

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

Présenté par :

Menaac Nacira

En vue de l'obtention du diplôme de

Master II

En Génie des procédés

Option : Génie Chimique

Thème

*Dégradation photocatalytique des molécules Organiques sur
des photocatalyseurs à base des pérovskites*

Soutenu le 07/07/2019.

Devant le jury composé de :

Mr M. BERKANI	Professeur	Univ. de Bejaia	Président
Mme K. GUESSOUM	MCA	Univ.de Bejaia	Examinatrice
Mme K. Bouras	MCB	Univ.de Bejaia	Encadreur
Mr A. Soualah	Professeur	Univ.de Bejaia	Co-encadreur

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciements

Je remercie tout d'abord le bon dieu, qui m'a donné le courage, la patience et la volonté pour réaliser 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**, et l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de juger ce travail, je lui présente ma sincère gratitude.

Je tiens à remercier vivement ma promotrice Mme **Bouras Kahina**, Maître de Conférences à la Faculté Technologie, Université A. Mira de Bejaia, qui a accepté de m'encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et à qui j'exprime ma profonde gratitude pour son suivi constant et ses conseils dont elle m'a fait part au cours de la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier tous les membres du Jury d'avoir accepté de juger mon travail.

Mes remerciements s'adressent également à tous les enseignants qui ont participé à ma formation tout au long de mon cursus.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à tous les membres des laboratoires du Bloc 11 (Mme BERADAI Fatima, Wahiba, Yassmina, Kahina, Mekki, Mme BENAMOR) ainsi que l'ensemble des techniciens et ingénieurs du département Génie des procédés.

Je ne peux pas oublier de remercier tous les membres de ma famille pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie cet humble travail à Mes chers parents, que nulle dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments, pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leurs aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs sacrifices.

A mes petits frères Aimade et Lydia

Pour leur grand amour et leur soutien qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute gratitude.

A mes chers ami(e)s, et à toute ma famille,

Qui sans leurs encouragements ce travail n'aura jamais vu le jour.

A ma promotrice Mme Bouras Kahina,

Pour son précieux aide, conseils et orientations.

A tous ceux que j'aime.



Nassira

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Définition et structure d'un colorant	3
I.1.1. Classification des colorants.....	4
I.1.1.1. Colorant naturels	4
I.1.1.2. Colorant synthétiques	4
I.1.1.2.1 Classification chimique	4
I.1.1.2.2. Classification tinctoriale	6
I.1.2. Utilisation et application des colorants	7
I.1.3. Toxicité des colorants	8
I.1.4. Traitement des polluants organiques.	8
I.1.4.1. Nécessité de traiter les polluants organiques	8
I.1.4.2. Procédés de traitements des polluants organiques	9
I.1.4.2.1. Méthodes biologiques	9
I.1.4.2.2. Méthodes physiques	9
I.1.4.2.3. Méthode physico-chimique.....	9
I.1.4.2.4. Méthodes chimiques	9
I.1.5. Bleu de Méthylène	10
I.1.5.1. Utilisation de BM.....	11
I.1.5.2. Toxicité du bleu de méthylène	11
I.2. Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)	12
I.2.1. Structure cristalline	12

I.2.2. Les principaux avantages de ZnO	14
I.2.3. les propriétés de l'oxyde de zinc.....	15
I.2.3.1. propriétés électroniques de l'oxyde de zinc.....	15
I.2.3.2. les propriétés électriques.....	16
I.2.3.3. les propriétés optiques.....	16
I.2.3.4. Propriétés chimiques et catalytiques	16
I.2.4. Synthèse de l'oxyde de zinc.....	17
I.2.4.1. Méthodes physiques.....	17
I.2.4.2. Méthodes chimiques	17
I.2.5. Applications des nanoparticules de ZnO	17
I.3. les oxydes de type pérovskite ABO_3	18
I.3.1. Valence des cations A et B	20
I.3.2. Stabilité de la phase perovskite.....	20
I.3.3. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes.....	20
I.3.4. les propriétés des pérovskites.....	21
I.3.4.1. Propriétés électriques des perovskites	21
I.3.4.2. Propriétés catalytiques des perovskites.....	22
I.3.4.3. Propriétés photocatalytiques des perovskites.....	23
I.3.5. Utilisation des perovskites en photocatalyse	23
I.4. la photocatalyse	24
I.4.1. Principe de la photocatalyse.....	27
I.4.2. photocatalyseur	29
I.4.3. Aspect cinétique de la photocatalyse	29

I.4.4. Domaines d'application de la photocatalyse.....	31
I.4.5 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	31

Chapitre II

Matériels et méthodes

II.1. Produits chimique utilisés.....	33
II.1.1. Colorant étudié	33
II.1.2. Catalyseurs.....	34
II.2. Synthèse des photo-catalyseurs	34
II.2.1. Synthèse des catalyseurs ZnO	34
II .2.2. Synthèse des catalyseurs $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$	35
II.3. Description de l'installation	36
II.3.1. Le dispositif expérimentale	36
II.3.2. Procédures expérimentales	36
II.4. Méthodes d'analyses	37
II.4.1. Spectroscopie UV	37
II.4.1.1. Courbe d'étalonnage.....	39
II.4.1.2 Préparation des solutions aqueuses.....	39
II.4.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)....	40
II.4.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	41
II.4.4. Méthode Brunauer-Emett-Teller (BET)....	42

Chapitre III

Discussions des résultats

III.1. Caractérisations physicochimiques des catalyseurs	43
III.1.1. Analyse des catalyseurs par DRX	43
III.1.2. Analyse des catalyseurs par (IR).....	45
III.1.3. Analyse des catalyseurs par BET	47
III.2. Photo-dégradation de BM.....	48
III.2.1. Effet des différents paramètres opératoires	48
III.2.1.1. Effet de la concentration initiale du colorant sur l'oxyde de zinc (ZnO).....	48
III.2.1.2. Etude cinétique de la photodégradation	50
III.2.1.3. Effet de l'insertion de Zn dans une structure pérovskite LaZnO_3 et effet de la substitution de Zn par Ni (catalyseur $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$) sur la photodégradation du BM	52
III.2.1.4. Etude cinétique de la photodégradation du BM	54
III.2.1.5. Effet de la masse du catalyseur sur LaZnO_3 et ZnO.....	55
III.2.1.6. Effet du pH sur la photodégradation du BM	57
III.3. Conclusion.....	57
Conclusion général	59

Références bibliographique

Liste des abréviations

POA_s : Procédés d'Oxydation Avancée

DCO : Demande Chimique en Oxygène

UV : Ultra-violet

SC : Semi-conducteur

E_g : Energie de gap

BV : Bande de Valence

BC : Bande de Conduction

λ : Longueur d'onde

L-H : Langmuir-Hinshelwood

ZnO : Dioxyde de Zinc

IR : Infrarouge

BM : Bleu de Méthylène

C₀ : Concentration initiale

T : Température

V : Volume

m : Masse

K_r : La constante de vitesse de la réaction.

C : La concentration à l'instant t.

k_{app} : La constante de vitesse apparente.

Int : Intensité.

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I.1 : Structure chimique du BM	10
Figure I.2: Structures cristallines possibles du ZnO	13
Figure I.3 : Structure cristalline de type wurtzite de ZnO	14
Figure I.4 : Structure de bandes du ZnO	15
Figure I.5 : 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.....	19
Figure. I.6: Maille élémentaire idéale de la simple perovskite cubique ABO_3	19
Figure I.7: Conductivité des divers perovskites $La_{1-x}Sr_xMO_3$ avec (M= Cr,Fe,Mn,Co)	22
Figure I.8: Configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : deux cas possibles	25
Figure I.9: Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur	26
Figure I.10 : Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.....	28
Figure I.11 : Étapes d'un procédé catalytique	30
Figure I.12: Domaines d'applications de la photocatalyse	31

CHAPITRE II

Figure II.1: Organigramme de synthèse par la méthode d'auto-combustion.....	35
Figure II.2 photo du réacteur utilisé.....	36
Figure II.3: Schéma d'un spectrophotomètre	38
Figure II.4 : Le spectrophotomètre utilisé.....	38

Figure II.5 Courbe d'étalonnage	39
Figure II.6 Spectre d'absorbance du bleu de méthylène.....	39
Figure II.7 : Schéma d'une spectroscopie infrarouge	40
Figure II.8 : Spectromètre a transformé de Fourier	41
Figure II.9 : Appareil DRX utilisé.....	41

CHAPITRE III

Figure III.1 : Diffractogramme de ZnO pur.....	43
Figure III.2 : Spectres DRX des catalyseurs de type pérovskite calcinés à 700° C pendant 4h; avec LaNiO ₃ , NiO, La ₂ O ₃ , ZnO	44
Figure III.3 : Spectres FTIR des de ZnO	45
Figure III.4 : Spectres IR des catalyseurs de type pérovskite calcinés à 720°C pendant 4h ; avec a) LaZnO ₃ , b) LaNi _{0.2} Zn _{0.8} O ₃ , c) LaNi _{0.8} Zn _{0.2} O ₃ , d) LaNiO ₃	46
Figure III.5 Effet de la concentration initiale du BM sur Catalyseur ZnO en fonction du temps (Masse = 0.01g , T = 25 °C , PHi = 6.4).....	48
Figure.III.6 Image de la solution bleu de Méthylène préalablement traitée avec ZnO dans UV49	
Figure III.7 Modèle cinétique de premier ordre de la photodégradation du BM	51
Figure III.8 Dégradation photocatalytique du BM sur LaZnO ₃ /LaZn _{1-x} Ni _x O ₃ avec différentes teneurs de Ni(0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1) sous irradiation UV et visible (pH =7, Masse =0.01g, C =10mg/L, T =25 °C).....	53
Figure III.9 Cinétique de dégradation photocatalytique du BM par (LaZnO ₃ pur et dopée en Nickel) à différentes teneurs de Nickel : (a) irradiation UV et (b) irradiation visible (pH =7, C =10mg/L, T =25°C).....	55
Figure III.10 Effet de la masse du LaZnO ₃ et ZnO sur la photodégradation dans le visible du BM (C =10 mg.L ⁻¹ , T = 25 °C , PHi = 6.4).....	56

Figure.III.11 Image de la solution bleu de Méthylène préalablement traitée avec LaZnO_3 dans Visible.....	56
Figure III.12 Effet du pH sur la photodégradation du BM sous lumière visble ($C = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, Masse = 0.01g , T =25 °C)	57

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I.1 chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	3
Tableau I.2 Classification chimique des colorants	4
Tableau I.3 Classification tinctoriale des colorants	6
Tableau I.4 Caractéristiques du bleu de méthylène	10
Tableau I.5 Propriétés des structures wurtzite et cubique de ZnO	13
Tableau I.6 Evolution des structures cristallines en fonction de t	20

CHAPITRE II

Tableau II.1 Caractéristiques du bleu de méthylène.....	33
Tableau II.2 Caractéristiques de catalyseur	34

CHAPITRE III

Tableau III.1 : surface spécifique et taille des cristallites.....	47
Tableau III.2. pourcentage de dégradation du bleu de méthylène sur ZnO.....	50
Tableau III.3 Constantes de vitesses obtenues à partir du modèle de premier ordre	52
Tableau III.4 : Valeurs des constantes de vitesse apparente pour la dégradation du BM sur les différents catalyseurs en lumière UV-Vis.....	55

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les rejets industriels contenant des produits toxiques sont devenus très préoccupants ce qui a provoqué une large prise de conscience et conduit les législations à une plus grande sévérité au regard des limites tolérées.

En outre, la pollution de nature organique ou chimique croît avec l'intensification et la diversification des industries. Les effluents industriels se déversant dans les cours d'eaux, les lacs, ou encore les nappes phréatiques sont ainsi les agents de la pollution. Dans ce contexte, les ressources en eau sur terre étant limitées, la problématique de la dépollution de l'eau gagne en importance.

De nombreux procédés de traitement chimiques ou encore physiques sont en application. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces méthodes le procédé d'oxydation avancés a été proposé comme une alternative. 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. Ce procédé est basé essentiellement sur la production d'espèces actives par un catalyseur. Elle utilise comme énergie, la lumière issue du soleil qui est une énergie renouvelable et ce qui est l'objet de notre étude d'autant plus que notre pays dispose de gisement solaire important.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'élimination de polluant organique (bleu de Méthylène) par la photocatalyse hétérogène en utilisant des photocatalyseurs à base de pérovskite (LaZnO_3 pur et dopée en Nickel) et ZnO . Ce procédé repose sur la photoexcitation d'un catalyseur (un semi-conducteur), suivi du transfert de charges vers les molécules adsorbées en surface. L'effet de certains paramètres (pH de la solution, concentration en catalyseur, concentration initiale du polluant) sur l'efficacité d'élimination du polluant a été étudié.

Ce présent travail est subdivisé en deux parties essentielles :

Une recherche bibliographique permettant d'acquérir des connaissances fondamentales sur les différentes pollutions et leurs origines, ainsi que les divers procédés de traitement classiques. Une approche expérimentale permettant d'atteindre l'objectif essentiel de ce

INTRODUCTION GENERALE

travail, dans laquelle nous présenterons les matériels utilisés ainsi que la méthodologie suivie, et les différents résultats expérimentaux obtenus, discutés et commentés. Enfin on termine par une conclusion générale.

Chapitre I
Synthèse bibliographique

L'utilisation accrue de certains produits chimiques d'origine industrielle (colorants, détergents, hydrocarbures, engrais, pesticides) ou médicales (antipaludéens, antibiotiques, analgésiques, etc.) est à la base de nombreux cas de pollution des eaux, des sols, de l'air ou d'intoxication accidentelles ou volontaires, et, suscite à l'heure actuelle une attention particulière à l'échelle mondiale. La diversité des polluants organiques et inorganiques présents dans l'environnement et leur degré de toxicité ont amené le développement de plusieurs techniques d'élimination en l'occurrence les techniques d'oxydation avancées afin de répondre à chaque type de polluant.

En effet, l'élimination photocatalytique des polluants organiques en solution aqueuse par la photocatalyse hétérogène en présence d'un catalyseur et de la lumière solaire ouvre une opportunité à développer une chimie respectueuse de l'environnement.

La connaissance et l'élaboration des nanomatériaux de conversion de cette énergie constituent un enjeu économique très important pour l'exploitation et le développement de ces énergies.

Cette partie du travail est consacré à une étude bibliographique sur les polluants organiques, en particulier les colorants, fournir un aperçu sur différentes propriétés de ZnO et de perovskite ABO_3 , que ce soit ses propriétés cristallines, électriques, optiques et photocatalytique, les différentes techniques utilisées pour l'élimination des polluants organiques notamment la photocatalyse hétérogène.

I.1. Définition et structure d'un colorant

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore [1].

Tableau I.1 : chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [2].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo(-N=N-); Nitroso(-N=O); Carbonyle(>C=O); Vinyle (-CH=CH-); Nitro(-NO ₂); Thiocarbonyle (>C=S).	Amine primaire (-NH ₂); Amine secondaire (NHR); Amine tertiaire (NR ₂); Hydroxy (-OH); Alcoxy (-OR); Donneurs d'électrons (-Cl).

En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [3]. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le chromophore qui sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition [3]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. D'autres groupe d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes [4], et le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice.

I.1.1. Classification des colorants

I.1.1.1. Colorant naturels

Un colorant naturel, comme son nom l'indique, est une substance colorée qui provient d'un produit naturel, minéral, végétal ou animal.

Les plus connus sont les chlorophylles qui donnent la couleur verte (E 140), la betterave rouge (E 162), le charbon médicinal végétal qui donne la couleur noire (E 153), et la riboflavine (E 101) donne aux beurres et margarines blanches leur couleur jaune etc...

I.1.1.2. Colorant synthétiques

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

I.1.1.2.1 Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore.

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants[5,6].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	-Présence du groupe fonctionnel AZO ($-N=N-$) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former Les diazoïques trisazoïques;

	<ul style="list-style-type: none"> - 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 jauneorange-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.
Polyméthaniques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthaniques; - 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	- Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.
Phtalocyanines	- 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.1.1.2.2. 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 [5,6]

Les colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Acides ou anionique	- 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	- 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	- Insolubles dans l'eau; - appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline leuccodérivés.
Les colorants Directs	- 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	- 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	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	- Très peu solubles dans l'eau - Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.

I.1.2. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [7] :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuire (textile à usage vestimentaires de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale...);
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments);
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- Dans l'industrie des cosmétiques;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires);
- Dans diverses industries utilisées pour les carburants et des huiles;
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.1.3. Toxicité des colorants

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

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Ou il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de cationique sont les plus toxiques, bien qu'ils soient très toxiques, il est difficile d'évaluer leur comportement dans les eaux naturelles. On peut s'attendre à ce que les colorants cationiques s'adsorbent fortement dans les sédiments, ce qui réduira leurs effets toxiques [8].

En revanche, l'exposition aux amines aromatiques peut entraîner une méthémoglobinémie. Les amines oxydent le fer hémique de l'hémoglobine de Fe (II) en Fe (III), bloquant la liaison à l'oxygène. Cela se traduit par des symptômes caractéristiques comme la cyanose des lèvres et du nez, la faiblesse et les vertiges. La mesure dans laquelle diverses amines aromatiques peuvent provoquer une méthémoglobinémie varie toutefois largement [9].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes sur l'homme et l'animal [10].

I.1.4. Traitement des polluants organiques

I.1.4.1. Nécessité de traiter les polluants organiques

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 pestilentielles, colorations anormales et formation de sous-produits de décomposition cancérigènes [11].

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.1.4.2. Procédés de traitements des polluants organiques

I.1.4.2.1. 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.1.4.2.2. Méthodes physiques

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des polluants des effluents industriels. 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 [12].

I.1.4.2.3. 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 [13].

I.1.4.2.4. 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 [14].

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 [13]. Dans le présent travail, le procédé POA a été adopté pour le traitement du bleu de méthylène.

I.1.5. Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène est un aromatique hétérocyclique cationique de formule globale $C_{16}H_{18}N_3SCl$, à l'état solide on le trouve sous forme de poudre vert foncé, inodore. En contact de l'eau il donne une couleur bleu à la solution. Le BM est le plus important des colorants basiques. Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lesquels deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone. Dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et l'introduction d'un atome d'hydrogène. Ce colorant est largement utilisé dans le domaine chimique, biologique, médical, l'art dentaire et l'industrie des textiles [15-16]. Le BM est utilisé : en microscopie pour les colorations vitales où il fournit d'excellents résultats sur des tissus nerveux, sur des cellules vivantes isolées ou sur des organismes entiers [16], dans la coloration des textiles, soie, laine [15], comme antidote contre les poisons méthémoglobinisants [15]. C'est un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [15].

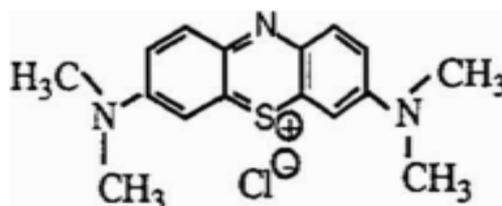
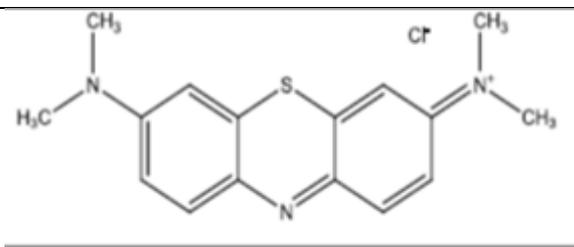


Figure I.1 : Structure chimique du BM

Tableau I.4 Caractéristiques du bleu de méthylène [15]

Propriétés	
Formule brut	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Structure chimique	
Nom commercial	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine.
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium.
Masse molaire (g/mol)	319.85
λ max (nm)	664
famille	Colorant cationique.
solubilité	40g/l
Pointe de fusion (°C)	180

I.1.5.1. Utilisation de BM

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Quelques usages de BM:

- Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- Antiseptique [17], un antirhumatismal [18].
- Coloration du coton, bois, soie et papier [19,20] Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [21]. Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [22].
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [23]...etc.

I.1.5.2. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas

dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [24].

I.2. Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un composé chimique de formule «ZnO». Il se présente généralement sous forme de poudre inodore, de couleur blanche non soluble dans l'eau. Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc (ZnO) se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique.

L'oxyde de zinc, suscitent un très vif intérêt car ses propriétés sont multiples: grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau, forte absorption des rayonnements ultraviolets. ces solides sont utilisé dans de nombreuses applications, telles que la fabrication de verres, de céramiques, dans la composition d'aliments et des crèmes solaires. 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.

I.2.1. Structure cristalline

L'oxyde de zinc peut exister dans la nature sous forme de poudre ou de cristal massif. Il se présente sous forme de minéral [25].

D'un point de vue cristallographique, l'oxyde de zinc ZnO peut exister selon les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes. La première est la structure cubique (Rock-Salt), qui apparaît sous des pressions très élevées, la seconde est la structure blende qui est instable et qui apparaît sous des pressions élevées, la troisième est la structure hexagonale Wurtzite stable dans les conditions normales [26]. Ces structures sont illustrées sur la figure.I.2.

ZnO cristallise selon la structure la plus stable, c'est-à-dire la structure wurtzite, dans laquelle les ions d'oxygène sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact [27], et où les atomes de zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (figure I.2). En fait l'environnement de chaque ion n'est pas une symétrie exactement tétraédrique.

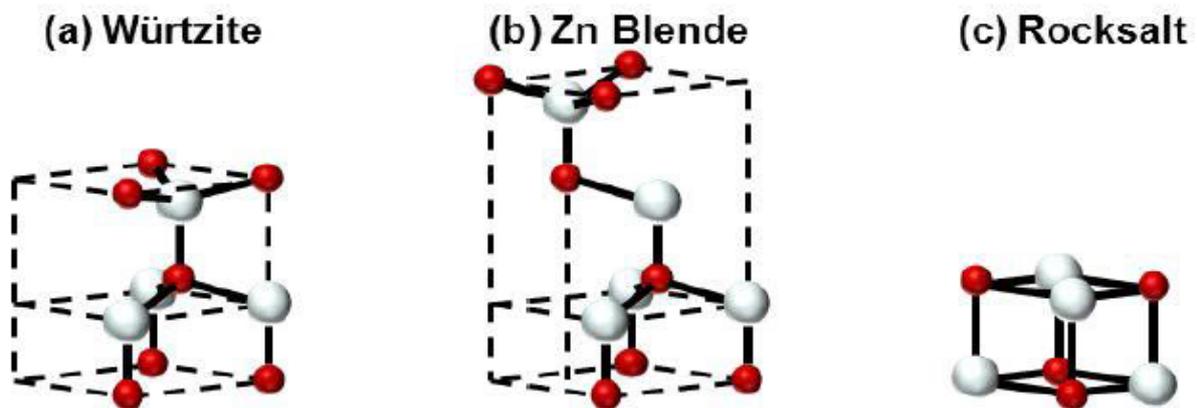


Figure I.2: Structures cristallines possibles du ZnO.

Tableau I.5 : Propriétés des structures wurtzite et cubique de ZnO [28].

	Structure Wurtzite	Structure cubique (blende)
Paramètre de maille (\AA)	$a = 3.24 = b$ $c = 5.20$	$a = 4.28 = b = c$
Coordination (Z)	2	4
Densité (g/cm^3)	5.6	6.9
Conditions d'apparition	Pression atmosphérique	Haute pression ≥ 100 Kbar

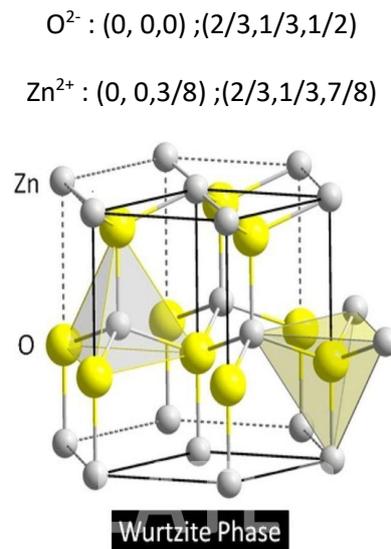


Figure 1.3 : Structure cristalline de type wurtzite de ZnO [29]

Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique [29].

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, indiquées dans le tableau I.3, on peut se rendre compte que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40 % du volume du cristal [30], laissant des espaces vides de rayon 0,95 Å. Il est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces c'est-à-dire en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés particulières de l'oxyde de zinc, liées aux phénomènes de semi-conductivité, de photoconductivité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques du solide [31].

I.2.2. les principaux avantages de ZnO

Le ZnO présente beaucoup d'avantages par rapport aux autres semi-conducteurs dont : [32-33]

- Non polluant et abondant sur terre ;

- Effet piézoélectrique élevé $e_{33} = 1,2 \text{ C.m}^{-2}$. Parmi le plus haut de tous les Semi-conducteurs) ;
- Conductivité thermique élevée de $0,54 \text{ W.cm}^{-1} .\text{K}^{-1}$ (comparés à 0,5 pour la GaAs).
- La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs (II-VI) 60 meV (émission légère stimulée excitonique jusqu'à 550 K).
- Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350 nm.

I.2.3. les propriétés de l'oxyde de zinc

I.2.3.1. propriétés électroniques de l'oxyde de zinc

La figure (I.4) montre l'existence d'une bande vide d'états entre 0 et 3,4 eV appelée bande interdite ou "gap" du matériau. Le gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Le passage d'électron de la bande de valence vers la bande de conduction crée une paire électron-trou liés par une interaction coulombienne au sein de la structure cristalline. Ils se comportent comme une seule particule appelée exciton. L'énergie de liaison de l'exciton est de 60 meV. A température ambiante l'énergie de liaison est supérieure à l'énergie de l'agitation thermique qui est de 23 meV, ce qui veut dire que l'exciton créé ne sera pas détruit thermiquement.

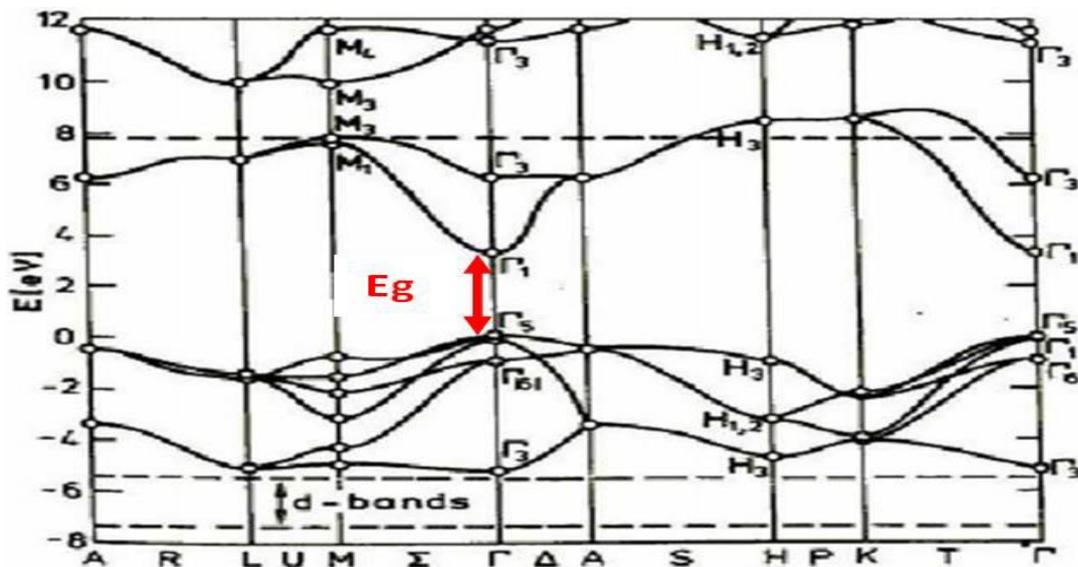


Figure I.4 : Structure de bandes du ZnO [34].

I.2.3.2. les propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II-VI à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante [35,36]. Cette énergie appelée également gap correspond à celle qui fait passer un électron de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC).

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [37]. En faisant varier la valeur de la conductivité par des procédés de dopage, on peut faire passer le gap de 3,30 à 3,39 eV [38,39]. Les dopants usuellement utilisés pour le ZnO appartiennent généralement aux groupes III et IV du tableau de Mendeleïev. Dans ce cas, ils remplaceront les atomes de zinc en occupant leurs sites atomiques. Le dopage peut aussi se faire en utilisant des éléments du groupe VII du tableau périodique. Dans ce cas, on doperait le ZnO par la substitution des atomes d'oxygènes.

I.2.3.3. les propriétés optiques

ZnO, étant un semi-conducteur à large bande interdite directe, il possède des propriétés optiques intéressantes dans les domaines du proche ultra-violet (UV) et du visible.

Le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction du ZnO dépendent de la qualité du matériau. Du fait de son grand gap, ce matériau peut laisser passer jusqu'à 80 % de la lumière visible lorsqu'il est de bonne qualité cristalline. Ceci fait de lui un matériau transparent dans le domaine du visible dont l'indice de réfraction est égal à 2 pour un échantillon massif [40].

Son coefficient d'absorption est assez important ($\approx 2,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) à partir de 3.3 eV (près du gap) et il est presque nul ($< 10^3 \text{ cm}^{-1}$) pour les faibles énergies [41]. Ainsi, le ZnO dopé fait partie de la famille des oxydes transparents conducteurs TCO (Transparent Conductive Oxide).

I.2.3.4. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance à être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitielles,...) [42]. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [43, 44]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique

pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, et aussi de l'oxydation des phénols [42]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [45] ou la photo dégradation de la rhodamine B [46].

De nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques ont été étudiées. Le nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de Zn (OH)₂. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH₃ et Zn (OH)₂ par activation ultrasonique en milieu aqueux [47].

I.2.4. Synthèse de l'oxyde de zinc

On trouve dans la littérature deux types d'approches pour leurs synthèses de nanostructure de Zinc (ZnO) : les méthodes physiques et les méthodes chimiques.

I.2.4.1. Méthodes physiques

La synthèse de l'oxyde de Zinc par les méthodes physiques nécessite l'emploi de haute température et la mise en œuvre de lourdes infrastructures. Parmi ces méthodes on cite : les dépôts en phase vapeur (PVD) [48], dépôt par évaporation thermique [49-50] et dépôt par ablation laser [51].

I.2.4.2. Méthodes chimiques

Les méthodes chimiques ont l'avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, moins coûteuses et elles permettent généralement un bon contrôle de la morphologie. Les méthodes les plus pertinentes et les plus utilisées: dépôt par spray pyrolyse [48], la méthode sol-gel [52], synthèse par voie organométallique [53], électrodéposition [54] et la méthode hydrothermale [55-56]. La méthode sol-gel est la méthode la plus utilisée pour générer des oxydes métalliques nanostructurés.

I.2.5. Applications des nanoparticules de ZnO

Le ZnO permet d'obtenir une meilleure rétention de la couleur, un grand pouvoir couvrant, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets du fait de

sa capacité à absorber ces rayonnements ; C'est pour cela qu'il est largement utilisé dans l'industrie de la peinture [57]. L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc [58]. Il entre également dans l'industrie des céramiques en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension [59].

Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [60]. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation [61].

I.3. les oxydes de type pérovskite ABO_3

Les composés pérovskite inorganique ont été découverts en 1839 et nommé d'après le minéralogiste russe L.A. Perovskit, La famille des pérovskites regroupe des oxydes mixtes de formule ABO_3 . Ces composés mixtes présentent la structure idéale cubique de la pérovskite $CaTiO_3$. En règle générale, A et B sont des cations, ou le rayon ionique du cation A est supérieur à celui du cation B. Le cation A de coordination 12 est situé au centre des sites dodécaédriques, alors que le cation B de coordination 6 occupe les sites octaédriques de la structure. La figure (1.5) présente la structure cubique idéale de la pérovskite où le cation A se trouve au centre d'un cube formé par les cations B. Ainsi chaque cation B est placé au centre d'un octaèdre. [62].

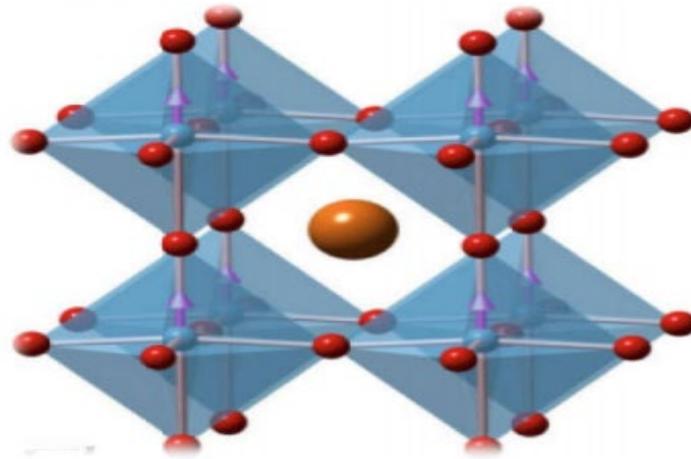


Figure I.5 : Structure pérovskite avec formule chimique ABO_3 . Les sphères rouges sont des atomes O, les sphères orange sont des atomes B, et les sphères bleues sont les atomes A [63].

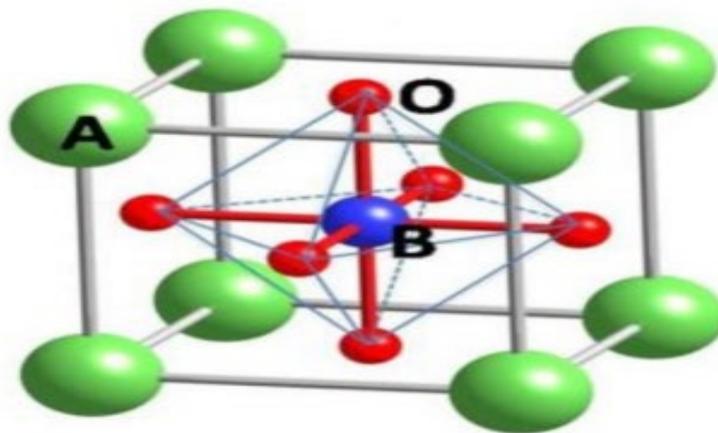


Figure. I.6: Maille élémentaire idéale de la simple perovskite cubique ABO_3 .

La substitution partielle de A par un ion d'un métal alcalino-terreux A' (cas de $La_{1-x}Sr_xMnO_3$) [64], s'accompagne par une différence de charge positive. Ce dernier est compensé par un changement de valence du métal de transition. Ce qui conduit à la création des lacunes d'oxygène [65-66].

I.3.1. 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 perovskite à l'autre et donner lieu, par exemple, aux configurations suivantes : AIB VO_3 , A IIB IVO_3 , AIIVB $IIVO_3$ [67].

I.3.2. Stabilité de la phase perovskite

V. M. Goldschmidt. [86] a défini une condition de stabilité en évoquant le facteur de tolérance (t), qui permet de relier les rayons des cations A, B et de l'anion O selon la relation suivante :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{Eq. I. 1})$$

r_A , r_B , r_O : sont, respectivement, les rayons des cations A, B et d'oxygène. En effet la structure perovskite n'existe que si $0.75 < t < 1.06$. Pour une valeur de $t=1$, cas idéal, la structure est cubique, dès que l'on s'éloigne de cette valeur, on observe des structures cristallines plus ou moins distordues. Le tableau (I.6) résume ces structures.

Tableau I.6 : Evolution des structures cristallines en fonction de t [68].

t < 0.75 ilménite	0.75 < t < 1.06 perovskite			t > 1.6 hexagonal
	0.75 < t < 0.96 Distorsion orthombique	0.96 < t < 0.99 Distorsion rhomboédrique	0.99 < t < 1.06 cubique	

I.3.3. Méthodes de synthèse des oxydes mixtes

Différentes méthodes de préparation des oxydes mixtes sont offertes par la chimie du solide. Les propriétés catalytiques de ces oxydes dépendent du mode et des conditions de

préparation ainsi que la température de synthèse. L'augmentation de la surface spécifique étant le but essentiel par effet géométrique, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée. La voie sol-gel [69], la synthèse hydrothermale [70], la méthode de co-précipitation [71], la synthèse par réaction à l'état solide,...etc sont des méthodes connues pour la synthèse des oxydes mixtes. Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer la plus avantageuse du point de vue catalytique. La pureté de la phase obtenue, les températures et les durées de calcination et les surfaces spécifiques sont les critères retenus.

I.3.4. 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 diversifiée. A savoir, ces composés présentent: la supraconductivité, la piézoélectricité ainsi la ferroélectricité et la magnéto-résistance qui les considèrent comme l'un des matériaux techniques les plus importantes [72, 73].

I.3.4.1 Propriétés électriques des perovskites

Les perovskites idéales sont des isolants électriques car tous les sites cristallins sont occupés et les fortes liaisons ioniques, c'est-à-dire les forces attractives entre les cations et les anions, immobilisent les atomes et leurs électrons. De ce fait, les électrons ne se propagent qu'avec difficulté dans le réseau cristallin [74]. La conductivité électrique de LaMnO_3 est très faible à température ambiante ($<10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [75]. Le manganèse trivalent s'oxyde en manganèse tétravalents pour assurer l'électronéutralité dans le matériau lorsqu'on substitue le La^{3+} par des éléments alcalino-terreux (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}), ou lorsque l'oxyde $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est sous stœchiométrique en lanthane [76,77]. La présence du couple rédox $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ conduit à l'augmentation de la conductivité électrique.

Ces oxydes peuvent avoir une conductivité ionique par ions oxyde comparable à celle des électrolytes solides connus ($\approx 0,07 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). La figure I.7 rapporte les courbes publiées par Yamamoto et al. [78] sur une série de composés de structure perovskite.

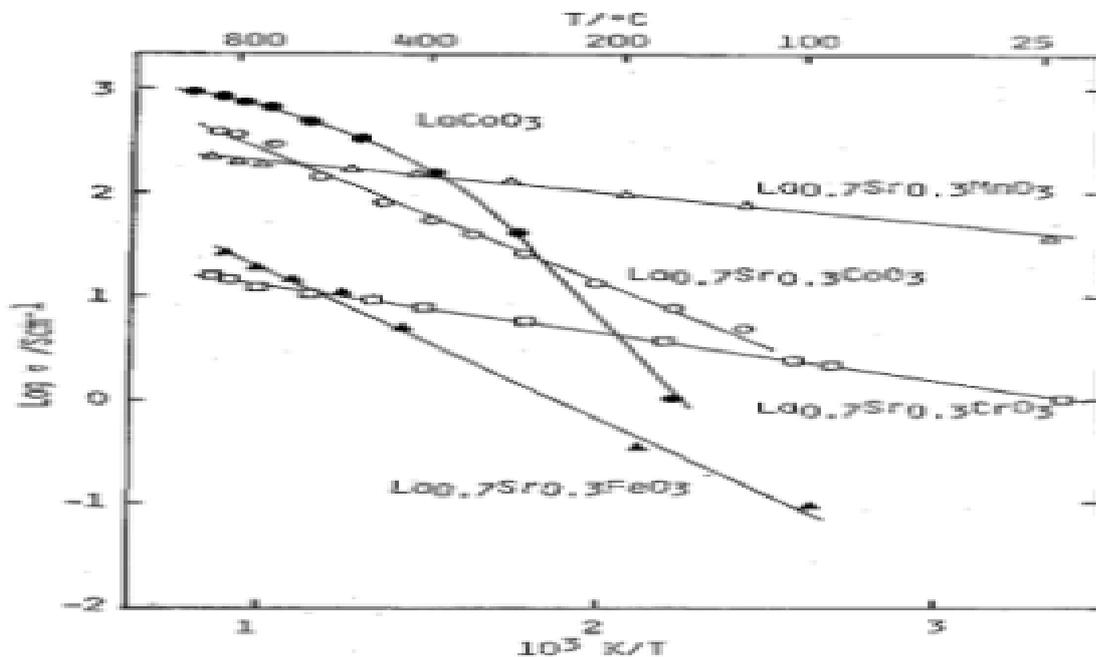


Figure I.7: Conductivité des divers perovskites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ avec ($M = \text{Cr, Fe, Mn, Co}$)[79].

I.3.4.2 Propriétés catalytiques des perovskites

Les perovskites ont été largement étudiées ces dernières années, leurs propriétés catalytiques permettant également un domaine d'utilisation très large en catalyse hétérogène [78], notamment, comme des électrocatalyseurs dans les piles à combustibles [80]. Plusieurs études électrochimiques concernant l'évolution et la réduction de l'oxygène sur des électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux alcalin [81–82]. Elles ont révélé un comportement électrocatalytique très important vis-à-vis du dégagement et de réduction de l'oxygène moléculaire à température ambiante. Notons que ces travaux ont signalé que l'activité catalytique des perovskites est liée principalement à la méthode de synthèse, la composition du matériau d'électrode et aux propriétés électriques du métal de transition dans ces oxydes. Récemment, W. S. Kim et al. [83] ont montré que l'activité catalytique vis-à-vis de la réduction de l'oxygène des perovskites LaMnO_3 calcinées à des températures élevées est meilleure que celle des mêmes composés calcinés à des températures basses. Ils ont lié ce

comportement, non seulement à la surface spécifique de ces oxydes, mais aussi à leur cristallinité.

I.3.4.3 Propriétés photocatalytiques des perovskites

Les photocatalyseurs sont des semi-conducteurs avec une bande interdite comprise 1,4 et 3,8 eV[84]. Le type, la structure et la morphologie des photocatalyseurs ainsi qu'un champ électrique efficace induisant la séparation des paires électrons-trous photogénérés à l'interface des semi-conducteurs individuels, sont des propriétés très importantes qui déterminent la dégradation des polluants organiques.

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 [85–86], les tantalates [87–88], les perovskites à base de vanadium et de niobium [89–90], et les perovskites ferrites [91–92] ont montré une activité photocatalytique sous irradiation UV-Vis.

Récemment, il y a quelques articles liés à l'utilisation des oxydes perovskites dans divers domaines[93–94]. J. Shi et L. Guo ont examiné un photocatalyseur à base d'une perovskite pour la décomposition de l'eau. Ils ont mis en évidence l'influence de la structure cristalline et de la composition chimique sur l'activité photocatalytique des perovskites.

I.3.5. Utilisation des perovskites en photocatalyse

Les processus photocatalytiques sur les semi-conducteurs ont été largement appliqués pour la dégradation des polluants. Récemment les oxydes de type perovskites ABO_3 ont montré des activités photocatalytiques importantes vis-à-vis de la dégradation des colorants [95–96]. La manganite de lanthane LMO ou LSMO est particulièrement intéressante en raison de ses propriétés magnétiques, électriques, non toxicité, facilité de synthèse, stabilité à très hautes température, haute résistance à la dissolution dans les solvant aqueux ou les milieux acide et basique [97].

La catalyse est un processus qui vise à modifier la cinétique chimique d'une réaction en abaissant la barrière énergétique à franchir et est d'augmenter donc la vitesse à laquelle se produit une réaction chimique.

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée [98]. Il existe deux principaux types de catalyse en fonction de la nature du catalyseur.

La catalyse hétérogène : dans ce cas le catalyseur est souvent sous forme solide et les réactifs sont sous forme gazeuse ou liquide. La réaction chimique a, par conséquent, lieu à la surface du catalyseur, ce qui signifie que les réactifs doivent être préalablement adsorbés à sa surface. Tandis que, dans la catalyse homogène, les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une seule phase (liquide, en général).

La photocatalyse est un cas particulier de la catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés, etc. adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse de polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction. L'adsorption est la première étape de la catalyse hétérogène [99].

I.4. la photocatalyse

La photocatalyse implique la photoexcitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée, et peut se définir comme « une augmentation de la vitesse d'une réaction chimique impliquant des réactifs adsorbés sous l'action de la lumière en présence d'une substance appelée photocatalyseur qui absorbe un quanta de lumière ».

❖ Les matériaux semi-conducteurs

Selon Herrmann, un semi-conducteur est un solide dont la conductivité électrique σ varie exponentiellement avec la température T selon l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H_c}{RT}\right)}$$

Avec

σ_0 : facteur pré exponentiel ($S.m^{-1}$)

ΔH_c : enthalpie de conduction (kJ/mol)

Il en résulte que ses propriétés électriques le situent à la limite entre isolant et conducteur. On considère les matériaux semi-conducteurs comme des conducteurs d'électrons dont la valeur de résistivité électrique à température ambiante est de l'ordre de 10^{-2} à $10^9 \Omega.cm$. Ils se situent donc entre les bons conducteurs ($10^{-6} \Omega.cm$) et les isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega.cm$)^{42b}. La résistivité électrique d'un semi-conducteur dépend fortement de la température.

Un matériau conducteur possède soit des bandes de valence et de conduction situées sur des niveaux énergétiques se chevauchant (Figure I.8, gauche) soit des électrons libres se trouvant en permanence sur sa bande de conduction (Figure I.8, droite). C'est le cas des métaux, bons conducteurs électriques.

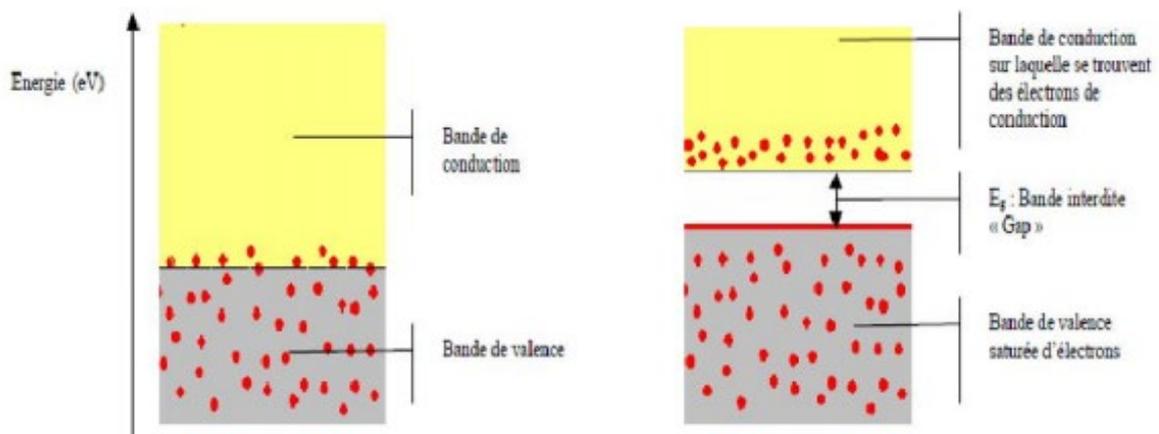


Figure I.8: Configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : deux cas possibles.

Dans un cristal non métallique, le phénomène d'interférence entre l'onde d'un électron (liée à la longueur d'onde et au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation des bandes d'énergie interdites inaccessibles aux électrons, aussi appelé « Gap ». Isolants et semi-conducteurs possèdent une bande de valence totalement pleine (saturée) d'électrons et une bande de conduction totalement vide (Figure I.9). Dans le cas d'un isolant, le gap énergétique (bande interdite) entre les deux est tel

(plusieurs eV) qu'en conditions « normales », ni un champ électrique, ni la température ne peuvent faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Il existe cependant une tension de claquage (de valeur très élevée), qui pourra forcer le matériau à conduire les électrons si elle est appliquée.

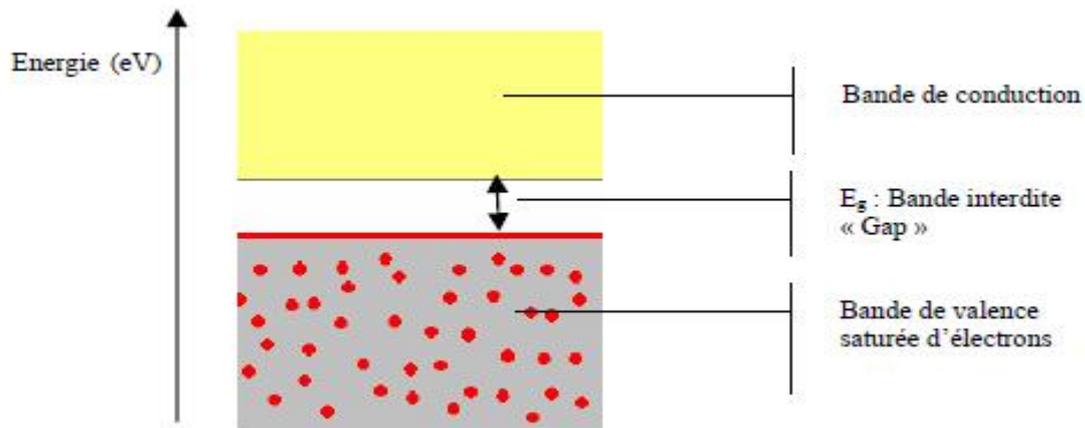


Figure I.9: Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « Gap », certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou.

C'est la largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et de conduction qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc quelle énergie lumineuse) le semi-conducteur pourra absorber(47): il faut avoir $h\nu \geq E_g$, ce qui implique que la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation $\lambda \geq hc/E_g$ (h étant la constante de Planck). [100]

Il faut noter que la résistivité d'un conducteur croît avec la température. Dans le cas d'un semi-conducteur, la résistivité du matériau augmente lorsque la température diminue, jusqu'à devenir très importante lorsque l'on approche du zéro absolu. Si l'on atteignait le zéro absolu, un cristal pur, parfait, de n'importe quel semi conducteur serait isolant. Les propriétés

caractéristiques des semi conducteurs sont liées à l'agitation thermique, aux impuretés et aux imperfections du réseau cristallin. [101]

I.4.1. Principe de la photocatalyse

Le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction se fait par irradiation avec une énergie lumineuse égale ou supérieure à la bande interdite (gap) de semi-conducteur. La promotion d'un électron (e^-) de la bande de valence à la bande de conduction entraîne la création de deux espèces très réactives, un électron (e^-) dans la bande de conduction et un trou (h^+) dans la bande de valence d'où la notion de paire électron/trou (e^-/h^+). Ces paires e^-/h^+ peuvent être migrées vers la surface du matériau (catalyseur) où des espèces de la phase liquide peuvent être adsorbées. Suivant les potentiels d'oxydoréduction, les électrons photo-générés peuvent être transférés vers des accepteurs d'électrons tels-que l'eau réactions (3 ; 4), tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électrons (D). 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. Une majeure partie de ces espèces se recombinent, en libérant leurs énergies sous forme de chaleur et/ou de lumière (photons) la réaction (2) :

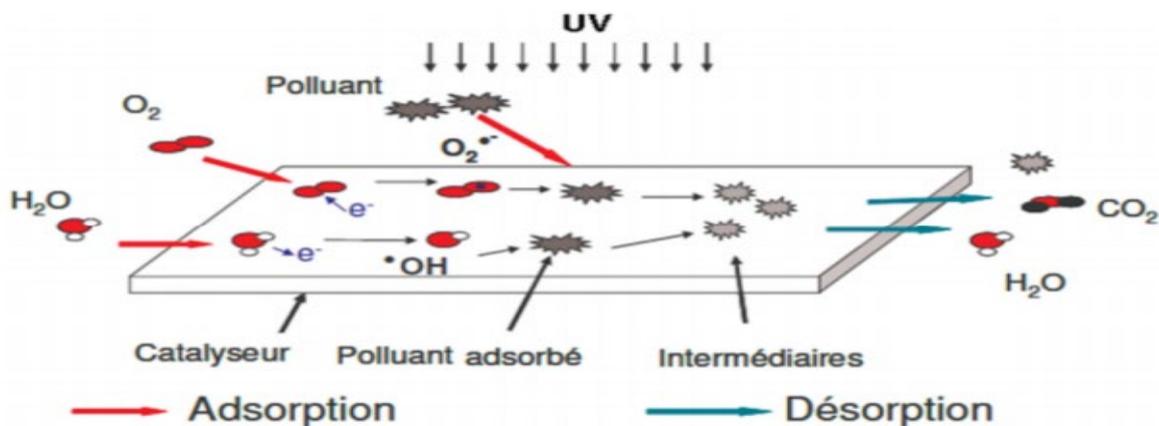
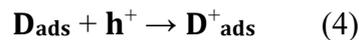
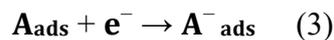
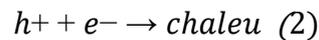
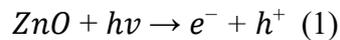
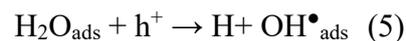


Figure I.10 : Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique

La position de la bande de conduction (BC) de ZnO est plus négative que le potentiel redox standard de couple ($O_2/O\bullet_2$), donc les électrons de la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène O_2 présent à la surface du catalyseur en radical anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$ (réaction 7). Selon le pH du milieu, le radical hydro-péroxyde $HO\bullet_2$ peut être obtenu.

Ce radical est moins réactif que le radical $HO\bullet$ vis-à-vis des composés organiques. Néanmoins, ils peuvent réagir entre eux pour former de l'eau oxygénée (H_2O_2) ou encore le radical hydroxyle $HO\bullet$ par des réductions successives.

Les trous photogénérés peuvent oxyder directement les molécules adsorbées : soit une molécule de polluant (organique ou non), soit un donneur d'électron comme l'eau, ce qui conduit à la création du radical hydroxyle $OH\bullet$ très oxydant. Les radicaux $OH\bullet$ oxydent alors dans un deuxième temps les molécules de polluants adsorbées. Ces dernières peuvent également être attaquées par les autres espèces radicalaires oxydantes générées qui participent aussi aux réactions d'oxydation.



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



La photocatalyse est un procédé d'oxydo-réduction, donc, la recombinaison électron/trou doit être évitée. Le piégeage des électrons et/ou des trous rend la photocatalyse plus efficace. Le piégeage des trous est réalisé par des donneurs d'électrons comme les molécules de H_2O adsorbées à la surface du photocatalyseur tandis que, les électrons sont piégés par des accepteurs d'électrons comme la molécule d'oxygène.

I.4.2. photocatalyseur

En photocatalyse hétérogène les catalyseurs couramment utilisés sont des semiconducteurs ayant une large bande interdite. Bien souvent ce sont des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO, CeO, SnO_2 , CdS, ZnS). Parmi ces matériaux, le ZnO est l'un des catalyseurs qui a été largement étudié en raison de ces propriétés physiques et chimiques comme, le contrôle de sa

morphologie, son activité catalytique élevée et sa facilité de fonctionnalisation. L'efficacité photo-catalytique de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation.

A la surface du catalyseur, les trous et les électrons photo-générés peuvent respectivement oxyder et réduire les espèces chimiques. Le transfert de charge est plus efficace si les espèces sont déjà adsorbées à la surface du catalyseur.

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin et aux propriétés semi conductrice (lacune, atomes en position interstitiels), la surface spécifique et la dispersion en solution. Les interactions photon/ catalyseur/ polluant sont favorisées en réduisant la taille des nanoparticules.

I.4.3. Aspect cinétique de la photocatalyse

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse en milieu liquide est caractérisé par deux processus : un processus physique permet le transport jusqu'à l'interface solide/liquide où la transformation aura lieu. Plusieurs travaux ont décrit la cinétique de ce processus en cinq étapes [102]:

- 1 - Transfert de réactif (polluant organique) de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2 - Adsorption du réactif sur la surface.
- 3 - Réactions en phase adsorbée.
- 4 - Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux.
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface vers la phase fluide.

Les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique peuvent donc être représentées de manière globale par la figure (I.11).

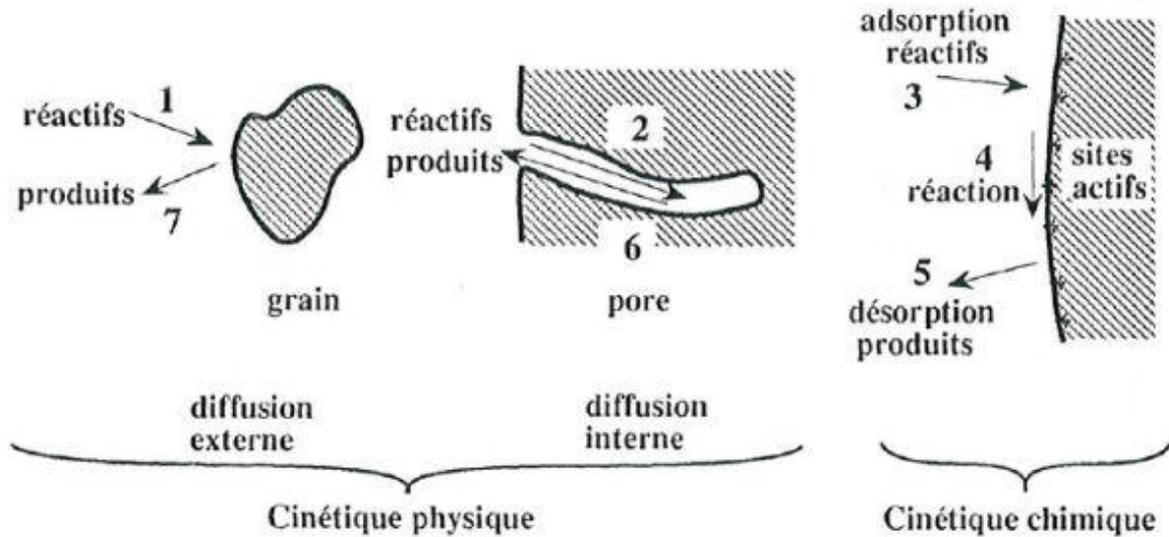


Figure I.11 : Étapes d'un procédé catalytique[102].

I.4.4. Domaines d'application de la photocatalyse

La photocatalyse trouve de multiples applications selon la Figure(I.12) [103].

- ✓ Dépollution de l'eau : purification et potabilisation de l'eau, traitement des effluents industriels afin de limiter les rejets chargés en composés toxiques ;
- ✓ Dépollution de l'air : destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain;
- ✓ Surfaces dites autonettoyantes : augmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface.
- ✓ Traitement des effluents pharmaceutiques par le procédé photocatalyse hétérogène TiO_2/UV :

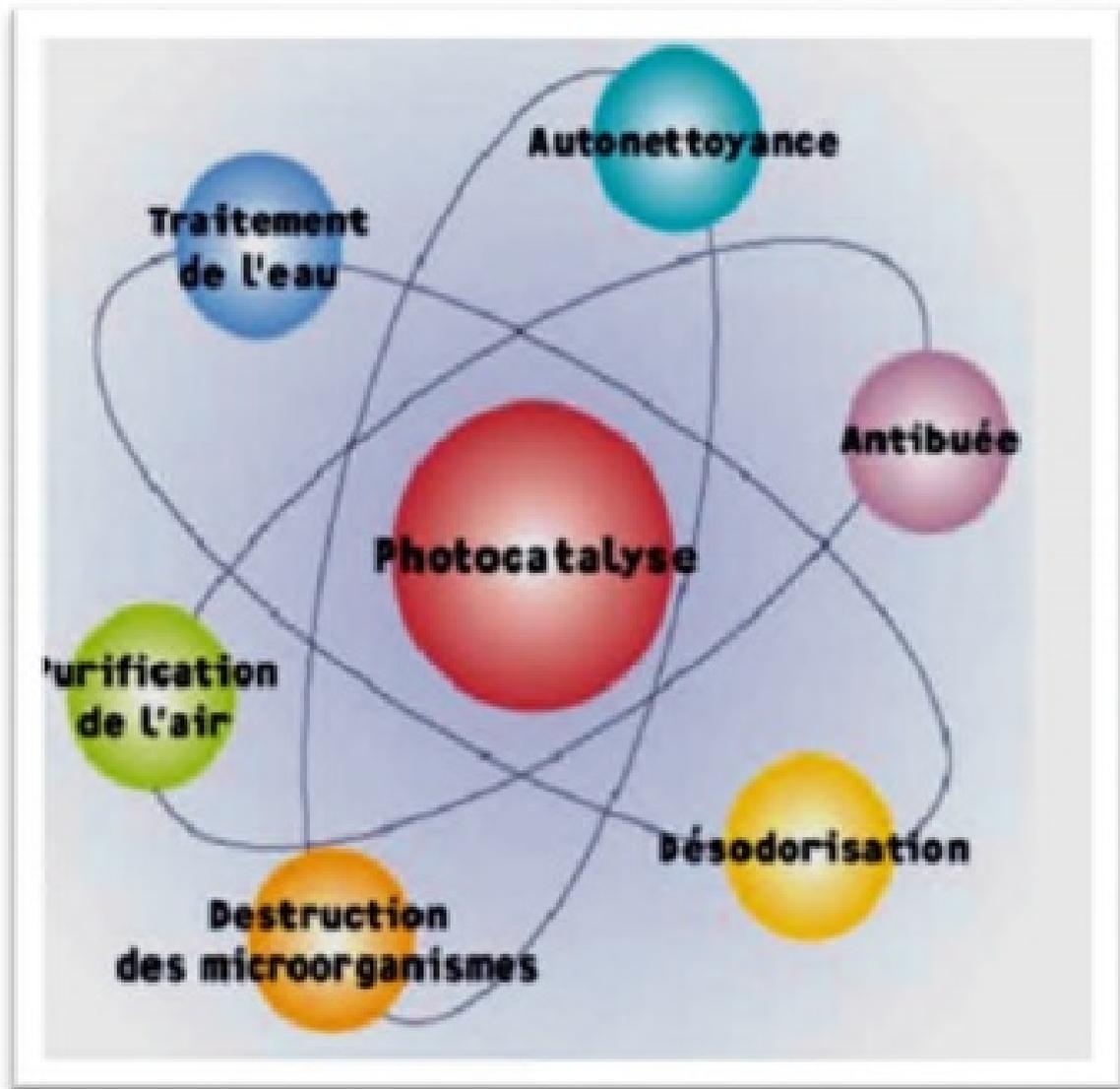


Figure I.12: Domaines d'applications de la photocatalyse [103].

I.4.5 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Il a été établi en laboratoire, ou plus récemment à l'échelle préindustrielle, que cinq facteurs influencent les cinétiques d'oxydation photocatalytiques des composés organiques en solution aqueuse :

1. la masse de catalyseur mise en jeu
2. la longueur d'onde et rayonnement lumineux

3. l'intensité du rayonnement lumineux
4. la concentration initiale en polluant
5. la température de la solution.

En pratique, d'autres facteurs dépendant des conditions expérimentales ont aussi un effet sur les cinétiques de dégradation photocatalytique : le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices. [103].

Chapitre II

Matériels et méthodes

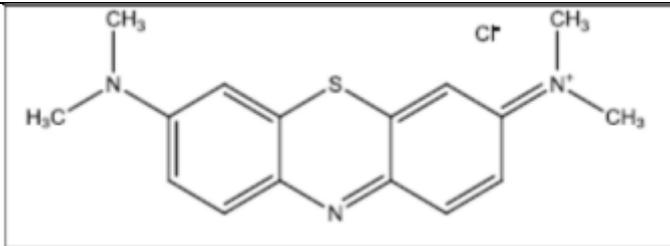
Ce chapitre décrit la synthèse des catalyseurs ZnO, préparé par la méthode sol-gel et des catalyseurs de structure pérovskite à base de zinc substitué par le nickel, préparé par la méthode d'auto-combustion. Nous allons également présenter le matériel essentiel, ainsi que la démarche expérimentale des différentes expériences et techniques d'analyses effectuées, à savoir : la diffraction des rayons-X (DRX), adsorption-désorption de l'azote liquide (BET) et infrarouge (IR).

II.1. Produits chimique utilisés

II.1.1. Colorant étudié

Le colorant utilisé pour cette étude est le Bleu de Méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine, de formule générale $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et de point moléculaire $PM= 373, 9$ g/mol. C'est un composé organique cationique et dérivé de phénothiazine. Ses propriétés chimiques et physiques sont présentées dans le tableau (II.1)

Tableau II.1 Caractéristiques du bleu de méthylène .

Propriétés	
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Structure chimique	
Nom commercial	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine.
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium.
Masse molaire (g/mole)	319,85
λ_{max} (nm)	664
Famille	Colorant cationique.
solubilité	40g/l
Point de fusion ($^{\circ}C$)	180

Dans notre étude, nous avons utilisé les catalyseurs ZnO et LaZnO₃ pour le procédé d'oxydation.

II.1.2. Catalyseurs : l'oxyde de zinc (ZnO)

Tableau II.2 Caractéristiques de catalyseur.

Nom	Oxyde de zinc «ZnO»
Formule chimique	ZnO
Masse molaire (g/mole)	81.38
Masse volumique (g/cm ³)	5.6
Pureté	99
Etat physique	Poudre blanche
pH en solution aqueuse	8-9
Surface spécifique (m ² /g)	5.05

II.2. Synthèse des photo-catalyseurs :

II.2.1 Synthèse des catalyseurs ZnO:

Pour la synthèse de ZnO pur, nous avons utilisé l'acétate de zinc di-hydraté, le méthanol et l'isopropanol comme précurseurs, solvant et fluide supercritique. 16 g d'acétate de zinc sont dissouts dans 112 ml de méthanol par agitation magnétique à la température ambiante pendant une dizaine de minutes. Une fois la solution devienne homogène, on la verse dans un autoclave de capacité de 1L. Ce volume est le volume minimal nécessaire pour atteindre les conditions supercritiques avec un tel autoclave. Lorsque les conditions supercritiques sont atteintes, on évacue les solvants présents dans l'autoclave et on le laisse se refroidir spontanément jusqu'à la température ambiante pendant 24 heures. Une poudre très fine est évidemment récupérée puis analysée sans aucun traitement thermique ou chimique.

II.2.2. Synthèse des catalyseurs $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$:

Les oxydes mixtes $\text{LaNi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ ($X = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ et 1) ont été préparés par la méthode d'auto-combustion. Cette dernière consiste à faire dissoudre des masses adéquates des nitrates de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitrates de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et nitrates de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans 20 ml d'eau distillée. Après dissolution sous l'effet d'agitation, la glycine est ajoutée avec un rapport $\text{NO}_3^-/\text{glycine} = 1$ dans la solution nitrates; après évaporation à une température de 100°C , un gel est obtenu. En suite la température est augmentée jusqu'à 300°C pour l'auto-combustion de la glycine. La poudre obtenue est calcinée à 700°C pendant 4h.

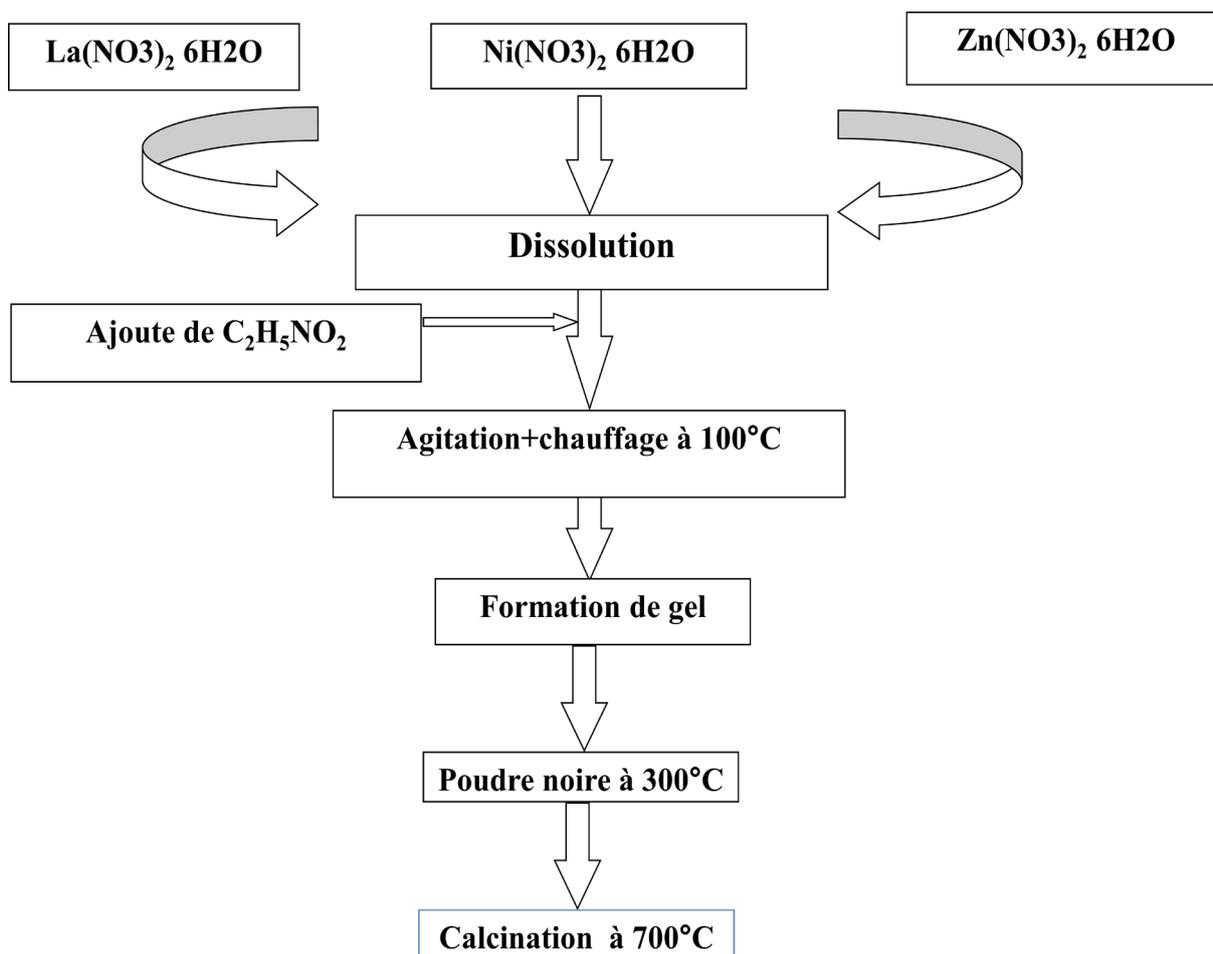


Figure II.1: Organigramme de synthèse par la méthode d'auto-combustion

II.3. Description de l'installation

II.3.1. Le dispositif expérimentale

La dégradation photocatalytique de polluant organique 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.2).



II.3.2. Procédures expérimentales

Une solution de 40 ml de polluant organique BM de concentration [5,10,20,30 et 40] mg/l introduite dans un cristallisateur de 115 mm en présence de 0.01 g des catalyseurs synthétisés.

- La solution est maintenue sous l'agitation à 400 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 de dégradation.
- Les échantillons prélevés sont ensuite filtrés par centrifugation dans des tubes en plastique pour une durée de centrifugation de 5 minutes avec une vitesse de 6000 tr/min, pour assurer la séparation de la solution hétérogène du bleu de

méthylène/catalyseur, et enfin, les solutions obtenues sont analysées en spectrophotométrie UV/Visible à la longueur d'onde de 665 nm dans le but de déterminer leur concentration en BM.

II.4. Méthodes d'analyses

Les méthodes d'analyse qui ont été utilisées dans cette étude sont la spectrophotométrie UV-Visible; la spectroscopie infrarouge (IR); Analyse par diffraction des rayons X (DRX) et Méthode Brunauer-Emett-Teller (BET).

II.4.1. Spectroscopique UV

La spectroscopie UV 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 :

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

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 :

$$A = \epsilon CL = -\ln(I / I_0) \dots\dots\dots \text{II.2}$$

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

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif.

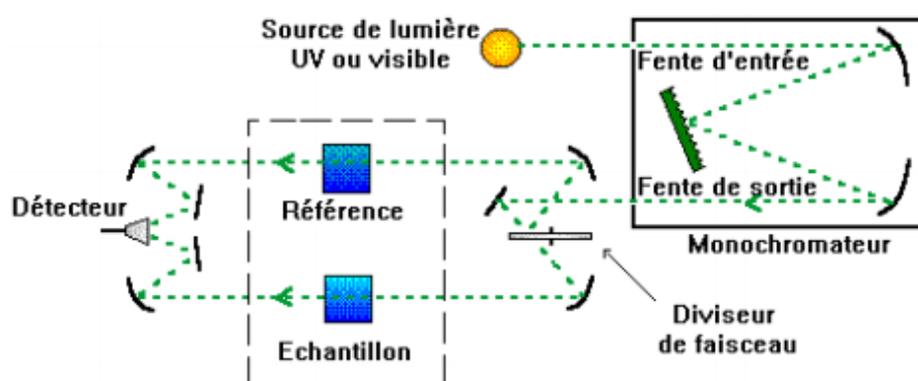


Figure II.3: Schéma d'un spectrophotomètre

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre SpectroScan 50 UV-Vis à la longueur d'onde 665 nm, en utilisant des cuves en quartz de 1cm de trajet optique contenant la solution à traiter.

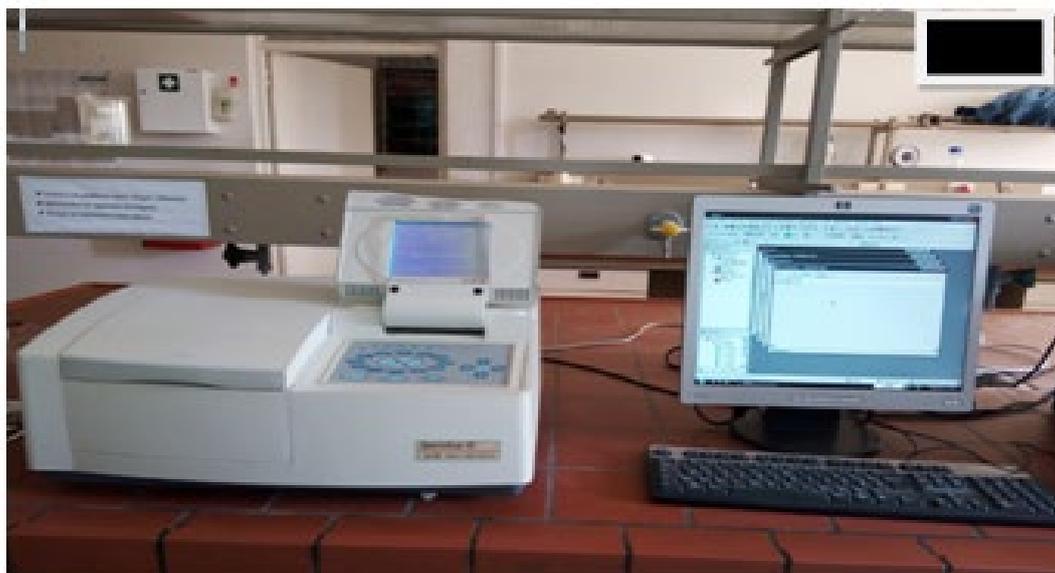


Figure II.4 : Le spectrophotomètre utilisé.

II.4.1.1 Courbe d'étalonnage

II.4.1.2 Préparation des solutions aqueuses

Une série de solutions BM de concentrations entre 1-5 mg/L) est préparé. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV. La mesure de l'absorbance de plusieurs étalons du BM est réalisée pour vérifier la loi de Beer – Lambert. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage (figure II.5) représentant la densité optique, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C.

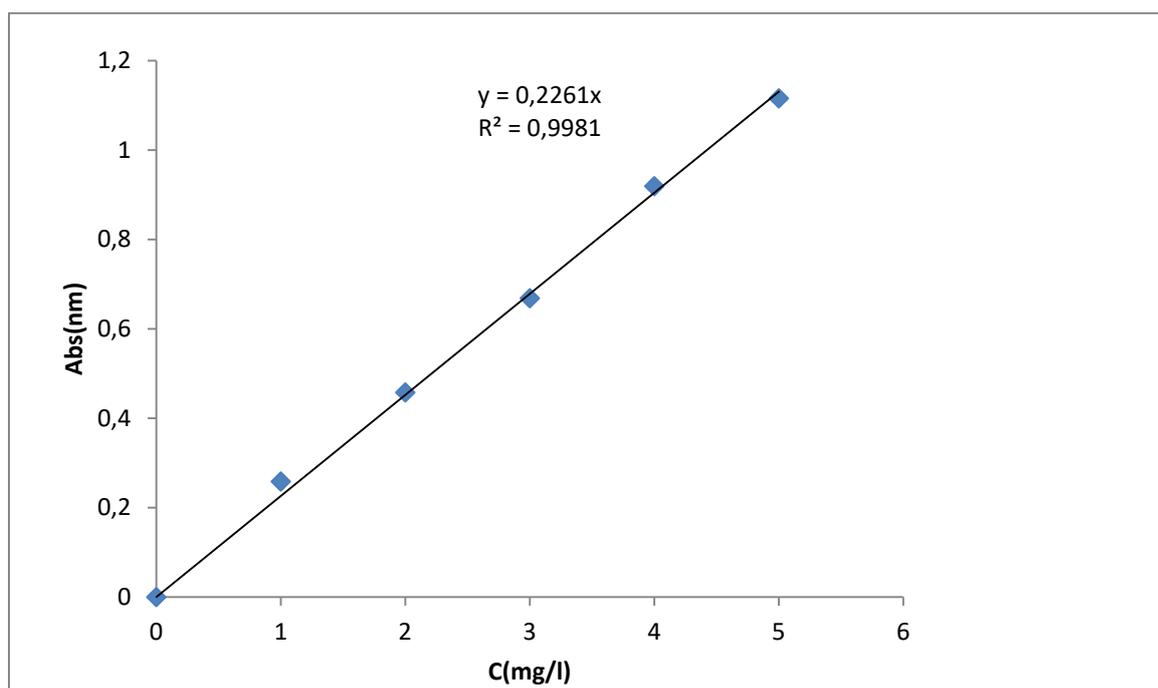


Figure II.5 Courbe d'étalonnage

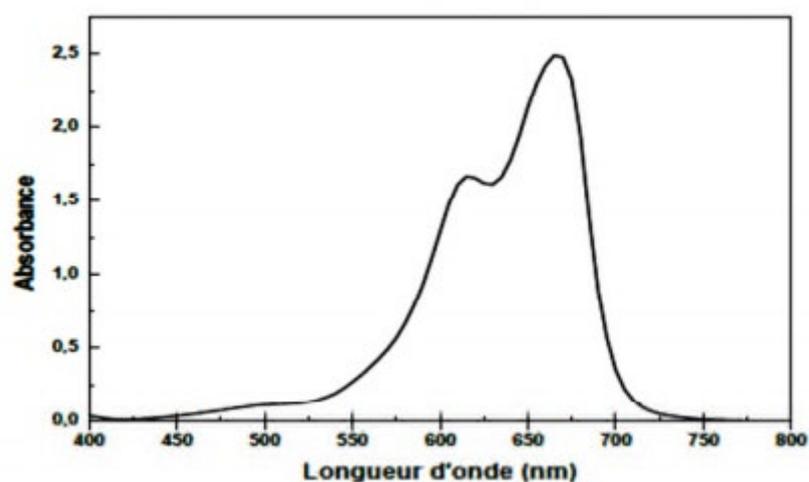


Figure II.6 Spectre d'absorbance du bleu de méthylène.

II.4.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Les groupements fonctionnels qui constituent les photocatalyseurs ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres IRTF des différents échantillons ont été collectés à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu modèle IR Affinity, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

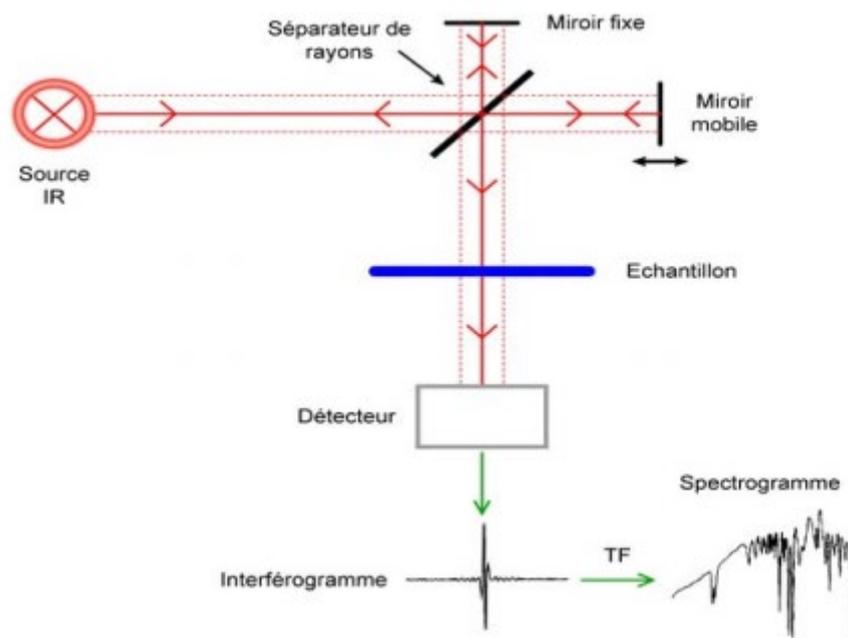


Figure II.7 : Schéma d'une spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration : déformation, élongation spécifique des liaisons chimiques. Par le biais des fréquences des vibrations, elle permet de détecter la présence ou l'absence d'un groupement d'atomes et d'identifier ainsi un composé inconnu.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre à transformé de Fourier de marque Shimadzu, type IR-infinity-1 (Figure II-8). Avant chaque analyse spectroscopique, le produit solide est préparé sous forme de pastille. Pour cela, le solide à l'état poudreux (2 mg) est mélangé avec du KBr (80 mg), pour former de fines pastilles. Cette dernière est positionnée dans un porte échantillon qui est introduit dans la cellule infrarouge. Après

stabilisation de la pression, le spectre IR correspondant au domaine de vibration des molécules (compris entre 4000 cm^{-1} et 500 cm^{-1}) est enregistré.



Figure II.8 : Spectromètre a transformé de Fourier

II.4.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La structure des photocatalyseurs a été caractérisée par diffraction des rayons X, qui est une méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour déterminer la structure cristalline d'un échantillon. Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598\text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 0° à 80° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$.



Figure II.9 : Appareil DRX utilisé.

II.4.4. Méthode Brunauer-Emett-Teller (BET)

La texture des adsorbants peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme et le diamètre de ses pores. La détermination de ces caractéristiques repose sur les courbes d'adsorption et de désorption d'azote obtenues à 77 K. Le calcul de la surface spécifique se fait par l'exploitation de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement. La quantité de gaz permettant de couvrir toute la surface de l'adsorbant d'une couche monomoléculaire exprimée par V_m dans l'équation de BET, permet d'accéder à la surface de l'adsorbant. En pratique, l'équation BET est utilisée sous la forme suivante :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} \frac{P}{P_0}$$

Avec :

P : Pression de l'azote à l'équilibre (mm Hg) ;

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'azote à 77 K (mm Hg) ;

V_m : Volume correspondant à la saturation de la surface par une monocouche (cm³ /g) ;

V_{ads} : Volume du gaz adsorbé sous pression P ;

C : Constante caractéristique du système gaz-solide ;

Avec : La surface spécifique $S_{BET} = V_m \cdot N$.

N : Nombre d'Avogadro ;

S_{BET} : Surface occupée par une molécule de gaz.

V_m est déduit de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant P/V_{ads} ($P_0 - P$) en fonction de P/P_0 .

Chapitre III

Discussion des résultats

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus par la dégradation du bleu de méthylène en faisant appel à un procédé d'oxydation avancée en l'occurrence la photocatalyse hétérogène en utilisant différentes sources lumineuses.

Avant de vous présenter les résultats obtenus lors de ce procédé, nous avons déterminé quelques caractéristiques physicochimiques des différents matériaux utilisés comme photocatalyseurs.

III.1. Caractérisations physicochimiques des catalyseurs

Les catalyseurs obtenus sont caractérisés par différentes techniques d'analyse. Les phases cristallines sont détectées à l'aide de la diffraction des rayons-X (DRX). Les aires spécifiques mesurées par la méthode BET des échantillons sont obtenues par adsorption/désorption de l'azote liquide, l'infrarouge (IR) indique la nature des liaisons chimiques.

III.1.1. Analyse des catalyseurs par DRX :

La diffraction des rayons X permet de déterminer l'arrangement atomique et les distances interatomiques dans les réseaux cristallins et d'estimer la taille moyenne des domaines de diffraction cohérents ou cristallites. Les résultats sont présentés sur la figure (III.1 et III.2).

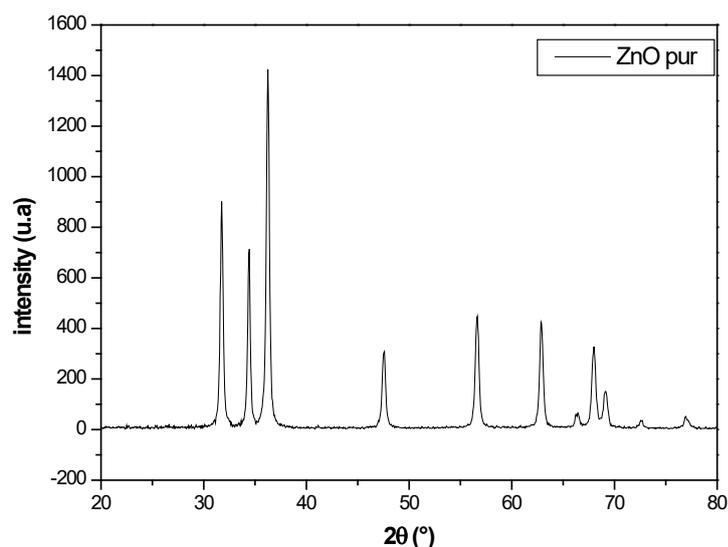


Figure III.1 : Diffractogramme de ZnO pur

Les résultats obtenus par diffraction X du photo-catalyseur ZnO (figure III.2), montre la présence de pics de diffraction observés entre 25° et 70° qui correspondent à ZnO de structure hexagonale de type wurtzite.

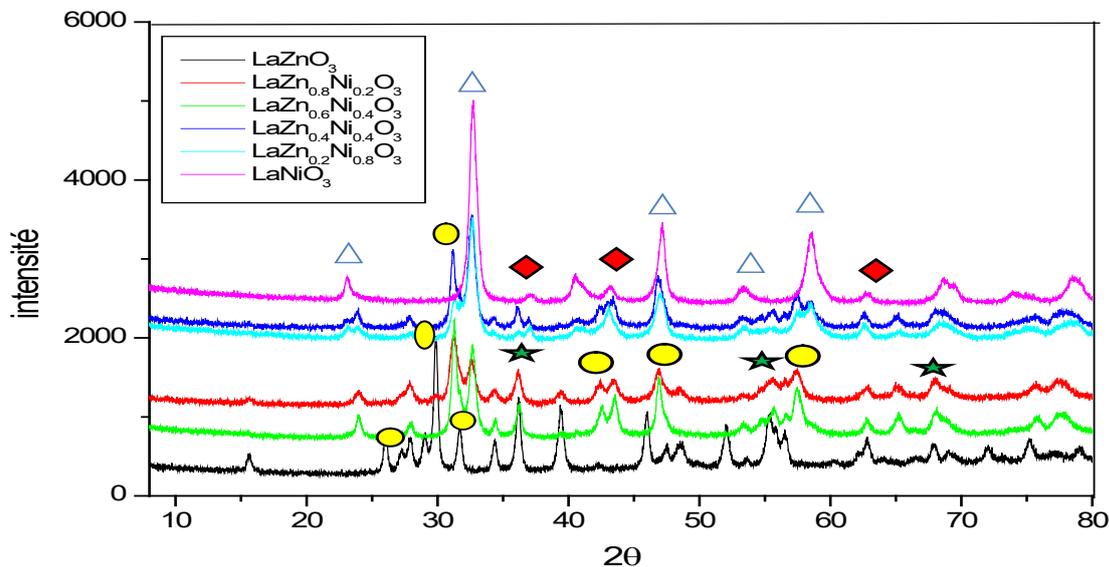


Figure III. 2 Diffractogrammes des catalyseurs de type pérovskite calcinés à 700°C pendant 4h; avec LaNiO_3 , NiO , La_2O_3 , ZnO

Les diffractogrammes reportés sur la figure III.2, montrent l'absence de pics caractéristiques de la structure pérovskite pure pour le solide LaZnO_3 non substitué, cependant, des pics caractéristiques de ZnO sont observés à $2\theta = 36,49^\circ$ et $57,16^\circ$, de structure hexagonal (JCPDF36-1451). La présence de La_2O_3 a été également observée.

La substitution d'une partie de Zinc par le nickel (photo-catalyseur catalyseur $\text{LaNi}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$ et $\text{LaNi}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}_3$) permet la formation de la structure pérovskite. L'intensité des pics correspondant à la pérovskite augmente avec l'augmentation de pourcentage de nickel. D'après la figure III.2, en plus de la structure pérovskite, nous avons enregistré des pics de diffraction situés à $2\theta = 37,25^\circ$, $43,28^\circ$ et $62,88^\circ$ caractéristique de NiO de structure cubique (JCPDF) et à $2\theta = 29,08^\circ$, $39,47^\circ$, $46,05^\circ$, $52,09^\circ$ et $55,40^\circ$ qui caractérisent la phase secondaire La_2O_3 de structure hexagonale (JCPDF 5-602).

Le catalyseur LaNiO_3 reporté sur la figure. III.2 montre la formation de la structure cristalline de type pérovskite LaNiO_3 rhomboédrique (JCPDF 34-1028), confirmée par des pics caractéristiques situés à $2\theta=32.75^\circ$, $47,306^\circ$ et $58,75^\circ$.

III.1.2. Analyse des catalyseurs par (IR)

La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour caractériser chimiquement la surface de nos échantillons. Cette technique d'analyse permet de caractériser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques, est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans l'échantillon.

Les spectres infrarouges IR ont été enregistrés en phase solide dans la région allant de $(400 - 4000) \text{ cm}^{-1}$. Les spectres obtenus pour tous les échantillons sont représentés par la figure (III.3 et III.4)

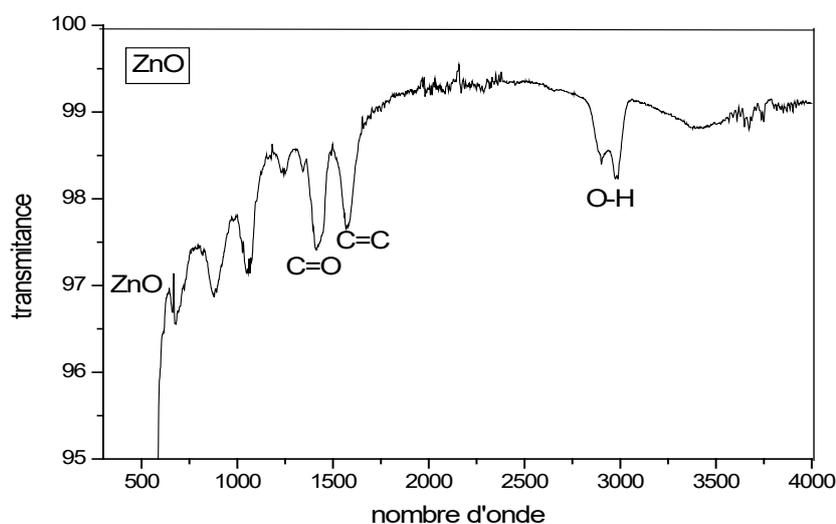


Figure III.3 : Spectres FTIR des de ZnO

Les spectres IR de ZnO est représentés sur la figure III.3. On remarque la présence d'une bande située à 3400 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O-H due à la présence de quelques traces d'eau (humidité). La vibration d'élongation symétrique de la liaison C=O est observée à 1443 cm^{-1} . Une bande est observée à 1585 cm^{-1} assignée à la vibration d'élongation de la liaison C=C due à la présence dans la solution de différents

groupements carbonyles. Le spectre IR de ZnO montre aussi la présence d'une très intense bande d'absorption entre 400 et 600 cm^{-1} due à la vibration de la liaison Zn-O.

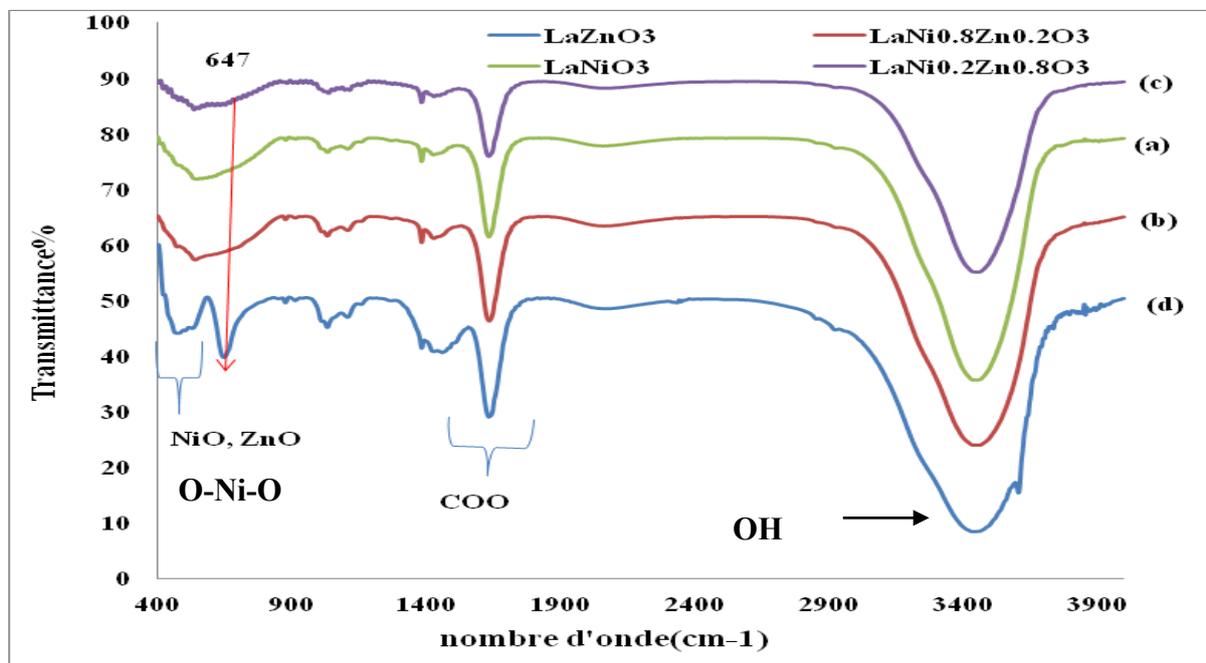


Figure III.4 : Spectres IR des catalyseurs de type pérovskite calcinés à 720°C pendant 4h ; avec a) LaZnO_3 , b) $\text{LaNi}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}_3$, c) $\text{LaNi}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$, d) LaNiO_3

Le spectre infrarouge des photo-catalyseurs $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ est représenté dans la figure III.4. Il révèle l'existence des bandes suivantes :

Une large bande d'absorption située à 3480 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison O-H des groupements hydroxyles et aux molécules d'eau à la surface de catalyseur. Des bandes relativement plus intenses, détectées aux alentours de 1384 et 1650 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibrations de CO_2 libres non liés aux cations métalliques.

Nous avons enregistré d'autres bandes en dessous de 1000 cm^{-1} à (600 cm^{-1} - 680 cm^{-1}) sont dues aux vibrations de la liaison (M-O-M). Les bandes 546-489 cm^{-1} sont attribuées à la vibration des liaisons ZnO et Ni-O dans les octaèdres ZnO_6 et NiO_6 , ce qui confirme la formation de la structure pérovskite.

III.1.3. Analyse des catalyseurs par BET

Afin d'approfondir et de connaître mieux la texture de nos catalyseurs, l'analyse par adsorption – désorption d'azote liquide a été effectuée. Cette dernière nous permet d'obtenir les aires spécifiques qui ont été mesurées par la méthode BET.

Le tableau I résume les surfaces spécifiques et les tailles des particules de nos solides $\text{LaNi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ avec ($x = 0, 0.2, 0.8$ et 1) et ZnO

Tableau III.1 : surface spécifique et taille des cristallites

		LaNiO_3	$\text{LaNi}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$	$\text{LaNi}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}_3$	LaZnO_3	ZnO
La	surface	20	27	25	31	31
	spécifique (m^2/g)					
La	taille des	23	19	20	25	34
	cristalline (nm)					

D'après les résultats, nous avons enregistré une surface spécifique de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le catalyseur LaNiO_3 . Ce résultat est en accord avec plusieurs travaux sur les pérovskites préparées par la méthode d'auto-combustion. L'effet de la substitution partielle de Zn par Ni sur la surface spécifique et la taille des particules, est remarquable. Nous avons enregistré une diminution de surface spécifique après substitution de LaZnO_3 par le nickel de $31 \text{ m}^2/\text{g}$ à $25 \text{ m}^2/\text{g}$ pour $\text{LaZn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_3$ et $27 \text{ m}^2/\text{g}$ pour $\text{LaZn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ et une augmentation de la taille de particules de 19 nm à 23 nm . Le catalyseur LaNiO_3 montre une surface spécifique relativement élevée par rapport à la littérature combustion. Le solide ZnO a enregistré la plus grande surface spécifique $31 \text{ m}^2/\text{g}$. La taille de grains calculée par la relation de Scherrer est égale à 34 nm pour ZnO . Cette taille diminue par insertion de Zn dans une structure pérovskite et passe de 34 à 25 nm . La substitution partielle de Zn par le nickel fait diminuer la taille des particules et passe de 25 à $20 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le solide $\text{LaZn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$ et de 25 à $19 \text{ m}^2/\text{g}$ pour $\text{LaZn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$. Ce résultat met en évidence l'état nanométrique de la structure pérovskite et l'efficacité de la substitution partielle de Zn par le Ni sur les propriétés texturales du photo-catalyseur.

III.2. Photo-dégradation du bleu méthylène (BM) :

Afin d'évaluer les propriétés photo-catalytiques de nos solides, nous avons réalisé une étude comparative entre ZnO et LaZnO₃ par mise en contact de ces derniers avec la charge du polluant BM sous irradiation UV et Visible. L'effet de substitution partielle de Zn par Ni à été également étudié pour LaZnO₃. Avant chaque photo-réaction nos solutions ont été mises en contact avec le photo-catalyseur sous agitation dans l'obscurité.

III.2.1. Effet des différents paramètres opératoires :

L'étude de l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la cinétique de photodégradation du Bleu de méthylène est une étape très importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels.

III.2.1.1. Effet de la concentration initiale du colorant sur l'oxyde de zinc (ZnO) :

Afin d'évaluer, l'effet de la concentration initiale du polluant sur le processus de photodégradation, nous avons réalisé des expériences en faisant varier les concentrations initiales en colorants de 5 à 40 mg.L⁻¹, en fixant la masse du catalyseur à 0.01g, utilisé sous forme de poudre. La Figure III.5 rapporte l'évolution de l'activité photocatalytique en fonction du temps pour les différentes concentrations.

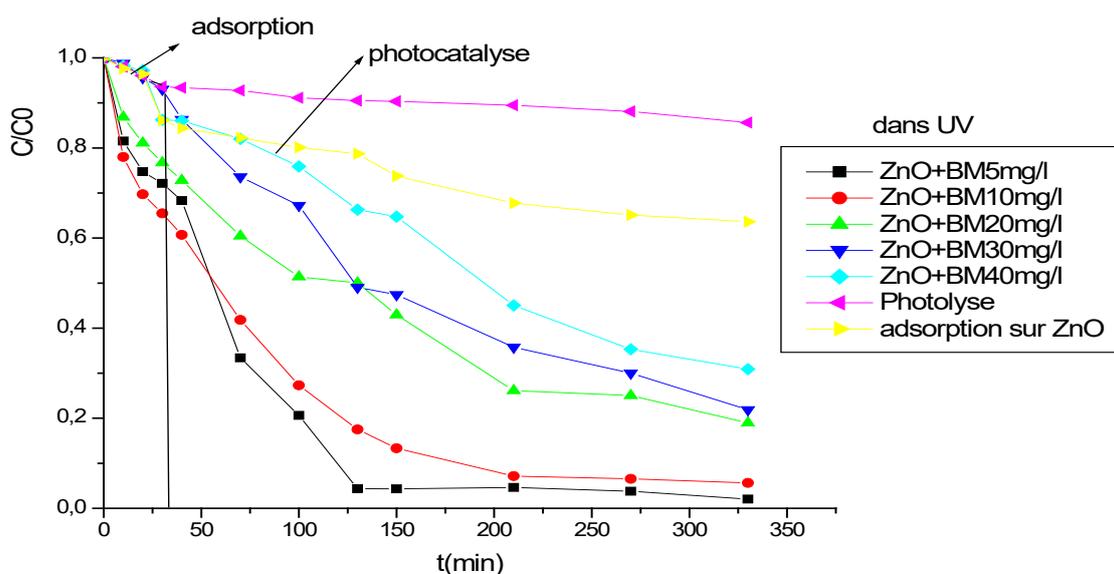


Figure III.5 Effet de la concentration initiale du BM sur Catalyseur ZnO en fonction du temps (Masse = 0.01g, T = 25 °C, PH = 6.4)

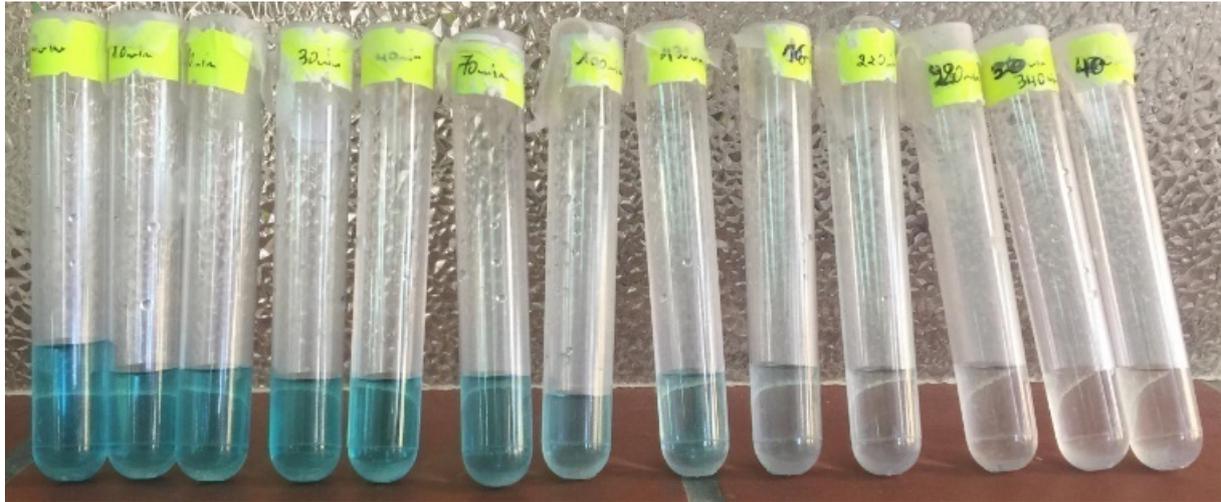


Fig.III.6 Image de la solution bleu de Méthylène préalablement traitée avec ZnO dans UV

Les résultats montrent que la photodégradation catalytique du BM diminue avec l'augmentation de la concentration initiale, le pourcentage de dégradation passe de 92% pour une concentration de 5mg/L à 64% pour une concentration de 40mg/L. Cette évolution peut être attribuée à la formation de plusieurs couches de colorant adsorbées sur la surface du photocatalyseur rendant ainsi les sites de ZnO inaccessibles aux photons.

D'autre part, la formation des espèces réactives ($\text{OH}\cdot$ et /ou $\text{O}_2\cdot^-$) 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.

L'efficacité de dégradation du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration en BM. Il est donc évident de conclure que lorsque la concentration initiale en BM augmente, la surface du catalyseur requise pour la dégradation augmente également.

La photocatalyse avec ZnO est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en faibles concentrations en solution aqueuse.

On constate aussi que la photolyse et l'adsorption sur ZnO ne présentent aucun effet ce qui explique l'efficacité de la photodégradation en présence de photo-catalyseur ZnO. Pour mieux évaluer l'activité catalytique de ZnO, nous avons chiffré les taux de dégradation. Les résultats sont donnés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 pourcentage de dégradation du bleu de méthylène sur ZnO.

C_0 (mg/L)	% de la dégradation sur (ZnO)
5	92
10	86
20	78
30	70
40	64

III.2.1.2 Etude cinétique de la photodégradation

L'établissement d'une cinétique, relative à un mécanisme réactionnel, se base d'une manière globale sur l'étude de l'effet de la concentration initiale du substrat sur le taux d'avancement d'une réaction. Dans notre cas, une étude préalable de l'effet de la variation de la concentration du colorant en milieu aqueux, sur le taux de décoloration des solutions en présence d'une certaine concentration de semi-conducteur, nous a permis d'établir l'approche cinétique suivante :

➤ **Validation du modèle cinétique de Langmuir- Hinshelwood**

La cinétique d'oxydation photocatalytique de nombreux composés organiques a été modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood.

Ce modèle s'exprime par l'équation suivante :

$$V = -dc / dt = k_{app} C \dots\dots\dots III.1$$

Où :

v : vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L .min⁻¹) ;

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

C : concentration en solution du colorant (mg/L) ;

t : Temps d'irradiation (min) ;

L'intégration de cette équation avec la limitation : $C = C_0$ quand $t = 0$ conduit à l'équation suivante :

$$V = Ln (C_0 / C) = k_{app} C \dots\dots\dots III.2$$

Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuse molécules organiques est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation 2.

Le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (t) donne une droite dont la pente est égale à k_{app} .

La (figure III.7) illustre le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour différentes concentration initiales.

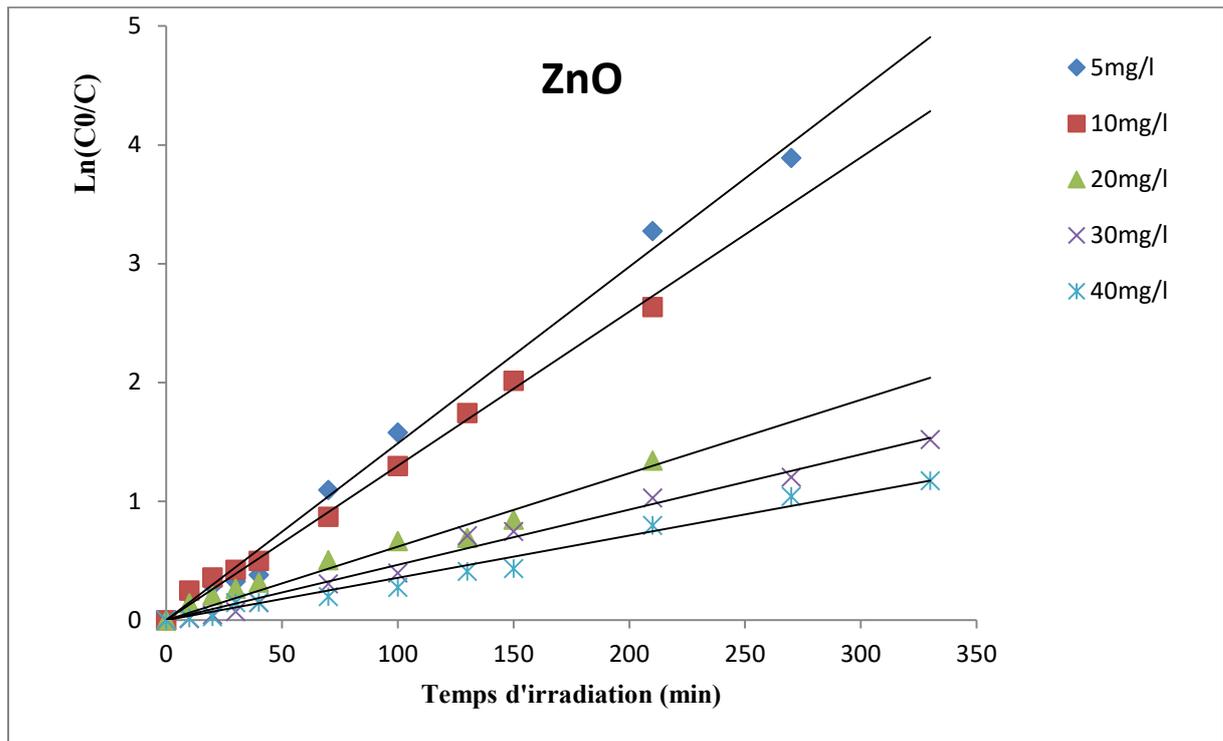


Fig.III.7 Modèle cinétique de premier ordre de la photodégradation du BM

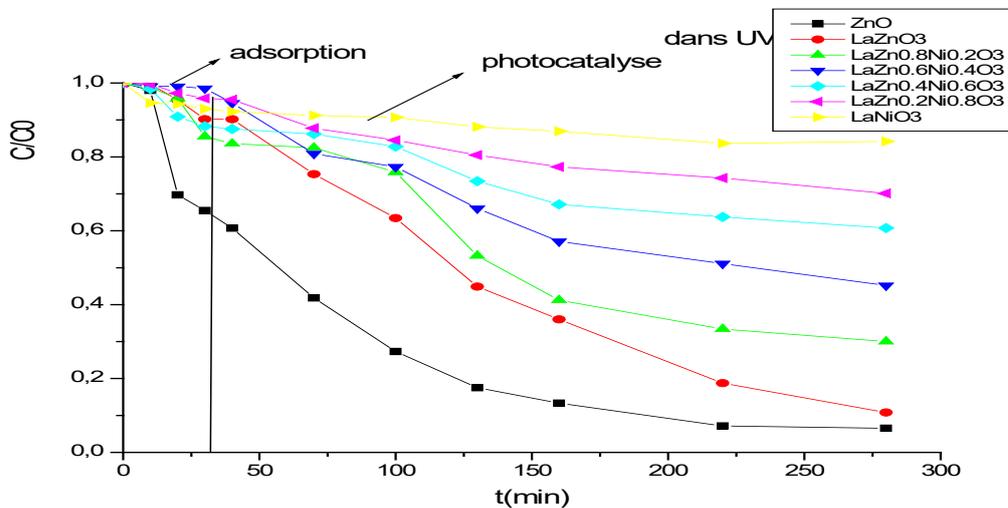
La (figure III.7) montre la cinétique de la réaction de dégradation du bleu de méthylène en solution. Comme on peut le voir, la dégradation de notre colorant suit parfaitement une cinétique de pseudo premier ordre. Les constantes de vitesse obtenues à partir des lignes de régression sont résumées dans le tableau III.3. Il apparaît 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 le ZnO suit le model cinétique de Langmuir-Hinshelwood.

Tableau III.3 Constantes de vitesses obtenues à partir du modèle de premier ordre.

C0 (mg/l)	R ²	K _{app} (min ⁻¹) ZnO
5	0.993	0.014
10	0.993	0.013
20	0.963	0.006
30	0.988	0.004
40	0.980	0.003

III.2.1.3. Effet de l'insertion de Zn dans une structure pérovskite LaZnO₃ et effet de la substitution de Zn par Ni (catalyseur LaZn_{1-x}Ni_xO₃) sur la photodégradation du BM

Les performances photocatalytiques des catalyseurs ZnO et LaZn_{1-x}Ni_xO₃ ont été évaluées dans la dégradation du BM sous irradiation UV-Visible. Les réactions photocatalytiques ont été réalisées dans un photoréacteur ouvert (Figure III.8) à température ambiante. Les catalyseurs synthétisés ont été mis dans une solution aqueuse du BM (10 mg / L , masse =0.01g, pH = 7, T = 25°C).



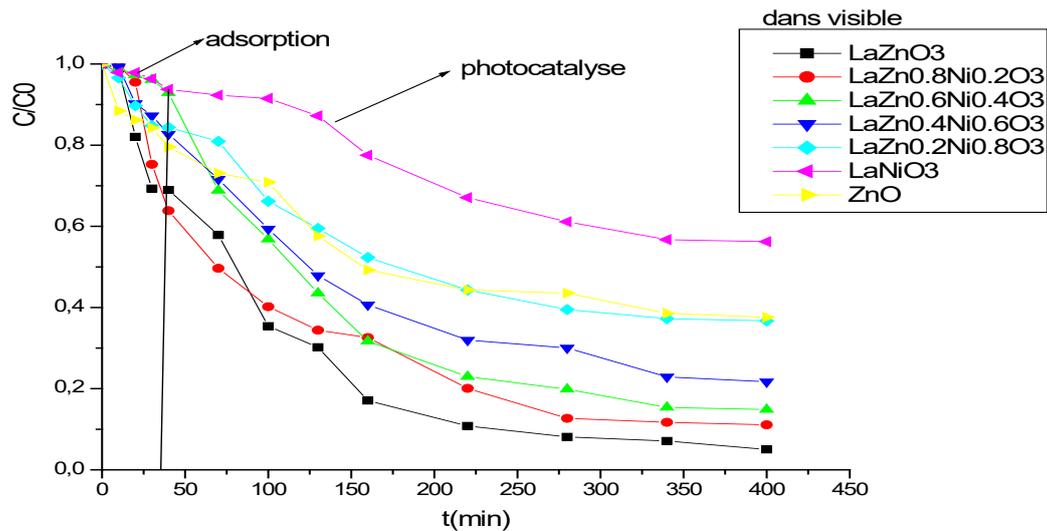


Figure III.8 Dégradation photocatalytique du BM sur $\text{LaZnO}_3/\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ avec différentes teneurs de Ni (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1) sous irradiation UV et visible (pH = 7, masse = 0.01g, C = 10mg/L, T = 25 °C)

La Figure III.8 montre une meilleure dégradation de BM en présence de ZnO dans l'UV par rapport aux pérovskites, la vitesse de dégradation passe de 95% pour ZnO contre 22% pour la perovskite LaNiO_3 alors que sous la lumière visible le cas inverse s'est produit. Ce résultat peut être expliqué par le déplacement de la réponse optique dans le domaine du visible. Par ailleurs, la substitution partielle de Zn par Ni avec des teneurs en Ni allant de 0.2 à 1, présente une dégradation photocatalytique de 89 à 45% dans le visible. Par contre sous la lumière UV, le catalyseur $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ avec %Ni = (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1) possède un taux de dégradation de 70% 54% 39% 25% et 22% respectivement. La substitution de Zn par le Ni fait diminuer l'activité photo-catalytique de nos solides ce qui est due probablement à la diminution de la surface spécifique (Tableau III.1) et par conséquent la diminution des sites actifs par l'ajout du nickel. D'après les résultats obtenus, les catalyseurs à base de pérovskite ont une meilleure réponse dans la lumière visible que dans la lumière UV.

En général, 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.

III.2.1.4. Etude cinétique de la photodégradation du BM

Les variations de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation sont données sur la Figure III.9

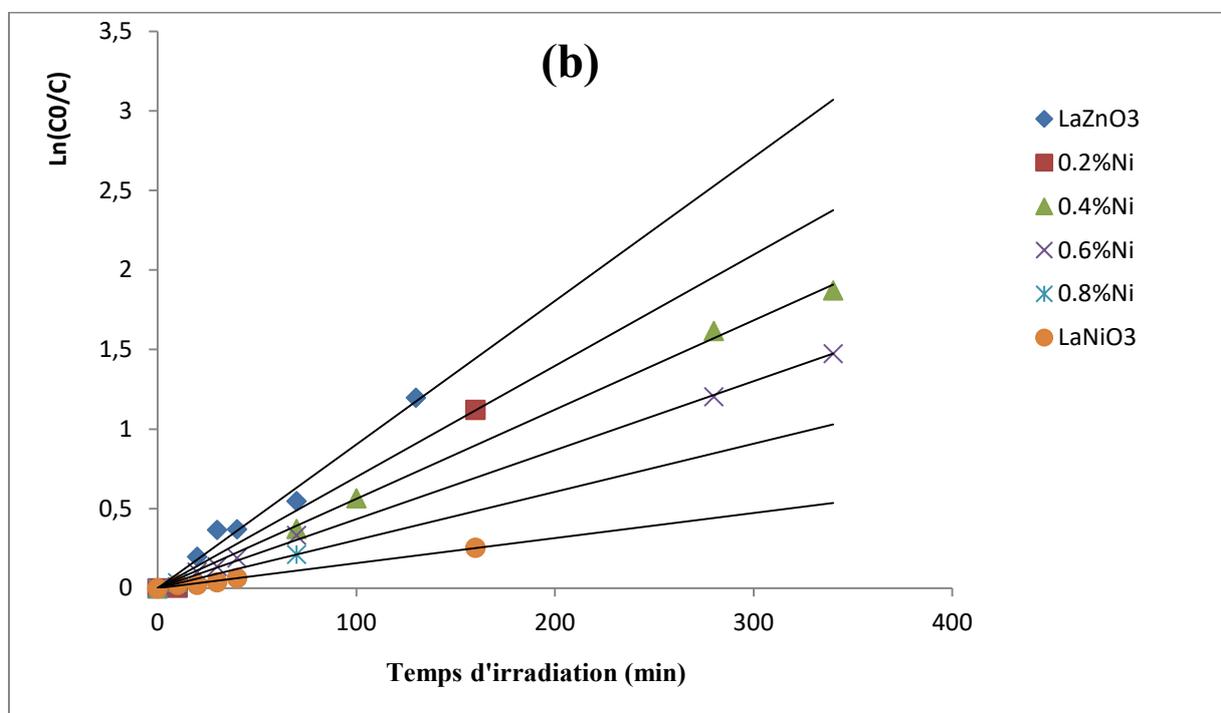
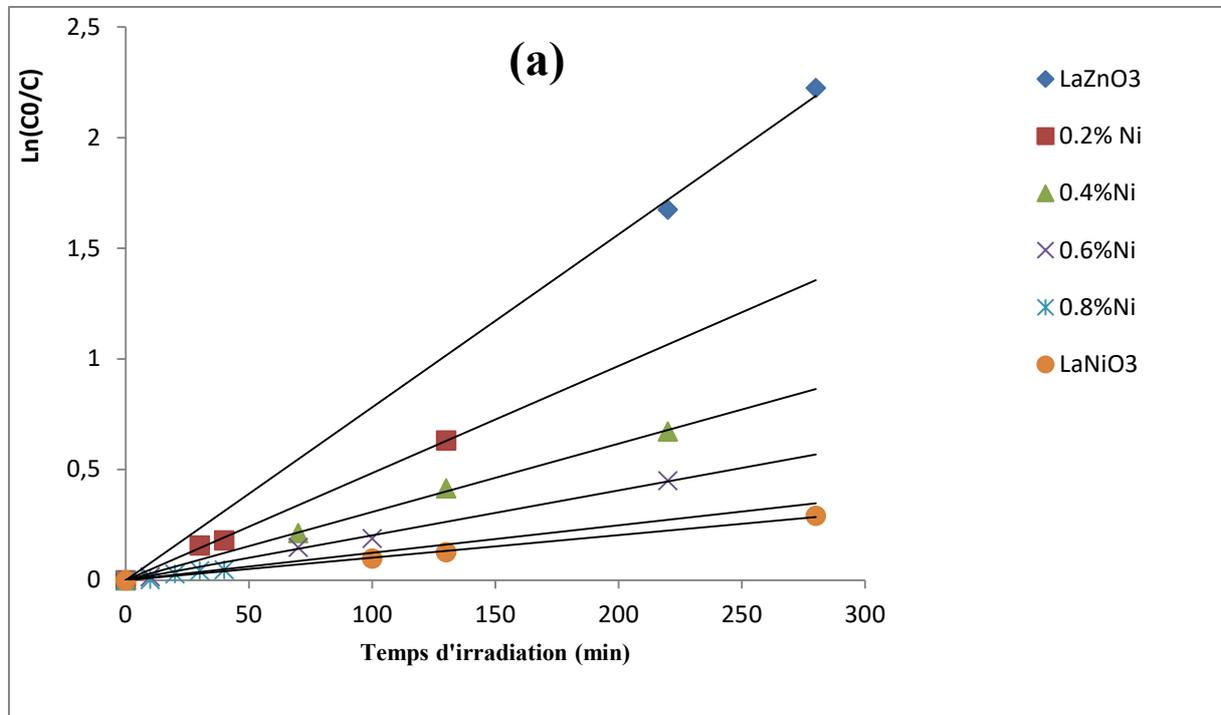


Figure III.9 Cinétique de dégradation photocatalytique du BM par (LaZnO₃ pur et dopée en Nickel) à différentes teneurs de Nickel : (a) irradiation UV et (b) irradiation visible (pH =7, C =10mg/L, T =25°C).

De ces figures, les résultats de photodégradation du BM suivent le modèle cinétique de premier ordre. La linéarisation de ces résultats par le modèle de L-H représente une très bonne linéarité avec des droites qui passe par l'origine. Les pentes de la droite donnent les constantes de vitesse. Les différentes valeurs de ce paramètre sont regroupées dans le Tableau III.4.

Tableau III.4 : Valeurs des constantes de vitesse apparente pour la dégradation du BM sur les différents catalyseurs en lumière UV-Vis.

Catalyseurs	K _{app} (min ⁻¹) UV	R ² UV	K _{app} (min ⁻¹) visible	R ² visible
LaZnO ₃	0.007	0.998	0.009	0.976
LaZn _{0.8} Ni _{0.2} O ₃	0.004	0.998	0.007	0.994
LaZn _{0.6} Ni _{0.4} O ₃	0.003	0.998	0.005	0.998
LaZn _{0.4} Ni _{0.6} O ₃	0.002	0.997	0.004	0.998
LaZn _{0.2} Ni _{0.8} O ₃	0.001	0.920	0.003	0.999
LaNiO ₃	0.001	0.998	0.001	0.994

D'après ces résultats, on remarque que les coefficients de corrélation des droites ($\ln(C_0/C) = f(t)$) sont très proches de 1. Ce résultat suggère que le modèle premier ordre se révèle le plus adapté pour décrire la photodégradation du BM par LaZnO₃ pur et dopée en Nickel. La validité du modèle L-H confirme que la réaction de photodégradation se produit presque complètement sur la surface du catalyseur.

III.2.1.5. Effet de la masse du catalyseur sur LaZnO₃ et ZnO :

Dans les processus photocatalytiques, la détermination de la masse optimale du photocatalyseur utilisé est un paramètre important, car il peut affecter le taux de dégradation des polluants.

Une série d'expériences a été réalisée en faisant varier la quantité de photocatalyseur de 0,005 à 0.02g pour catalyseur LaZnO₃ et de 0.01 à 0.02g pour l'oxyde de zinc ZnO sous la lumière visible. La Figure III.10 représente le taux de dégradation du BM pour différentes masses de catalyseur.

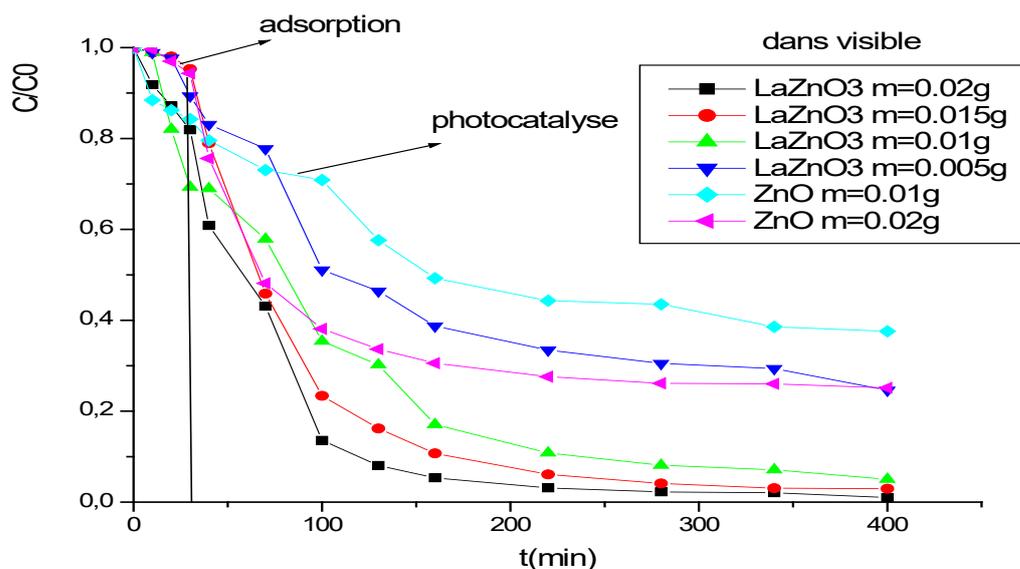


Figure III.10 Effet de la masse du LaZnO_3 et ZnO sur la photodégradation dans le visible du BM ($C = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.4$)

Les résultats obtenus montrent que le taux de dégradation du colorant augmente proportionnellement avec l'augmentation de la quantité de catalyseur LaZnO_3 , puis il se stabilise à partir de 0.01g . 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 à une production accrue de radicaux OH^\bullet . De plus, le nombre de molécules du BM adsorbées a augmenté en raison de l'augmentation du nombre de particules de photocatalyseur et par conséquent le nombre de sites actifs, ce qui provoque l'augmentation de la photodégradation. Quand la quantité de photocatalyseur dépasse la quantité optimale, la photodégradation reste stable. Cela peut être attribué à l'agglomération des particules de photocatalyseur dans la solution.



Fig.III.111 Image de la solution bleue de Méthylène préalablement traitée avec LaZnO_3 dans Visible

III.2.1.6. Effet du pH sur la photodégradation du BM

Il est bien connu que 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 LaZnO_3 et ZnO . Il nous a donc semblé nécessaire d'étudier son influence sur la photodégradation du BM. Afin d'étudier l'effet de ce paramètre sur la dégradation de notre colorant, nous avons choisi de faire des essais dans le milieu acide (pH= 4), dans le milieu neutre et dans le milieu basique (pH= 8 et 9), le pH est ajusté par l'addition de l'acide chlorhydrique (0,1N) ou l'hydroxyde de sodium (0,1N). Les résultats obtenus sont donnés sur la Figure III.13.

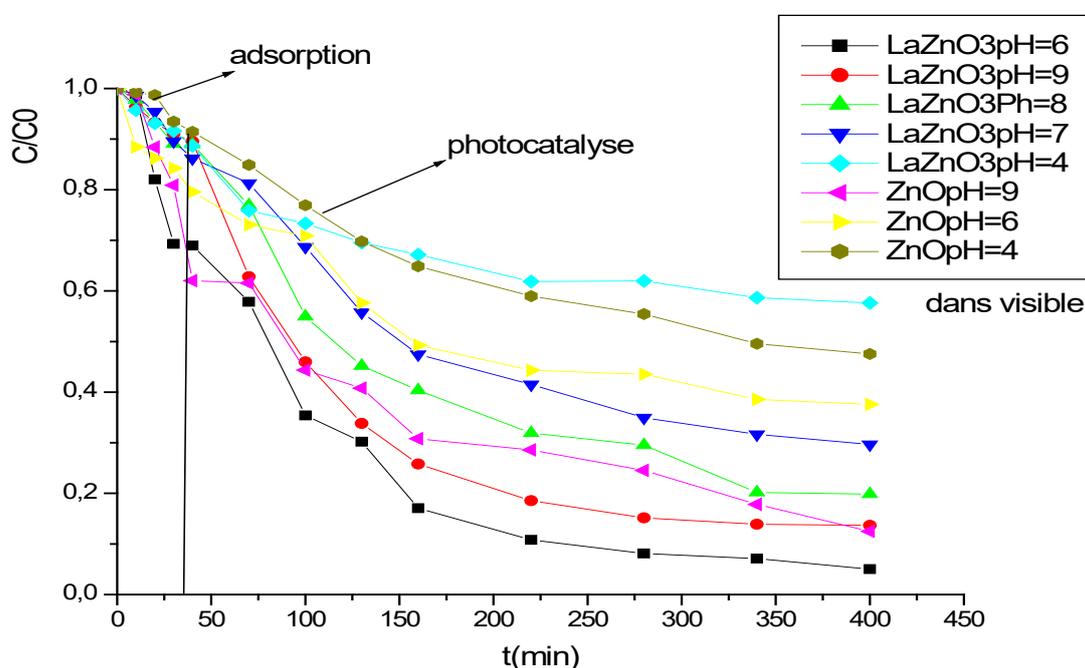


Figure III.13 Effet du pH sur la photodégradation du BM sous lumière visible ($C=10 \text{ mg. L}^{-1}$, Masse = 0.01g , $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$)

D'après ces résultats, on constate que le taux de dégradation de notre colorant est plus important aux pH basiques. Comme le colorant étudié est de nature cationique, il est évident que son adsorption sur la surface du photocatalyseur est moins importante en milieu acide à cause des forces de répulsion entre la surface de catalyseur et le colorant.

III.3. Conclusion:

Cette étude porte sur la caractérisation des catalyseurs substitués $\text{LaNi}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$ préparés par la méthode d'auto-combustion et le catalyseur ZnO préparé par la méthode sol-

gel d'une part. D'autre part, nous avons étudié l'effet de certains paramètres sur la photodegradation de BM. Il a été mis en évidence que la photocatalyse est l'un des procédés qui permet la dégradation de polluants organique, et que ce procédé est efficace. Nous avons enregistré des rendements important dans le visible pour les catalyseurs à base de pérovskites en particulier pour le solide LaZnO_3 . Les résultats obtenus ont été attribués à la réponse optique de ces solides dans le visible.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Cette étude, s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de l'eau, elle a eu pour but d'effectuer des essais de traitement photocatalytique pour la dégradation de la molécule organique synthétique bleu de Méthylène (BM), et d'étudier certains paramètres influençant le procédé de photodégradation sur des photocatalyseurs à base de Zn. Ce travail comporte deux aspects distincts :

- Le premier aspect est consacré essentiellement à la recherche de nouveaux matériaux catalytiques performants. A cet effet, une série de catalyseurs de type ZnO et de type pérovskite $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ a été préparée et caractérisée par différentes techniques à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier et l'analyse BET.
- La synthèse des oxydes mixte $\text{LaZn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ par auto-combustion a permis l'obtention de matériaux nanométriques. L'analyse DRX montre la formation d'une structure pérovskite après substitution de Zn par le nickel avec une diminution de la surface spécifique. La structure wurtzite a été formé pour ZnO.
- Le second aspect est d'évaluer les différentes performances catalytiques en termes d'activité et de stabilité dans la réaction de photodégradation de BM.
- L'influence de la concentration initiale en BM est mise en évidence, par mise en contact de la solution BM avec ZnO sous la lumière UV. L'activité photocatalytique diminue avec l'augmentation de la concentration de BM. Donc la photocatalyse avec ZnO est une méthode adaptée à la dégradation des polluants en faible concentration en solution aqueuse.
- La photodégradation de BM en présence de l'oxyde de Zinc est plus importante sous la lumière UV que sous la lumière visible. Le cas inverse est observé pour les oxydes mixte de type pérovskite ABO_3 , le pourcentage de dégradation atteint 95% pour LaZnO_3 en visible contre 89% de dégradation en UV. Ce résultat peut être expliqué par le déplacement de la réponse optique dans le domaine du visible.
- 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 0.01g de catalyseur.

CONCLUSION GENERALE

- L'étude de l'influence du pH sur la photodégradation du polluant montre, que le taux de dégradation de notre colorant est plus important aux pH basiques. Ce qui est dû à la nature cationique de notre polluant.

La photocatalyse reste une technique de traitement des eaux, prometteuse vue son efficacité de dépollution atteignant des rendements très importants. Respectant ainsi les exigences environnementales dans son intégralité.

CONCLUSION GENERALE

Perceptives

Ce travail pourrait se poursuivre dans plusieurs directions :

- Tester d'autres catalyseurs afin de réaliser la photodegradation dans le visible ce qui lèvera la contrainte liée au rayonnement UV.
- Tester d'autres molécules récalcitrantes ainsi que des mélanges.

Références bibliographique

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Fghire, H. EL Bouhali, M. Esshaimi, A. Khouhaddou. « Caractérisation d'un colorant naturel LP GAMU : Model TEUI ». Mémoire de magister, université de Cadi Ayyad Marrakech (2006).
- [2] H. Chenini. « Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène ». Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine.
- [3] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati. « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ». Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 24, 3 (2011) 209-238.
- [4] K. Mme Madi-Azegagh. « Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorant et d'autres contaminants en milieux aqueux ». Thèse de doctorat, université de Bejaia (2016).
- [5] 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. Revue des sciences de l'eau 24(3) (2011) 209-238
- [6] C. Pétrier, 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.
- [7] H. Øllgaard, L. Frost, J. Galster, O. C. Hansen. Consumption, use, health and environmental aspects. Survey of azo-colorants in Denmark. 509, (1998)147-343.
- [8] H. Chenini. « Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène ». Thèse doctorat, Université Mentouri Constantine.
- [9] R.S. Dariani, A. Esmaili, 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
- [10] 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
- [11] B. Benguella, A. Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, C. R. Chimie 12 (2009).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [12] 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 (TiO_2), en suspension aqueuse. *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (2) (2016) 671-678
- [13] Fatima Zahra SAIDI. Mémoire de Magister : Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. (2013), Université de Tlemcen.
- [14] Hamid Reza Mardani, Mehdi Forouzani, Mitra Ziari , Pourya Biparva, 2015. Visible light photo-degradation of methylene blue over Fe or Cu promoted ZnO nanoparticles, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 141 (2015) 27–33.
- [15] Volkan Eskizeybek, Fahriye Sari, Handan Gulce, Ahmet Gulce, Ahmet Avcı, 2012. Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations, *Applied Catalysis B: Environmental* 119–120 (2012) 197–206.
- [16] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: «Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal*» 162 , 250–256.(2010)
- [17] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*» 164, 53–60. (2009)
- [18] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: «Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. *Spectrochimic Acta Part*» A 64, 693–697.(2006)
- [19] J. Cenens, R. A. Schoonheydt: «Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite laponite b, and barasym in aqueous suspension » *Clays and Clay Minerals* 36,214- 224.(1988)
- [20] P. Barriot, V. Danel : «Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A» 2ème édition (1999)
- [21] F.Z.Saidi ; « Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée » ; thèse de doctorat ; Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen ;(2013)
- [22] P.M. Martin, M. S. Good, *Thin Solid Films*, 379, pp. (2000), 253-258.
- [23] R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiele, J.R. Ramos- Barrado, *Thin*, volume, année ?
- [24] Géraldine HUERTAS « Etude de Nouveaux Matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces ? des Couches Minces Microbatteries au Lithium » Thèse de doctorat, année ? université ?

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [25] M. Maache Dépôt et Caractérisation de Couches Minces de ZnO par Spray Pyrolyse (2005). Thèse ?
- [26] A. Hafdallah, « Étude du dopage des couches minces de ZnO élaborées par spray ultrasonique », Thèse de magister, université Constantine, 2007.
- [27] Y. Ding, Z. L. Wang, T. Sun, et J. Qiu, « Zinc-blende ZnO and its role in nucleating wurtzite tetrapods and twinned nanowires », *Applied Physics Letters*, 15(2007)153510
- [28] S. Chelouche, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, Mémoire de Magister, Université de Setif, Algérie (2012).
- [29] S. Mohamed, élaboration et caractérisation d'oxydes transparente conducteurs ZnO: In dans la conversion de l'énergie solaire photovoltaïque, Université de Djibouti, Djibouti.
- [30] B. Diop NGOM, Etude Expérimentale de la Microstructure et des Propriétés Optiques des Nanorods d'Oxyde de Zinc Dopé au Tungstène Préparés par Ablation Laser Pulsé, thèse de Doctorat, Université de Cheikh AntaDiop, Sénégal (2009).
- [31] Vogel, P. Krüger and J. Pollmann, *Physical Review B*, 52 (1995) 14316].
- [32] K. Mouhli, K.Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé
- [33] J. EL GHOUL, "élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, université de Tunis El MANAR (2007).
- [34] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *Applied Physics. Letters*, 80 (2002) 3518.
- [35] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *Journal of. Physics D: Applied. Physics*, 31 (1998) 19.
- [36] R. C. Weast, *Hand. Chemistry and Physics*, 56th Ed. R.C. Weast, CRS Press (1975).
- [37] G.E. Jellison and L. A. Boatner, *Physical Review B* 58, 3586 (1998).
- [38] A. BOURAS, « Caractérisation des matériaux organiques pour la réalisation des

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

cellules solaires », mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messadia-SOUK

AHRAS, Algérie, 2012.

[39] Z. MESSAI, « Elaboration sur wafer Si (100) et (111) de couches sensibles de (ZnO) par électro-cristallisation en vue d'application dans les domaines de l'optoélectronique et des capteurs », mémoire de Magister, Université Hadj Lakhder – Batna, Algérie, Juillet 2011.

[40] D. STIRLING, « The sulfur problem: cleaning up industrial feedstocks », Royal Society of Chemistry, 2000.

[41] S. BENRAMACHE, « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie, Décembre 2012.

[43] S. SEMMAR, « Elaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar -Annaba, Algérie, 2011

[44] F. BARKA-BOUAIFEL, B. SIEBER, N. BEZZI, J. BENNER, P. ROUSSEL, L. BOUSSEKEY, S. SZUNERITS, R. BOUKHERROUB, « Synthesis and photocatalytic activity of iodine-doped ZnO nanoflowers », Journal of Materials Chemistry, 2011, vol.21, p.10982.

[42] N. CHAHMAT, « Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar -Annaba, Algérie, 2014.

[45] H.T. Fan, S.S. Pan, X.M. Teng, C. Ye, G.H. Li and L.D. Zhang, Thin Solid Films, 513(2006) 142.

[46] R.I. Badran, A. Umair, S. Al-Heniti, A. Al-Hajryd and T. Al-Harbia, Journal of Alloys and Compounds, 508 (2010) 375–379.

[47] G. Cheng, X. Wu, B. Liu, B. Li, X. Zhang and al, Applied Physics Letters, 99(2011) 203105.

[48] A. GLARIA, Thèse de Doctorat, Toulouse (2007).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [49] Y. Sun, G.M. Fuge, and M.N.R. Ashfold, *Chemical Physics Letters*, 396 (2004) 21-26.
- [50] B. Lee, Ch. Kim, Y. Lee, S. Lee and D. Young Kim, *Current Applied Physics*, 15 (2015) 29-33.
- [51] M.Caglar, S; Ilican, Y;Caglar and F; Yakuphanoglu, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 3177–3182.
- [52] J.Rodríguez-Moreno, E. Navarrete-Astorga, R. Romero, F. Martín, R. Schrebler, J. R. Ramos-Barrado and E-A. Dalchiele, *Thin Solid Films*, 548 (2013) 235–240.
- [53] L. Fan, H. Song, Te. Li, L. Yu, Z. Liu, G. Pan, Y. Lei, X. Bai, T. Wang, Z. Zheng and X. Kong, *Journal of Luminescence* ,122–123 (2007) 819–821.
- [54] L. Tang, X-B. Bao, H. Zhou and A-H. Yuan, *Physica E*, 40 (2008) 924–928.
- [55] N. BOUHSSIRA, «Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés», Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, Algérie, Décembre 2013.
- [56] K. ZHOUR, « Elaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel», mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, 2014
- [57] F. Z. KHERCHAOUI, « Elaboration et Caractérisation de couches mince de ZnO:Al et ZnO :Al/TiO₂ », Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, Algérie, 2012
- [58] N. CHAHMAT, « Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles», Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar -Annaba, Algérie, 2014.
- [59] N. ELAMIN, A. ELSANOUSI, « Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity», *Journal of Applied and Industrial Sciences*, 2013, vol.1, p. 32-35

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [60] Lioz Etgar, Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology (2016)
- [61] Hamidreza Arandiyani, Methane Combustion over Lanthanum-based Perovskite Mixed Oxides. Doctoral Thesis accepted by Tsinghua University, Beijing, China. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2015.
- [62] F. Zheng and L. R. Pederson, *J. Electrochem. Soc.* 146, 2810 (1999).
- [63] C. Michel and B. Raveau, *Rev. Chim. Miner.* 21, 407 (1984).
- [64] A. N. Petrov, V. I. Voronin, T. Norby, and P. Kofstad, *J. Solid State Chem.* 143, 52 (1999).
- [65] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry* (Oxford University Press, 2012).
- [66] V. M. Goldschmidt, *Akad Oslo Mat-Nat K1* 8, 112 (1926).
- [85] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, T. Graf, M. S. Brandt, J. Simon, T. Walther, and W. Mader, *Phys. Rev. B* 68, 144431 (2003).
- [68] C. Li, T. Li, B. Wang, and H. Yan, *J. Cryst. Growth* 295, 137 (2006).
- [69] 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
- [70] R. M. Hazen, *Sci. Am.* 258, 74 (1988).
- [71] J. B. Goodenough, *Les Oxydes Des Métaux de Transition* (A. Casalot, Éd.) Gauthier Villars (Paris, 1973).
- [72] J. Topfer and J. B. Goodenough, *J Solid State Chem* 130, 117 (1997).
- [73] J. H. Kuo, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin, *J. Solid State Chem.* 83, 52 (1989).
- [74] S. Müller, K. Striebel, and O. Haas, *Electrochimica Acta* 39, 1661 (1994).
- [75] Y. Matsumoto and E. Sato, *Electrochimica Acta* 24, 421 (1979).
- [76] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, and M. Noda, *Solid State Ion.* 22, 241 (1987).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [77] L. G. Tejuca, J. L. G. Fierro, and J. M. Tascón, *Adv. Catal.* 36, 237 (1989).
- [78] Lioz Etgar, *Hole Conductor Free Perovskite-based Solar Cells*. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology (2016)
- [79] S. Müller, K. Striebel, and O. Haas, *Electrochimica Acta* 39, 1661 (1994).
- [80] C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, and R. Yang, *J. Power Sources* 241, 225 (2013).
- [81] W. S. Kim, G. Anoop, H. J. Lee, S. S. Lee, J. H. Kwak, H. J. Lee, and J. Y. Jo, *J. Catal.* 344, 578 (2016).
- [82] R. K. Nath, M. F. M. Zain, and A. A. H. Kadhum, *Adv. Nat. Appl. Sci.* 6, 1030 (2012).
- [83] T. K. Townsend, N. D. Browning, and F. E. Osterloh, *Energy Environ. Sci.* 5, 9543 (2012).
- [84] Y. Qu, W. Zhou, Z. Ren, S. Du, X. Meng, G. Tian, K. Pan, G. Wang, and H. Fu, *J. Mater. Chem.* 22, 16471 (2012)
- [85] L. Ni, M. Tanabe, and H. Irie, *Chem. Commun.* 49, 10094 (2013).
- [86] X. Liu, J. Lv, S. Wang, X. Li, J. Lang, Y. Su, Z. Chai, and X. Wang, *J. Alloys Compd.* 622, 894 (2015).
- [87] J. W. Liu, G. Chen, Z. H. Li, and Z. G. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy* 32, 2269 (2007).
- [88] Y. Sang, L. Kuai, C. Chen, Z. Fang, and B. Geng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 5061 (2014).
- [89] K. M. Parida, K. H. Reddy, S. Martha, D. P. Das, and N. Biswal, *Int. J. Hydrog. Energy* 35, 12161 (2010).
- [90] Y.-N. Feng, H.-C. Wang, Y.-D. Luo, Y. Shen, and Y.-H. Lin, *Ferromagnetic and Photocatalytic Behaviors Observed in Ca-Doped BiFeO₃ Nanofibres* (AIP, 2013).
- [91] D. Q. Fei, T. Hudaya, and A. A. Adesina, *Catal. Commun.* 6, 253 (2005).
- [92] M. Misono, in *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Elsevier, 2013), pp. 97–155.
- [93] L. Jia, J. Li, W. Fang, H. Song, Q. Li, and Y. Tang, *Catal. Commun.* 10, 1230 (2009).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [94] M. Sun, Y. Jiang, F. Li, M. Xia, B. Xue, and D. Liu, *Mater. Trans.* 51, 2208 (2010).
- [95] S. J. Singh and R. V. Jayaram, *Catal. Commun.* 10, 2004 (2009).
- [96] G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraar. *Cinétique et catalyse*. Paris : Tec&Doc , Lavoisie, 1996.
- [97] Huchon, Raphael. *Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposé sur défferent support*. lyon : université claudes bernard, 2006.
- [98] J.M. Herrmann «Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the Removal of various types of aqueous pollutants» *Catal. Today*, 53 (1999) 115-129
- [99] CHERGUI-BOUAFIA S., 2011. *Photocatalyse Solaire : Application du rayonnement solaire au traitement de l'eau*, Division Bio-énergie & Environnement.
- [100] Huchon, Raphael. *Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposé sur défferent support*. lyon : université claudes bernard, 2006.
- [101] Kittel, C., *Physique de l'état solide (Introduction to solid state physics)*. Paris : 5e édition Bordas, 1983.
- [102] G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraar. *Cinétique et catalyse*. Paris : Tec&Doc , Lavoisie, 1996.
- [103] Herrmann, J.M. Elsevier "top cited article". s.l. : *Catalysis Today* 53, 115-129, 1999.

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



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Mémoire de Master



Thème

Dégradation photocatalytique des molécules organiques sur des photocatalyseurs
à base des pérovskites.

Résumé

Notre étude porte sur la dégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse par la photocatalyse sur différents matériaux à savoir : les oxyde mixte type perovskite et l'oxyde de zinc. Le principe de la photocatalyse hétérogène est basé sur l'interaction des photons avec un semi-conducteur qui est dans notre cas des des se-mi conducture type pérovskite et l'oxyde de zinc. Les photocatalyseurs ont été caractérisées par : DRX et IRTF : Les résultats obtenus montrent que la dégradation est totale à la photocatalyse qui se montre très efficace surtout aux faibles concentrations.

Mots clés : Photodégradation, polluants organiques, pérovskite, catalyseur ZnO

Our study focuses on the degradation of methylene blue in aqueous solution by photocatalysis on different materials, namely: mixed perovskite type oxides and zinc oxide. The principle of heterogeneous photocatalysis is based on the interaction of photons with a semiconductor which is in our case perovskite-type semiconductors and zinc oxide. The photocatalysts have been characterized by: DRX and IRTF: The results obtained show that the degradation is total with photocatalysis, which is very effective, especially at low concentrations.

Keywords: Photodegradation, organic pollutants, perovskite, ZnO catalyst

Présenté par :
Menaâ Nacira

Encadré par :
M^{me} K. Bouras

Promotion 2019