

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

Université SAAD DAHLEB Blida -1

Faculté des Sciences

Département de Chimie



Mémoire de fin d'étude

Pour L'obtention du diplôme de Master en chimie

Option : Chimie analytique

Thème

**La photodégradation de bleu de méthylène dans les eaux par
des matériaux photo-catalytique actifs sous lumière
artificiels LED et Halogène**

Soutenu le : 11/07/2023

Présenté par :

BELGACEM Chaïma

MENAD Imane

Devant le jury :

Mr.S. BOUMSAIDIA

MCB

Président

Mr. S. SABOR

MCB

Examineur

Mr. Z.L CHINI.

MAA

Promoteur

Année universitaire 2022/2023

Remerciements

***Nous remercions ALLAH Tout-Puissant de nous avoir donné
la capacité de suivre la carrière académique et la force de
Terminer ce travail.***

***Nous remercions également tous ceux qui ont contribué à
l'achèvement de ce travail en particulier ; Mr CHINI Z.L pour
avoir accepté de nous encadre et pour ses précieux conseils.***

***Nous remercions également, BOUMSAIDIA.S et
Mr SABOUR.S pour avoir accepté de juger de ce travail ;
Et bien sûr***

o Mm DAGBOUCHE Yasmina : Chef de spécialisation

***Enfin de compte, nous remercions toute l'équipe du
laboratoire bidagogique de chimie science de la matière de
L'université BLIDA 1.***

Dédicace

*Mes sincères remerciements et mes meilleurs vœux à mes chers parents pour leur patience et leurs encouragements à terminer ce que j'ai commencé, et un grand partage d'amour et de
Remerciements à mes frères et mon mari qui ont vécu avec moi
Pendant les moments de ma faiblesse avant ma force. Merci à tous mes amis et proches qui m'ont soutenu, je n'oublie pas non plus
Mes collègues, nous avons vécu des moments difficiles ensemble.*

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا نحمده ونستعينه نستغفره ونتوب اليه

Merci et mille mercis à tous ceux qui m'ont un jour soutenu.



MENAD Imane

Dédicace

A mes très chers parents Pour leur patience et leur réconfort dans

Les

Moments de doutes et de découragement.

A mes frères et mes sœurs A tous les membres de ma famille

A tous mes professeurs.

A tous mes collègues Et amies pour leurs conseils et leur soutien

Précieux

A tous ceux qui me sont chers Avec toute mon affection et mon

Amour Je leur dédie ce modeste travail.



BELGACEM Chaïma

Résumé :

Le Bleu méthylène est un colorant cationique persistant dans l'environnement, ce qui le rend potentiellement toxique pour les organismes vivants. Une étude a évalué l'efficacité de différents catalyseurs dans la dégradation du BM. À une température de 1100°C, la phase CaFe_2O_4 a été formée avec un taux d'élaboration de 100%, tandis qu'une phase secondaire des réactifs a été observée à 1000°C avec un taux de 36%. Les spectres infrarouges ont révélé les vibrations des liaisons chimiques dans Fe_2O_3 , CaO et CaFe_2O_4 . Le MEB révèle une distribution de taille variable pour Fe_2O_3 , avec des diamètres de 0,3 à 6 μm , tandis que les cristaux de CaFe_2O_4 montrent une distribution semi-homogène avec des diamètres de 2 à 9 μm . L'analyse de EDX confirme la stabilité et la composition des matériaux à des températures de calcination (1000 et 1100°C). En termes d'efficacité photocatalytique, la lampe LED a montré des taux d'élimination significatifs. CaFe_2O_4 a présenté des taux d'élimination de 50 à 60%, tandis que Fe_2O_3 a atteint un taux élevé de 73,86% à 1100°C. Avec une lampe halogène, les taux d'élimination étaient de 89,01% pour CaO à 1100°C et de 82,81% à 1000°C.

L'effet de la masse des catalyseurs et de la concentration initiale du BM a également été étudié. Pour la lampe LED, des taux élevés ont été obtenus avec 10 mg de Fe_2O_3 et CaFe_2O_4 à 1100°C, ainsi qu'avec 40 mg de CaO . À 1000°C, CaFe_2O_4 a donné de bons résultats avec 10 mg. Avec une lampe halogène, de bons rendements ont été obtenus avec 10 mg de CaFe_2O_4 à 1000°C et 20 mg à 1100°C. Fe_2O_3 a montré une efficacité notable avec 25 mg à 1000°C et 30 mg à 1100°C. CaO a affiché un taux d'élimination de 98,95% avec 15 mg à 1100°C.

Mots clé : Photocatalyse, Bleu de méthylène, Oxyde mixte, Pollution, Dégradation

Abstract:

The Bleu methylen is a persistent cationic dye in the environment, making it potentially toxic to living organisms. A study assessed the effectiveness of different catalysts in degrading BM. At a temperature of 1100°C, the CaFe₂O₄ phase was formed with a synthesis rate of 100%, while a secondary phase of reactants was observed at 1000°C with a rate of 36%. Infrared spectra revealed the characteristic vibrational bands of chemical bonds in Fe₂O₃, CaO, and CaFe₂O₄. Scanning electron microscopy (SEM) revealed a variable size distribution for Fe₂O₃, with diameters ranging from 0.3 to 6 µm, while CaFe₂O₄ crystals showed a semi-homogeneous distribution with diameters ranging from 2 to 9 µm. Energy-dispersive X-ray analysis (EDX) confirmed the stability and composition of the materials at calcination temperatures of 1000 and 1100°C. In terms of photocatalytic efficiency, the LED lamp showed significant elimination rates. CaFe₂O₄ exhibited elimination rates of 50 to 60%, while Fe₂O₃ achieved a high rate of 73.86% at 1100°C. With a halogen lamp, elimination rates were 89.01% for CaO at 1100°C and 82.81% at 1000°C. The effect of catalyst mass and initial BM concentration was also studied. For the LED lamp, high rates were obtained with 10 mg of Fe₂O₃ and CaFe₂O₄ at 1100°C, as well as with 40 mg of CaO. At 1000°C, CaFe₂O₄ yielded good results with 10 mg. With a halogen lamp, good yields were achieved with 10 mg of CaFe₂O₄ at 1000°C and 20 mg at 1100°C. Fe₂O₃ showed notable efficiency with 25 mg at 1000°C and 30 mg at 1100°C. CaO displayed an elimination rate of 98.95% with 15 mg at 1100°C.

Keywords : Photocatalysis, Methylene Blue, Mixed Oxide, Pollution, Degradation.

ملخص:

أزرق الميثلان هو صبغة كاثيونية مستمرة في البيئة، مما يجعلها سامة بشكل محتمل للكائنات الحية. أجريت دراسة لتقييم فعالية مختلف المحفزات في تحلل BM. في درجة حرارة 1100 درجة مئوية، تم تكوين مرحلة $4CaFe_2O$ بنسبة تحضير 100٪، بينما لوحظت بقاء نسبة ثانوية من المواد الأولية عند 1000 درجة مئوية بنسبة 36٪. كشفت الطيف الأشعة تحت الحمراء عن نطاقات امتصاصية مميزة تسمح بتحديد اهتزازات الروابط الكيميائية في $3Fe_2O$ و CaO و $4CaFe_2O$. كشفت المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) توزيعاً متغير الحجم لـ $3Fe_2O$ ، مع قطر يتراوح بين 3.0 و 6 ميكرومتر، بينما أظهرت بلورات $4CaFe_2O$ توزيعاً شبيه متجانس مع قطر يتراوح بين 2 و 9 ميكرومتر. أكد تحليل الأشعة السينية المنتشرة في الطاقة (EDX) استقرارية وتركيب المواد في درجات حرارة الحرق 1000 و 1100 درجة مئوية. من حيث الكفاءة الضوئية الحفزية، أظهر مصباح LED معدلات إزالة ملحوظة. عرضت $4CaFe_2O$ معدلات إزالة تتراوح بين 50 و 60٪، بينما وصل $3Fe_2O$ إلى معدل عالٍ يبلغ 86.73٪ عند 1100 درجة مئوية. باستخدام مصباح الهالوجين، بلغت معدلات الإزالة 01.89٪ لـ CaO عند 1100 درجة مئوية و 81.82٪ عند 1000 درجة مئوية. تم دراسة تأثير كتلة المحفز وتركيز BM الأولي أيضاً. بالنسبة لمصباح LED، تم الحصول على معدلات عالية مع 10 mg من $3Fe_2O$ و $4CaFe_2O$ عند 1100 درجة مئوية، بالإضافة إلى 40 mg من CaO عند 1000 درجة مئوية، أعطى $4CaFe_2O$ نتائج جيدة بـ 10 mg، بينما استدعى CaO إلى 30mg واحتاج $3Fe_2O$ إلى 20 mg. باستخدام مصباح الهالوجين، تم تحقيق نتائج جيدة مع 10mg من $4CaFe_2O$ عند 1000 درجة مئوية و 20 mg عند 1100 درجة مئوية. أظهر $3Fe_2O$ كفاءة ملحوظة مع 25 mg عند 1000 درجة مئوية و 30 mg عند 1100 درجة مئوية. عرض CaO معدل إزالة بنسبة 95.98٪ مع 15 mg عند 1100 درجة مئوية.

الكلمات المفتاحية: الفوتوكاتاليز، أزرق الميثيل، أكسيد مختلط، التلوث، التحلل.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure 1	Photos représentent pollution de l'eau	4
Figure 2	Structure du colorant anthraquinonique.....	7
Figure 3	Structure du colorant indigoïde.....	7
Figure 4	Structure du colorant phtalocyanine.....	8
Figure 5	Structure du colorant xanthène.....	8
Figure 6	Structure du colorant nitré et nithane.....	8
Figure 7	Structure du colorant azoïque.....	9
Figure 8	Structure du colorant triphénylméthane.....	9
Figure 9	Structure moléculaire de cuve.....	10
Figure 10	Structure des colorants directs.....	11
Figure 11	Structure des colorants à mordants.....	11
Figure 12	Les groupes réactifs du colorant réactif.....	12
Figure 13	Structure du bleu de méthylène.....	15
Figure 14	bleu méthylène en poudre.....	17
Figure 15	Principe de base de la photocatalyse.....	18
Figure 16	Principe général de la photocatalyse hétérogène.....	21
Figure 17	(a) Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO_3 , (b) Structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 en trois dimensions.....	26
Figure 18	Structure de spinelle AB_2O_4	27
Figure 19	La structure pyrochlore.....	28
Figure 20	Principales étapes de la méthode solide	32
Figure .11	broyage des matériaux avant la calcination.....	42
Figure .13	Programmation de four pour la calcination.....	43
Figure .14	Organigramme descriptif des expériences.....	44

Figure .15	la méthode expérimentale de préparation de solution.....	44
Figure .16	Les solutions fille.....	45
Figure .17	Courbes d'étalonnages du bleu de méthylène.	46
Figure .18	Chambre de dégradation.....	47
Figure .19	Organigramme descriptif pour les étapes expérimentales de la cinétique.....	48
Figure .20	Teste de l'effet de l'adsorption.....	49
Figure .21	Organigramme descriptif des étapes expérimentales de l'effet de pH	50
Figure .22	Organigramme descriptif des étapes expérimentales de l'effet de la masse...51	
Figure .23	Organigramme descriptif des étapes expérimentales de l'effet de la Concentration initiale	53
Figure.1	Diffraction des rayons X pour CaFe ₂ O ₄ élaboré à 1000 et 1100°C	
	1- DRX de matériau élaboré. 2- DRX ASTM (Référence).....	54
Figure .2	Spectre FTIR pour l'échantillon Fe ₂ O ₃ élaborés à 1000 1100°C.....	56
Figure .3	Spectre FTIR pour l'échantillon CaO élaborés à 1000 et 1100°C.....	57
Figure .4	Spectre FTIR pour l'échantillon CaFe ₂ O ₄ élaborés à 1000 et 1100°C.....	58
Figure .5	Photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) et les Différents grossissements pour Fe ₂ O ₃ à 1000 et 1100°C.....	59
Figure .6	Photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) et les Différents grossissements pour CaO à 1000 et 1100°C.....	60
Figure .7	Photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) et les Différents grossissements pour CaFe ₂ O ₄ à 1000 et 1100°C.....	61
Figure .8	Spectre EDX de Fe ₂ O ₃ à 1000 et 1100°C.....	62
Figure .9	Spectre EDX de CaO à 1000 et 1100°C.....	63
Figure .10	Spectre EDX de CaFe ₂ O ₄ à 1000 et 1100°C.	64
Figure .11	L'effet de temps de contact pour les deux températures de calcination pour La lampe LED.....	66
Figure .12	L'effet de temps de contact pour les deux températures de calcination pour La lampe halogène.....	67

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.....	16
Tableau II.1	Énergies de bande interdite (eV) pour des certaines ferrites couramment utilisées.....	31
Tableau .1	caractéristique la lampe halogène.....	41
Tableau .2	caractéristique la lampe LED.....	41
Tableau .3	Fiche technique des propriétés de NaOH.....	43
Tableau .4	propriété de HNO ₃	43
Tableau .5	caractéristiques des Réactif utiliser.....	44
Tableau .1	Les résultats cinétique pour la lampe LED.....	69
Tableau .2	Les résultats cinétique pour la lampe halogène.....	69
Tableau .3	Les résultats des milliers temps de contacte pour les deux lampes.....	72
Tableau .4	Les résultats d'effet d'adsorption.....	73
Tableau .5	Les résultats obtenus pour l'effet de pH sous la lampe LED.....	73
Tableau .6	Les résultats obtenus pour l'effet de pH sous la lampe halogène.....	73
Tableau .7	Les résultats obtenu par l'effet de masse des catalyseurs sous la lampe LED.....	75
Tableau .8	Les résultats obtenu par l'effet de masse des catalyseurs sous la lampe halogène.....	75
Tableau .9	Les résultats obtenus par l'effet de la concentration initiale sous la lampe LED.....	76
Tableau .10	Les résultats obtenus par l'effet de la concentration initiale sous la lampe halogène.....	77

LISTE DES ABREVIATIONS

A : Absorbance.

BM : bleu de méthylène.

C : Concentration massique mg/l.

C_0 : Concentration initiale mg/l.

DRX : Diffraction des rayons X.

EDX : Dispersive en Energie des Rayons X.

IFTR : Infra Rouge à Transformation de Fourier.

I_0 : Intensité lumineuse incidente.

I : Intensité lumineuse transmise.

LED : diode électroluminescente

MEB : Microscope électronique à balayage.

pH : Potentiel hydrogène.

POA : Les procédés d'oxydation avancée.

R : Rendement.

T : Transmittance.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

SC : Semi-conducteur

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Dédicace	
Résumé	
Abstract	
ملخص	
Leste des figures	
Liste de tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	01

Chapitre 1 : Recherches bibliographiques

I- Pollution de l'eau et les colorants

I.1. Source naturelle de l'eau	03
I.2. Pollution de l'eau	03
I.2.1. Définition pollution de l'eau	03
I.2.2. Type de pollution de l'eau.....	04
I.2.2.1.Type de pollution physique	04
I.2.2.2Pollution chimique	04
I.2.2.3. Pollution microbiologique	04
I.2.3. Origine de pollution de l'eau	04
I.2.3.1. Les rejets domestiques	05
I.2.3.2 Les rejets urbains	05
I.2.3.3. Les rejets industriels	05
I.2.3.4. Les rejets agricoles	05
I.2.4. La réutilisation des eaux usées épurées	05
I.2. Les colorant	06
I.2.1. Définition des colorants	06
I.2.2. Classification des colorants textiles	06
I.3.2.1 Classification chimique	06
I.3.2.1.1. Coloranthraquinonique	06
I.3.2.1.2. Colorant indigoïde	06
I.3.2.1.3. Les colorants phtalocyanines	07
I.3.2.1.4 Les colorants xanthènes	07
I.4.2.1.5 Les colorants nitrés et nithanes	08
I.4.2.1.6 Colorants azoïques	09
I.4.2.1.7 Les colorants triphénylméthanés	09
I.3.2.2. Classification tinctoriale	09
I.2.3. Toxicité des colorants	13
I.3.3.1. Toxicité des milieux aquatiques	13
La couleur, la turbidité, l'odeur	13
I.2.4. Toxicité sur la santé humaine	13
I.2.5. Méthodes de traitement des polluants organiques dans l'eau.....	14
I.3.4.3.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique	14

I.4. Le bleu de méthylène.....	15
I.4.1. Définition.....	15
I.4.2. Caractéristiques Physico-Chimique Du Bleu Méthylène.....	16
I.4.3. Utilisations du bleu de méthylène.....	16
I.4.4 Toxicité	17
I.4.4.1 Toxicité la vie humaine	17
I.4.4.2 Toxicité comme un polluant	17

II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

II.1. Principe et généralités sur la photocatalyse.....	18
II.2. La photocatalyse hétérogène.....	19
II.2.1. Définition.....	19
II.2.2. Principe	19
II.2.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	21
II.2.3.1. Influence de la masse du photocatalyser	21
II.2.3.2. La concentration initiale en polluant	21
II.2.3.3. Influence du pH	22
II.2.3.4. Influence du flux lumineux.....	22
II.2.3.5. Influence de la température	22
II.2.3.6. Influence de l'oxygène dissous	22
II.2.3.7. Influence de la turbidité	23
II.2.4. Applications de la photocatalyse	23
II.2.5. Avantages de la photocatalyse	23
II.3. Matériaux	24
II.1.1. Définitions	24
II.1.2. Les différents types de matériaux	24
II.1.2.1. Isolants	24
II.1.2.2. Conducteurs	24
II.1.2.3. Semi-conducteurs	24
II.4. Semi-conducteur.....	25
II.4.1. Définition	25
II.4.2. Les types de semi-conducteurs	25
II.4.2.1. Semi-conducteurs intrinsèques	25
II.4.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques	25
II.1.3. Les semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse hétérogène.....	26
II.1.3.1. Pérovskite	26
II.1.3.2. Spinelle	26
II.1.3.3. Pyrochlore	27
II.1.4. Techniques Caractérisation des semi-conducteurs	28
II.1.5. Activité photocatalytique de quelque structure spinelle	29
II.1.5.1. Ferrite spinelle	29

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

1. Objectif.....	33
2. Les techniques d'analyses et de caractérisations	33
2.1. Spectrophotomètre UV-Visible	33
2.2. Diffraction des rayons X (DRX)	34
2.3. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	34
2.4. Microscope électronique à balayage (MEB/EDX).....	35
3. Matériels, produits et méthodes utilisés.....	35
3.1. Matériels	35
3.2. Les matériels utilisés	38
3.3. Les produit utilisé	40
4. Les modes opératoires	42
4.1. Préparation des catalyseurs	42
4.1.1. Les masses des oxydes utilisés	42
4.1.2. Broyage avant la calcination	42
4.1.3. La calcination	43
4.1.4. Broyage après la calcination.....	43
4.1.5. Organigramme descriptif des expériences	44
4.2. Préparation de la solution de bleu de méthylène (5 mg/L)	44
4.3. Préparation de solution acide HNO ₃ 0.25M	45
4.4. Préparation de la solution basique NaOH 0.25M	45
5. Les courbes d'étalonnages	45
6. Le taux de décoloration	47
7. Montage utilisé (chambre de dégradation)	47
8. Étude des paramètres influe sur photodégradation	47
8.1. L'effet du temps (la cinétique)	47
8.2. Effet de pH	49
8.3. L'effet de la masse	50
8.4. Influence de la concentration initiale	52

Chapitre 3 : Résultats et Discussions

1. Caractérisations structural	54
1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	54
1.2. Spectroscopie FTIR	55
1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	59
1.4. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)	62
2. La dépollution	65
2.1. Étude de l'effet du temps (la cinétique)	65
2.1.1. Lampe LED	65
2.1.2. Lampe halogène	65
2.1.3. Vérification de l'effet de l'adsorption (sans lumière)	68
2.2. Effet de pH	69
2.2.1. Lampe LED	69
2.2.2. Lampe halogène	69
2.3. Effet de la masse	70

2.3.1. Lampe LED	70
2.3.2. Lampe halogène	71
2.4. Effet de la concentration initiale	72
2.4.1. Lampe LED	72
2.4.2. Lampe halogène	72
Conclusion générale	
Références	

Introduction générale

L'eau est un élément indispensable à l'existence des êtres vivants. Son rôle est fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine, étant largement utilisée dans de nombreux secteurs, notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est également connue pour sa grande fragilité, d'où la nécessité d'améliorer les moyens efficaces pour la protéger contre la pollution.

Plusieurs industries utilisent de grandes quantités de colorants pour leurs produits finaux. Par exemple, l'industrie textile utilise plus de 10 000 types de colorants. Cette industrie rejette 2 à 20 % de ses colorants sous forme d'effluents aqueux. Beaucoup de ces substances ne sont pas biodégradables et polluent le milieu aquatique, et certaines d'entre elles ont un effet cancérigène. Il est donc nécessaire de traiter les effluents avant de les rejeter. Il existe plusieurs procédés technologiques pour éliminer les polluants persistants de l'eau. [1].

La photocatalyse est un processus d'oxydation qui nécessite un semi-conducteur qui interagit les photons et le composé adsorbé par des charges de surface. L'interaction produit des espèces radicalaires qui décomposent le composé adsorbé par des réactions redox. L'utilisation de photocatalyseur soit une alternative intéressante pour le traitement des eaux usées [1].

Le principal objectif de ce mémoire était la synthèse et la caractérisation structurale et photocatalytique des composés suivants : CaO , Fe_2O_3 et CaFe_2O_4 élaborés, à de température de calcination de 1000 et 1100°C, le CaFe_2O_4 est synthétisé par voie solide. Leur efficacité photocatalytique a été évaluée en mesurant la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) sous irradiation des lampes LED et halogènes.

Ce travail a pour but d'étudier la dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse hétérogène. Le bleu de méthylène est pris comme molécule modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants : solubilité élevée dans l'eau, n'est pas volatile et analyse par UV/Visible. Il est utilisé dans plusieurs secteurs (chimie, pharmacologie, médecine, biologie, textile...), L'utilisation ignorante de cette substance engendre des causes graves sur la santé humaine et l'environnement.

Notre mémoire est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la revue de la littérature, abordant des sujets tels que la pollution de l'eau, les colorants, la photocatalyse et les semi-conducteurs. En suite un deuxième chapitre qui va présentée en détail les matériaux et méthodes utilisés, ainsi que les méthodes de caractérisation de notre solide par des techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDX). Ce chapitre comprend également une section dédiée à la dépollution en modifiant les paramètres influençant la photocatalyse. Suivi par un troisième chapitre présentant les résultats obtenus et leur discussion, et conclut notre travail par une conclusion générale.

Introduction

Dans la présente partie, nous nous attacherons à présenter des informations bibliographiques relatives à la pollution de l'eau par les divers types de colorant. Nous mettrons également en lumière les problèmes de pollution et de santé qui peuvent découler de l'utilisation de ces substances.

I.1. Source naturelle de l'eau douce

Nous avons deux sources naturelles telles que les eaux souterraines et les eaux superficielle, la première présente une ressource difficilement accessible mais mieux protégée contre la pollution, la deuxième est caractérisé par leur avantage réside dans sa disponibilité aisée, mais malheureusement, elles sont fragiles et vulnérables à tous les types de pollution [1].

I.2. Pollution de l'eau

I.2.1. Définition de la pollution de l'eau :

Le terme "pollution" fait référence à toute altération défavorable de l'environnement naturel causée par les activités humaines. Plus précisément, la pollution de l'eau résulte de divers types de rejets, qu'ils soient ponctuels ou diffus, introduisant dans le milieu des calories (pollution thermique), des substances minérales ou organiques (pollution chimique), ainsi que des micro-organismes pathogènes (pollution microbienne) [1].

Concernant plus spécifiquement la pollution chimique, elle peut provenir de deux sources :

- Des substances déjà présentes dans l'environnement naturel.
- Des substances qui n'existent pas naturellement (par exemple, certains métaux lourds, isotopes radioactifs ou micropolluants organiques) [1].

Pollution de l'eau et les colorants

Figure 1 : photos représentent Pollution de l'eau [1].

1.2.2. Type de pollution d'eau

Trois grandes familles caractérisent la pollution :

1.2.2.1. Pollution physique :

Elle résulte de différents éléments solides ou thermiques entraînés par les rejets domestiques et industriels [2].

1.2.2.2. Pollution chimique :

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques, Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd,), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc... [2].

1.2.2.3. Pollution microbiologique :

Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine [2].

I.2.3. Origine de pollution de l'eau

En fonction de l'origine et de la qualité des substances polluantes, on peut distinguer quatre catégories d'eaux usées.

I.2.3.1. Les rejets domestiques :

Les eaux usées d'origine domestique proviennent de l'utilisation de l'eau potable par les particuliers pour répondre à tous les besoins domestiques. Dans les zones où le système d'assainissement est collectif, ces eaux domestiques sont acheminées vers les égouts, constituant ainsi la majeure partie de la pollution des eaux [3,4].

I.2.3.2 Les rejets urbains :

Les eaux usées urbaines englobent à la fois les eaux usées domestiques et les eaux de ruissellement, y compris les eaux pluviales. Lorsque les eaux de ruissellement s'écoulent, elles emportent avec elles divers déchets minéraux et organiques provenant du sol, formant ainsi un mélange d'eau et de micropolluants [3,4].

I.2.3.3. Les rejets industriels :

Les rejets provenant de l'utilisation de l'eau à des fins autres que domestiques sont généralement qualifiés de rejets industriels. Cette catégorie englobe non seulement les rejets des usines, mais également ceux issus d'activités artisanales (comme les blanchisseries), commerciales (par exemple, les restaurants) ou hospitalières (tels que les laboratoires d'analyses médicales).[5]

I.2.3.4. Les rejets agricoles :

L'agriculture constitue une source de pollution significative. Les eaux agricoles contenant des engrais nitrés et phosphatés ont tendance à ne pas être retenues par le sol, ce qui en fait la principale cause de pollution diffuse [6].

I.2.4. La réutilisation des eaux usées épurées :

Le recyclage des eaux usées est une solution réussie à tous points et revient positivement Réduire la pollution de l'environnement d'une part et fournir de l'eau.

On peut distinguer 3 catégories de réutilisation :

- Réutilisation pour l'irrigation (70 %) : cultures fourragères ou Prairies, ...etc.
- Réutilisation industrielle (20 %) : circuit de refroidissement, Industries textiles, etc.
- Réutilisation en zone urbaine (10%) : lutte contre l'incendie, lavage de voirie, etc [7].

I.3. Les colorant

I.3.1. Définition des colorants :

Les colorants sont des composés généralement organiques, naturels ou synthétiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm) [8].

En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques. Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires... etc.

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiques différents, sous 40000 dénominations commerciales. Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes solides (poudres, granulés) ou liquides (solutions concentrées, dispersions ou pâtes) [9].

I.3.2. Classification des colorants textiles :

Les colorants peuvent être classés en deux classifications [10] :

- La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore.
- La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la Couleur qui dépende à son tour du groupe auxochrome.
- **I.3.2.1 Classification chimique :**

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

I.3.2.1.1. Colorant anthraquinonique :

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques, ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. Et représente 23 colorants de synthèse et l'antraquinone est de couleur jaune pâle mais l'introduction de substituants qui permet l'obtention d'orangés, rouges, brun, vert et bleu [11].

Leur formule générale dérivée de l'antracène, montre que le chromophore (un noyau quinonique) sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [12].

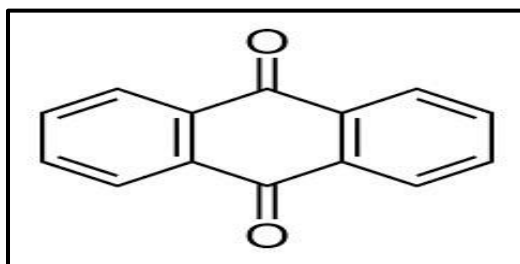


Figure 2 : Structure du colorant anthraquinonique [12].

I.3.2.1.2. Colorant indigoïde :

Leur principe actif est l'indole (composé bicyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo, Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent [13].

Ainsi, les homologues sélénés, soufre et oxygène du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes et donc donne des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [14].

Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecin [15].

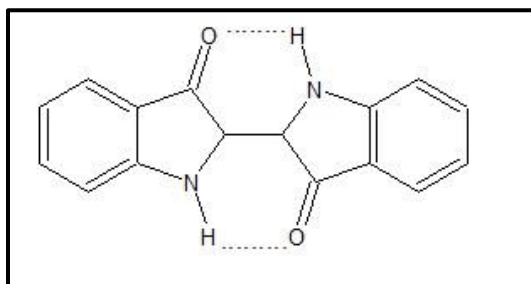


Figure 3 : Structure du colorant indigoïde [15].

I.3.2.1.3. Les colorants phtalocyanines :

Ils sont caractérisés par une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [12].

Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable, Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments. [16].

C'est le pigment de bleu le plus connu, apprécié pour son aspect brillant, son pouvoir colorant et son pouvoir couvrant.

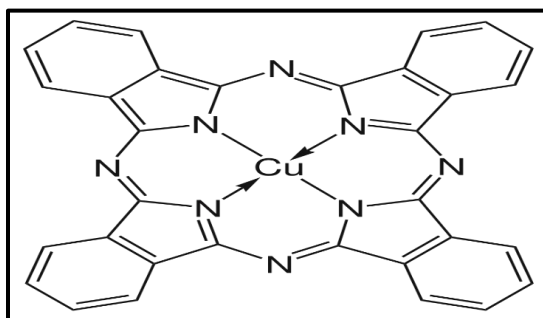


Figure 4 : Structure du colorant phtalocyanine [12].

I.3.2.1.4 Les colorants xanthènes :

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine, et ils sont dotés d'une intense fluorescence élevée donc c'est pour cette raison qu'ils sont beaucoup plus utilisés comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et en impression. [17,18]

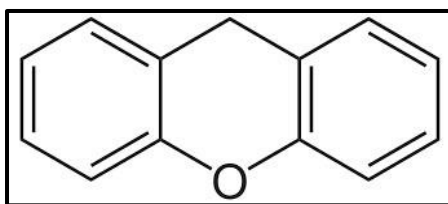


Figure 5 : Structure du colorant xanthène [17]

I.4.2.1.5 Les colorants nitrés et nithanes :

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre est relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire. Celle-ci est caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [19].

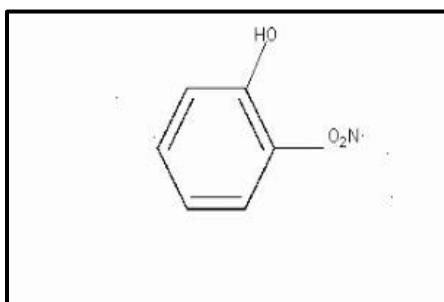


Figure 6 : Structure du colorant nitré et nithane [19].

I.4.2.1.6 Colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques, Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en sont très résistants à la biodégradation [20].

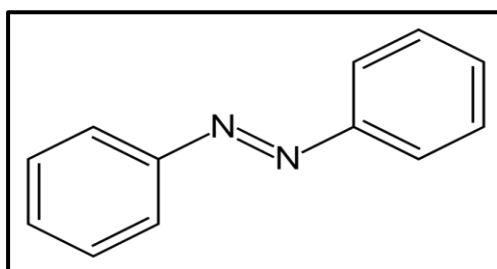


Figure 7 : Structure du colorant azoïque [20].

I.4.2.1.7 Les colorants triphénylméthanés :

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique [12].

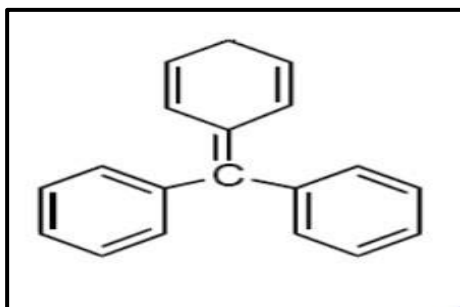


Figure 8 : Structure du colorant triphénylméthane [12].

I.3.2.2. Classification tinctoriale :

C'est une classification par domaine d'application et cette fois-ci repose par les auxochromes.

I.3.2.2.1. Colorants acides (anioniques) :

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates et caractérisé permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [13].

I.3.2.2.2. Colorants basiques (cationiques) :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques qui leur confèrent une bonne solubilité dans l'eau, Ils sont principalement utilisés pour colorer la laine, la soie ainsi que certains type nylons et polyesters et aussi Ils peuvent être utilisés sur le coton en présence d'un mordant [14].

I.2.2.2.3. Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés :

Les colorants de cuve regroupent une série de colorants ayant tous la caractéristique d'être insoluble dans l'eau, en revanche ils sont réduits en leuco-dérivés (produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)), pouvant ainsi se solubiliser et créer une affinité pour les fibres [13].

Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, ils sont encore utilisés à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou daim [12].

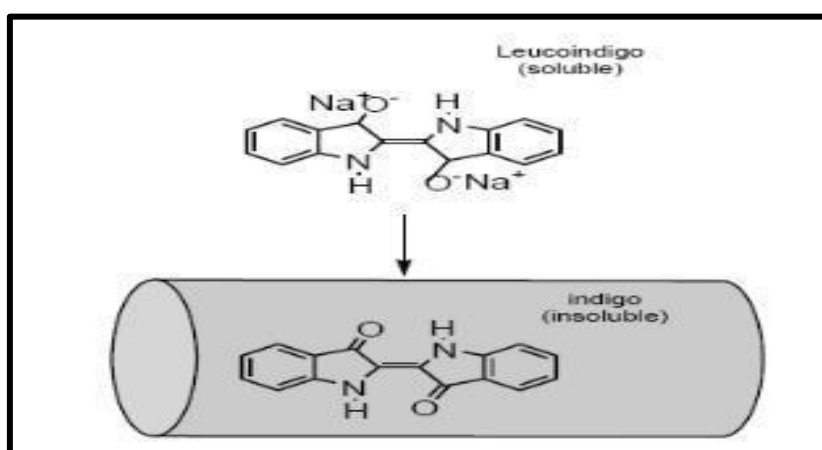


Figure . 9 : Structure moléculaire de cuve [13].

I.3.2.2.4. Colorants directs :

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau et on général c'est des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines [19].

Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé [19].

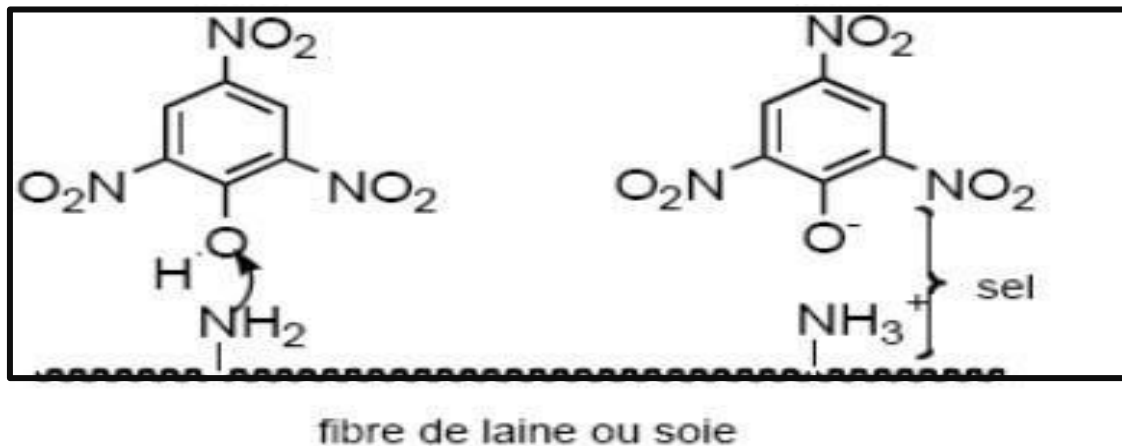


Figure .10 : Structure des colorants directs [19].

I.3.2.2.5. Colorants mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement 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 [11].

Cette classe de colorants est généralement employée pour teindre la laine, La soie, le coton, le papier Le cuir, les fibres cellulosiques modifiées. La majorité des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes [19].

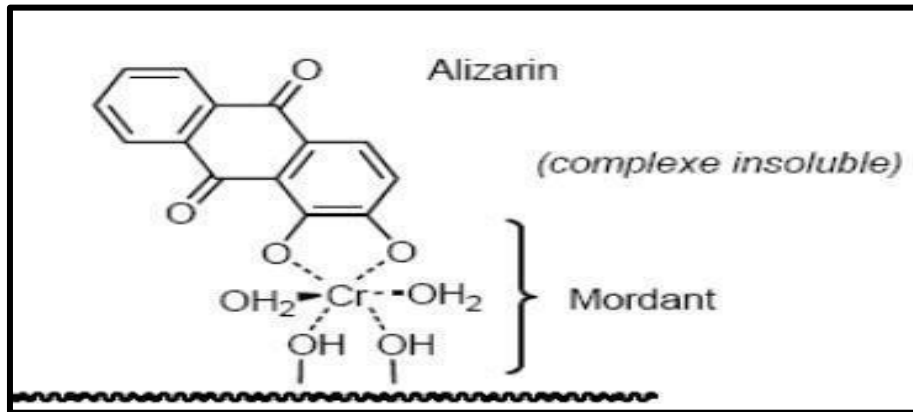


Figure .11 : Structure des colorants à mordants [19].

I.3.2.2.6. Colorants réactifs :

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres [19]. 80% des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi anthraquinoniques et phthalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu [19].

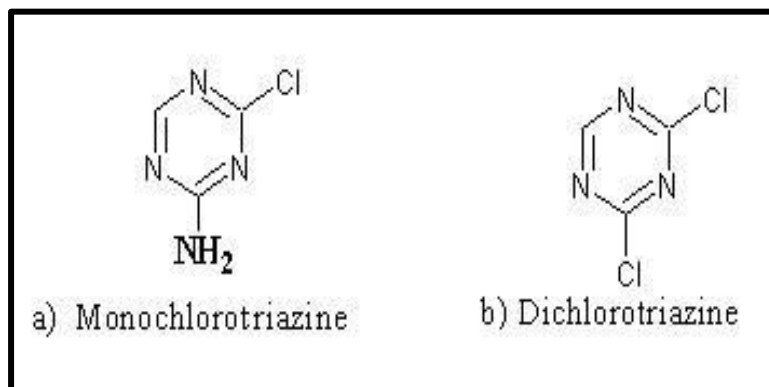


Figure .12 : Les groupes réactifs du colorant réactif [19].

I.3.2.2.7. Colorant dispersés :

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ils pénètrent dans les fibres synthétiques (polyester, polyamide, acryl, etc) et s'y fixent sous la forme d'une solution solide. Cette diffusion exige une haute température (>120 °C) [13].

I.3.2.2.8. Colorants métallifères :

Les colorants métallifères sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co) et Les colorants métallifères sont généralement des colorants azoïques mais aussi des phtalocyanines. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides [19].

I.3.3. Toxicité des colorants :**I.3.3.1. Toxicité des milieux aquatiques :****I.3.3.1.1. La sous-oxygénation :**

La toxicité des colorants est liée à la diminution de la concentration d'oxygène dissous dans les milieux aquatiques, ce qui peut avoir de graves conséquences sur les espèces animales, végétales et les microorganismes qui y vivent [14].

I.3.3.1.2. L'eutrophisation :

Le rejet d'eaux usées contenant des colorants entraîne la libération de nitrates et de phosphates dans le milieu aquatique naturel. Ces ions, présents en quantité excessive, peuvent devenir toxiques pour la vie aquatique et altérer la qualité de l'eau potable. Les nitrates et les phosphates sont des minéraux nutritifs qui, une fois consommés par les plantes aquatiques, favorisent leur prolifération incontrôlée. Cela entraîne une diminution du taux d'oxygène dans le milieu aquatique [14].

I.3.3.1.3. La couleur, la turbidité, l'odeur :

L'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau entraîne divers problèmes tels que l'apparition de mauvais goûts, la prolifération bactérienne, les odeurs nauséabondes et les colorations anormales. Outre leur aspect esthétiquement désagréable, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, ce qui bloque la photosynthèse des plantes aquatiques. Cela menace la survie de la vie aquatique [14].

I.3.3.2. Toxicité sur la santé humaine :**I.3.3.2.1. La bioaccumulation :**

En l'absence de mécanismes spécifiques permettant d'empêcher la résorption ou d'éliminer une substance une fois qu'elle est absorbée, celle-ci s'accumule dans l'organisme, ce qui a un impact sérieusement négatif sur la santé humaine [14].

I.3.3.2.2. Le cancer :

La plupart des colorants ne sont pas directement toxiques, mais une proportion significative de leurs métabolites peut avoir des effets cancérigènes. Les colorants artificiels, en raison de leur bioaccumulation, peuvent se lier à l'ADN et aux protéines à l'intérieur des cellules. Cela perturbe le développement normal de la cellule et entraîne une perte de contrôle et une multiplication rapide de la cellule, conduisant à la formation de tissus cancéreux [14].

I.3.4. Méthodes de traitement des polluants organiques dans l'eau

On peut distinguer trois types de traitements : biologique, physique et chimique.

I.3.4.1. 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 [19].

I.3.4.2. Méthode physique :**I.3.4.2.1. Adsorption physique :**

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide ou Solide chargée Composés organique ou inorganiques et une phase solide (l'adsorbant comme charbon actif, argiles, zéolithes) [11].

I.3.4.2.2. Technologies membranaires :

Les méthodes de séparation membranaire sont un procédé de séparation de fluides utilisant comme agent séparant une membrane synthétique qui est une couche mince de nature minérale ou inorganique ou cellulose permettant l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dissoutes (matières solide) dans un mélange et cette technologie est largement utilisée pour dessaler l'eau de mer et la rendre potable et traitement des aux usé [21,22].

I.3.4.3. Traitement chimique :

Le traitement chimique est utilisé pour traiter les eaux usées contenant des polluants non biodégradables, toxiques ou présentant des concentrations élevées que d'autres procédés ne

peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables. Dans ce type de traitement, on distingue deux types de procédés d'oxydation.

- Les procédés classiques d'oxydation chimique.
- Les procédés d'oxydation avancée (POA)

1.3.4.3.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique :

Elle est basée sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter, Les principaux agents oxydants sont : Cl_2 et O_2 et H_2O_2 et O_3 [23].

1.3.4.3.2 Procédés d'oxydations avancées (POA) :

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement d'eau, elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine et Par définition. les procédés d'oxydation avancée sont des procédés qui conduisent à la génération in situ de radicaux hydroxyle (OH^*), extrêmement réactives vis-à-vis de la plupart des composés organiques toxiques persistants et bio-accumulatifs contenus dans l'eau en les transformant en sous-produits biodégradables puis les minéraliser en dioxyde de carbone, en eau et en ions minéraux [23]. On a deux cas :

- Les procédés non photochimiques d'oxydation avancés comme L'ozonation (O_3), La sonochimie, La radiolyse, procédé (électro-fenton) ...ect
- Les procédés photochimiques d'oxydation avancés comme photocatalyse en phase homogène et photocatalyse en phase hétérogène

1.4. Le bleu de méthylène

1.4.1. Définition

Le bleu de méthylène de nature cationique (basique) est un dérivé de la phénothiazine à la fois médicament et colorant dont l'action repose sur les propriétés rédox.

C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé ; on le trouve commercialement également sous forme d'un sel double avec le chlorure de zinc, de couleur brune.[24]

Pollution de l'eau et les colorants

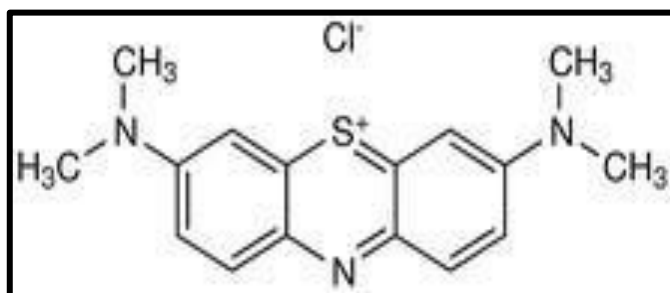


Figure.13 : Structure du bleu de méthylène [24].

I.4.2. Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène :

Propriétés	Caractéristiques physico-chimiques
Dénomination	Bleu de Méthylène ou Chlorure de méthylthionium , Basic blue 9 (Cl).
Appellation chimique	Chlorure de bis-(diméthylamino) -3,7 phenazathionium.
Famille	Colorant basique
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ Cl N ₃ S
Masse Molaire	319,86 g/mol
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	50
Point de fusion (°C)	180
λ _{max} (nm)	664

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

I.4.3. Utilisations du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est utilisé :

- Pour colorer les bactéries (microorganismes) afin de les rendre plus visibles.
- Comme antidote pour traiter la méthémoglobinémie, lorsque le taux de méthémoglobine dépasse 30 % ou lorsque les symptômes persistent malgré une oxygénothérapie.
- Comme encre alimentaire pour les viandes, notamment en les tamponnant.
- Pour teindre le papier, en particulier les textiles, tels que le denim, qui est un tissu en coton utilisé pour la fabrication des jeans.
- Comme une photo sensibilisée actif dans le traitement des tumeurs malignes.



Figure.14 : bleu méthylène en poudre [24].

I.4.4 Toxicité :

I.4.4.1 Toxicité sur la santé humaine

Les données toxicologiques concernant l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme pendant de nombreuses années ont jusqu'à présent indiqué l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit en tant que médicament, à condition de ne pas dépasser la dose de 7 mg/kg [50]. Cependant, des doses élevées par rapport aux normes médicales peuvent entraîner certains effets indésirables, tels que des douleurs thoraciques, une dyspnée, une anxiété, des tremblements, une hypertension, voire une coloration de la peau [25].

I.4.4.2. Toxicité sur l'environnement

Le bleu de méthylène présente une toxicité pour l'environnement, car il est difficile à éliminer des eaux usées. Lorsque les effluents des industries textiles contenant du bleu de méthylène sont déversés dans les rivières, cela peut causer de graves dommages aux espèces animales, végétales et aux microorganismes qui y vivent. Cela est dû à sa faible biodégradabilité, ainsi qu'à son poids moléculaire élevé et à sa structure complexe, qui lui confèrent un caractère toxique [14, 26].

II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

Introduction

Dans cette partie, nous présenterons des informations bibliographiques qui nous aborderons les principes fondamentaux de la photocatalyse, en expliquant le mécanisme par lequel les photocatalyseurs absorbent la lumière et activent les réactions chimiques. Nous examinerons également les différents types de photocatalyseurs utilisés, en mettant en évidence les caractéristiques des semi-conducteurs et leur rôle dans le processus de photocatalyse.

II.1. Principe et généralités sur la photocatalyse

La photocatalyse est un processus où une substance appelée "photocatalyseur" accélère une réaction chimique thermodynamiquement possible sous l'action de la lumière, sans être consommée dans l'équation globale de la réaction. Cette technologie est en plein essor pour le traitement de l'eau, notamment pour éliminer les polluants organiques réfractaires et toxiques tels que les colorants, les pesticides et les produits pharmaceutiques [27].

Un catalyseur est une substance qui augmente considérablement la vitesse d'une réaction sans être définitivement transformée. Elle subit une transformation temporaire dans le processus réactionnel, mais elle est théoriquement entièrement régénérée par la suite [28].

II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

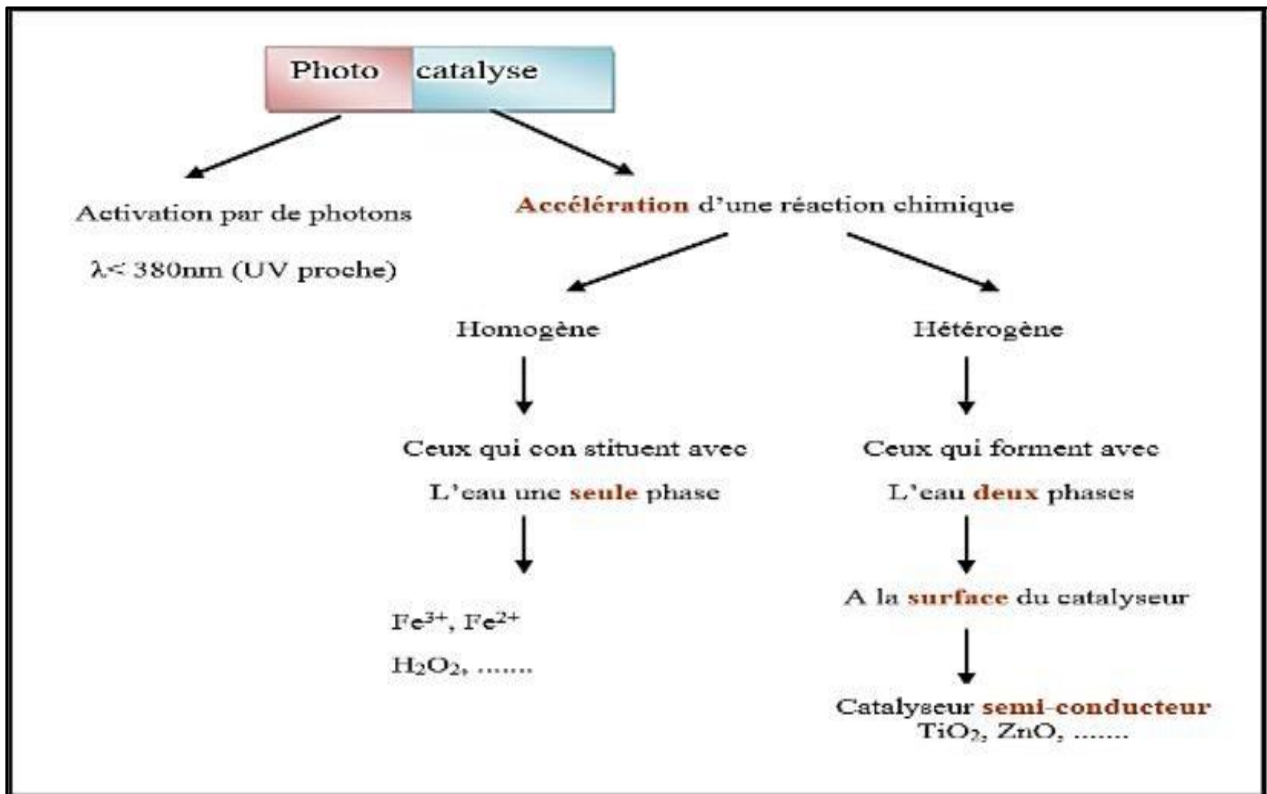


Figure.15 : Principe de base de la photocatalyse [28].

II.2. La photocatalyse hétérogène

II.2.1. Définition :

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique où un semi-conducteur (SC) est excité par une radiation lumineuse, ce qui accélère la photoréaction impliquant des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [29].

II.2.2. Principe :

La photocatalyse repose sur l'absorption d'une radiation lumineuse d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite par un photocatalyseur, qui est généralement un semi-conducteur (SC) [28].

Lorsque le photocatalyseur absorbe cette énergie, des électrons sont promus de la bande de valence à la bande de conduction, créant ainsi des lacunes électroniques, également connues sous le nom de "trous". La photocatalyse se déroule à la surface du catalyseur et peut être décomposée en cinq étapes successives [30].

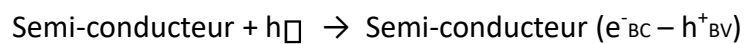
II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

1-La première étape est le transfert des réactifs de la phase fluide à la surface du solide, activé par la lumière. La diffusion des molécules vers la surface est favorisée par le gradient de concentration à l'interface solide/fluide.

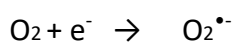
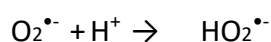
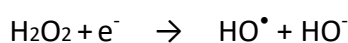
2-Adsorption du réactif à la surface du photocatalyseur : elle peut être classée en deux familles :

- La physisorption qui met en jeu des liaisons du type Van der Waals.
- La chimisorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes.

3-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^+) :

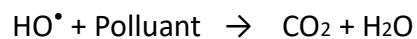
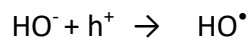
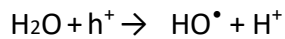
**(Equation II.1)**

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. 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 :

**(Equation II.2)****(Equation II.3)****(Equation II.4)****(Equation II.5)****(Equation II.6)**

II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

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 :



4-Désorption des produits de réaction : les sites actifs doivent être régénérés après le rejet de H_2O et CO_2 [30].

5-Transfert des produits vers la phase fluide : les produits diffusent vers le fluide [30].

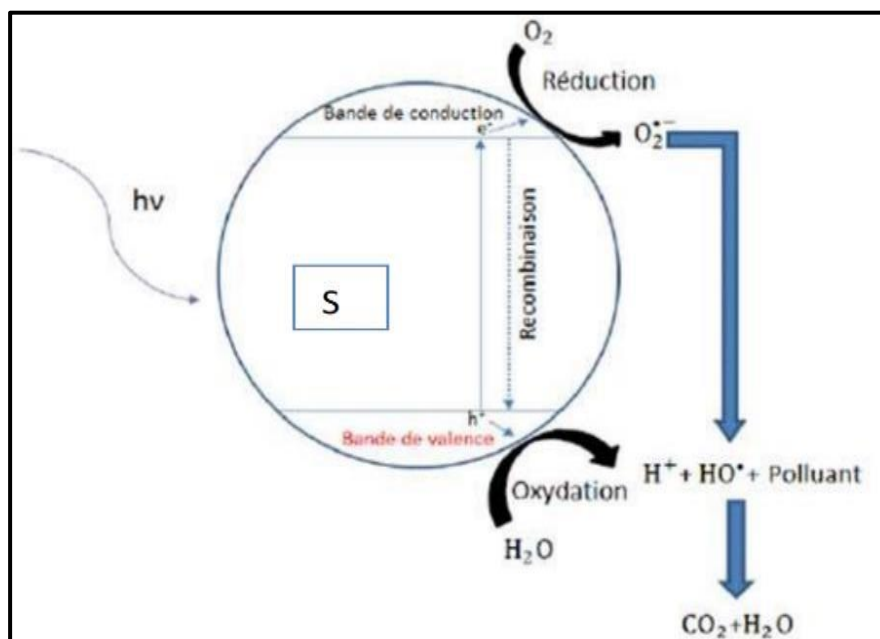


Figure.16 : Principe général de la photocatalyse hétérogène [30].

II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

II.2.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène :

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

II.2.3.1. Influence de la masse du photocatalyseur :

Lorsque la masse du catalyseur augmente, la vitesse initiale de la réaction augmente également en raison d'une plus grande surface disponible pour l'adsorption et la dégradation. Cependant, au-delà d'une certaine masse critique, la vitesse de réaction cesse d'être influencée par la quantité de catalyseur. Cela est dû à un effet d'écrantage du photocatalyseur, qui entraîne l'existence d'une masse optimale dépendant des conditions opératoires et des propriétés du photocatalyseur lui-même. Il est donc important de choisir une masse optimale de catalyseur afin d'éviter un excès de catalyseur et de garantir une absorption maximale des photons [31].

II.2.3.2. La concentration initiale en polluant :

Lors des réactions photocatalytiques, il est généralement observé que le rendement de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une concentration initiale élevée du polluant entraîne une plus grande quantité de polluant adsorbé à la surface, ce qui diminue l'efficacité de la dégradation [32].

II.2.3.3. Influence du pH :

Le pH de la solution aqueuse influence à la fois la charge de surface du photocatalyseur et la taille des agrégats formés. Lorsque le pH est inférieur au pH de charge nulle (PZC) de la surface, celle-ci est chargée négativement. En revanche, lorsque le pH est supérieur au PZC, la surface est chargée positivement. Lorsque la surface du semiconducteur et du polluant présente des charges similaires, un phénomène de répulsion électrostatique se produit, ce qui entraîne une adsorption très faible [29].

II.2.3.4. Influence du flux lumineux

La dégradation photocatalytique est directement proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère induit par la lumière de l'activation du processus catalytique [28].

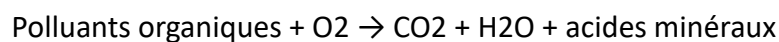
II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

II.2.3.5. Influence de la température :

Le système photocatalytique ne nécessite pas de contribution de chaleur, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. La plupart des réactions photocatalytiques ne sont pas sensibles aux petites variations de température. Une diminution de la température favorise l'adsorption des polluants. En revanche, une augmentation de la température audessus de 80°C défavorise l'adsorption (qui est exothermique) des polluants, ce qui entraîne la recombinaison des paires électron/trou (e-/h+), conduisant à l'inhibition du processus photocatalytique. En conclusion, une accélération de la réaction photocatalytique peut être observée entre 20 et 80°C, tandis qu'une inhibition se produira au-dessus de 80°C. La température optimale se situe généralement entre 20 et 80°C [33].

II.2.3.6. Influence de l'oxygène dissous :

Dans le processus de dégradation photocatalytique des polluants organiques, l'oxygène dissous dans l'effluent joue un rôle essentiel pour assurer la minéralisation complète des polluants. L'équation de réaction est la suivante :



(Equation II.11)

L'oxygène agit en tant qu'accepteur d'électrons, limitant ainsi la recombinaison des paires électron-trou en formant O₂. Cela augmente la cinétique de dégradation des polluants. De plus, l'oxygène peut se dissoudre dans l'eau par simple agitation, facilitant ainsi son utilisation dans les réactions photocatalytiques [29].

II.2.3.7. Influence de la turbidité :

La turbidité fait généralement référence à la présence de particules insolubles dans l'eau. Ces particules peuvent perturber l'intensité du rayonnement UV. Par conséquent, il est recommandé de filtrer l'eau à traiter avant de la faire passer dans le réacteur photocatalytique si elle présente une turbidité excessive [34].

II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

II.2.4. Applications de la photocatalyse :

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier [30] :

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

II.2.5. Avantages de la photocatalyse :

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer [30] :

- Installation simple, dégradation efficace des organiques
- Pas d'additif chimique
- Pas de résidus polluants
- Destruction par minéralisation complète des polluants organiques à 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.

II.3. Matériaux

II.3.1. Définitions :

La classification des matériaux est souvent basée sur leurs propriétés électriques. Les matériaux peuvent être regroupés en différentes catégories telles que isolants, conducteurs ou semi-conducteurs en fonction de leur résistivité. La capacité d'un matériau à résister ou à conduire l'électricité dépend de plusieurs facteurs tels que, La structure de réseau. Les électrons libres, L'énergie de bande interdite, La température [35].

II- La photocatalyse et les semi-conducteurs**II.3.2. Les différents types de matériaux :****II.3.2.1. Isolants :**

Un isolant est un matériau qui ne permet pas le passage du courant électrique dans des conditions normales. La plupart des isolants efficaces sont constitués de plusieurs éléments. Les matériaux isolants présentent une résistivité élevée au courant électrique, avec une conductivité σ inférieure à 10^{-6} S/m. Dans ces matériaux, les électrons sont fortement liés aux atomes de la structure, ce qui demande une quantité importante d'énergie pour les libérer [36].

II.3.2.2. Conducteurs :

Un conducteur est un matériau qui permet le passage du courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux composés d'un seul élément, tels que le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium. Ces matériaux se caractérisent par des atomes ayant un seul électron de valence faiblement lié à l'atome. Les matériaux conducteurs ont une résistance au courant électrique faible, avec une conductivité σ supérieure à 10^5 S/m. Dans ces matériaux, une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque complètement des forces d'interaction avec la structure cristalline. Ils peuvent donc circuler facilement dans un champ électrique macroscopique [36].

II.3.2.3. Semi-conducteurs :

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

Les matériaux semi-conducteurs présentent une conductivité intermédiaire entre celle des matériaux isolants et celle des matériaux conducteurs : 10^{-6} S/m $< \sigma < 10^5$ S/m. À la température de zéro absolu, ils se comportent comme des isolants, leur conductivité augmentant avec la température, contrairement aux matériaux conducteurs [36].

II.4. Semi-conducteur

II.4.1. Définition :

Un semi-conducteur est un matériau de faible résistivité et de structure cristalline [37], dont la conductivité se situe entre celle des isolants et celle des conducteurs. Cette conductivité varie sur plusieurs ordres de grandeur en fonction de la température, de l'éclairement et de la présence d'impuretés (dopage, défaut de réseau) [38]. Dans les semiconducteurs, le faible écart d'énergie permet aux porteurs de charges de passer dans la bande de conduction simplement grâce à leur énergie d'agitation thermique. Ainsi, le semiconducteur "intrinsèque", en tant que mauvais conducteur ou mauvais isolant, présente une conductivité qui augmente avec la température [53].

II.4.2. Les types de semi-conducteurs :

II.4.2.1. Semi-conducteurs intrinsèques :

Un semi-conducteur est considéré comme pur ou intrinsèque lorsque ses propriétés électriques sont entièrement déterminées par sa composition chimique et sa structure cristalline, et qu'il est exempt de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs. Lorsqu'une liaison dans un semi-conducteur intrinsèque est rompue, 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, un trou sera créé simultanément dans la bande de valence [38].

II.4.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques :

Les semi-conducteurs dopés sont obtenus en ajoutant des atomes d'impuretés aux matériaux intrinsèques. Cette méthode, connue sous le nom de dopage, vise à contrôler les caractéristiques de fonctionnement du matériau, Le dopage permet de modifier les propriétés électriques et chimiques du semi-conducteur en modifiant les concentrations d'électrons et de trous [40].

II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

II.4.3. Les semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse hétérogène :

II.4.3.1. Pérovskite :

Le terme "pérovskite" fait référence à un groupe de composés qui partagent tous la même structure atomique, ABX_3 , où A est le cation de plus grande taille, B est le cation de plus petite taille, et X est l'anion (oxyde, fluorure, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure) [41].

Les oxydes pérovskites se sont révélés très prometteurs comme photocatalyseurs efficaces sous l'irradiation de la lumière visible, en raison de leurs structures cristallines et de leurs propriétés électroniques. Les pérovskites (ABO_3) offrent un bon cadre dans lequel il est possible d'ajuster les valeurs de la bande interdite afin de permettre l'absorption de la lumière visible et les potentiels au bord de la bande plate pour répondre aux besoins des réactions photocatalytiques spécifiques [42].

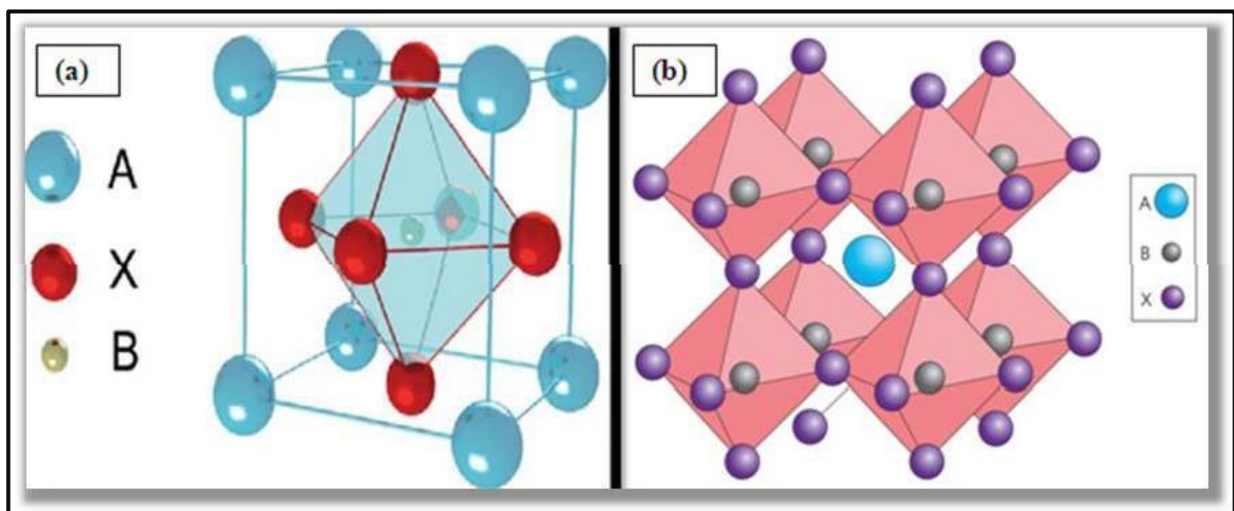


Figure .17 : (a) Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO_3 ,

(b) Structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 en trois dimensions[42].

II.4.3.2. Spinelle :

La structure de spinelle est un type de structure cristalline que l'on retrouve dans certains semi-conducteurs. Dans cette structure, les atomes sont arrangés de manière à former une disposition en forme de cube avec une maille cubique face centrée. La structure de spinelle est composée d'ions métalliques répartis sur les sites tétraédriques et octaédriques de la maille cubique. Les semi-conducteurs à structure de spinelle incluent des

II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

composés tels que l'oxyde de zinc-cadmium (CdZnO), l'oxyde de zinc-aluminium ($ZnAl_2O_4$) et l'oxyde de magnésium-aluminium ($MgAl_2O_4$), entre autres. Cette structure présente des propriétés intéressantes pour diverses applications, notamment en électronique et en optoélectronique [30].

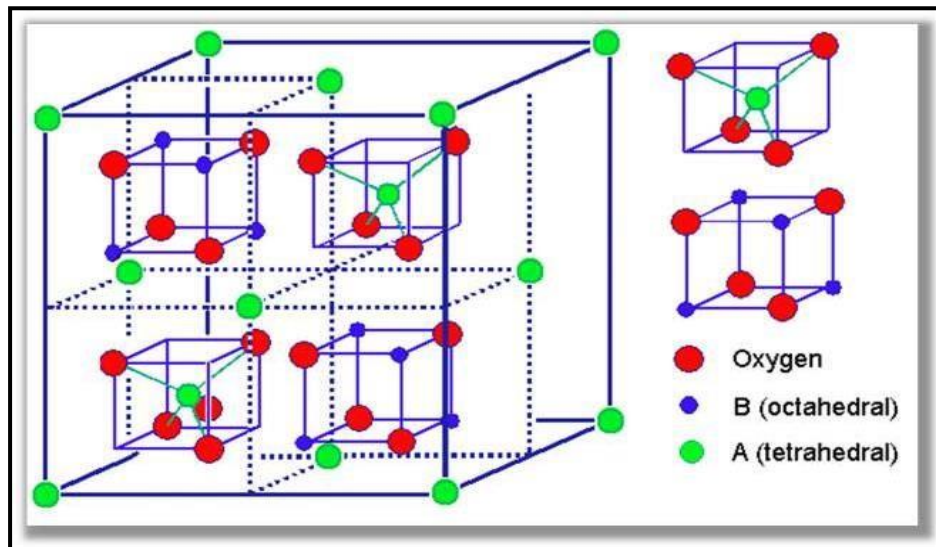


Figure1 8 : Structure de spinelle AB_2O_4

II.4.3.3. Pyrochlore :

La formulation généralement employée pour les systèmes d'oxydes de type pyrochlores est $A_2B_2O_7$ où **A** est un cation au degré d'oxydation +III et **B** au degré d'oxydation +IV avec une structure cristalline (Fd-3m) par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$ [71], $La_2Zr_2O_7$ [30].

Le pyrochlore est un type de structure cristalline que l'on retrouve dans certains semi-conducteurs. Il appartient à la famille des structures cubiques à faces centrées. Dans la structure de pyrochlore, les atomes sont arrangés de manière à former une maille cubique à huit faces [30].

Les semi-conducteurs à structure de pyrochlore comprennent certains composés à base d'oxydes métalliques. L'un des exemples les plus courants est l'oxyde de cérium (CeO_2) dopé, qui est utilisé comme matériau de catalyseur et possède également des propriétés semi-conductrices. D'autres composés de pyrochlore, tels que les oxydes de niobium et de tantale, peuvent également présenter des propriétés semi-conductrices [30].

II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

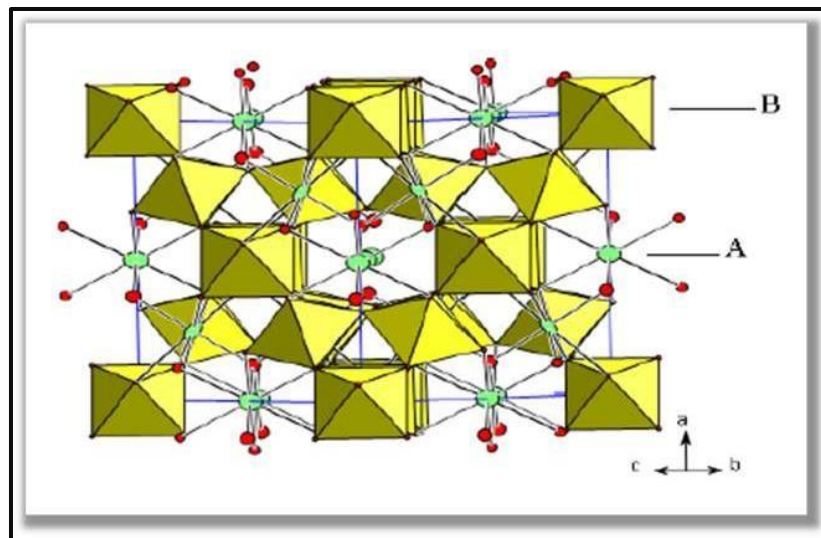


Figure. 19: La structure pyrochlore [30].

II.4.4. Techniques Caractérisation des semi-conducteurs :

La caractérisation des semi-conducteurs est essentielle pour comprendre leurs propriétés électriques, optiques et structurales. Voici quelques techniques couramment utilisées pour caractériser les semi-conducteurs :

- 1) **Microscopie électronique à balayage (MEB)** : Cette technique permet d'obtenir des images à haute résolution de la surface du semi-conducteur. Elle permet d'observer la topographie, la structure cristalline et la morphologie de la surface [43].
- 2) **Spectroscopie de photoélectrons (XPS)** : Cette technique permet de mesurer les énergies des électrons émis par un semi-conducteur lorsqu'il est bombardé par des photons. Elle fournit des informations sur la composition chimique de la surface et permet de déterminer les niveaux d'énergie des électrons [43].
- 3) **Spectroscopie Raman** : Cette technique permet d'analyser les vibrations moléculaires dans un semi-conducteur en utilisant la diffusion inélastique des photons. Elle fournit des informations sur la structure cristalline, la symétrie et la composition chimique du matériau [44].

II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

- 4) **Diffraction des rayons X** : Cette technique permet de déterminer la structure cristalline d'un semi-conducteur en mesurant les angles de diffraction des rayons X réfléchis par le matériau. Elle fournit des informations sur la maille cristalline, l'orientation des plans cristallins et les défauts de structure [44].

Ces techniques, parmi d'autres, sont utilisées de manière complémentaire pour caractériser les semi-conducteurs et comprendre leur comportement physique et électrique.

II.4.5. Activité photocatalytique de quelque structure spinelle :

II.4.5.1. Ferrite spinelle :

II.4.5.1.1. Définition :

Les ferrites spinelles sont des oxydes qui suivent une formule générale de MFe_2O_4 (où M représente un cation de métal divalent tel que Ni, Co, Cu, Zn, Fe, Mg, etc.). Ces composés présentent des propriétés similaires à celles des matériaux ferromagnétiques [45].

Les ferrites sont fréquemment employées, soit seules soit en combinaison avec d'autres matériaux, afin d'améliorer l'activité photocatalytique. Leurs propriétés magnétiques permettent une séparation aisée du mélange réactionnel. Ces composés possèdent une bande interdite relativement étroite (2,0 eV), ce qui les rend efficaces sous l'irradiation de la lumière visible [46].

Tableau II.1 : Énergies de bande interdite (eV) pour des certaines ferrites couramment utilisées

Ferrites	Band interdite (eV)
$CaFe_2O_4$	1,90
$MgFe_2O_4$	2,18
$ZnFe_2O_4$	1,92
$NiFe_2O_4$	2,19
$CuFe_2O_4$	1,32

II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

II.4.5.1.2. Applications de ferrite spinelle :

- **Selon les propriétés magnétiques :**

Les ferrites possèdent des propriétés magnétiques qui le rendent utile dans :

- L'imagerie par résonance magnétique (IRM)
- Les appareils électroniques
- Le stockage de l'information
- L'administration de médicaments. [30]

- **Selon les propriétés catalytiques :**

Les ferrites possèdent d'importantes propriétés catalytiques pour de nombreux processus industriels comme [30] :

- La déshydrogénation oxydante des hydrocarbures
- La décomposition des alcools et du peroxyde d'hydrogène
- Le traitement des gaz d'échappement
- L'oxydation de composés tels que le CO, H₂, CH₄ et chlorobenzène, l'hydroxylation du phénol.
- Les réactions d'alkylation
- L'hydrodésulfuration du pétrole brut.

- **Autres applications**

Les autres applications des ferrites incluent les adsorbants pour l'élimination des substances toxiques, notamment les gaz, le traitement des déchets contenant des métaux lourds, les capteurs chimiques, et les pigments [30].

II.4.5.1.3. Méthodes de synthèse les ferrites spinelles :

La chimie du solide propose différentes méthodes de préparation des catalyseurs à oxyde mixte. Les propriétés catalytiques de ces catalyseurs dépendent du mode et des conditions de préparation, ainsi que de la température de synthèse. L'objectif est également d'augmenter leur surface spécifique, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée grâce à un effet géométrique [47].

Différentes méthodes sont utilisées pour la synthèse des ferrites spinelles, telles que le sol-gel, la co-précipitation, l'hydrothermal, le solvothermal, l'auto-combustion et la

II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

microémulsion. Ces méthodes ont un impact sur la taille, la forme et la structure globale des ferrites spinelles, ce qui peut altérer leur activité photocatalytique [30].

• *Synthèse par voie solide*

Principe

La synthèse par voie solide est une méthode classique de préparation de matériaux, y compris les ferrites. Elle implique le mélange de poudres solides des précurseurs appropriés, suivie d'une réaction à haute température pour former le matériau souhaité [48].

Le processus de synthèse par voie solide peut être décrit comme suit :

- 1) **Préparation des précurseurs** : Les poudres des précurseurs correspondant aux éléments nécessaires à la composition chimique souhaitée sont préparées. Ces précurseurs peuvent être des oxydes, des carbonates, des nitrates, des chlorures ou d'autres composés appropriés.
- 2) **Mélange des précurseurs** : Les précurseurs en poudre sont soigneusement mélangés dans les proportions appropriées pour obtenir une composition chimique homogène. Le mélange peut être réalisé en utilisant un mortier et un pilon, un broyeur à boulets ou d'autres méthodes de mélange.
- 3) **Traitement thermique** : Le solide est soumis à un traitement thermique à des températures élevées. Ce traitement thermique provoque des réactions chimiques entre les précurseurs, favorisant la formation de liaisons solides et la conversion des phases précurseurs en phase finale de ferrite.
- 4) **Refroidissement et broyage** : Après le traitement thermique, le matériau est refroidi puis broyé pour obtenir une taille de particules plus fine et une meilleure homogénéité.
- 5) **Éventuellement, étapes supplémentaires** : Selon les besoins, d'autres étapes telles que le traitement thermique supplémentaire, le broyage supplémentaire, le dopage avec des ions spécifiques ou d'autres traitements peuvent être effectués pour ajuster les propriétés du matériau final.

II- La photocatalyse et les semi-conducteurs

La synthèse par voie solide permet de produire des matériaux avec une bonne pureté cristalline, une structure bien définie et une composition chimique précise. Elle est largement utilisée dans la préparation de ferrites et d'autres composés inorganiques solides [48].

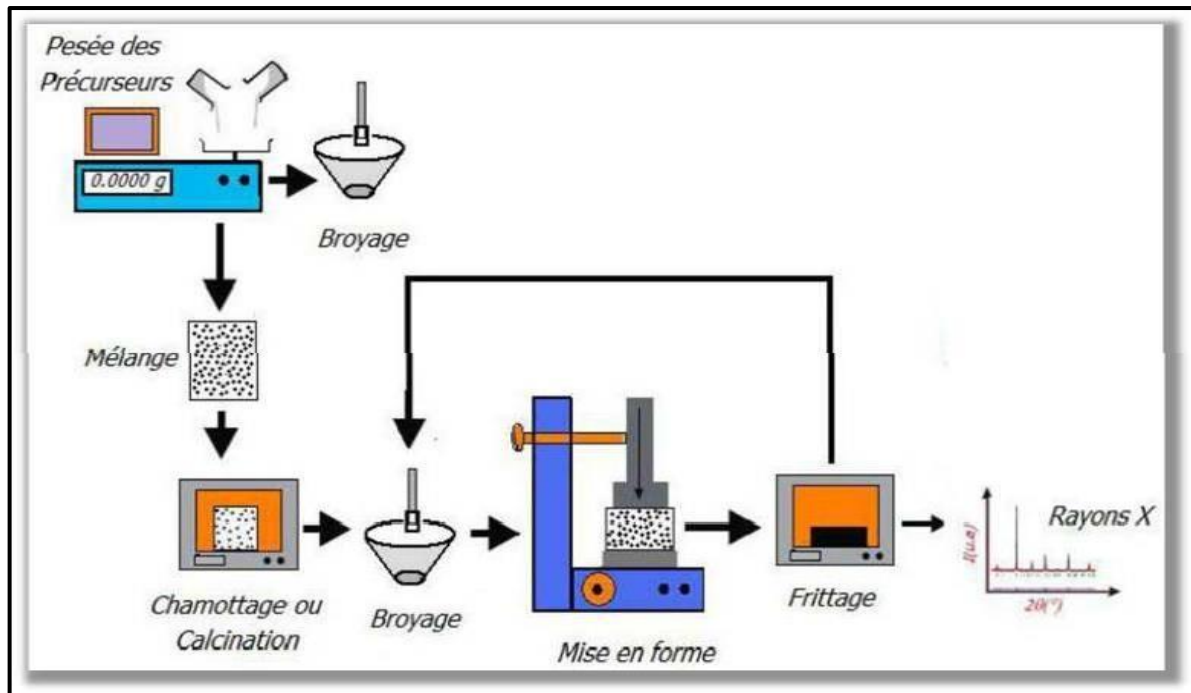


Figure .20 : Principales étapes de synthèse par voie solide [30].

Tous ces travaux ont été réalisés durant la période du 5/3/2023 au 30/05/2023 au Laboratoire pédagogique de CHIMIE, Université SAAD DAHLEB Blida 1.

1. Objectif

Dans ce chapitre, nous exposons les produits chimiques et les instruments et les techniques de caractérisation utilisée, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à la technique de dégradation de colorant (BM) par la photocatalyse.

2. Les techniques d'analyses et de caractérisations

2.1. Spectrophotomètre UV-Visible (UV-2005 SELECTAP(Spain)) :

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode d'analyse qui repose sur l'étude du changement d'intensité de la lumière lorsqu'elle traverse une solution colorée, dans une plage de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm, afin de déterminer les concentrations

Des substances absorbantes.[49] selon la loi d'absorption de la lumière «Loi de BEER et LAMBERT».

L'absorbance est définie comme suit :

$$A = \log (I_0/I) = -\log T$$

(Equation 1)

Où :

I_0 : Intensité lumineuse incidente

I : Intensité lumineuse transmise

T : est la transmittance

La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique [49].

La loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon \cdot \ell \cdot c$$

(Equation 2)

Où :

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ϵ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité (L/mol/cm). Optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

C : Concentration de la substance absorbante (mol/L).



Figure .1 : Spectrophotomètre UV VISIBLE

2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique utilisée pour étudier principalement la structure cristalline d'un matériau, fournissant également des informations sur les structures, les phases, la présence d'impuretés, la composition chimique, les orientations et la taille des grains, ainsi que des informations sur le groupe d'espace et la dimension de la maille. C'est une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Le principe consiste à envoyer des faisceaux de rayons X sur un échantillon, ces faisceaux sont ensuite diffractés et interagissent entre eux, produisant un signal qui est collecté par un détecteur. Cette technique a un large champ d'application dans de nombreux domaines, tels que la métallurgie, où elle est utilisée pour différencier les composés ayant la même formule brute [50].

L'appareil utilisé (Rigaku Miniflex 600) comporte un générateur à haute tension, il fonctionne à 600W. Le logiciel d'analyse est le Miniflex Guidance et le logiciel de traitement est le PDXL2.

2.3. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Une analyse infrarouge est indispensable, cette analyse nous permet de déterminer Les groupements fonctionnels constituant la molécule [51].

En absorbant de la lumière infrarouge, la molécule est excitée, par la suite un phénomène de vibration des liaisons à une fréquence bien déterminée se produit et qui peut correspondre à une vibration d'élongation ou une vibration de déformation [51].

2.4. Microscope électronique à balayage (MEB/EDX)

Le microscope électronique à balayage est un appareil utilisant un faisceau d'électrons afin de créer une image à trois dimensions qui donne ensuite des informations sur la morphologie ainsi que la composition. Le principe étant le suivant, un faisceau d'électrons est émis par un canon d'électrons, ce dernier va interagir avec l'échantillon afin de créer des électrons secondaires de plus faible énergie. Un détecteur est conçu spécialement pour les détecter et les convertir en un signal électrique. Un système de visualisation dans ce cas va permettre de construire une image à partir de l'ensemble des signaux reçus [52].

Un spectre de dispersion en énergie (EDX) donne une information semi quantitative sur la composition chimique du matériau examiné [53]. Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage

(MEB) équipé d'un détecteur EDX de marque HITACHI-TM10000.

3. Matériels, produits et méthodes utilisés

3.1. Matériels :

3.1.1. Four à moufle :

Ces produits offrent différentes options de chauffage pour répondre à un large éventail d'applications. Les fours permettent un préchauffage rapide et une régulation de la température allant jusqu'à 1200 °C. Le four utilisé est de type Nabertherm S.A.S



Figure .2 : Four a moufle

3.1.2. La balance analytique

Une balance analytique de type "RADWAG WAGI ELEKTRONICZNE", MAX =220g, d=0,1mg, e=1mg.



Figure .3 : Balance analytique

3.1.3. Plaque agitatrice :

Plaque agitatrice de type "IKA LABORTECHNIK STAUFEN"

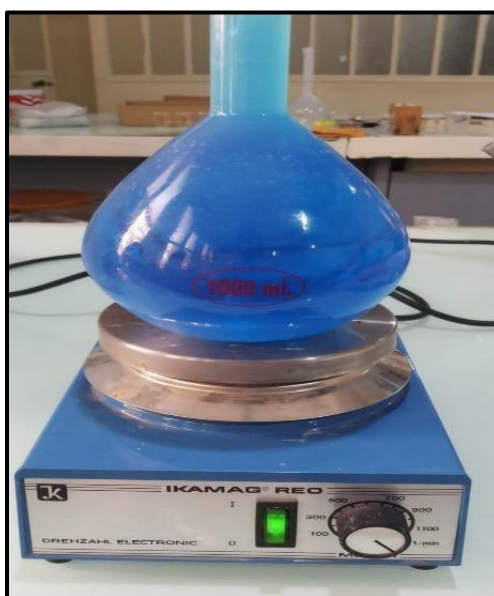


Figure .4 : Plaque agitatrice

3.1.4. pH mètre

pH mètre type "CONSORT C535" multi-paramètre analyser.

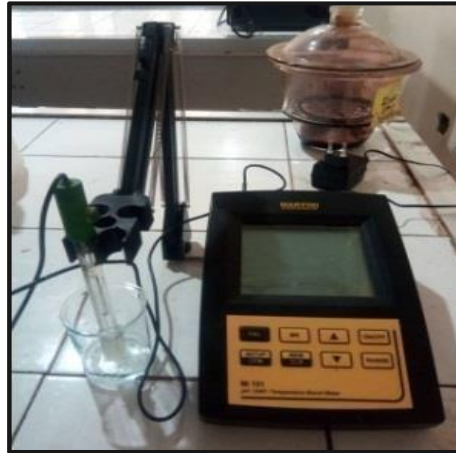


Figure5: pH mètre

3.1.5. Centrifugeuse

Centrifugeuse type "UNICEN L1 42000 RPM".



Figure .6 : Centrifugeuse

3.2. Les matériels utilisés :

3.2.1. Creuse en porcelaine :

La porcelaine présente des caractéristiques telles que sa non-porosité, sa translucidité à faible épaisseur et sa résistance aux chocs thermiques et mécaniques.



Figure .7 : Creuse En Porcelaine

3.2.2. Mortier en agate

Les mortiers et pilons en agate sont idéalement conçus pour les processus de broyage, concassage et mélange en laboratoire. La structure extrêmement fine de l'agate (99,9 % SiO_2) permet une manipulation sans risque de contamination.



Figure .8 : Mortier en agate

3.2.3. Les sources lumineuses :

□ **Lampes halogène** : Nous utilisons dans cette expérience 2 ampoule halogène de 230 V.

Tableau .1 : caractéristique la lampe halogène

Inconvénient	Avantage
1-Le système halogène est une version améliorée des lampes à incandescence Traditionnelles. 2-N'étaient équipées que d'un soi-disant filament, sans aucune protection contre l'augmentation de la température	1-Les ampoules halogènes offrent jusqu'à 2 000 heures de fonctionnement 2-Consomment environ 20 % d'énergie en moins que leurs prédécesseurs.

□ **Lampe LED** : Nous utilisons dans cette expérience 2 ampoule LED de [170V-240V]

Tableau .2 : caractéristique la lampe LED

Inconvénient	Avantage
1-elle très longue durée de vie Économe en énergie. 2-elle se caractérisent par une grande efficacité énergétique : malgré leur très faible consommation d'énergie.	1-Cher par rapport aux autres types de Lampes

□ **Autre matérielle**

- Béchers (50ml)
- Erlenmeyers (100ml)
- Fioles (1000ml)
- Seringues
- Barreau magnétique.
- Verre de montre
- Spatule

➤ Tubes à essai

➤ Cristallisoirs

3.3. Les produits utilisés :

3.3.1. Le polluant utilisé :

Le polluant utilisé est un colorant basique fréquemment employé comme modèle de contaminant organique. Il présente les caractéristiques suivantes :

- Une structure moléculaire stable.
- Une solubilité élevée dans l'eau.
- Il n'est pas toxique pour la santé humaine, sauf en cas d'ingestion en grande quantité. Il ne présente aucun danger au contact de la peau et peut être facilement éliminé en le lavant avec de l'eau, du savon ou un détergent.



Figure .9 : Bleu de méthylène

3.3.2. La base hydroxyde de sodium NaOH :

Dans le milieu basique on utilise une base telle que l'hydroxyde de sodium

Tableau .3 : Fiche technique des propriétés de NaOH

Propriétés	Caractéristiques physico-chimiques
Nom	Hydroxyde de sodium
Formule chimique	NaOH
Etat physique	Solide
Mass moléculaire (g /mole)	40,01
La masse volumique	1.51g/cm ³
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	1090 g/l
pH	11,5 pour une solution aqueuse 0,013 % (p/p). Les solutions plus concentrées ont un pH plus élevé

3.3.3. L'acide Nitrique HNO₃ :

Dans le milieu acide on utilise un acide tel que l'acide nitrique

Tableau .4 : propriété de HNO₃

Propriétés	Caractéristiques physico-chimiques
Nom	Acide nitrique
Formule chimique	HNO ₃
Etat physique	liquid
Mass moléculaire (g /mole)	63.01g/mol
La masse volumique	2.13g/cm ³
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	Total
pH	L'acide nitrique est un acide fort, de pH nettement inférieur à 2, Cette caractéristique en fait une substance corrosive.

C

3.3.4. Réactif chimique :

Dans notre étude, nous avons utilisé deux produits chimiques : l'oxyde ferrique et l'oxyde de calcium.



(a)- Oxyde de calcium (CaO)



(b)-Oxyde ferrique (Fe₂O₃)

Figure .10 : Réactifs utilisés

Tableau .5 : caractéristiques des Réactif utiliser

Nom	Pureté (%)	La masse molaire g/mol	La formule chimique	Etat physique
Oxyde de calcium	95%	M=56,08 g/mol	CaO	Poudre blanche
Oxyde ferrique	95%	M= 159,96 g/mol	Fe ₂ O ₃	Poudre rouge

4. les modes opératoires :

4.1. Préparation des catalyseurs :

Nous avons trois matériaux deux commerciaux (CaO et Fe₂O₃) et autre élaboré telle que le CaFe₂O₄. Les matériaux sont calcinés directement à des températures 1000 et 1100°C.

4.1.1 Les masses des oxydes utilisés :

- Pour calcination directe des oxydes métalliques, nous avons utilisé 4g de CaO et 4g de Fe₂O₃.
- Pour élaboration de 4g de l'oxyde mixte CaFe₂O₄, nous avons utilisé un mélange composé de 3.085g de Fe₂O₃ et 1.082g de CaO.

4.1.2 Broyage avant la calcination

Pour les oxydes de CaO , Fe_2O_3 , et le CaFe_2O_4 , nous avons effectué un broyage manuel à l'aide d'un mortier en agate pendant une durée totale d'une heure. Ce broyage a été réalisé de manière légère afin d'éviter que des particules ne soient dispersées dans l'air, et ainsi l'obtention d'une masse homogène bien broyée, sans accumulation excessive du matériau utilisé.

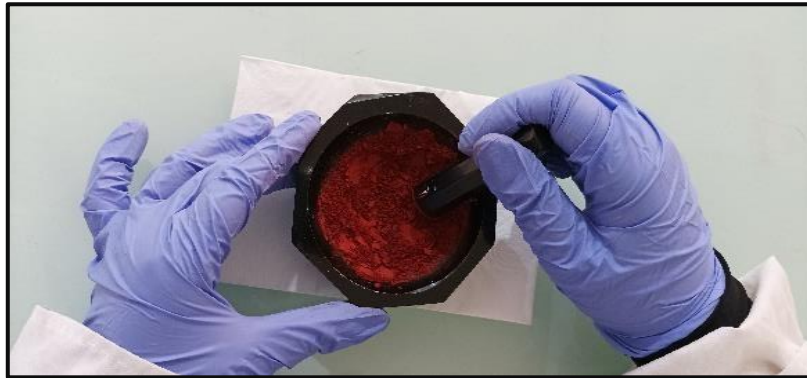


Figure .11 : broyage des matériaux avant la calcination

4.1.3 La calcination

La méthode consiste à chauffer les échantillons pendant six heures à une température de 1000 et 1100 °C.



Figure 12 : four à moufle

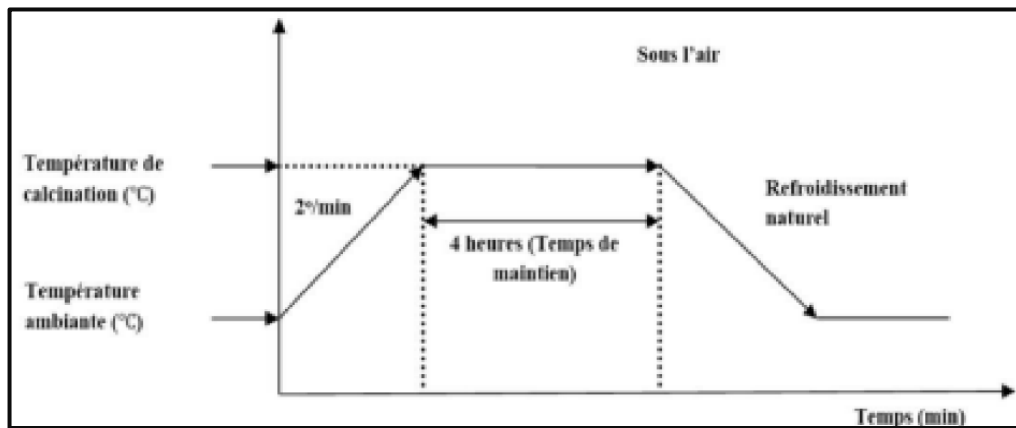


Figure .13 : Programmation de four pour la calcination

4.1.4 Broyage après la calcination

Les échantillons sont refroidis préliminairement. Ensuite, nous passons à la deuxième étape, qui consiste à effectuer un broyage supplémentaire pendant une heure. Le rebroyage vise à réduire les agglomérats formés lors de la calcination, avoir une poudre homogène et à augmenter sa réactivité. Cela facilite les réactions à l'état solide.

4.1.5 Organigramme descriptif des expériences :

Pour tous les matériaux étudiés on applique les mêmes étapes précédentes :

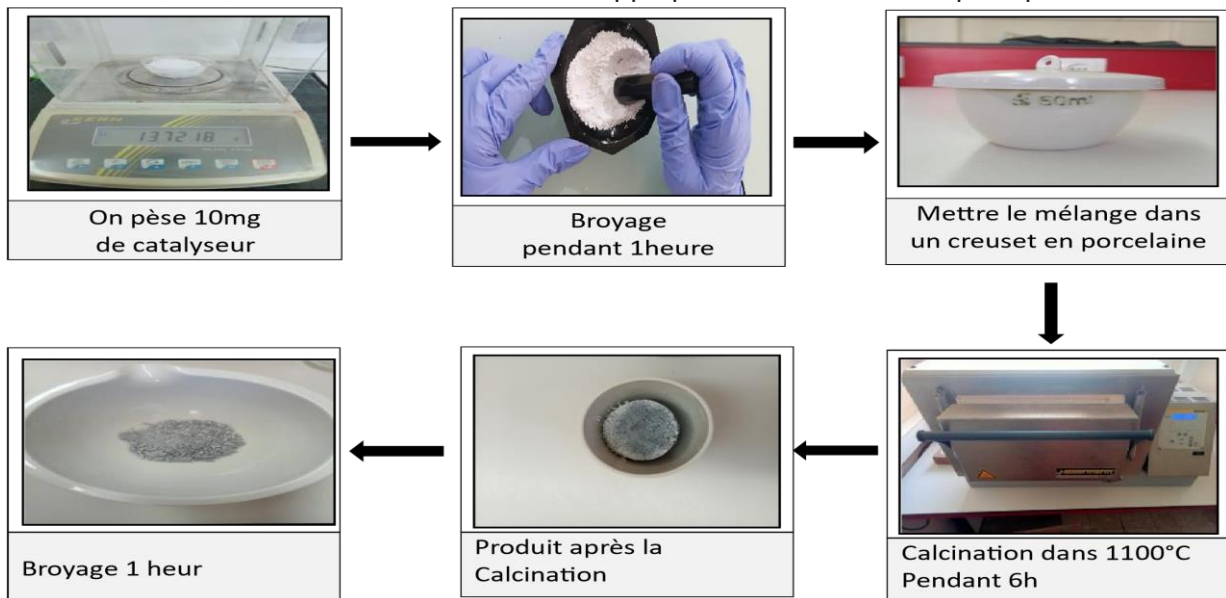


Figure .14 : Organigramme descriptif des expériences

4.2. Préparation de la solution de bleu de méthylène (5 mg/L) :

A impliqué la dissolution de 5 mg de bleu de méthylène dans 1 L d'eau distillé



Figure .15 : la méthode expérimentale de préparation de solution

4.3. Préparation de solution acide HNO_3 0.25M :

On prend un volume de 1,6 ml de la solution HNO_3 est soigneusement prélevé à l'aide d'une pipette de 2 ml dans une hotte afin d'éviter tout danger, ensuite, le contenu de la pipette est transféré dans une fiole de 100 ml. Puis on ajoute l'eau distillée progressivement jusqu'à atteindre le très de jauge, tout en veillant à maintenir l'agitation de la solution.

4.4. Préparation de la solution basique NaOH 0.25M :

On pèse une masse de 1,02g de NaOH et qui transférer dans une fiole de 100 ml, ensuite on ajouter environ 2/3 de la fiole avec de l'eau distillée, puis faire une agitation pour assurer la dissolution totale. Puis ont complète le volume jusqu'au trait de jauge en ajoutant de l'eau distillée.

5. Les courbes d'étalonnages

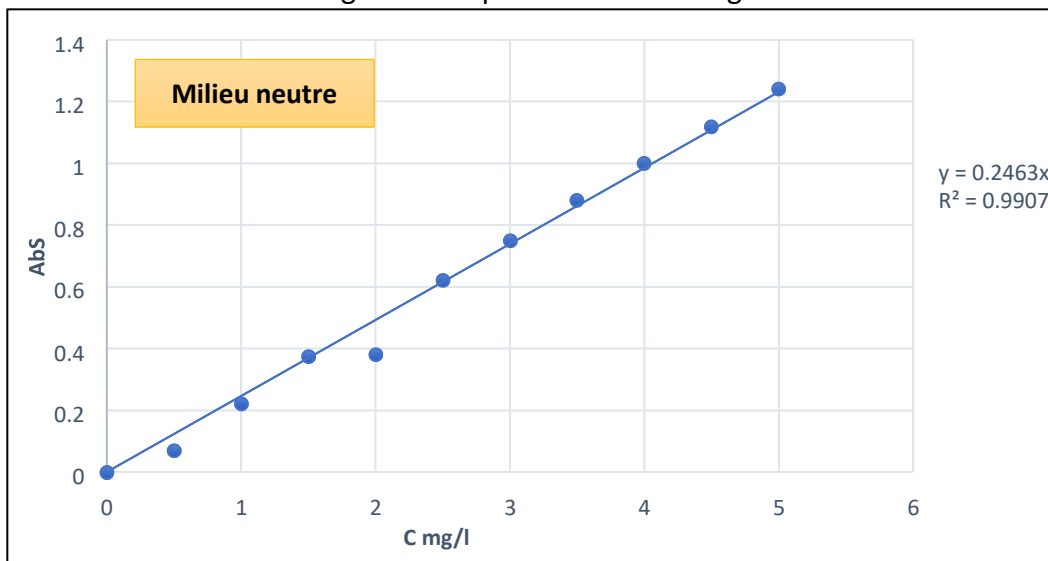
Les solutions filles destinées à l'analyse par droit d'étalonnage ont été obtenues par des dilutions successives de la solution mère de bleu de méthylène (5mg/l) préparée précédemment, Ces dilutions ont été effectuées dans des fioles jaugées de 50 ml. Ces solutions est analysée par spectroscopie UV-visible avec une λ_{max} de 664nm.



Figure .16 : Les solutions fille

Pour tracer les courbes d'étalonnage pour les milieux acide et basique, pour les deux milieux, nous ajustons le pH de la solution fille à un pH acide (pH=3) en utilisant une solution de HNO_3 0,25 M, et un pH basique (pH = 10) on utilisant une solution de NaOH 0,25 M. Ensuite, nous mesurons à nouveau l'absorbance de chaque solution.

Les courbes d'étalonnages sont représentées sur la figure 21 suivante :



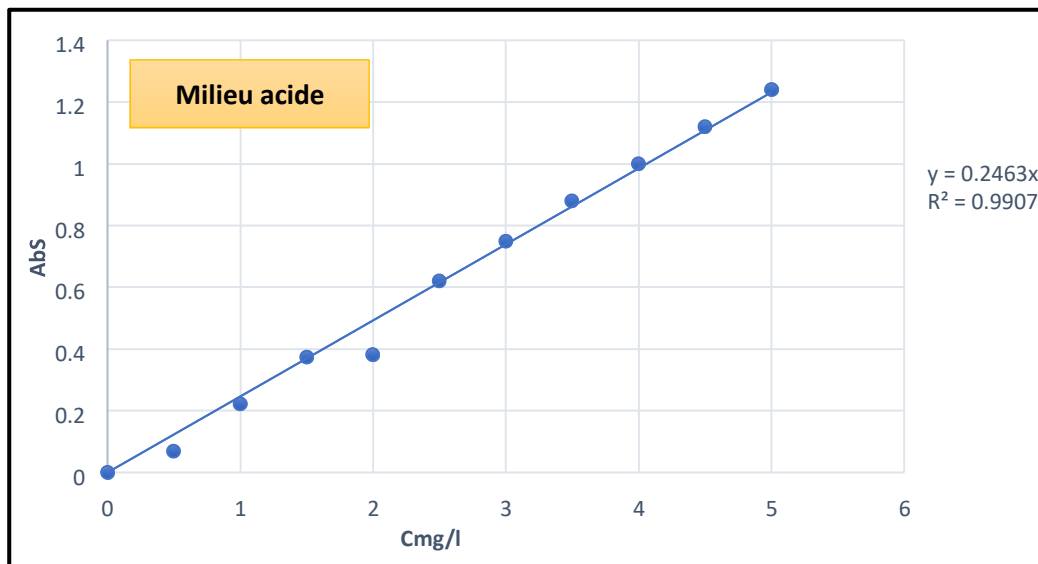
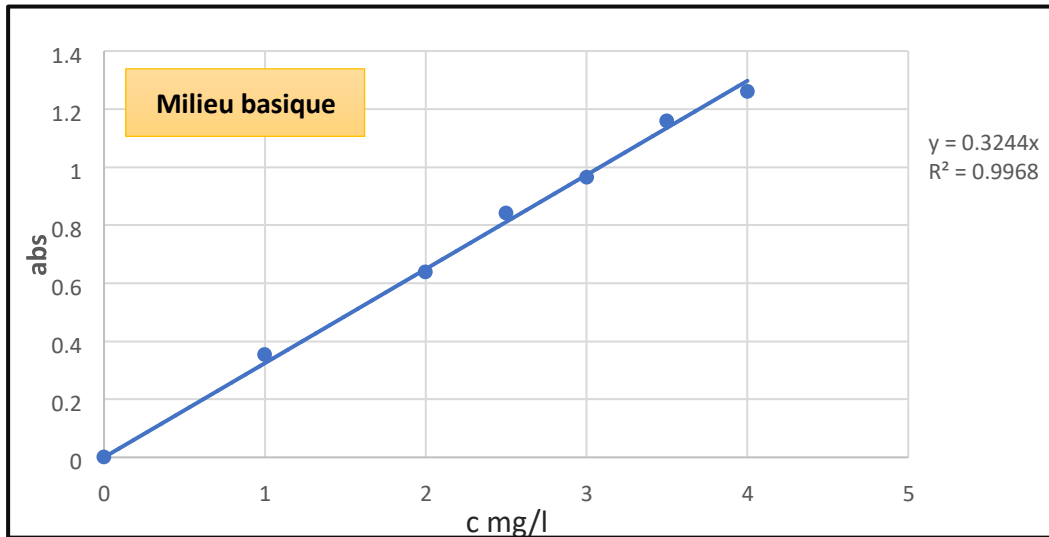


Figure .17 : Courbes d'étalonnages du bleu de méthylène à différent pH.

6. Le taux de décoloration :

Nous avons relevé les absorbances à la longueur d'onde 663 nm, ce qui nous a permis de calculer les concentrations après la dégradation et le taux de décoloration aux différents temps de traitement suivant l'équation 03

$$R (\%) = ((A_0 - A_t) / A_0) \times 100 \quad \text{(Equation 3)}$$

Où :

A_0 : Absorbance initiale.

A_t : Absorbance à un instant t du traitement.

Ou bien :

$$R (\%) = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100 \quad \text{(Equation 4)}$$

Où :

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle du colorant en solution (mg/L)

7. Montage utilisé (chambre de dégradation) :

L'objectif de cette chambre est de fournir une source de lumière artificielle, par l'utilisation de deux types de lampe un halogène et l'autre LED, ces dernier utilisé selon les conditions de travail.



Figure .18 : Chambre de dégradation

8. Étude des paramètres influe sur photodégradation :

8.1. L'effet du temps (la cinétique) :

Le but de cette étape est de trouver un temps de contact ayant une concentration faible, de manière à pouvoir à considérer comme une condition expérimentale fixe dans le reste d'étude.

Il est également important de noter que la température de l'expérience varie de 20C° à 28C° et que le pH des solutions préparées se situe entre 6,5 et 7,5.

Afin de tester l'efficacité de la dégradation de BM sous l'influence des sources lumineuse artificielle, ont suit les étapes suivantes :

- 1) On disperse 10 mg pour chaque catalyseur dans 50 ml de solution aqueuse de BM à concentration de 5mg/l. De la même manière, on prépare une série pour chaque catalyseur contenant six échantillons.
- 2) On fait une agitation pour tous les échantillons à différents temps de contact 1, 2, 3, 4 et 6 heures, et si besoin une durée supplémentaire de 7 heures peut être ajoutée dans le cas où le sixième heur possède une minimale absorbance.
- 3) Si la période requise est attente, nous retirons le bécher et transférons la solution dans les ampoules de centrifugeuse à 3500 tours par minute pendant 10 minutes.
- 4) On prend des prélevons environ 5 ml de 1/3 supérieure de l'ampoule à l'aide d'une seringue afin d'éviter de prélever le catalyseur avec la solution désirée. Ensuite, nous effectuons une mesure directe de l'absorbance par le spectromètre UV-Visible.

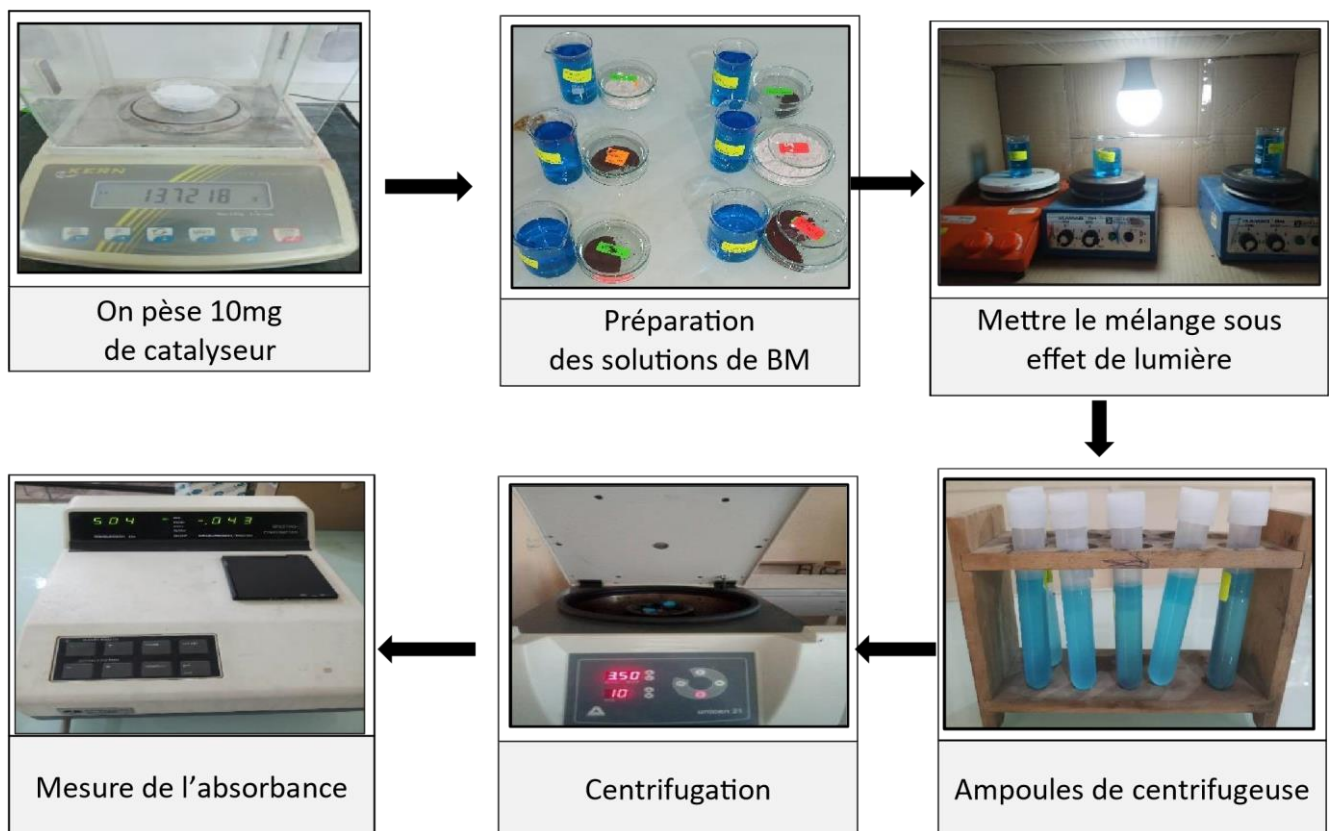


Figure .19 : Organigramme descriptif pour les étapes expérimentales de la cinétique

Etude comparative pour vérifier l'effet de l'adsorption :

Le but de cette étape est de vérifier qu'il n'y a pas la dépollution par l'effet de l'adsorption, Pour que l'on isole complètement la réaction de la lumière à l'aide d'une feuille d'aluminium tout en gardant l'agitation magnétique. Les étapes de cette expérience sont identiques à celles de l'expérience cinétique, mais on mit le tout sous une agitation pendant une heure, c'est juste pour confirmer que la probabilité de l'adsorption est éliminée.



Figure .20 : Teste de l'Effet de l'Adsorption

8.2. Effet de pH :

La dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés est fortement influencée par le pH. Par conséquent, le but de cette étape est d'identifier un milieu présentant une activité photocatalytique élevée, Nous avons étudié l'efficacité de cette dernière sur la dégradation de colorant de bleu de méthylène en utilisant les 6 catalyseurs préparés et nous avons conservé les temps de contacts appropriée dans la partie de cinétique pour chaque catalyseur. Pour mener à bien cette expérience, nous suivons les étapes suivantes :

- 1) On disperse 10 mg pour chaque catalyseur dans 50 ml de solution aqueuse de BM à concentration de 5mg/l. De la même manière, on prépare 2 séries une pour le milieu basique et l'autre pour acide.
- 2) Pour le milieu alcalin est stabilisé à une valeur de pH de 10 on utilise solution basique (NaOH). Et pour l'autre milieu a été stabilisé à pH=3 par l'utilisation de l'acide (HNO₃).

- 3) Après on posa les solutions dans la chambre de dégradation, en prend en considération les résultats de l'expérience antérieure (étude cinétique).
- 4) Après la fin de la période requise, nous retirons le bécher de là l'agitation et transférons la solution dans les tubes de la centrifugeuse.
- 5) Une centrifugation exercée sur les échantillons à 3500 tours par minute pendant 10 minutes. Après nous prélevons environ 5 ml de 1/3 supérieure de l'ampoule à l'aide d'une seringue afin d'éviter de prélever le catalyseur avec la solution désirée. Ensuite, nous effectuons une mesure directe de l'absorbance par le spectromètre UV-Visible.

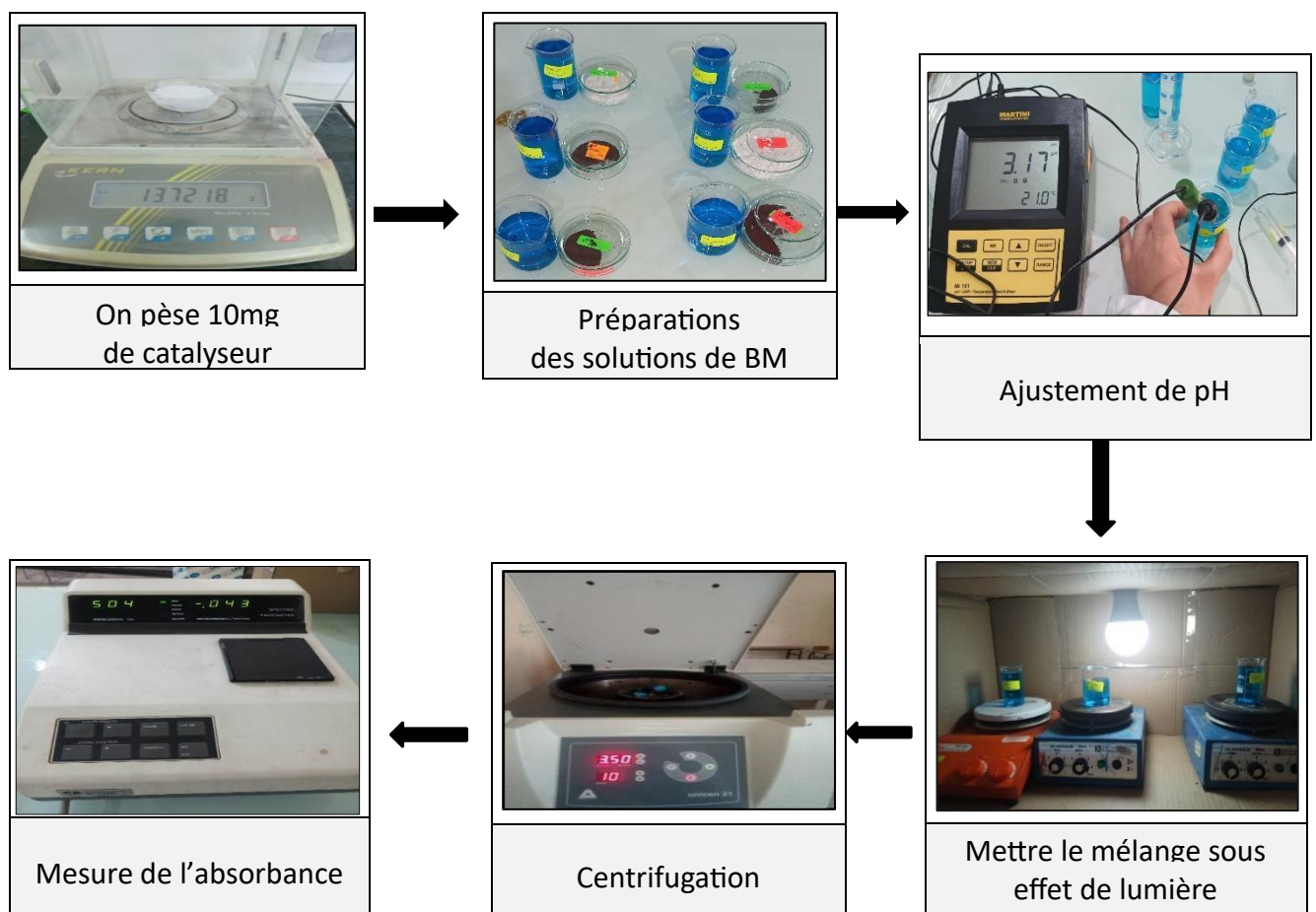


Figure .21 : Organigramme descriptif des étapes expérimentales de l'effet de pH

8.3. L'effet de la masse :

Dans tous les procédés de traitement des eaux, l'effet de la masse du catalyseur est d'une importance majeure. Par conséquent, l'objectif principal de cette étape est de déterminer la masse de catalyseur appropriée pour le processus de la dégradation par la méthode photocatalytique. Pour cela, nous avons mis en œuvre cette expérience en utilisant 6

échantillons préparés en laboratoire, en prenant en compte le temps de contact et le pH de milieu adéquat. Pour mener à bien cette expérience, nous suivons les étapes suivantes :

- 1) On prend une solution colorée de BM avec une concentration de 5 mg/L. Ensuite, nous prélevons un volume de 50 ml de cette solution pour chaque échantillon et le transférons dans des béchers de taille similaire. Nous répétons cette étape 6 fois pour chaque catalyseur.
- 2) On ajuste le pH de ces solutions pour les stabiliser à une valeur de 10 à l'aide d'un pH mètre.
- 3) On pèse des masses pour chaque catalyseur de 15, 20, 25, 30, 35 et 40mg, Ensuite nous versons chaque quantité dans un bécher et la mettons sur un agitateur magnétique sous l'influence des sources lumineuses artificielle.
- 4) Après la fin de la période requise, nous retirons le bécher de là l'agitation et transférons la solution dans les tubes de la centrifugeuse.
- 5) Une centrifugation exercée sur les échantillons à 3500 tours par minute pendant 10 minutes. Après nous prélevons environ 5 ml de 1/3 supérieure de l'ampoule à l'aide d'une seringue afin d'éviter de prélever le catalyseur avec la solution désirée. Ensuite, nous effectuons une mesure directe de l'absorbance par le spectromètre UV-Visible.

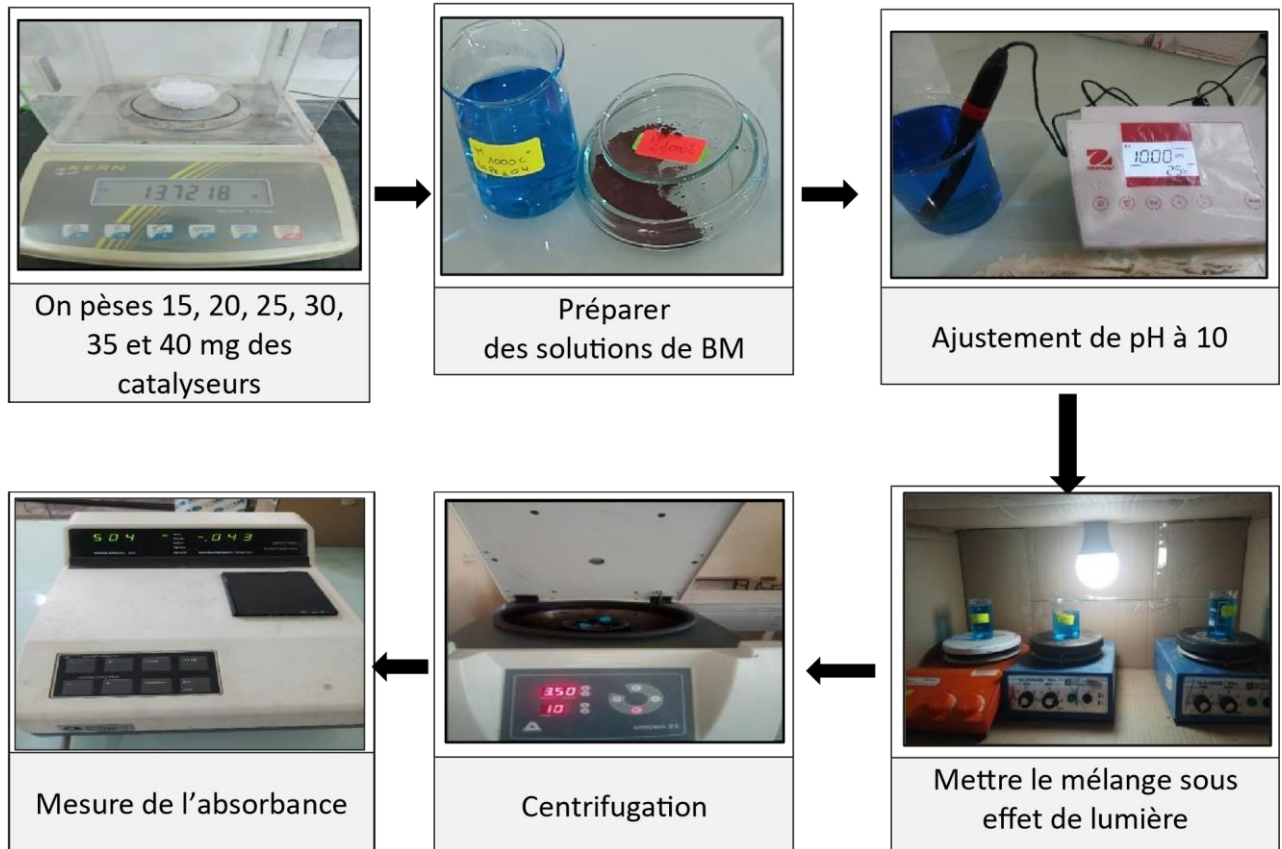


Figure .22 : Organigramme descriptif des étapes expérimentales de l'effet de la masse

8.4. Influence de la concentration initiale :

Afin d'évaluer l'impact de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du phénomène étudié, nous avons mené des expériences en maintenant constants tous les autres paramètres, à savoir la température, la nature du milieu initial, la masse de catalyseur et le temps de contact. Ces expériences ont été réalisées en utilisant les 6 catalyseurs préparés. Afin de mener à bien cette expérience, nous suivons les étapes suivantes :

- 1) Nous avons préparé quatre solutions colorées à différentes concentrations : 1, 5, 10, 15 et 20 mg/l et Nous avons prélevé un volume de 50 ml de chaque solution et on place dans des béchers de taille identique. Nous avons répété cette étape pour toutes les solutions préparées.
- 2) On ajuste le pH des échantillons à une valeur de 10.
- 3) On prend les masses nécessaires trouvées précédemment des catalyseurs, puis nous avons versé chaque masse dans un bécher individuel et placé les béchers sous l'influence des sources lumineuses artificielle.

- 4) Après la fin de la période requise, nous retirons le bécher de là l'agitation et transférons la solution dans les tubes de la centrifugeuse.
- 5) Une centrifugation exercée sur les échantillons à 3500 tours par minute pendant 10 minutes. Après nous prélevons environ 5 ml de 1/3 supérieure de l'ampoule à l'aide d'une seringue afin d'éviter de prélever le catalyseur avec la solution désirée. Ensuite, nous effectuons une mesure directe de l'absorbance par le spectromètre UV-Visible.

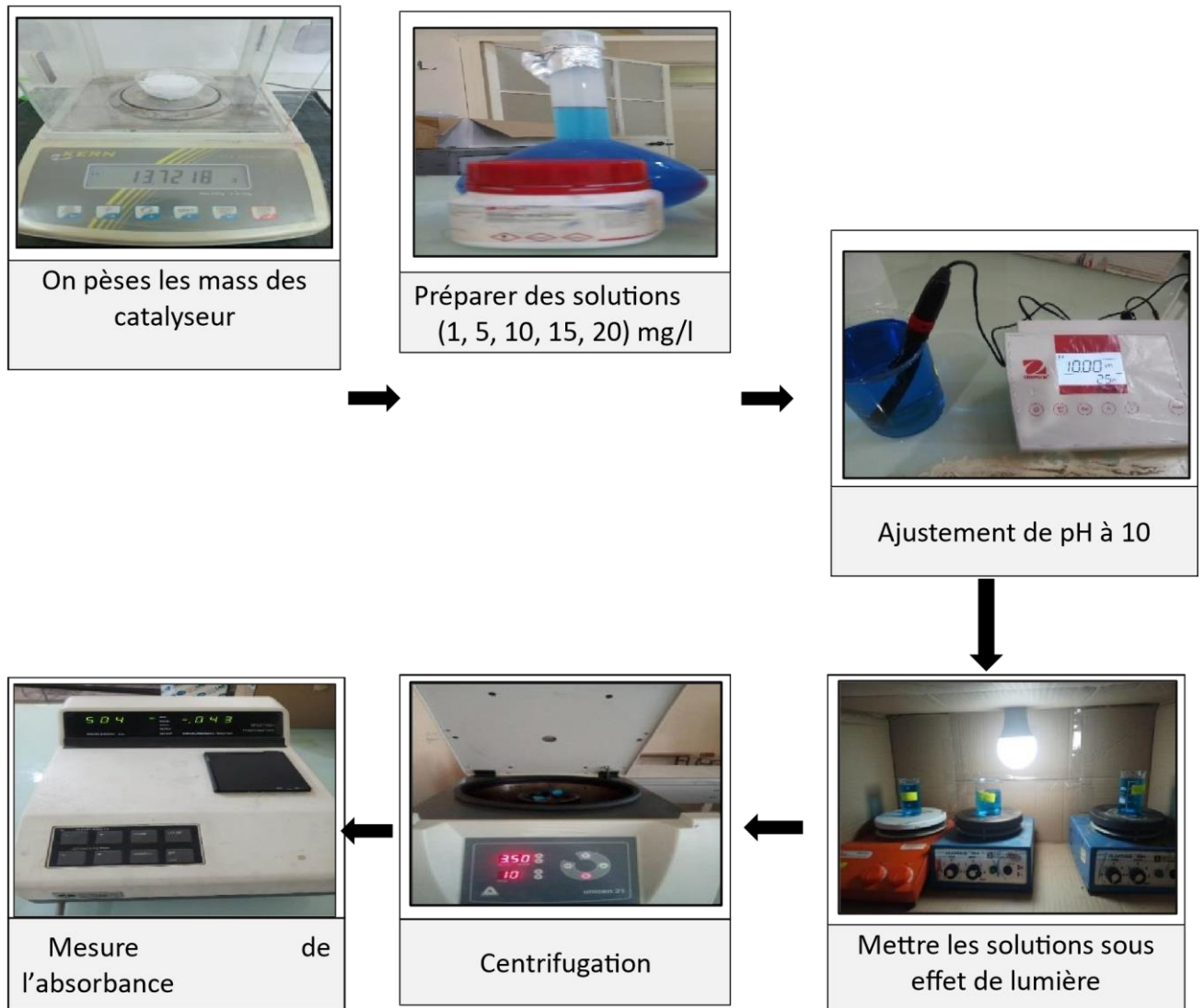


Figure .23 : Organigramme descriptif des étapes expérimentales de l'effet de la Concentration initiale

1. Caractérisations structural

1.1. 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 après un traitement thermique à 1000 et 1100°C pendant 6 heures. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure 1 suivante :

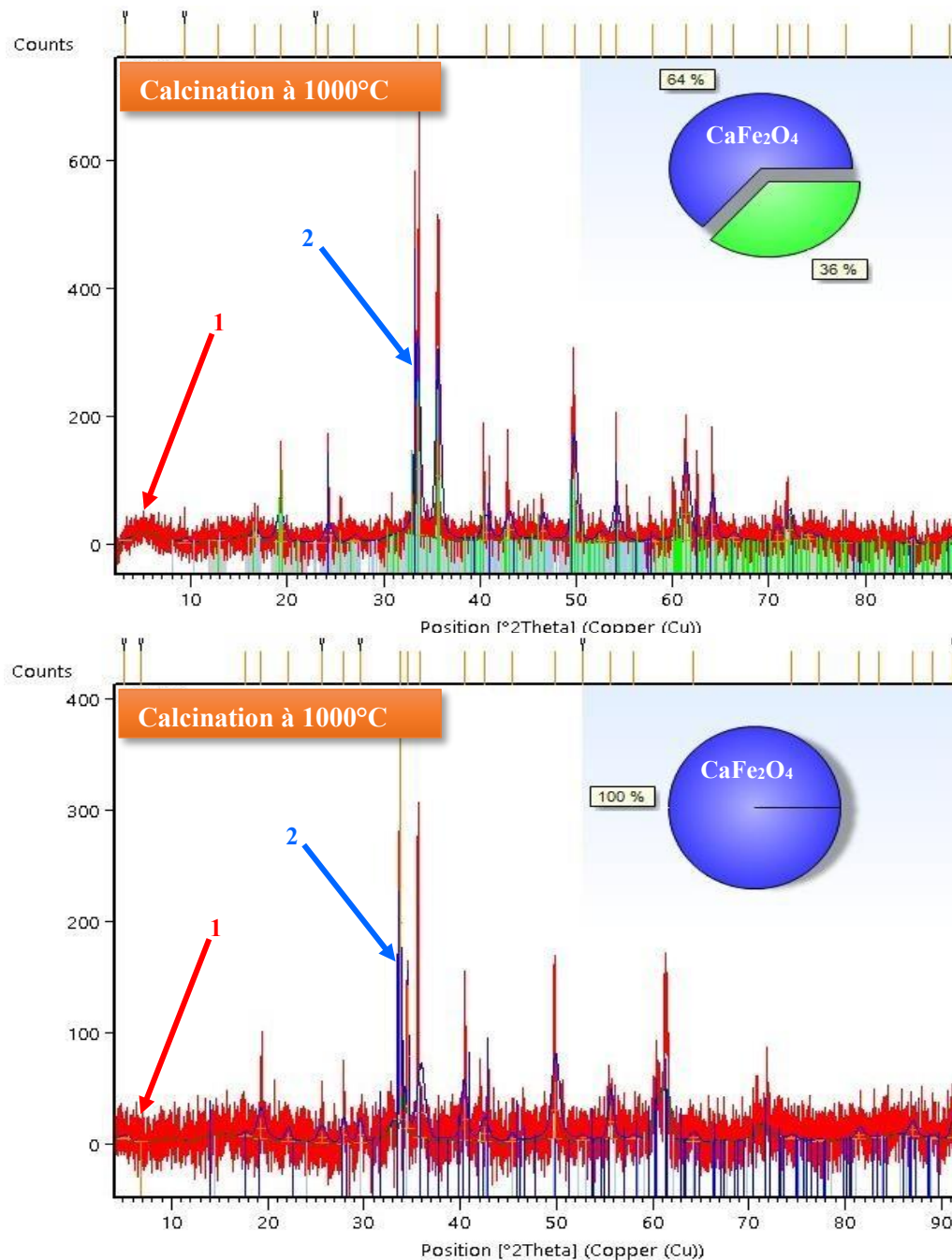


Figure.1 : Diffraction des rayons X pour CaFe_2O_4 élaboré à 1000 et 1100°C.

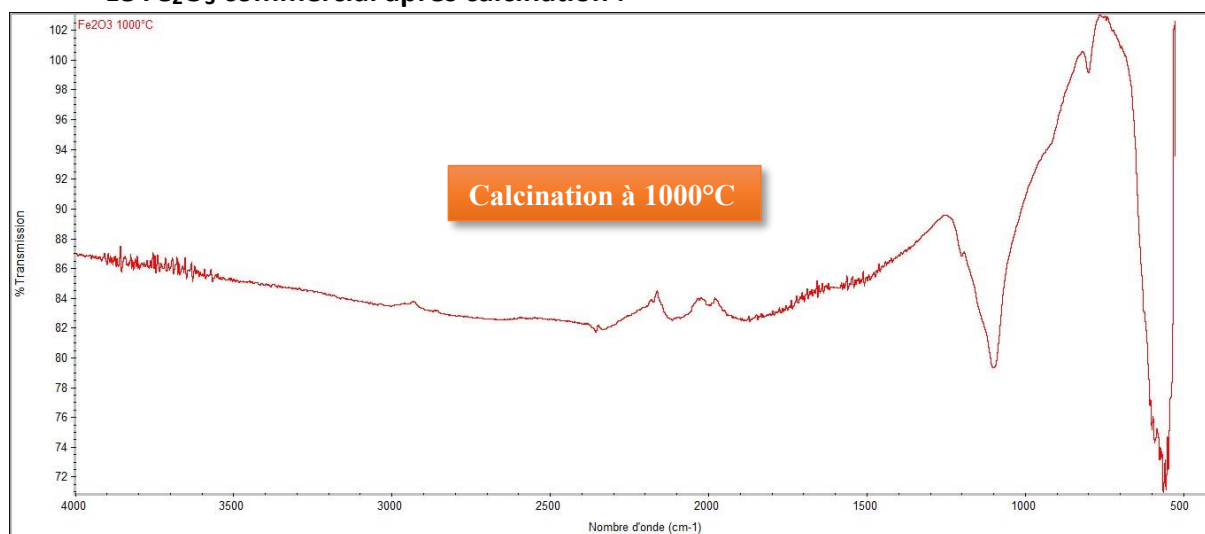
1- DRX de matériau élaboré. 2- DRX ASTM (Référence).

Le modèle de DRX de produit de ferrite de calcium est illustré à la figure 1 L'échantillon de CaFe_2O_4 à 1100°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 avec un pourcentage d'élaboration de 100%. Egalement on observe aussi avec une température de calcination de 1000°C la présence une phase secondaire des réactifs de taux de 36%.

1.2. Spectroscopie FTIR :

Les spectres infrarouges en mode transmittance pour les deux matériaux commerciaux étudiés, Fe_2O_3 et CaO , ainsi que le matériau élaboré CaFe_2O_4 , tous à 1000 et 1100°C , sont présentés dans les figures 2 une bande commune observée dans les spectres infrarouges des trois matériaux étudiés se situe autour de 3500 cm^{-1} , correspondant à la fonction OH attribuée aux molécules d'eau adsorbées. Cette bande d'absorption indique la présence d'eau ou d'humidité adsorbée à la surface des échantillons étudiés.

Le Fe_2O_3 commercial après calcination :



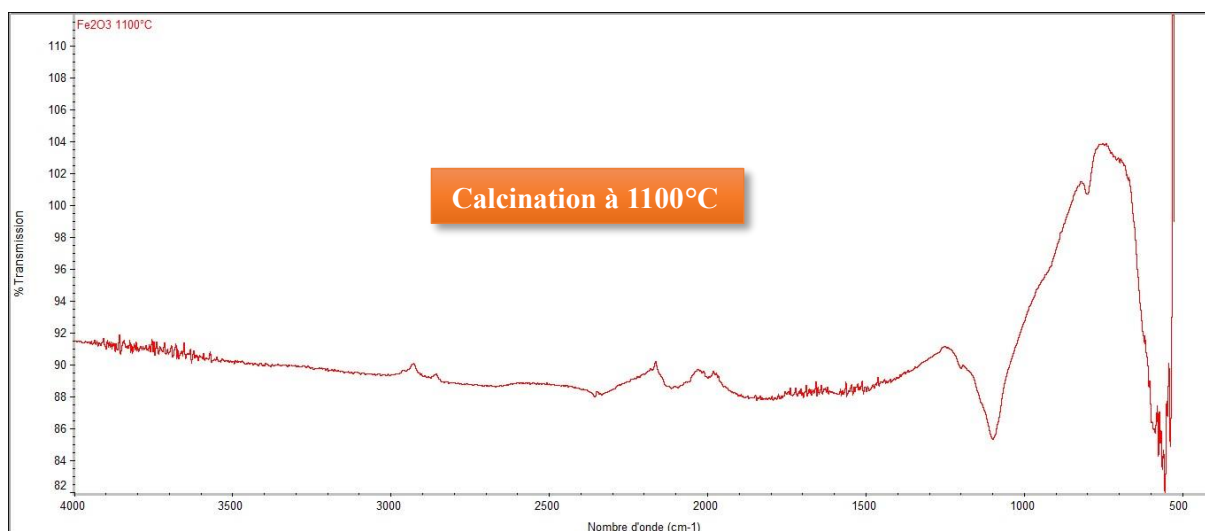
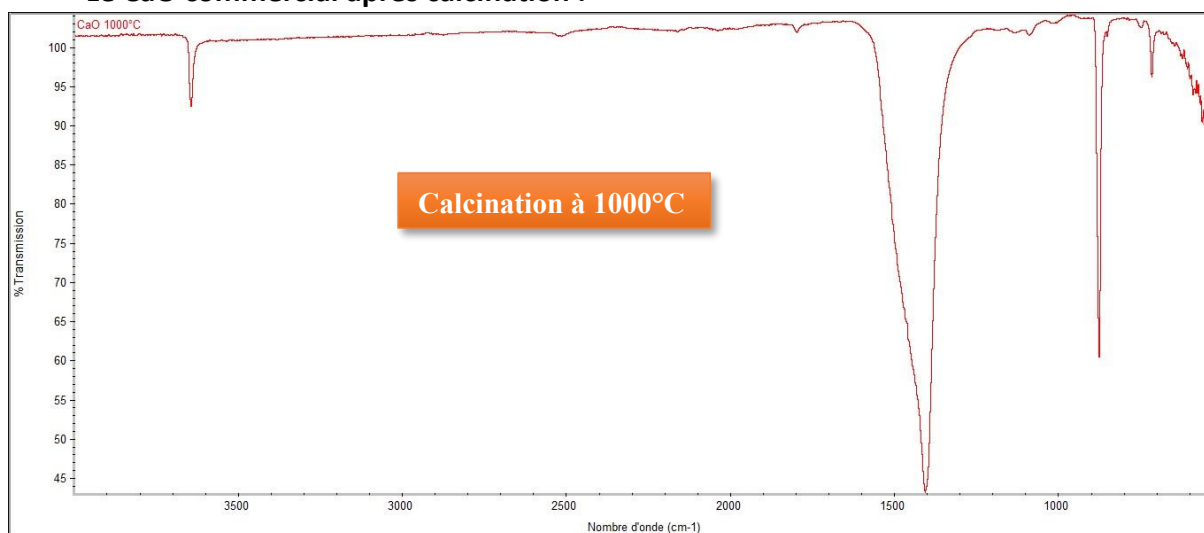


Figure .2 : Spectre FTIR pour l'échantillon Fe₂O₃ élaborés à 1000 et 1100°C.

Le Fe₂O₃, également connu sous le nom d'oxyde de fer(III) ou oxyde ferrique, est un composé chimique courant qui présente des caractéristiques d'absorption spécifiques dans le spectre infrarouge. Voici quelques bandes d'absorption observées dans le spectre infrarouge de Fe₂O₃ :

La bande d'absorption autour de 450-500 cm⁻¹ est associée aux vibrations de déformation des liaisons Fe-O-Fe, à 570 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Fe-O. La bande d'absorption environ 900cm⁻¹ est liée aux vibrations des liaisons O-Fe-O.

Le CaO commercial après calcination :



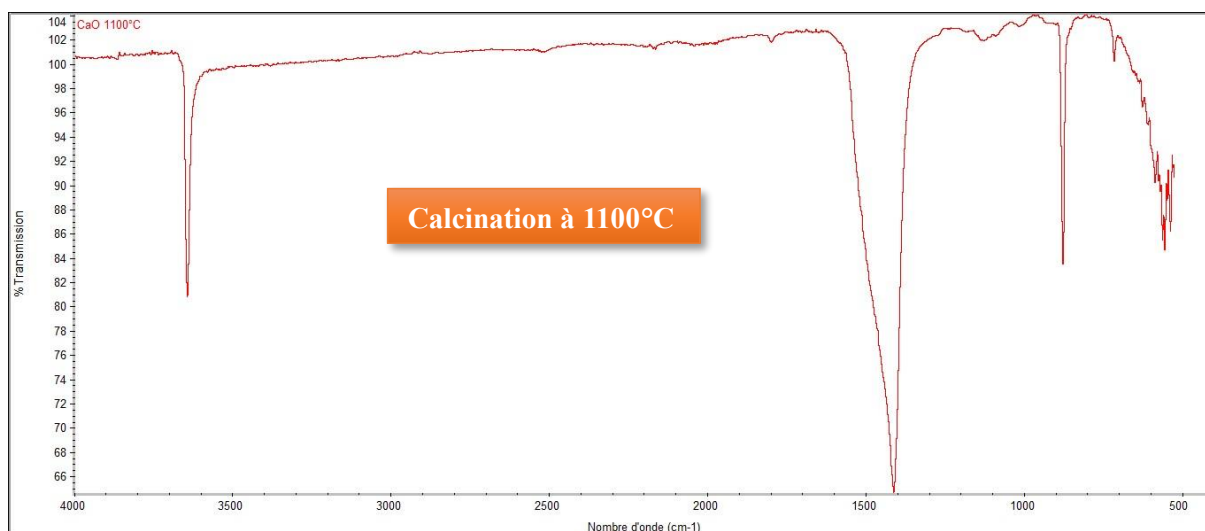
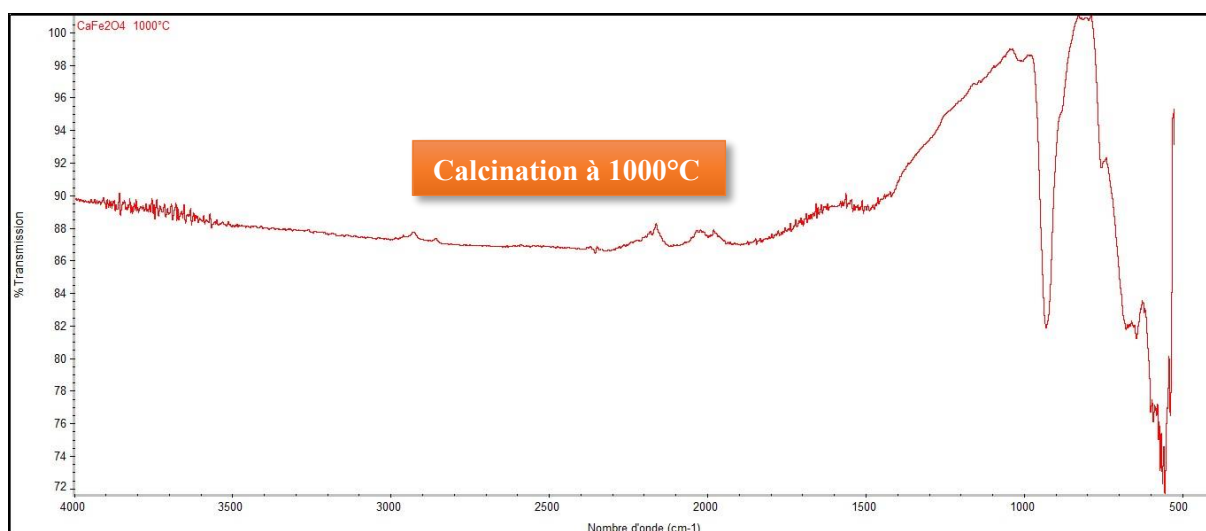


Figure .3 : Spectre FTIR pour l'échantillon CaO calciné à 1000 et 1100°C.

Le CaO (oxyde de calcium) est principalement un composé ionique, solide et de structure cristalline, Une bande d'absorption infrarouge autour de 1420 cm^{-1} est généralement associée à la présence du groupe fonctionnel CO_2 , correspondant à la vibration d'étirement asymétrique de la liaison $\text{C}=\text{O}$. La bande d'absorption infrarouge autour de 870 cm^{-1} est généralement associée aux vibrations de la liaison $\text{Ca}-\text{O}$.

Le CaFe_2O_4 élaboré après calcination :



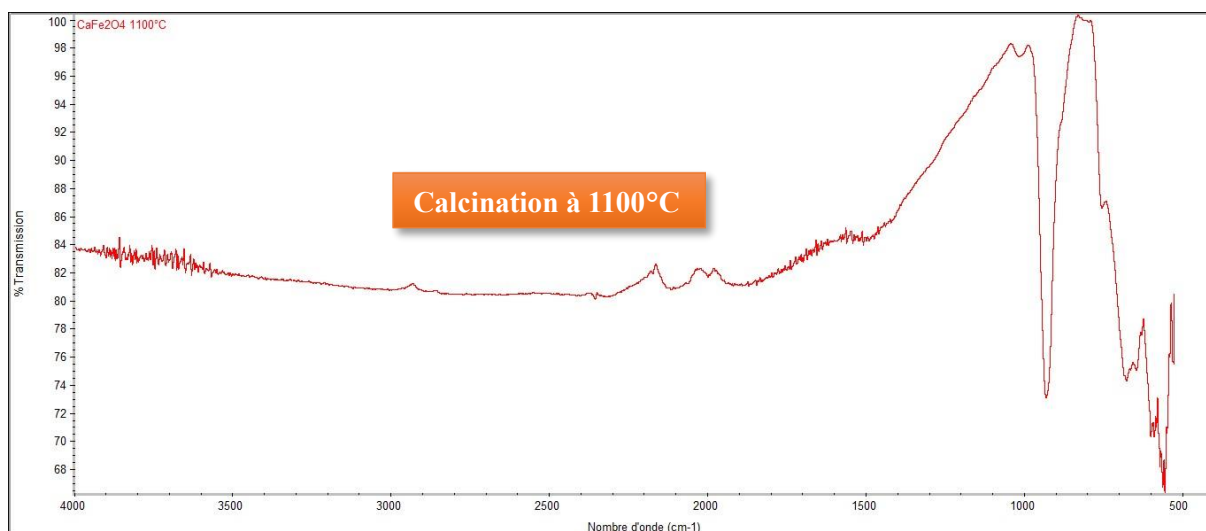


Figure .4 : Spectre FTIR pour l'échantillon CaFe_2O_4 calciné à 1000 et 1100°C.

Le CaFe_2O_4 est un composé chimique qui présente des bandes d'absorption spécifiques dans le spectre infrarouge. Voici quelques bandes d'absorption typiques observées dans le spectre infrarouge de CaFe_2O_4 :

Bande d'absorption autour de $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ c'est une bande associée aux vibrations de déformation des liaisons Fe-O-Fe. De 570 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Fe-O, la bande d'absorption autour de $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations de flexion des liaisons Fe-O. Autour de $900\text{ à }1000\text{ cm}^{-1}$ est liée aux vibrations d'étirement des liaisons O-Fe-O.

1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Cependant pour plus de détails sur la morphologie des particules et l'importante aussi pour avoir la géométrie des cristallites, il est nécessaire de compléter l'analyse par microscopie électronique à balayage MEB. L'étude morphologique de la surface pour les deux matériaux commerciaux étudiés, Fe_2O_3 et CaO , ainsi que le matériau élaboré CaFe_2O_4 , tous à 1000 et 1100°C, sont présentés dans les figures Suivantes :

Le Fe_2O_3 commercial après calcination :

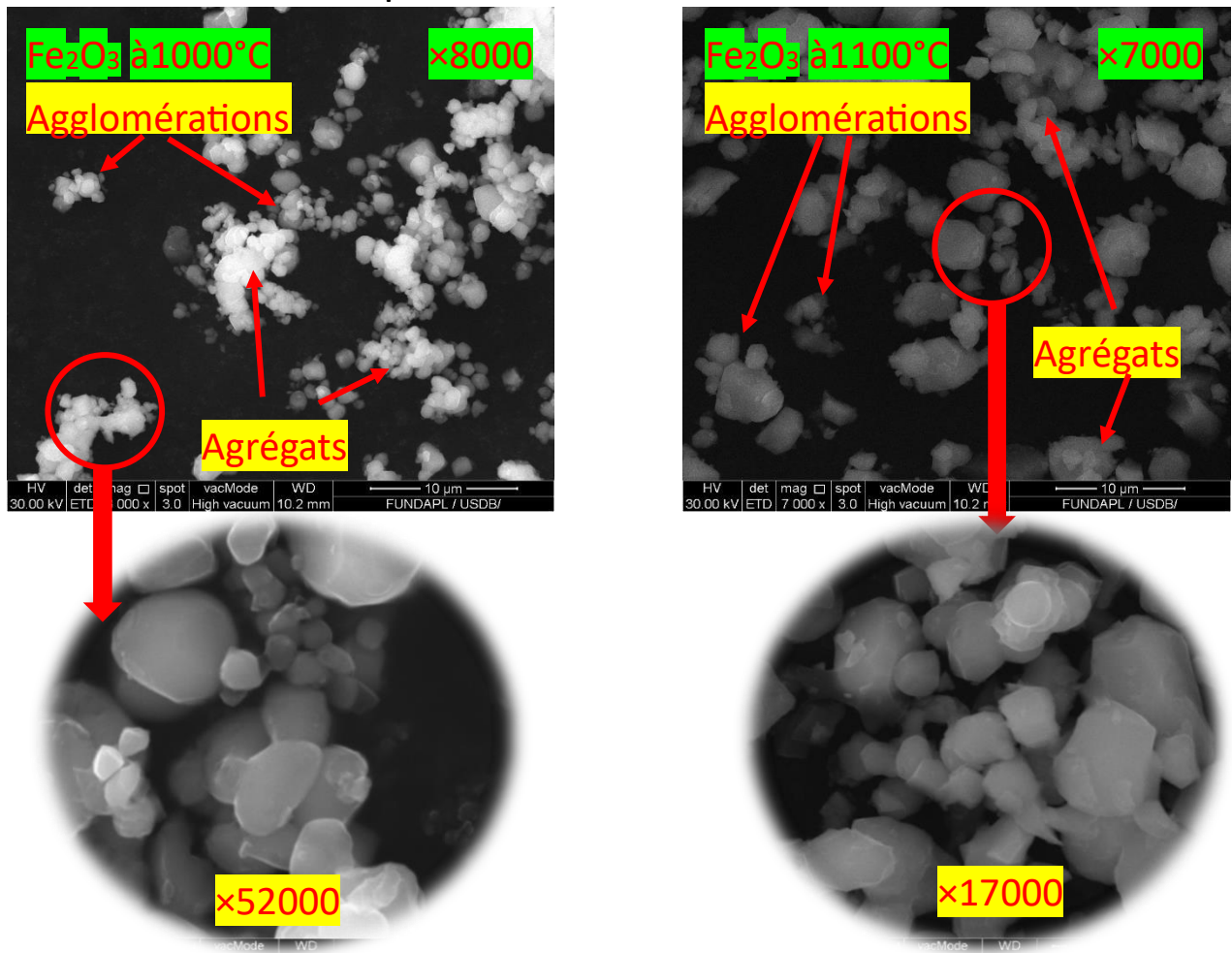


Figure .5 : Photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) et les différents agrandissements pour Fe_2O_3 à 1000 et 1100°C.

La distribution des cristaux de Fe_2O_3 présente des densités différentes pour les deux températures de calcination. Les diamètres des cristallites varient entre 0,3 et 2 μm à une température de calcination de 1000°C, et entre 0,5 et 6 μm pour une température de 1100°C. On remarque également une présence plus importante d'agglomérations et d'agrégats à la température de 1000°C par rapport à 1100°C. Après agrandissement, on observe que pour les deux températures, les échantillons sont constitués des cristaux de différentes tailles sous forme sphérique.

Le CaO commercial après calcination :

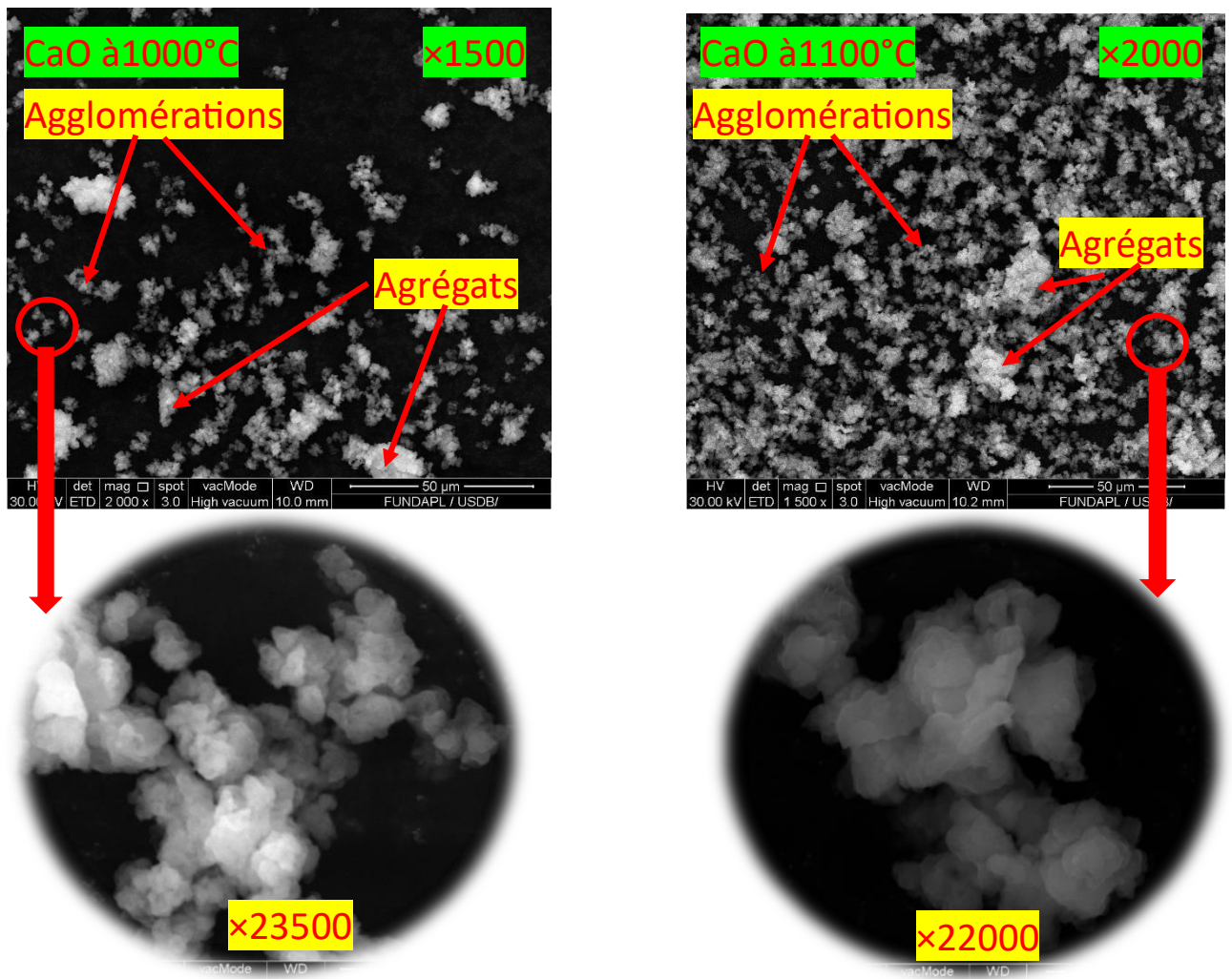


Figure .6 : Photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) et les différent agrandissement pour CaO à 1000 et 1100°C.

La distribution des cristaux à 1100°C est homogène, mais on observe la présence d'agglomérations et d'agrégats dont les diamètres varient respectivement entre 2 et 16 μm et entre 7 et 17 μm . La calcination à 1000°C est caractérisée par des cristaux non homogènes avec des densités différentes. On remarque également la présence d'agglomérations et d'agrégats à cette température, mais avec des diamètres variants respectivement entre 3 et 10 μm et entre 2 et 16 μm . Après agrandissement, on constate que pour les deux températures de calcination, les échantillons sont constitués de cristaux de différentes formes.

Le CaFe_2O_4 élaboré après calcination :

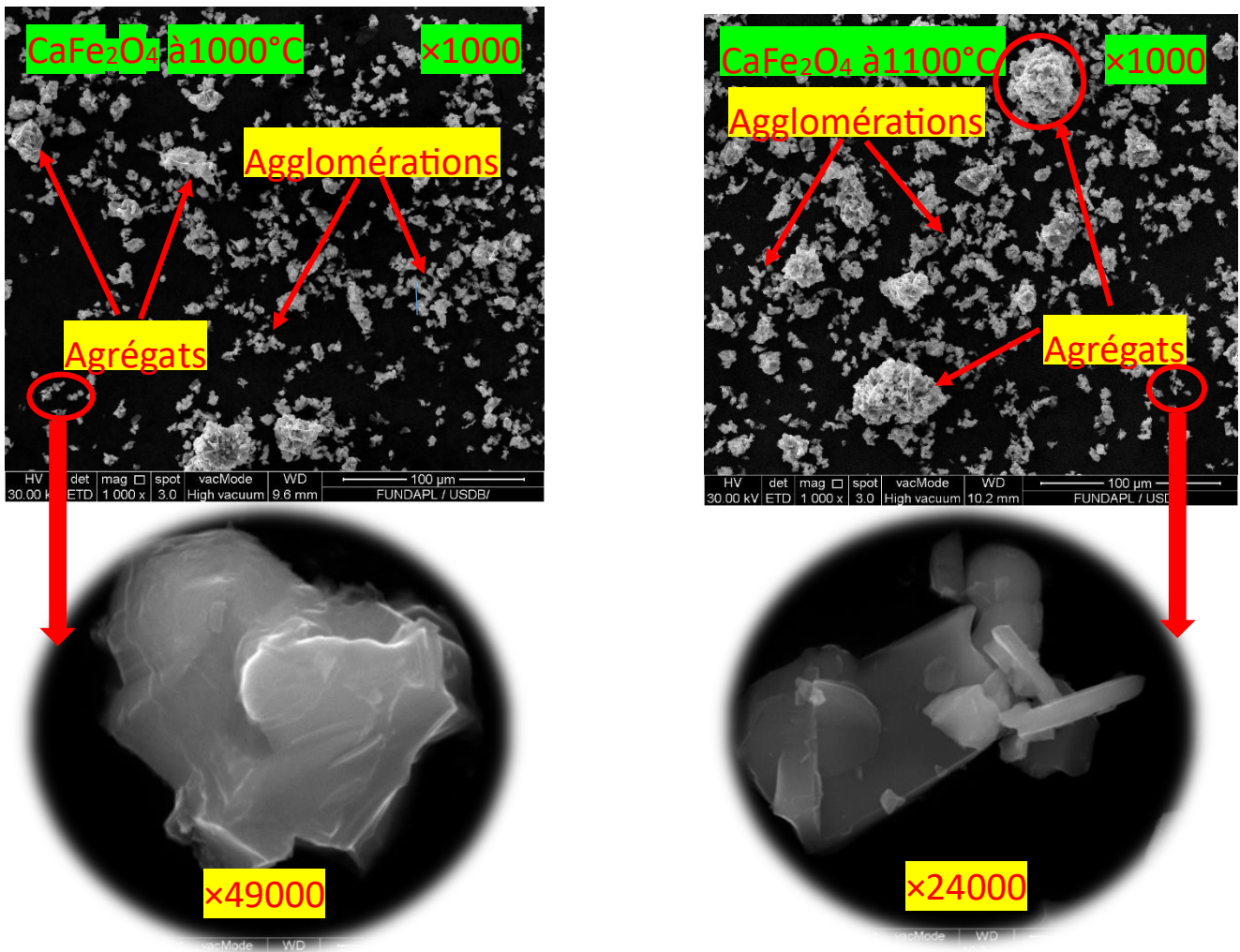


Figure .7 : Photos obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) et les différents grossissements pour CaFe_2O_4 à 1000 et 1100°C.

La distribution des cristaux de CaFe_2O_4 est semi-homogène pour les deux températures de calcination, avec des diamètres de cristallites variant entre 2 et 9 μm . On remarque également la présence d'agglomérations et d'agréats de cristallites dont les diamètres varient entre 10 et 35 μm . Cependant, le nombre d'agglomérations est plus élevé à

la température de calcination de 1100 °C. Après agrandissement, on voit qu'à 1000°C, l'échantillon est constitué d'une seule masse uniforme, tandis qu'à 1100°C, il est constitué de feuillets oblongs dont les dimensions

1.4. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) :

L'analyse de EDX pour les deux matériaux commerciaux étudiés, Fe_2O_3 et CaO , ainsi que le matériau élaboré CaFe_2O_4 , tous à 1000 et 1100°C, sont présentés dans les figures 8 suivantes :

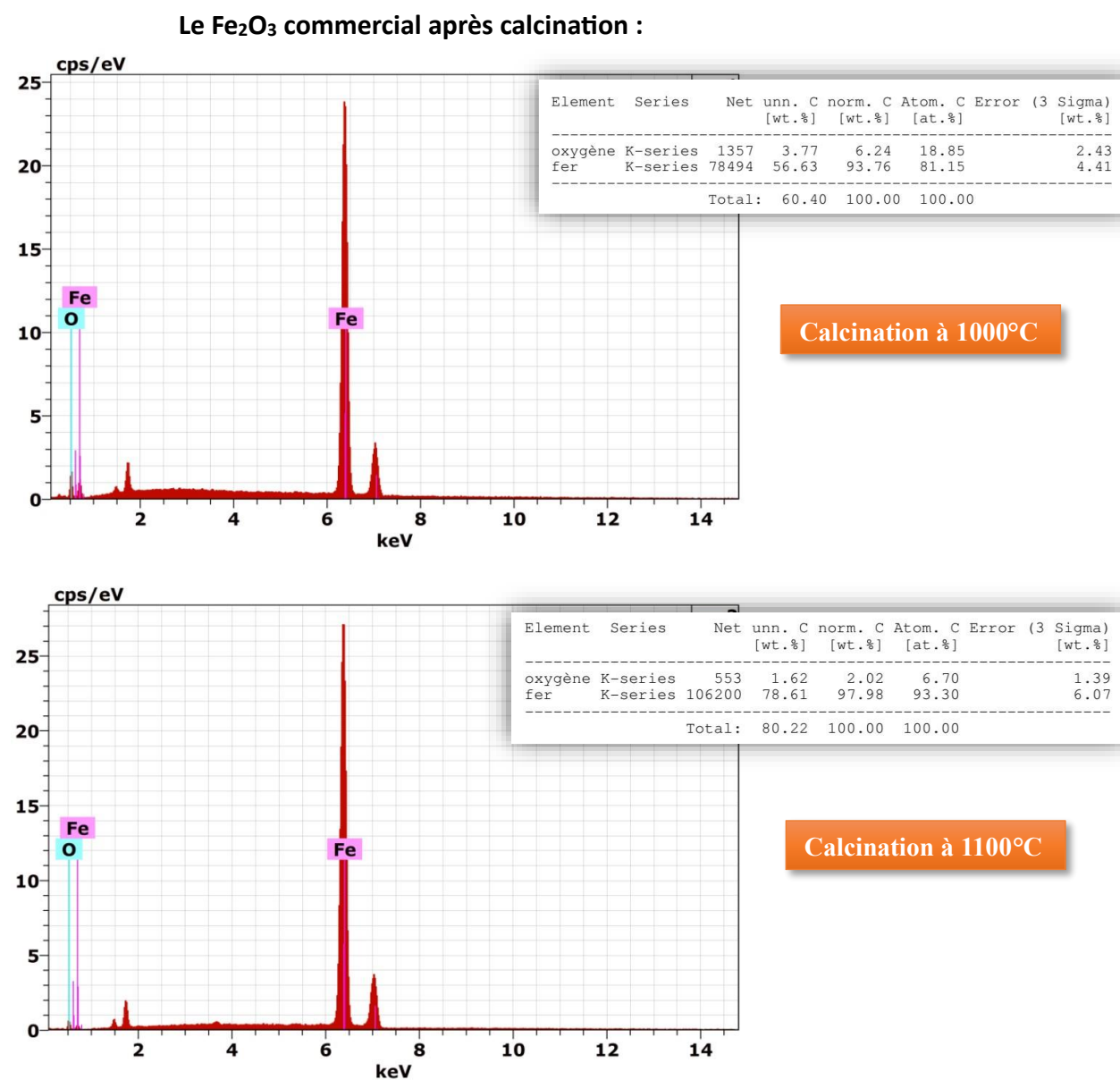
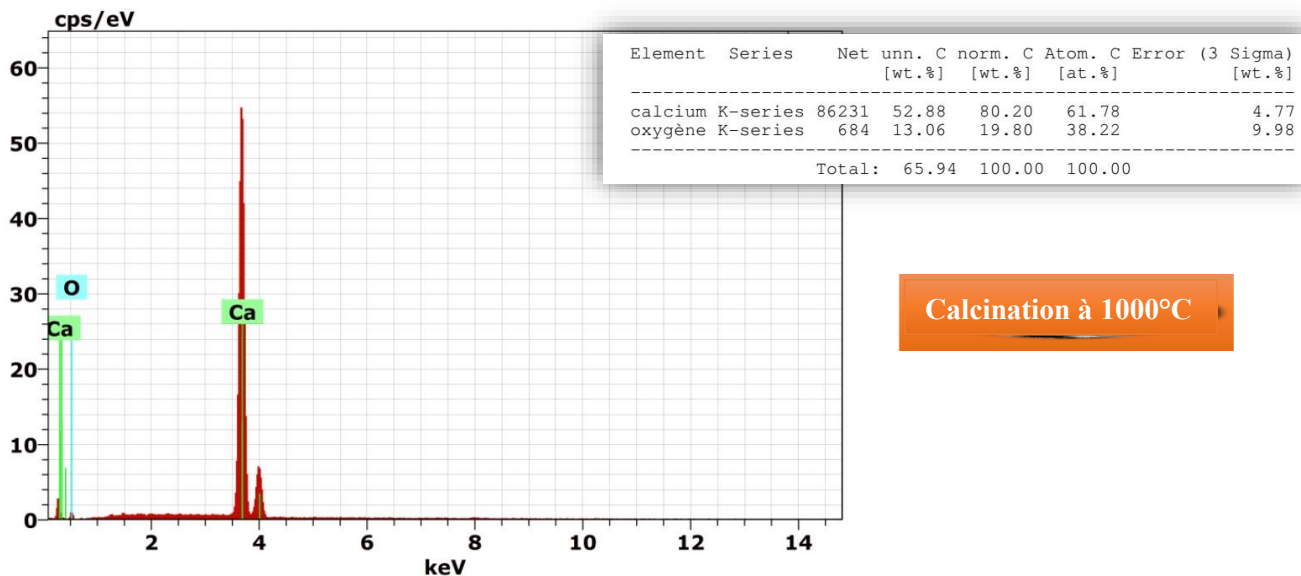
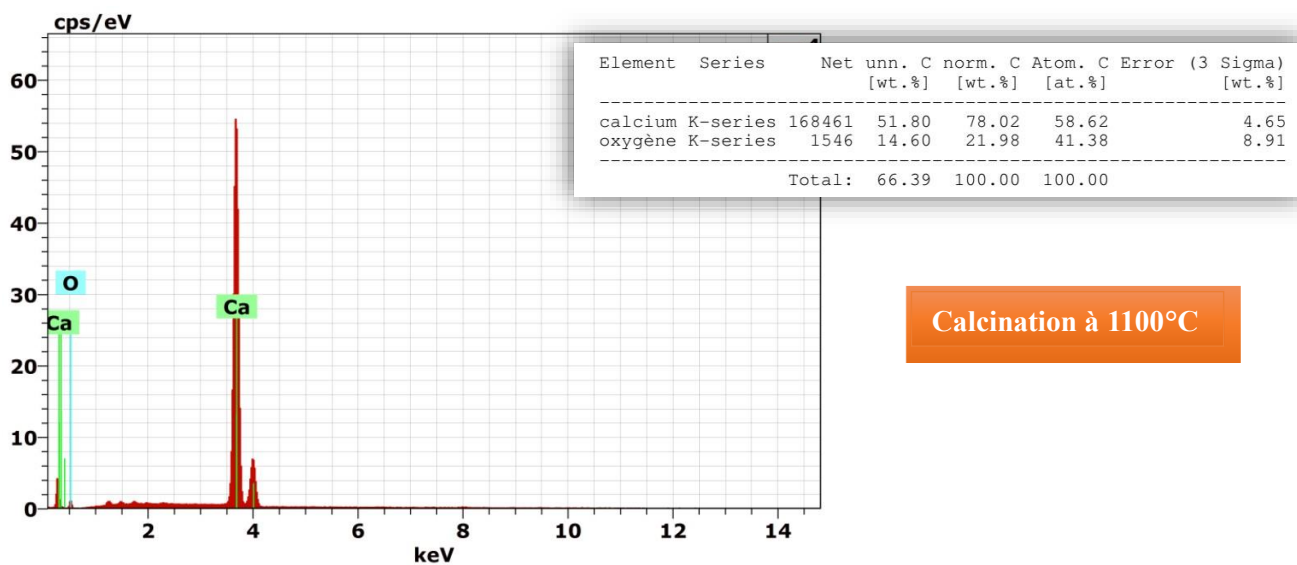


Figure .8 : Spectre EDX de Fe_2O_3 à 1000 et 1100°C.

Le CaO commercial après calcination :



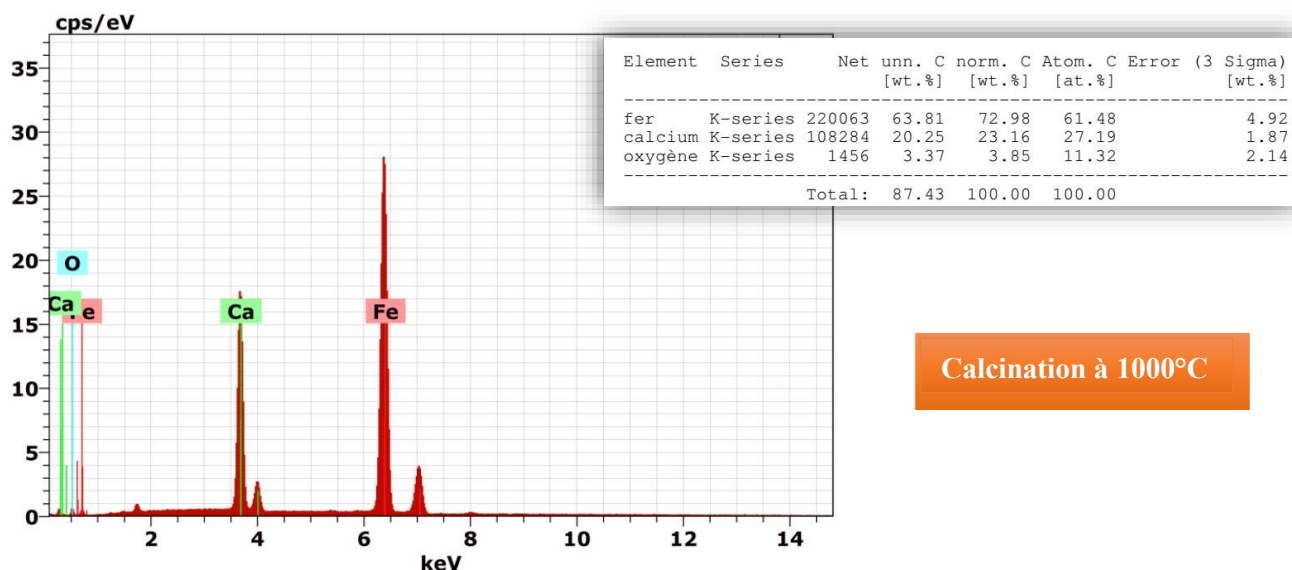
Calcination à 1000°C



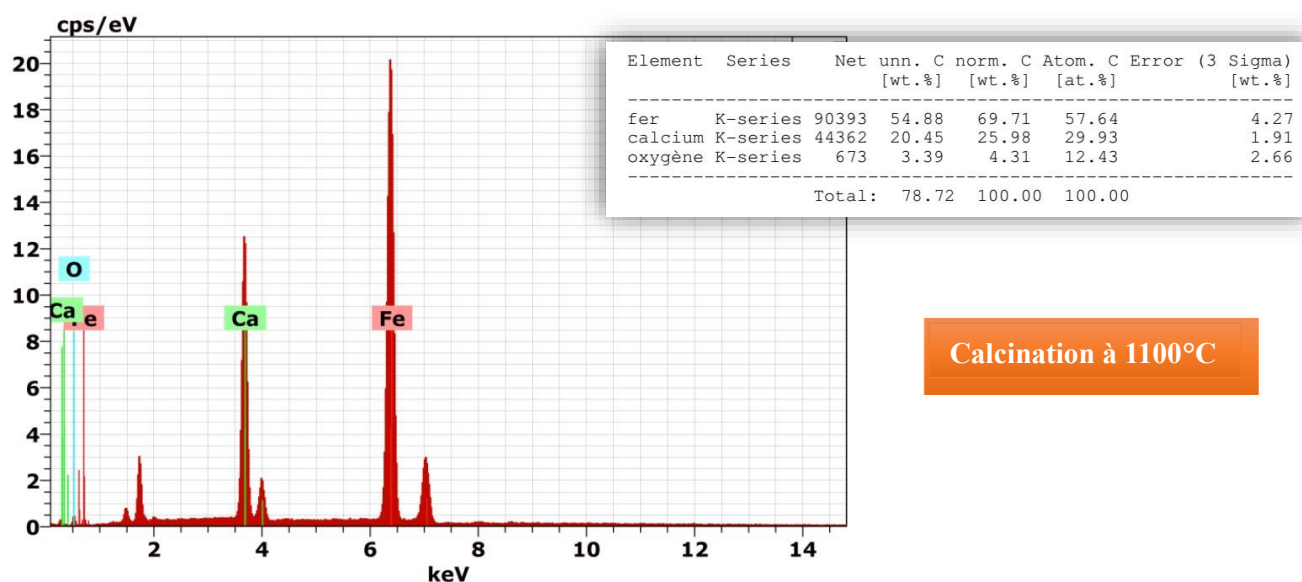
Calcination à 1100°C

Figure .9 : Spectre EDX de CaO à 1000 et 1100°C.

Le CaFe_2O_4 élaboré après calcination :



Calcination à 1000°C



Calcination à 1100°C

Figure .10 : Spectre EDX de CaFe_2O_4 à 1000 et 1100°C.

D'après les résultats de EDX pour les deux matériaux commerciaux étudiés, Fe_2O_3 et CaO , ainsi que le matériau élaboré CaFe_2O_4 , tous à 1000 et 1100°C, On remarque que, malgré le changement de la température de calcination mais le EDX confirme la formule et la stabilité de la structure.

2. La dépollution

2.1. Étude de l'effet du temps (la cinétique) :

Les résultats obtenus pour l'effet du temps de contact pour les deux types de lampes sont présentés dans le tableau suivant :

2.1.1. Lampe LED :

Tableau .1 : Les résultats cinétique pour la lampe LED

Temps	0h		1h		2h		3h		4h		5h		5h		7h	
	C mg/l	R %	C mg/l	R %	C mg/l	R %	C mg/l	R %	C mg/l	R %	C mg/l	R %	C mg/l	R %	C mg/l	R %
CaO (1100C°)	5.03	0	3.54	29.62	3.59	28.48	2.80	44.14	3.99	20.65	3.23	35.58	3.78	24.69	/	/
Fe ₂ O ₃ (1100C°)	5.03	0	4.46	11.33	4.64	7.73	4.43	11.85	4.86	3.30	4.09	18.63	4.44	11.53	/	/
CaFe ₂ O ₄ (1100C°)	5.03	0	3.45	31.41	3.26	35.10	3.24	35.42	3.72	25.90	4.45	11.37	3.82	23.96	/	/
CaO (1000C°)	5.03	0	3.50	30.74	3.51	30.09	3.48	30.81	4.14	17.66	3.73	25.73	3.91	22.18	/	/
Fe ₂ O ₃ (1000C°)	5.03	0	4.46	11.33	4.58	8.86	4.36	13.14	4.36	13.30	4.21	16.13	4.99	15.97	/	/
CaFe ₂ O ₄ (1000C°)	5.03	0	3.94	21.66	3.44	31.55	3.93	21.78	3.36	33.00	3.46	31.06	3.68	26.78	/	/

2.1.2. Lampe halogène :

Tableau .2 : Les résultats cinétique pour la lampe halogène

Temps	0h		1h		2h		h		4h		5h		5h		7h	
	C mg/l	R %	C mg/l	R %	C mg/l	R %	C mg/l	R %	C mg/l	R %	C mg/l	R %	C mg/l	R %	C mg/l	R %
CaO (1100C°)	5.03	0	4.05	19.36	3.40	32.27	3.15	37.20	1.50	70.13	2.59	48.34	1.57	68.68	/	/
Fe ₂ O ₃ (1100C°)	5.03	0	4.29	14.52	4.11	18.23	4.44	11.69	4.58	8.78	4.29	14.60	3.79	24.60	3.62	27.9
CaFe ₂ O ₄ (1100C°)	5.03	0	4.19	16.61	4.41	12.26	4.47	10.96	3.92	22.02	3.65	27.27	3.58	28.80	3.69	26.5
CaO (1000C°)	5.03	0	4.26	15.16	3.18	36.63	3.22	35.82	2.44	51.48	2.81	43.98	2.53	49.63	/	/
Fe ₂ O ₃ (1000C°)	5.03	0	4.49	10.64	4.41	18.47	4.16	17.10	4.31	14.19	3.94	21.62	3.74	25.49	3.30	34.29
CaFe ₂ O ₄ (1000C°)	5.03	0	4.60	8.46	4.57	9.11	4.40	12.34	3.63	24.36	3.38	27.75	3.74	25.57	/	/

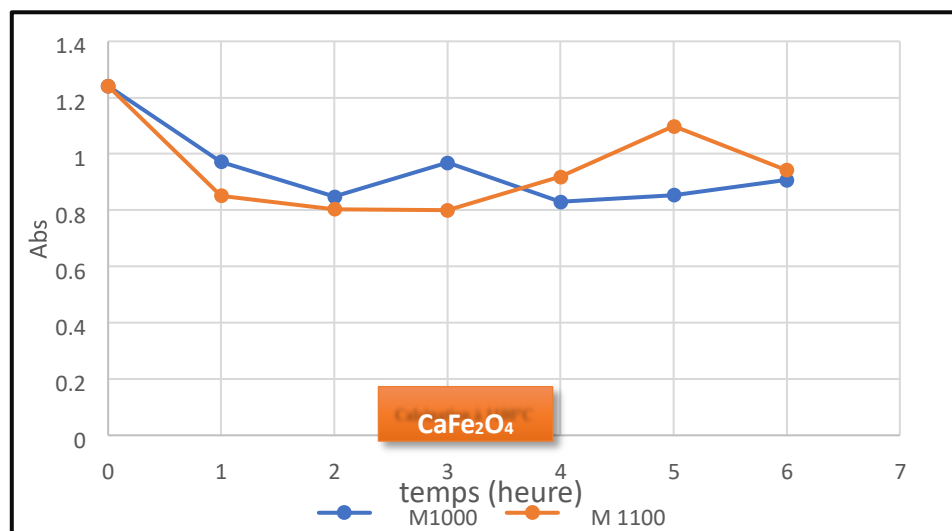
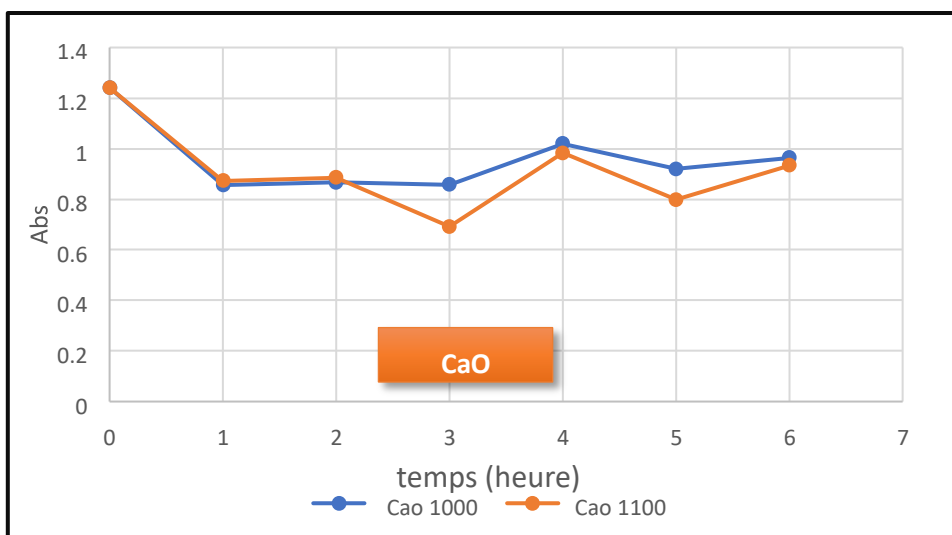
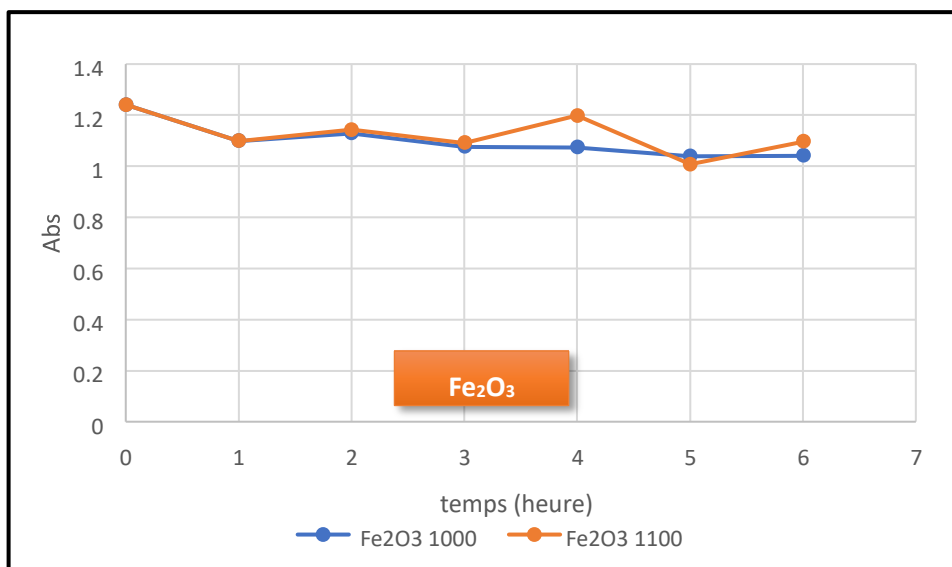
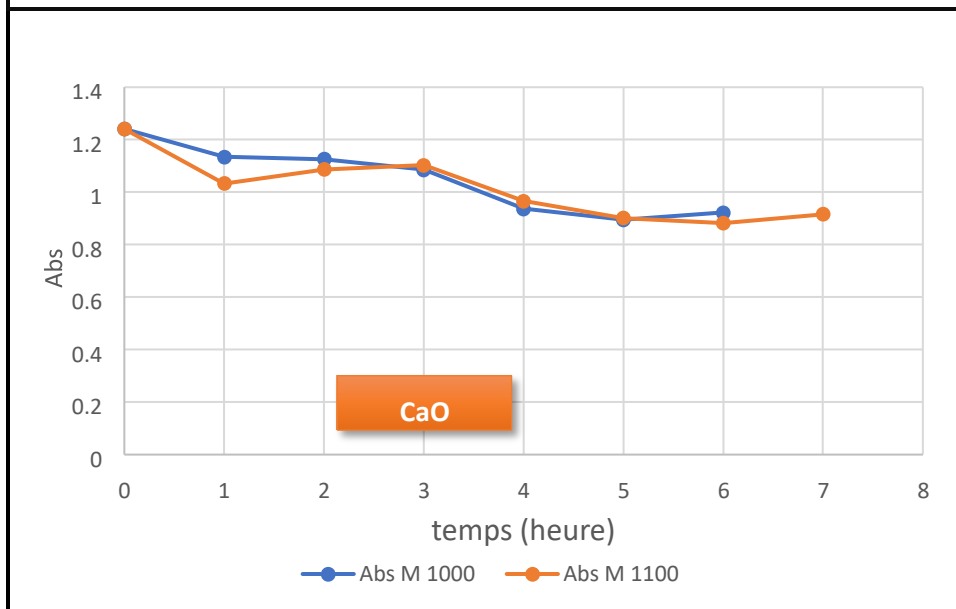
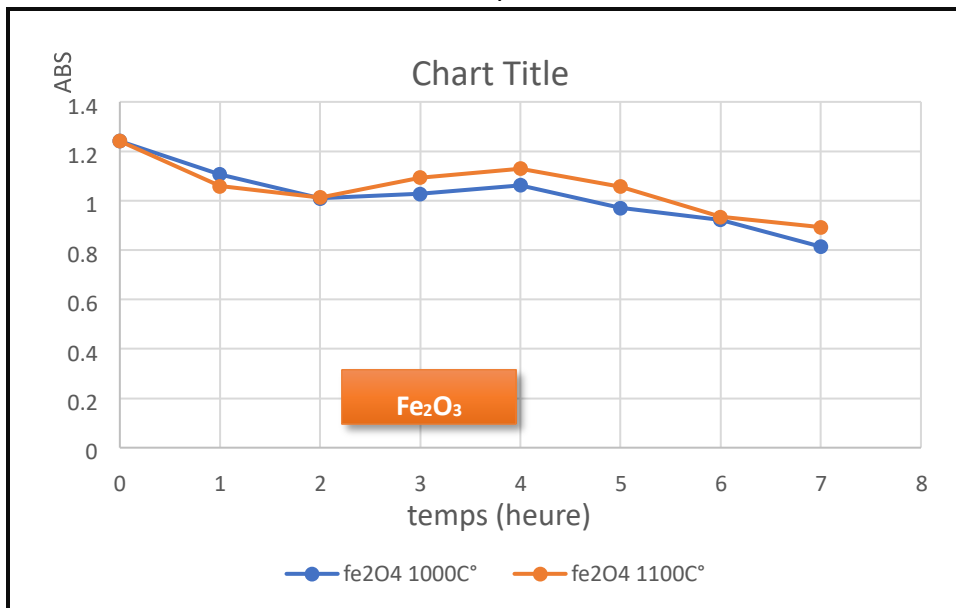


Figure .11: L'effet de temps de contact pour les deux températures de calcination pour la

lampe LED



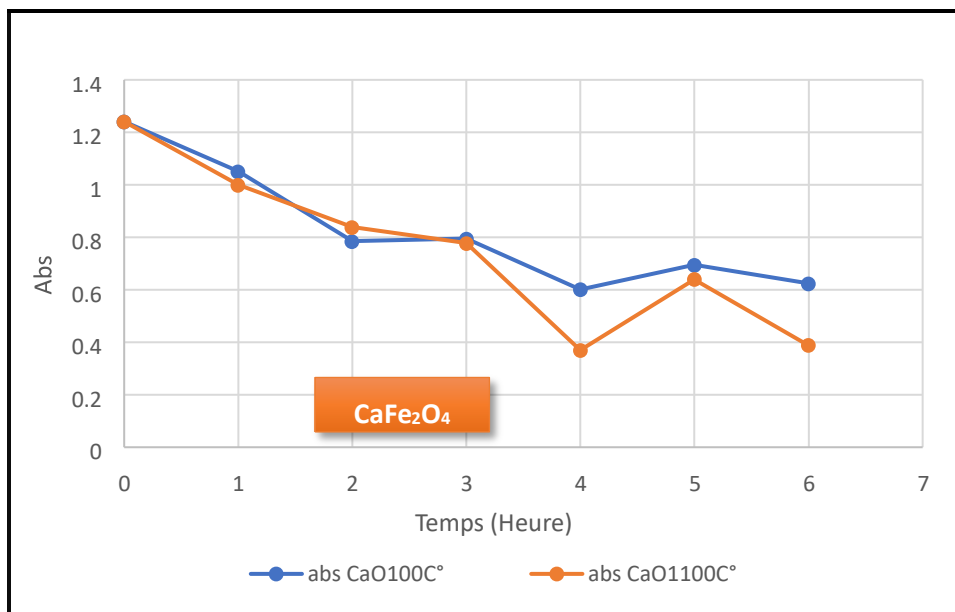


Figure .12: L’effet de temps de contact pour les deux températures de calcination pour la lampe halogène

Les résultats des milliers temps de contact pour les deux lampes sont illustré dans le tableau 3 suivant :

Tableau .3 : Les résultats des milliers temps de contact pour les deux lampes

Lampe LED						
Catalyseur	CaO		Fe ₂ O ₃		CaFe ₂ O ₄	
Température de calcination (°C)	1100	1000	1100	1000	1100	1000
Temps de contact (heure)	3	3	5	5	3	4
Concentration résiduelle (mg/L)	2.80	3.48	4.09	4.21	3.24	3.36
Rendement (%)	44.14	30.81	18.63	16.13	35.42	33.00
Lampe halogène						
Température de calcination (°C)	1100	1000	1100	1000	1100	1000
Temps de contact (heure)	4	4	7	7	6	5
Concentration résiduelle (mg/L)	1.50	2.44	3.62	3.30	3.58	3.38
Rendement (%)	70.13	51.48	27.9	34.29	28.80	27.75

1.1.3. Vérification de l'effet de l'adsorption (sans lumière)

Le tableau 4 suivant représente les résultats expérimentaux de l'effet de l'adsorption pendant une heure :

Tableau .4 : Les résultats d'effet d'adsorption

Catalyseur	CaO		Fe ₂ O ₃		CaFe ₂ O ₄	
	Température de calcination (°C)	1100	1000	1100	1000	1100
Temps de contact (heure)	1	1	1	1	1	1
Concentration résiduelle (mg/L)	4.60	4.28	4.12	4.55	4.26	4.10
Rendement (%)	8.54	14.76	17.99	9.43	15.16	18.39

2.2. Effet de pH :

Les résultats obtenus pour l'effet de pH pour les deux sources lumineuse sont présentés dans les tableaux 5 et 6 suivants :

2.2.1. Lampe LED :

Tableau .5 : Les résultats obtenus pour l'effet de pH sous la lampe LED

Catalyseur	Milieu				Temps de contact (heure)
	Acide		Basique		
Paramètre	C (mg/L)	R (%)	C (mg/L)	R (%)	
CaO 1100C°	4.03	19.84	2.02	59.74	3
Fe ₂ O ₃ 1100C°	4.00	20.33	1.31	73.86	5
CaFe ₂ O ₄ 1100C°	3.65	27.35	2.46	50.91	3
CaO 1000C°	4.46	11.21	2.77	44.83	3
Fe ₂ O ₃ 1000C°	4.18	16.86	2.04	59.25	5
CaFe ₂ O ₄ 1000C°	4.03	19.84	1.98	60.60	4

2.2.2. Lampe halogène :

Tableau .6 : Les résultats obtenus pour l'effet de pH sous la lampe halogène

Catalyseur	Milieu	
------------	--------	--

Paramètre	Acide		Basique		Temps de contact (heure)
	C (mg/L)	R (%)	C (mg/L)	R (%)	
CaO 1100°C	3.70	26.30	0.55	89.01	4
Fe ₂ O ₃ 1100°C	4.93	1.92	2.11	57.90	7
CaFe ₂ O ₄ 1100°C	4.93	1.92	2.26	54.96	6
CaO 1000°C	4.02	20.20	0.86	82.81	4
Fe ₂ O ₃ 1000°C	4.93	1.92	1.97	60.72	7
CaFe ₂ O ₄ 1000°C	4.03	19.76	1.17	76.68	5

Nous remarquons que le milieu basique avec une lampe LED donne de bons résultats par rapport au milieu riche en protons H⁺. Cela explique l'attraction électrostatique de notre polluant cationique avec la surface des catalyseurs. Notre matériau élaboré, CaFe₂O₄, donne de bons résultats avec les deux températures de calcination, qui varient entre 50 et 60%. Par contre, le Fe₂O₃ présente également un très bon taux d'élimination à 1100 °C, avec une valeur de 73,86%. On remarque aussi que la calcination à 1100°C est une température favorable pour les deux matériaux, CaO et Fe₂O₃, alors qu'à 1000°C, c'est la température idéale pour le CaFe₂O₄.

Pour la lampe halogène, les taux d'élimination pour le milieu basique sont Extraordinaires, surtout pour le CaO, avec une valeur de 89,01% à une température de 1100°C et de 82,81% à 1000°C. Cela nous amène à la conclusion que le CaO est caractérisé par un grand effet photocatalytique avec la lampe halogène, contrairement à la LED, dont la présence est nuisible par rapport aux autres catalyseurs. L'effet du Fe₂O₃ est inverse par rapport au CaO, ce qui signifie que le Fe₂O₃ est efficace avec la source lumineuse LED. Pour notre matériau élaboré, CaFe₂O₄, l'augmentation est remarquable avec la lampe halogène, mais toujours avec une température de calcination de 1000°C. Apparemment, c'est la température favorable pour le CaFe₂O₄.

2.3. Effet de la masse :

Les résultats obtenus pour l'effet de masse pour les deux sources lumineuses sont Présentés dans le tableau suivant

2.3.1. Lampe LED :

Tableau .7 : Les résultats obtenu par l'effet de masse des catalyseurs sous la lampe LED

Catalyseur	CaO 1100C°		Fe ₂ O ₃ 1100C°		CaFe ₂ O ₄ 1100C°		CaO 1000C°		Fe ₂ O ₃ 1000C°		CaFe ₂ O ₄ 1000C°	
	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)
10	2.02	59.7	1.31	73.8	2.46	50.91	2.77	44.83	2.04	59.25	1.98	60.60
15	2.84	43.3	2.83	43.6	2.62	47.90	2.96	41.09	2.76	45.08	2.69	46.37
20	2.82	43.8	2.85	43.3	2.70	46.24	2.90	42.32	1.87	62.63	2.68	46.67
25	2.76	45.0	2.57	48.8	3.20	36.24	2.66	47.10	2.62	47.78	2.71	46.00
30	2.45	51.0	2.93	41.6	3.20	36.36	1.57	68.70	2.58	48.51	2.48	50.54
35	2.29	54.3	2.78	44.5	3.26	35.01	2.80	44.22	2.77	44.89	2.66	47.04
40	1.98	60.4	2.72	45.8	3.30	34.28	2.68	46.61	2.59	48.33	2.47	50.72
Temps de contacte (heure)	3		5		3		3		5		4	

2.3.2. Lampe halogène :

Tableau .8 : Les résultats obtenu par l'effet de masse des catalyseurs sous la lampe halogène

Catalyseur	CaO 1100C°		Fe ₂ O ₃ 1100C°		CaFe ₂ O ₄ 1100C°		CaO 1000C°		Fe ₂ O ₃ 1000C°		CaFe ₂ O ₄ 1000C°	
	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)
10	0.55	89.01	2.11	57.90	2.29	54.4	0.86	82.8	1.97	60.83	1.17	76.68
15	0.05	98.95	1.91	62.01	1.61	67.84	0.18	96.31	2.1	58.25	2.00	60
20	0.07	98.58	2.13	57.60	1.50	70.05	0.09	98.15	1.53	69.58	2.44	51.46
25	0.08	98.34	1.81	63.98	1.82	63.79	0.08	98.22	1.23	75.54	2.29	54.28
30	0.05	98.83	1.75	65.02	2.12	57.72	0.20	96.01	1.48	70.57	2.41	51.89
35	0.06	98.65	2.14	57.29	2.20	56.06	0.2	95.88	2.1	58.25	1.98	60.60
40	0.18	96.25	2.02	59.80	1.97	60.66	0.14	97.17	1.3	74.15	1.73	65.57
Temps de contacte (heure)	4		7		6		4		7		5	

D'après les résultats de la lampe LED illustrés dans le tableau 7, on remarque que la masse de 10 mg donne de bons rendements à 1100°C pour le Fe_2O_3 et le CaFe_2O_4 , et 40 mg pour le CaO. De plus, à 1000°C, le CaFe_2O_4 présente un bon taux de dégradation avec 10 mg de notre matériau. En revanche, à 1000°C, le bon taux d'élimination pour le CaO est obtenu avec 30 mg et 20 mg pour le Fe_2O_3 .

Les résultats de la lampe halogène illustrés dans le tableau 8 sont toujours nettement meilleurs que les résultats de la lampe LED. On remarque qu'une masse de 10 mg donne un bon rendement à 1000°C pour le CaFe_2O_4 et 20 mg à 1100°C. Toutefois, pour le CaFe_2O_4 , une température de calcination de 1000°C offre toujours une meilleure élimination. En revanche, le catalyseur Fe_2O_3 est très favorable avec une masse de 25 mg à 1000°C et de 30 mg à 1100°C. Le CaO présente un rendement de 98,95% à une température de calcination de 1100°C avec une masse de 15 mg. Par analogie, lorsque l'on augmente la masse du catalyseur, les sites photocatalytiques augmentent également, mais ici, on constate le contraire. La seule explication est que l'agglomération des particules entre en jeu lorsque la masse augmente.

2.4. Effet de la concentration initiale :

Les résultats obtenus pour l'effet de la concentration initiale de BM pour les deux sources lumineuse sont présentés dans les tableaux 9 et 10 suivants :

2.4.1. Lampe LED :

Tableau .9 : Les résultats obtenus par l'effet de la concentration initiale sous la lampe LED

Catalyseur	CaO 1100C°		Fe ₂ O ₃ 1100C°		CaFe ₂ O ₄ 1100C°		CaO 1000C°		Fe ₂ O ₃ 1000C°		CaFe ₂ O ₄ 1000C°	
	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)
1	0.29	71	0.30	70	0.24	76	0.06	94	0.4	60	0.27	73
10	2.91	70.9	3	70	3.2	68	2.96	70.4	5.04	49.6	4.74	52.6
15	4.70	68.7	4.5	69.6	5	67	3	70	9.33	37	7.40	50
20	6.35	68.2	6.26	68.7	7.00	65	6.73	66.35	13	35	10.27	48
Temps de contacte (heure)	4		7		6		4		7		5	

2.4.2. Lampe halogène :

Tableau .10 : Les résultats obtenus par l'effet de la concentration initiale sous la lampe halogène

Catalyseur	CaO 1100C°		Fe ₂ O ₃ 1100C°		CaFe ₂ O ₄ 1100C°		CaO 1000C°		Fe ₂ O ₃ 1000C°		CaFe ₂ O ₄ 1000C°	
	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)	C (mg/l)	R (%)
1	0.11	89	0.40	60	0.3	70	0.09	91	0.30	70	0.35	65
10	1.25	87.5	4.34	56.6	3.08	69.2	1.25	87.5	4.34	66.6	4.34	56.6
15	2.11	85.93	6.98	53.46	4.66	68	2.87	80.86	6.81	54.6	7	53.3
20	4.30	78.5	11.5	42.5	9.80	51	5.35	73.25	11.5	42.5	12	40
Temps de contacte (heure)	4		7		6		4		7		5	

Dans l'effet de la concentration initiale pour les deux sources lumineuses, on remarque en général que la concentration de 1 mg/L donne les meilleurs taux de dégradation, cela est dû à la disponibilité des sites photocatalytiques à faible concentration. Nous constatons dans les tableaux 9 et 10 que les rendements obtenus en utilisant la lampe halogène sont meilleurs que ceux obtenus avec la lampe LED. Le CaO se caractérise à 1100°C par un taux d'élimination de 94% avec la LED et de 91% avec la lampe halogène. Notre matériau élaboré, le CaFe₂O₄, et le Fe₂O₃ donnent des rendements variables entre 60% et 75% pour les deux températures de calcination, mais ils sont très fonctionnels lorsque l'on utilise une lampe halogène.

Conclusion générale :

En conclusion, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) confirme la formation réussie de la phase CaFe_2O_4 avec un pourcentage d'élaboration de 100% à une température de calcination de 1100°C . Cependant, à une température de 1000°C , une phase secondaire des réactifs est observée avec un taux de 36%. Les spectres infrarouges de Fe_2O_3 , CaO et CaFe_2O_4 révèlent des bandes d'absorption spécifiques associées aux vibrations des liaisons chimiques présentes dans ces composés. Les bandes d'absorption observées fournissent des informations sur les liaisons Fe-O-Fe, Fe-O, O-Fe-O pour Fe_2O_3 , et les liaisons CO_2 , Ca-O, Fe-O pour CaO . Les caractéristiques d'absorption dans le spectre infrarouge permettent de caractériser et d'identifier ces composés chimiques. Pour le MEB l'analyse de la distribution des cristaux de Fe_2O_3 et de CaFe_2O_4 à différentes températures de calcination révèle des variations de taille, de densité et d'agglomération. Les cristaux de Fe_2O_3 montrent des diamètres variant entre 0,3 et 6 μm , avec une présence accrue d'agglomérations à 1000°C . Les cristaux de CaFe_2O_4 présentent une distribution semi-homogène avec des diamètres de cristallites de 2 à 9 μm , et une augmentation du nombre d'agglomérations à 1100°C . Ces observations mettent en évidence l'effet de la température de calcination sur la structure et la morphologie des cristaux formés. Les résultats de l'analyse EDX confirment que les deux matériaux commerciaux, Fe_2O_3 et CaO , ainsi que le matériau élaboré CaFe_2O_4 , conservent leur formule et leur structure stable, même avec le changement de température de calcination entre 1000 et 1100°C . Cela indique la robustesse des composés et leur capacité à maintenir leur composition chimique et leur intégrité structurale à différentes conditions de traitement thermique.

On conclure aussi pour les résultats de l'effet de pH démontrent que le milieu basique avec une lampe LED présente de bons résultats, avec un taux d'élimination de notre polluant cationique compris entre 50% et 60% pour le matériau CaFe_2O_4 . Le Fe_2O_3 affiche également un taux d'élimination élevé de 73,86% calciné à de 1100°C . La lampe halogène se révèle particulièrement efficace dans un milieu basique, avec un taux d'élimination de 89,01% pour le CaO à 1100°C et de 82,81% à 1000°C . Ces pourcentages soulignent l'importance des paramètres de source lumineuse et de température de calcination pour maximiser l'efficacité des catalyseurs. Les résultats de l'effet de masse de notre étude montrent que les rendements

varient en fonction de la masse du catalyseur et de la température de calcination. Pour la lampe LED, des taux d'élimination élevés sont obtenus à 1100°C avec 10 mg de Fe_2O_3 et CaFe_2O_4 , ainsi qu'avec 40 mg de CaO . À 1000°C, le CaFe_2O_4 présente de bons résultats avec 10 mg, tandis que le CaO nécessite 30 mg et le Fe_2O_3 20 mg. Pour la lampe halogène, des rendements supérieurs sont observés par rapport à la lampe LED. 10 mg de CaFe_2O_4 à 1000°C et 20 mg à 1100°C donnent de bons résultats. Le Fe_2O_3 présente une efficacité notable avec 25 mg à 1000°C et 30 mg à 1100°C. Pour le CaO , un taux d'élimination de 98,95% est obtenu à 1100°C avec 15 mg. Ces observations suggèrent que l'agglomération des particules pourrait influencer les résultats lorsque la masse du catalyseur est augmentée. On conclure aussi que, nos résultats mettent en évidence l'effet de la concentration initiale et de la source lumineuse sur les taux de dégradation. Une concentration de 1 mg/L montre les meilleurs rendements, grâce à la disponibilité des sites photocatalytiques à faible concentration. Les tableaux 9 et 10 démontrent que la lampe halogène offre de meilleurs résultats que la lampe LED. Le CaO présente un taux d'élimination de 94% à 1100°C avec la LED et de 91% avec la lampe halogène. Le matériau CaFe_2O_4 et le Fe_2O_3 montrent des rendements variables entre 60% et 75% pour les deux températures de calcination, mais ils sont particulièrement fonctionnels avec la lampe halogène.

Les références

- [1]- DEGREMONT, memento technique de l'eau, Tom 1, copyright dy Degrémont 183 avenue du 18 juin 1940-92508reil-Malmaison cedex, page chapitre 01
- [2]- BENKADDOUR B, « Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie)», Thèse de doctorat, Université De Perpignan VIA Domitia, et Université De Mostaganem, Préparée au sein de l'école doctorale ED305 et des unités de recherche,année 2018.
- [3]- CHOCHAT.B, « Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et assainissement », Edition Techniques et documentations, Paris, année 1997, pp1124.
- [4] -KHETTAB, « Traitement des eaux potables Edition OPU », Alger, année1992, pp 22-151.
- [5] -BAUM ONT S, CAMARD J-P, LEFRANC A, FRANCONI A, « Réutilisation des eaux usées épurées :risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France », Institut d'aménagement et d'urbanisme de la région Ile-de-France. Année 2005
- [6] -« Retour d'expérience des opérations de lutte contre la pollution diffuse d'origine agricole AgroParisTech-ENGREF », Centre de Montpellier 17p.
- [7] -ADOUR L, LARIBI-HABCHI H, ARBIA KHATRAOUI W, "traitement des eau usée ,» Edition 1.03.5870, office des publications universitaires :4-2019, année 2^{em} semestre 2018, P-9-1011-25-28-29-58
- [8] -PERRIN, R, PSCHARFF, J « Chimie industrielle », 2émeEdition Dunod, année1999, Paris (pp.661-679).
- [9] -GUECHI EL-KHAMSSA, « Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorobans non conventionnels et à faible coût », Thèse De Doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba,années 2013.
- [10] - CHIKIHI, K. « Adsorption du zinc sur la bentonite de maghnia ». Master Académique, Université Kasdi Merbah. Année 2013

- [11] - LEMLIKCHI W, « élimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-precipitation », thèse de doctorat, université mouloud mammeri tizi ouzou, année 2012.
- [12] - BOUSNOUBRA I, « Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO », thèse de doctorat, université des frères mentouri-constantine1, années 2017
- [13] – ALIOUCHE S, « Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO₂/UV et ZnO/UV). Cas de la transformation photocatalytique du Jaune d'alizarine sur un support transformé : ZnO-Bi₂O₃/UV », thèse de doctorat, université des frères mentouri constantine, année 2017
- [14] - DJELLOUL C, « Experimentation modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles », Thèse de doctorat, Université mohamed khider de biskra, année 2014
- [15] - Wu J. J., MURUGANANDHAM M, YANG J. S., et LIN S. S., « Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH », Catal. Commun , 7 (2006) 901-906.
- [16] –MOHEY EL-DEIN A, Libra J.A. et Wiesmann U., « Mechanism and kinetic model for decolorization of the azo dye reactive black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation », Chemosphere, 52 (2003) 1069-1077
- [17] - YANG S.Y, WANG P, YANG X, WEI G, ZHANG W.Y et SHAN L, « A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: microwave-activated persulfate oxidation », J. Environ. Sci, 21 (2009) 1175-1180.
- [18] - SAIEN J, Soleymani A.R et SUN J.H, « Parametric optimization of individual and hybridized AOPs of Fe²⁺/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ for rapid dye destruction in aqueous media », Desalination, 279 (2011) 298–305.
- [19] - FASSI S, Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu

aqueux homogène et hétérogène, thèse de doctorat, université constantine 1, année 2014.

- [20] -PAGGA U., BROWN D., Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [21] -LEMLIKCHI W., BELAICHA N., OUBAGHA N., MECHERRI M.O., SHARROCK P. « adsorption versus coprécipitation d'alizarine sulfonate sur hydroxyapatite ivème séminaire nationale matériaux, procédés et environnement boumerdes », année 2012.
- [22] – LEMLIKCHI W, KHALDI S, BENCHAITA S, OUBAGHA N, MECHERRI M.O, LOUNICI H « élimination des colorants textiles par électrocoagulation bipolaire (ecb) en solution aqueus » ,la 6ème journée scientifique sur le traitement et la réutilisation des eaux, jstre'12, blida le 20 juin 2012, faculté des sciences de l'ingénieur, département de chimie industrielle en collaboration avec le laboratoire de génie chimique, université saad dahlab, blida1.
- [23] -MELLEBENALIOUA B, contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photocatalyse, thèse de doctorat, université abdelhamid ibn badis mostaganem.
- [24] –BENHAMOUDA K, « dégradation photochimique des colorants cationiques sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse » , thèse de doctorat, université des frères mentouri constantine ,année 2017.
- [25] – BARRIOT P, DANEL V : Intoxications aiguës en réanimation, Groupe liaisons S.A. 2^{ème} édition (1999).
- [26] -LARBI N, « valorisation d'un déchet organique - application au traitement des polluants », université abdelhamid ibn badis mostaganem, 2019.
- [27] -SALAH. Z, « Conception d'un photo réacteur à double enveloppe application à l'élimination d'un polluant par adsorption et photocatalyse », thèse de Doctorat dissertation, année 2012.
- [28]-HERRMANN, J.M. «Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants». Catalysis today, p115-129. in 1999

- [29] -HELALI, S. « Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV_A/UV_B) », thèse Doctoral, année 2012
- [30] - AHMIA N, BECHTALAH H, « Etude photocatalytique et photoélectrochimique de quelques semi-conducteurs », mémoire master, année 2019/2020
- [31]-HERRMANN, J. M. 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- 65. In 2005
- [32]-DJELLABI, R. « Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels », thèse de Doctorat-LMD en Chimie, Université Badji Mokhtar–Annaba, année 2015.
- [33] -OLLIS, D. F., & AL-EKABI, H. « 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 November, 1992.
- [34] -VIESSMAN, W., HAMMER, M. J., PEREZ, E. M., & CHADIK, P. A. «Water supply and pollution control» ,1998.
- [35] - AMINA ET BALI, « 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 », thèse de Doctoral , Université Mohamed Khider Biskra, année 2013.
- [36] -SALAME, B. « Mesure de charges dans les matériaux semi-conducteurs et les métaux avec une méthode élasto-électrique », Doctoral dissertation, année 2015
- [37] -BOURAS, M. S, « DOCTORAT ES-SCIENCES », (Doctoral dissertation, Université Ferhat Abbas Sétif),2015.
- [38] -MEZRAG, F. « Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semiconducteurs », thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra.

- [39] -DEPARTEMENT E.E.A, « Physique et technologie des composants de puissance », UNIVERSITÉ DE BORDEAU 1,2003
- [40] -SCHIAVO.D, «Modeling Radiation Effects on a Triple Junction Solar Cell using Silvaco », atlas naval postgraduate school monterey ca, In2012.
- [41] -BENAICHA, A, « synthèse et propriétés des oxydes LaFe_{1-x}Cu_xO₃ », thèse Doctorat, Université Mohamed, Khider-Biskra, année 2018
- [42] -ZHENG F, & PEDERSON L. R, «Phase behavior of lanthanum strontium manganites Journal of The Electrochemical Society».
- [43] – BENCHENAA I, « contribution des caractérisations photocatalytiques et de l'analyse de surface pour l'application de propriétés photocatalytiques en surface de substrats organiques (textiles et papiers) », thèse de doctorat, l'universite clude bernard lyon 1, aneé 2014.
- [44] -BOUAM H & SOUFI C, « Etude comparative sur la synthèse des Oxydes mixtes de structure pérovskite », Mémoire master, universite mohamed khider de biskra, année 2021-2022.
- [45] -BELAKROUM, K. « Magnétisme et structure dans le système spinelle Cu_yCr_yZr_{2-y}Se₄ »
- [46]-CASBEER, E., SHARMA, V. K., & LI, X. Z. « Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: a review», Separation and Purification Technology, 87, 1-14, in2012
- [47] -LEBID, M. « Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO₃ » thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra), année 2012.
- [48] -MENASRA.H, « Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire », thèse Doctorat, Université Mohamed Khider Biskra), année 2015.

- [49] – YAHIAOUI N, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammerim de Tizi Ouzou, année 2012
- [50] - ADDALA S, « Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Y_2O_3 dispersées dans les matrices diélectrique KBr, KCl et NaCl », Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, année 2015.
- [51] -NASSIMA L, « Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires $MgAl- CO_3$: Intercalation de la L- tyrosine par reconstruction », université FA Sétif, année 2008.
- [52]-SHARMA V, and BHARDWAJ A, «Scanning electron microscopy (SEM) food quality evaluation", Evaluation Technologies for Food Quality», Elsevier, pp. 743-761, 2019.
- [53]: "energy-dispersive x-Ray spectroscopy", article scientifique, from: nanofiber composites forbiomedicale Applications, année 2017.