation des pérovskites LaFeO_3 et LaMnO_3 . Le nitrate métallique est introduit dans une microémulsion de bromure d'hexa-décyl tri méthyl ammonium/butane-1-ol/n-octane, à laquelle est ajoutée une autre microémulsion contenant de l'ammoniaque comme agent de précipitation. Cette microémulsion est composée d'une phase aqueuse dispersée dans une phase organique étendue. La concentration en phase aqueuse peut être faible

(microémulsion inverse : Er) ou plus élevée (microémulsion bi continue : Eb) Le précurseur est récupéré après lavage, filtration et séchage.

II.4.4.6. Hydrolyse de flamme :

La méthode hydrothermale consiste à chauffer des réactifs en présence d'eau dans un récipient clos, autoclave. Dans ces derniers, la pression augmente et l'eau surchauffée reste liquide au-dessus du point d'ébullition normal et la pression dépasse la pression atmosphérique. Les conditions hydrothermales sont produites dans la nature et de nombreux minéraux, dont les zéolithes naturelles, ont été formées ainsi. Les émeraudes synthétiques sont obtenues sous les conditions hydrothermales. L'utilisation de plus basses températures est l'un des avantages de cette méthode.

II.4.5. Propriétés des pérovskites :

II.4.5.1. Propriétés catalytiques des pérovskites :

L'activité catalytique des pérovskites ABO_3 dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures dépend de la nature des ions du site B et leurs états de valence. Cette activité peut être favorisée par des changements stœchiométriques du composé pendant l'acte catalytique. Par ailleurs, il est bien établi dans la littérature que les ions du site A semblent être analytiquement inactifs [79].

Les pérovskites à base de nickel sont utilisées comme des catalyseurs dans la production du gaz de synthèse via le reformage du méthane et en particulier le reformage à la vapeur d'eau. Ces oxydes montrent une bonne activité catalytique avec un rendement en H_2 très appréciable [80]. De plus, certains matériaux pérovskites sont très répandus dans la dégradation des polluants organique et à la séparation d'eau.

II.4.5.2. Propriétés photo catalytiques des pérovskites :

Parmi les nombreux matériaux photocatalytiques, les oxydes perovskites se sont révélés très prometteurs comme photocatalyseurs efficaces sous irradiation par lumière visible, à cause de leurs structures cristallines et des propriétés électroniques. Les

perovskites fournissent un bon cadre dans lequel il faut ajuster les valeurs de la bande interdite pour permettre l'absorption de la lumière visible et les potentiels au bord de la bande plate pour répondre aux besoins des réactions photocatalytiques spécifiques. En outre, la distorsion de réseau dans les composés perovskites influence fortement la séparation des porteurs de charge photogénérés. Quelques groupes de perovskites tels que les titanates, les tantalates, les perovskites à base de vanadium et de niobium, et les perovskites ferrites ont montré une activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis.

II-4.6. Application des pérovskites en photocatalyse

Du point de vue de la photocatalyse, les structures pérovskite peuvent offrir des avantages significatifs par rapport aux oxydes binaires correspondants pour plusieurs raisons. Certaines pérovskites présentaient une activité élevée pour la photocatalyse, à la fois dans le traitement des eaux usées et l'électrolyse de l'eau [81]. Ces matériaux peuvent être utilisés comme photocatalyseurs pour la réaction de dissociation de l'eau pour produire de l'hydrogène et de la photo-dégradation de colorants organiques dans les eaux usées, ainsi que pour les photoanodes en DSSC et des absorbeurs de lumière avec le développement d'un certain type de cellule solaire, appelé pérovskite à base de cellules solaires[82].

Premièrement, les pérovskites pourraient offrir des potentiels de bord de bande favorables permettant diverses réactions photoinduites. Par exemple, par rapport aux oxydes binaires, plusieurs pérovskites ont des énergies de bande de conduction (BC) suffisamment cathodiques pour permettre le dégagement d'hydrogène.

Deuxièmement, les cations des sites A et B dans le réseau donnent une portée plus large pour concevoir et modifier la structure de la bande ainsi que d'autres propriétés photophysiques. Dans le cas de doubles pérovskites telles que $A_2B_2O_6$, on sait que l'occupation stoechiométrique de deux cations au site B est bénéfique pour la photocatalyse à la lumière visible.

Troisièmement, certaines études ont montré qu'il existe des composés à base de pérovskite présentant des effets ferroélectriques, ferromagnétiques ou piézoélectriques, il est nécessaire de mieux comprendre la corrélation entre ces effets et l'activité photocatalytique. [83]

Les photocatalyseurs à base de pérovskite ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur potentiel actif en lumière visible. Il est essentiel de passer en revue les travaux en cours sur les photocatalyseurs à base de pérovskite pilotés par la lumière visible afin de donner un aperçu général et des orientations futures possibles. Shi et al. A rapporté une revue générale de photocatalyseurs à base de pérovskite actifs sous UV et lumière visible [84]. Enfin, des progrès importants ont été accomplis dans le développement des pérovskites à la lumière visible au cours des dernières années. Cette évolution a jeté de bonnes bases pour les travaux futurs dans ce domaine. Une meilleure compréhension des facteurs structurels cristallins et électroniques à la base de l'activité photocatalytique est nécessaire pour le développement futur de pérovskites efficaces pilotées par la lumière visible [85].

Chapitre III :

Synthèse et caractérisations des pérovskites

Ce chapitre présente les produits chimiques, les dispositifs expérimentaux, les différentes méthodes d'analyse, et les procédures expérimentales de synthèse des photocatalyseurs de type Pérovskite ($\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$).

III.1. Synthèse des pérovskites :

Dans la présente étude, nous nous sommes particulièrement intéressées à la préparation par la voie sol-gel modifiée par CTAB de matériaux oxyde mixte à structure définie type pérovskite ABO_3 où **A** représente Sr et **B** : Zn.

On a utilisé cette méthode pour préparer les systèmes $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($x=0 ; 0,2 ; 0,4, 0,6 ; 0,8 ; 1$). Pour la synthèse de ces différentes pérovskites, nous avons utilisé l'acide citrique comme solvant et les sels précurseurs métalliques sous forme de nitrates. Le tableau III.1 récapitule les caractéristiques physiques de ces derniers.

Tableau III.1: caractéristique des sels précurseurs métalliques utilisés dans la préparation des pérovskites

Sel précurseur	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Etat et aspect physique	Fusion °C	Toxicité Expérimentale	La marque
Nitrate de Strontium	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211,63	Solide blanc	570	Irritant	Riedl-deHaen
Nitrate de Zinc	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	297,48	Solide blanc	110	Irritant	Biochem
Nitrate de Fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,06	Solide blanc	47,2	Irritant	Biochem

II.1.1. Préparation des pérovskites $\text{SrFe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$) :

II.1.1. Calcul de la masse des sels précurseurs :

À titre d'exemple, nous avons détaillé ci-dessous les calculs des masses des sels précurseurs nécessaires pour obtenir 10 g de la pérovskite SrFeO_3 :

❖ Pour X= 0, Pérovskite SrFeO3 :

- Masse de strontium (Sr) :

$$M(\text{Sr})=87,62 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Fe})=55,845\text{g/mol}$$

$$M(\text{Zn})=65,38 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{O})=16\text{g/mol}$$

$$M_{\text{SrFeO}_3} = M(\text{Sr}) + M(\text{Fe}) + 3M(\text{O})$$

$$M_{\text{SrFeO}_3} = 87,62 + 55,845 + (3*16)$$

$$M_{\text{SrFeO}_3} = \mathbf{191,465\text{g/mol}}$$

$$\begin{array}{ccc} 191,465 \text{ g/mol de SrFeO}_3 & \longrightarrow & 87,62 \text{ g/mol de Sr} \\ 10\text{g} & \longrightarrow & m_{\text{Sr}} \end{array}$$

$$m_{\text{Sr}} = \frac{10*87,62}{191,465} = 4,576 \text{ g} \longrightarrow \mathbf{m_{\text{Sr}} = 4,576 \text{ g}}$$

- Masse de nitrate de strontium Sr(NO₃)₂ :

$$4,576\text{g de Sr} \longrightarrow m \text{ Sr(NO}_3)_2$$

$$87,62\text{g/mol de Sr} \longrightarrow 211,63\text{g/mol de (SrFeO}_3)$$

$$m \text{ Sr(NO}_3)_2 = \frac{4,576*211,63}{87,62} = 11,052 \text{ g} \longrightarrow \mathbf{m \text{ Sr(NO}_3)_2 = 11,052 \text{ g}}$$

- Masse de fer (Fe) :

$$191,465\text{g/mol de SrFeO}_3 \longrightarrow 55,845\text{g/mol de Fe}$$

$$10\text{g} \longrightarrow m_{\text{Fe}}$$

$$m_{\text{Fe}} = \frac{10*55,845}{191,465} = 2,916 \text{ g} \longrightarrow \mathbf{m_{\text{Fe}} = 2,916 \text{ g}}$$

- Masse de nitrate de Fer, Fe(NO₃)₃, 9H₂O :

$$2,916 \text{ g de Fe} \longrightarrow m \text{ de Fe(NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$$

$$55,845\text{g/mol de Fe} \longrightarrow 404\text{g/mol de Fe(NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$$

$$m \text{ de Fe(NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} = \frac{2,916*404}{55,845} = 21,095\text{g} \longrightarrow \mathbf{m \text{ de Fe(NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O} = 21,095\text{g}}$$

Tableau III.2: masse de précurseur nécessaire dans la préparation des pérovskites

Pérovskite	Sel précurseur	Masse nécessaire (g)
SrFeO₃	Sr(NO ₃) ₂	3,684
	Fe(NO ₃) ₂ , 9H ₂ O	7,0316
SrFe_{0.2}Zn_{0.8}O₃	Sr(NO ₃) ₂	3,542
	Fe(NO ₃) ₂ , 9H ₂ O	1,350
	Zn(NO ₃) ₂ , 9H ₂ O	3,982
SrFe_{0.4}Zn_{0.6}O₃	Sr(NO ₃) ₂	3,57
	Fe(NO ₃) ₂ , 9H ₂ O	2,731
	Zn(NO ₃) ₂ , 9H ₂ O	3,0166
SrFe_{0.6}Zn_{0.4}O₃	Sr(NO ₃) ₂	3,612
	Fe(NO ₃) ₂ , 9H ₂ O	4,1353
	Zn(NO ₃) ₂ , 9H ₂ O	2,030
SrFe_{0.8}Zn_{0.2}O₃	Sr(NO ₃) ₂	3,646
	Fe(NO ₃) ₂ , 9H ₂ O	5,5703
	Zn(NO ₃) ₂ , 9H ₂ O	1,025
SrZnO₃	Sr(NO ₃) ₂	3,486
	Zn(NO ₃) ₂ , 9H ₂ O	4,93

II.1.2.description des étapes de préparation des pérovskites SrFe_xZn_{1-x}O₃ : (X= 0 ;0,2 ; 0,4 ;0,6 ; 0,8 ;1) :

Les nanopoudres de ferrite de strontium SrFe_{1-x}Zn_xO₃ (x = 0 ; 0,2 ;0,4 ;0,6 ;0,8 et 1) ont été préparées par méthode sol –gel obtenu à partir d'une solution des nitrates versée dans une solution d'acide citrique.

Les produits de départ utilisés sont les suivants :

- Sr(NO₃)₂
- Fe(NO₃)₃,9H₂O
- Zn(NO₃)₂,2.9H₂O
- L'acide citrique
- CTAB
- Eau distillé (conductivité= 1,7)

- **A titre d'exemple Pour préparer SrFeO₃ :**

Pour cela, une masse de nitrate de strontium et une masse de nitrate de fer ont été dissoutes séparément à la température ambiante dans un petit volume d'eau distillé (5ml).

Les solutions ainsi obtenues sont ensuite mélangées avec une solution d'acide citrique(C₆H₈O₇.H₂O) comme agent complexant ; car il possède une bonne efficacité de synthèse pour notre échantillon, de bonne propriétés chélateur des métaux et surtout il forme un complexe soluble et très stable, et en utilisant comme un solvant une quantité d'eau distillée. Après homogénéisation on ajoute la solution CTAB pour un volume d'eau et cela pour améliorer les propriétés texturales de ces matériaux.

La solution résultante est laissée sous agitation jusqu'à évaporation totale du solvant à une température de 50°C pendant plusieurs heures ce qui conduit à la formation d'un gel, ce gel a été séché dans l'étuve pendant 24h à température de 100°C, ensuite broyer pour obtenir une poudre qui va finalement être calciné sous températures précises 700°C avec une montée de 2h 15min avec une vitesse de 5°C/min suivie d'un pallier de 5h.

Les figures suivantes représentent les protocoles opératoires de préparation des pérovskites.

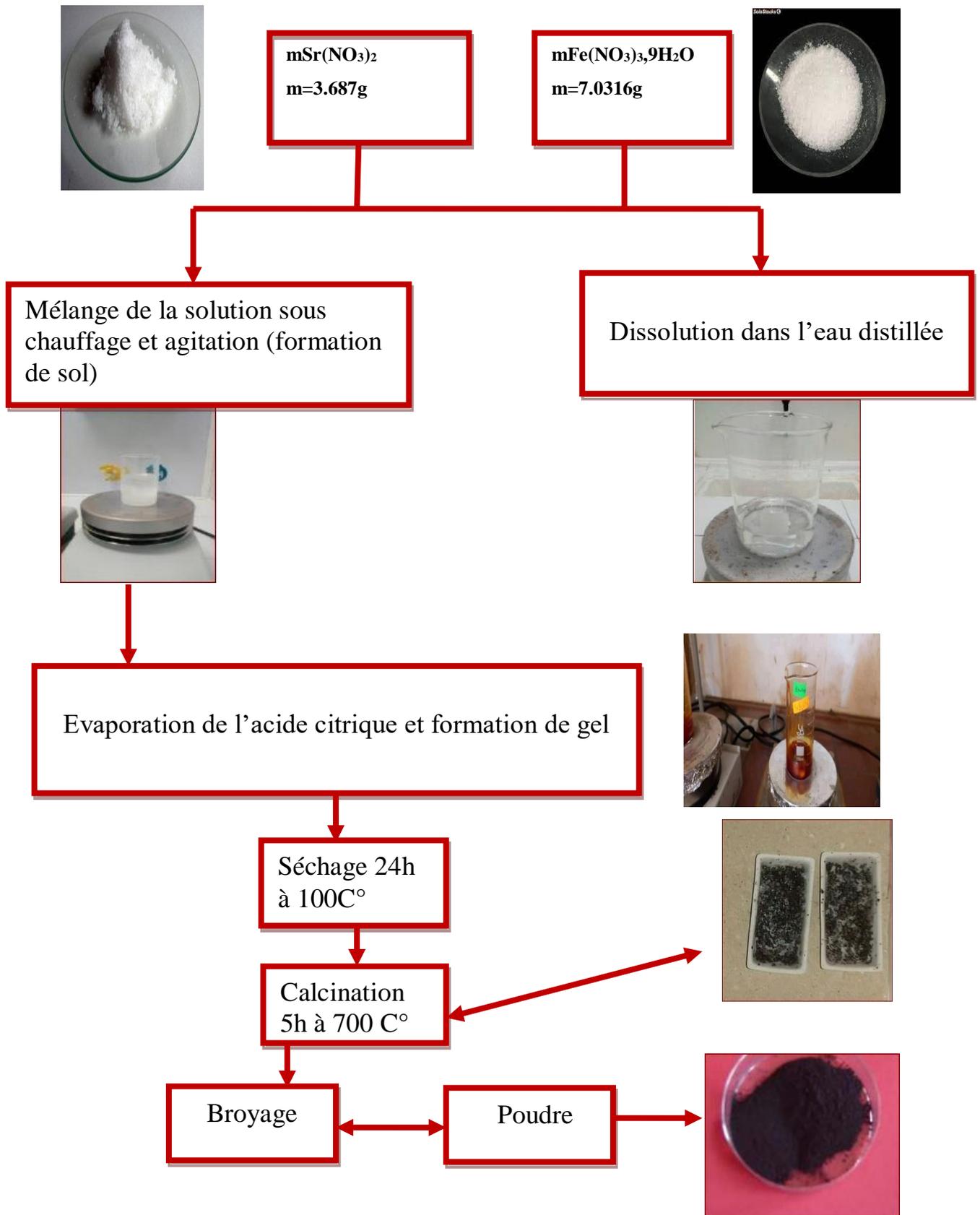


Figure III.1: Protocole opératoire de synthèse de pérovskites SrFeO₃

III.2. Dispositif utilisé pour la photo catalyse (Visible) :

- Agitation magnétique ;
- Thermorégulateur avec affichage ;
- Support (tige et porte-douilles) pour 2digal ;
- Lampe UV 15W + lampe lumière visible 200W (incandescente) ;
- Alimentation électrique des lampes partiellement fixée sur bois et posée sur paille ;
- Enceinte de rétroéclairage cylindrique en grillage acier et feuilles aluminium, posée sans fixation avec panneau avant (cache) amovible ;
- Sortie latérale pour prélèvement (Eguille de seringue fixée sur la gauche et reliée à un tube plastique fin plongeant dans le milieu réactionnel) ;
- Interrupteur électrique pour allumage des lampes fixées au bloc d'alimentation ;
- Statifs (deux) supportant les fixations nécessaires (support des lampes, thermorégulateur, etc...) ;

II.2.1 Courbe d'étalonnage :

En solution aqueuse, le bleu de méthylène absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 660 \text{ nm}$). Les mesures de l'absorbance de plusieurs solutions du bleu de méthylène à des concentrations connues ont été réalisées afin de vérifier la loi de Beer-Lambert. Les résultats obtenus sont visibles sur la Figure III.2.

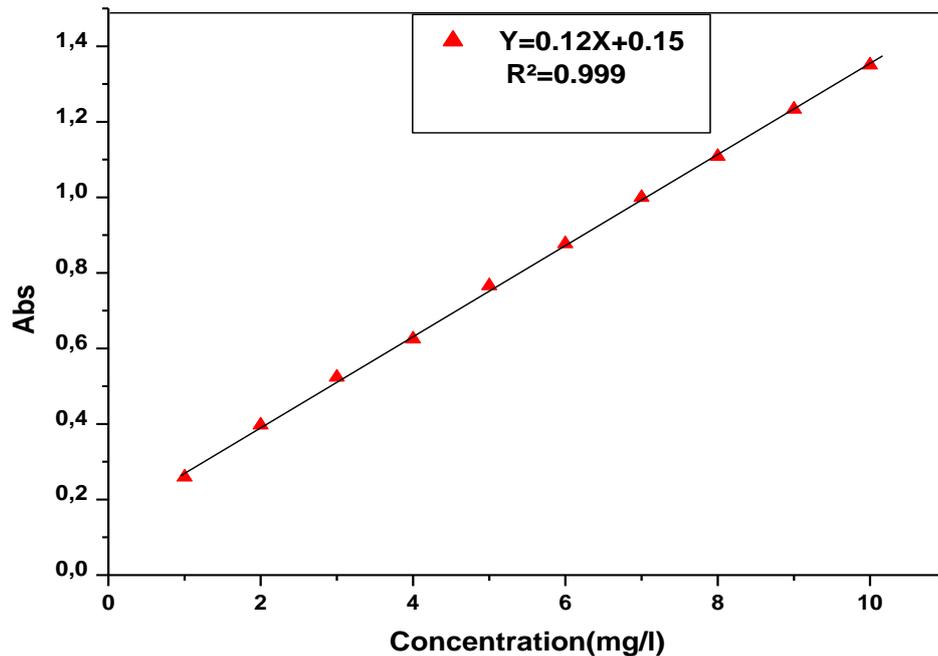


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

La courbe ci dessus (Figure III.2) est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer- Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

III.2.2.Détermination du pH_{pzc} :

Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) de chacun des catalyseurs ($\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$) a été déterminé comme suit. Des solutions de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl (100 mL) placées dans des bicher distincts ont été ajustées respectivement aux pH de 1 ;3 ; 5 ; 9 ; 11 et 13, par ajout de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCl ou de NaOH. Ensuite 0,001 g catalyseurs ($\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$) a été ajouté à chaque solution et agité pendant 48 h. Le pH final de chaque solution a ensuite été déterminé. Par détermination graphique, le pH_{pzc} est le point où la courbe pH final en fonction de pH initial intercepte la ligne droite pH final = pH initial

Les valeurs de point de charge nulle (pH_{pzc}) des catalyseurs sont présentées dans **la Figure III.3.**

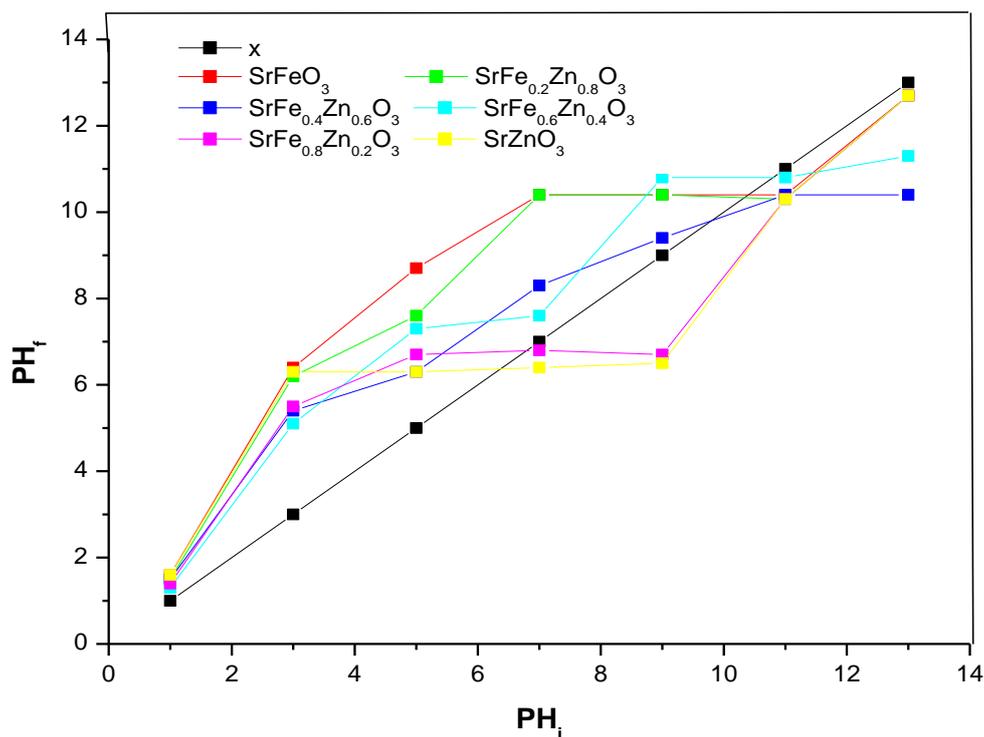


Figure III.3: Représente Les valeurs de point de charge nulle (pH_{pzc}) des catalyseurs

La représentation de PH final en fonction du PH initial nous a permis de déterminer le PH de charge nulle (PH_{pzc}). La figure (III.3) nous montre que les points d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice correspondent au PH_{pzc} de notre matériau.

Les valeurs de PH_{pzc} obtenues nous permettent de connaître, selon le PH de solution, la charge nette de surface. Ceci a une grande importance dans les interactions molécules / matériau absorbant en phase liquide.

Les valeurs du PH_{pzc} sont données dans le **tableau (III.3)**. Les valeurs du "PH nous permettent de déterminer le caractère acide ou basique de nos catalyseurs. Le PH_{pzc} nous permet ainsi de prédire les types d'interaction pouvant intervenir au cours de l'adsorption.

Le tableau (III.3). Les valeurs du PH_{pzc} pour tous les catalyseurs

	SrZnO ₃	SrFe _{0,8}	SrFe _{0,6}	SrFe _{0,4}	SrFe _{0,2}	SrFeO ₃
PH_{pzc}	6,40	7	10,85	9,77	10,38	10,50

Au delà de ces valeur ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) l'adsorption est favorisé beaucoup plus pour les substances organique chargées positivement, parce que la surface du matériau est chargée négativement.

Alors que l'adsorption des anions (chargées négativement) sera favorisée aux valeurs de pH inférieures au pH_{pzc} ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$).

Le pH_{pzc} du catalyseur est basique ce qui caractérise la meilleur dégradation du BM. Selon la figure III.3, plus la solution est acide le taux d'élimination du colorant diminue donc le catalyseur favorise le milieu basique.

Une baisse a été observée a pH acide, qui peut être explique par le fait qu'a des valeurs de pH faibles, il y a une répulsion électrostatique entre les cations et la surface du catalyseur chargés positivement. Lorsque le pH augmente (pH basique), le cation BM peut remplacer les ions a la surface du catalyseur, conduisant a une augmentation de particule adsorbé par le mécanisme d'échange d'ion et donc le taux de dégradation augmente.

Une diminution de l'adsorption de la BM a des conditions acides peut être attribuée d'une part a la présence d'un excès d'ions H^+ qui déstabilisent la forme basique du colorant et d'une autre part a une concurrence avec des ions cationiques de colorant

III.2.3. Description du mode opératoire et présentation du dispositif expérimentale :

La dégradation photocatalytique peut être réalisée par la lumière artificielle et l'ajout d'un catalyseur ($\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$), qui est l'objet de cette section en vérifiant tout les facteurs pouvant influencés à cette méthode. L'évolution spectrale et les mesures de l'absorption des solutions préparées du colorant (bleu de méthylène), à différents paramètres de réaction, ont été suivies par spectrophotométrie. Le spectrophotomètre utilisé est de type Uviline 9400. Et les longueurs d'ondes étudiées sont comprises entre 200 – 800 nm.

Pour arrivé aux conditions optimales on va étudiée l'effet des différents paramètres sur l'activité photocatalytique du SrFeO_3 .

Pour estimer la capacité (l'activité) photocatalytique de l'oxyde mixte SrFeO_3 préparé par voie sol-gel, on prépare une solution du bleu de méthylène de concentration 5ppm avec une masse $m=0,002\text{g}$ dans un volume de 100ml. On utilise des lampes avec des énergies lumineuses 15w et on change la concentration de SrFeO_3 :1 ; 2 ; 3 ...12 mg/1ml. Aussi on va

finaleme nt vérifier l'évolution de la dégradation chaque 15min : 0 ; 15 ; 30 ; 45min ; 1h ; 1h15 jusqu'à 3h.

La Photodégradation du bleu de méthylène est suivie par la diminution de son absorbance dans l'UV à 292nm et dans le visible à 660nm.

III.3. Techniques de caractérisations :

Cette partie englobe les résultats des différentes analyses physico-chimiques utilisées dans le but de caractériser les oxydes mixtes obtenus via la méthode sol-gel. Dans le présent travail, nous avons utilisé les techniques d'analyses suivantes :

- La spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (FTIR).
- La diffraction des rayons X (DRX).
- La photoluminescence (PL).
- UV solide.
- Un spectrophotomètre (UV-visible).
- La fluorescence X

III.3.1.La spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (FTIR) est une technique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Elle est utilisée pour identifier et caractériser certains groupements fonctionnels existant dans un matériau à analyser. Les différents matériaux ont été effectués dans un domaine de 400-4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 40 balayages par spectre spectres IR.

Les pastilles des poudres à analyser sont constitué de 2% en masse du produit broyé et dispersé dans du KBr anhydre. Ensuite, des pastilles sont formées à l'aide d'une presse et placées dans le porte échantillon du spectromètre IRTF. L'appareil utilisé dans cette analyse est IR Iffinity -1 Shimadzu.



Figure III.4 : *l'appareil utilisé pour analyse FTIR*

III.3.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode très puissante pour l'investigation des solides cristallins. A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, position des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et la composition qualitative et quantitative (en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues). L'analyse DRX est réalisée avec un appareil de type Rigaku miniflex.



Figure III.5: *appareil utilisé pour l'analyse DRX*

III.3.3. La photoluminescence :

La photoluminescence est une technique optique permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs et les isolants. Son principe de fonctionnement est en théorie

relativement simple: on excite les électrons de la substance étudiée à l'aide d'un rayonnement (généralement monochromatique) et l'on détecte la lumière émise par cette dernière. En général, l'énergie de la lumière émise est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. En pratique, l'intensité émise par les solides est souvent très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser un laser comme source d'excitation de même qu'un système de détection performant.

La PL consiste donc en une émission de lumière consécutive suite à une excitation des états d'énergie par absorption de lumière. Les mécanismes qui contrôlent le signal de la PL peuvent être classés en trois étapes.

- La création de porteurs excédentaires dans le semi-conducteur par absorption de la lumière excitatrice (génération de paires électron-trou et leur répartition dans le semi-conducteur).
- La recombinaison radiative des électrons et des trous en excès.
- L'émission du signal de la PL par la surface, limitée par la réabsorption des photons et la réflexion interne.

Dans notre travail nous avons utilisé un spectroscope de photoluminescence de type Shimadzu RF-6000 dont l'image est illustrée sur la figure III.6.



Figure III.6: Image du spectroscope de photoluminescence utilisé.

III.3.4. Spectrophotométrie UV visible / solide :

La spectroscopie UV-Visible se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Une partie de cette lumière incidente notée I_0 est absorbée par le milieu et le reste, noté I , est transmis. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0). La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C contenue dans une cuve de longueur l est donnée par la loi de Beer-Lambert : $A = \log(I_0/I) = \epsilon.l.C$.

Avec :

A : Absorbance (sans unité),

I_0 : l'intensité du faisceau de référence,

I : l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon,

ϵ : Coefficients d'extinction molaire ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$),

l : Epaisseur de la cellule optique (cm),

C : La concentration du soluté ($mol.L^{-1}$).

L'absorbance est l'intensité d'absorption d'une lumière monochromatique par une substance. Le principe de la spectroscopie UV-visible est la transition d'un électron d'une molécule à l'état fondamental vers état excité. Cette transition nécessite l'absorption d'une énergie sous forme d'un photon. Le spectrophotomètre UV-visible utilisé comprend :

- Une source ou des sources de lumière : lumière blanche pour la mesure dans le spectre visible (lumière poly chromatique) et/ou lumière UV.
- Une lampe UV est généralement de type deutérium (domaine de 195 à 380 nm, durée de vie de la lampe de 1 000 h, par exemple).
- La lampe visible est généralement de type halogène (domaine de 320 à 1 000 nm, durée de vie de 500 h, par exemple).
- Un monochromateur formé d'un réseau diffractant la lumière de la source. Il permet de sélectionner la longueur d'onde de la lumière qui traversera la solution à doser ;
- Une fente de largeur fixe ou variable pour régler la bande passante ;
- Une cuvette transparente dans laquelle on place la solution à étudier. Suivant la qualité et la quantité d'échantillon, il existe différentes cuvettes, généralement en plastique ou en quartz.

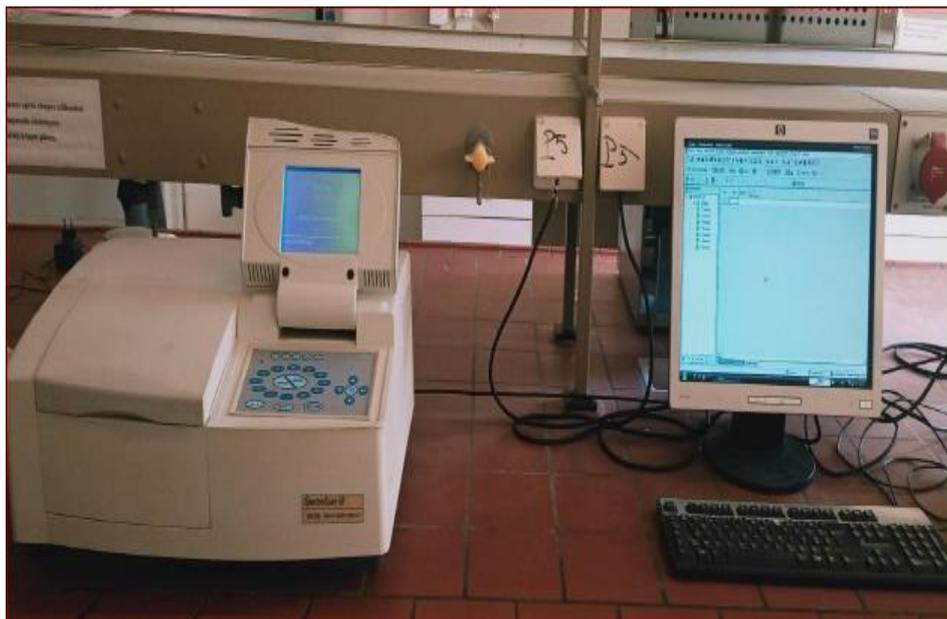


Figure III.7 : *Le spectrophotomètre d'absorption utilisé*



Figure III.8: *Image du spectroscope UV-visible solide utilisé.*

III.3.5.La spectrométrie par fluorescence X :

La fluorescence X (XRF) est une technique non destructive utilisée pour quantifier les compositions élémentaires de matériaux et pour mesurer l'épaisseur et la composition d'un film.

La XRF est une technique analytique permettant d'obtenir des analyses quantitatives élémentaires. L'échantillon est bombardé par des photons émis d'un tube à rayon X. Des électrons appartenant aux couches internes des atomes sont alors éjectés. Il s'agit de la phase d'absorption du rayonnement primaire. Les atomes de la matière ainsi ionisés par leur électron 'manquant' se trouvent en état instable. Les couches internes de ces atomes se réorganisent afin de tendre vers un état plus stable. Les électrons des couches plus externes supérieures comblent les couches internes insaturés, il s'agit de la phase d'émission (faisceau de rayon X secondaire émis). Cette relaxation électronique libère une énergie sous la forme d'un photon caractéristique pour chaque atome et pour chaque transition de chaque atome.

Ces photons peuvent être détectés par un compteur (SSD « Silicon Drift Dettector » ou diode Si-pin) qui va permettre d'identifier l'atome en fonction de son énergie. Du flux de photons reçus, l'analyseur peut aussi déduire en temps réel la concentration correspondante. Lorsque les photons sont traités séquentiellement, il s'agit d'une analyse dispersive en énergie. La spectrométrie par fluorescence X est une technique analytique non destructive.

Les résultats sont exprimés sous la forme du spectre brut (analyse qualitative), ou en %, ppm, microns (épaisseur de couche), carats ou toute autre unité calibrée

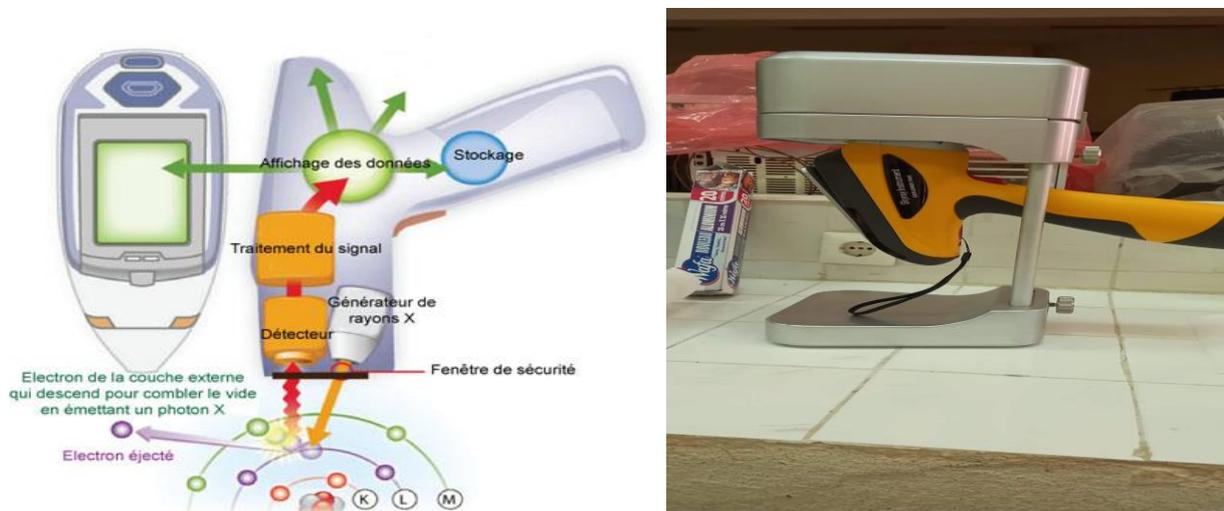
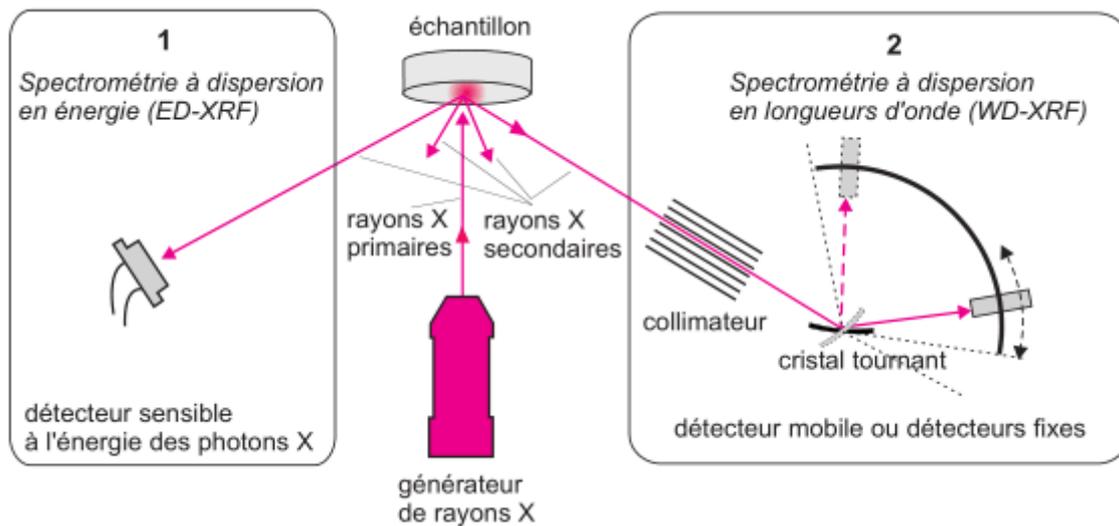


Figure III.9 : image d'appareil utilisé pour l'analyse fluorescence X



L'échantillon, soumis à l'excitation d'une source primaire de rayons X émet un rayonnement de fluorescence qui peut conduire à deux types de spectres réunis ici sur la figure :1). Spectre en énergie (ED–XRF) obtenu directement au moyen d'une diode dont le signal diffère selon l'énergie de chaque photon incident; 2). Spectre en longueur d'onde (WD–XRF) obtenu par rotation d'un cristal faisant office de réseau (montage goniométrique comportant un (ou plusieurs) détecteur mobile. Cependant, énergie et longueur d'onde étant reliées, on présente les spectres en unités d'énergie (eV), quel que soit le mode de détection.

Chapitre IV :

Interprétation des résultats

Dans ce chapitre nous avons caractérisé les matériaux préparés par différentes techniques d'analyse physico-chimique : FX, IR, DRX, PL et UV-solide, puis une étude sur tous les résultats obtenus ainsi que leurs discussions. Nous avons également étudié et optimiser les paramètres influençant la dégradation du colorant (bleu de méthylène) en faisant appel à un procédé d'oxydation avancée en l'occurrence la photocatalyse hétérogène par une méthodologie de recherche expérimentale comme la concentration, la masse et le pH.

IV. 1. Analyse physico-chimiques :

IV. 1.1. Fluorescence X :

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX) est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments. Le Tableau IV.1 regroupe l'ensemble des résultats obtenus par fluorescence X et présente les pourcentages massiques réels des différents composants de nos échantillons.

Tableau IV.1 : les pourcentages massiques réels des différents composants de nos échantillons.

Formule théorique	% Sr	% Fe	% Zn	Formule Réelle
SrFeO_3	24	22	-	$\text{Sr}_{0,98}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3\pm\delta}$
$\text{SrFe}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_3$	24	19	19	$\text{Sr}_{0,94}\text{Fe}_{0,77}\text{Zn}_{0,16}\text{O}_{3\pm\delta}$
$\text{SrFe}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{O}_3$	24	14	14	$\text{Sr}_{0,98}\text{Fe}_{0,57}\text{Zn}_{0,36}\text{O}_{3\pm\delta}$
$\text{SrFe}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{O}_3$	24	9	9	$\text{Sr}_{0,98}\text{Fe}_{0,36}\text{Zn}_{0,57}\text{O}_{3\pm\delta}$
$\text{SrFe}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}_3$	23	4	4	$\text{Sr}_{0,98}\text{Fe}_{0,16}\text{Zn}_{0,77}\text{O}_{3\pm\delta}$
SrZnO_3	24	-	23	$\text{Sr}_{0,98}\text{Zn}_{0,94}\text{O}_{3\pm\delta}$

Les résultats de fluorescence X montre que la composition élémentaire réelle des échantillons synthétisés diffère légèrement de la composition théorique. Cette légère différence est due aux pertes de masse au cours de la synthèse.

IV.1.2. Analyse structurale par diffraction des rayons DRX :

La caractérisation par DRX permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement atomique dans les différentes phases cristallines présentes dans chaque catalyseur. Les résultats sont illustrés dans la figure (IV.1).

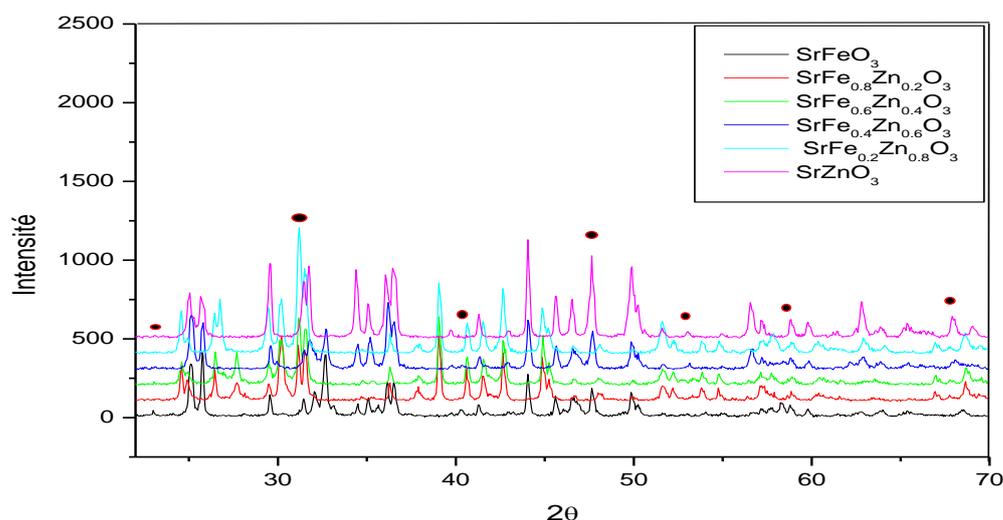


Figure IV. 1 : *Diffractogrammes des catalyseurs de type pérovskite $SrFe_{1-x}Zn_xO_3$ calcinés à $700^\circ C$ pendant 5h : ● perovskite*

Les résultats obtenus par diffraction de rayons X (DRX) des catalyseurs $SrFe_{1-x}Zn_xO_3$ (figure.IV.1) montrent la formation de la structure cristalline de type pérovskite (JCPDF 34-1028) pour l'ensemble des catalyseurs, confirmée par des pics caractéristiques situés à environ $2\theta = 23^\circ, 32^\circ, 41^\circ, 47^\circ, 53^\circ$ et 58° avec un déplacement vers des angles inférieurs avec la substitution par le Zn. Cependant, l'intensité des pics correspondant à la pérovskite augmente avec l'augmentation de pourcentage de Zn.

D'après la (figure. IV.1), en plus de la structure pérovskite, nous avons enregistré la présence de phase secondaires par la présence de pics de diffraction situé à environ $2\theta = 25^\circ, 29^\circ, 36^\circ, 44^\circ, 49^\circ, 56^\circ \dots$, caractéristique à ZnO, Fe_2O_3, SrO_2 . Ce résultat montre que la structure pérovskite n'est pas pure et sa formation n'est pas complète, il est donc recommandé de calciner à une température plus élevée ou d'augmenter le temps de calcination.

La taille des cristallites représentée dans le (tableau IV.2) a été calculée par la loi de Debye Scherrer. C'est une formule utilisée en diffraction des rayons X sur des poudres ou

échantillons polycristallins. Elle relie la largeur des pics de diffraction ou des anneaux de **Debye-Scherrer** à la taille des cristallites selon la relation ci dessous :

$$2d\sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots\text{IV.1}$$

où :

- **d** : est la distance interréticulaire, soit la distance entre deux plans de la même famille {hkl}
- **n** : est l'ordre de diffraction (nombre entier)
- **θ** : est le demi-angle de diffraction,
- **λ** : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X

Tableau IV.2 : Taille des cristalline.

	SrFeO ₃	SrFe _{0,8} Zn _{0,2} O ₃	SrFe _{0,6} Zn _{0,4} O ₃	SrFe _{0,4} Zn _{0,6} O ₃	SrFe _{0,2} Zn _{0,8} O ₃	SrZnO ₃
La taille des cristalline (nm)	53	49	44	23	21	19

La granulométrie calculée par le rapport de Scherrer est de l'ordre nanométrique pour l'ensemble des catalyseurs. Cette taille est réduite par l'insertion de Zn dans la structure pérovskite SrFeO₃ et varie dans la plage de 53-19 nm. Le remplacement partiel du Fe par du Zn réduit la taille des particules. Ce résultat souligne l'état nanométrique de la structure pérovskite et l'efficacité de la substitution partielle de Fe par Zn sur les propriétés texturales et structurales du photocatalyseur.

IV.1.3. Analyse des catalyseurs par spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) :

Les spectres IR des pérovskites sont illustrés dans la figure suivante :

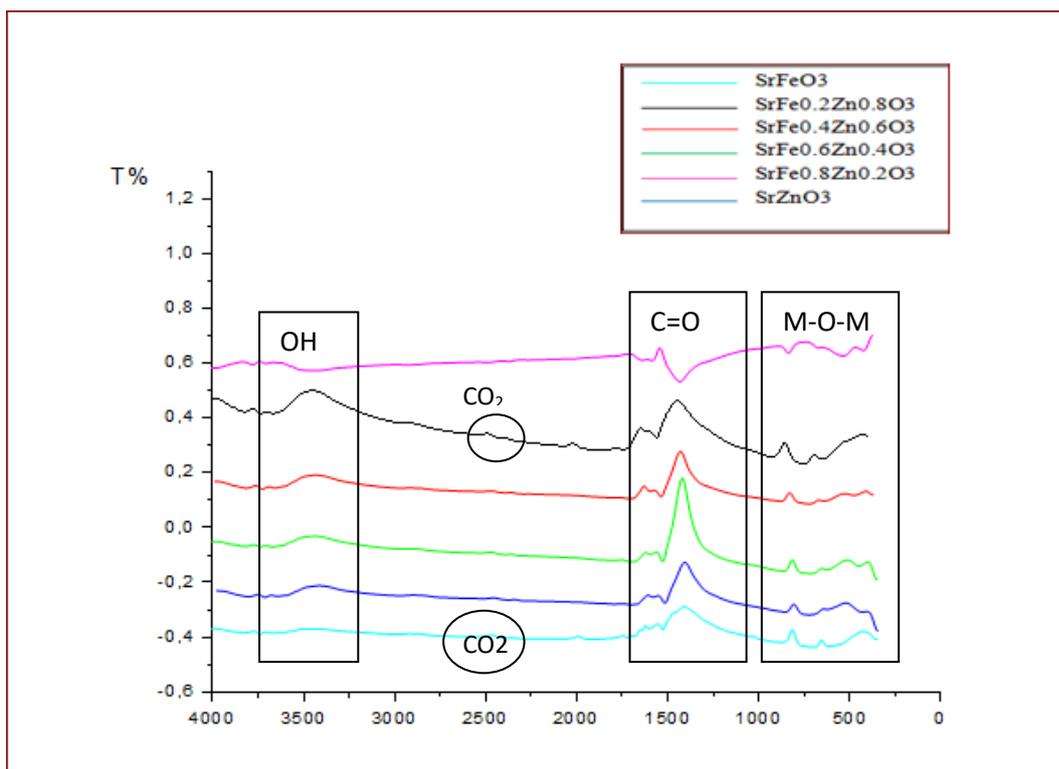


Figure VI.2 : Spectres IRTF des pérovskites après calcination à $T=700^{\circ}\text{C}$

L'analyse IR des catalyseurs synthétisés dans la plage de $(400 - 4000) \text{ cm}^{-1}$ montre l'existence:

- Des bandes faibles de vibration situées à environ 3454 cm^{-1} attribuées à la vibration d'élongation de la liaison O-H due à la présence de quelques traces d'eau (humidité).
- Une petite bande de vibration apparaissant presque à 2500 cm^{-1} serait attribuable au dioxyde de carbone (CO_2) de l'air.
- une bande large de vibration localisée vers 1438 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation proportionnée de la liaison C=O.
- Une bande située à 1580 cm^{-1} assimilée à la vibration d'élongation de la liaison C=C due à la présence de différents Groupes carbonyle.
- Des bandes de vibration d'élongations situées dans l'intervalle $400-1000 \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux liaisons métal – oxygène. Les vibrations combinées (M-O-M) ont enregistré des bandes à $(600 \text{ cm}^{-1} - 680 \text{ cm}^{-1})$. La bande $546 - 400 \text{ cm}^{-1}$ confirme la formation d'une structure pérovskite due à la vibration de la liaison M-O dans l'octaèdre de MO_6 .

IV.1.4. Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible solide :

L'activité photocatalytique des catalyseurs dépend de nombreux facteurs, tels que la cristallinité, les propriétés de surface, l'adsorption et les propriétés optiques. Les caractéristiques des bandes d'énergies des matériaux photocatalytiques sont considérées comme le facteur clé pour la détermination de leur activité photocatalytique.

Les propriétés optiques des nanostructures $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ont été déterminées par la spectrophotométrie UV-Visible dans la plage des longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm. Les spectres d'absorption optique sont représentés sur la figure (IV.3). Une bande d'absorption large est observée pour les nanoparticules $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ qui s'étend jusqu'à la longueur d'onde situé à environ 400nm pour SrFeO_3 et passe à environ 700nm pour les photocatalyseurs substitués par le Zn. Les différentes nanostructures perovskites ont des capacités d'absorption de la lumière similaires et fortes. Elles présentent une légère différence entre les spectres, ce qui peut être causée par la présence de phases d'impuretés (phase secondaire). Les bords d'absorption s'étendent à la région de la lumière visible, ce qui indique que la poudre de $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ peut absorber la lumière dans la gamme du visible.

Pour déterminer la largeur du gap optique (bande interdite), on trace les graphes de $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ [88, 89], qu'on représente sur la figure (IV.3). L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$, nous permet de déterminer la valeur du gap. Pour déterminer le coefficient d'absorption (α), nous avons utilisé la relation de Bouguer-Lambert-Beer, souvent appelée la loi de Bér : L'énergie de gap est déterminée par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $F(R)$ en fonction de $(h\nu)$. D'après les mesures d'absorption, les énergies de bande interdite correspondantes des nanostructures de $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ont été trouvées à environ 1,7 à 3,1 eV. Par conséquent, les nanostructures pérovskites possèdent des bandes interdites appropriées qui peuvent être activées par la lumière visible pour la décomposition photocatalytique des contaminants organiques.

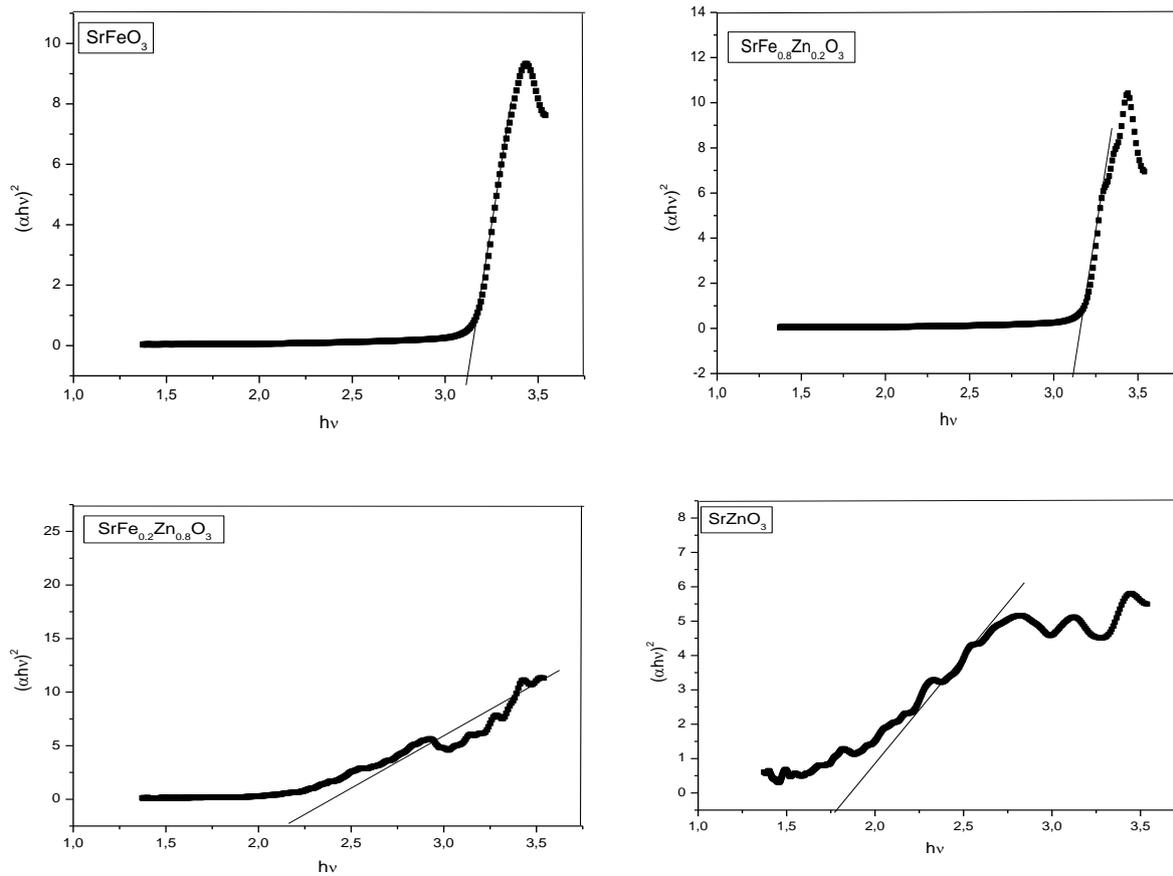


Figure IV.3 : Spectres de l'absorption optique des photocatalyseurs : $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

IV.1.5. Caractérisation par spectroscopie de photoluminescence (PL)

Les photocatalyseurs élaborés ont été caractérisés par la spectroscopie photoluminescence (PL) à la température ambiante avec une longueur d'onde d'excitation de 350 nm. Les spectres enregistrés sont représentés sur la figure (IV.4).

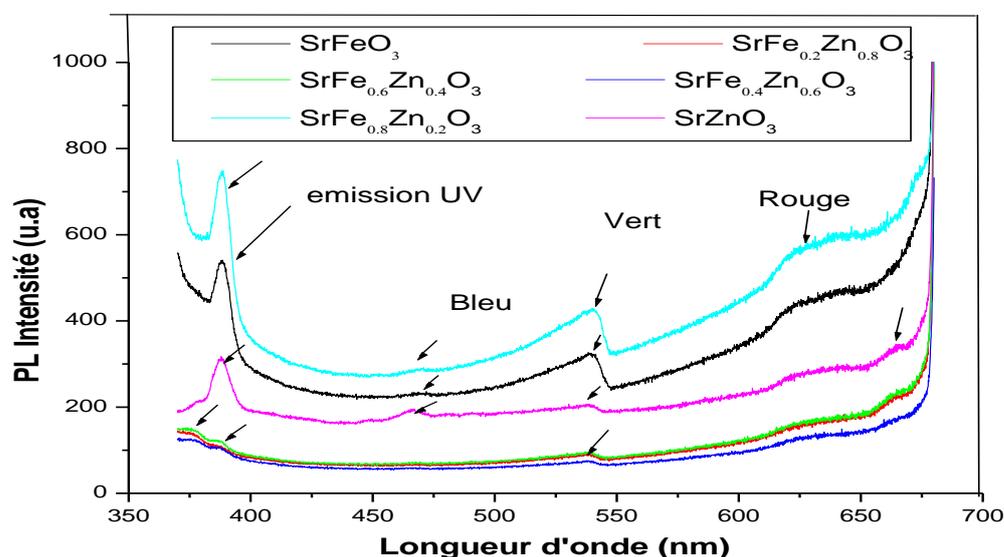


Figure VI.4 : Spectres de PL de $SrFeO_3$ pur et dopé par Zn : $SrFe_{1-x}Zn_xO_3$.

Les spectres sont formés de 2 bandes d'émission : une bande située dans la région UV et l'autre dans le visible. L'émission UV est due à la transition bande-à-bande (gap), l'émission visible est due aux impuretés et au défaut de structure. La bande UV est composée de 2 émissions situées à 388 nm pour $SrFeO_3$ et 378-388 nm pour la perovskite $SrFe_{1-x}Zn_xO_3$ attribuées à la transition bande à bande (bande interdite). L'intensité des émissions UV sont plus importante pour $SrFeO_3$, $SrFe_{0.8}Zn_{0.2}O_3$, ce qui est due à la forte présence des phases ZnO , Fe_2O_3 , SrO_2 . La bande de l'émission visible est très large et elle est composée de 3 bandes situées aux voisinages de 468 nm (émission bleue), 538 nm (émission verte) et 628-666 nm (émission rouge) pour le reste des catalyseurs.

L'émission bleue est due aux défauts de surface des cristallites et l'émission verte est due aux lacunes d'oxygène. Par contre l'émission rouge est attribuée aux lacunes en Fe, Zn et au défaut de structure. L'absorption de la lumière au-dessus de 400nm pour les photocatalyseurs, favorise la formation de paires électron-trou photogénérées dans les semi-conducteurs. D'après ces observations, on peut déduire que les pérovskites étudiées sont très riches en défauts de structure et de lacunes d'oxygène ce qui permet d'améliorer leurs

propriétés photocatalytiques. Les résultats obtenus par cette technique confirment ceux obtenus par UV-Vis.

IV.2. Photodégradation du BM sur les catalyseurs $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$

IV.2.1. Influence des paramètres de réaction sur la photodégradation du BM

IV.2.1.1. Effet de la concentration initiale du colorant :

Nous avons réalisé des expériences en faisant varier la concentration initiale en colorants BM ($C = 5, 10, 15$ et 40 ppm), puis on a ajouté une masse de $0,02 \text{ g}$ du catalyseur (SrFeO_3) dans 100 ml de solution de BM. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.5.

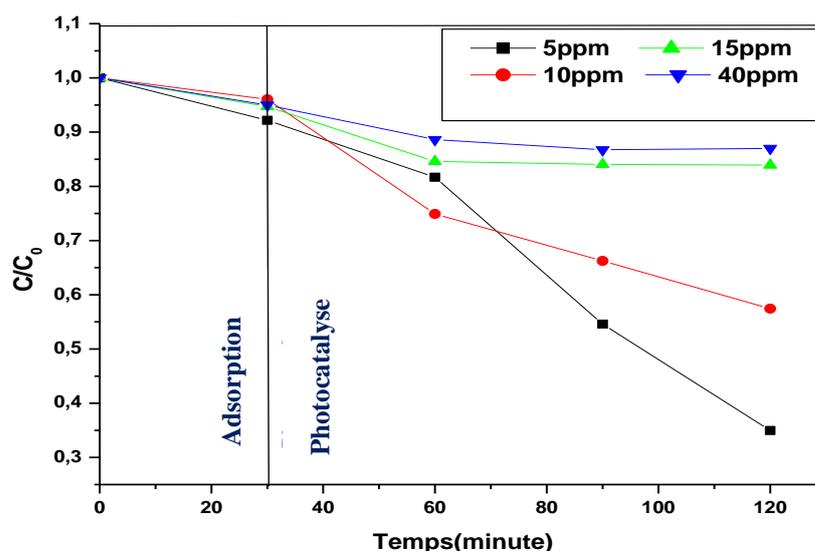


Figure: IV.5 : Effet de la concentration de la solution sur la photodégradation de BM en fonction du temps pour les différentes concentrations. (Masse = $0,02 \text{ g}$, $\text{PH} = 11$).

On remarque sur la figure IV.5 que la photodégradation catalytique du BM diminue avec l'augmentation de la concentration initiale, qui est attribué à la sursaturation de la solution avec l'augmentation de la concentration en BM dans la solution et par conséquent les sites actifs sont saturés et ne sont plus accessibles. Le pourcentage de dégradation passe de 65% pour une concentration de 5 ppm (La décoloration est relativement plus rapide à cette concentration) à 16% pour une concentration de 40 ppm .

Plus la concentration de BM est grande plus la cinétique de dégradation est lente. La formation des espèces réactives (OH[•] et /ou O₂^{•-}) nécessaires pour la dégradation du colorant sur la surface du catalyseur reste constante pour une intensité lumineuse, une quantité de catalyseur et une durée d'irradiation donnée. Par conséquent, à des concentrations élevées, les radicaux hydroxyles disponibles sont insuffisants pour la dégradation du colorant.

La photocatalyse avec SrFeO₃ est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en faibles concentration.

Le meilleur taux de dégradation est obtenu pour une concentration de 5 ppm est 65%, Cette concentration sera considérée pour la suite de notre travail.

Nous avons chiffré les taux de dégradation et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau IV.3 : *Pourcentage de dégradation du bleu de méthylène :*

Co (ppm)	%de la dégradation sur (SrFeO₃)
5	65
10	42
15	17
40	16

IV.2.1.2. Étude cinétique de la photodégradation :

L'établissement d'une cinétique liée au mécanisme réactionnel repose généralement sur l'étude de l'effet de la concentration initiale en substrat sur la vitesse de réaction. Dans notre cas, des études préliminaires de l'effet des changements de concentration de colorant en milieu aqueux sur la vitesse de changement de couleur d'une solution en présence d'une concentration particulière de semi-conducteur nous ont permis d'établir l'approche cinétique suivante :

$$V = \frac{-dc}{dt} = K_{app} \cdot C(t) \quad \dots\dots\dots IV.2$$

Avec :

V : vitesse de dégradation photocatalytique (mg/l.min)

C : concentration en solution du polluant (mg/l)

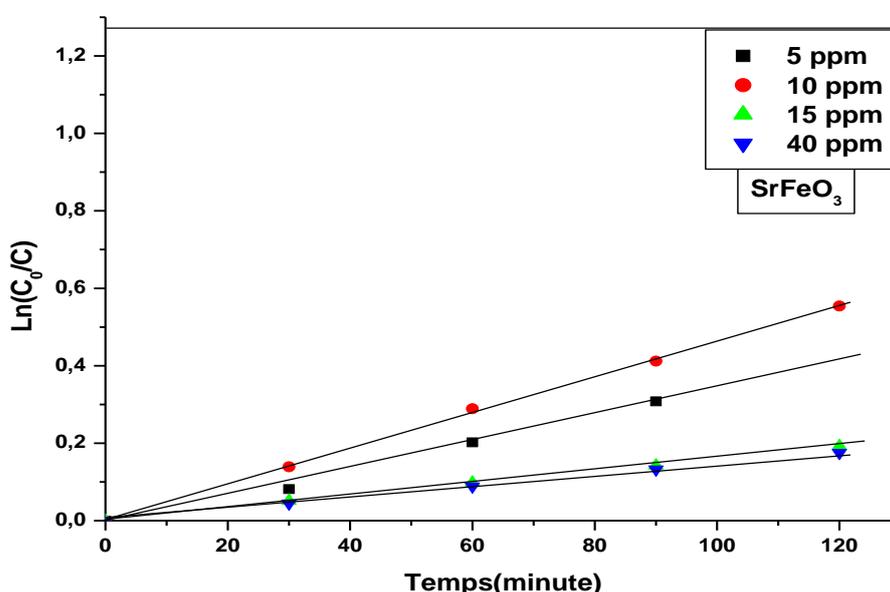
K_{app} : constante de vitesse apparente du polluant (min^{-1})

t : temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation avec la limitation $C=C_0$ quand $t=0$ donne l'équation suivant :

$$\boxed{\text{Ln}(C_0/C) = K_{app} \cdot t} \dots\dots\dots \text{IV.3}$$

Les valeur de $\text{Ln}(c_0/c)$ en fonction de temps d'irradiation pour différentes concentration initiales. Sont représentées sur la **figure (IV.6)**



FigureIV.6 : *Modèle cinétique de premier ordre de la photodégradation du BM*

La (figure IV.6) montre la cinétique de la réaction de dégradation du bleu dméthylène en solution. Comme on peut le voir, la dégradation de notre colorant suit parfaitement une cinétique de pseudo premier ordre. Les constantes de vitesse obtenues à partir des lignes de régression sont résumées dans le tableau IV.2. Il apparait clairement que la valeur de la constante apparente de vitesse, K_{app} , augmente lorsque la concentration en colorant diminue. Les coefficients de corrélation calculés pour les données expérimentales sont très proches de 1. D'après ces résultats, on conclut que la dégradation de colorant sur SrFeO_3 suit le model cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

Tableau IV.4 Constantes de vitesses obtenues à partir du modèle de premier ordre.

Concentration	K app (min-1)	R ²
5 PPM	0,0077	0,992
10 PPM	0,0046	0,986
15 PPM	0,0015	0,98
40 PPM	0,0014	0,766

IV.2.2. Effet de l’insertion d’un métal M = Zn, dans une structure pérovskite SrFeO₃ (SrFe_{1-x}Zn_xO₃ (x= 0 ;0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ;1) sur la photodégradation du BM

Les photocatalyseurs SrFe_{1-x}Zn_xO₃ ont été évaluées dans la dégradation du BM en solution aqueuse (C=5 ppm, m=0,02g, pH= 11) sous irradiation UV-Visible. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.7.

• pH=11

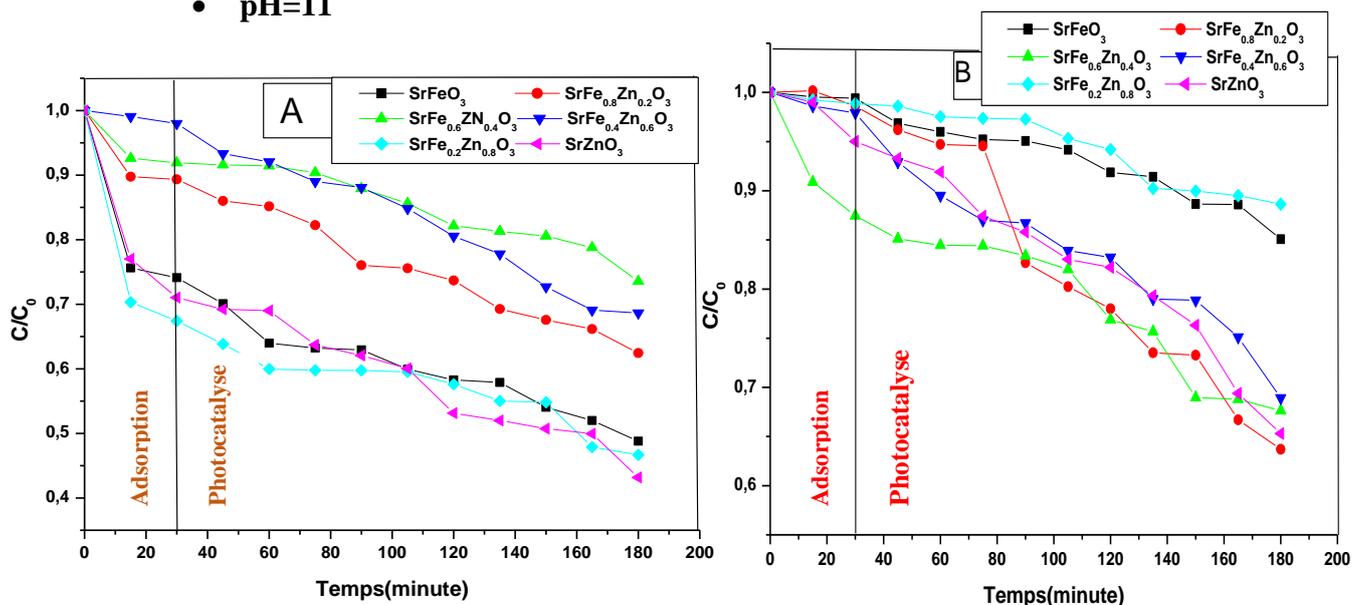


Figure IV.7: Dégradation photocatalytique du BM sur SrFeO₃ avec différentes teneurs de Zn (0 ;0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 : 1) sous A=irradiation visible et B= irradiation UV (pH =11, masse =0,02g, C =5ppm).

La Figure IV.7 montre une meilleure dégradation de BM en présence de Zn dans visible par rapport aux pérovskites (SrFe_{1-x}Zn_xO₃), Le taux de dégradation augmenté avec la substitution de Fe par le Zn et passe de 60% pour SrZnO₃ et 53% SrFeO₃. La substitution de Fe par le Zn fait augmenter l’activité photo-catalytique de nos solides le pourcentage de dégradation en présence de catalyseur

$\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ avec Zn allant de (0 à 1) sont respectivement (51%, 53% ,31%,26%,37%, 60% sous lumière visible) et (14 %, 11% ,31%,32%,33%,40% sous UV). Cette augmentation d'activité après substitution par le Zn est due probablement à la l'augmentation de la surface spécifique, donc l'ajout de zinc conduit à une augmentation des sites actifs et la diminution de la taille des particules, ce qui leurs confère une meilleur dispersion de la phase active et par conséquent conduit une meilleur activité catalytique.

Les catalyseurs à base de pérovskite ont une meilleure réponse dans la lumière visible que dans la lumière UV. L'activité photocatalytique d'un catalyseur est principalement liée à la position de la bande de valence du photocatalyseur et à la mobilité des porteurs de charges photogénérés. Les meilleurs performances de nos solides dans le visible son lié l'énergie du gap et au pouvoir d'absorption de la lumière visible des catalyseurs $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$.

Les photocatalyseurs $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ont été évaluées pour la dégradation du BM en solution aqueuse ($c=5$ ppm, $m=0,02\text{g}$, $\text{pH}= 7$) sous irradiation UV-Visible. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.8.

- PH=7

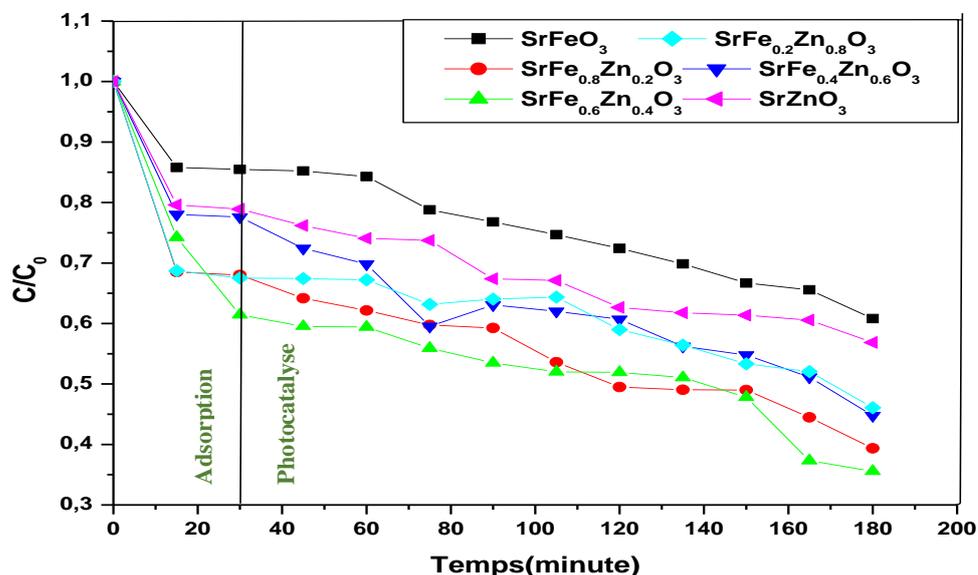


Figure IV.8: Dégradation photocatalytique du BM sur $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ avec différentes teneurs de Zn(0 ;0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ;1) sous irradiation visible ($\text{pH}=7$, $\text{masse}=0,02\text{g}$, $C=5\text{ppm}$)

Les résultats illustrés dans figure IV.8 montre que le taux de dégradation du BM sur les catalyseurs $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ est faible comparé à ceux obtenu à pH basique ($\text{pH}=11$ (figure

IV.9)). Ce qui est dû à la nature cationique de notre colorant car à ce pH qui supérieur au pH PZc, notre catalyseur est chargé négativement, ce qui augmente l'attraction catalyseur-colorant, et par conséquent le tau de BM adsorbé augmente et la dégradation augmente également. Par ailleurs, lorsque le pH est inférieur au pH PZc le catalyseur est chargé positivement et donc l'attraction du BM par le catalyseur diminue et le taux de BM adsorbé diminue également et par conséquent, le tau de dégradation diminue puisque la catalyse est un phénomène de surface.

Tableau IV. 5. Tau de égradation du BM sur $SrFe_{1-x}Zn_xO_3$ avec différentes teneurs en Zn (0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1) sous irradiation visible et UV (pH = et 11, masse = 0,02g, C = 5ppm)

Catalyseur	Dans Visible		Dans UV
	PH=7	PH=11	PH=11
$SrFeO_3$	39	51	14
$SrFe_{0,2}Zn_{0,8}O_3$	53	53	11
$SrFe_{0,4}Zn_{0,6}O_3$	55	31	31
$SrFe_{0,6}Zn_{0,4}O_3$	64	26	32
$SrFe_{0,8}Zn_{0,2}O_3$	60	37	33
$SrZnO_3$	49	60	40

IV.2.2.1 Étude cinétique de la photodégradation du BM :

Les variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction de temps d'irradiation sont données sur les figure suivante :

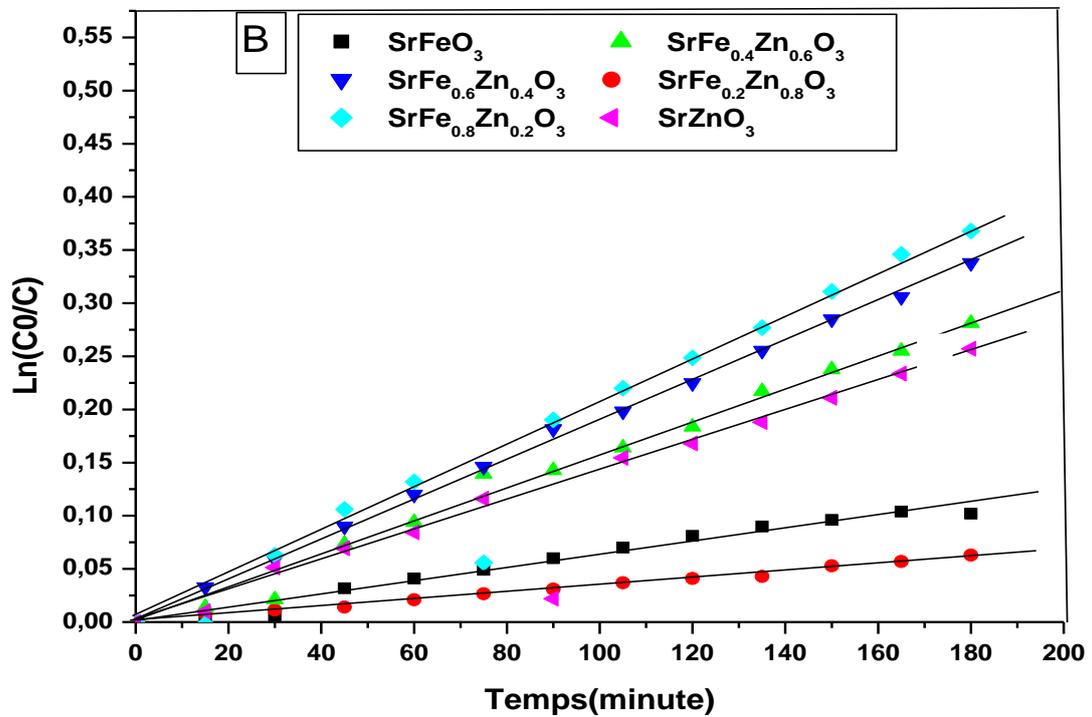
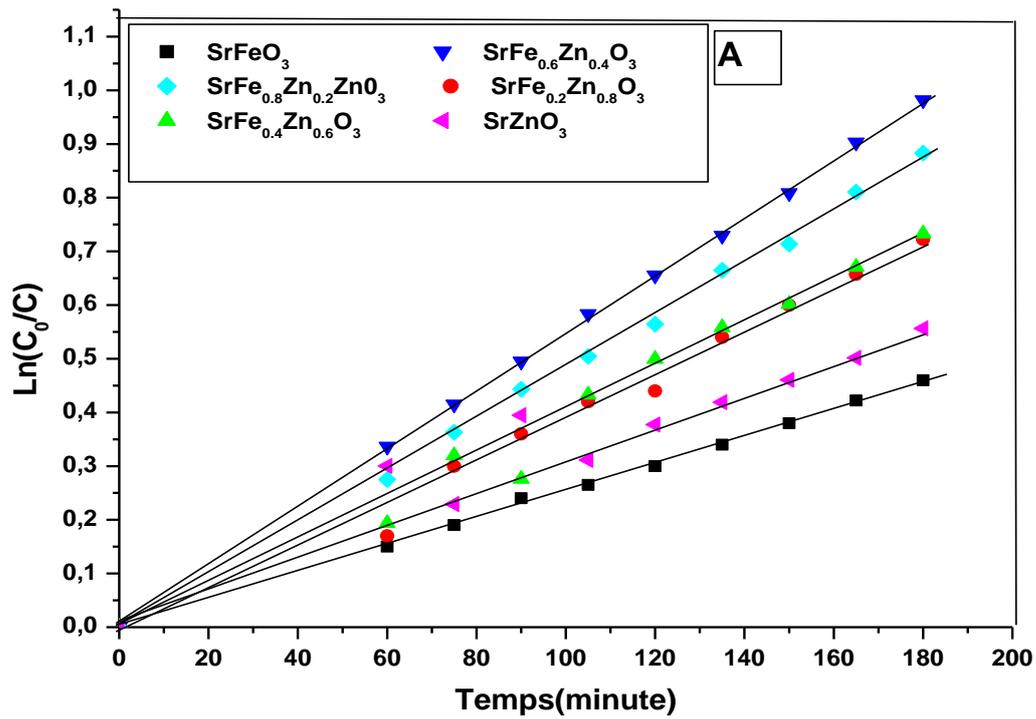


Figure (IV.9) : cinétique de dégradation de BM par $SrFe_{1-x}Zn_xO_3$ avec différent teneur en Zn ($X= 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$) avec irradiation visible (A : irradiation visible, B : irradiation UV avec $PH=11$ et $C=5ppm$)

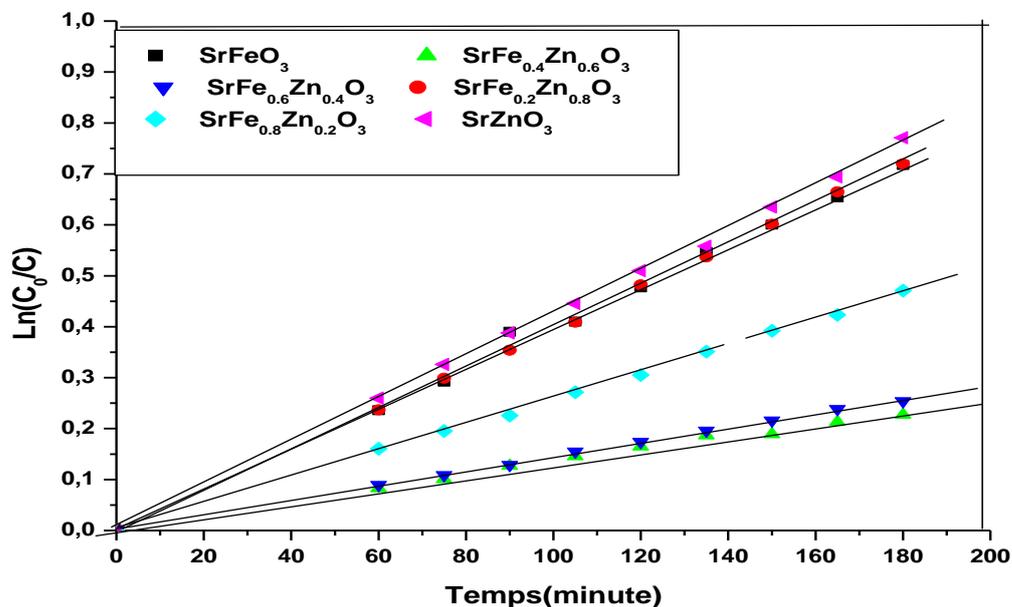


Figure (IV.10) : cinétique de dégradation de BM par $SrFe_{1-x}Zn_xO_3$ avec différent teneur en Zn ($X= 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$) avec irradiation visible ($PH=7$, et $C=5ppm$)

A partir de ces figures de $\ln(C_0/C)=f(t)$ les résultats de la photolyse BM suivent un modèle cinétique de premier ordre. La linéarisation de ces résultats par le modèle L-H est une ligne droite passant par l'origine, montrant une très bonne linéarité. La pente de la droite indique la constante de vitesse. Les différentes valeurs de ce paramètre sont résumées dans le tableau IV.6

Tableau (IV-6) : valeur des constantes de vitesse apparente pour la dégradation de BM sur les différents catalyseurs en lumière UV-visible à PH=7 et PH=11

	<i>DANS VISIBLE</i>				<i>DANS UV</i>	
	PH=7		PH=11		PH=11	
Catalyseur	Kapp (min ⁻¹)	R ²	Kapp (min ⁻¹)	R ²	Kapp (min ⁻¹)	R ²
SrFeO ₃	0,0025	0,99	0,00392	0,965	0,00085	0,95
SrFe _{0,2} Zn _{0,8} O ₃	0,0028	0,71	0,00314	0,756	0,0007	0,86
SrFe _{0,4} Zn _{0,6} O ₃	0,0032	0,88	0,00221	0,889	0,0187	0,86
SrFe _{0,6} Zn _{0,4} O ₃	0,0043	0,86	0,00156	0,988	0,0019	0,93
SrFe _{0,8} Zn _{0,2} O ₃	0,0038	0,84	0,00259	0,99	0,0025	0,94
SrZnO ₃	0,0023	0,85	0,004308	0,91	0,0023	0,82

A partir de ces résultats, on peut voir le coefficient de corrélation de la droite ($\ln(C_0/C)=f(t)$ est très proche de 1). Ce résultat montre que le modèle primaire est le mieux adapté pour décrire la photodégradation du BM par SrFeO₃ pur et dopée par Zn. La validité du modèle L-H confirme que la réaction de photodégradation se produit presque complètement sur la surface du catalyseur.

IV.2.3. Effet de la masse du catalyseur

La détermination de la masse optimale du photocatalyseur utilisé est un paramètre important, car il peut affecter le taux de dégradation des polluants. L'étude de l'effet de la masse est réalisé en faisant varier sa masse entre 0,01 et 0,03g pour une solution de colorant (BM) à 5 ppm sous la lumière visible. Nous avons présenté les résultats obtenus de dégradation du BM pour différentes masses de catalyseur SrFeO₃ dans la figure **IV.9**.

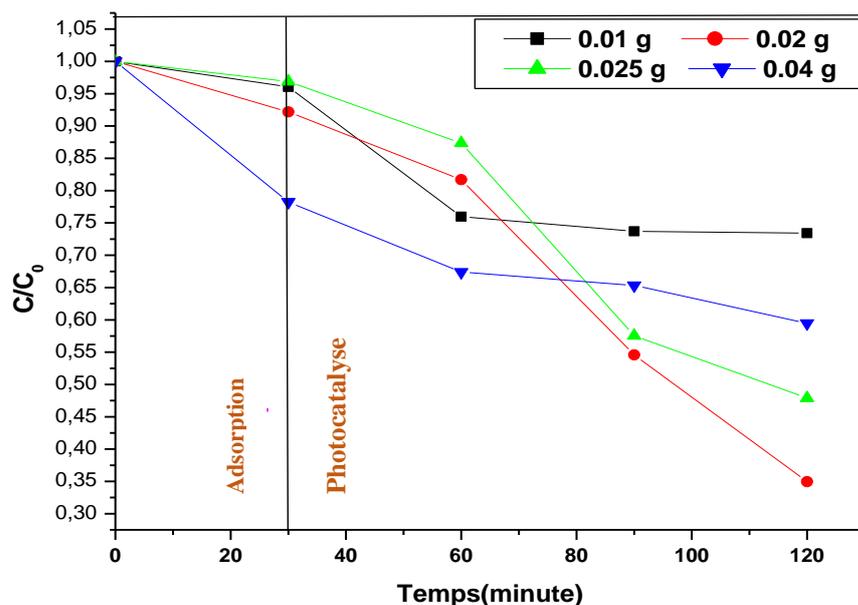


Figure IV.11 : Effet de la masse du SrFeO₃ sur la photodégradation dans le visible du BM ($C = 5\text{ppm}$, $pH = 11$)

Les résultats obtenus montrent que le pourcentage de dégradation augmente avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur, cela peut être dû au fait que l'augmentation de la quantité de photocatalyseur qui augmente le nombre de sites efficaces et par conséquent conduit une production accrue de radicaux OH^\bullet . La masse optimale du photocatalyseur pour la photodégradation du BM est de 0,02g. En effet, le nombre de molécules du BM adsorbées a augmenté en raison d'une augmentation du nombre de particules de photocatalyseur et donc du nombre de sites actifs, entraînant une augmentation de la photodégradation. Toutefois, au-dessus d'une certaine valeur, la vitesse devient indépendante de cette masse de catalyseur. Une valeur limite correspondant à l'adsorption complète des photons et la photodégradation reste stable. Ceci peut être attribué à l'agglomération des particules de photocatalyseur. En plus et à une certaine masse du photocatalyseur utilisé, toute la surface est illuminée par un rayonnement UV, au-delà de cette quantité, un effet d'écran généré par les particules voisines peut masquer et empêcher une partie de la surface photosensible [65].

D'après les résultats obtenus on remarque la dégradation passe de 26% pour la masse 0.01g à 65% pour la masse 0.02 ensuite elle diminue jusqu'à 40% pour une masse de 0.03g. Le meilleur taux de dégradation de BM est 65% pour $m=0,02$ et est retenue pour le reste de notre étude.

Les différents résultats obtenus sont regroupé dans le tableau IV. 7.

Tableau IV.7 : *Le taux de dégradation de BM sur SrFeO₃ à différent masse.*

La masse (g)	Le taux de dégradation R(%)
0,01	26
0,02	65
0,025	51
0,03	40

IV.2.4. Effet du pH sur la photodégradation du BM

Le pH est l'un des paramètres les plus importants pouvant affecter aussi bien la charge des molécules en solution que la charge de la surface de SrFeO₃. Nous avons voulu étudier dans cette partie l'effet du pH, qui influent sur la dégradation des polluants organiques, pour voir l'influence de ce dernier nous avons lancé une série d'essais, ou nous avons fait varier le pH de la solution (acide, neutre, basique) avec les valeurs suivante :2 ;4 ;7 ;9 et 11. (c=5ppm ,m=0,02g). Le pH a été ajusté par addition de NaOH pour le milieu basique et HCl pour le milieu acide. Les résultats obtenus sont donnés sur la Figure IV.12.

Selon les résultats obtenus on constate que la dégradation photocatalytique est meilleure en milieu basique. Ce résultat peut s'expliquer par la charge négative de nos catalyseurs en milieu basique, et la basicité du colorant cible (colorant cationique). En milieu basique, les forces attractives entre les colorants cationiques et la surface du photocatalyseur seraient favorables à l'adsorption. L'efficacité de la photodégradation sera donc favorisée par un pH élevé. En revanche, à pH faible, la surface du photocatalyseur sera chargée positivement et les forces de répulsion entre la surface photocatalytique et le colorant cationique conduiront à une diminution de l'efficacité de la photodégradation du colorant. Le pH alcalin favorise la formation des radicaux OH[•] et la présence d'une grande quantité d'ions hydroxyles dans le milieu réactionnel, ce qui accélère la dégradation photocatalytique du colorant de façon significative.

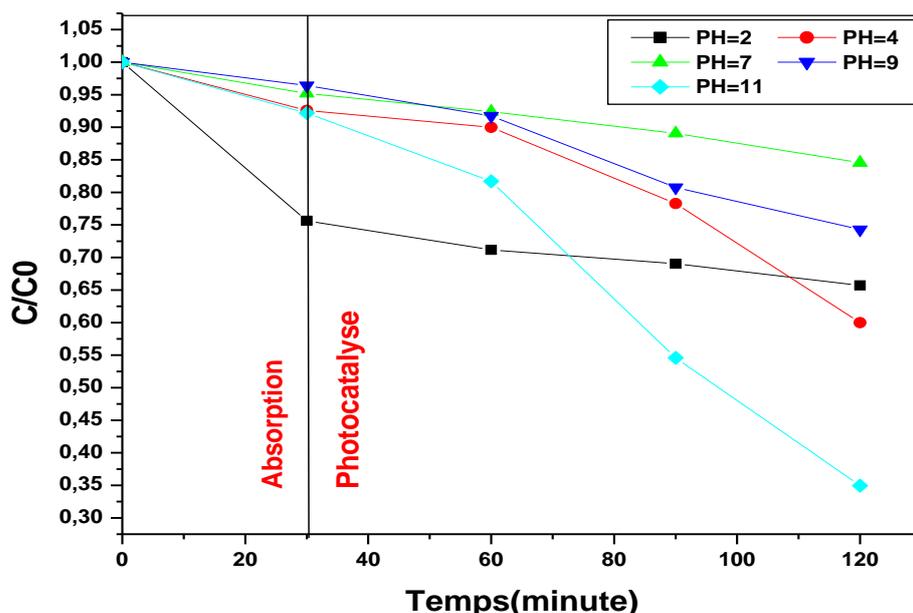


Figure IV.12: Effet du pH sur la photodégradation du BM sous lumière visible ($C = 5 \text{ ppm}$, Masse = 0,02g).

La photodégradation du BM est plus efficace à pH=11 et son rendement d'élimination est de 65%. Donc on constate que la meilleure dégradation de BM est à PH basique.

IV.3. Conclusion

L'étude d'Effet des différents paramètres opératoires qui affectent la dégradation photocatalytique, a montré que:

- ❖ la photocatalyse est un procédé efficace qui permet la dégradation de polluants organique.
- ❖ Les résultats obtenus ont été attribués à la réponse optique de ces solides dans le visible.
- ❖ La photodégradation dépend de la concentration initiale en BM. La vitesse de dégradation Initiale augmente à mesure que la concentration initiale du BM diminue. Ce résultat peut être décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.
- ❖ Le pH est un paramètre à prendre en considération. L'efficacité est meilleure des valeurs de PH base.

Conclusion Générale

La photocatalyse présente une des solutions pour limiter les problèmes liés à la pollution de l'environnement et de l'eau. Elle est considérée comme une d'excellentes voie pour dégrader les polluants organiques en particulier les produits pharmaceutiques grâce à des processus d'oxydations avancés.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation d'une pérovskite de type $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$, et d'étudier leur activité photocatalytique et l'effet de différents paramètres sur cette dernière au cours de la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène dans l'eau.

Pour atteindre notre objectif on a choisi la méthode sol-gel comme méthode de préparation, les échantillons préparés sont calcinés à 700°C , et ils ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimique, à savoir: la fluorescence X, la diffraction des rayons X (DRX), l'infrarouge FTIR, photoluminescence(PL), et UV solide. Nous avons également étudié l'activité photocatalytique des catalyseurs $\text{SrFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ et ainsi que l'influence des différents paramètres affectant la cinétique de la photocatalyse. Les résultats de la DRX ont été confirmé par analyse IRTF.

L'analyse par diffraction des rayons X à montré la formation de la structure perovskite à 700°C . Celle-ci est accompagnée de phases secondaires : SrO_2 , ZnO , FeO_2 , il est donc nécessaire de calciné à une température plus élevé ou augmenter le temps de calcination.

L'obtention de nanoparticules perovskites à été confirmée par le calcul de la taille des particules par la loi de Debye Scherrer. Cette taille diminue avec la substitution de Fe par Zn.

Les propriétés optique des perovskites synthetisé mesuré par UV-vis solide montre que ces derniers absorbent dans le visible, la valeur de l'énergie de gap varie entre 1,7 et 3,1 eV l'analyse par photoluminescence PL confirme ce résultat par la présence des défauts de structure ou /et la présence de phases secondaires.

L'effet du pH pour le procédé photocatalytique, montre qu'en augmentant le pH de la solution le rendement de la dégradation augmente. L'étude de l'influence du pH sur la photodégradation du colorant montre, que le taux de dégradation de notre colorant est plus important aux pH basiques (pH=11). Ce qui est dû à la nature cationique de notre colorant car à ce pH qui supérieur au pH PZc, notre catalyseur est chargé négativement, ce qui augmente

l'attraction catalyseur-colorant, et par conséquent le tau de BM adsorbé augmente et la dégradation augmente également puisque la catalyse est un phénomène de surface.

Dans un seconde temps, nous avons étudié l'effet de concentration du catalyseur sur le tau dégradation du BM, nous avons trouvé, que l'augmentation de la concentration du catalyseur diminue le rendement de la dégradation. Donc la photocatalyse est une méthode adaptée à la dégradation des polluants en faible concentration en solution aqueuse.

La photodégradation de BM en présence de SrFeO_3 est plus importante sous la lumière visible que sous la lumière UV. Le pourcentage de dégradation atteint 60% pour SrFeO_3 en visible contre 40% de dégradation en UV. Ce résultat est attribué à la réponse de ce type de catalyseur dans le visible et son énergie de gap.

L'étude de l'effet de la masse du catalyseur présente une grande importance sur la dégradation du polluant, du fait que la dégradation de ce dernier augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur et passe par un maximum à partir de 0.02g de catalyseur ensuite diminue pour atteindre un tau de dégradation de 40% à pour ue masse de 0.03g. Ceci peut être attribué à l'agglomération des particules de photocatalyseur.

Références bibliographiques

Référence bibliographique

- [1] Mekhalif F. Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire de Magister. Université de Skikda (Algérie), 2009.
- [2] N. Nehme Evaluation de la qualité de l'eau du bassin inférieur de la rivière de Litani, Liban: approche environnementale. Thèse de Doctorat. Université de Lorraine (France), 2014.
- [3] Rowan JB, Andrew TH. Review of major design and scale-up considerations for solar photocatalytic reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2009;48:8890-8905
- [4] Michael GW, Emily LW, James RM, Shannon WB, Qixi M, Elizabeth AS, et al. Solar water splitting cells. *Chemical Reviews*. 2010;110:6446-6473
- [5] Ramade F, (2000), «les polluants de l'environnement et de l'homme» dictionnaire encyclopédique des pollutions, Ediscience international, Paris, pages 428.
- [6] Jeng H. (2007). *Encyclopedia of Cancer and Society*. Ed. Graham Colditz. , Los Angeles: Sage Publications Inc. 2: 695-697.
- [7] Schmitzberger K, (2008).La prévention des pollution, la pollution de l'eau, édition agence de l'eau,rhin-Meuse,p127-130.
- [8] Gaujous D., (1995).la pollution des milieux aquatiques, aide-mémoire.2e édition.11, rue Lavoisier.200 p.
- [9] Zollinger H., *ColorChemistry. Synthesis, Properties and Applications of OrganicDyes and Pigments*, 2nd Ed, VCH, 1991.
- [10] Brissaud f, Heurteaux P, Podlejski J, Moutonnet P., (1982). Transferts dispersifs et propagation de pesticides dans un sol de rizière inondée ; *Journal of Hydrology Volume 57*, P 233–245.
- [11] Fdil F. 2004. Etude de la biodégradation des herbicides chlorophenoxyalcanoïques par des procédés photochimiques et électrochimiques, applications environnementales. Thèse de Doctorat. Université de Marne-La-Vallée (France).
- [12] Kankou Mohamed Ould Sid Ahmed., 2004. Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mautitanie-Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides. Thèse Doctorat. Université de Limoges (France).
- [13] Jeannot, R., Lemièrre B., Chiron S. Augustin F. & Darmendrail D., 2000. Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement. France.
- [14] Fava L., Orrù M. A., Crobe A., Barra Caracciolo A., Bottoni P. & Funari E., 2005. Pesticides metabolites as contaminants of ground water resources: assessment of the

Référence bibliographique

leaching potential treatment of endosulfan sulphate, 2,6-dichlorobenzoic acid, 3,4-dichloroaniline, 2,4-dichlorophenol and 4-chloro-2-methyl phenol. *Microchemical journal*, 79: 207-211.

[15] Kleywegt S, Smyth S-A, Parrott J, Schaefer K, Lagacé E, Payne M, Topp E, Beck A, McLaughlin A & Ostapyk K (2007) *Produits Pharmaceutiques Et Produits D'hygiène Personnelle Dans L'environnement Canadien : Recherches Et Directives, Série De Rapports D'évaluation Scientifique De L'inre*. Environnement Canada. 61 p

[16] IMS Health (2011) *Total Unaudited and Audited Global Pharmaceutical Market by Region* ImsHealthMarketPrognosis.

[17] G.P.ATHEBA, *Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé*, l'université paulverlaine, metz ,2009.

[18] W.W.Eckenfelder, *gestion des eaux usées urbaines et industrielles, édition technique et documentation (la voisier) ; 1965-1982*.

[19] B.TRIFL, *traitement des polluants organiques persistants par d'écharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharge glissantes (Glidarc)*. *Analytical chemistry*. Université pierre et Marie Curie-Paris VI ,2012.France.

[20] (FEN, 2000). -

[21] M.V. Orna, *Chemistry, Color, and Art*, *J.Che. Edu*, 78 (2001) 1305-1311.

[22] F. Pozzi, *Development of innovative analytical procedures for the identification of organic colorants of interest in art and archaeology*, *Thèse de Doctorat*, Université de Milan (2010-2011). [43] H.L. Needles, *Textile fibers, dyes, finishes, and processes*, Noyes Publications Mill Road, Park Ridge, New Jersey, USA, (1986)

[23] S.J .Allen and J. Koumanova; *Chem, Techol, metall*; 3 (2005) 175-192.

[24] A.D. Laurent, V. Whathelet, M. Bouhy, D. Jacquemin and E. Perpète, *Simulation de la Perception des couleurs de colorants organiques*. *Techniques de l'Ingénieur*, AF 6810, (2010) 3-4.

[25] M. Flandrin-Bletty, *Technologie et chimie des textiles*. 2 ème Edition Cepadues, Toulouse, 1991,185.

[26] L. Howard. *Needles, Textile fibers, dyes, finish and processes*, Noyes publication New Jersey, USA (1986).

[27] H.L. Needles, *Textile fibers, dyes, finishes, and processes*, Noyes Publications Mill Road, Park Ridge, New Jersey, USA, (1986).

Référence bibliographique

- [28] L. Singh, V.P. Singh, Textile Dyes Degradation: A Microbial Approach for Biodegradation of Pollutants, Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters, Environmental Science and Engineering, Springer International Publishing Switzerland (2015) 187-204.
- [29] (Carmen Daniela, 2012; Daset Susmita, 2016).
- [30] (Sudha et al., 2014; Kirti et al., 2014).
- [31] Sudha M., Saranya A., Selvakumar G. et Sivakumar N., (2014). Dégradation microbienne des colorants azoïques: une revue, Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci. 3 (2), 670–690.
- [32] Kirti K., Amita S., Priti S. et Jyoti S., (2014) . Le monde coloré des microbes: les caroténoïdes et leurs applications, Adv. Biol. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/837891>
- [33] V.K.Gupta, J.R.Varshney, S.b., V.K., Removal of Reactofix Navy Blue 2 GFN from aqueous solutions using adsorption technique , J.Colloid Interface. Sci, 307 (2007) 326-332.
- [34] R.D.Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), Thèse de Doctorat, université des Sciences et Technologies de Lille et l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2011).
- [35] M. Auta, B.H. Hameed .Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal 237 (2014) 352–361.
- [36] Lei Yu, Yong-ming lu. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J. Environ. Chem. Eng. 2 (2014) 220-229.
- [37] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. Journal of Saudi Chemical Society (2011).
- [38] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilibria 317 (2012) 9-14. I.
- [39] Gulkaya, G.A Surucu, F.B Dilek. « Importance of H₂O₂/ Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing waste water ». J. Hazardous Materials. Vol 136, 2006, P 763-769.
- [40] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total

Référence bibliographique

Environment, 366 (2006) 409-426.

[41] N.P. Cheremisinoff. Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Boston, 2002.

[42] S.A. Avlonitis, I. Poullos, D. Sotiriou, M. Pappas, K. Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. Desalination 221 (2008) 259–267.

[43] T. Robinson, G. Mcmulian, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77 (2001) 247-255.

[44] : G.P. Atheba, Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, 2009.

[45] : M. Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.

[46] : S. Helali, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), Thèse de doctorat, Lyon, 2012

[47] : Parmon, V.; Emeline, A. V.; Serpone, N. International Journal of Photoenergy 2002,4.

[48] : Mills, A.; Hunte, S. L. Journal of Photochemistry and Photobiology 1997, 108, 1.

[49] : Piscopo, A. Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz, 2002.

[50] : Amouyal, E. (2003, June). Photochimie supramoléculaire et complexes de coordination. In Journal de Physique IV (Proceedings) (Vol. 108, pp. 239-242). EDP sciences.

[51] : Hermann et al. 1999, 1995,

[52] : Mahmoud Lebid, Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO₃, Université mohamed kheider-biskra, 2012

[53] : Mahmoud Lebid, Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium, Université Mohamed Kheider Biskra, 2016

[54] : Goodenough JB, Zhou J-SXX. Transport properties. In : Goodenough JB, editor. Localized to itinerant electronic transition in perovskite oxides. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg ; 2001. p.17–113.

[55] : Zhang, R., Jiang, B. and CAO, W. elastic piezoelectric and dielectric properties of multidomain. 0.67PB(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.33PbTiO₃ single crystals. Journal of applied Physics,

Référence bibliographique

2001.90 (7) : p 3471-3475

[56] : Delphine Lebeugle. Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques BiFeO₃ et Bi_{0.45}Dy_{0.55}FeO₃. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2007.

[57] : G. Scacchi, M. Bouchy, J-F. Foucault, O. Zahraa, Cinétique et catalyse, TEC&DOC LAVOISIER, 1996

[58] : Guettaï et Ait Amar 2005, Chen et Ray 1999, Vulliet et al. 2003, Sleiman et al. 2007, Lin et al. 2009.

[59] : Bouzaida et al. 2004, Guetaï-Part II 2005, Zhan et al. 1998, Liu et al. 1999 Herrmann et al. 1999, Aarthi et Madras 2007.

[60] : Piscopo, A. Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz, 2002.

[61] : U. I. Gaya and A. H. Abdullah, J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev. **9**, 1 (2008).

[62] : S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, Catal. Today **147**, 1 (2009).

[63] : M. N. Chong, B. Jin, C. W. Chow, and C. Saint, Water Res. **44**, 2997 (2010).

[64] : G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucault, and O. Zahraa, Lavoisier Paris (1996).

[65] : Epitaxie par jets moléculaires, mecapower.free.fr /-19k-.

[66] : Y.Zheng, J.c.boulliard, D.Demaille , A.Soyer, J.F.Pétrof. laboratoire de minéralogie-cristallographie, univ. Pierre et marie Curie (PARIS VI) et (paris VII), CNRS UMR 7590, France. Aspects structuraux et magnétique des cristaux ZnO et de film Zn_{1-x}Mn_xO , Zn_{1-x}CoxO épitaxiés par ablation laser sur substrats de ZnO (00.1).

[67] : A. Sclafani, J.M. Herrmann, Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, The Journal of Physical Chemistry 100 (1996) 13655-13661

[68] : Calza, P., Pelizzetti, E., Mogyorósi, K., Kun, R., Dékány, I., Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion. Applied Catalysis B:Environmental 72 (2007), 314-321.

[69] : D. Barthelmy, Mineralogy Database, Webmineral, Online under, 2007

[70] : Cristian Perca, Structure cristalline et magnétique de perovskites RBaMn₂O_{6-d} (où d=0 et 0.5). Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2005.

Référence bibliographique

- [71] : Ciprian bodgan JURCA, Synthèse et caractérisation de pérovskites double magnétorésistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, thèse doctorat, Université Paris XI (2004).
- [72] : Guilhermina Ferreira Teixeira 1, Euripedes Silva Junior 2, Ramon Vilela 1, Maria Aparecida Zaghete 2 and Flávio Colmati 1 ; Catalysts 2019, 9, 721.
- [773] : <http://www.chemexplore.net/ReO3-NiO.htm>
- [74] : C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, Chem. Rev. 93 (1993) 1205.
- [75] : R.I. Hines, “Atomistic simulation and ab-initio studies of polar solids”, Thèse, Bristol, 1997
- [76] : A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry (Oxford University Press, 2012).
- [77] : O. Haas, F. Holzer, S. Muller, J.M. McBreen, X.Q. Yang, X. Sun, M. Balasubramanian, Electrochimica. Acta. 47 (2002) 365.
- [78] : V. Hermann, D. Dutriat, S. Muller, Ch. Comninellis, Electrochimica. Acta. 46 (2000) 365.
- [79] : M. V. Partrakeev et al. Electron / hole and ion transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ a d. solid state chemistry (2003) 219-231.
- [80] : N. salhi et al. hydrogen production by catalytic steam Reforming of methan on Ni catalysts prepared by Impregnation Under Microwave Irradiation Heating applied chemical sciences research (2017) 2328-2827.
- [81] : Rajesh, J.T. ; Praveen, K.S. ; Ramchandra, G.K.; Raksh, V.J. Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO_2 . Sci. Technol. Adv. Mat. 2007, 8, 455
- [82] : Wei Wang, a Moses O. Tade´a and Zongping Shao*ab, Research progress of perovskite materials in photocatalysis and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment, Chem Soc Rev, (2015)
- [83] : Pushkar Kanhere 1,2, and Zhong Chen 1,2, A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts, molecules, (2014)
- [84] : F. Urbach, Phys Rev, 92 (1953) 1324.
- [85] : M. Caglar, Y. Caglar and S. Ilcan, Journal of optoelectronics and advanced materials, 8 (2006) 1410 – 1413.