



Mémoire de Master

Présenté par :

- YARIK SAMIA
- MOUSSOUS LYNDA

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Analyses chimiques

Thème :

Dégradation des polluants organiques par des catalyseurs de type pérovskite/TiO₂

Soutenu le : 30/06/2016 à 13h00

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mr. MOSTEFAOUI TOUFIK	Département Physique	Président
M ^{me} . KOUACHI KAHINA	Département Biologie	Examinatrice
Mr. SOUALAH AHCENE	Département Génie des Procédé	Encadreur
M ^{me} . FOURA GHANIA	Département Chimie	invité

2015-2016

Remerciements

Tout d'abord nous remercions le Bon Dieu pour le courage qu'il nous a donné pour la réalisation de ce modeste travail.

Notre profonde gratitude va à notre promoteur Mr SOUALAH.A pour l'honneur qu'Il nous a fait en nous encadrant, pour ses précieux conseils, orientations et la confiance placée en nous.

Nous remercions ainsi monsieur le président Mr MOSTEFAOUI et madame l'examinatrice Mm KOUACHI d'avoir acceptés de jugé notre travail.

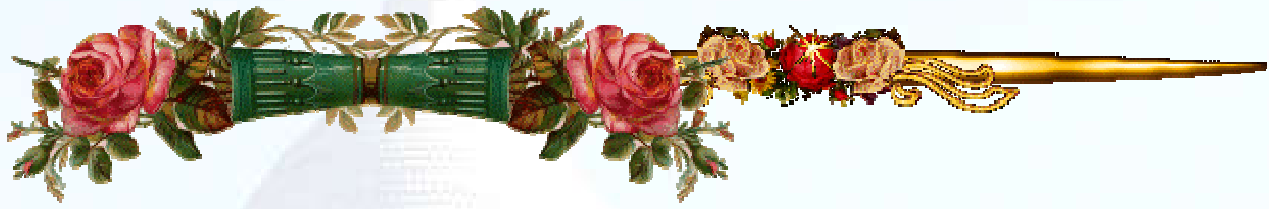
Nous aimons également remercier

Mme FOURA, pour ses conseils et orientations, Mr BOUHALI d'avoir mis à notre disposition les moyens nécessaires pour la réalisation de notre étude.

Mme SIFAOUI, Melle TOUATI, Mr GUETTAF ainsi que tous les responsables et le personnel pour leur entière disponibilité et coopération lors de la réalisation de ce travail.

Nos enseignants ayant contribués de près ou de loin à notre formation.

Finalement on tient à exprimer notre reconnaissance envers nos familles respectives et toutes les personnes qui ont participés de près ou de loin à nos recherches et à l'élaboration de notre mémoire.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents que j'aime beaucoup et qui m'ont toujours encouragé.

Mes chers frères NASSIM et BILAL

Mes chères sœurs SIHAM et YASMINE

Ma famille YARIK

A tous mes amis surtout IDIR et SIHAM, mes collègues,

Ma binôme LYNDIA

Et tous ce qui m'aime.

SAMIA YARIK



Dédicaces

Que ce travail témoigne de mes respects :

A mes parents :

Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études.

Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux,

Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

*A mes Deux sœurs, à leurs maris, à leurs enfants et à mes deux frères.
A la famille MOUSSOUS et HAMITOUCHE, Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.*

A mon fiancé HASSEN :

Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance envers lui.

A toutes mes amies : Nawal, Saloua, Baya, Kahina,

A toute la promotion master 2016 chimie analyse

A ma binôme : Samia.

LYNDA MOUSSOUS

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1: Principe de la photocatalyse.....	11
Figure I.2: Transition de phase de l'oxyde de titane.....	12
Figure I.3: Structures cristallographiques de TiO_2	13
Figure I.4: Structure pérovskite avec formule chimique ABO_3	15
Figure I.5: Structure pérovskite cubique ABO_3 du LSMO.....	16

CHAPITRE II

Figure II.1 : Courbe d'étalonnage du l'indigo carmine.....	21
Figure II.2 : Courbe d'étalonnage du l'ibuprofène.....	21
Figure II.3. Photo du réacteur utilisé.....	22
Figure II.4 : Appareil DRX utilisé.....	23
Figure II.5 : Appareil MEB utilisé.....	24
Figure II.6 : Le spectromètre utilisé.....	25

CHAPITRE III

Figure III.1. Diagrammes de diffraction X de poudre LSMO.....	26
Figure III.2 : Diffractogrammes LSMO/ TiO_2 pour différentes teneurs en LSMO.....	27
Figure III.3 : Distribution de la taille des cristallites en fonction de la teneur en LMSO.....	29
Figure III. 4 : Spectre EDX des poudres des catalyseurs : (a) TiO_2 pur, (b) 0.1% LSMO/ TiO_2 , (c) 1% LSMO/ TiO_2 , (d) LSMO pur.....	30
Figure III.5: Micrographies MEB des différents catalyseurs : (a) TiO_2 , (b) LSMO, (c) 0,1% LSMO/ TiO_2 , (d) 1% LSMO/ TiO_2	32
Figure III.6 : Cinétique de dégradation de l'indigo carmine par TiO_2 sol-gel et TiO_2 P25.....	33
Figure III.7 : Effet de la teneur en LSMO/ TiO_2 sur la dégradation de l'indigo carmine.....	34
Figure III.8 : Cinétique de la dégradation du colorant indigo carmine sous la lumière	

UV	36
Figure III.9 : Cinétique de dégradation de l'indigo carmine pour différents types de Catalyseurs.....	37
Figure III.10 : Cinétique de dégradation du colorant indigo carmine sous la lumière Visible.....	38
Figure III.11 : Cinétique de dégradation de l'ibuprofène par TiO ₂ synthétisée et TiO ₂ p25 sous lumière UV et Visible.....	39
Figure III.12 : Cinétique de la dégradation du l'ibuprofène sous lumière UV.....	40
Figure III.13: Cinétique de la dégradation du l'ibuprofène sous lumière Visible.....	41

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité Croissante.....	4
Tableau I.2 : Classification chimique des colorants.....	6
Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants.....	7
Tableau I.4 : Résume les valeurs des potentiels de bande de conduction (BC.), de bande de Valence (BV.), les valeurs de bande interdite (Eg) et les longueurs d'onde (λ) D'excitation.....	12

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimique de l'indigo carmine.....	18
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimique de l'ibuprofène.....	19
Tableau II.3 : Propriétés physico-chimique de l'isopropanol.....	19
Tableau II.4 : Propriétés physico-chimique de l'isopropoxyde de titane.....	20
Tableau II.5 : Les principales caractéristiques TiO ₂ P25	20

CHAPITRE III

Tableau.III.1. Résultats de la taille des cristallites des différents catalyseurs	29
Tableau.III.2 Composition chimique des différents éléments en pourcentage atomiques.....	31
Tableau III.3 : Valeurs de la constante de vitesse apparente pour différentes teneurs du LSMO.....	36
Tableau III.4 : Valeurs de la constante de vitesse apparente pour différentes teneurs du LSMO.....	38
Tableau III.5 : Valeurs de la constante de vitesse apparente pour TiO ₂ sol-gel et TiO ₂ P25.....	40

Tableau III.6 : Valeurs de la constante de vitesse apparente de l'ibuprofène pour différent catalyseurs	41
--	----

Liste des abréviations et symboles

BC : Bande de conduction.

BV : Bande Interdite.

Eg : L'énergie de gap

e^- : Electron.

h^+ : Lacune électronique (trou positif).

L-H : Langmuir-Hinshelwood.

POA : Procédés d'Oxydations Avancées.

UV : Ultra-violet.

LSMO : $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$

TiO₂ (P25) : Oxyde de titane commercial

TiO₂ sol-gel : Oxyde de titane synthétisé

C₀ : Concentration initiale en substrat (g/l)

C_t : Concentration de polluant à l'instant t (g/l)

K_{app} : Constante apparente de vitesse de réaction (min⁻¹)

λ : Longueur d'onde de la radiation (nm)

R² : Facteur de corrélation

β : L'intégral de la largeur a mi-hauteur (FWHM : Full Width of High Maximum) en radians

λ : Longueur d'onde (0.154 nm),

τ : Taille du grain (nm)

XRD : Diffraction des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

EDX : Energie de dispersion des rayons X

A : Absorbance ou densité optique (sans dimension)

L : Epaisseur de la cellule de mesure en cm

Ceq : Concentration de la substance à l'équilibre (mole/l)

ϵ : Coefficient d'adsorption molaire (1/cm.mole)

I_0 : L'intensité du faisceau de référence

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

SOMMAIRE

Liste des abréviations et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction	01
I. Polluants organiques	03
I.1. Colorants synthétiques	03
I.2. Classifications des colorants	04
I.2.1. Classification chimique	04
I.2.2. Classification tinctorial	06
I.2.3. Indigo carmine	08
I.3. Les produits pharmaceutiques (Ibuprofène)	08
I.4. Nécessité de traiter les polluants organiques	08
I.5. Prédécedés des traitements des polluants organiques	08
I.5.1. Méthodes biologiques	09
I.5.2. Méthodes physiques	09
I.5.3. Méthode physico-chimique	09
I.5.4. Méthodes chimiques	10
I.6. La photocatalyse hétérogène	10
I.6.1. Principe	10
I.6.2. Le processus de la photocatalyse hétérogène	10
I.6.3. Catalyseurs utilisés	11
I.6.3.1. Le dioxyde de titane	11
I.6.3.1.1. Effet de la phase allotropique de TiO_2 sur l'activité photocatalytique	12
I.6.3.1.2. TiO_2 en suspension	14
I.6.3.2. Les oxydes de structure pérovskite ABO_3	14

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALE

II.1 Les produits chimiques utilisés	15
II.1.1. Colorant : Indigo carmine	18
II.1.2 Produit pharmaceutique : l'ibuprofène	18
II.1.3. Les réactifs utilisés pour la synthèse des catalyseurs	18
II.1.4. Les catalyseurs	19
II.1.5. Les pérovskites	20
II.2. Synthèse TiO ₂ par la méthode sol gel	20
II.3. Préparation des solutions aqueuses	20
II.4. Le dispositif expérimentale	21
II.4.1 Procédures expérimentales	22
II.5. Techniques utilisées	22
II.5.1. Diffraction des Rayons X (XRD)	23
II.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	23
II.5.3 Spectroscopie UV	23

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Caractérisation des différents catalyseurs	26
III.1.1. Diffraction des rayons X	26
III.1.2. Energie de dispersion des rayons X (EDX) et Microscopie électronique à balayage (MEB)	29
III.1.2.1. Composition atomique estimé par EDX	29
III.1.2.2. Morphologie	29
III.2. Application : Etude de la photodégradation des polluants organiques	31
III.2.1. Indigo carmine	32
III.2.1.1. Dégradation sous la lumière UV	33
III.2.1.2. Dégradation sous la lumière Visible	33
III.2.2. Ibuprofène	36
III.2.1.1. Dégradation sous la lumière UV et Visible.....	38
Conclusion	43

Références

Annexes

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, agro-alimentaire, pharmacie, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis toujours, le traitement des eaux s'est fait de manière biologique. Se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux, l'homme a alors construit des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques. Actuellement, dû au faible éventail de technologies de traitement in situ disponibles pour le traitement d'effluents contenant entre 1 et 10 g/L de DCO, une grande quantité d'industries ne peuvent traiter les eaux usées correctement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées pour que ces dernières puissent remplir les conditions exigées.

Durant les dernières années, beaucoup de recherches ont porté sur des nouvelles méthodes de traitement comme le procédé d'oxydation avancé.

L'objectif de notre étude est de mettre au point de nouveaux matériaux catalytiques appliqués dans ce procédé et qui est représenté par la photocatalyse hétérogène.

Dans ce contexte, nous avons étudié l'élimination d'un colorant « Indigo Carmine » et d'un produit pharmaceutique « Ibuprofène » en solution aqueuse.

CHAPITRE I :
SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

Cette partie sera dédiée à la présentation générale de différents types de polluants organiques étudiés ainsi que leur impact environnemental et enfin différents procédés de traitement avec les différents matériaux utilisés.

I. Polluants organiques

Les polluants organiques sont des substances organiques définies principalement par les propriétés suivantes : toxicité, la persistance dans l'environnement et le potentiel de bioaccumulation dans les tissus vivants.

L'industrie, l'agriculture, et nombreuses activités humaines conduisent à la pollution de l'eau. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux ménagères (bains, Eaux de cuisine etc.), les eaux rejetées par les hôpitaux...etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures.

I.1. Colorants synthétiques :

Les colorants sont des composés colorés, naturels ou synthétiques, en général ils sont organiques. Dans certaines conditions, ils possèdent la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ils se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible. Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique [3].

Ces matières organiques comportent dans leurs structures deux groupes fondamentaux : les chromophores et les auxchromes tableau (I.1), Les chromophores sont des systèmes à liaison π conjugués ou des complexes des métaux de transition, La coloration correspond à la transition possible après absorption du rayonnement lumineux entre ces différents niveaux d'énergie propre à chaque molécule. Ils sont utilisés pour Colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires[4].

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

<i>Groupements chromophores</i>	<i>Groupements auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxy (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Croupes donneurs d'électrons

I.2 Classification des colorants synthétiques :

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou leurs méthodes d'application aux différents substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques.

I.2.1. Classification chimique

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

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants [4,5].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> -Présence du groupe fonctionnel AZO (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques; - Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques; - Constituent 50 % de la production mondiale des colorants; - Se répartissent en colorants acides, basiques,

	directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés .
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none">- Les plus importants après les colorants azoïques;- Forme générale dérivée de l'anthracène;- Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher de groupes hydroxyles ou amino;- Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge;
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none">- Forme générale dérivée de l'indigo;- Résistance remarquable aux traitements de lavage;- Faible solidité à la lumière.
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none">- Présence de groupements hétérocycliques donateurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques;- Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none">- Présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés);- Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.

Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> - Intense fluorescence; - Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> - Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre; - Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.

I.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Cette dernière est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants [4,5].

Les colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Acides ou anionique	<ul style="list-style-type: none"> - très solubles dans l'eau grâce à leurs groupe sulfonate ou caboxylate. - Affinité élevée aux fibres textiles. - Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).

Basiques ou cationiques	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques). - Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres. - Faible résistance à la lumière.
Les colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> - Insolubles dans l'eau; - appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline leuccodérivés.
Les colorants Directs	<ul style="list-style-type: none"> - Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. - Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton). - Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. - Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. - Solubles dans l'eau.
Colorants à mordants	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Dispersés	<ul style="list-style-type: none"> - Très peu solubles dans l'eau - Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

I.2.3. Indigo carmine

L'indigo carmine, le composé modèle de cette étude, est un colorant de la classe des indigoïdes. Elle est largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et comme additifs en produits pharmaceutiques et alimentaires, ainsi que dans des diagnostics médicales.

I.3. Les produits pharmaceutiques :

Les médicaments jouent un rôle prépondérant dans l'amélioration de la qualité et de l'espérance de vie des populations. Chaque année des milliers de tonnes de produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine et vétérinaire pour traiter des symptômes, des maladies, des infections bactériennes, du stress ainsi que pour prévenir des grossesses et stimuler la croissance d'élevage agricole et aquacole. Cependant, ces molécules pharmaceutiques sont détectées dans les effluents et les milieux aquatiques dès les années 80, mais ce n'est que récemment que des études ont mis en relief la présence de ces produits dans ces milieux aqueux. Parmi ces produits, on trouve l'Ibuprofène qui est le médicament le plus prescrit comme anti-inflammatoire.

➤ Ibuprofène

L'ibuprofène est un médicament appartient à la classe des anti-inflammatoires non stéroïdiens, utilisé dans le traitement des douleurs légères à modérées, dans les états fébriles et dans le traitement de certaines maladies rhumatismales [6].

I.4.Nécessité de traiter les polluants organiques

L'utilisation des colorants, peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humaine.

Le déversement direct des effluents chargés en colorants dans les cours municipaux d'eaux usées et/ou dans l'environnement induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielle, colorations anormales et formation de sous-produits de décomposition cancérigènes [7]

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont

cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aigue. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application.

Les composés pharmaceutiques sont déversés de façon continue dans l'environnement et les organismes sont donc exposés à de faibles quantités sur le long terme. Bien que ces Substances soient retrouvées dans l'environnement aquatique à des concentrations très faibles, bien au-dessous des doses thérapeutiques utilisées, elles paraissent néanmoins suffisantes pour engendrer des effets adverses globaux ou spécifiques à un niveau cellulaire ou moléculaire (perturbation des mécanismes biochimiques, altération du patrimoine génétique...) [8].

Ces produits peuvent se retrouver dans l'environnement par différentes voies :

- Les rejets lors des procédés industriels de fabrication des substances (source mineure)
- Les rejets directs des médicaments non utilisés via les déchets ménagers ou via les réseaux d'assainissements (source non négligeable)
- Les rejets par excrétion suite à l'utilisation par le patient (source principale de contamination)

I.5. Procédés des traitements des polluants organiques

I.5.1. Méthodes biologiques

Cette méthode est basée sur la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes, On trouve deux types de traitement aérobie, qui nécessite la présence d'oxygène et anaérobie qui s'effectue à l'absence d'oxygène.

I.5.2. Méthodes physiques

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des polluants des effluents industriels.

➤ L'adsorption

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'absorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite une régénération [1].

I.5.3. Méthode physico-chimique

➤ Coagulation / floculation

Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant (chlorures d'aluminium, chlorures ferriques....) qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

La difficulté rencontrée avec l'utilisation des agents de coagulation- floculation, réside dans le fait qu'il est pratiquement impossible d'éliminer toute la quantité de colorants dans l'eau en plus de la mauvaise décantabilité des flocons formés[9].

I.5.4. Méthodes chimiques

L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques à de fortes concentrations.

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancés (AOPs) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Les AOPs sont basés essentiellement sur la production d'espèces actives et peu spécifiques telles que les radicaux hydroxyles[10].

Le traitement par photocatalyse est un Procédé d'Oxydation Avancée (POA) très efficace pour l'élimination de ces composés organiques solubles. Il peut conduire à la minéralisation complète de ces composés en gaz carbonique, eau et acides minéraux dans des conditions douces de pression et de température [1].

I.6. La photocatalyse hétérogène

I.6.1. Principe:

La photocatalyse hétérogène 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.

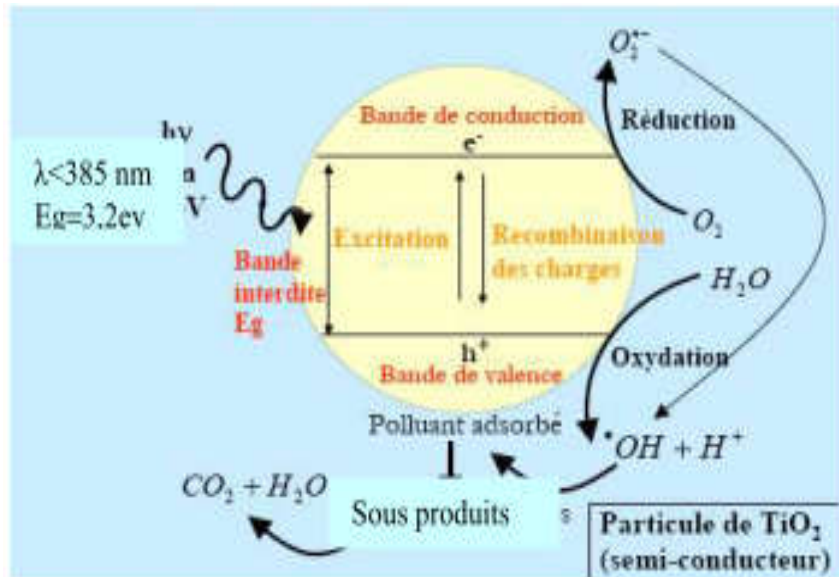


Figure I.1: Principe de la photocatalyse [11]

I.6.2. le processus de la photocatalyse hétérogène :

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se dérouler en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [12]:

- 1-Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur.
- 2-Adsorption sur le catalyseur.
- 3-Réactions d'oxydoréductions en surface.
- 4-Désorption du produit de la réaction.
- 5-Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène).

I.6.3. Catalyseurs utilisés :

Des semi-conducteurs photocatalytiques tels que TiO_2 , ZnO , CdS et CeO_2 ont été intensivement étudiés dans la dégradation des colorants [13].

Le **Tableau I.4** résume les valeurs des potentiels de bande de conduction (B.C.), de bande de valence (B.V.), les valeurs de bande interdite (E_g) et les longueurs d'onde (λ) d'excitation

Semi-conducteur	B.V. (V)	B.C. (V)	Gap (eV)	λ (nm)
TiO ₂ anatase	3.1	-0.1	3.2	387
SnO ₂	4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	1.4	-2.3	3.7	335
WO ₃	3.0	+0.2	2.8	443
CdS	2.1	-0.4	2.5	496
GaP	1.3	-1.0	2.3	539

I.6.3.1. Le dioxyde de titane

L'oxyde titane TiO₂ est le semi-conducteur plus largement étudiée pour les applications environnementales, grâce aux avantages considérables que présente ce composé, il est chimiquement et biologiquement inerte, très stable, non toxique, résiste à la corrosion chimique et il permet de travailler à température et à pression ambiante. Comme il présente l'inconvénient majeur tel que la courte vie des paire électron-trou et la pauvre capacité d'adsorption des composants organiques [14-16].

✚ Caractéristiques de TiO₂ :

Le TiO₂ peut être cristallisé en trois polymorphes différentes : anatase (tétraгонаle), rutile (tétraгонаle) et brookite (orthorhombique). L'anatase a été montrée comme étant la forme de TiO₂ la plus active [17]. 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 [18].



Figure I.2 : Transition de phase de l'oxyde de titane [19]

Les différentes structures cristallographiques du matériau de TiO₂ sont représentées dans Figure I.3.

Seuls 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.

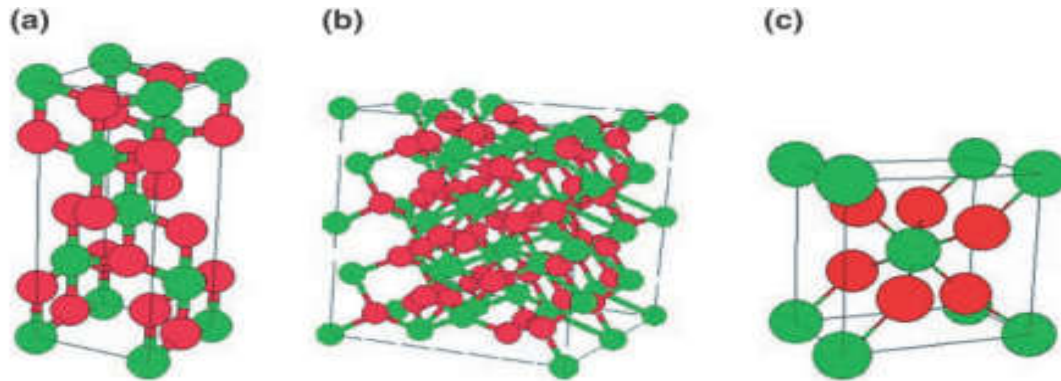
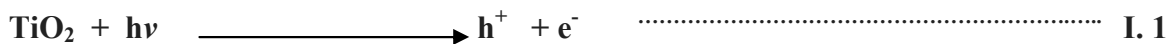


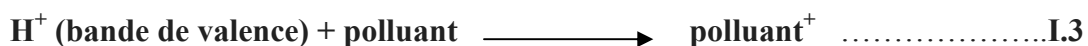
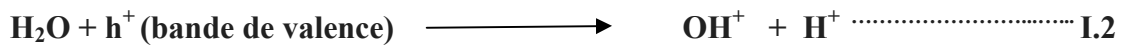
Figure I.3 : Structures cristallographiques de TiO₂ (Ti en vert, O₂ en rouge) (a) anatase, (b) brookite, (c) rutile [19].

🚧 Mode d'action photocatalytique de TiO₂

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation de TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 385 nm, correspondant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3,2 eV [19]



Un électron de la bande de valence, sort de la bande de conduction avec la formation d'un trou (h⁺). Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface du de TiO₂



Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (3) participent également à la dégradation de polluants :



Nous devons aussi considérer la réaction de recombinaison électron-trou en surface de TiO₂ :



La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons (Eq.5) dépend de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur.

La vitesse de diffusion des charges vers la surface des cristallites est déterminante pour la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ et donc pour la vitesse de dégradation du polluant. La vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux : la composition allotropique [20], la cristallinité [21], la taille des cristallites [22], et le taux de dopage ionique [23]. Ces facteurs ont une influence sur l'activité photocatalytique également. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule.

I.6.3.1.1. Effet de la phase allotropique de TiO_2 sur l'activité photocatalytique

L'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace que rutile et brookite en photocatalyse. Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO_2 sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer, l'absorption des photons UV (affectée par la taille des particules et la texture) sont des paramètres dont l'effet joue un rôle primordial sur la différence d'activité entre les deux variétés allotropiques.

Des travaux sur la photoconductivité comparée entre l'anatase et le rutile ont montré que la durée de vie des porteurs de charge, électrons et trous positifs, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile [20, 24]. La vitesse de recombinaison des porteurs de charge est significativement plus grande pour le rutile. Cette recombinaison ralentit la photodégradation des polluants car elle limite la formation des espèces oxydantes, nécessaires à la minéralisation des matières organiques adsorbées sur la surface des grains.

I.6.3.1.2. TiO_2 en suspension

La photocatalyse peut s'appliquer en solution ou en phase gazeuse en utilisant le catalyseur sous forme des particules en suspension ou supporté.

Des configurations de réacteur contenant des particules en suspension ont été proposées comme les plus efficaces par rapport aux catalyseurs immobilisés sur des supports solides [25]. La taille des particules influence deux caractéristiques importantes du photocatalyseur : sa surface spécifique et sa dispersion en solution. Diminuer la taille des

particules augmente la surface de contact et améliore la dispersion de la poudre en solution, favorisant ainsi les interactions photons/catalyseur/polluant [26].

I.6.3.2. Les oxydes de structure pérovskite ABO_3 :

Les composés pérovskite inorganique ont été découverts en 1839 et nommé d'après le minéralogiste russe L.A. Perovskit, Les matériaux de structure pérovskite ont de formule générale ABO_3 . En règle générale, A et B sont des cations, le cation A est situé au centre du cube, à l'intérieur d'une cavité cuboctaédrique formée par 12 anions O^{2-} , les cations B sont placés aux sommets du cube, les anions O^{2-} se trouvent au milieu des arêtes du cube, et forment un octaèdre autour de B. Un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 reliés par leurs sommets se forme autour des cations A [27, 28].

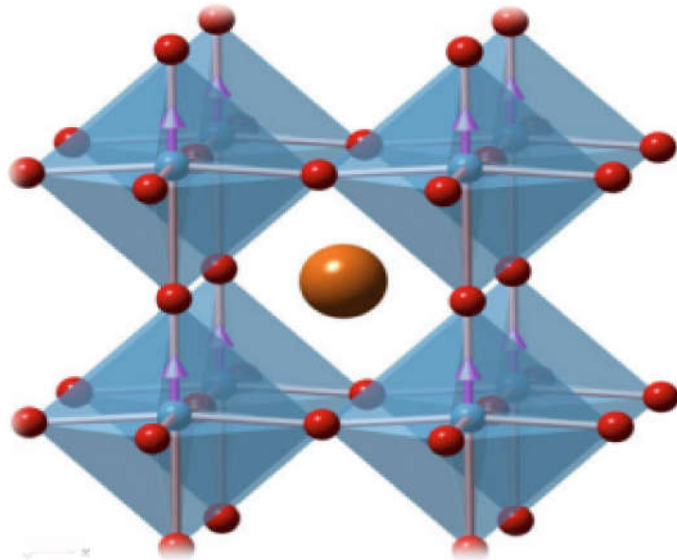


Figure I.4 : Structure pérovskite avec formule chimique ABO_3 . Les sphères rouges sont des atomes O, les sphères orange sont des atomes B, et les sphères bleues sont les atomes A [29].

✚ Les propriétés des pérovskites

Récemment, l'intérêt émergent se concentre sur le type pérovskite composés. Ceci est le résultat de la variété intéressante de ces composés en raison de leur composition et de la structure diversité. A savoir, ces composés présentent: la supraconductivité, la piézoélectricité ainsi la ferroélectricité et la magnétorésistance qui les considèrent comme l'un des matériaux techniques les plus importantes [30, 31].

➤ **La conductivité**

Elle est caractérisée par l'absence de résistance électrique et l'annulation du champ magnétique à l'intérieur du matériau à des températures très basses (la plupart des températures de transition T_c se situent entre 1 K et 11 K).

➤ **La piézoélectricité**

L'effet piézoélectrique repose sur la polarisabilité des matériaux diélectriques. Il existe deux effets piézoélectriques. L'effet direct apparaît sous l'action d'une contrainte mécanique, les faces du matériau se chargent, générant un champ électrique. Dans l'effet inverse, un potentiel électrique est appliqué aux extrémités du matériau qui se déforme.

➤ **La magnétorésistance :**

D'un point de vue général, la magnétorésistance (MR) se manifeste par la variation de la résistance d'un matériau soumis à un champ magnétique.

✚ **Caractéristique de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO)**

➤ **Structure de LSMO**

Les pérovskites manganates $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$, où A est un cation trivalent de lanthanide (par exemple La) et B est un cation divalent (par exemple, Ca, Sr, Ba et Pb) [29, 32]. LaMnO_3 dopé par Sr ou LSMO a un intérêt particulier en raison de leur grand potentiel pour les capteurs, sa bonne résistance magnétique et électrique, une bonne propriété d'oxydoréduction, une stabilité thermochimique et une performance catalytiques accordables [33,34].

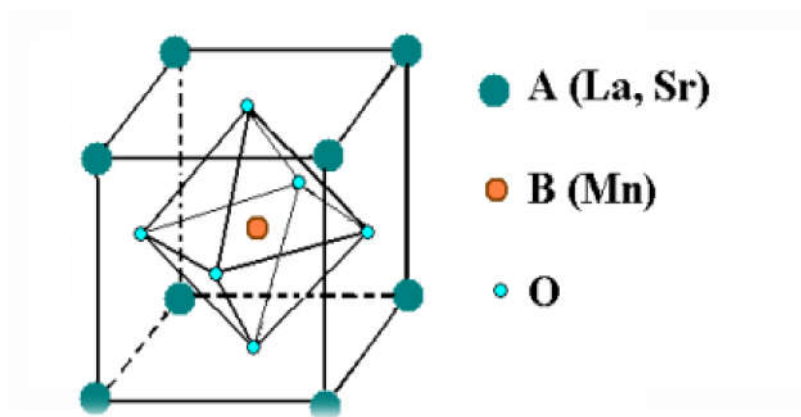


Figure I.5: Structure pérovskite cubique ABO_3 du LSMO

✚ Propriétés électrothermiques

Le dopage en x contrôle le nombre de porteurs de charges. Le caractère ferromagnétique métallique (FM) et le transport dépendant du spin se produit autour de $x \approx 0,3$, le système LSMO présente une transition ferromagnétique à paramagnétique. Même si le système est toujours métallique pour $T > T_C$ (360 K), la transition de la phase ferromagnétique à paramagnétique s'accompagne d'une grande variation de la résistivité électrique [35, 36].

✚ Les applications des pérovskites:

Les matériaux fonctionnels à base de pérovskite présentent une large application telle que Les applications biomédicales (l'imagerie par résonance magnétique (IRM), la délivrance de médicaments magnétiquement guidée, et hyperthermie), réfrigération magnétique, les applications potentielles dans des dispositifs tels que les dispositifs de mémoire, capteurs magnétiques sur le terrain, des détecteurs à infrarouge et d'enregistrement magnéto résistifs. [37-40].

CHAPITRE II :
METHODES ET MATERIELS

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALE

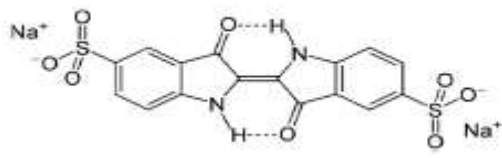
Ce chapitre présente le matériel, les différentes méthodes d'analyse et les protocoles expérimentaux qui s'en suivis pour une bonne quantification des résultats obtenus.

II.1. Les produits chimiques utilisés

II.1.1 Colorant : Indigo carmine

Le colorant indigo carmine utilisé pour cette étude appartient à la famille des colorants anionique, de son nom en nomenclature IUPAC : 3,3'-dioxo-2,2'-bisindolyden-5,5'-disulfonic acid disodium salt. Ce colorant est fourni par biochem-chemopharma. Ses propriétés chimiques et physiques sont présentées dans le tableau II.1.

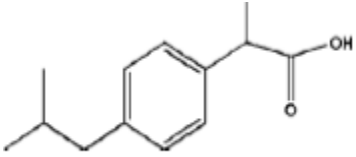
Tableau II.1 : propriétés physico-chimique de l'indigo carmine

Classe	Indigoïde
Formule Chimique	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
Poids Moléculaires (g/mole)	466.36
Absorption max (nm)	608-612
Matières Insoluble (dans l'eau) %	Max0.2
Structure Moléculaire	

II.2.2 Produit pharmaceutique : L'ibuprofène

L'ibuprofène de son nom en nomenclature IUPAC : Acide 2-(4-(2-méthylpropyl)phényl) propanoïque est un produit pharmaceutique, anti inflammatoire utilisé dans le traitement des douleurs légères, ces propriétés physico-chimiques sont représentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de l'ibuprofène

Structure Moléculaire	
Formule Chimique	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Masse Molaire (g/mole)	206,281
Température de Fusion (°C)	75 à 77, 5
Solubilité dans l'eau à 37°C (mg/ml)	0.043
La Masse Volumique (g.cm ⁻³)	0,2 à 0,6

II.1.3. Les réactifs utilisés pour la synthèse de catalyseur TiO₂ sol-gel

➤ Isopropanol

L'isopropanol est un composé chimique sans couleur, inflammable et irritant, il doit être maintenu loin de la chaleur et de toute flamme. Les propriétés physico-chimiques sont représentées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Propriétés physico-chimiques de l'isopropanol

Nom IUPAC	Isopropyl alcool
Formule	C ₃ H ₈ O
Densité (kg/m ³)	786
Masse molaire (g/mol)	60.1
T° Fusion	-88.5 C°
T° ébullition	82.5 C°

➤ Isopropoxyde de titane (TIP)

L'isopropoxyde de titane est un composé chimique utilisé dans la synthèse de TiO₂. Ces propriétés sont résumées dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Propriétés physico-chimiques de l'isopropoxyde de titane

Nom IUPAC	Titanium isopropoxyde (TIP)
Formule	$C_{12}H_{28}O_4Ti$
Masse molaire (g/mol)	284.215
Densité (g/cm ³)	0.96
T° Fusion	17C°
T° ébullition	232C°

II.1.4. Les catalyseurs

- L'oxyde de titane TiO₂ P25 est obtenu par biochem chemopharma. Ces principales caractéristiques sont mentionnées dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Les principales caractéristiques de TiO₂ commercial (P25)

Nom l'UPAC	Titanium dioxide
Formule	TiO ₂
Densité	4.23 g/cm ³
Masse molaire	79.866g/mole
Point de fusion	1843C°
Point de d'ébullition	2972C°

II.1.5. Le pérovskite

Le type de pérovskite qu'on a utilisé dans notre étude est le La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃.

II.2. Synthèse TiO₂ par méthode sol gel

Pour cette synthèse, nous avons utilisé 10 mL de la solution de TIP :

Ti (OCH(CH₃)₂)₄ et 10 ml d'isopropanol : C₃H₈O. Le mélange est agité pendant 16 heures à température ambiante, 10ml d'eau distillé est ajoutée à cette solution goutte à goutte, ensuite le mélange est porté à une température proche de 0°C pendant 16 heures. Le gel obtenu est séché à 105°C pendant 24 heures puis calciné à 450°C pendant une heure avec un rampe de 10°C/min.

II.3. Préparation des solutions aqueuses

Pour préparer des solutions étalons, nous avons préparé d'abord une solution-mère de concentration 100mg/l, à partir de laquelle nous préparons, par dilution successive, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant la densité optique, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C.

Les courbes d'étalonnages des polluants par la figure II.1 et figure II.2.

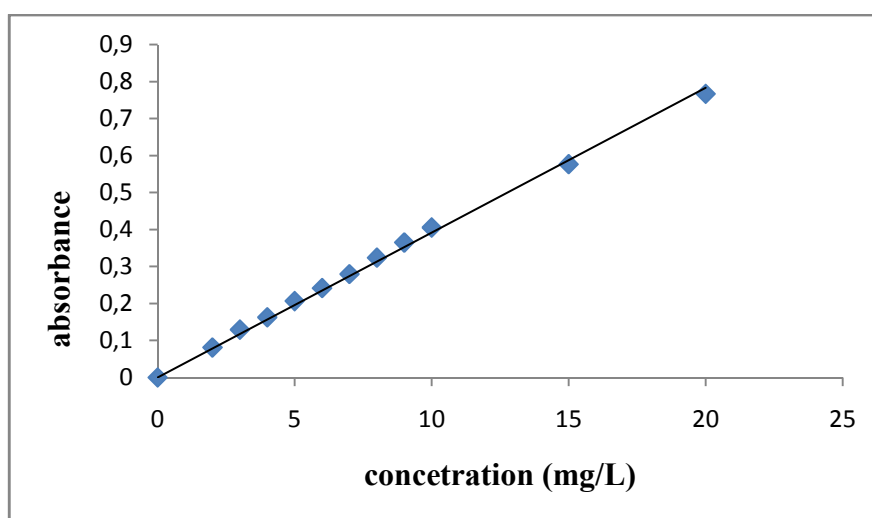


Figure II.1 : Courbe d'étalonnage du l'indigo carmine

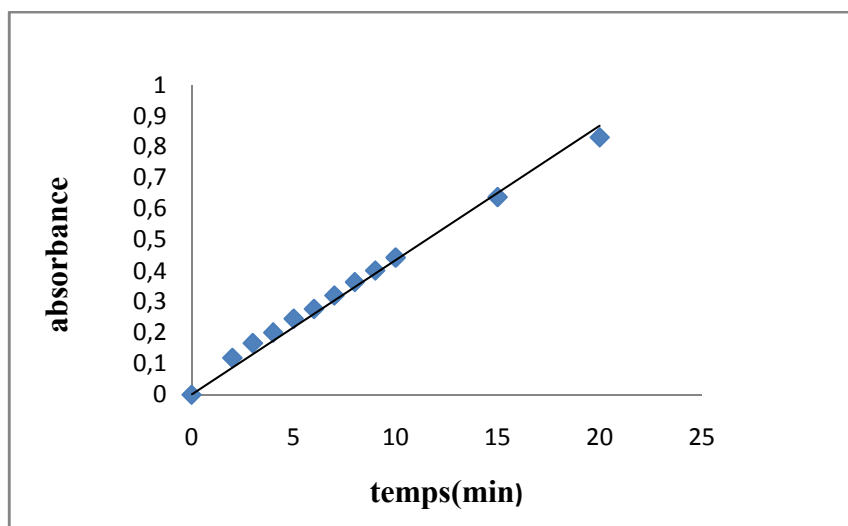


Figure II.2 : Courbe d'étalonnage du l'ibuprofène

II.4. Le dispositif expérimentale

La dégradation photocatalytique des polluants organiques a été réalisée dans un photo réacteur. L'ensemble de la mise en place (réacteur / agitateur / lampe UV de 15 Watts (GERMICIDAL G15T8/7H 15 W) a été mise dans une boîte en carton (Figure II.3).

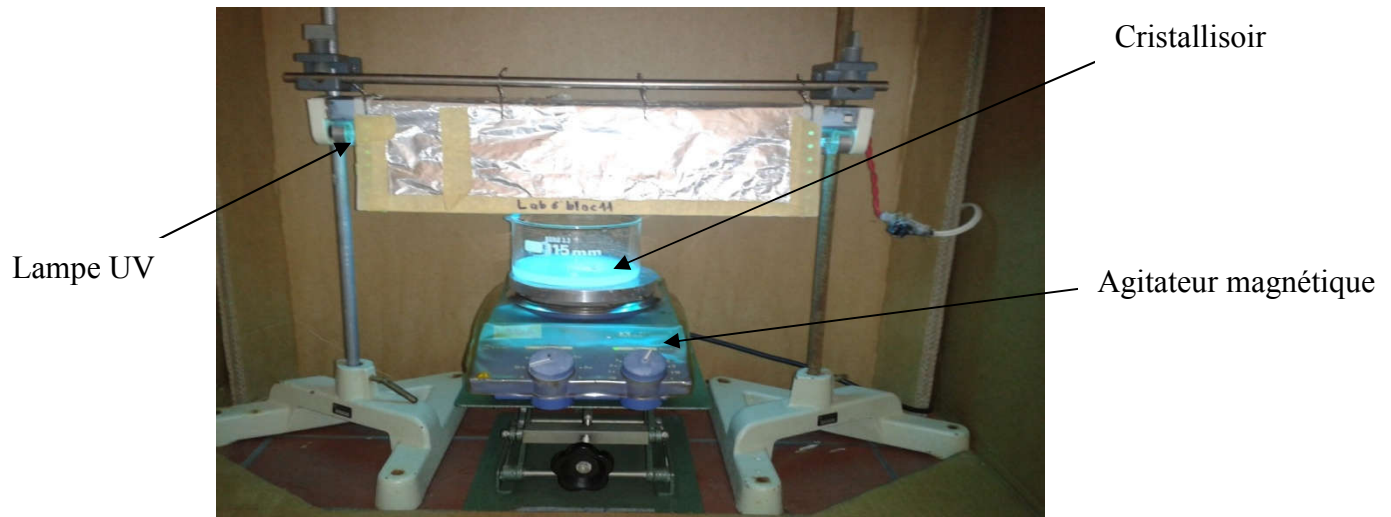


Figure II.3. photo du réacteur utilisé

II.4.1 Procédures expérimentales

Une solution de 100 ml de polluant organique de concentration 10 mg/l introduit dans un cristalliseur de 115 mm en présence de 0.1 g de catalyseur (poudre)

- La solution est maintenue sous l'agitation à 300 tour/min en obscurité pendant 30 min pour atteindre l'équilibre d'adsorption de polluant sur catalyseur.
- Dès que la lampe UV ou visible est allumée, on déclenche le chronomètre et on prélève des échantillons à chaque instant T donné pour évaluer la cinétique.
- Les échantillons prélevés sont filtrés par des filtres seringues de 0.45 μm et analysés par spectroscopie UV.

II.5. Techniques utilisées

Afin de déterminer les propriétés physico-chimiques des différents catalyseurs, nous avons utilisé quelques techniques disponibles comme la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV.

II.5.1. Diffraction des Rayons X (XRD)

La Diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive utilisée en générale pour déterminer la composition minéralogique d'un échantillon. En effet, cette méthode n'est applicable qu'à des milieux cristallins.

Le diffractomètre est de marque BRUKER-AXS type D8. Les rayons-X ont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde égale à 1.542\AA , en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40 mA (Figure II.4). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés pour des positions d'angle 2θ compris entre 3 à 80° avec un pas de $0,02$.



Figure II.4 : Appareil DRX utilisé.

II.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par MEB permet de déterminer la nature élémentaire des espèces présentes dans un échantillon et d'estimer la quantité de ces éléments dans l'échantillon à un endroit précis ou réaliser une cartographie sur toute la surface. Cette analyse permet, dans un premier temps, de confirmer les espèces trouvées en DRX et la composition de l'échantillon (au mieux semi quantitatif par DRX).

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) est de balayer un échantillon par une sonde électronique. Les informations provenant de l'interaction « faisceau incident-matériau » (en particulier les électrons secondaires) sont transformés en signal électrique. Ce signal module l'intensité du faisceau d'un tube d'oscilloscope ou de télévision à balayage synchrone. L'image est obtenue après le balayage complet de l'écran.

Les observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de marque FEI CONTA 200 à l'université de Bejaia. Elles consistent en des analyses élémentaires par EDX et de l'imagerie. Figure II.5.



Figure II.5 : Appareil MEB utilisé

II.5.3 Spectroscopie UV

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans Les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont déterminé la relation qui existe entre I_0 et I et ils ont pu établir une relation où l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle :

$$I = I_0 e^{-kLC} \dots\dots\dots \text{II.1}$$

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALE

Avec I_0 intensité de lumière incidente, I intensité après passage à travers la solution, L est la distance traversé par la lumière, C concentration des espèces absorbantes et « k » une constante caractéristique de l'échantillon.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon cl = - \text{Ln}\left(\frac{I_0}{I}\right) \dots\dots\dots\text{II.2}$$

A : absorbance ou densité optique (sans dimension)

L : épaisseur de la cellule de mesure en cm

C : concentration de la substance à l'équilibre (mole/l)

ϵ : coefficient d'adsorption molaire (1/cm.mole)

I_0 : l'intensité du faisceau de référence

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

Les différents échantillons de l'indigo carmine et l'ibuprofène ont été analysés par un spectrophotomètre «spectro scan 50» piloté par le logiciel «UV WIN 5 soft ware V5.0,5», avec des longueurs d'ondes respectivement égales à 612 nm et 221 nm correspondantes aux maximum, les mesures ont été réalisées dans une cuve en quartz (figure II.6).



Figure II.6 : Le spectromètre utilisé.

CHAPITRE III :
RESULTAT ET DISCUSSION

Le procédé photocatalytique dépend principalement, des caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse UV ou visible (puissance, procédé d'irradiation) et du type de catalyseur.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation et la dégradation des polluants par différentes sources lumineuses ainsi leur discussion.

III.1. Caractérisation des différents catalyseurs

III.1.1. Diffraction des rayons X

La figure III.1 montre le diffractogramme de la perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ noté LSMO. Tous les pics de réflexion sont indexés avec la carte JCPDS (code de référence: 00-040-1100).

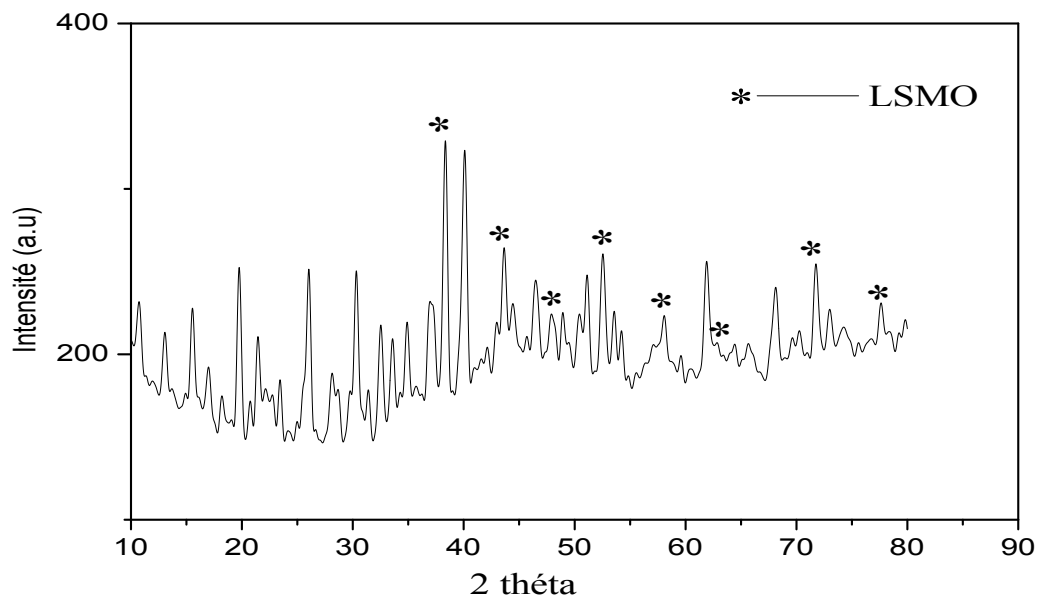


Figure III.1. Diagrammes de diffraction X de poudre LSMO

De cette figure, on constate que la phase est bien cristallisée. La phase correspondante aux pics résolus est celle de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ dont les plans (h k l) sont : (2 0 0), (1 2 1), (2 2 0),

(2 2 2),(3 1 2), (4 0 0) et (3 3 2) correspondants respectivement aux positions $2\theta = 32^\circ, 38^\circ, 46^\circ, 52^\circ, 58^\circ, 68$ et 75° .

Cette identification nous servira de base pour nos différents échantillons préparés à différents teneurs en LSMO supporté sur TiO_2 . Les diffractogrammes sont présentés sur la figure III. 2

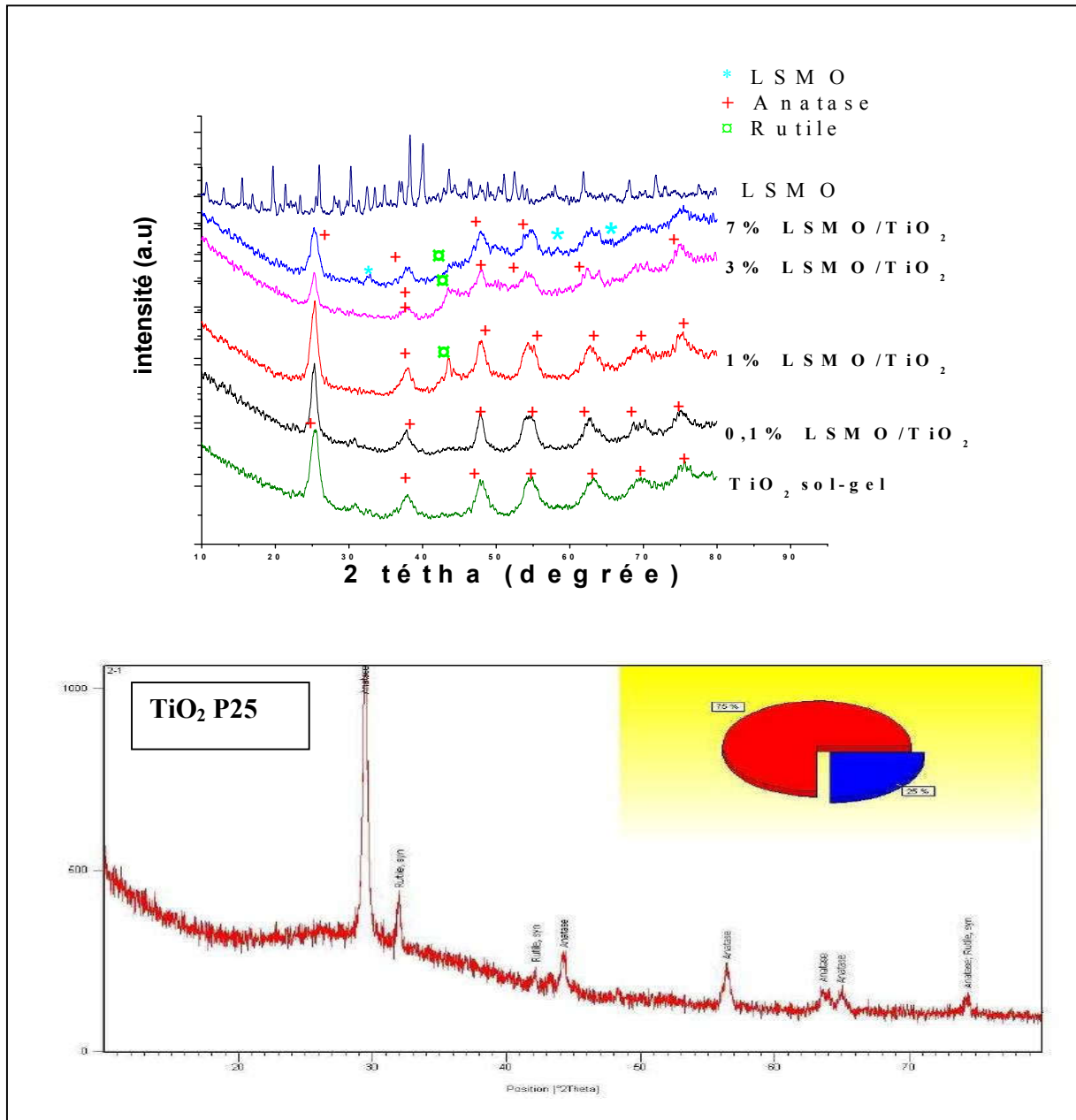


Figure III.2 : Diffractogrammes de TiO_2 P25 et de LSMO/ TiO_2 pour différents teneurs en LSMO.

Une identification de phase sur la base de la banque de donnée JCPDS (code de référence: 00-001-0562) et (code de référence: 00-002-0494) a été réalisée. Elle a montré que les cinq solides présentent la forme anatase de TiO_2 , excepté les catalyseurs au delà de 1% en LSMO/TiO_2 , possède des raies en plus, caractéristiques de la forme rutilé (raie à 44°). Les différents pics identifiés correspondent à la phase anatase dont les plan h k l sont : (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5) et (2 1 3) correspondant respectivement aux positions 2θ : 25° , 37° , 47° , 53° , 62° .

Des résultats similaires ont été soulignés par Liu et al et R.Jaiswal et al. [40,41]. De plus, au regard des intensités des pics, le plus intense est indiqué à 2θ : 25° . Cette position correspond au plan (1 0 1) caractéristique de la prépondérance de la phase anatase.

Par ailleurs, l'apparition de la phase pérovskite est observée pour l'échantillon seulement à 7% dont la position des pics caractéristiques, est donnée à 32° et 58° confirmant ainsi la présence de cette dernière.

Par ailleurs, les caractéristiques du pic le plus intense à $25,34^\circ$ sont très voisines pour les catalyseurs TiO_2 synthétisé et les catalyseurs à 0,1 et à 1% en LSMO qui confirmeront une activité photocatalytique voisine observée (voir paragraphe ci-dessous sur la réactivité). D'après les résultats obtenus dans le Tableau III.1, on remarque aussi que : $\text{FWHM}(1\%\text{LSMO}/\text{TiO}_2) < \text{FWHM}(\text{TiO}_2 \text{ synthétisé}) < \text{FWHM}(0,1\% \text{LSMO}/\text{TiO}_2)$. Ce paramètre permet de conclure qu'en l'absence d'autres phénomènes tels que les microcontraintes ou les défauts de structure, le diamètre des cristallites qui forment le grain de 1% LSMO/TiO_2 est supérieur à celui de TiO_2 synthétisé et à celui de 0.1 % LSMO/TiO_2 . En effet, on peut calculer le diamètre des cristallites en utilisant la relation de Scherrer.

La taille des cristallites a été déterminée à partir de la largeur du pic le plus intense à l'aide de l'équation de Scherrer [42]:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où θ est la position du pic dans le diagramme des rayons X,

k : constante (0.9) de Scherrer qui dépend de la forme des cristallites.

β ; l'intégral de la largeur a mi-hauteur (FWHM : Full Width of High Maximum) en radians

λ : la longueur d'onde (0.154 nm)

τ : taille du cristallite (nm)

Tableau.III.1. Résultats de la taille des cristallites des différents catalyseurs

catalyseurs	2theta	thêta	Cos thêta	FWHM degré	FWHM Radian	La taille nm
TiO ₂ sol gel	25.34	12.67	0.9802	0.3346	0.0058	24
0.1% LSMO/TiO ₂	25.31	12.65	0.9803	0.5353	0.0093	15
1% LSMO/TiO ₂	25.42	12.71	0.9801	0.2007	0.0035	40
3% LSMO/TiO ₂	25.48	12.74	0.9800	0.9368	0.0163	8
7% LSMO/TiO ₂	25.19	12.59	0.9805	0.8029	0.0140	10

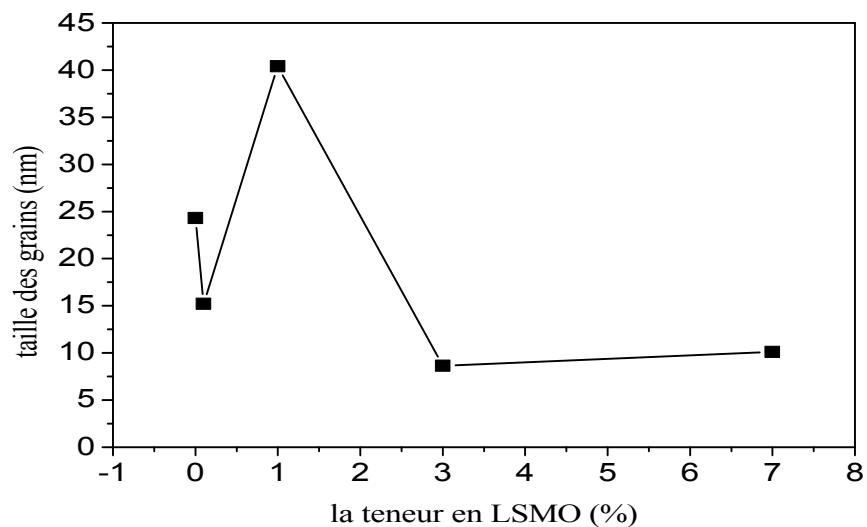


Figure III.3 : Distribution de la taille des cristallites en fonction de la teneur en LSMO

Sur cette figure, on observe que la taille des cristallites de TiO_2 est plus élevée pour une teneur de 1% en LSMO. Ce qu'il faut noter aussi que la taille des cristallites pour des teneurs élevées en LSMO est faible.

III.1.2. Energie de dispersion des rayons X (EDX) et Microscopie électronique à balayage (MEB):

III.1.2.1. Composition atomique estimé par EDX

La composition élémentaire des catalyseurs TiO_2 , 0.1%LSMO/ TiO_2 , 1%LSMO/ TiO_2 , LSMO sont illustrées respectivement par les spectres de la figure III.4.

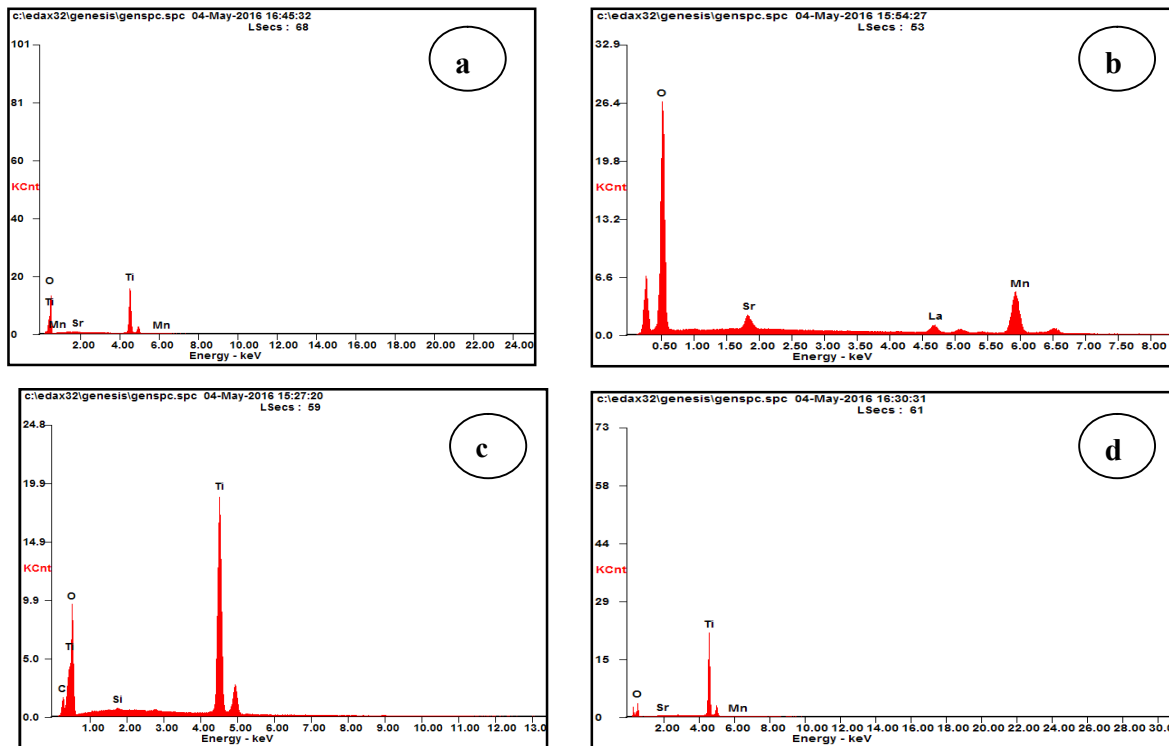


Figure III. 4. Spectres EDX des poudres des catalyseurs : (a) TiO_2 pur, (b) 0.1% LSMO/ TiO_2 , (c) 1% LSMO/ TiO_2 , (d) LSMO pur.

Ces spectres montrent la présence de l'oxygène, titanium, magnésium, strontium et lanthane, ce qui montre la méthode de synthèse sol-gel choisie est efficace.

Les pourcentages atomiques de ces éléments sont regroupés dans le tableau III.2.

Tableau.III.2 Composition chimique des différents éléments en pourcentage atomique.

Catalyseurs	Ti (%)	O (%)	Mn (%)	Sr (%)	La (%)
TiO ₂ sol gel	55.87	38.03	/	/	/
0.1% LSMO/TiO ₂	77.84	21.85	0.16	0.16	n.d
1% LSMO/TiO ₂	50.41	49.25	0.04	0.3	n.d
LSMO (pur)	/	40.91	41.85	06.24	11.01

III.1.2.2. Morphologie :

Les différents échantillons sont analysés par le microscope électronique à balayage (MEB) afin d'observer leurs microstructure ainsi que leurs morphologies (Figure III.5).

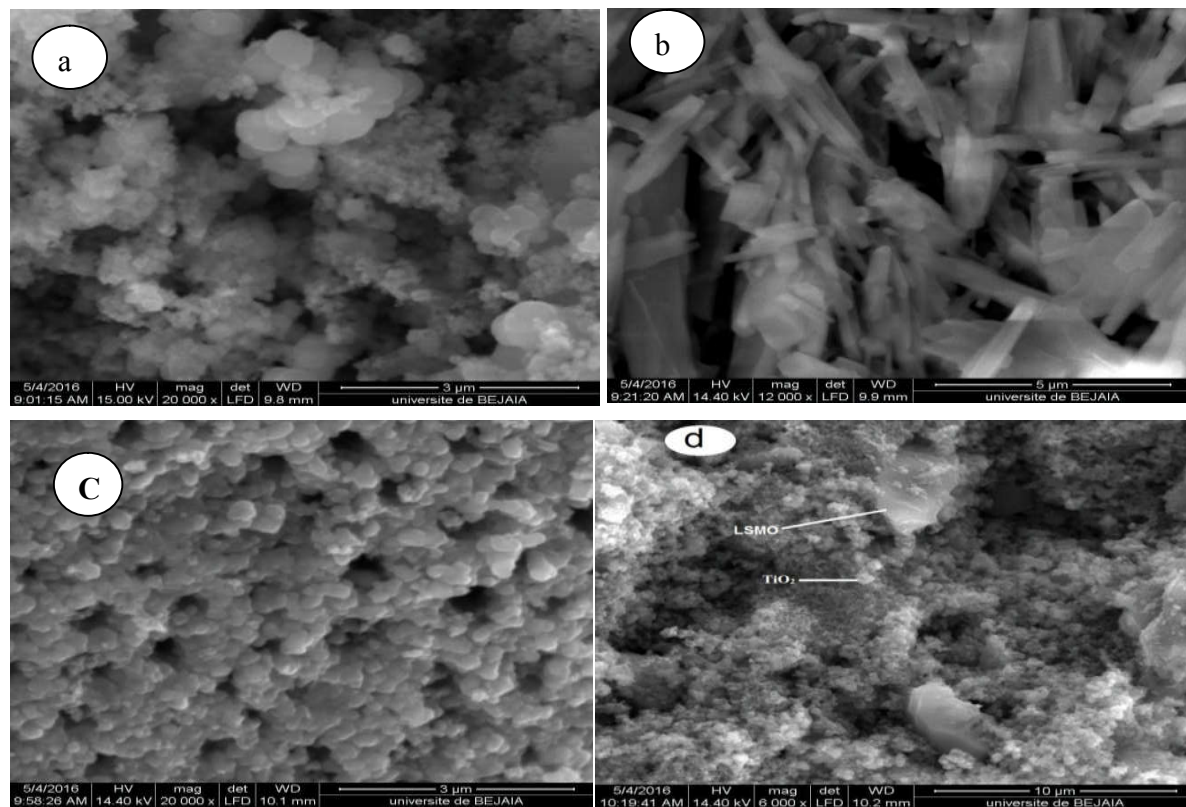


Figure III.5: Micrographies MEB des différents catalyseurs : (a) TiO₂, (b) LSMO, (c) 0,1% LSMO/TiO₂, (d) 1% LSMO/TiO₂

Les figures (III.5a, III.5.b, III.5c, III. 5d) présentent les micrographes MEB des catalyseurs de TiO_2 , LSMO, 0.1% LSMO/ TiO_2 et 1% LSMO/ TiO_2 , respectivement. D'après ces micrographes, on observe que la morphologie de TiO_2 est sous forme granuleuse et sphérique et la pérovskite LSMO est sous forme bâtonnets très allongés. Cependant, on observe que la poudre LSMO/ TiO_2 devienne plus poreuse.

III.2. Application : Etude de la photodégradation des polluants organiques

Afin de comparer les performances catalytiques des différents photocatalyseurs (TiO_2 synthétisé, TiO_2 -P25), des expériences de photodégradation de deux polluants (l'indigo carmine, ibuprofène) sont réalisées dans le même réacteur photochimique décrit précédemment (chapitre II), avec une concentration en polluants de 10 mg/L, un volume de 100ml et une masse de 0.1g de catalyseur à température ambiante et une vitesse d'agitation de 300tr/min.

III.2.1. Indigo carmine

III.2.1.1. Dégradation sous la lumière UV

Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation photocatalytique en présence et en absence des photocatalyseurs TiO_2 . Nous avons comparés les performances catalytiques du catalyseur synthétisé par la méthode sol-gel au catalyseur fourni par le commerce (P25) sous la lumière UV. Les résultats sont représentés sur la figure III.6

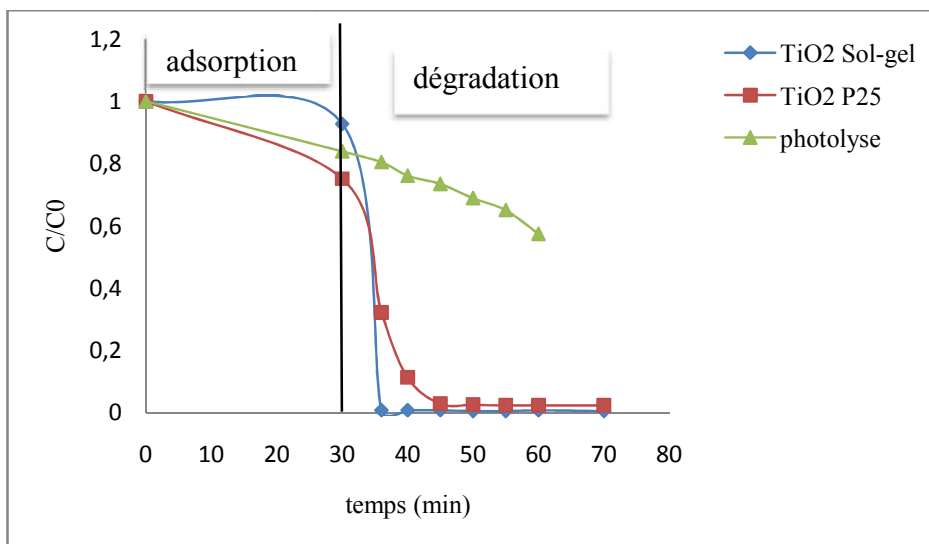


Figure III.6 : Cinétique de dégradation de l'indigo carmine par photolose et par photocatalyse
'TiO₂ synthétisé et commercial (P25)), Température ambiante, pH= 6,41

Sous irradiation UV et en l'absence de TiO₂, seulement une diminution de 15 % de la quantité initiale introduite est observée. Cette disparition serait due à la photolyse directe résultant d'une faible absorption des radiations émises par la lampe

Après les courbes de la photocatalyse, on constate deux étapes : la première correspond à l'étape d'adsorption où la réaction se déroule sans lumière et là on a seulement un taux d'abattement de 20% qui est négligeable alors qu'après 30 min, l'étape de photodégradation où la réaction se déroule en présence de la lumière, on constate que l'activité de dégradation est meilleure pour le catalyseur synthétisé. Pour un temps de 35 min, on voit une dégradation totale de l'indigo carmine par le catalyseur TiO₂ synthétisé alors que le taux de dégradation est de 87% pour le TiO₂ commercial.

La dégradation rapide de l'indigo carmine en présence de TiO₂ synthétisé peut être attribuée principalement à la présence de la phase anatase de 100% dans ce catalyseur et qui est la phase la plus active [43] alors que le catalyseur P25 est constitué de 75% phase anatase et de 25% phase rutile.

➤ **Effet de la teneur en LSMO dans la dégradation de l'indigo carmine :**

Un certain nombre de paramètres influent sur l'activité catalytique de dioxyde de titane, dans ce stade, on a examiné l'influence de différente teneur de pérovskite (0.1% ,1%,3%,7%).

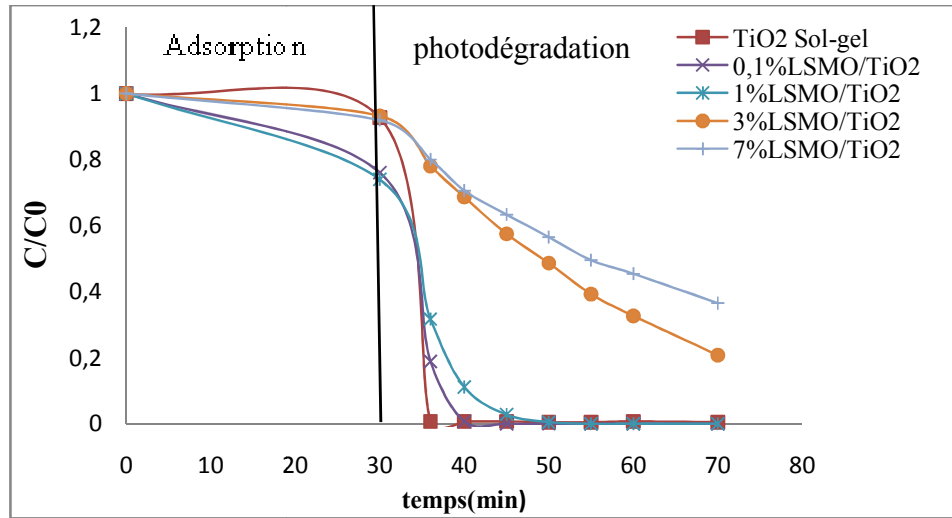


Figure III.7 : Effet de la teneur en LSMO/TiO₂ sur la dégradation de l’indigo carmine

D’après La figure III.7, on remarque que le TiO₂ synthétisée présente une activité comparable aux catalyseurs à 0,1 et à 1% en LSMO. Alors qu’au-delà de 3%, l’activité diminue car toutefois, la composition en LSMO élevée est nuisible pour la photoactivité parce que ces fortes teneurs en pérovskite plutôt que de faciliter le transport de charge et de réduire la recombinaison e⁻-trou, peuvent agir comme les centres de recombinaison électron-trou et réduire l’efficacité quantique.

➤ **Aspect cinétique**

Afin de mieux comprendre la cinétique de la réaction de dégradation du polluant par le photocatalyseur, nous avons testé le modèle de premier ordre de Langmuir-Hinshelwood qui est généralement obtenu pour de faibles concentrations initiales en polluant.

Les paramètres de la cinétique sont obtenus en raisonnant de la manière suivante :

En supposant une cinétique de premier ordre pour le processus photocatalytique des polluants, la vitesse initiale de dégradation peut s’écrire :

$$V_0 = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad \dots\dots\dots III.1$$

Avec :

V_0 : Vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L.min)

k_{app} : Constante apparente de dégradation (min⁻¹)

C : Concentration en solution du polluant (mg/L)

t : temps d'irradiation (min)

L'intégration de l'équation (III.1) entre un temps initial ($t = 0$ min) et un temps t quelconque donne :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t \quad \text{III.2}$$

La figure (III.8) montre la cinétique de la dégradation de l'indigo carmine. Les constantes de vitesse obtenues à partir des lignes de régression sont résumées dans les tableaux III.3

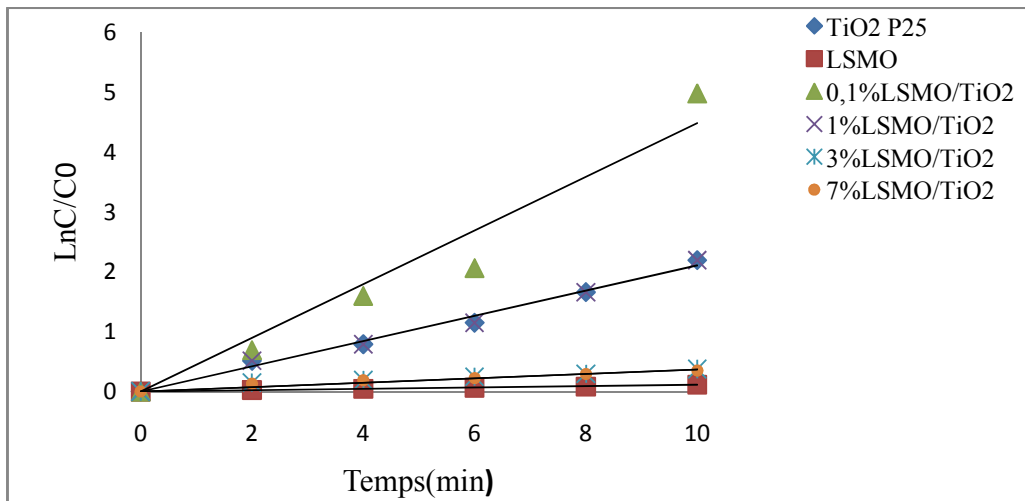


Figure III.8 : Cinétique de la dégradation du colorant indigo carmine sous la lumière UV.

Tableau III.3 : Valeurs de la constante de vitesse apparente pour différentes teneurs du LSMO

Catalyseurs	K_{app} (min ⁻¹)	R ²
TiO ₂ P25	0.2105	0.9896
0.1%LSMO/TiO ₂	0.4877	0.9613
1%LSMO/TiO ₂	0.2111	0.9897
3%LSMO/TiO ₂	0.0339	0.9542
7%LSMO/TiO ₂	0.0323	0.9638
LSMO	0.323	0.9949

Le tableau III.3 montre que la constante de vitesse de la dégradation diminue avec l'augmentation de la teneur en LSMO, les valeurs des constantes de vitesses sont situées entre 0,4877 min⁻¹ dans le cas des faibles teneurs en LSMO (0.1%) et 0.0323 min⁻¹ pour les teneurs assez importantes (7 %).

D'après ces résultats, on constate que la dégradation photocatalytique du colorant suit une cinétique du premier ordre.

III.2.1.2. Dégradation sous la lumière Visible

Une étude comparative sous la lumière visible pour dégradation de l'Indigo carmine a été suivie dans les mêmes conditions (pH=6.41, $m_{catalyseur} = 0.1g$; concentration de la solution aqueuse= 10mg/l) a température T= 56 C°

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.9

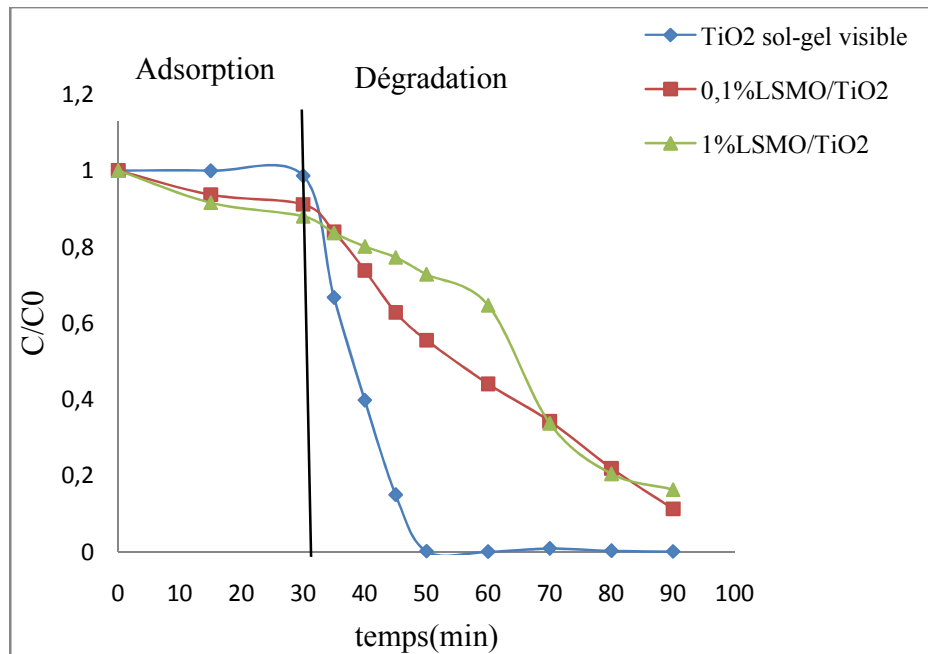


Figure III.9 : Cinétique de dégradation de l'indigo carmine pour différents types de catalyseurs

D'après ces résultats, on peut conclure qu'une dégradation complète a été observée pour TiO₂ synthétisée avec un taux de dégradation de 100 %. L'augmentation de la teneur en LSMO de 0.1% à 1% provoque une diminution de taux de dégradation de 56 % à 35 % respectivement.

L'activation de TiO₂ dans le visible probablement due au phénomène de la photosensibilisation qui, consiste en l'absorption du rayonnement visible par le colorant qui une fois excité transfère un électron vers la bande conduction du TiO₂ [44].

La figure III.10 présente les tracés de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour le colorant et Les valeurs de la constante apparente de vitesse k_{app} sont présentés dans le tableau III.4

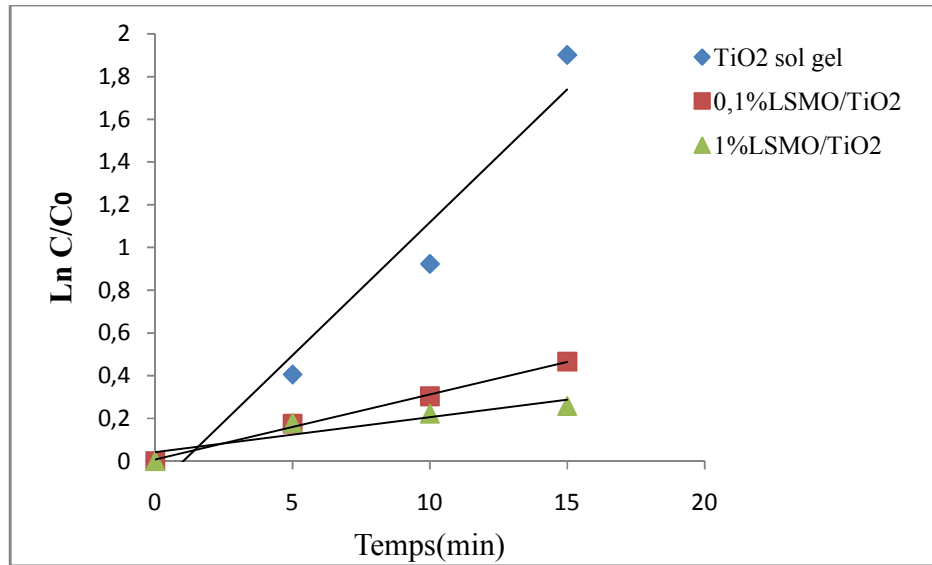


Figure III.10 : Cinétique de dégradation du colorant indigo carmine sous la lumière Visible.

Tableau III.4 : Valeurs de la constante de vitesse apparente pour différentes teneurs du LSMO

Catalyseurs	$K_{app} (min^{-1})$	R^2
TiO ₂ sol-gel	0.1136	0.9452
0.1%LSMO/TiO ₂	0.0311	0.9961
1%LSMO/TiO ₂	0.02	0.7854

D'après le tableau III.4, on observe que la constante de vitesse de la dégradation de colorant par TiO₂ synthétisé diminue avec l'augmentation de la teneur en LSMO.

L'ordre cinétique de dégradation de colorants par 0.1% LSMO/TiO₂ est d'ordre 1 par contre celles de TiO₂ sol gel et 1%LSMO sont différents de 1.

III.2.2. Ibuprofène

Cette expérience sert à démontrer le comportement de dégradation de l'ibuprofène en présence de TiO₂ synthétisée et TiO₂ P25 sous irradiation UV et Visible.

Les résultats sont présentés sur la figure III.11.

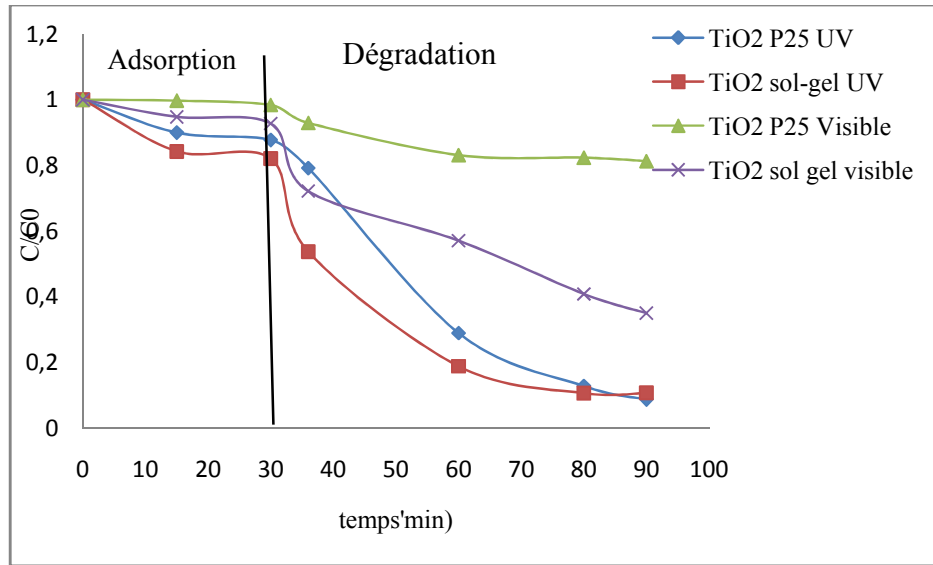


Figure III.11 : Cinétique de dégradation de l’ibuprofène par TiO_2 synthétisée et TiO_2 p25 sous lumière UV et Visible.

D’après les résultats obtenus on remarque que la dégradation de l’ibuprofène par le TiO_2 sol gel et TiO_2 P25 est très importante dans l’UV, par rapport au visible, avec un taux dégradation de 81% et 71% respectivement.

L’étude de la variation de vitesse initiale de dégradation a été aussi abordée pour l’ibuprofène après 15min d’irradiation UV. Les résultats obtenus apparaissent dans la figure III.12 et le tableau III.5.

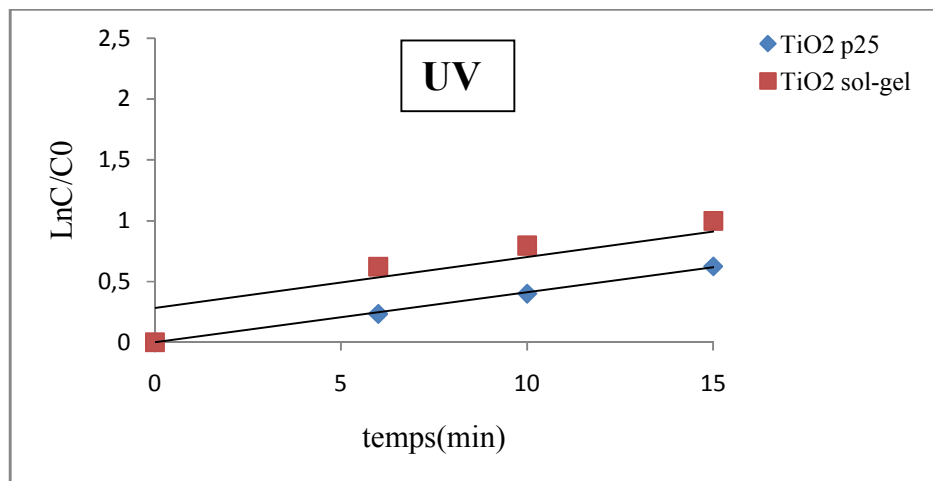


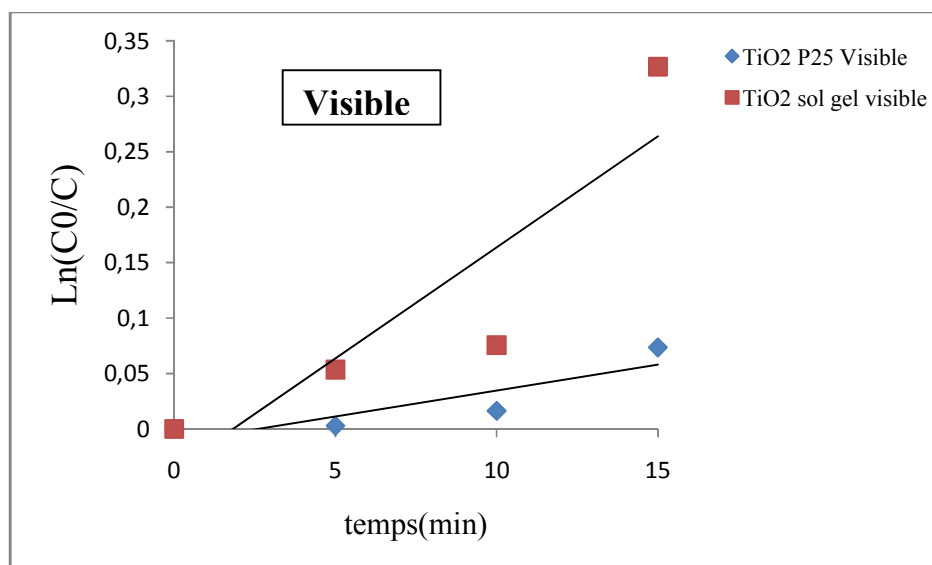
Figure III.12 : Cinétique de la dégradation du l’ibuprofène sous lumière UV.

Tableau III.5 : Valeurs des constantes de vitesse apparente pour différents catalyseurs

Catalyseurs	$k_{app}(\text{min}^{-1})$	R^2
TiO ₂ Sol gel	0.0419	0.9635
TiO ₂ P25	0.0411	0.9997

Les constantes cinétiques apparentes obtenues dans le tableau III.5 montrent que la dégradation de l'ibuprofène par TiO₂ sol gel et TiO₂ P25 sont de même vitesses.

L'ordre cinétique de dégradation de l'ibuprofène par TiO₂ sol-gel est différent de 1.

**Figure III.13:** Cinétique de la dégradation du l'ibuprofène sous lumière Visible.**Tableau III.6 :** Valeurs de la constante de vitesse apparente pour différent catalyseurs

Les catalyseurs	$k_{app}(\text{min}^{-1})$	R^2
TiO ₂ Sol gel	0.02	0.7924
TiO ₂ P25	0.0047	0.7751

D'après tableau III.6, On observe que la constante de vitesse de la dégradation de l'ibuprofène par TiO_2 synthétisé ($k= 0.0169 \text{ min}^{-1}$) est supérieure a celle de TiO_2 P25 ($k=0.0037 \text{ min}^{-1}$), ce qui confirme que la cinétique de dégradation de l'ibuprofène par TiO_2 sol gel est plus rapide que celle de TiO_2 P25.

L'ordre cinétique de cette dégradation est différent de 1.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de mettre au point de nouveaux matériaux catalytiques appliqués dans une technologie émergente en l'occurrence la photocatalyse hétérogène comme alternative aux traitements traditionnels de l'eau pour l'élimination des polluants organiques.

Dans ce but, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la connaissance des procédés ainsi que les matériaux catalytiques utilisés. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale comportant : la préparation des catalyseurs ainsi que leurs caractérisations et suivi par une application dans la dépollution en solution aqueuse.

L'indigo carmine et l'ibuprofène ont été choisis comme molécules modèles représentant respectivement des polluants organiques générés entre autres par l'industrie textile et pharmaceutique.

L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail permet de dégager les conclusions suivantes :

- ✓ Nous avons synthétisé une série de catalyseurs d'oxydes : TiO_2 et pérovskites/ TiO_2 avec différentes teneurs en pérovskites (0,1 ; 1 ; 3 et 7%) et comparé au catalyseur fourni TiO_2 commercial (P25).
- ✓ La caractérisation par diffraction de rayons X montre que la phase anatase est la phase prépondérante dans tous les catalyseurs synthétisés alors que la phase pérovskite a été mise en évidence qu'à de fortes teneurs c.à.d. à 7% où il y apparition deux pics situés à 32° et 58° , confirmant ainsi sa présence.
- ✓ L'analyse EDX montre la présence de l'oxygène, titane, magnésium, strontium et le lanthane dont ces trois derniers constituent la structure pérovskite, montrant ainsi la méthode de synthèse choisie sol-gel choisie est efficace.
- ✓ La microscopie électronique à balayage a révélé la morphologie de TiO_2 sous forme sphérique alors que la pérovskite « LSMO » est sous forme bâtonnets très allongés.

La dégradation de l'indigo carmine et l'ibuprofène en présence des différents catalyseurs a été suivie sous la lumière UV et Visible.

CONCLUSION GENERALE

La dégradation de l'indigo carmine et l'ibuprofène en présence de photocatalyseur TiO_2 synthétisé possède une meilleure activité photocatalytique comparée au catalyseur TiO_2 commercial (P25). Cette activité peut être attribuée principalement à la présence de la phase anatase de 100% dans ce catalyseur et qui est la phase la plus active alors que le catalyseur P25 est constitué de 80% phase anatase et de 20% phase rutile. Toute fois, le catalyseur synthétisé présente une activité comparable aux catalyseurs à 0,1 et à 1% en LSMO. Alors qu'au-delà de 3%, l'activité diminue.

L'augmentation de la teneur en pérovskites conduit à la diminution de la photoactivité parce que ces fortes teneurs en pérovskite plutôt que de faciliter le transport de charge et de réduire la recombinaison e^- -trou, peuvent agir comme les centres de recombinaison électron-trou et réduire l'efficacité quantique.

- ✓ La cinétique de dégradation photocatalytique de l'indigo carmine et de l'ibuprofène sous lumières UV, a montré que la vitesse de dégradation des polluants suit une cinétique de premier ordre.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] N. BARKA, A. ASSABBANE, A. NOUNA, A. ALBOURINE, Y. AIT-ICHOU, DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE DEUX COLORANTS SEPARES ET EN MELANGE BINAIRE PAR TiO₂ -SUPPORTE ,Sciences & Technologie A – N°27 Volume-B, Juin. (2008), pp. 09-16

[2] Yingchao Yang , Charlotte Flatebo, Jia Liang, Pei Dong, Jiangtan Yuan, Tianxiao Wang, Jing Zhang, Weibing Chen, Jingjie Wu, Pulickel M. Ajayan, Lijie Ci, Qilin Li, Jun Lou, Towards methyl orange degradation by direct sunlight using coupled TiO₂ nanoparticles and carbonized cotton T-shirt. Applied Materials Today 3 (2016) 57–62

[3] Flandrin-Bletty M., «Technologie et chimie des textiles». 2ème Editions CEPADUES, Toulouse, 1991, 185).

[4] H. Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati, les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Revus des sciences de l'eau 24(3) (2011) 209-238

[5] C. Périer, Francony A. Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation, Ultrasonics Sonochemistry 4 (1997) 295-300.

[6] Yong fang, Dan Xue, Huaimin Pan, Jiangtao Feng, Yingjie Li, Degradation of ibuprofen by a synergistic UV/Fe(III)/oxone process. chemical engineering journal 283(2016) 65-75

[7] R.S. Dariani, A. Esmaeili, A. Mortezaali, S. Dehghanpour, Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. International Journal for Light and Electron Optics 127 (2016) 7143–7154

[8] A. Mellah, D. Harik et O. Haouchine, Etude de l'effet de la concentration sur l'adsorption de deux produits pharmaceutiques (le phenobarbital et l'ibuprofene) sur le charbon actif en poudre le F400, J. Mater. Environ. Sci. 5 (S2) (2014) 2413-2417

[9] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, C. R. Chimie 12 (2009).

[10] Y. Ammari, K. Elatmani, S. Qourzal, I. Bakas, E. Ejakouk, Y. Ait-Ichou ; Etude cinétique de la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène en présence de dioxyde de titane (TiO₂), en suspension aqueuse. J. Mater. Environ. Sci. 7 (2) (2016) 671-678

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [11] S. Alahiane, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO_2 /UV/ O_2 (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO_2 /UV/ O_2), *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2) (2013) 239-250
- [12] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115-129.
- [13] Rajeev Kumar, Zero valent Ag deposited TiO_2 for the efficient photocatalysis of methylene blue under UV-C light irradiation. *colloids and interface science communication* 5 (2015) 1-4
- [14] Baojun Liu, Xinyong Li, Qidong Zhao, Jun Ke , Moses Tadé , Shaomin Liu, Preparation of AgInS_2 / TiO_2 composites for enhanced photocatalytic degradation of gaseous o-dichlorobenzene under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* 185 (2016) 1–10
- [15] L Wang, M Wen, W Wang, N Momuinou, Photocatalytic degradation of organic pollutants using rGO supported TiO_2 -CdS composite under visible light irradiation. *Journal of Alloys and Compounds* 683 (2016) 318e328
- [16] Q Chen, S Wu, Y Xin , Synthesis of Au–CuS– TiO_2 nanobelts photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline. *Chemical Engineering Journal* 302 (2016) 377–387
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Anouar Hajjaji et al, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology Manufacturing and Surface Engineering, Series editor Joao Paulo Davim, Aveiro, Portugal, 2015
- [20] C. Young, T.M. Lim, K. Chiang, R. Amal, Etude de l'effet de la concentration sur l'adsorption de deux produits pharmaceutiques (le phenobarbital et l'ibuprofene) sur le charbon actif en poudre le F400, *Water Science and Technology* 2004, 50, 251.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [21] M.Catherine Blount, John L. Falconer, Steady-state surface species during toluene photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, 39, 39
- [22] T.N.Obee, R.T.Brown, TiO₂ photocatalysis for indoor air application effect of humidity and trace contaminants levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene and 1,3-butadiene, *Environ.Sci.Technol.* 1995, 29, 1223.
- [23] R. Mendez-Roman, N. Cardona-Martinez, Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene, *Catalysis Today* 1998, 40, 353.
- [24] Young San You, Kyeong-Hwan Chung, Jong-Ho Kim, G. Seo, Photocatalytic oxidation of toluene over TiO₂ catalysts supported on glass fiber, *Korean J. Chem. Eng.* 2001, 18, 924.
- [25] S. B. Kim, S. C. Hong, Photocatalytic Improvement under Visible Light in Nanoparticles by Carbon Nanotube Incorporation, *Applied Catalysis B: Environmental* 2002, 35, 305.
- [26] O. d'Hennezel, P. Pichat, D. F. Ollis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1998, 118, 197.
- [27] Igr Kuzmanovski et al, Classification of perovskites with supervised self-organizing maps. *Analytica chimica Acta* 595 (2007) 182-189.
- [28] Lioz Etgar, Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells. *SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology* (2016)
- [29] Hamidreza Arandiyani, Methane Combustion over Lanthanum-based Perovskite Mixed Oxides. Doctoral Thesis accepted by Tsinghua University, Beijing, China. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015.
- [30] Joshua J. Choi, Simon J. L. Billinge, Perovskites at the nanoscale: from fundamentals to applications. *The Royal Society of Chemistry* (2016) 6206–6208
- [31] S. H. Kshirsagar, A. N. Tarale, S. R. Jigajeni, D. J. Salunkhe, S. B. Kulkarni, P. B. Joshi, Multiferroic properties of SBN–LSMO, SBN–NZCFO and SBN–LSMO–NZCFO particulate composites. *J Mater Sci: Mater Electron* (2016) 27:375–385
- [32] S. Daengsakul, Charusporn Mongkolkachit, Chunpen Thomas, Sineenat Siri, Ian Thomas, Vittaya Amornkitbamrung, Santi Maensiri, simple thermal decomposition synthesis, magnetic properties, and cytotoxicity of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanoparticles, *Appl Phys A* (2009) 96: 691–699

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [33] Yanbing Guo, Zhonghua Zhang, Zheng Ren, Haiyong Gao, Pu-Xian Gao, Synthesis, characterization and CO oxidation of $\text{TiO}_2/(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ composite nanorod array, *Catalysis today* 184(2012)178-183
- [34] C. Nayek, P. Murugavel, S. Dinesh Kumar, V. Subramanian, Impedance and magnetoelectric characteristics of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x=0.1$ and 0.3) nanocomposites. *Appl. Phys. A* (2015) 120:615–622
- [35] A. Ettayfi, R. Moubah, A. Boutaha, E. K. Hlil, H. Lassri, Structural, Magnetic, Magnetocaloric, and Critical Exponent Properties of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Powders Synthesized by Solid-State Reaction. *J Supercond Nov Magn* (2016) 29:133–138
- [36] Abdullah Goktas, Ferhat Aslan, Ibrahim Halil Mutlu, Annealing effect on the characteristics of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ polycrystalline thin films produced by the sol-gel dip-coating process. *J Mater Sci: Mater Electron* (2012) 23:605–611
- [37] Ali Rostamnejadi, Hadi Salamati, Parviz Kameli, Magnetic Properties of Interacting $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ Nanoparticles. *J Supercond Nov Magn* (2012) 25:1123–1132
- [38] Ali Azarifar, Razieh Nejat-Yami, Mohammad Al Kobaisi, Davood Azarifar, Magnetic $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles: recyclable and efficient catalyst for ultrasound-accelerated synthesis of 4H-chromenes, and 4H-pyrano[2,3-c]pyrazoles. *J IRAN CHEM SOC* (2013) 10:439–446
- [39] Pan Ruikun, LIU PANKE, LI MINGKAI, TAO HAIZHENG, LI PAI, HE YUNBIN, Leakage current transport mechanisms of $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ bilayer films grown on Nb:SrTiO_3 . *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 38, No. 3, June 2015, p725–729.
- [40] Baojun Liu, Xinyong Li, Qidong Zhao, Jun Ke, Moses Tadé, Shaomin Liu, Preparation of $\text{AgInS}_2/\text{TiO}_2$ composites for enhanced photocatalytic degradation of gaseous *o*-dichlorobenzene under visible light, *Applied Catalysis B: Environmental* 185 (2016) 1–10.
- [41] R. Jaiswal, N. Patel, Alpa Dashora, R. Fernandes, M. Yadav, R. Edla, R. S. Varma, D.C. Kothari, B.L. Ahuja, A. Miotello, Efficient Co-B-Co doped TiO_2 photocatalyst for degradation of organic water pollutant under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* 183(2016)242-253

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [42] Céline Tisseraud, Clément Comminges, Thomas Belin, Hania Ahouari, Ahcène Soualah, Yannick Pouilloux, Anthony Le Valant, The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO₂, Part 2: Origin of the methanol and CO selectivities explained by experimental studies and a sphere contact quantification model in randomly packed binary mixtures on Cu–ZnO coprecipitate catalysts, *Journal of Catalysis* 330 (2015) 533–544
- [43] Supat Buddee, sumpun wognawa, pimpaporn sriprang, chaval sriwong, carcumin-sensitized TiO₂ for enhanced photodegradation of dyes under visible light. *J. nanopart Res* (2014) 16:2336
- [44] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, photoassisted degradation of dye pollutants. V. self photosensitized oxidative transformation of rhodamine B under. Visible light irradiation Aqueous TiO₂ dispersions, *J. Phys Chem. B.* 102 (1998) 5845-5851.