

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

Université Blida 1
Faculté des Sciences
Département de Chimie



Mémoire de Fin d'Etudes
En vue de l'obtention du diplôme de Master en
Chimie

Spécialité : chimie appliquée

Thème

**L'élaboration des matériaux photocatalytique actifs sous
rayonnement visible pour la dégradation des polluants dans les
eaux**

Présenté par :

HADDAD Kahina & BOURRADOU Salima

Soutenu le 13-07-2022 devant les jurys :

Pr. ABDELLAH El hadj

Président

Dr. BOUMESSAIDIA Selman

Examineur

M^{er}. CHINI. Z.L

Promoteur

Année universitaire 2021/2022

REMERCIEMENTS

En tout premier On remercie Allah tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté, patience, la santé, pour réaliser et à accomplir ce travail.

*Nous exprimons nos remerciements les plus sincères à notre promoteur **Mr CHINI Zin Labidin** pour avoir accepté de nous encadrer, et de nous diriger avec ses précieux conseils.*

Nous espérons avoir été à la hauteur de vos attentes. Nous n'aurons pas assez de ces quelques lignes pour exprimer nos sincères remerciements et notre profond respect.

*Nos vifs remerciements Aux membres de jury **Pr. ABDELLAH El-hadj** et **Dr. BOUMESSAIDIA Selman** pour avoir accepté de consacrer un peu de leur précieux temps afin de juger ce travail.*

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciements pour les enseignants : **Mme. AIT YAHIA Kahina, Mme ATI, Mr. BELAL, Mr. MEZRAG.***

*Nous remercions tout particulièrement mes chères collègues : **TAKALI Saida, BENSEMMANE Nachida, BENFOUDIL Hadjer, ALACHACHE Khadidja** Qui nous a apporté un grand soutien.*

Nous remercions s'adressent également à tous les enseignants qui ont participé à notre formation tout au long de notre cursus.

Finalement, nos vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.



DEDICACE

Mes chers parents, Merci pour tous les sacrifices que vous avez faits pour moi durant mes longues années d'études. Merci d'avoir fait de moi ce que je suis maintenant.

Aucune dédicace, Aucun mot ne peut vraiment exprimer votre vraie valeur, mon amour profond, mon respect. Votre confiance et vos encouragements m'ont toujours donné la force de persévérer et d'avancer. Aujourd'hui, je remets entre vos mains les fruits de tous vos sacrifices avec moi.

Chaque ligne de cette thèse, chaque mot et chaque lettre exprime mon respect pour vous et je vous remercie d'être toujours avec moi.

*A mon seul et unique frère **Rabie** et mes deux chères sœurs **Sabrina** et **Amina**.*

*A mon cher ami **Madjid**, à ma chère **Loubna**, merci pour tout, merci pour votre soutien, et merci pour votre patience avec moi pendant cette période.*

*A ma chère amie **Hasna**.*

*A ma chère amie collègue **kahina**.*

*A mes chers **kawther** et **chourouk**.*

*Tous mes amis : **Lamia**, **Youssra**, **Anissa**, **Amira**.*



DEDICACE

A ma très chère mère :

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le Symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

A mon conjoins :

Je ne saurais exprimer ma profonde reconnaissance pour le soutien continu dont tu as toujours fait preuve. Tu m'as toujours encouragé, incité à faire de mon mieux, ton soutien m'a permis de réaliser le rêve tant attendu.

Je te dédie ce travail avec mes vœux de réussite, de prospérité et de bonheur.

Mes chères enfants Numidia et Hamza :

Vous étés ma plus belle histoire d'amour, Chaque fois que je pose le regard sur vous je sais pourquoi j'existe.

Ma nièce Aya :

Ma petite princesse si tu pouvais comprendre l'amour que j'ai pour toi je t'aime énormément.

*Sans oublier mon binôme **Salima** que j'ai concider comme ma petite sœur pour sa patience et compréhension tout au long de ce projet.*



Sommaire :

SOMMAIRE :

Introduction générale :1

Partie bibliographique

Chapitre 1 : La pollution

1 La pollution :2

1.1 La pollution organique :2

1.2 La pollution inorganique : 2-3

2 Méthodes de traitement des polluants organiques et inorganiques dans l'eau :3

2.1 Méthodes biologiques :3

2.2 Méthodes physiques :3

2.2.1 Adsorption sur charbon actif3

2.2.2 Filtration membranaire3

2.2.3 Coagulation-floculation :4

2.3 Méthodes chimiques :4

2.3.1 Les procédés classiques d'oxydation chimique :5

2.3.2 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) : 5-6

Chapitre 2 : La photocatalyse

1 La photocatalyse :7

1.1 La photocatalyse hétérogène8

1.1.1 Définition :8

• Principe : 8-9

1.1.2 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène :10

1.1.2.1 Influence de la masse du photocatalyseur :10

1.1.2.2 Influence de la concentration du polluant :10

1.1.2.3 Influence du pH :11

1.1.2.4 Influence du flux lumineux :11

1.1.2.5 Influence de l'oxygène dissous :12

1.1.2.6 Influence de la température :12

1.1.2.7 Influence de la turbidité :12

1.2 Applications de la photocatalyse :12-13

1.3 Avantages de la photocatalyse :13

2 Matériaux :13

2.1 Définitions :13

Sommaire :

2.1.1	Isolants :	13
2.1.2	Conducteurs :	14
2.1.3	Semi-conducteurs :	14
2.2	Bande interdite (gap énergétique) :	14-15
3	Semi-conducteur :	15
3.1	Définition :	15-16
3.2	Les types de semi-conducteurs :	16
3.2.1	Semi-conducteurs intrinsèques :	16

Chapitre 3 : L'activité photocatalytique de quelques composés de structure spinelle

1	Le spinelle :	17
1.1	Définition :	17
2	Méthodes de synthèse des spinelles :	18
2.1	Synthèse par voie solide :	18
2.1.1	Introduction :	18-19

Partie expérimentale

Partie A: Matériels et méthodes

Introduction	:	20
1	Objectif :	21
2	Les matériels et les produits utilisés :	21
2.1	Les instruments et Appareillage :	21
2.1.1	Appareillage :	21-23
2.1.2	Matériel :	23-24
2.2	Produits utilisés :	24
2.2.1	La base :	24
2.2.2	L'acide :	24
2.2.3	Effluent étudié :	25-26

Partie B : Préparation et caractérisations de catalyseur

1	Préparation de catalyseur :	27
1.1	Réactifs chimiques :	27
1.2	Démarche expérimentale :	28
1.2.1	Broyage :	28
1.2.2	La calcination :	28
1.2.3	Après calcination :	28

Sommaire :

2	Analyse complémentaire :.....	30
2.1	Diffraction des rayons X (DRX) :	30
2.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) :.....	31-32
2.3	Balayage sur la surface totale de l'image EDX (Composition chimique) :	32-33
2.4	Caractérisation par spectroscopie IR (FTIR) :	33-34

Partie C : Etudes de la dépollution Par la photo dégradation

1	La dépollution par le CaFe_2O_4 (Catalyseur semi-conducteur) :	35
1.1	L'effet du temps sur l'absorption de bleu de méthylène par la photo catalyseur CaFe_2O_4 (la cinétique) :.....	35
1.1.1	Préparation de polluant (effluent) :.....	35
1.1.2	La cinétique :	36-37
1.1.3	Séparations de catalyseur et mesures des absorbances :.....	37-38
	Résultats et discussion :	38-40
1.2	L'effet de pH sur l'absorption du BM :.....	40
1.2.1	La variation de pH en fonction du temps en présence de la lumière :.....	41-44
1.2.2	La variation de pH en fonction du temps en absences de la lumière :.....	44-45
	Conclusion générale.....	46
	Références.....	47-49

LISTE DES FIGURES :

Figure	Titre	Page
2.1	Principe de base de la photocatalyse	7
2.2	Principe général de la photocatalyse hétérogène	9
2.3	Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre	10
2.4	Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation	11
2.5	Bandes d'énergie dans différents types de matériaux	15
3.1	Principales étapes de la méthode solide	19
A.1	fourre à moufle	21
A.2	Balance analytique	21
A.3	Plaque agitatrice	22
A.4	UV-visible	22
A.5	pH mètre	22
A.6	Centrifugeuse	22
A.7	creuse en porcelain	23
A.8	mortier en agate	23
A.9	Le Bleu de methylene.	26
B.1	Les étapes de preparation des échantillons	29
B.2	Diffraction des rayons X pour CaFe_2O_4 élaboré à 800°C	30
B.3	Photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) et les différents grossissements pour CaFe_2O_4 .	31
B.4	Spectres d'analyse de la composition chimique obtenus par EDX pour l'échantillon CaFe_2O_4 élaboré à 800°C	32
B.5	Spectre FTIR pour l'échantillon CaFe_2O_4 élaboré à 800°C	33
C.1	Préparation de la solution du bleu de méthylène	35
C.2	Dispositif Expérimental de dépollution de BM en présence de la lumière du soleil	36

C.3	Dispositif Expérimental de dépollution de BM en absence de la lumière du soleil	37
C.4	Centrifugeuse	37
C.5	La Filtration	37
C.6	UV-Visible	38
C.7	La variation de l'absorbance en fonction du temps (heures)	39
C.8	Montage de la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène par le matériau CaFe_2O_4 en milieu acide est basique en présence et en absence des rayons de soleil.	40
C.9	Les valeurs du pH des échantillons expose au rayon soleil pendant une durée de 5 heures pour les deux milieux.	42
C.10	Les valeurs du pH des échantillons en absence des rayons soleil pendant une durée de 6 heures pour les deux milieux	43
C.11	L'influence de milieu basique sur la photodégradation de BM en présence des rayons soleil pendant une durée de 5 heures.	45

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau	Titre	Page
1.1	Classification des procédés d'oxydation avancés	6
2.1	Exemples de semi-conducteurs	16
3.1	Les trois catégories des spinelles	17
A.1	Caractéristique d'hydroxyde de sodium	24
A.2	Caractéristique d'acide sulfurique	24
A.3	Caractéristiques et structure chimique du bleu de méthylène	25
B.1	tableau des oxydes métalliques	27
C.1	résultats expérimentaux des absorbances et leur concentration de bleu de méthylène en présence et en absence de la lumière du soleil	38
C.2	les valeurs du pH des échantillons expose au rayon soleil pendant une durée de 5 heures pour les deux milieux	41
C.3	les valeurs du pH des échantillons en absence des rayons de soleil pendant une durée de 6 heures pour les deux milieux	43
C.4	Les valeurs de pH pour les quatre échantillons en absence des rayons de soleil pendant 6 heures pour les deux milieux	44

LISTE DES ABREVIATIONS ET NOMENCLATEUR :

ASTM: American society for testing materials

BC : Bande de Conduction

BV : Bande de Valence

DRX : Diffraction des Rayons X

Eg : Energie de gap

e-/ h+ : pair d'électron – trou

h ν : L'énergie lumineux (J)

I : flux lumineux

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopies Electronique à Transmission

POA : Procédés d'Oxydation Avancés

SC : Semi-conducteur

SPX : Spectroscopie Photo électronique à Rayon X

UV : Ultra-violet

Résumé

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude cinétique de la photo dégradation du colorant bleu de méthylène, choisi comme modèle de polluant. Une étude comparative faite sous ou en absence de la lumière. L'irradiation du mélange solution aqueuse de colorant à 30 mg/L, en présence d'une quantité de 50 mg/L de photocatalyseur CaFe_2O_4 , a été réalisée à température ambiante et à l'aide d'une source lumineuse naturelle telle que les rayons solaire. Par la suite une étude de l'influence d'un paramètre physico-chimique comme le pH sur la dégradation photocatalyse hétérogène.

L'analyse de DRX montre que la structure de notre matériau orthorhombique, avec une phase secondaire a été observée de Fe_2O_3 , et pour le MEB montre que la morphologie de matériau élaboré est nano-structurée. La composition chimique obtenue par l'analyse EDX confirme l'obtention de le matériau élaboré, et le spectre IR confirme les types de liaison existe dans notre catalyseur. Les résultats expérimentaux obtenus par le processus de la dégradation, ont montré que l'influence du temps sur l'absorbance donne une bonne dégradation de notre effluent à 5 heures et 6 heures pour la présence et l'absence d'irradiation UV solaire respectivement. L'influence de pH de milieu différent, une basique et l'autre acide, donne en milieu basique et après 5 heures d'irradiation une diminution de 97,38 % de la quantité initialement.

Mots clés : Photo dégradation, CaFe_2O_4 , Bleu de méthylène, Photocatalyse hétérogène.

Abstract:

In the present work, we are interested in the kinetic study of the photodegradation of the methylene blue dye, chosen as a pollutant model. A comparative study made under or in the absence of light. The irradiation of the 30 mg/L aqueous dye solution mixture with a quantity of 50 mg/L of CaFe_2O_4 photocatalyst, was carried out at room temperature and using a natural light source such as solar rays. Subsequently a study of the influence of a physico-chemical parameter such as pH on heterogeneous photocatalytic degradation.

The XRD analysis shows that the structure of our orthorhombic material, with a secondary phase was observed from Fe_2O_3 , and for the MEB shows that the morphology of the elaborated material is Nano-structured. The chemical composition obtained by the EDX analysis confirms the obtaining of the elaborated material, and the IR spectrum confirms the types of bond exist in our catalyst. The experimental results obtained by the degradation process showed that the influence of time on the absorbance gives a good degradation of our effluent at 5 and 6 hours for the presence and absence of solar UV irradiation respectively. The influence of pH of differing medium, one basic and the other acid, gives in basic medium and after 5 hours of irradiation a reduction of 97.38% of the quantity initially.

Keywords: Photodegradation, CaFe_2O_4 , Methylene blue, Heterogeneous photocatalysis.

ملخص :

في هذا العمل، نحن مهتمون بالدراسة الحركية للتحلل الضوئي لصبغة الميثيلين الزرقاء، المختارة كنموذج ملوث. أجريت دراسة مقارنة تحت الضوء أو في غيابه. تم إجراء تشعب لخليط محلول الصبغة المائية 30 mg/L ، في وجود كمية 50 mg/L من CaFe_2O_4 ، في درجة حرارة المخبر وباستخدام مصدر ضوء طبيعي مثل أشعة الشمس. بعد ذلك تطرقنا لدراسة تأثير عامل فيزيائيو كيميائي مثل الرقم الهيدروجيني على التحلل الضوئي الغير المتجانس.

الكلمات المفتاحية : التحلل الضوئي ، CaFe_2O_4 ، أزرق الميثيلين ، التحفيز الضوئي الغير المتجانس.



Introduction général

Introduction général :

Introduction générale :

L'eau est un élément essentiel dans le monde où nous vivons. Elle constitue une partie importante des cellules composant tout être vivant. De plus, la majeure partie des réactions biochimiques formant le métabolisme humain, ainsi que les réactions intervenant lors de la formation et de la croissance des cellules se passent dans un milieu aqueux. Du point de vue industriel, l'eau est considérée comme une des principales matières premières. En effet, d'une façon générale, l'industrie tire avantages des propriétés physico-chimiques de l'eau et l'utilise à profusion comme sources d'énergie, comme milieu hautement calorifique, comme solvant, etc. Cette dernière qualité (solvant universel) est particulièrement responsable du problème de pollution des eaux, Les rejets de polluants dans l'eau peuvent avoir diverses origines dues aux nombreux usages de l'eau [1].

Plusieurs techniques d'épurations sont utilisées tel que les résines échangeuses d'ions, charbon actif, alumine activée et osmose inverse. Ces techniques sont relativement chères et techniquement difficiles à gérer pour des pays n'ayant pas les infrastructures nécessaires à leur mise en place. Dans ce contexte la désinfection solaire pourrait être une alternative intéressante pour la potabilisation de l'eau dans les pays en voie de développement.

L'objectif principal est l'étude d'un procédé de traitement solaire photocatalytique de l'eau comme une alternative aux procédés existants. Ce travail consiste à développer des méthodes de synthèse de matériaux susceptibles d'être utilisés dans la dépollution de l'eau par un procédé photocatalytique [2].

L'objectif de la chimie des matériaux est de fournir une vue d'ensemble des différents types de matériaux, en mettant l'accent sur les méthodologies de synthèse et les relations entre la structure d'un matériau et ses propriétés globales.

Notre travail s'appuie sur l'élaboration de matériau CaFe_2O_4 et utilisé pour la dégradation des polluants dans les eaux, en prend comme modèle le bleu de méthylène.

Ce travail est partagée en deux parties une bibliographie et l'autre pratique. Dans la première est divisé en trois principaux chapitres, en commence par une revue bibliographique sur la pollution en général, suivi par une deuxième chapitre concernant la photocatalyse et ensuite un troisième qui englobe une aperçus sur l'activité photocatalytique de quelques composés de structure spinelle. Dans la deuxième partie est divisé en deux axes principaux une expérimentale Qui montre notre activité au laboratoire et les techniques structurale utilisée pour identifier les phases élaborées, et l'autre axe réuni une discussions sur les résultats obtenus.

Partie -I-
Bibliographique

Chapitre 1 :

La pollution

Chapitre 1 : la pollution

1 La pollution :

La pollution peut être définie comme une dégradation ou une perturbation du milieu qui résulte en général de l'apport de la matière ou des substances exogènes. Ses effets peuvent être modificateurs ou destructeur vis-à-vis du fonctionnement du milieu selon la nature ou la quantité de polluant [3].

La pollution de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement car l'eau est une interface entre l'air et le sol et elle subit donc les dégradations de ces deux milieux [4].

La pollution d'eau elle classer :

- Pollution organique.
- Pollution inorganique.

1.1 La pollution organique :

La pollution organique est un type de pollution chimique Les contaminants organiques sont des molécules chimiques issues des activités humaines et qui ont un effet nocif sur l'environnement Ces composés organiques sont utilisés ou fabriqués industriellement [5].

Les composés organiques sont : [6]

- Les acides carboxyliques.
- Les phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques).
- Les composés chlorés comme le trichloréthylène, tétrachloréthylène et dichlorométhane.
- Les composés azotés comme les amines ou les amides.
- Les composés soufrés comme les résidus pétroliers.
- Les substances humiques regroupent les acides humiques.
- Les colorants comme colorants azoïques.

1.2 La pollution inorganique :

La pollution inorganique est caractérisée par la présence de fort concentration en métaux et métalloïde lourds, les nitrates, les nitrites, les fluorures, les cyanures dans l'eau.

Les métaux lourds constituent des polluants qui ne se dégradent pas dans l'environnement. Ils se trouvent dans les eaux usées à l'état de trace.

Chapitre 1 : la pollution

Les métaux lourds sont des métaux de densité supérieure à 5 g/cm^3 et qui forment des sulfures insolubles.

On peut citer quelques-uns comme : cadmium, manganèse, cobalt, chrome, cuivre, plomb, mercure et le nickel.

2 Méthodes de traitement des polluants organiques et inorganiques dans l'eau :

2.1 Méthodes biologiques :

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des polluants. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. [7] L'organisme vivant agit sur le composé polluant par absorption accumulation digestion transformation dégradation évapotranspiration etc. pour le rendre moins toxique l'extraire, l'immobiliser ou le diluer considérablement.

2.2 Méthodes physiques :

2.2.1 Adsorption sur charbon actif :

Le charbon actif est utilisé pour filtrer la matière organique ou les métaux lourds. Le charbon actif doit être remplacé de façon régulière, il peut parfois être régénéré. Lors de l'adsorption le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides onéreuses [8].

2.2.2 Filtration membranaire :

La filtration membranaire est un procédé de séparation physique en phase liquide. La membrane constitue une barrière permettant certains transferts de matière et en limitant d'autres. En fonction de la taille de ses pores elle constitue une barrière physique absolue pour des molécules ou particules de taille supérieure à un certain seuil. Contrairement à la filtration membranaire la qualité de l'eau filtrée par procédé traditionnel dépend grandement de l'eau brute traitée.

La nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [9] mais l'osmose inverse reste la plus répandue [10].

Chapitre 1 : la pollution

2.2.3 Coagulation-floculation :

La coagulation-floculation est souvent appliquée pour le traitement de potabilisation ou le traitement des eaux usées. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floccs sont : le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , lechlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Toutefois ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation [11].

2.3 Méthodes chimiques :

Le traitement chimique est employé dans la plupart des stations Le choix des méthodes chimiques utilisées dépend des exigences liées à l'effluent.

Les techniques chimiques sont appliquées :

- Quand les procédés biologiques sont inefficaces.
- En étape de prétraitement pour les procédés biologiques.
- Pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations.
- Pour le traitement des eaux usées contenant des polluants biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques.
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories :

- Les substances chimiques dites indésirables.
- les produits apparentés.
- les pesticides.
- les détergents et les colorants et autre éléments toxiques [12].

On distingue deux types de procédés d'oxydation :

- a) Les procédés classiques d'oxydation chimique.
- b) Les procédés d'oxydation avancée.

Chapitre 1 : la pollution

2.3.1 Les procédés classiques d'oxydation chimique :

La catalyse d'oxydation occupe une place de choix dans les procédés de dépollution. Elle est basée sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter.

Les principaux agents oxydants sont :

Cl_2 : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme.

O_2 : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi.

H_2O_2 : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.

O_3 : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas on fait appel aux procédés d'oxydation avancée [7].

2.3.2 Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) :

Les procédés d'oxydation avancée (**Advanced Oxidation Processes**) ont été définis par Glaze, dès 1987 comme les procédés de traitement d'eau fonctionnant à température et pression proches des conditions ambiantes et qui impliquent la production d'un oxydant secondaire plus puissant à partir d'un oxydant primaire. De façon générale ils mettent en œuvre une activation chimique photochimique catalytique pour activer l'ozone le peroxyde d'hydrogène l'oxygène et induire la formation de radicaux hydroxyles [13].

Les principaux radicaux produits et mis en œuvre par les POA sont les HO^\bullet , HO_2^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$. Le radical hydroxyle est l'espèce chimique qui a le pouvoir d'oxydation le plus élevé. Il peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques.

Chapitre 1 : la pollution

Tableau 1.1 : Classification des procédés d'oxydation avancés [14].

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique Electro-Fenton Sonolyse Radiolyse Peroxonation (O₃ / H₂O₂) Procédé de Fenton (Fe²⁺ / H₂O₂)	Photolyse de l'eau (UV / H₂O) Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV / H₂O₂) Photolyse de l'ozone (UV / O₃) Photo-peroxénation (UV / H₂O₂ / O₃) Photocatalyse hétérogène Photo-Fenton (Fe²⁺ / H₂O₂ / UV)

Chapitre 2 :
La Photocatalyse

Chapitre 2 : la photocatalyse

1 La photocatalyse :

La photocatalyse est l'action d'une substance nommée « photocatalyseur » qui augmente sous l'action de la lumière la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction.

Cette technologie est en pleine expansion pour le traitement de l'eau des polluants organiques réfractaires et toxiques tels que les colorants les pesticides et les produits pharmaceutiques.

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 [15].

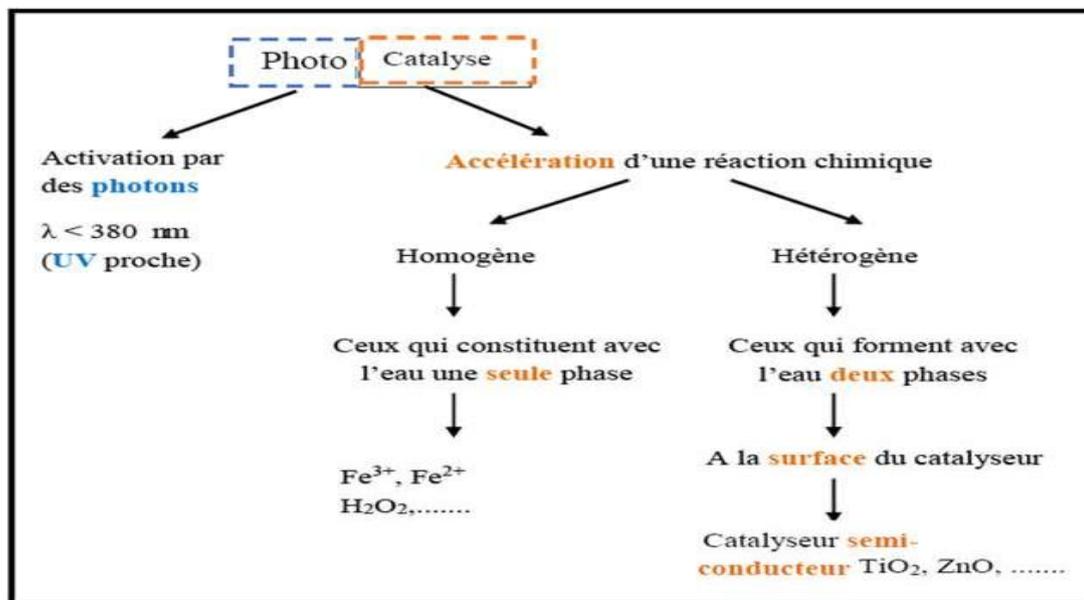


Figure 2.1: Principe de base de la photocatalyse.

Chapitre2 : la photocatalyse

1.1 La photocatalyse hétérogène

1.1.1 Définition :

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (SC) par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [14].

- **Principe :**

La photocatalyse repose sur l'absorption par un photocatalyseur généralement semi-conducteur (SC) d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à l'énergie (E_g) de sa bande interdite.

L'absorption d'énergie entraîne le passage d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction créant des lacunes électroniques communément appelées « trous » ou « holes ». La photocatalyse est un processus qui se produit à la surface du catalyseur et peut être décomposée en Cinq étapes successives [16] :

- Transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du solide activé par la lumière : La diffusion des molécules vers la surface est due au gradient de concentration à l'interface solide/fluide.
- Adsorption du réactif à la surface du photocatalyseur : elle peut être classée en deux familles :
 - a) la physisorption qui met en jeu des liaisons du type Van der Waals.
 - b) la chimisorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes.
- Réaction de la molécule adsorbée :

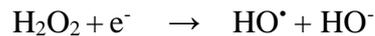
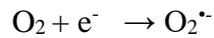
C'est l'étape la plus importante dans laquelle réside la réaction photocatalytique. Lorsque le semi-conducteur est irradié par des photons dont l'énergie est supérieure ou équivalente à son gap d'énergie un électron e^- peut passer de la bande de valence vers la bande de conduction en créant une lacune ou trou h^+ dans la bande de valence. Il y a alors création d'une paire électron-trou (e^-/h^+) :



Ces paires e^-/h^+ peuvent se recombiner ou se séparer migrer jusqu'à la surface et réagir avec d'autres molécules adsorbées susceptibles de donner ou d'accepter les électrons afin de créer des espèces intermédiaires appelées radicaux libres.

Chapitre2 : la photocatalyse

Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène pour former les superoxydes les hydroperoxydes et les peroxydes d'hydrogène qui se décomposent par la suite en hydroxyle selon les réactions suivantes :



Les trous réagissent avec des réducteurs donnant lieu à des radicaux oxydants très puissants HO^{\bullet} qui sont capables d'oxyder les molécules organiques présentes jusqu'à minéralisation totale en CO_2 et H_2O selon les réactions suivantes :



- Désorption des produits de réaction : les sites actifs doivent être régénérés après le rejet de H_2O et CO_2 .
- Transfert des produits vers la phase fluide : les produits diffusent vers le fluide.

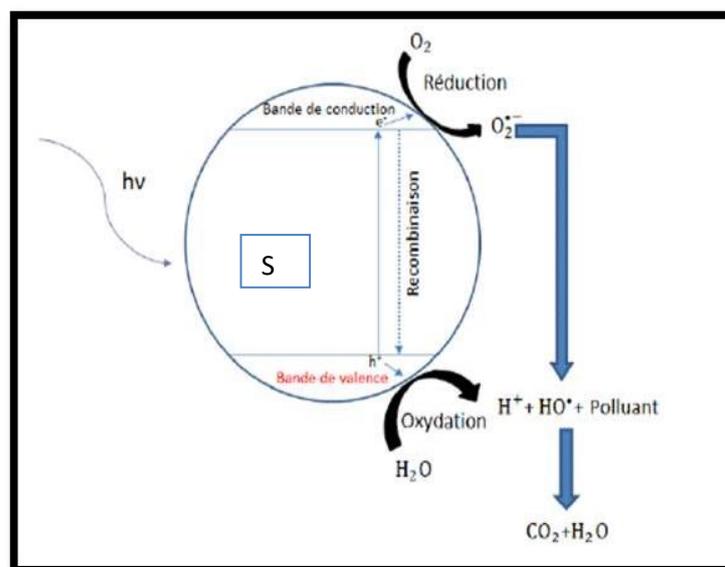


Figure 2.2 : Principe général de la photocatalyse hétérogène [16].

Chapitre2 : la photocatalyse

1.1.2 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène :

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

1.1.2.1 Influence de la masse du photocatalyseur :

La vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est trouvée directement proportionnelle à la masse du catalyseur Ceci indique que la photocatalyse est un vrai processus de catalyse hétérogène.

Pour Une certaine valeur la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du photocatalyseur, Cette valeur afflue par la géométrie et les conditions de travail de la photoréacteur.

Pour des quantités plus importantes de catalyseur un effet d'écrantage des particules entre elles survient ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à (éviter l'excès de catalyseur) assurer une absorption totale des photons [17].

1.1.2.2 Influence de la concentration du polluant :

Dans les réactions photocatalytiques le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une forte concentration initiale du polluant signifie une concentration plus élevée du polluant adsorbé à la surface qui diminue le rendement de la dégradation ainsi la pénétration des photons à la surface [18].

La cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [16]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations.

La vitesse de dégradation photocatalytique v est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur (Figure 2.3) [19].

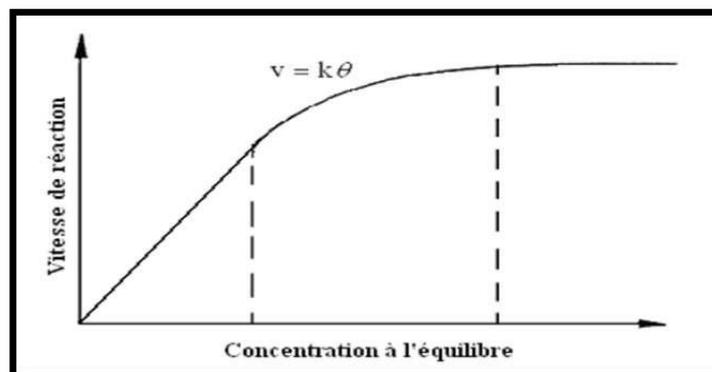


Figure 2.3 : Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre [16].

Chapitre2 : la photocatalyse

1.1.2.3 Influence du pH :

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle est appelé Point de zéro Charge (pHPZC).

La dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption [20].

1.1.2.4 Influence du flux lumineux :

La dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique [16] ,[21].

Pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm² la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($v = k I$) puis varie en fonction de $I^{0.5}$ ($v = k I^{0.5}$) indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = k I^{0.0}$). (Figure 2.4).

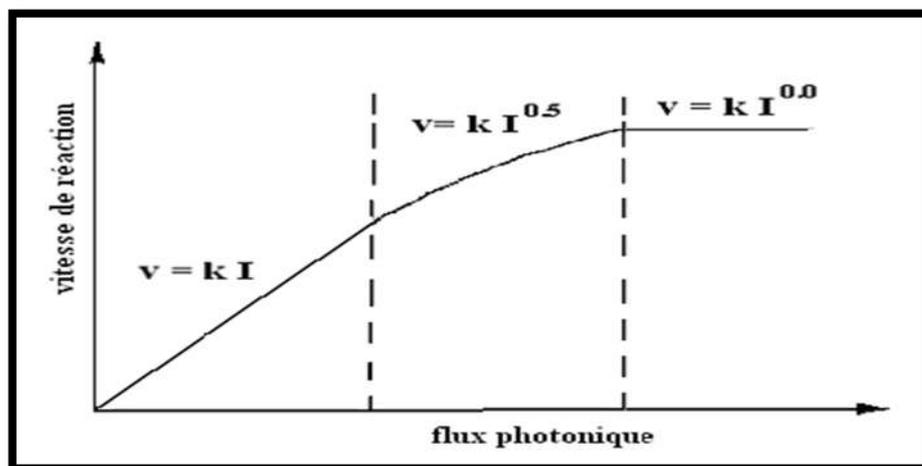
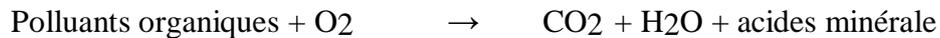


Figure 2.4: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation [16].

Chapitre2 : la photocatalyse

1.1.2.5 Influence de l'oxygène dissous :

La dégradation photocatalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant $\text{O}_2^{\bullet-}$. Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants L'eau peut s'oxygéner par simple agitation [14].

1.1.2.6 Influence de la température :

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température.

La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique et quand la température augmente au-dessus de 80°C l'adsorption exothermique des polluants sont défavorisée. La température optimale pour l'activité photocatalytique est généralement comprise entre 20 et 80°C ce qui justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs des systèmes de refroidissement [23].

1.1.2.7 Influence de la turbidité :

La turbidité se réfère souvent à des particules insolubles qui sont présentes dans les eaux [24]. La présence de ces matières particulaires peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV. C'est pourquoi il est conseillé de filtrer l'eau à traiter avant le réacteur photocatalytique si celle-ci présente une turbidité excessive.

1.2 Applications de la photocatalyse :

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier [25] :

- Le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, béton, ciments, etc..).
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.

Chapitre2 : la photocatalyse

- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

1.3 Avantages de la photocatalyse :

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- Installation simple, dégradation efficace des organiques.
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.
- Destruction par minéralisation complète des polluants organiques température ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique actif sous différentes formes physiques bon marché.
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

2 Matériaux :

2.1 Définitions :

Une manière commune de classer un matériau est par ses propriétés électriques. Un élément peut être classé par catégorie comme isolateur, conducteur, ou semi-conducteur selon le niveau de la résistivité [26].

La capacité de résister ou de conduire l'électricité d'un matériau dépend de :

- La structure de réseau.
- Les électrons libres.
- L'énergie de bande interdite.
- La température.

2.1.1 Isolants :

Un isolant est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique sous des conditions normales. La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments. Les matériaux isolants sont très résistifs au courant électrique leur conductivité σ est inférieure à 10^{-6} S/m.

Dans ces matériaux les électrons sont fortement liés aux atomes du réseau ce qui nécessite beaucoup d'énergie pour les libérer [27].

Chapitre2 : la photocatalyse

2.1.2 Conducteurs :

Un conducteur est un matériau qui conduit le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium.

Ils sont caractérisés par des atomes ayant un seul électron de valence faiblement liés à l'atome. Les matériaux conducteurs ont une faible résistance au courant leur conductivité σ est supérieure à 10^5 S/m. Dans ces matériaux une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque totalement des forces d'interaction avec le réseau. Ils peuvent alors circuler facilement dans un champ électrique macroscopique [27].

2.1.3 Semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides qui peuvent être trouvés sous la forme élémentaire ou composée. Le semi-conducteur le plus utilisé est le silicium (Si).

Les matériaux semi-conducteurs ont une conductivité intermédiaire entre les matériaux isolants et les matériaux conducteurs : 10^{-6} S/m $< \sigma < 10^5$ S/m.

Au zéro absolu de température ils se comportent comme des isolants leur conductivité augmente avec la température contrairement aux matériaux conducteurs [27].

2.2 Bande interdite (gap énergétique) :

Les trois types des matériaux contiennent une bande de valence (BV), une bande de conduction (BC), la différence entre les trois types des matériaux est la distance qui sépare la bande de valence (la bande qui correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons) de la bande de conduction (définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités) ou ce qu'on appelle la bande interdite (cette bande représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction ($E_g = E_{BC} - E_{BV}$) [28].

- La valeur de la bande interdite des isolants est si grande que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction [29].
- La valeur de la bande interdite des semi-conducteurs est suffisamment petite pour qu'une excitation adéquate, permette aux électrons de la bande de valence de rejoindre la bande de conduction, ainsi le semi-conducteur peut transporter de l'électricité et donc devenir conducteur [29].

Chapitre2 : la photocatalyse

- Pour les conducteurs (métaux) on rencontre un chevauchement des bandes les électrons peuvent passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circulent dans tout le solide [30].

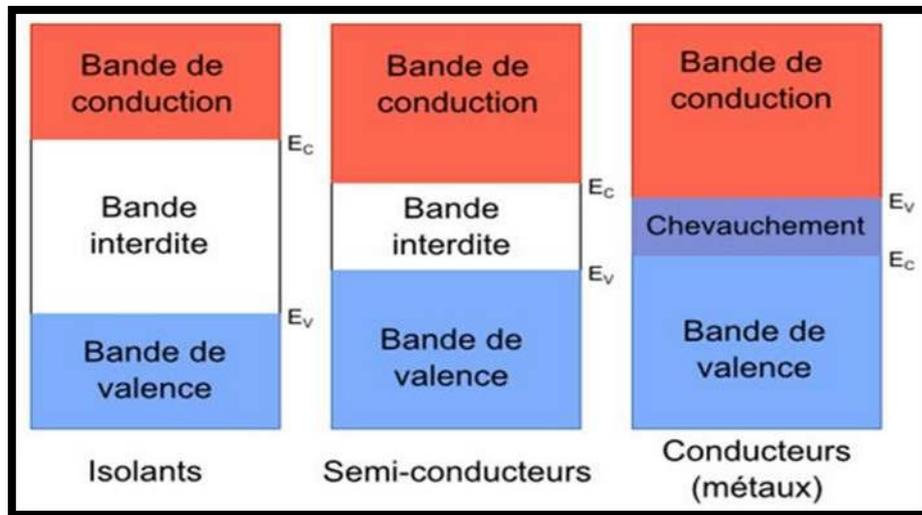


Figure 2.5: Bandes d'énergie dans différents types de matériaux [28].

3 Semi-conducteur :

3.1 Définition :

Les semi-conducteurs ont été découverts au XIX^{ème} siècle mais leurs applications pratiques ont commencé en 1947 avec la découverte du transistor qui a remplacé les tubes à vide encombrants peu fiables et grands consommateurs d'énergie [31].

Un semi-conducteur est un matériau de faible résistivité et de structure cristalline [32] dont la conductivité est intermédiaire entre celles des isolants et des conducteurs.

Cette conductivité varie sur plusieurs ordres de grandeur sous l'effet de la température, l'éclairement et la présence d'impuretés (dopage, défaut de réseau) [29]. Dans les semi-conducteurs le gap faible permet à des porteurs de passer dans la bande de conduction simplement grâce à leur énergie d'agitation thermique ainsi le semi-conducteur "intrinsèque" en tant que mauvais conducteur ou mauvais isolant a une conductivité qui augmente avec la température [33].

Le Tableau suivant donne des exemples de matériaux ou de composés semi-conducteurs en fonction des éléments qui les constituent et de la position de ces éléments dans le tableau de Mendeleïev.

Tableau 2.1: Exemples de semi-conducteurs [34].

Colonne		Semi-conducteur
IV		Ge, Si
III-V	binaire Ternaire quaternaire	GaAs, GaP, GaSb, InAs, Inp, InSb
		$Al_xGa_{1-x}As$, $GaAs_yP_{1-y}$
		$Al_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$
II-VI	binaire ternaire	CdS, HgTe, CdTe, ZnTe, ZnS
		$Cd_xHg_{1-x}Te$

3.2 Les types de semi-conducteurs :

Un semi-conducteur peut être soit intrinsèque (pur) comme le Silicium et le Germanium soit extrinsèque (dopé) contrôlée résistivité par l'ajout des impuretés [34].

3.2.1 Semi-conducteurs intrinsèques :

Un semi-conducteur est dit pur ou intrinsèque si ces propriétés électriques sont entièrement dues à sa composition chimique à sa structure cristalline et dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs [29]. Si un lien de semi-conducteur intrinsèque est cassé un électron libre et un trou sont créés simultanément de même si un électron est excité de la bande de valence à la bande de conduction alors un trou sera simultanément créé dans la bande de valence [36].

Chapitre 3 :
L'activité photocatalytique
de quelques composés de
structure spinelle

1 Le spinelle :

1.1 Définition :

Le spinelle est un composé minéral naturel ou synthétique de formule AB_2X_4 où **A** et **B** sont des cations et **X** est l'anion.

Les anions **X** forment un empilement compact cubique à faces centrées et les cations **A** et **B** se partagent une partie des sites octaédriques et tétraédriques ménagés par l'empilement des anions.

Les cations **A** sont typiquement divalents : Mg, Fe, Zn, Mn, Co, Ni, etc.

Les cations **B** sont typiquement trivalents : Al, Fe, Cr, V, Ga, In, etc.

Les anions **X** sont typiquement des anions oxygène O^{2-} mais on trouve aussi d'autres anions chalcogène comme l'anion sulfure S^{2-} l'anion sélénure Se^{2-} et l'anion tellure Te^{2-} .

Il peut exister en plusieurs formes en changeant les cations (Mg, Fe, Al, Cr) ou les anions (O, S, Se, Te) il peut être aussi existé sous forme d'oxyde, sulfure, sélénure ou tellure [37].

Les trois catégories de spinelles sont définies par la nature du cation (B^{3+}). Il existe la série de spinelle alumineux (Al^{3+}), des ferrifères (Fe^{3+}) et des chromites (Cr^{3+}) ces catégories sont indiquées dans le **Tableau 3.1**.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à une étude plus détaillée **des ferrites, alumineux** spinelles en raison de leurs performances électrochimiques photocatalytique, stabilité chimique d'une bande interdite étroite et de leurs disponibilités faciles [38].

Tableau 3.1: Les trois catégories des spinelles.

Spinelles alumineux	Spinelles ferrites	Spinelles chromites
Spinelle ($MgAl_2O_4$)	Magnetite ($FeFe_2O_4$)	Chromite ($FeCr_2O_4$)
Hercynite ($FeAl_2O_4$)	Magnésioferrite ($MgFe_2O_4$)	Magnésiochromite ($MgCr_2O_4$)
Gahnite ($ZnAl_2O_4$)	Jacobsite ($MnFe_2O_4$)	Manganochromite ($MnCr_2O_4$)
Galaxite ($MnAl_2O_4$)	Franklinite ($ZnFe_2O_4$)	Zincochromite ($ZnCr_2O_4$)

2 Méthodes de synthèse les spinelles :

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes. Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse. Le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique [39].

Différentes méthodes sont utilisées pour synthétiser les spinelles tels que sol-gel, co-précipitation, hydrothermal, solvothermal, auto-combustion et microémulsion.

Ces méthodes affectent la taille la forme et la structure globale qui peuvent toutes altérer l'activité photocatalytique.

Les différents techniques utilisées pour caractériser les spinelles ces sont la diffraction des rayons X (XRD) la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) la microscopie électronique à balayage (SEM) la microscopie électronique en transmission (TEM) et l'analyse de la surface de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

2.1 Synthèse par voie solide :

2.1.1 Introduction :

La synthèse par voie solide est le mode de préparation le plus classique très utilisé dans l'industrie, Il consiste à faire un mélange de plusieurs oxydes solides à une température inférieure à leurs températures de fusion respectives de telle sorte que la réaction s'effectue à l'état solide. Une telle réaction se produit d'abord à l'interface entre les grains des solides puis se poursuit par diffusion des réactifs du cœur vers l'interface réactionnelle.

L'élévation de la température accélère ce processus de diffusion à travers le solide. Cette diffusion est souvent l'étape limitant En dépit d'une utilisation très répandue.

Elles peuvent être présentées en deux méthodes [40] :

- **La voie solide par calcination :**

Ce procédé consiste à faire une réaction à haute température d'un mélange composé par des oxydes ou des carbonates.

- **La voie solide par activation mécanique ou broyage sec (sans présence d'un liquide) :**

Chapitre 3 : l'activité photocatalytique de quelques composés de structure spinelle

Dans cette technique l'opération de calcination est négligée et il est récupéré par le broyage sec de mélange des oxydes.

1

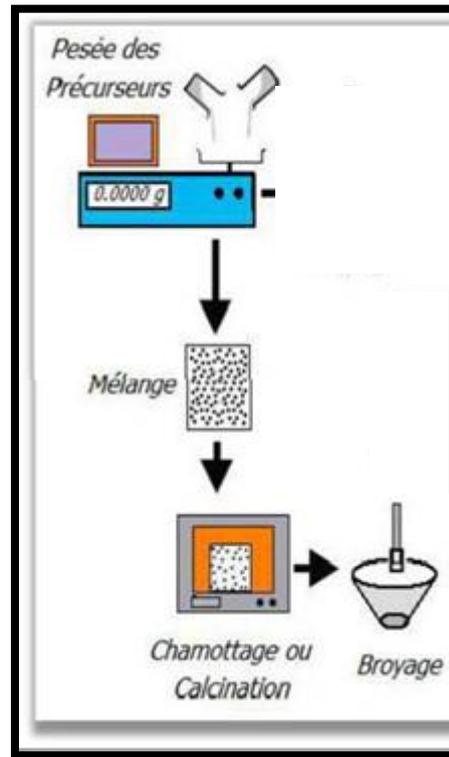


Figure 3.1 : Principales étapes de la méthode solide [41]

**PARTIE
EXPERIMENTAL**

Introduction :

Ce chapitre est réalisé au laboratoire pédagogique de chimie science de la matière de l'université de BLIDA 1, nous avons fait une étude expérimentale sur les différents paramètres qui jouent un grand rôle sur la dégradation du bleu de méthylène en solution aqueuse par le catalyseur CaFe_2O_4 élaboré au laboratoire à 800°C .

Dans un premier temps nous avons adopté une méthode de préparation de catalyseur qui permet d'accéder à de bons résultats lors de son application à la dégradation des polluants. Les principales qualités que doit concilier le procédé de fabrication d'un catalyseur sont les suivantes :

1. Obtenir un catalyseur aussi actif, sélectif et stable que possible.
2. Être économiquement rentable Être parfaitement reproductible.

Le catalyseur élaboré est passé sur une série des moyens de caractérisation, ces derniers représentera essentiellement les résultats des techniques d'analyse suivants : DRX, MEB, EDX, FTIR qui permettent d'étudier la compositions, cristallographiques, texture et morphologie.

Après l'élaboration de notre catalyseur, nous avons adopté une démarche qui consiste à préparer d'abord une solution mère aqueuse du colorant bleu de méthylène d'une concentration 30 mg/L préparée par dissolution respective du réactif sous forme de poudre dans de l'eau distillée, à partir de laquelle nous préparons une série des échantillons de 50 ml d'une concentration identique avec l'addition pour chaque échantillon 50 mg de catalyseur.

Par la suite de notre expérience est consacrée à la photo dégradation catalytique pour deux expériences, un la cinétique et l'autre l'influence de pH de milieu sur le phénomène d'élimination du colorant bleu de méthylène. Cette dégradation est sommet en présence et en absence des rayons de soleil. La cinétique est faite pour une durée totale de 6h. Pendant ce temps, des prélèvements sont effectué à des périodes de réaction précise (1h, 2h, 3h, 4h, 5h et 6h). L'étude de l'influence de pH de milieu (acide et basique) pour les milliers temps de dégradation dans les expériences de cinétique.

Les prélèvements dans toutes expériences sont faites à l'aide d'une micropipette appris avoir passés à la centrifugeuse dans des tubes en plastique pour une durée de centrifugation de 10 minutes avec une vitesse de 3500 tr/min pour éliminer les particules de notre matériau, et pour confirmer la non présence de matière en suspension du catalyseur, ils est nécessaire de faire une filtration. Et ensuite après l'élimination totale, les échantillons traitée sont analysés par spectrophotométrie UV/ Visible afin de déterminer leur concentration.

Partie A:
Matériels et méthodes

Partie A : matériel et méthodes

1 Objectif :

Cette partie de l'expérience que nous avons menée au laboratoire consiste à synthétiser des différents types de catalyseurs d'une formule chimique AB_2O_4 en utilisant des températures de calcination (four à moufle).

2 Les matériels et les produits utilisés :

2.1 Les instruments et Appareillage :

2.1.1 Appareillage :

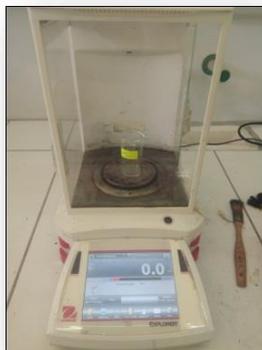
- Les fours à moufle :

Ils fournissent des options de chauffe pour répondre à une gamme étendue d'applications. Qu'il s'agisse des fours, ils offrent un préchauffage rapide et une régulation de la température jusqu'à 1200 °C.



FigureA. 1: fourre à moufle.

- Une balance analytique type (OHAUS-Adventurer), et une balance type (RADWAG W TB 2000) MAX =2000g, d=0,01g).



FigureA.2 : balance analytique.

Partie A : matériel et méthodes

- plaque agitatrice.



FigureA.3 : plaque agitatrice.

- Spectrophotomètre UV-visible type.



FigureA.4: UV –VISIBLE.

- pH mètre type (CONSORT C535 multi-paramètre analyser).



FigureA.5 : pH mètre.

- Centrifugeuse type (Unicen L1 42000 RPM).



FigureA.6 : centrifugeuse.

Partie A : matériel et méthodes

- **Creuse en porcelaine :**

Le choix de ce type de creuse et du aux leur Propriétés :

La porcelaine est non poreuse, translucide sous faible épaisseur, résistante aux chocs thermiques et mécaniques.



FigureA.7: creuse en porcelaine

- **Mortier en agate :**

Les mortiers et pilons en agate sont parfaitement adaptés aux procédés de broyage concassage et mélanges dans les laboratoires. La structure très fine de l'agate (99,9 % SiO_2) permet une action sans contamination.



FigureA.8 : mortier en agate.

2.1.2 Matériel :

- Béchers (50ml)
- Erlenmeyers (100ml)
- Fioles (1000 ml).

Partie A : matériel et méthodes

- micro Pipettes.
- Tubes à essai.
- Barreaux magnétique.
- Verre de montre.
- Papier filtre.
- Verre fritté (porosité 4).
- Spatule.

2.2 Produits utilisés :

2.2.1 La base :

Dans le milieu basique on utilise une base telle que l'hydroxyde de sodium. Le tableau suivant illustre les propriétés physique et chimique de l'hydroxyde de sodium.

TableauA.1: caractéristique d'hydroxyde de sodium.

Nom	Hydroxyde de sodium
Formule chimique	NaOH
Etat physique	Solide
Poids moléculaire (g /mole)	40,01
T° fusion	318 °C
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	1090g/l
pH	11,5 pour une solution aqueuse 0,013 % (p/p). Les solutions plus concentrées ont un pH plus élevé

2.2.2 L'acide :

Dans le milieu acide on utilise un acide tel que l'acide sulfurique. Le tableau suivant illustre les propriétés physique et chimique de l'acide sulfurique.

TableauA.2: caractéristique d'acide sulfurique.

Nom	Acide sulfurique
Formule chimique	H ₂ SO ₄
Etat physique	Liquide
Poids moléculaire (g /mole)	98,08
T° fusion	10,49 °C
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	Miscible
Densité	1,8305 g/ml à 20 °C

Partie A : matériel et méthodes

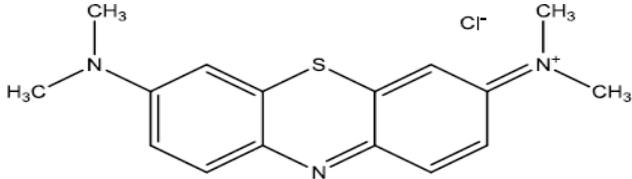
2.2.3 Effluent étudié :

Le bleu de méthylène est un aromatique hétérocyclique cationique de formule globale, à l'état $C_{16}H_{18}N_3ClS$ 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 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.

TableauA.3: Caractéristiques et structure chimique du bleu de méthylène.

Nom commercial	Méthylène Bleu
Structure	
Nom	Bleu de Méthylène
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Poids moléculaire (g /mole)	319,852
T° fusion	décomposition à ≈ 180 °C
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
pH	5.90
λ_{max} (nm)	663

Partie A : matériel et méthodes

Les figures suivantes représentent : à gauche le boîtier et en droite l'aspect visuel de Bleu de méthylène



FigureA.9 : Le Bleu de méthylène.

Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de

1. sa structure moléculaire stable.
2. Sa solubilité élevée dans l'eau.
3. Il est peu ou pas toxique (en solution).

Partie B :
Préparation et caractérisations de
catalyseur

Partie B : Préparation et caractérisations de catalyseur

1 Préparation de catalyseur :

1.1 Réactifs chimiques :

◆ Les oxydes métalliques :

Les oxydes métalliques sont des composés chimiques inorganiques contenant des métaux liés essentiellement par des atomes d'oxygène. Dans ces composés l'oxygène est essentiellement l'anion du composé à l'état d'oxydation. Par conséquent le métal est le cation du composé.

La plupart du temps les oxydes métalliques sont des solides cristallins et sont souvent des composés basiques ils peuvent réagir avec de l'eau pour donner une solution alcaline.

De plus ils peuvent réagir avec les acides pour former des sels via des réactions de neutralisation. Bien que presque tous les oxydes aient de l'oxygène avec un état d'oxydation -2 il peut exister des oxydes avec des états d'oxydation -1 et -1/2 nous les appelons respectivement peroxydes et superoxydes. Le nombre d'atomes d'oxygène dans les composés dépend de l'état d'oxydation du métal.

L'ensemble des réactifs chimique utilisés au cours de notre expérimentation est présenté dans le tableau ci-dessous :

TableauB.1 : tableau des oxydes métalliques.

Les Produits	La pureté	La masse molaire
CaO	96 %	M=56,08 g/mol
Fe_2O_3	96%	M= 159,96 g/mol

Partie B : Préparation et caractérisations de catalyseur

1.2 Démarche expérimentale :

Les quantités utilisées des produits de départ pour obtenir une totalité de 4g pour notre échantillon CaFe_2O_4 :



1.2.1 Broyage :

Les matériaux préparés sont disposés dans un mortier en agate broyé manuellement. Le broiement ce fait d'une manier délicate pendent 15 minute.

- **Principe :**

Le broyage est une opération unitaire visant à fragmenter un matériau pour en réduire la taille afin de lui donner une forme utilisable. À cette fin le matériau est soumis à des sollicitations mécaniques qui entraînent une augmentation de son énergie libre.

1.2.2 La calcination :

Elle consiste à chauffer l'échantillon à haute température (typiquement 500 à 1 000 °C) pour provoquer des réactions physiques et chimiques et mettre ainsi l'échantillon dans un état de référence.

En effet un certain nombre de propriétés des matériaux dépendent de la température et de l'historique de l'échantillon ce qui explique la variation de masse).

La calcination sert à l'abstraire de ces effets et par conséquent d'avoir des mesures reproductibles de pouvoir comparer différents échantillons. (Pour Tous les échantillons finals préparé appris broyage dans laboratoire sont effectué dans le four a moufle pendant 6heurs a une température 800°.

1.2.3 Apres calcination :

- ✓ Après l'achèvement de l'opération l'esse refroidir les échantillons.
- ✓ Broyé délicatement les échantillons pendant une heure.



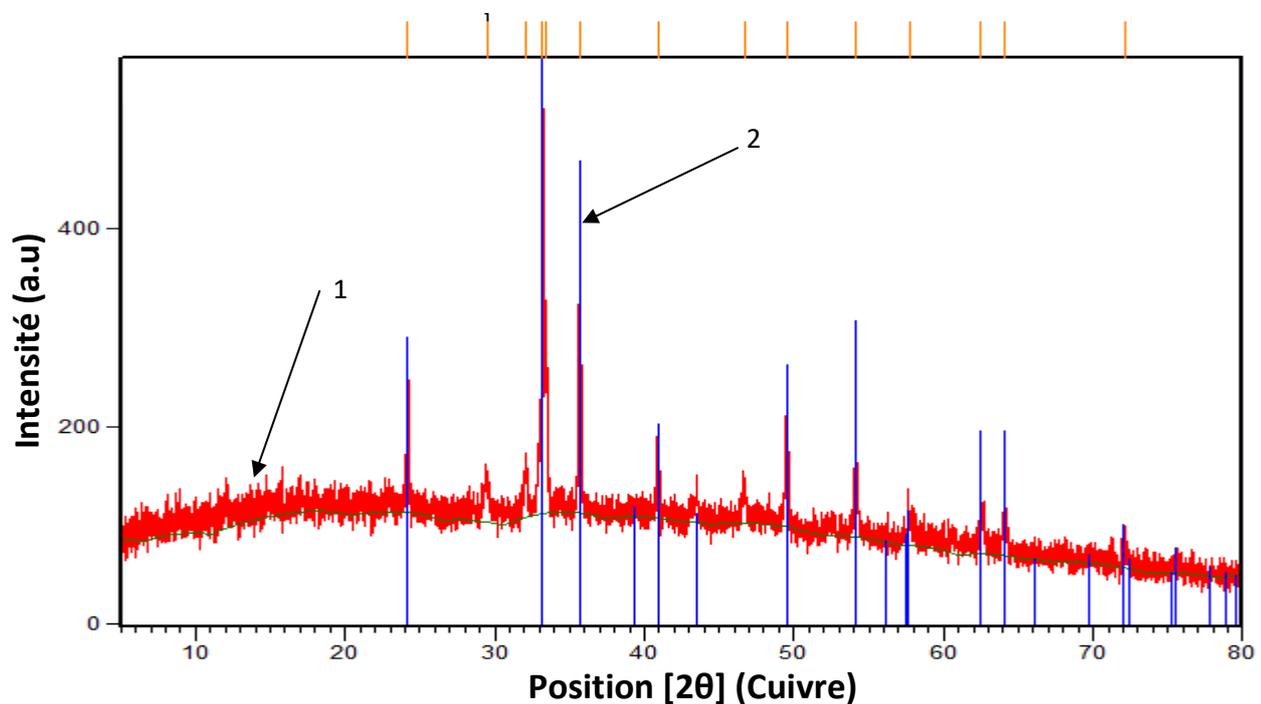
FigureB.1: Les étapes de préparation Echantillon CaFe_2O_4

2 Analyse complémentaire :

Cette partie représentera essentiellement les résultats des techniques d'analyse suivants : DRX, MEB, EDX, FTIR qui permettent d'étudier la compositions, cristallographiques, texture, morphologie.

2.1 Diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur quelques milligrammes de poudre de matériau CaFe_2O_4 obtenu par la méthode de sol-gel après un traitement thermique à 800°C pendant 6 heures. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure **B.2**.



FigureB.2: Diffraction des rayons X pour CaFe_2O_4 élaboré à 800°C .

1- DRX de matériau élaboré.

2- DRX ASTM (Référence).

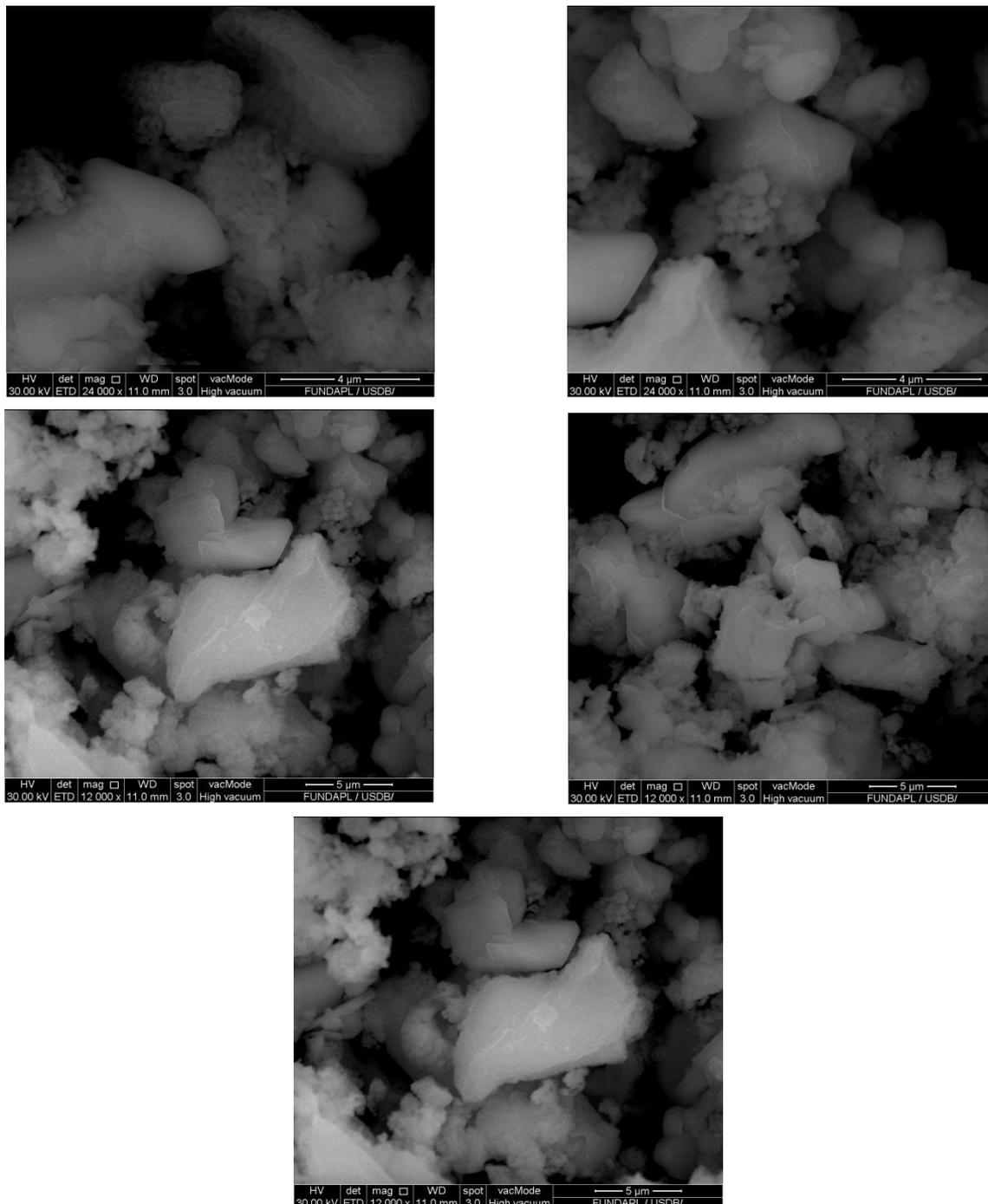
Le modèle de DRX de produit de ferrite de calcium est illustré à la **FigureB.2**. L'échantillon de CaFe_2O_4 à 800°C a montré des pics bien définis lorsqu'on compare avec le DRX ASTM, qui ont été indexés à la structure orthorhombique de la phase CaFe_2O_4 . Ce qui indique que cette température était suffisante pour la formation de la phase souhaitée, comme également observé dans la littérature aussi. Avec une phase secondaire a été observée de Fe_2O_3

Partie B : Préparation et caractérisations de catalyseur

2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Cependant pour plus de détails sur la morphologie des particules, il est nécessaire de compléter l'analyse par microscopie électronique à balayage MEB.

L'étude morphologique de la surface pour le matériau élaboré à 800°C est très importante pour avoir la géométrie des cristallites. La morphologie de notre matériau a été observée par un microscope électronique à balayage (MEB) sont présentées sur les figures suivantes :



FigureB.3: Photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) et les différents grossissements pour CaFe_2O_4 élaboré à 800°C.

Partie B : Préparation et caractérisations de catalyseur

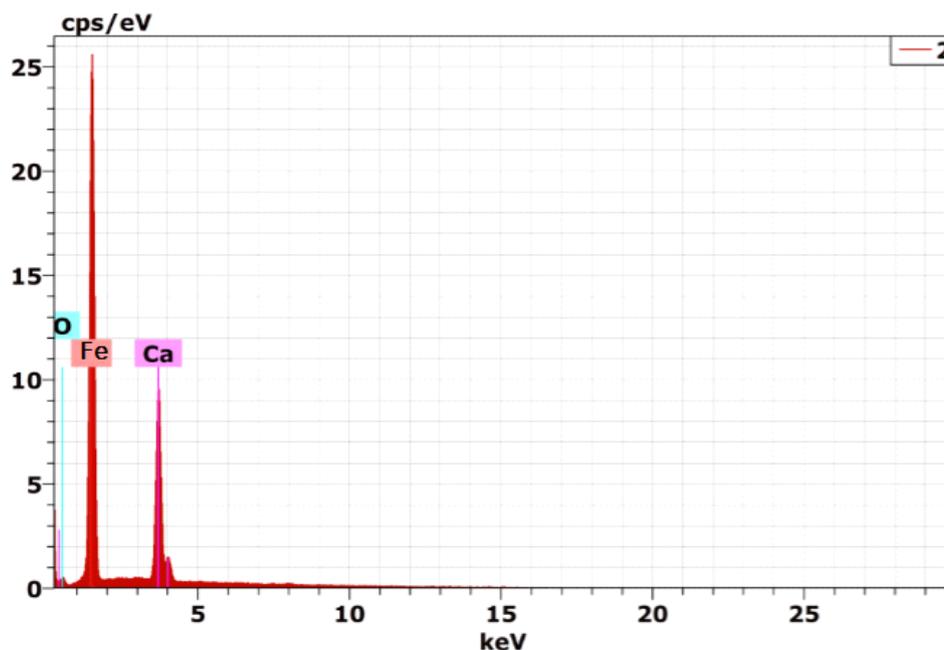
A partir de ces images on peut observer que la morphologie pour notre matériau élaboré à 800°C sont nano-structurée. Cependant, l'analyse de différentes zones de la surface d'un même échantillon montre que le catalyseur de la catégorie des oxydes ans la littérature, que la forme des cristallites est tétragonale voire quasi-sphérique, ces morphologies ont également été observées pour les catalyseurs appartenant aux catégories des oxydes [Chen 2008; Wang 2014].

2.3 Balayage sur la surface totale de l'image EDX (Composition chimique) :

L'analyse dispersive en énergie EDX (**E**nErgy **D**ispersivE X-ray **S**pectrometry) permet d'obtenir une analyse quantitative ou qualitative, suivant les conditions des éléments chimiques dans un échantillon solide et dans un volume micrométrique (une sphère de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres) en comptant le nombre de photons X émis par ce dernier pendant un temps déterminé quand il est bombardé par un faisceau d'électrons.

Afin de compléter l'étude présentée ci-dessus, la composition chimique des nanostructures de notre matériau CaFe_2O_4 élaboré à 800°C a été étudiée par analyse dispersive en énergie (EDX).

La figure suivante montres les pourcentages de l'échantillon élaboré :



FigureB.4: Spectres d'analyse de la composition chimique obtenus par EDX pour l'échantillon CaFe_2O_4 élaboré à 800°C.

Partie B : Préparation et caractérisations de catalyseur

Le tableau suivant englobe les résultats d'analyse de la composition chimique obtenus par EDX pour l'échantillon CaFe_2O_4 élaboré à 800°C :

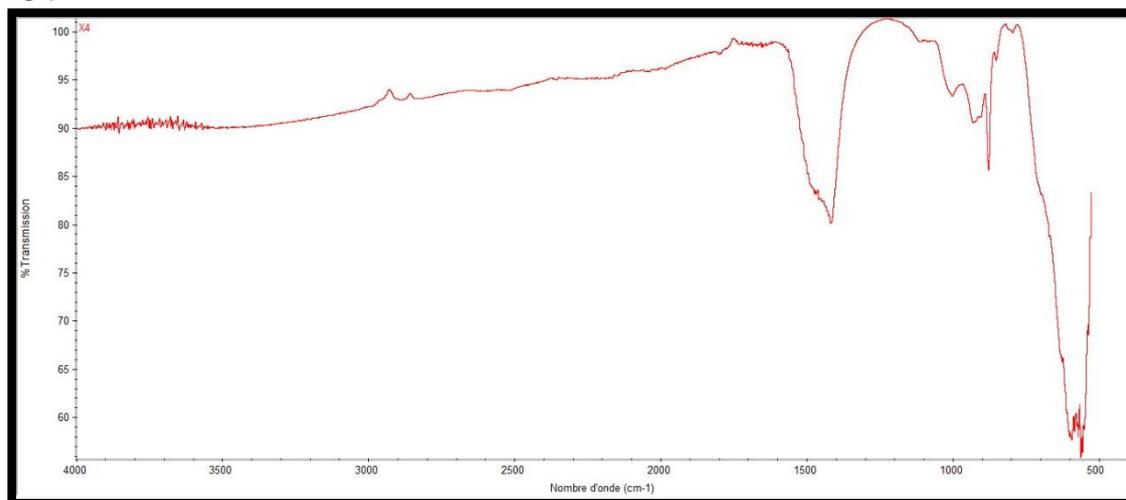
Element	Series	Net	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	(3Sigma) [wt.%]
Fer	K-series	1078 19	40.32	59.31	57.06	6.16
Oxygen	K-series	2022	11.57	17.02	27.61	6.63
calcium	K-series	4904 4	16.09	23.67	15.33	1.51
Total :			67.98	100.00	100.00	

On remarque que le matériau CaFe_2O_4 élaboré à 800°C contient du Calcium, l'Oxygène et de Fer, signe de l'obtention du CaFe_2O_4 .

2.4 Caractérisation par spectroscopie IR (FTIR) :

C'est l'analyse structurale (IR) elle permet de d'identifier les groupes fonctionnels présents dans les molécules. L'infrarouge reste parfois le seul moyen de lever les ambiguïtés pouvant subsister quant à la structure d'une molécule.

Les spectres infrarouges en mode transmittance pour le matériau CaFe_2O_4 élaboré à 800°C , représente pour chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison. La figure suivante montre le spectre infrarouge pour l'échantillon CaFe_2O_4 élaboré à 800°C :



FigureB.5 : Spectre FTIR pour l'échantillon CaFe_2O_4 élaborés à 800°C .

Partie B : Préparation et caractérisations de catalyseur

Le spectre de transmittances pour notre matériau présente :

La bande d'absorption localisée à 3500 cm^{-1} correspond à la fonction OH, attribuée aux molécules d'eau adsorbées.

Les pics centrés à 600 et 800 cm^{-1} correspondent aux bandes de vibrations Ca-O et Fe₂-O₄.

Partie C :
Etudes de la dépollution
Par la photo dégradation

Partie C: étude de la dépollution la photo dégradation

1 La dépollution par le CaFe_2O_4 (Catalyseur semi-conducteur) :

1.1 L'effet du temps sur l'absorption de bleu de méthylène par la photo catalyseur CaFe_2O_4 (la cinétique) :

Le phénomène photocatalyse a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants du point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués.

Pour définir le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de la dépollution du bleu de méthylène par le catalyseur nous mettons 12 béchers de 50 ml, chaque bécher Contient la masse idéale de catalyseur que nous avons obtenue de l'expérience précédente et 50 ml du bleu de méthylène de concentration et de $\text{pH} = 6.80$, sous une agitation magnétique et la température ambiante.

1.1.1 Préparation de polluant (effluent) :

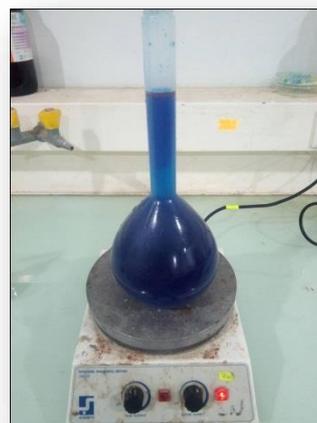
Bleu de méthylène est un aromatique hétérocyclique cationique $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$ solide on le trouve sous forme de poudre vert foncé, inodore. En contact de l'eau il donne une couleur bleu à la solution.

➤ Mode opératoire de préparation de l'adsorbat à 30mg/l :

Dans une fiole jaugée de volume de Bleu de méthylène et on ajoute l'eau distillée jusqu'au le tri de jaugée avec agitation.



Agitation
➔



**Solution homogène
de Bleu de Méthylène**

FigureC. 1: Préparation de la solution du bleu de méthylène

Partie C: étude de la dépollution la photo dégradation

1.1.2 La cinétique :

Une fois la solution de BM est bien homogène on a divisé la quantité obtenue sur un ensemble des séries, chaque série contient six échantillons (12 échantillons) de 50 ml de chacune.

Les expériences ont été réalisées dans des béchers, on verse 50ml de solution colorée de BM préparée et en y ajoutent de notre matériau CaFe_2O_4 , le mélange obtenu a été agité à l'aide des agitateurs et des barreaux magnétiques à une vitesse d'agitation identique et à la température ambiante.

A- Sérié 1 (En présence de la lumière du soleil) :

On prend la première série de bleu de méthylène avec le catalyseur CaFe_2O_4 et on met le montage à la lumière du soleil. La figure suivante présente le montage :



FigureC. 2: Dispositif Expérimental de dépollution de BM en présence de la lumière du soleil.

B- Sérié 1 (En absence de la lumière du soleil) :

On prend la deuxième série de bleu de méthylène avec le catalyseur CaFe_2O_4 et on met le montage en absence de la lumière du soleil. La figure suivante présente le montage :



FigureC. 3 : Dispositif Expérimental de dépollution de BM en absence de la lumière du soleil.

1.1.3 Séparations de catalyseur et mesures des absorbances :

Une fois le temps d'expériences est achevais nous utilisons le processus de séparation (Centrifugeuse) de la de bleu de méthylène et catalyseur pour l'ensemble des échantillons.



FigureC. 4: centrifugeuse

Les séries échantillons passent par une étape de filtration après la mise en contact puis à l'appareil de spectroscopie pour mesurer l'absorbance.



FigureC. 5: la filtration

Partie C: étude de la dépollution la photo dégradation



FigureC. 6: UV- Visible

Résultats et discussion :

Les résultats expérimentaux des absorbances et leur concentration de bleu de méthylène en présence et en absence de la lumière du soleil. Sont illustré dans le tableau suivant :

TableauC. 1: résultats expérimentaux des absorbances et leur concentration de bleu de méthylène en présence et en absence de la lumière du soleil.

Temps	Lumière		sans lumière	
	Concentration n	Absorbance	Concentration	Absorbance
1H	8.140	1.229	21.934	3.189
2H	21.958	3.193	23.267	3.368
3H	18.466	2.696	22.850	3.320
4H	13.685	2.017	23.932	3.473
5H	5.941	0.916	23.267	3.379
6H	9.571	1.432	15.726	2.307

Les graphes suivants présentent la variation de l'absorbance en fonction du temps (heures) en présence et en absence de la lumière du soleil :

Partie C: étude de la dépollution la photo dégradation



FigureC. 7: La variation de l'absorbance en fonction du temps (heures) :

A- En présence des rayons du soleil.

B- En absence des rayons du soleil.

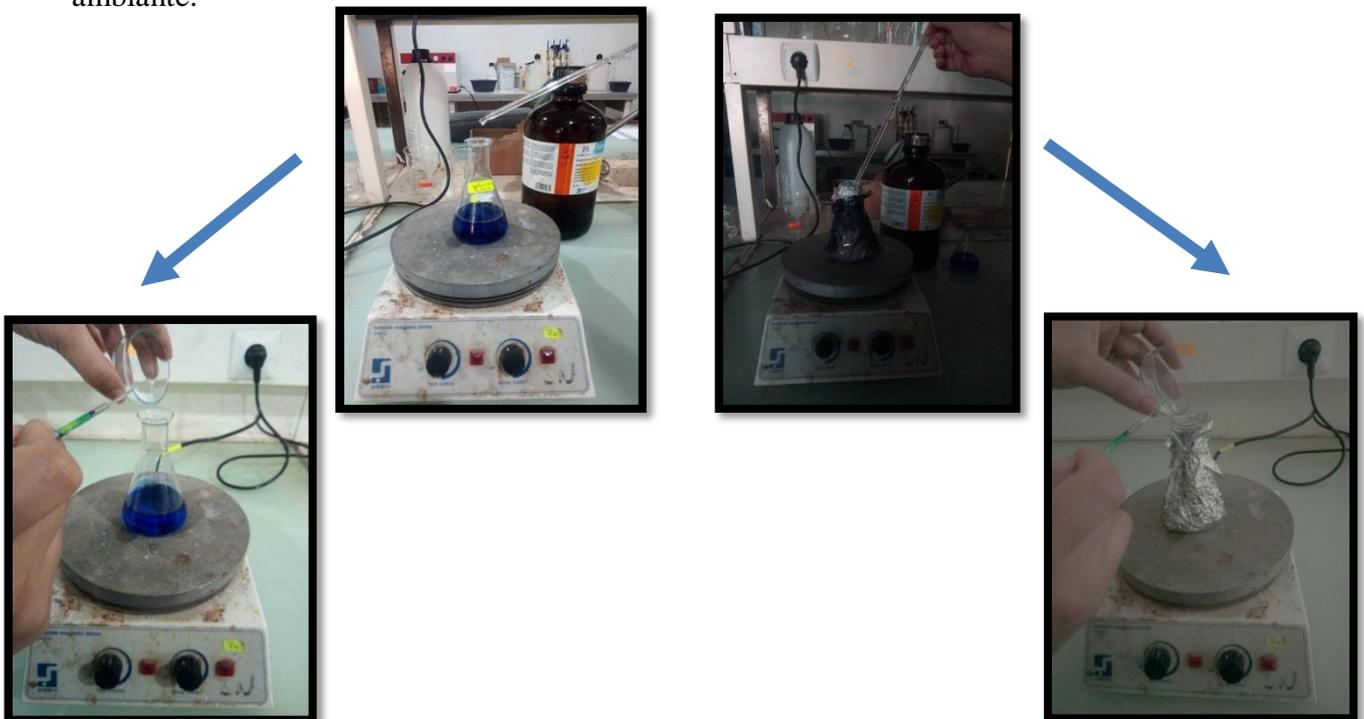
Partie C: étude de la dépollution la photo dégradation

Dans l'étude de l'effet du temps sur l'absorption. Nous constatons que le temps de 5 heures, est correspond à la valeur minimale de l'absorbance de la quantité de bleu de méthylène restante dans le cas où les échantillons sont exposés directement aux rayons du soleil. Et dans le cas d'absence de la lumière du soleil le temps de 6 heures est le temps idéal.

1.2 L'effet de pH sur l'absorption du BM :

La dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. Nous avons étudié l'efficacité de la dégradation photocatalytique de colorant de bleu de méthylène par le matériau CaFe_2O_4 , on gardons les deux temps, 5 heures pour le montage en présence de la lumière et 6 heures pour l'absence de cette dernière, et on variant le pH de milieu à l'aide de l'addition d'une goutte d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) pour le milieu acide, et pour le milieu basique en utilise une masse identique de la soude pure NaOH .

Dans des Erlenmeyers, nous avons préparés 4 échantillons de volume de de bleu de méthylène avec de matériau CaFe_2O_4 . On place sous les rayons de soleil deux Erlenmeyers de milieu différent, une basique et l'autre acide, et les deux autre Erlenmeyers de milieu différent sont met dans un endroit il y a plus de la lumière de soleil. Les quatre expériences est faite agité à l'aide d'agitateurs et de barreau magnétique à la température ambiante.



FigureC. 8: Montage de la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène par le matériau CaFe_2O_4 en milieu acide et basique en présence et en absence des rayons de soleil.

Partie C: étude de la dépollution la photo dégradation

1.2.1 La variation de pH en fonction du temps :

Pour confirmer la non variation de pH de milieu, en mesure à l'aide d'un pH-mètre la variation de pH en fonction de tempe.

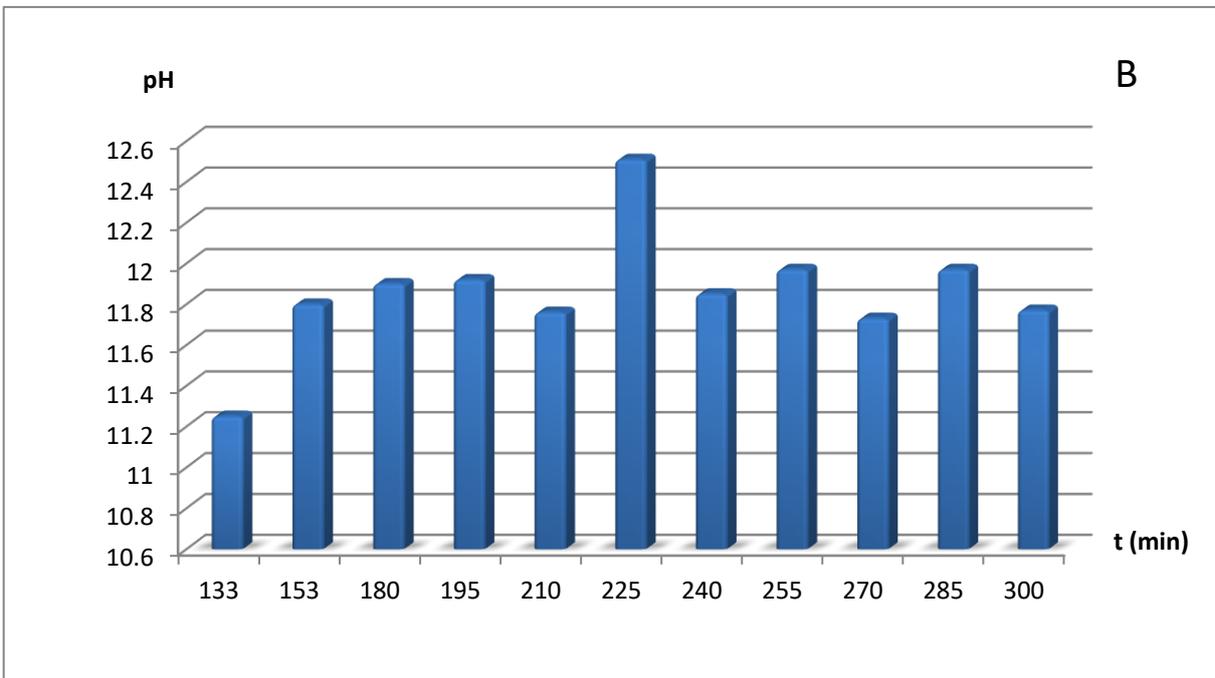
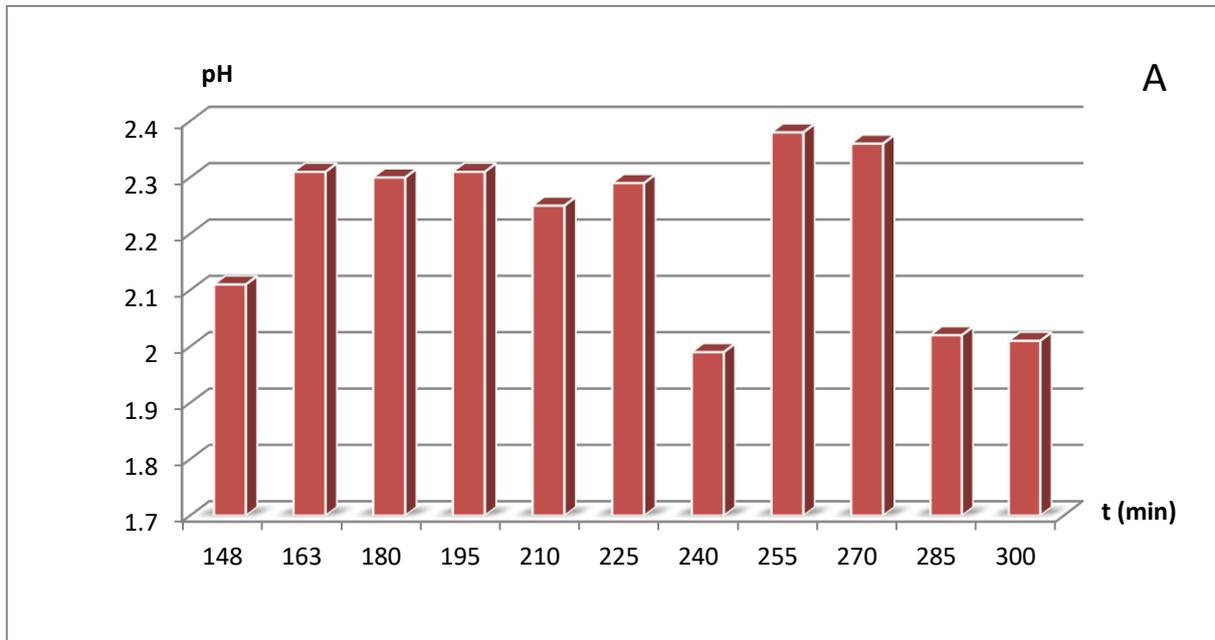
A- En présence de la lumière du soleil :

TableauC. 2: les valeurs du pH des échantillons expose au rayon soleil pendant une durée de 5 heures pour les deux milieux.

CaFe₂O₄ + H₂SO₄		CaFe₂O₄ + NaOH	
Temps	pH	Temps	pH
2H : 28 min	2.11	2H : 13 min	11.25
2H : 43 min	2.31	2H : 33 min	11.80
3H	2.30	3H	11.90
3H : 15 min	2.31	3H : 15 min	11.92
3H : 30 min	2.25	3H : 30 min	11.76
3H : 45 min	2.29	3H : 45 min	12.51
4h	1.99	4h	11.85
4H : 15 min	2.38	4H : 15 min	11.97
4H : 30 min	2.36	4H : 30 min	11.73
4H : 45 min	2.02	4H : 45 min	11.97
5H	2.01	5H	11.77

Partie C: étude de la dépollution la photo dégradation

La figure suivante représente les valeurs de pH illustrées dans le tableau sous forme des histogrammes.



FigureC. 9: Les valeurs du pH des échantillons expose au rayon soleil pendant une durée de 5 heures pour les deux milieux.

A- Milieu acide.

B- Milieu basique.

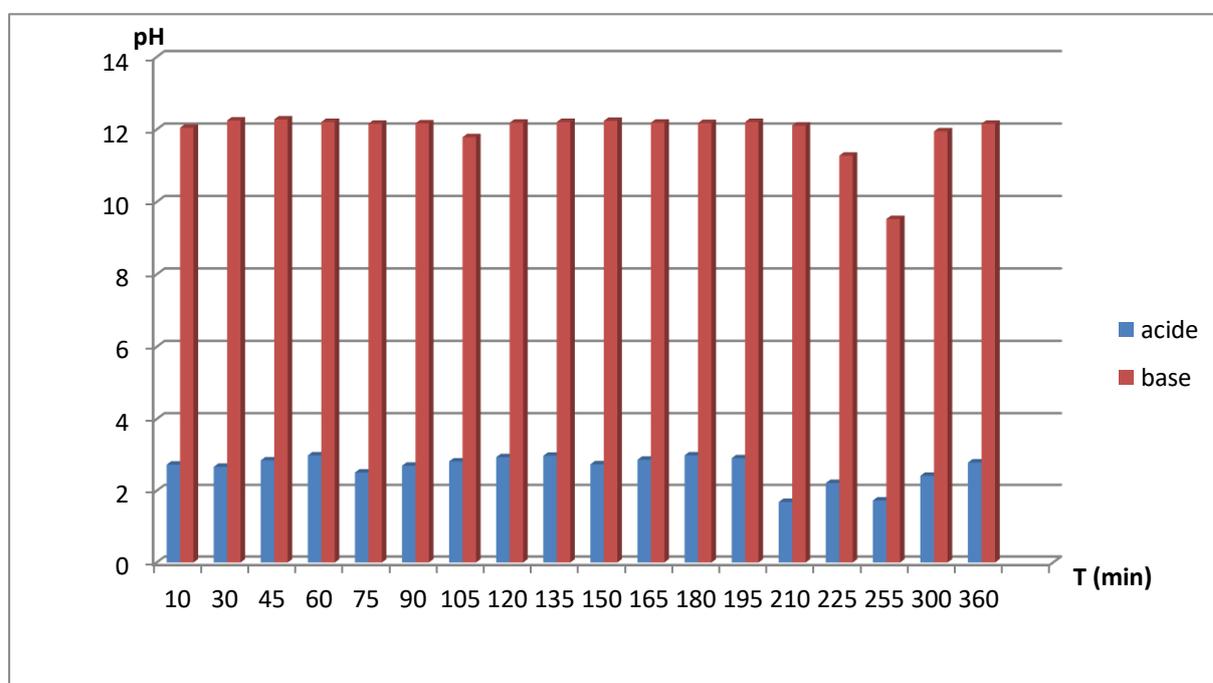
B- En absence de la lumière du soleil :

Partie C: étude de la dépollution la photo dégradation

TableauC. 3: les valeurs du pH des échantillons en absence des rayons de soleil pendant une durée de 6 heures pour les deux milieux.

	CaFe ₂ O ₄ + H ₂ SO ₄	CaFe ₂ O ₄ + NaOH
Temps	pH	pH
10 min	2.73	12.05
30 min	2.67	12.25
45 min	2.85	12.28
1H	2.99	12.21
1H : 15 min	2.51	12.16
1H : 30 min	2.70	12.17
1H : 45 min	2.82	11.79
2H	2.94	12.19
2H : 15 min	2.98	12.21
2H : 30 min	2.74	12.24
2H : 45 min	2.87	12.19
3H	2.99	12.18
3H : 15 min	2.91	12.21
3H : 30 min	1.69	12.11
3H : 45 min	2.22	11.28
4H : 15 min	1.73	9.53
5H	2.42	11.95
6H	2.79	12.16

La figure suivante représente les valeurs de pH illustrées dans le tableau sous forme des histogrammes.



FigureC. 10: Les valeurs du pH des échantillons en absence des rayons soleil pendant une durée de 6 heures pour les deux milieux.

Partie C: étude de la dépollution la photo dégradation

Nous constatons pour la variation du pH en fonction du temps pour les deux milieux est légère, ça nous confirme que le catalyseur est travailler dans un pH presque fixe.

1.2.2 La variation de pH en fonction du temps :

Après 5 heures et 6 heures d'agitation en présence et en absence des rayons de soleil respectivement, on fait une séparation de notre matériau par filtration pour les quatre échantillons, les filtrats obtenus sont analysées par spectrophotométrie UV/visible et les absorbances relatives à cette concentration ont été déterminées avec $\lambda_{\max} = 663 \text{ nm}$.

Le tableau suivant illustre les valeurs de pH pour les quatre échantillons en absence des rayons de soleil pendant 6 heures pour les deux milieux :

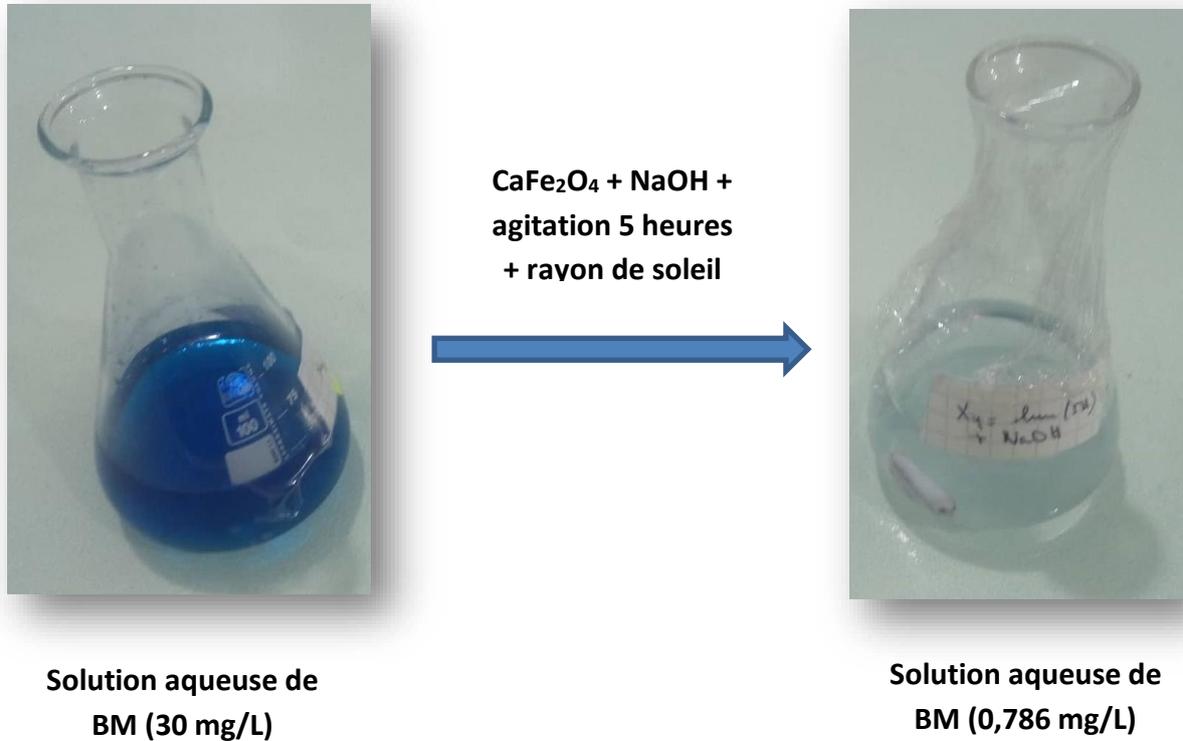
TableauC. 4: les valeurs de pH pour les quatre échantillons en absence des rayons de soleil pendant 6 heures pour les deux milieux.

Echantillon	Milieu	Temps de contact (heures)	Concentration mg/L	Absorbance
Avec lumière	Acide	5	20.270	2.953
	Basique	5	0.786	0.183
Sans lumière	Acide	6	23.235	3.374
	Basique	6	20.248	2.941

D'après les résultats enregistré dans le tableau ci-avant, nous constatons que le milieu basique c'est le milieu favorisé pour notre catalyseur avec un rendement de dégradation de bleu de méthylène 97,38 %

Partie C: étude de la dépollution la photo dégradation

La figure suivante montre l'influence de milieu basique sur la photodégradation de BM en présence des rayons soleil pendant une durée de 5 heures.



FigureC.11: L'influence de milieu basique sur la photodégradation de BM en présence des rayons soleil pendant une durée de 5 heures.

La coloration devient incolore est due que le procédé de photodégradation de bleu de méthylène par le CaFe₂O₄ est réussie, c'est-à-dire notre matériau élaboré est caractérisé par l'effet photocatalytique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur l'élaboration de matériau par la technique des oxydes mixtes et l'étude des propriétés de notre matériau nano composites tertiaire d'oxydes CaFe_2O_4 et l'utilisation dans la dépollution par le phénomène photo catalytique. Après l'élaboration nous avons ensuite effectué la caractérisation par les différentes techniques (DRX, MEB, EDX et FTIR). Les Résultats obtenus ont montré que :

Le modèle de DRX montre que la structure orthorhombique de la phase CaFe_2O_4 . Et la formation de la phase souhaitée de notre matériau, avec une phase secondaire a été observée de Fe_2O_3 .

Les micrographies MEB ont révélé que la morphologie de matériau élaboré est nano-structurée.

La composition chimique nous permet de nous donner un signe de l'obtention de matériau élaboré.

Les spectres IR confirment les types de liaison existe dans notre catalyseur.

Les résultats expérimentaux obtenus par la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène par CaFe_2O_4 , ont montré que l'influence du temps sur l'absorbance donne une bonne dégradation de notre effluent à 5 heures et 6 heures pour la présence et l'absence d'irradiation UV solaire respectivement.

On peut conclure que l'influence de pH de milieu sur la photo dégradation de quatre échantillons de mélange colorant-catalyseur avec deux milieu différant, une basique et l'autre acide, donne en milieu basique et après 5 heures d'irradiation une diminution de 97,38 % de la quantité initialement. Cette étude comparative a nettement mis en évidence l'effet du photocatalyseur CaFe_2O_4 sur la dégradation du colorant.

Le comportement photochimique de cette molécule dépend beaucoup des conditions et de la nature du milieu réactionnel, à savoir le pH de la solution à dégrader. Toutefois, la photocatalyse est une méthode rapide et efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux de rejets industrielles, en particulier le bleu de méthylène.

En perspective, on propose de tester les facteurs influencent la photocatalyse de matériau telle que : la masse, la concentration, l'oxygène dissous, la température, la turbidité, ainsi que l'analyse par la BET (Brunauer-Emmett-Teller) pour mesurer la surface spécifique et identifier de porosité.

Références

- [1]. COUILLARD, D., CLUIS, D., PEDNEAULT, M. **Compilation de certains rejets industriels : bilan des polluants. Rapport scientifique. Québec. Vol 47, (1974), p 1-246.**
- [2]. W. J. Jang, K. Imai, M. Hasegawa, H. Takei, J. *crystal growth*, 152 (3) (1995) 158-168.
- [3]. Genin, B., Chauvin, C., & Ménard, F. (2003). **Cours d'eau et indices biologiques: pollution, méthodes, IBGN. Educagri éditions.**
- [4]. Bouziani, M. (2000). **L'eau de la pénurie aux maladies.**
- [5]. Mekhoukh, M., Dellache, O., & Merabet, S. (2015). **Traitement et évaluation de la composition des polluants organiques par voie photocatalique en phase aqueuse (Doctoral dissertation, université Abderahmane Mira).**
- [6]. HAKIMI, S. (2019). **Dégradation photocatalytique de l'acétaminophène présent dans les effluents aqueux.**
- [7]. Hammami, S. (2008). **Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée).**
- [8]. Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). **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.**
- [9]. Mallevialle, J., Odendaal, P. E., & Wiesner, M. R. (Eds.). (1996). **Water treatment membrane processes. American Water Works Association.**
- [10]. Calabro, V., Pantano, G., Kang, M., Molinari, R., & Drioli, E. (1990). **Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. Desalination, 78(2), 257-277.**
- [11]. Hached, L., & Demri, B. (2018). **Modélisation de l'élimination du «Bleu de palanil» par le procédé physico-chimique coagulation-floculation (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).**
- [12]. CHAOUKI, M. (2016). **Cour Pollution (Air,Eau,Sol).**
- [13]. Ameta, S. C., AMETA, R., Vardia, J., AMETA, R., & Ali, Z. (1999). **Photocatalysis: a frontier of photochemistry. Journal of the Indian Chemical Society, 76(6), 281-287.**
- [14]. Helali, S. (2012). **Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) (Doctoral dissertatio.**

- [15]. Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- [16]. —.
- [17]. Herrmann, J. M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in catalysis*, 34(1-4), 49.
- [18]. Djellabi, R. (2015). Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels. Doctorat-LMD en Chimie, Université Badji Mokhtar–Annaba.
- [19]. Fernandez, A., Lassaletta, G., Jimenez, V. M., Justo, A., Gonzalez-Elipe, A. R., Herrmann, J. M., ... & Ait-Ichou, Y. (1995). Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless ste.
- [20]. Simon, J. C., Dauby, B., & Nonet, S. (2008). Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue scientifique des*.
- [21]. Ollis, D. F., Pelizzetti, E., & Serpone, N. (1991). Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 25(9), 1522-1529.
- [22]. Gaya, U. I., & Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 9(1).
- [23]. Ollis, D. F., & Al-Ekabi, H. (1993). Photocatalytic purification and treatment of water and air: proceedings of the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8-13 Novembe.
- [24]. Viessman, W., Hammer, M. J., Perez, E. M., & Chadik, P. A. (1998). Water supply and pollution control.
- [25]. Guittonneau, S., De Laat, J., Dore, M., Duguet, J. P., & Bonnel, C. (1988). Etude comparative de la dégradation de quelques molécules aromatiques simples en solution aqueuse par photolyse UV et par photolyse du peroxyde d'hydrogène. *Environmental Tec*.
- [26]. بالي, & أمينة. (2013). Etude comparative entre les cellules solaires de type p+-AlGaAs/p- GaAs/n-GaAs et une autre de type n+-AlGaAs/n-GaAs/p-GaAs (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [27]. Salame, B. (2015). Mesure de charges dans les matériaux semi-conducteurs et les métaux avec une méthode élasto-électrique (Doctoral dissertation).

- [28]. Wahiba, B. (2019). Structure de bandes électroniques et propriétés dérivées des quasi- binaires (InSb) 1-x (CdTe) x (Doctoral dissertation, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila).
- [29]. MEZRAG, F. (2012). Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semiconducteurs (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [30]. Kittel, C. (1983). Physique de l'état solide. Ed, Dunod Université .
- [31]. Atyaoui, A. (2013). Elaboration de TiO₂ sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire: caractérisation électrochimique et performance photocatalytique (Doctoral dissertation).
- [32]. BOURAS, M. S. (2015). DOCTORAT ES-SCIENCES (Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas Sétif).
- [33]. BORDEAU, DEPARTEMENT E.E.A. (2003). Physique et technologie des composants de puissance. UNIVERSITÉ DE.
- [34]. Chovet, A., & Masson, P. (2004). Physique des semi-conducteurs. Ecole Polytechnique– université de Marseille.
- [35]. Guillot, F. (2007). Développement de nanostructures à base de semiconducteurs III- Nitrures pour l'optoélectronique infrarouge (Doctoral dissertation).
- [36]. Lavery, J. (2008). Quantum tunneling model of a pn junction in Silvaco. NAVAL POSTGRADUATE SCHOOL MONTEREY CA.
- [37]. Zegadi, A. (2019). Elaboration de spinelle MgAl₂O₄ à partir de nanopoudres synthétisées (Doctoral dissertation).
- [38]. Chandel, N., Sharma, K., Sudhaik, A., Raizada, P., Hosseini-Bandegharai, A., Thakur,.
- [39]. Lebid, M. (2012). Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO₃ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [40]. Menasra, H. (2015). Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire: Pb_{0.95} (La_{1-z}, Biz) _{0.05} [(Zr_{0.6}, Ti_{0.4})_{0.95} (Mn_{1/3}, Sb_{2/3})_{0.05}] O₃ (Doctoral dissertation,).
- [41]. M'Nassri, R. (2013). Élaboration et Caractérisations physiques des manganites à effet magnetocalorique (Doctoral dissertation).