

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR 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 Organique

**Thème**

**Synthèse de spinelles ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ) par deux méthodes et leur  
application dans la dépollution photocatalytique des eaux  
usées par dégradation du bleu de méthylène sous  
irradiation LED**

**Soutenu le : 04/07/2023**

**Présenté par :**

**BENKADDOUR Lamia**

**Devant le jury :**

Mme. BENSEMMANE Nachida	MCB	Présidente
Mr. BOUMESSAIDIA Salman	MCB	Examineur
Mme. ESSEID Chahrazed	MCB	Promotrice
Mr. CHINI Zine Labidine	MAA	Co-promoteur

**Année universitaire 2023/2024**

## **Remerciements**

*Nous exprimons notre gratitude envers Allah Tout-Puissant pour nous avoir accordé la capacité de poursuivre notre parcours académique et la force nécessaire pour mener à bien ce travail.*

*Nous tenons également à remercier chaleureusement tous ceux qui ont contribué à son achèvement, en particulier **Mr. CHINI. Z-L** et **Mme ESSIED. C** pour leur encadrement et leurs précieux conseils.*

*Nos remerciements vont également à **Mr. BOUMSAIDIA. S** et à **Mme. BENSEMMANE. N** pour avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Enfin, nous sommes reconnaissants envers **Mme SALHI. N** Chef de spécialisation, ainsi que toute l'équipe du laboratoire pédagogique de chimie de la matière de l'Université BLIDA 1.*

## *Dédicaces*

*Du profond de mon cœur, ce travail est dédié à tous ceux qui me sont  
chers*

A la femme qui me souffrent sans me laisse souffrir, qui n'a jamais dit  
non âmes exigences et qui fait l'impossible pour me rend heureux : mon  
adorable mère **Karima**

A l'homme qui a toujours été à mes côtés pour me se tenir et  
m'encourager et qui jamais me dit non : mon cher père **Mohamed**

A mon fiancé **chahine** pour son amour, pour sa grande patience, Je le  
remercie surtout pour son soutien moral ininterrompu et ses nombreux  
conseils tout le long de ma thèse.

A mes chers frères **Younes nasreddine et zaki**

A mes très chers tantes **Nassima, noura, lila, wissem, meriem et  
manel** qui n'ont pas cessé conseilles courages et soutenir

A mes meilleures amies proches : Ihcene, Ryma, Ines ,Rania ,Manel et  
Hasna.

## ملخص

هدفت هذه الدراسة إلى تصنيع وتوصيف مادة  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  باستخدام أساليب تعتمد على الأكسيدات والكلوريدات، مقبلة كفاءتها الفوتوكاتاليتية في تحلل صبغة البلو ميثيلين تحت مصباح LED، مع درجات حرارة التكليس تتراوح بين 800 و1100 درجة مئوية. تحقق الطريقة المعتمدة على الأكسيدات أقصى الحذف يبلغ %86.73 عند 1100 درجة مئوية لمدة 12 ساعة، على الرغم من تكاثر الجسيمات عند زيادة كتلة المحفز، مما يقلل من كفاءة المواقع النشطة. بالمقابل، تعمل الطريقة المعتمدة على الكلوريدات بشكل أفضل عند 1000 درجة مئوية، حيث تصل إلى %82.70 كحد أقصى للتبييض مع أقل تكاثر وأفضل كفاءة للمواقع النشطة. ومع ذلك، يُلاحظ ظواهر الاحتراق عند 1100 درجة مئوية، مما يؤثر سلباً على أداء المحفز. تتفاوت أيضاً تأثير التركيز الابتدائي على عملية النزاع بشكل كبير. بالنسبة للمحفز القائم على الأكسيدات بكتلة مثلى تبلغ 40 ملغ، تُظهر درجات التكليس عند 1000 درجة مئوية و1100 درجة مئوية لمدة 9 ساعات تعتبر تحسين ظروف التكليس، وكمية المحفز أمراً حيوياً لتعظيم كفاءة الفوتوكاتاليتية لهذه المواد، كما يتم تأكيده من خلال توصيفها بواسطة الطيفية الأشعة تحت الحمراء بالتحويل الفوري (FTIR).

**الكلمات المفتاحية:**  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  التلوث، الأزرق الميثيلين و التحفيز الضوئي

## Résumé

Cette étude explore la synthèse et la caractérisation du matériau  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  par des méthodes à base d'oxydes et de chlorures, évaluant leur efficacité photocatalytique pour la dégradation du bleu de méthylène sous irradiation LED, avec des températures de calcination entre 800 et 1100°C. La méthode à base d'oxydes atteint une décoloration maximale de 86,73% à 1100°C pendant 12 heures, malgré une agglomération accrue à haute masse catalytique, réduisant l'efficacité des sites actifs. En contraste, la méthode à base de chlorures fonctionne optimalement à 1000°C, atteignant 82,70% de décoloration maximale, avec moins d'agglomération et une meilleure efficacité des sites actifs. Cependant, à 1100°C, des phénomènes de brûlure sont observés, altérant la performance du catalyseur. L'optimisation des conditions de calcination et de la quantité de catalyseur pour maximiser l'efficacité photocatalytique de ces matériaux, comme validé par la caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

**Mots clé :** Pollution, Bleu de méthylène, Photocatalyse et  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

## **Abstract**

This study explores the synthesis and characterization of  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  material using oxide and chloride-based methods, evaluating their photocatalytic efficiency for methylene blue degradation under LED irradiation, with calcination temperatures ranging from 800 to 1100°C. The oxide-based method achieves a maximum decoloration of 86.73% at 1100°C for 12 hours, despite increased agglomeration at higher catalytic mass, thereby reducing active site efficiency. In contrast, the chloride-based method performs optimally at 1000°C, achieving 82.70% maximum decoloration with less agglomeration and improved active site efficiency. However, at 1100°C, combustion phenomena are observed, adversely affecting catalyst performance. Optimization of calcination conditions and catalyst quantity is crucial to maximize the photocatalytic efficiency of these materials, as validated by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) characterization.

**Keywords :** Pollution, Methylene blue, Photocatalysis and  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

## SOMMAIRE

*Remerciements*

*Dédicaces*

ملخص

Résumé

abstract

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des Abréviations

Introduction générale ..... 1

### CHAPITRE I : RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES

#### PARTIE A : POLLUTION DES EAUX USEES & LES COLORANTS

I.1	Pollution des eaux usées .....	3
I.1.1	Introduction .....	3
I.1.2	Définition les pollutions des eaux usées : .....	3
I.1.3	Classification de la pollution de l'eau : .....	3
I.1.3.1	Domestique .....	3
I.1.3.2	Urbain .....	4
I.1.3.3	Industrielle .....	4
I.1.3.4	Agricole .....	4
I.1.4	Caractéristiques des eaux usées : .....	4
I.1.4.1	La température .....	5
I.1.4.2	Le potentiel d'Hydrogène (pH) .....	5
I.1.4.3	La turbidité.....	5
I.1.4.4	Les matières en suspension (MES) .....	6
I.1.4.5	La conductivité électrique (CE) .....	6
I.1.4.6	La demande biochimique en oxygène (DBO <sub>5</sub> ) .....	6
I.1.4.7	La demande chimique en oxygène (DCO) .....	7
I.1.5	Les différents types de pollution des eaux .....	7
I.1.5.1	La pollution physique .....	8
I.1.5.2	La pollution chimique .....	8
I.1.5.3	La pollution organique : contenant des polluants organiques.....	8
I.1.6	Traitement des eaux usées.....	9

I.1.6.1	Traitements Physiques .....	9
I.1.6.2	Traitements Biologiques .....	10
I.1.6.3	Traitements Chimiques .....	10
I.2	Généralité sur les colorants .....	11
I.2.1	Introduction .....	11
I.2.2	Définition .....	11
I.2.3	Généralités.....	12
I.2.4	Types de colorants.....	12
I.2.4.1	Synthétique .....	13
I.2.4.2	Naturels .....	13
I.2.5	Classification des colorants.....	13
I.2.5.1	Classification technologique.....	13
I.2.5.2	Classification chimique.....	15
I.2.5.2.1	Colorants anthraquinoniques.....	15
I.2.5.2.2	Les colorants indigoïdestirent .....	15
I.2.5.2.3	Classification tinctoriale.....	16
I.2.6	Le bleu de méthylène .....	19
I.2.6.1	Définition .....	19
I.2.6.2	Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène .....	19
I.2.6.3	Utilisations du bleu de méthylène.....	20
I.2.6.4	Toxicité de bleu méthylène.....	21

## **PARTIE B : PHOTOCATALYSE, MATERIAUX & LES SEMI-CONDUCTEURS**

I.1	Photocatalyse .....	22
I.1.1	Introduction .....	22
I.1.2	La photocatalyse Principe et Généralité.....	22
I.1.2.1	Définition .....	22
I.1.3	La photocatalyse hétérogène .....	22
I.1.3.1	Définition .....	22
I.1.3.2	Principe de la photocatalyse.....	23
I.1.3.3	Aspect cinétique.....	24
I.1.3.4	Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène .....	24
I.1.3.5	Paramètres fondamentaux en photo-catalyse hétérogène .....	25
I.1.3.5.1	La masse de Photocatalyseur .....	25
I.1.3.5.2	La longueur d'onde .....	25
I.1.3.5.3	La concentration initiale en réactif.....	26

I.1.3.5.4	La température .....	26
I.1.3.5.5	Le flux photonique .....	26
I.1.3.6	Avantages de la Photocatalyse .....	27
I.2	Matériaux .....	28
I.2.1	Définition .....	28
I.2.2	Les différents types de matériaux.....	28
I.2.2.1	Isolants .....	28
I.2.2.2	Les matériaux Conducteurs .....	29
I.2.2.3	Semi-conducteurs.....	29
I.3	Semi – conducteurs .....	30
I.3.1	Généralités sur les semi-conducteurs .....	30
I.3.2	Définition .....	31
I.3.3	Terminologie .....	32
I.3.4	Les types de semi-conducteurs.....	33
I.3.4.1	Semi-conducteurs intrinsèques .....	33
I.3.4.2	Semi-conducteur dopé .....	33
I.3.4.3	Semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse hétérogène .....	34
I.3.4.3.1	Pérovskite.....	34
I.3.4.3.2	Spinelle.....	34
I.3.4.3.3	Pyrochlore .....	35
I.3.5	Techniques Caractérisation des semi-conducteurs.....	36
I.3.6	Activité photocatalytique de quelque structure spinelle .....	37
I.3.6.1	Ferrite spinelle .....	37
I.3.6.1.1	Définition .....	37
I.3.6.1.2	Applications de ferrite spinelle .....	37
I.3.7	Méthodes de synthèse les ferrites spinelles.....	38
I.3.7.1	Préparation des précurseurs .....	39
I.3.7.2	Mélange des précurseurs.....	39
I.3.7.3	Traitement thermique.....	39
I.3.7.4	Refroidissement et broyage.....	39
I.3.7.5	Éventuellement, étapes supplémentaires .....	39
<b>Chapitre II : Matériels et méthodes</b>		
II.1	Matériel, produits et méthodes utilisés .....	40
II.1.1	Matériels .....	40
II.1.1.1	Montage utilisé (chambre de dégradation) .....	40

II.1.1.2	Four à moufle .....	40
II.1.1.3	La balance analytique .....	41
II.1.1.4	Plaque agitatrice.....	41
II.1.1.5	Creuse en porcelaine .....	41
II.1.1.6	Mortier en agate .....	41
II.1.1.7	La source lumineuse (Lampe LED).....	41
II.1.1.8	Autres matériels : .....	41
II.1.2	Les produits utilisés .....	41
II.1.2.1	Le polluant utilisé (bleu de méthylène).....	41
II.1.2.2	Chlorure de sodium NaOH .....	42
II.1.2.3	Oxyde de calcium .....	43
II.1.2.4	Oxyde ferrique .....	43
II.1.2.5	Chlorure de calcium.....	44
II.1.2.6	Chlorure ferrique.....	44
II.1.3	Les modes opératoires .....	44
II.1.3.1	Synthèses des spinelles $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .....	44
II.1.3.1.1	A base d'Oxydes .....	44
II.1.3.1.2	A base de chlorures .....	45
II.1.3.2	Préparation de polluant (bleu de méthylène 10 mg/L).....	46
II.2	Les méthodes, techniques d'analyses et de caractérisations.....	46
II.2.1	La courbe d'étalonnage .....	46
II.2.2	Calcule le Taux de photo-dégradation.....	47
II.2.3	Spectrophotomètre UV-Visible (UV-2005 SELECTAP(Spain)) .....	47
II.2.4	Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	48
II.3	Étude de la photo dégradation .....	48
II.3.1	Photolyse directe de BM .....	48
II.3.2	Optimisation de la masse du semi-conducteur .....	48
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>		
III.1	Méthode de caractérisation par spectroscopie FTIR.....	49
III.1.1	$\text{CaFe}_2\text{O}_4$ à base d'oxydes 1100°C à 12h .....	49
III.1.2	$\text{CaFe}_2\text{O}_4$ à base de chlorures 1000°C à 12h.....	50
III.2	Étude des paramètres influe sur photo dégradation .....	51
III.2.1	Photolyse directe de BM .....	51
III.2.2	La Photo-dégradation de la BM .....	51

III.2.2.1 Évolution du taux de dégradation (%) du bleu de méthylène en fonction de la masse des matériaux .....	51
---	----

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>64</b>
---------------------------------	-----------

**Références Bibliographiques**

## Liste des figures

<b>Figure I. 1:</b> Photos représentent Pollution de l'eau. ....	3
<b>Figure I. 2:</b> Groupe des anthraquinones. ....	15
<b>Figure I. 3:</b> Groupe des indigoïdestirent. ....	15
<b>Figure I. 4:</b> Groupe des phtalocyanines.....	16
<b>Figure I. 5:</b> Structure moléculaire d'un colorant de cuve.....	17
<b>Figure I. 6:</b> Structure moléculaire d'un colorant direct. ....	17
<b>Figure I. 7:</b> Structure moléculaire d'un colorant mordant.....	18
<b>Figure I. 8:</b> Structure du bleu de méthylène .....	19
<b>Figure I. 9:</b> Aspect de bleu méthylène en poudre.....	20
<b>Figure I. 10:</b> Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur.....	23
<b>Figure I. 11:</b> Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur, Sous excitation photonique, les transferts d'électrons ont lieu entre les bandes .....	24
<b>Figure I. 12:</b> Influence des 5 paramètres fondamentaux en photo-catalyse sur la vitesse de réaction .....	27
<b>Figure I. 13:</b> Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur .....	28
<b>Figure I. 14:</b> Configurations des bandes électroniques d'un matériau conducteur .....	29
<b>Figure I. 15:</b> Configurations des bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur ...	29
<b>Figure I. 16:</b> Génération des bandes d'énergies dans un solide à partir des orbitales atomiques d'atomes isolés. ....	30
<b>Figure I. 17:</b> (a) Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique $ABO_3$ , (b) Structure pérovskite cubique idéale de type $ABO_3$ en trois dimensions. ....	34
<b>Figure I. 18:</b> Structure de spinelle $AB_2O_4$ .....	35
<b>Figure I. 19:</b> La structure pyrochlore .....	36
<b>Figure II. 1:</b> Chambre de dégradation. ....	40
<b>Figure II. 2:</b> Bleu de méthylène.....	42
<b>Figure II. 3:</b> Aspect visuel d'Oxyde de calcium. ....	43
<b>Figure II. 4:</b> Aspect visuel d'Oxyde ferrique. ....	43
<b>Figure II. 5:</b> Courbe d'étalonnage à pH l'eau distillée.....	46

<b>Figure III. 1:</b> Spectre FTIR pour l'échantillon $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ à base d'oxydes élaborés à 1100 °C à 12h de calcination.....	49
<b>Figure III. 2:</b> Spectre FTIR pour l'échantillon $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ à base de chlorures élaborés à 1000 °C à 12h de calcination.....	50
<b>Figure III. 3:</b> Photolyse directe de BM directe .	51
<b>Figure III. 4:</b> Évolution du taux de dégradation (%) du bleu de méthylène en fonction de la masse du matériau $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ (mg) synthétisé à base d'oxydes.....	53
<b>Figure III. 5:</b> Évolution du taux de dégradation (%) du bleu de méthylène en fonction de la masse du matériau $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ (mg) synthétisé à base de chlorures. ....	55
<b>Figure III. 6:</b> Évolution du taux de dégradation (%) du bleu de méthylène en fonction de la masse du matériau $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ (mg) synthétisé à base d'oxydes.....	57
<b>Figure III. 7:</b> Évolution du taux de dégradation (%) du bleu de méthylène en fonction de la masse du matériau $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ (mg) synthétisé à base de chlorures. ....	59

## Liste des tableaux

<b>Tableau I. 1:</b> Classification des eaux selon leur pH (C.I.1.E. 2005).....	5
<b>Tableau I. 2:</b> Classification de turbidité de l'eau .....	6
<b>Tableau I. 3:</b> Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines .....	9
<b>Tableau I. 4:</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes .....	12
<b>Tableau I. 5:</b> Classification technologique des colorants.....	14
<b>Tableau I. 6:</b> Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	19
<b>Tableau I. 7:</b> Valeurs d'Eg pour différents matériaux .....	32
<b>Tableau I. 8:</b> Énergies de bande interdite (eV) pour des certaines ferrites couramment utilisées .....	37
<b>Tableau II. 1:</b> Fiche technique des propriétés de NaOH.....	42
<b>Tableau II. 2:</b> Fiche technique des propriétés de CaO.....	43
<b>Tableau II. 3:</b> Fiche technique des propriétés de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	43
<b>Tableau II. 4:</b> Fiche technique des propriétés de CaCl <sub>2</sub> .....	44
<b>Tableau II. 5:</b> Fiche technique des propriétés de FeCl <sub>3</sub> .....	44
<b>Tableau II. 6:</b> Identification des matériaux finaux.....	45
<b>Tableau III. 1:</b> Influence de la température de calcination et du temps de séjour sur les masses optimales de catalyseur CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> sur les taux de dégradation du bleu de méthylène. .....	52
<b>Tableau III. 2:</b> Masses optimales de catalyseur CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (mg) synthétisé à base d'oxydes pour les meilleurs taux de dégradation du bleu de méthylène sous diverses conditions de calcination.....	61
<b>Tableau III. 3:</b> Masses optimales de catalyseur CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (mg) synthétisé à base de chlorures pour les meilleurs taux de dégradation du bleu de méthylène sous diverses conditions de calcination. ....	62
<b>Tableau III. 4:</b> Résultats de l'étude des paramètres influant sur la photodégradation par le photocatalyseur CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pour l'élimination du Bleu de Méthylène sous diverses conditions de calcination.....	63

## Liste des Abréviations

A : Absorbance.

BM : bleu de méthylène.

EDX : Dispersive en Energie des Rayons X.

IFTR : Infra Rouge à Transformation de Fourier.

I<sub>0</sub> : Intensité lumineuse incidente.

I : Intensité lumineuse transmise.

LED : diode électroluminescente

POA : Les procédés d'oxydation avancée.

R : Rendement.

T : Transmittance.

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire.

SC : Semi-conducteur

# **Introduction générale**

### Introduction générale

L'eau est essentielle à la vie des organismes et joue un rôle crucial dans le développement économique des civilisations humaines, étant largement utilisée dans divers secteurs tels que l'industrie et l'agriculture. Cependant, sa vulnérabilité à la pollution nécessite des mesures de protection accrues [1].

De nombreuses industries utilisent des colorants en grande quantité dans leurs produits finaux. Par exemple, l'industrie textile utilise plus de 10 000 types de colorants, dont 2 à 20 % sont rejetés sous forme d'effluents aqueux. Certains de ces colorants, non biodégradables, polluent les milieux aquatiques et présentent des risques cancérigènes. Le traitement des effluents est donc nécessaire, avec divers procédés technologiques disponibles [2].

La synthèse de matériaux spinelles à partir d'oxydes et de Chlorures est un domaine de recherche prometteur pour le développement de composés aux propriétés physicochimiques remarquables. Cette approche innovante permet de créer des matériaux multifonctionnels avec des caractéristiques uniques et diversifiées. Les oxydes et les chlorures, en tant que précurseurs, fournissent une base solide pour la formation de structures spinelles, grâce à leurs propriétés chimiques et structurales spécifiques. Cette méthode permet également un contrôle précis de la composition chimique et de la morphologie des matériaux obtenus, ouvrant de nouvelles perspectives dans la science des matériaux. En exploitant la synthèse de matériaux spinelles à base d'oxydes et de chlorures, il est possible de répondre aux besoins croissants dans divers domaines technologiques, de la photocatalyse aux applications environnementales. Cette approche représente donc une voie prometteuse pour l'avancement de la recherche et le développement de matériaux fonctionnels et polyvalents [3].

Le principal objectif de ce mémoire était la synthèse et la caractérisation structurale et photocatalytique du matériau  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , élaboré par deux modes de synthèse : à partir d'oxydes et de chlorures, avec des températures de calcination de 1000 et 1100°C pour les oxydes et de 800 et 1000°C pour les chlorures. Le  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  a été synthétisé par voie solide. Son efficacité photocatalytique a été évaluée en mesurant la dégradation du colorant bleu de méthylène (BM) sous irradiation de lampe LED.

Ce travail vise à étudier la dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse hétérogène. Le bleu de méthylène a été choisi comme molécule modèle en raison de sa

solubilité élevée dans l'eau, de sa non-volatilité et de sa facilité d'analyse par UV/Visible. Utilisé dans plusieurs secteurs (chimie, pharmacologie, médecine, biologie, textile), son utilisation inadéquate peut avoir des effets graves sur la santé humaine et l'environnement.

Notre mémoire est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une revue de la littérature, abordant des sujets tels que la pollution de l'eau, les colorants, la photocatalyse et les semi-conducteurs. Le deuxième chapitre présente en détail les matériaux et méthodes utilisés, ainsi que les techniques de caractérisation de notre solide, Est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Ce chapitre comprend également une section dédiée à la dépollution en modifiant les paramètres influençant la photocatalyse. Le troisième chapitre présente les résultats obtenus et leur discussion, et conclut notre travail par une conclusion générale.

**CHAPITRE I :**  
**RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES**

**PARTIE A :**

**POLLUTION DES EAUX USEES & LES**

**COLORANTS**

## I.1 Pollution des eaux usées

### I.1.1 Introduction

Pour qu'un écosystème aquatique puisse se développer de manière équilibrée, il est impératif que la qualité de l'eau soit optimale. En revanche, lorsque la qualité de l'eau se détériore et perturbe l'écosystème aquatique, cela constitue un cas de pollution de l'eau.

### I.1.2 Définition les pollutions des eaux usées :

Les eaux usées ou eaux contaminées sont des eaux altérées par les activités humaines, contenant souvent des quantités significatives d'hydrocarbures et d'autres polluants chimiques. Avant d'être réutilisées, ces eaux doivent subir un traitement approfondi. Généralement, elles sont acheminées par les réseaux d'égouts vers des stations d'épuration où elles sont traitées en plusieurs étapes pour leur purification. [4]



Figure I. 1: Photos représentent Pollution de l'eau.

### I.1.3 Classification de la pollution de l'eau :

#### I.1.3.1 Domestique

Les eaux usées issues de l'utilisation quotidienne de l'eau, telles que celles provenant des toilettes, cuisines et douches, contiennent des déchets organiques et parfois des matières fécales. Les ménages mal connectés ou non connectés aux réseaux d'assainissement collectif peuvent ainsi contribuer à une contamination bactérienne de l'eau [2]. Les produits ménagers courants contiennent également des polluants chimiques néfastes pour l'environnement. Une fois dispersés dans l'eau, ces produits peuvent se retrouver dans nos canalisations ou dans la nature, entraînant une pollution chimique. Les

résidus de ces produits sont souvent difficiles à éliminer par les systèmes d'assainissement, et leurs composés chimiques enrichissent les cours d'eau [5].

### **I.1.3.2 Urbain**

La principale source d'eaux usées urbaines provient de la vie domestique, avec environ trois quarts des eaux usées générées par les habitants. Ces eaux usées comprennent un mélange d'eau contenant des déchets humains tels que l'urine, les matières fécales, ainsi que l'eau utilisée pour les toilettes, le nettoyage des sols et des aliments (connue sous le nom d'eaux grises) [6].

### **I.1.3.3 Industrielle**

L'industrie génère divers types de pollution selon ses secteurs d'activité. Par exemple, les usines de papier utilisent des quantités importantes de produits chimiques dans leurs processus de fabrication. Bien que la réglementation impose le traitement des eaux usées de ces installations, certaines substances demeurent difficiles à éliminer et se retrouvent dans l'environnement. Les activités agroalimentaires telles que les conserveries et les coopératives transforment de grandes quantités de matières organiques, enrichissant ainsi le milieu en nutriments et contribuant à l'eutrophisation [7].

### **I.1.3.4 Agricole**

L'utilisation excessive d'engrais et de pesticides peut contaminer les eaux souterraines par infiltration de l'eau de pluie et d'irrigation, ainsi que les eaux de surface par ruissellement. Cette pratique a conduit à une augmentation notable de la concentration en nitrates dans les rivières et les eaux souterraines peu profondes [8].

## **I.1.4 Caractéristiques des eaux usées :**

Un polluant est une substance naturelle ou résultant des activités humaines qui, lorsqu'elle est présente en quantité excessive dans l'environnement, peut avoir des effets nocifs sur les êtres vivants [9].

Les normes de rejet des eaux usées établissent des critères de qualité physico-chimique et biologique. Ces critères de pollution, généralement exprimés en mg/l, sont évalués et quantifiés par une série d'analyses. Certains de ces paramètres servent d'indicateurs des altérations potentielles que les eaux pourraient induire dans les milieux naturels récepteurs. Ces paramètres sont principalement liés à l'introduction de substances dans le milieu, ce qui entraîne des modifications des caractéristiques physico-chimiques du

milieu récepteur, telles que la température, le pH, la turbidité, entre autres. Ces mesures sont effectuées aux points de rejet des usines de traitement, à l'entrée et à la sortie, ainsi que dans les milieux naturels [10].

#### I.1.4.1 La température

La température est un facteur écologique crucial dans les milieux aquatiques. Une élévation de la température peut perturber significativement la vie aquatique, phénomène connu sous le nom de pollution thermique. Cette perturbation peut altérer les processus biologiques essentiels tels que la nitrification et la dénitrification.

La nitrification, processus biologique par lequel les ammoniums sont oxydés en nitrites puis en nitrates, est optimale dans une plage de température de 28 à 32°C. En revanche, elle est considérablement réduite à des températures comprises entre 12 et 15°C, et elle cesse complètement en dessous de 5°C [11].

#### I.1.4.2 Le potentiel d'Hydrogène (pH)

Le pH est une mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution aqueuse, déterminée par la concentration en ions H<sup>+</sup>. Cette caractéristique joue un rôle crucial dans l'équilibre des écosystèmes aquatiques [12]. En influençant la solubilité des métaux, le pH peut moduler leur toxicité en les rendant plus ou moins disponibles pour les organismes vivants. Les eaux naturelles présentent généralement des valeurs de pH comprises entre 6 et 8,5, ce qui est essentiel pour maintenir les conditions favorables à la vie aquatique [13].

Pour une meilleure compréhension, le tableau I-1 illustre la classification des eaux en fonction de leur pH :

**Tableau I. 1:** Classification des eaux selon leur pH (C.I.1.E. 2005) [14].

pH < 5	<b>Acidité forte =&gt; présence d'acides minéraux ou organiques dans les eaux naturelles</b>
pH = 7	pH neutre
7 < pH < 8	Neutralité approchée => majorité des eaux de surface
5,5 < pH < 8	Majorité des eaux souterraines
pH = 8	Alcalinité forte, évaporation intense

#### I.1.4.3 La turbidité

La turbidité d'une eau est une mesure de la clarté ou de la transparence de celle-ci, et elle est inversement proportionnelle à sa transparence. Elle constitue un indicateur crucial

de la présence de matières en suspension (MES), qu'elles soient organiques ou minérales, sous forme colloïdale dans les eaux usées [10]. La variation de la turbidité est directement liée aux concentrations de ces matières en suspension dans l'eau.

Le tableau I-2 suivant, basé sur RODIER et al. (2009), illustre les classes de turbidité des eaux :

**Tableau I. 2:** Classification de turbidité de l'eau [11].

NTU < 5	Eau claire
5 < NTU < 30	Eau légèrement trouble
NTU > 50	Eau trouble

#### I.1.4.4 Les matières en suspension (MES)

Les Matières en Suspension Totales (MEST), exprimées en mg/L, comprennent toutes les particules non dissoutes présentes dans l'eau, qu'elles soient d'origine minérale ou organique. Leur accumulation dans l'eau réduit la pénétration de la lumière, ce qui entraîne une diminution de l'activité photosynthétique des organismes aquatiques. De plus, les MEST peuvent obstruer les branchies des poissons, causant leur mort par asphyxie [15].

#### I.1.4.5 La conductivité électrique (CE)

La conductivité est une mesure de la capacité d'une eau à conduire un courant électrique. Elle est utilisée pour évaluer la quantité de sels dissous présents dans l'eau, ce qui est directement lié à sa salinité. La conductivité est exprimée en micro-Siemens par centimètre ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) et est l'inverse de la résistivité, qui se mesure en ohm par centimètre ( $\Omega/\text{cm}$ ).

La mesure de la conductivité donne une indication sur la minéralisation totale de l'eau. Lorsque la conductivité dépasse une valeur limite généralement fixée à  $2500 \mu\text{S}/\text{cm}$ , cela peut favoriser la prolifération des microorganismes. Cela peut entraîner une réduction de l'efficacité des processus d'épuration de l'eau, affectant ainsi le rendement global du traitement des eaux usées [10].

#### I.1.4.6 La demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>)

La Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours (DBO<sub>5</sub>) représente la quantité d'oxygène consommée par des bactéries lorsqu'elles dégradent la matière organique présente dans un échantillon d'eau. Cette mesure est effectuée à une température de 20°C, dans l'obscurité et sur une période de 5 jours d'incubation. Pendant cette période, les bactéries

utilisent l'oxygène pour décomposer une fraction de la matière organique carbonée, par des processus d'oxydation aérobie.

La méthode consiste à mesurer la diminution de la concentration d'oxygène dissous dans l'eau au cours de cette période d'incubation. La DBO<sub>5</sub> est donc un indicateur de la pollution organique d'un milieu aquatique, car elle quantifie la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder biologiquement la matière organique présente.

Cette mesure est essentielle dans l'évaluation de la qualité des eaux, notamment des eaux usées, car une augmentation de la DBO<sub>5</sub> indique une plus grande charge de matières organiques dans l'eau, ce qui peut affecter négativement l'équilibre écologique en provoquant une diminution de l'oxygène disponible pour les organismes aquatiques [16] [17].



#### I.1.4.7 La demande chimique en oxygène (DCO)

La Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours (DBO<sub>5</sub>) est exprimée en milligrammes d'oxygène par litre (mg/L) et mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement et complètement les matières organiques oxydables présentes dans un effluent. Lors de ce processus, les matières organiques sont converties en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et en eau (H<sub>2</sub>O).

Une augmentation de la DBO<sub>5</sub> dans les rejets d'eaux usées indique une plus grande quantité de matières organiques dégradables présentes dans l'eau. Lorsque ces matières organiques sont décomposées par les microorganismes aérobies, elles consomment de l'oxygène dissous dans l'eau. Cette consommation accrue d'oxygène peut entraîner une diminution de la disponibilité d'oxygène pour les organismes aquatiques, perturbant ainsi l'équilibre écologique et affectant la santé des écosystèmes aquatiques [15].

#### I.1.5 Les différents types de pollution des eaux

Les pollutions sont bien réelles et leur ampleur augmente parallèlement aux besoins croissants de l'humanité, qui subit les conséquences de ses avancées technologiques et de ses progrès. Elles représentent aujourd'hui l'un des défis les plus graves auxquels l'humanité doit faire face.

Toute pollution de l'eau constitue une altération défavorable, affectant une ou plusieurs caractéristiques biologiques, physiques ou chimiques de cet élément vital, suite au

rejet d'une grande variété de produits. Parmi les types de pollutions qui contaminent nos ressources en eau, on peut citer :

#### **I.1.5.1 La pollution physique**

On désigne ce type de pollution lorsque le milieu altéré subit des modifications physiques dues à divers facteurs. Il englobe la pollution mécanique, liée aux effluents solides, la pollution thermique, provoquée par le réchauffement de l'eau dû aux activités industrielles, et la pollution nucléaire, résultant des retombées de radioéléments issues des explosions d'armes nucléaires, des résidus des installations nucléaires et des accidents nucléaires [18].

#### **I.1.5.2 La pollution chimique**

Elle se manifeste par le déversement des rejets industriels qui introduisent d'importantes quantités de substances chimiques, dont certaines sont non dégradables [19].

#### **I.1.5.3 La pollution organique : contenant des polluants organiques**

Ce type de polluant peut avoir des effets très variables selon leur nature. Certains sont biodégradables tandis que d'autres sont persistants, souvent appelés POP (Polluants Organiques Persistants). Ces polluants sont généralement classés selon leur catégorie chimique [20], notamment :

- Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
- Composés organo-halogénés
- Solvants chlorés et benzéniques (perchloréthylène, chloroforme, chlorure de méthylène, etc.)
- Détergents
- Plastifiants
- Carburants
- Produits phytosanitaires et biocides, y compris les désinfectants et conservateurs
- Produits à usage ménager
- Produits pharmaceutiques et résidus médicamenteux

Le tableau suivant illustre les principaux types de pollution des eaux en fonction de leur nature et de leurs sources.

**Tableau I. 3:** Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines [21].

Type de pollution	Nature	Source
	<b>Physique</b>	
<b>Pollution thermique</b>	Rejets d'eau chaude	Centrales thermique
<b>Pollution radioactive</b>	Radio-isotopes	Installation nucléaires
	<b>Matière organique</b>	
	Glucides, lipides, protides	Effluents domestique, agricoles, agro-alimentaires
	Ammoniac, nitrates	Elevage et piscicultures
	<b>Chimique</b>	
<b>Fertilisants</b>	Nitrates, phosphates	Agriculture, lessive
<b>Métaux et métalloïdes</b>	Hg, Cd, Pb, Al, As	Industries, agriculture, pluies acides ...etc
<b>Pesticides</b>	Insecticides, herbicides, fongicides	fongicides, industries
<b>Composés organiques de synthèse (exp : les colorants)</b>	Nombreuses molécules	Industries
<b>Détergifs</b>	Agents tensio-actifs	Effluents domestique
<b>Hydrocarbures</b>	Pétrole et dérivés	Industrie pétrolière, transports
	<b>Microbiologique</b>	
	Bactéries, virus, champignons	Effluents urbains et d'élevage

### I.1.6 Traitement des eaux usées

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

#### I.1.6.1 Traitements Physiques

S'il est confirmé la présence de polluants physiques dans les eaux usées, il est recommandé d'envisager diverses méthodes de traitement physique, comme résumé ci-dessous [22] :

- Égalisation du liquide.
- Séparation solide/liquide.
- Séparation liquide/liquide.
- Mélange gaz/liquide.
- Mélange liquide/liquide.
- Mélange solide/liquide.
- Contrôle de la température.

Le traitement physique peut être utilisé de manière indépendante ou en prétraitement avant un traitement chimique ou biologique afin d'éliminer des constituants qui pourraient poser problème lors des étapes de traitement ultérieures [23].

#### **I.1.6.2 Traitements Biologiques**

Il semble qu'il y ait une répétition dans les types de traitement biologique mentionnés. Voici une reformulation correcte en tenant compte des types de traitement biologique courants [22]:

- Le traitement biologique anaérobie.
- Le traitement biologique aérobie.
- Le traitement biologique anoxique.
- La microbiologie appliquée.

Ces méthodes de traitement biologique sont utilisées pour décomposer les contaminants organiques présents dans les eaux usées en utilisant différents environnements et processus microbiens spécifiques.

Les types de traitement biologique les plus courants sont [22] :

- Le traitement biologique anaérobique.
- Le traitement biologique anaérobique.
- Le traitement biologique anoxique.
- La microbiologie.

#### **I.1.6.3 Traitements Chimiques**

Voici une reformulation correcte et clarifiée des types de traitement chimique courants mentionnés [22] :

- Le contrôle du pH.
- L'oxydation/réduction chimique.
- La précipitation des métaux.
- La coagulation/floculation.
- Le décapage.
- L'adsorption.

Ces méthodes de traitement chimique sont utilisées dans les installations de traitement des eaux usées pour modifier chimiquement les contaminants et faciliter leur élimination des effluents.

## I.2 Généralité sur les colorants

### I.2.1 Introduction

La croissance continue de la population humaine entraîne une augmentation de la demande de produits textiles. Par conséquent, les eaux usées générées par les industries de la teinture et de la finition des textiles ont également augmenté proportionnellement, faisant de celles-ci l'une des principales sources de graves problèmes de pollution dans le monde. Les colorants utilisés dans ces processus sont souvent toxiques pour la vie aquatique et peuvent présenter des risques pour la santé humaine. Cette partie se concentre sur l'étude d'un colorant textile spécifique, en offrant une synthèse bibliographique sur les généralités des colorants, leur impact environnemental résultant des rejets, ainsi que sur les diverses techniques de dépollution disponibles.

### I.2.2 Définition

Voici une reformulation du texte avec quelques corrections :

Un colorant est une substance colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. L'intensité de la coloration des différentes substances dépend de leur composition chimique [24]. Les matières colorantes se distinguent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). Cette absorption est facilitée par leur structure chimique qui inclut des groupes chromophores (noyaux aromatiques ou hétérocycliques à doubles liaisons conjuguées) responsables de la couleur, ainsi que des groupes auxochromes qui assurent la solubilité du colorant dans l'eau ou facilitent la liaison avec les groupements chimiques du support à colorer. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion, transmission ou diffusion résulte de l'absorption sélective d'énergie par les groupes chromophores. La molécule colorante elle-même est appelée chromogène, représentant l'agencement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée. Plus le groupe chromophore est capable de céder un électron facilement, plus la couleur sera intense. Les autres groupes atomiques du chromogène (les groupes auxochromes) peuvent intensifier ou modifier la couleur attribuée par le chromophore [25].

### I.2.3 Généralités

Les matières colorantes se distinguent par leur capacité à absorber les rayonnements dans la plage de 400 à 800 nm (spectre visible), où les chromophores absorbent sélectivement l'énergie, provoquant la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par transmission, diffusion ou réflexion sur un corps [26]. Les colorants peuvent se fixer sur un matériau par différents types de liaisons, telles que covalentes, ioniques, hydrogènes ou de Van der Waals [27].

De manière générale, les colorants sont composés d'une combinaison de groupes auxochromes, de chromophores et de structures aromatiques conjuguées, qui permettent une interaction avec le support (groupements réactifs) ou avec le solvant (groupements solubilisants ou dispersants) [28]. L'augmentation du nombre de noyaux aromatiques accroît la taille du système conjugué et étend la conjugaison des doubles liaisons, réduisant ainsi l'énergie des liaisons et augmentant l'activité des électrons  $\pi$  ou  $n$ , ce qui déplace l'absorption vers des longueurs d'onde plus élevées. De même, la présence d'un donneur d'électrons (groupe auxochrome) dans un composé organique conjugué permet à la molécule d'absorber dans les longueurs d'onde plus grandes, produisant des teintes plus sombres.

Les principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques sont répertoriés dans le tableau I-4.

**Tableau I. 4:** Principaux groupes chromophores et auxochromes [29].

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

### I.2.4 Types de colorants

Les colorants se caractérisent par une structure variée et sont classifiés selon plusieurs critères, notamment leur structure chimique, leur application aux types de fibres et leur solubilité [30].

#### I.2.4.1 Synthétique

Un colorant est défini comme une substance capable de teindre une matière de manière durable. Il contient des groupements chimiques responsables de sa couleur, appelés chromophores, ainsi que des groupements auxochromes qui facilitent sa fixation sur le support.

#### I.2.4.2 Naturels

Les premiers employés ont été d'origine minérale (terres colorées) ; et depuis que l'homme a réussi à maîtriser les techniques des tissages, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale [30].

Les colorants sont constitués de groupes chromophores responsables de la coloration de la molécule et de groupes auxochromes intervenant dans la solubilité du colorant et pouvant apporter des nuances à la couleur de base [30] A ces deux éléments s'ajoutent des structures aromatiques conjuguées telles que les cycles benzéniques, pérylènes ... [31].

Le groupe chromophore grâce à sa capacité à absorber la lumière dans le visible donne la couleur au colorant tandis-que le groupe auxochrome est chargé d'approfondir cette couleur [32].

#### I.2.5 Classification des colorants

La classification des colorants les plus courants repose principalement sur le "Colour Index" (CI), qui répertorie la plupart des colorants disponibles sur le marché. Ce système de classification utilise deux approches complémentaires : l'une basée sur l'appellation usuelle, qui décrit l'utilisation et l'application spécifique du colorant, et l'autre sur la structure chimique, identifiée par un numéro spécifique dans le Colour Index.

Ces deux systèmes permettent de catégoriser les colorants en fonction de leur utilisation pratique et de leurs caractéristiques chimiques, facilitant ainsi leur identification et leur sélection dans divers secteurs industriels et commerciaux.

##### I.2.5.1 Classification technologique

La classification technologique permet au consommateur de comprendre les domaines d'application des colorants ainsi que leurs propriétés spécifiques telles que la solubilité, l'affinité pour différents types de fibres ou de matériaux, et le mode de fixation.

Les principales classes d'application des colorants, accompagnées de leurs caractéristiques et de leurs utilisations, sont répertoriées dans le tableau I-5 ci-dessous [33].

**Tableau I. 5:** Classification technologique des colorants.

Classe de colorants	Caractéristiques	Utilisations
Colorants acides métallifères ou non	/	Soie, laine, poils (mohair, cachemire...)
Colorants à base de composants Azoïques	Fabrication d'un colorant solide avec fixation dans la fibre solide	Cellulosiques
Colorants basiques	/	
Colorants développeurs	/	Coloration capillaire
Colorants dispersés	Très peu solubles dans l'eau	Polyester Acétate, triacétate de cellulose Polyamides Acryliques PVC Jamais sur fibres naturelles
Agents fluorescents	Colorants blancs avec pouvoir fluorescent qui donnent un aspect plus Blanc	Toutes fibres
Colorants alimentaires	/	Coloration des aliments
Colorants formés in situ	/	/
Mordant (au chrome)	Nécessité d'un traitement associé avec un sel métallique pour former une combinaison solide	Laine Polyamides
Colorants naturels	Extraits de sources naturelles rellesvégétaétales ou animales	/
Colorants réactifs	Liaison covalente avec les fibres Propriétés de brillance et de très bonne tenue au lavage	Cellulosiques Coton, lin, laine ; soie Certains polyamides
Colorants réducteurs	Servent à décolorer par destruction des colorants	/
Colorants de soufre		Cellulosique
Colorants de cuve	Colorants insolubles appliqués sous forme soluble réduite puis réoxydés en forme insoluble après absorption par les fibres	Cellulosique
Colorants directs : substantifs	Application directe sur les fibres dans les bains neutres ou alcalins grande réversibilité	Cellulosique Soie
Base d'oxydation	/	Coloration capillaire
Colorants solubles dans les Solvants	/	Matière plastique
Pigments	Insolubles dans l'eau (contrairement aux colorants) : coloration sans opération chimique de teinture	Toutes fibres textiles plastiques Encres Peintures

### I.2.5.2 Classification chimique

La teinture des fibres naturelles ou synthétiques dépend du choix approprié du colorant. La classification des colorants est fondée sur la nature des groupements chromophores qu'ils possèdent [26]. En règle générale, les colorants sont classés en fonction des groupements suivants :

#### I.2.5.2.1 Colorants anthraquinoniques

Les composés à base d'antraquinone représentent la deuxième catégorie la plus importante de colorants textiles après les colorants azoïques. Cependant, contrairement aux colorants azoïques, ils ne présentent pas une grande variété de couleurs.

De plus, il est à noter que ces colorants sont généralement coûteux. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau sur lequel peuvent être attachés des groupes hydroxyles ou amino.

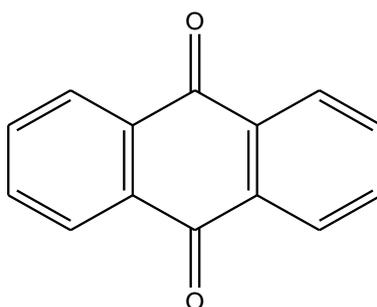


Figure I. 2: Groupe des anthraquinones.

#### I.2.5.2.2 Les colorants indigoïdestirent

En 1878, Adolf von Bayer a réussi à synthétiser l'indigo à partir de l'acide phénylacétique. Le nom de ce groupe dérive de l'indigo, une teinture bleue largement utilisée en raison de sa capacité à produire des nuances de bleu qui résistent bien à la décoloration.

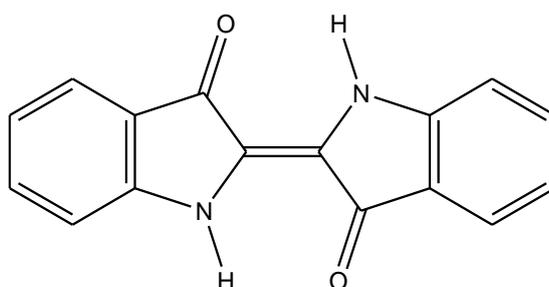
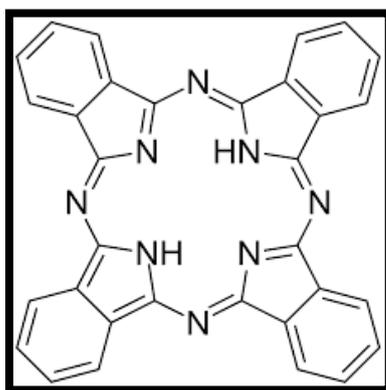


Figure I. 3: Groupe des indigoïdestirent.

Les phtalocyanines sont un groupe de colorants formés par des molécules comprenant un macrocycle de benzopyrrole (indole), souvent avec un ion métallique au centre. La phtalocyanine de cuivre est largement utilisée dans les plastiques, les peintures, les encres, ainsi que dans l'industrie textile pour la teinture et l'impression. Ces colorants se caractérisent par leur stabilité et leur résistance exceptionnelles, ce qui en fait des choix rentables pour diverses applications.



**Figure I. 4:** Groupe des phtalocyanines.

#### I.2.5.2.3 Classification tinctoriale

La classification des colorants selon leur domaine d'application est préférée par les teinturiers, contrairement à la classification chimique qui intéresse davantage les fabricants de matières colorantes. Cette approche permet de connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour différentes fibres, ainsi que la nature de sa fixation, qui peut varier en force selon qu'elle soit ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Les catégories tinctoriales se distinguent en fonction des auxochromes [34].

Les colorants acides ou anioniques sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils tirent leur nom de leur capacité à teindre les fibres animales comme la laine et la soie, ainsi que les fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) dans un bain légèrement acide. L'affinité entre le colorant et la fibre repose sur des liaisons ioniques entre les groupes acides sulfoniques du colorant et les groupes amino des fibres textiles [34].

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils se fixent sur les fibres via des interactions entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Bien qu'ils soient en voie

de disparition pour la teinture de la laine et de la soie, ces colorants sont encore utilisés sur les fibres acryliques, où ils permettent d'obtenir des nuances très vives et résistantes [34].

Les colorants de cuve sont insolubles et nécessitent d'être convertis en leuco-dérivés par une réduction alcaline. La teinture s'achève par la ré-oxydation in situ du colorant vers sa forme insoluble initiale. Connu pour leur grande résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore largement utilisés, comme c'est le cas de l'indigo pour la teinture des articles en jean.

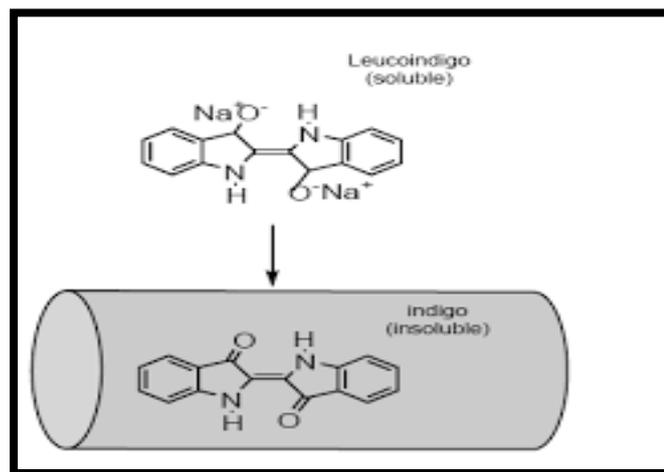


Figure I. 5: Structure moléculaire d'un colorant de cuve.

Les colorants directs sont caractérisés par leur capacité à contenir ou à former des charges électrostatiques positives ou négatives qui interagissent avec les charges opposées présentes sur les fibres. Leur affinité pour les fibres est notable sans nécessiter l'application d'un mordant, ce qui est attribuable à la structure plane de leur molécule.

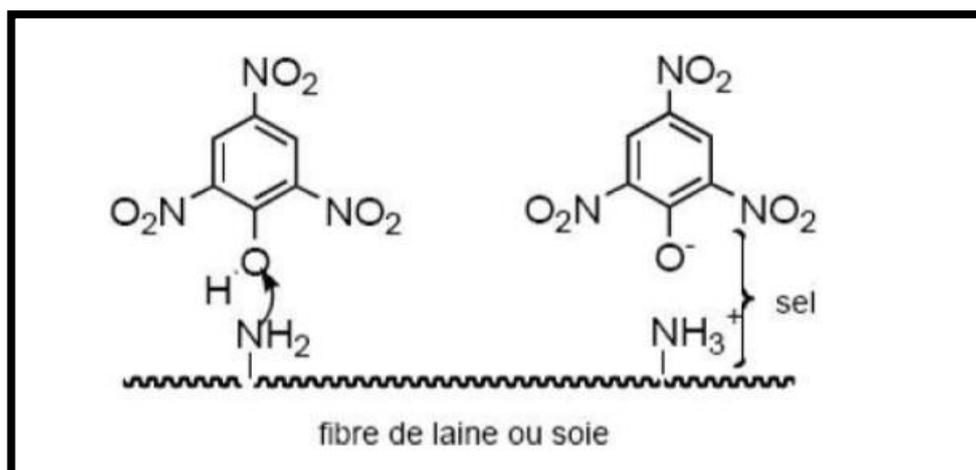


Figure I. 6: Structure moléculaire d'un colorant direct.

Les colorants à mordants sont typiquement constitués d'un ligand fonctionnel capable de former des complexes stables avec des sels métalliques tels que l'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel ou le fer. Ces complexes colorés se fixent ensuite sur le textile, assurant ainsi une bonne tenue et une intensité de couleur désirée.

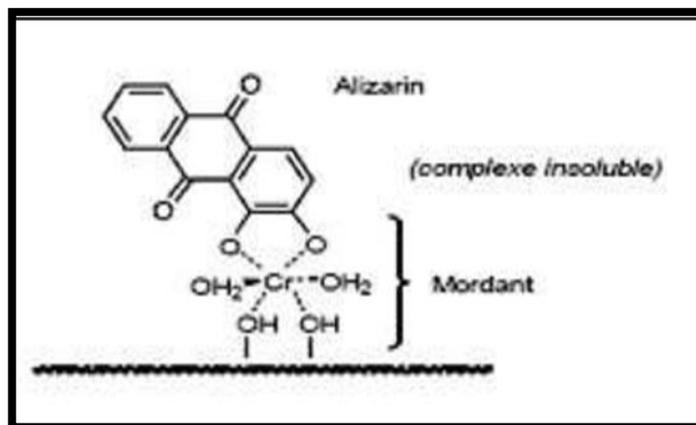


Figure I. 7: Structure moléculaire d'un colorant mordant

Il semble qu'il y ait une confusion ou une partie du texte manque. Voici la reformulation et la correction du texte que vous avez fourni :

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores principalement issus des familles azoïques, anthraquinoniques et phthalocyanines. Leur nom provient de la présence d'une fonction chimique réactive, telle que triazinique ou vinylsulfone, qui permet la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils sont de plus en plus utilisés dans la teinture du coton, et parfois dans celle de la laine et des polyamides [35].

Les colorants azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Dans une première étape, le textile est imprégné d'une solution de naphтол ou de copulant. Les précurseurs de la molécule, suffisamment petits pour pénétrer les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium, provoquant une réaction qui entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [34].

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme de fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Lors d'une teinture à haute température, ils sont capables de diffuser dans les fibres synthétiques et de s'y fixer.

## I.2.6 Le bleu de méthylène

### I.2.6.1 Définition

Le bleu de méthylène est un colorant et un médicament dérivé de la phénothiazine, de nature cationique (basique). Il agit principalement grâce à ses propriétés redox.

C'est un solide cristallisé inodore et soluble dans l'eau. À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé. Commercialisé, on le trouve également sous forme d'un sel double avec le chlorure de zinc, qui lui confère une couleur brune [36].

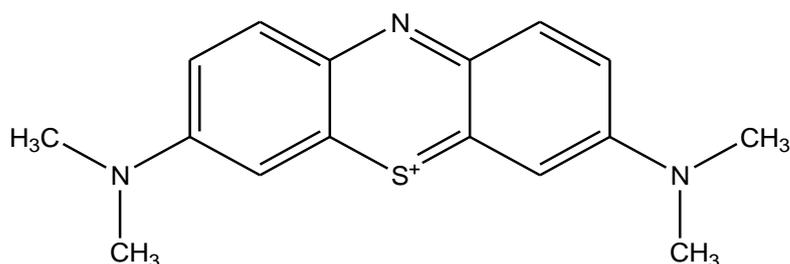


Figure I. 8: Structure du bleu de méthylène [36].

### I.2.6.2 Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène

Le tableau suivant illustre les propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène :

Tableau I. 6: Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

Propriétés	Caractéristiques physico-chimiques
Denomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic bleu 9 (C.I.1.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire ( $mg.L^{-1}$ )	319.85
Solubilité dans l'eau ( $g.L^{-1}$ ) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	190
pH	5.9
pKa	3.8
$\lambda$ max (nm)	665



**Figure I. 9:** Aspect de bleu méthylène en poudre [36].

### I.2.6.3 Utilisations du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est utilisé dans plusieurs domaines :

- Coloration des bactéries (microorganismes) : Il est utilisé en microbiologie pour colorer les bactéries afin de les rendre plus visibles au microscope.
- Traitement de la méthémoglobinémie : Il est utilisé comme antidote pour traiter la méthémoglobinémie, un état où le taux de méthémoglobine dans le sang dépasse 30 %, souvent dû à une intoxication. Il est administré lorsque les symptômes persistent malgré une oxygénothérapie.
- Encre alimentaire pour les viandes : Il est utilisé comme encre alimentaire pour tamponner les viandes, notamment pour identifier la fraîcheur ou le traitement des denrées alimentaires.
- Teinture du papier et des textiles : Il est largement utilisé pour teindre le papier, ainsi que pour teindre des textiles comme le denim, qui est spécifiquement utilisé pour fabriquer des jeans.
- Agent photosensibilisant dans le traitement des tumeurs malignes : Il est utilisé comme agent photosensibilisant dans certains traitements contre les tumeurs malignes, où il est activé par la lumière pour détruire les cellules cancéreuses.

Ces applications diverses montrent la polyvalence du bleu de méthylène dans des domaines aussi variés que la microbiologie, la médecine, l'alimentation et l'industrie textile.

#### I.2.6.4 Toxicité de bleu méthylène

Les études toxicologiques menées sur le bleu de méthylène ont démontré, au fil des années, qu'il ne présente pas de danger significatif lorsqu'il est utilisé à des fins médicales, à condition que la dose totale administrée ne dépasse pas 7 mg/kg de poids corporel [37]. Cependant, à des doses élevées, ce produit peut provoquer plusieurs effets indésirables chez l'homme, tels que des douleurs thoraciques, de la dyspnée, de l'anxiété, des tremblements, des hypertensions et même une coloration de la peau [38].

Bien que le bleu de méthylène ne soit pas considéré comme hautement dangereux, il peut avoir des effets nocifs sur les organismes vivants et sur les environnements aquatiques. Une exposition aiguë à ce produit peut entraîner plusieurs conséquences :

- Exposition cutanée : Irritation de la peau et dommages permanents aux yeux.
- Inhalation : Difficultés respiratoires avec une respiration rapide et augmentation de la fréquence cardiaque.
- Ingestion : Irritation gastro-intestinale, nausées, sudation excessive, confusion mentale, cyanose et éventuellement nécrose des tissus humains.
- Ces risques soulignent la nécessité de manipuler le bleu de méthylène avec précaution et de respecter les doses recommandées pour minimiser les effets indésirables sur la santé humaine et sur l'environnement.

**PARTIE B :**

**PHOTOCATALYSE, MATERIAUX & LES**

**SEMI-CONDUCTEURS**

## I.1 Photocatalyse

### I.1.1 Introduction

Les recherches sur la photocatalyse ont considérablement progressé dans les années 1970, principalement dans le domaine de l'environnement avec un premier développement axé sur le traitement de l'eau. Cette méthode a démontré son efficacité dans le traitement de divers composés organiques, tels que les hydrocarbures saturés et insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, et les colorants, entre autres.

À partir du milieu des années 1980, l'intérêt s'est accru pour d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs, en particulier pour la dégradation des polluants par action photocatalytique.

### I.1.2 La photocatalyse Principe et Généralité

#### I.1.2.1 Définition

La photocatalyse est utilisée en général dans la purification de l'air et le traitement des eaux. C'est l'action d'une substance nommée « Photocatalyseur » qui augmente, sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans l'équation bilan de la réaction.

Actuellement, le terme « photocatalyse » se réfère plus spécifiquement à la « photocatalyse hétérogène » dans laquelle le photocatalyseur est un semi-conducteur, et non une molécule ou un complexe métallique de transition. [39]

### I.1.3 La photocatalyse hétérogène

#### I.1.3.1 Définition

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique où un semi-conducteur est excité par un rayonnement lumineux, accélérant ainsi la transformation chimique par des réactions entre les paires d'électrons-trous et les produits organiques adsorbés à sa surface.

Ce processus peut être découpé en cinq étapes distinctes [40] :

1. Transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
2. Adsorption d'au moins un réactif sur la surface du catalyseur.
3. Réactions chimiques se produisant à la surface adsorbée.
4. Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux formés.
5. Transfert de ces produits depuis la région de surface vers la phase fluide environnante.

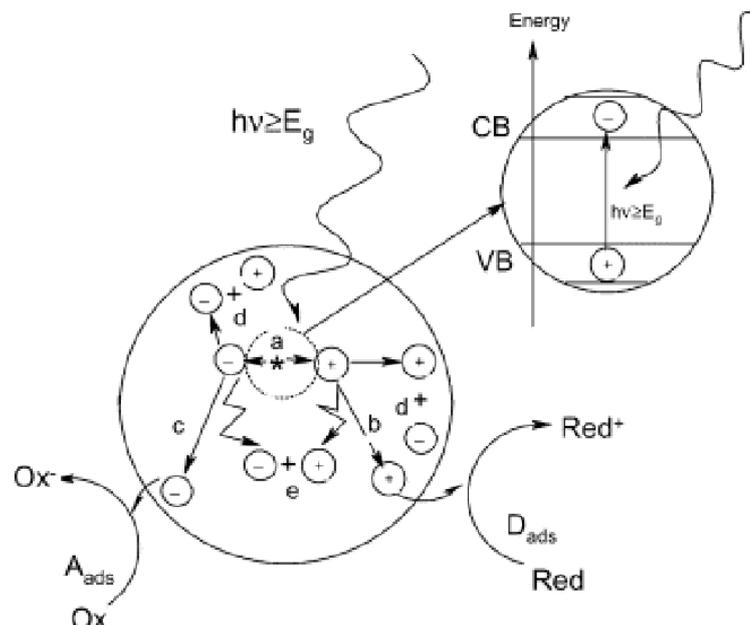
Plusieurs semi-conducteurs photo-catalytiques comme le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  et  $\text{CeO}_2$  ont été largement étudiés pour leur efficacité dans la dégradation des polluants organiques [41].

### I.1.3.2 Principe de la photocatalyse

Cette formulation maintient la précision scientifique tout en clarifiant la description du processus photocatalytique et en faisant référence à la figure I-10 pour une visualisation détaillée des étapes.

Un processus photocatalytique repose sur l'interaction de la lumière avec la surface d'un semi-conducteur, induisant le transfert d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (processus électronique). Ce phénomène est suivi par la formation d'un trou positif, créant ainsi un site oxydant et un site réducteur à la surface du semi-conducteur. De manière succincte, ce processus peut être schématisé en cinq étapes successives [42].

La réaction photocatalytique peut être décomposée en cinq étapes, comme illustré dans la figure I-10.



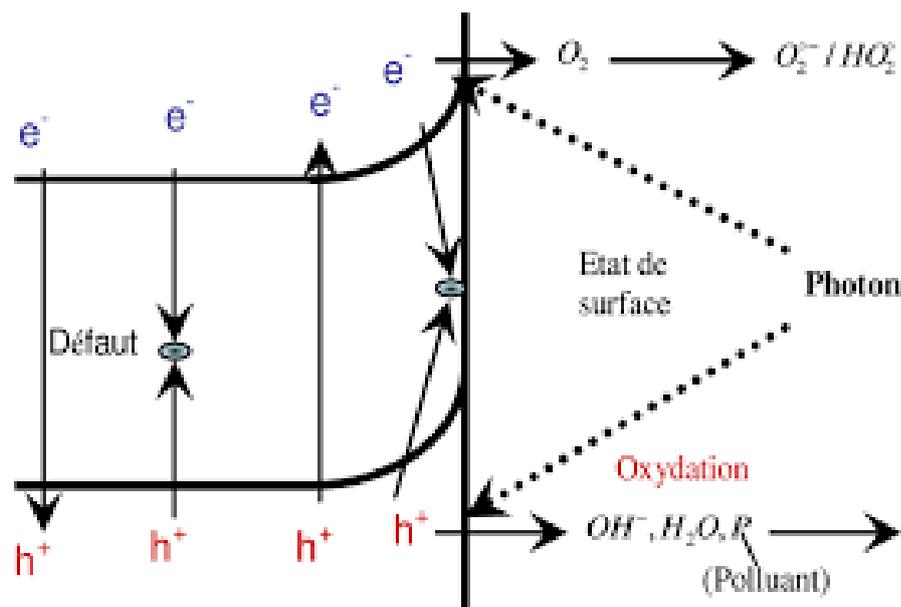
**Figure I. 10:** Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur

(a) génération de pair électron trou,(d)oxydation d'un donneur d'électron (D)(réducteur),(c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant),(b) et recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de  $\text{TiO}_2$  respectivement [43]

### I.1.3.3 Aspect cinétique

Le mécanisme réactionnel de la photo-catalyse comprend deux processus distincts : un processus chimique et un processus physique. Le processus chimique implique la réaction chimique de dégradation proprement dite, tandis que le processus physique concerne le transport des réactifs jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu. Les étapes décrivant la cinétique de la réaction peuvent être résumées comme suit :

- Adsorption sur le catalyseur.
- Réaction photo-catalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées).
- Réduction des paires électron-trou (réaction chimique).
- Désorption du produit de la réaction.
- Diffusion du produit dans le milieu liquide (phase homogène) [44].



**Figure I. 11:** Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur, Sous excitation photonique, les transferts d'électrons ont lieu entre les bandes [45]

### I.1.3.4 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont les suivants :

- La dose du catalyseur
- La concentration initiale du polluant
- Le pH du milieu réactionnel

- Le flux lumineux incident
- La structure cristalline du catalyseur
- La taille des particules du catalyseur
- La composition de la solution aqueuse
- La concentration d'oxygène dissous dans le milieu
- La température du système réactionnel
- Le débit du fluide réactionnel

La photo-catalyse trouve diverses applications dans le traitement de l'eau, de l'air, la désodorisation, ainsi que comme agent antibactérien et dans le domaine médical pour combattre les cellules infectées. Le traitement des effluents par oxydation photo-catalytique est particulièrement prometteur et représente aujourd'hui l'un des aspects les plus développés de ce procédé, avec de nombreuses applications industrielles qui en découlent [46].

#### **I.1.3.5 Paramètres fondamentaux en photo-catalyse hétérogène**

En photo-catalyse hétérogène, la vitesse initiale de réaction est principalement gouvernée par les cinq facteurs suivants :

##### **I.1.3.5.1 La masse de Photocatalyseur**

En général, la vitesse initiale d'une réaction de photo-catalyse hétérogène est proportionnelle à la masse du catalyseur. Cependant, cette relation linéaire perd sa validité au-delà d'une certaine valeur de masse, appelée masse optimale. Cette masse optimale dépend de la géométrie du réacteur et des conditions expérimentales. Jusqu'à cette masse optimale, toute la surface du catalyseur est exposée efficacement au rayonnement UV. Au-delà de cette quantité, certaines particules peuvent créer un écran pour leurs voisines, réduisant ainsi l'efficacité de l'activation photocatalytique [46].

##### **I.1.3.5.2 La longueur d'onde**

La vitesse initiale de réaction en photo-catalyse dépend significativement de la longueur d'onde du rayonnement incident. Pour qu'une réaction photo-catalytique ait lieu, il est essentiel que la longueur d'onde fournisse suffisamment d'énergie pour exciter les électrons à travers la bande interdite du semi-conducteur. Cette longueur d'onde critique est illustrée sur la figure I-12 (B), où l'on observe une diminution rapide de la vitesse initiale de réaction au-delà de cette valeur, jusqu'à annulation de l'effet catalytique. Il est crucial de

s'assurer que les réactifs n'absorbent pas une partie significative du rayonnement incident, car cela pourrait compromettre la nature purement photocatalytique de la réaction [47].

#### I.1.3.5.3 La concentration initiale en réactif

En général, plusieurs mécanismes cinétiques sont proposés, mais la plupart s'accordent sur le fait que la vitesse de réaction en photo-catalyse est proportionnelle à la concentration initiale des réactifs jusqu'à atteindre une certaine valeur. Au-delà de cette concentration seuil, la vitesse devient indépendante de la concentration et reste constante. Ce comportement est illustré sur la figure I-12 (C) [47].

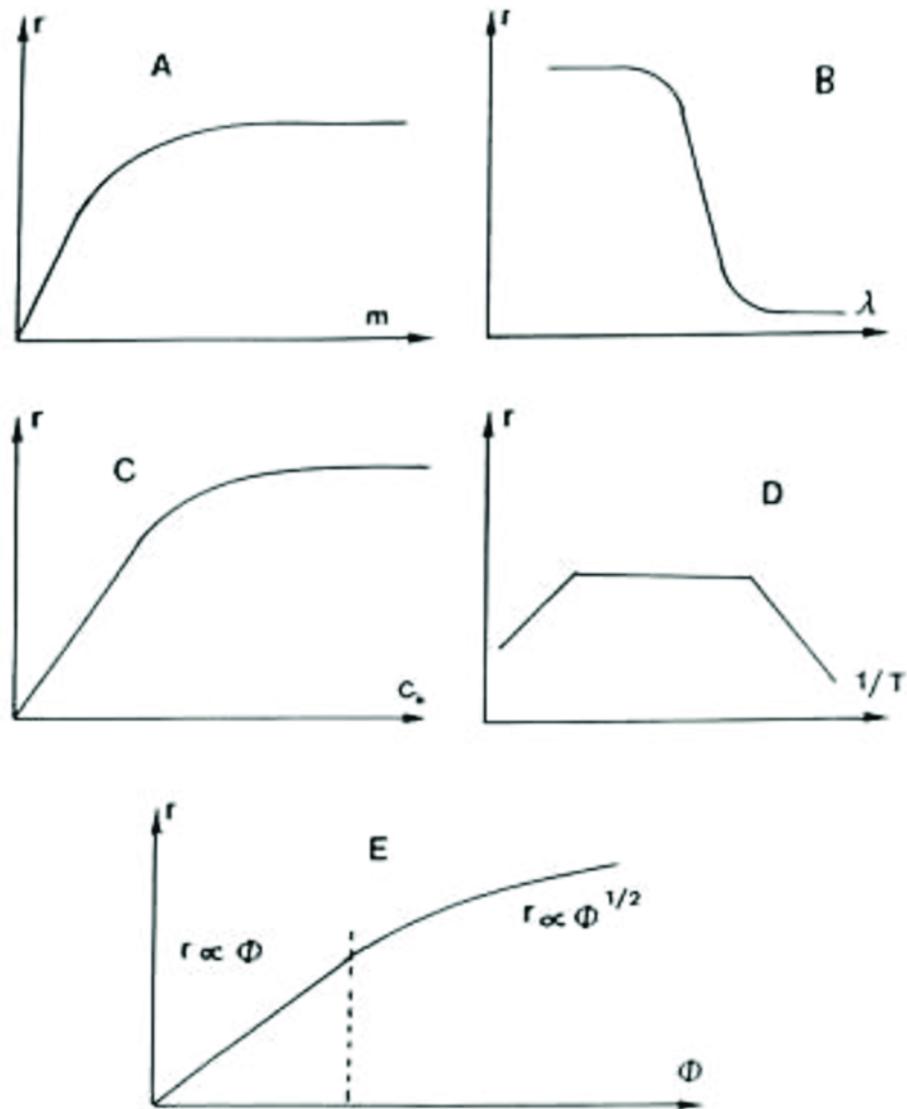
#### I.1.3.5.4 La température

En photo-catalyse hétérogène, l'énergie d'activation effective est quasiment nulle dans une plage de température comprise entre 20°C et 80°C. Ce processus est activé non thermiquement par l'énergie lumineuse, permettant ainsi de travailler efficacement à température ambiante. Cependant, il existe une énergie d'activation apparente à basses températures ( $0^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$ ), où la vitesse initiale diminue avec la diminution de la température. De même, à des températures plus élevées (supérieures à 80°C), la vitesse de réaction diminue, indiquant des conditions moins favorables pour l'adsorption exothermique du réactif, comme illustré sur la figure I-12 (D).

Il est également à noter qu'au-delà d'une certaine température, la recombinaison des paires  $\{e^{-} h^{+}\}$  est favorisée, ce qui contribue à diminuer davantage la vitesse de réaction photo-catalytique. De plus, avec une augmentation de la température, la concentration en oxygène dissous diminue. Cela favorise à nouveau la recombinaison des paires  $\{e^{-} h^{+}\}$  et réduit la production d'espèces radicalaires nécessaires à l'oxydation, expliquant ainsi une diminution de la vitesse réactionnelle initiale [48].

#### I.1.3.5.5 Le flux photonique

La vitesse initiale de la réaction photo-catalytique est directement proportionnelle au flux photonique, ce qui démontre que ce processus est entièrement induit par la lumière. Cependant, au-delà d'une certaine valeur de flux ( $25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^2$ ), la densité élevée des paires  $\{e^{-} h^{+}\}$  générées augmente leur probabilité de recombinaison avant de réagir avec les espèces adsorbées, ce qui ralentit l'efficacité du processus, comme illustré sur la figure I-12 (E) [48].



**Figure I. 12:** Influence des 5 paramètres fondamentaux en photo-catalyse sur la vitesse de réaction [40].

### I.1.3.6 Avantages de la Photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages significatifs :

- Elle est une technologie destructive et non sélective.
- Elle permet une minéralisation totale des polluants, conduisant à la formation d'eau, de CO<sub>2</sub> et d'autres espèces.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante, ce qui la rend économe en énergie.
- Les catalyseurs utilisés sont non toxiques, disponibles sous différentes formes physiques et économiques.
- Elle est efficace même pour de faibles concentrations en polluants.
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [49].

## I.2 Matériaux

### I.2.1 Définition

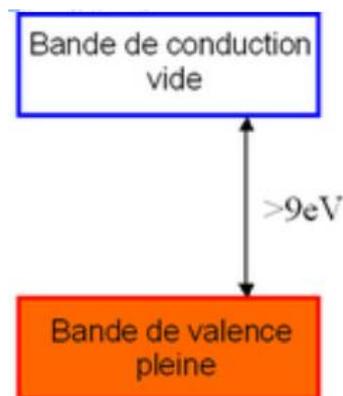
La classification des matériaux est souvent basée sur leurs propriétés électriques, regroupant les matériaux en différentes catégories telles qu'isolants, conducteurs ou semi-conducteurs en fonction de leur résistivité. La capacité d'un matériau à résister ou à conduire l'électricité dépend de plusieurs facteurs essentiels :

- La structure de réseau du matériau.
- La présence d'électrons libres disponibles pour le transport de charge électrique.
- L'énergie de la bande interdite, qui détermine la mobilité des électrons dans le matériau.
- La température, qui peut influencer la conductivité électrique en modifiant la mobilité des porteurs de charge [50].

### I.2.2 Les différents types de matériaux

#### I.2.2.1 Isolants

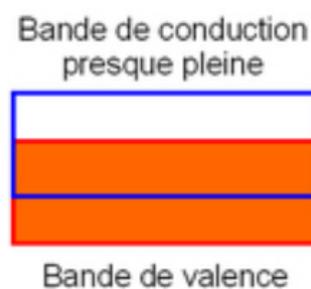
Un isolant est un matériau qui ne permet pas le passage du courant électrique dans des conditions normales. Les isolants efficaces sont généralement composés de plusieurs éléments. Ces matériaux présentent une résistivité élevée au courant électrique, avec une conductivité électrique  $\sigma$  inférieure à  $10^{-6}$  S/m. Dans les isolants, les électrons sont fortement liés aux atomes de la structure, ce qui nécessite une quantité significative d'énergie pour les libérer [51].



**Figure I. 13:** Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur

### I.2.2.2 Les matériaux Conducteurs

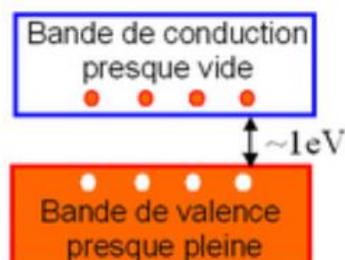
Un conducteur est un matériau qui permet le passage du courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux composés d'un seul élément, tels que le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium. Ces matériaux se caractérisent par des atomes ayant un seul électron de valence faiblement lié à l'atome. Les matériaux conducteurs ont une faible résistance au courant électrique, avec une conductivité électrique  $\sigma$  supérieure à 105 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. Ainsi, ils peuvent circuler facilement dans un champ électrique macroscopique [51].



**Figure I. 14:** Configurations des bandes électroniques d'un matériau conducteur

### I.2.2.3 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. Ces matériaux présentent une conductivité intermédiaire entre celle des matériaux isolants et celle des matériaux conducteurs :  $10^{-6} \text{ S/m} < \sigma < 10^5 \text{ S/m}$ . À la température de zéro absolu, ils se comportent comme des isolants, leur conductivité augmentant avec la température, contrairement aux matériaux conducteurs [52].



**Figure I. 15:** Configurations des bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur

## I.3 Semi – conducteurs

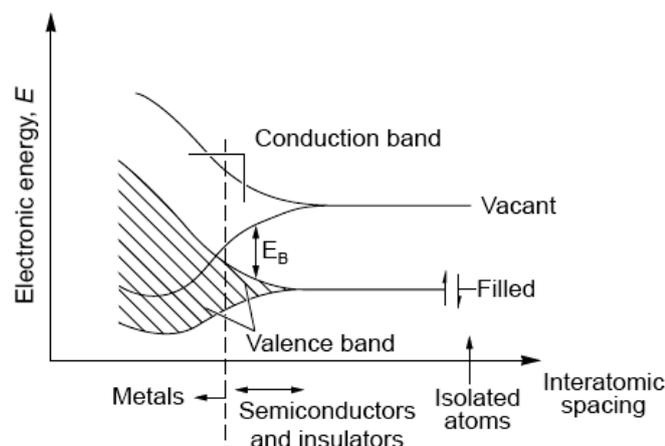
### I.3.1 Généralités sur les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont généralement des solides cristallins dont la conductivité électrique varie en fonction de plusieurs paramètres tels que la température, la proportion d'impuretés incorporées dans leur matrice cristalline, et le flux de photons éclairant leur surface. Contrairement aux métaux, qui sont de bons conducteurs électriques mais dont la résistivité augmente avec la température, les semi-conducteurs possèdent une résistivité électrique qui diminue avec la température.

Les propriétés des semi-conducteurs sont largement influencées par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent, notamment les électrons ou les trous. Parmi les matériaux semi-conducteurs couramment utilisés, on trouve l'oxyde d'indium ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), l'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ), le dioxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), et divers alliages comme  $\text{CdSnO}_2$  et  $\text{CdInOx}$ . L'optimisation de ces matériaux pour combiner une bonne transparence à la lumière visible avec une conductivité électrique élevée est cruciale dans diverses applications industrielles.

L'une des utilisations principales des conducteurs transparents est comme électrode transparente dans les cellules solaires. Pour rendre ces cellules solaires compétitives sur le marché, trois paramètres clés sont essentiels :

- a. Le coût de fabrication,
- b. Le rendement énergétique,
- c. La durabilité.



**Figure I. 16:** Génération des bandes d'énergies dans un solide à partir des orbitales atomiques d'atomes isolés.

Les propriétés distinctives des électrodes semi-conductrices par rapport aux électrodes métalliques peuvent être expliquées en étudiant la structure électronique de ces matériaux. En raison du nombre infini d'atomes à prendre en compte, la structure électronique de ces solides est généralement analysée à travers le concept de bandes d'énergie qui regroupent les niveaux d'énergie des orbitales atomiques individuelles (Figure I-16). En raison du grand nombre d'orbitales impliquées, les différences d'énergie entre les orbitales moléculaires adjacentes à un niveau d'énergie donné sont si petites que les bandes peuvent être considérées comme des continuums d'énergie. Les niveaux d'énergie les plus élevés et les plus bas d'une bande sont respectivement associés aux bords de bande. Comme pour les orbitales moléculaires, les bandes d'énergie d'intérêt sont la bande de valence, la plus haute occupée, et la bande de conduction, la plus basse inoccupée. L'écart d'énergie entre ces deux bandes ( $E_g$ ) détermine les propriétés de conduction du matériau [53].

La Figure I-16 illustre que la conductivité d'un matériau solide, c'est-à-dire le mouvement des électrons à travers le matériau, implique une occupation partielle de la bande de conduction par les électrons. Pour les métaux, les bandes de conduction et de valence se chevauchent. En revanche, pour les isolants, le gap énergétique est suffisamment large (généralement supérieur à 6 eV), ce qui empêche les électrons de la bande de valence d'accéder à la bande de conduction. Les semi-conducteurs présentent des gaps énergétiques plus étroits (entre 0,1 et 3 eV), ce qui signifie qu'avec une excitation appropriée (comme l'agitation thermique ou l'absorption de photons), un électron de la bande de valence peut acquérir suffisamment d'énergie (au moins  $E_g$ ) pour passer dans la bande de conduction, facilitant ainsi la conduction électronique. Contrairement aux métaux, la conductivité des semi-conducteurs augmente avec la température. Lorsque les électrons passent dans la bande de conduction, ils laissent derrière eux une lacune positive dans la bande de valence, appelée trou. Ces trous peuvent se déplacer à travers le matériau en étant comblés successivement par des électrons, les rendant mobiles. Ainsi, la conduction dans les semi-conducteurs peut résulter du mouvement des électrons dans la bande de conduction ou du mouvement des trous dans la bande de valence [54].

### I.3.2 Définition

Un semi-conducteur est un matériau cristallin avec une faible résistivité, sa conductivité se situant entre celle des isolants et celle des conducteurs métalliques [55]. Cette conductivité peut varier sur plusieurs ordres de grandeur en réponse à des facteurs tels que

la température, l'éclairement et la présence d'impuretés comme le dopage ou les défauts de réseau [56]. Dans les semi-conducteurs, l'écart d'énergie relativement faible entre la bande de valence et la bande de conduction permet aux porteurs de charges de passer de la première à la seconde grâce à leur énergie d'agitation thermique. Ainsi, un semi-conducteur "intrinsèque", considéré comme un mauvais conducteur ou un mauvais isolant, voit sa conductivité augmenter avec la température [57].

### I.3.3 Terminologie

Un semi-conducteur est un matériau avec des propriétés électriques intermédiaires entre celles d'un isolant et celles d'un métal. À basse température, il se comporte comme un isolant, mais sa résistivité diminue avec l'augmentation de la température. Typiquement, sa résistivité varie entre  $10^{-4} \Omega \cdot m$  et  $10^2 \Omega \cdot m$  en fonction de la température.

Ce comportement est directement lié à ses propriétés de conduction électrique, qui dépendent des deux bandes d'énergie spécifiques : la bande de valence, où se trouvent les électrons impliqués dans les liaisons covalentes, et la bande de conduction, qui contient des électrons dans un état excité capables de se déplacer à travers le cristal. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, également appelée gap, que les électrons ne peuvent franchir que sous l'effet d'une excitation externe, comme l'absorption d'un photon. La taille de cette bande interdite, mesurée en électronvolts (eV), détermine les propriétés des semi-conducteurs. Plus le gap énergétique ( $E_g$ ) est grand, plus il est difficile pour les électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction par excitation thermique ou irradiation.

À titre indicatif, voici quelques valeurs typiques d' $E_g$  pour différents semi-conducteurs (voir Tableau I-7).

**Tableau I. 7:** Valeurs d' $E_g$  pour différents matériaux

Matériau	$E_g$ (eV)	Propriété
Diamant (c)	5,33	Isolant
ZnO	3,2	Semi-conducteur
SiC	3	Semi-conducteur
TiO <sub>2</sub>	3,18	Semi-conducteur
Si	1,14	Semi-conducteur
Ge	0,67	Semi-conducteur
PbS	0,34	Semi-conducteur
Sn	Très faible	Semi -conducteur
Pb	nulle	conducteur

En métallurgie, il n'y a pas de bande interdite, mais il existe plutôt une abondance d'électrons disponibles pour la conduction, souvent équivalente au nombre d'atomes dans le réseau cristallin. Ces électrons présents dans la bande de conduction sont responsables de la conductivité électrique du matériau.

La conduction du courant peut être envisagée de manière équivalente en termes de lacunes d'électrons, appelées trous, se déplaçant à travers la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée  $n$ , tandis que celle des trous est notée  $p$ .

Dans un semi-conducteur intrinsèque, c'est-à-dire non dopé, il n'y a pas de dopants présents. Par conséquent, tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent initialement de la bande de valence. Dans cet état, il y a donc autant d'électrons libres que de trous dans la bande de valence, ce qui est exprimé par  $n = p = n_i$ , où  $n_i$  représente la concentration intrinsèque de porteurs de charge.

Le dopage consiste à altérer cet équilibre entre les électrons et les trous pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs, soit les électrons (type  $n$ ) soit les trous (type  $p$ ).

### **I.3.4 Les types de semi-conducteurs**

#### **I.3.4.1 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 qui pourrait altérer la densité des porteurs de charge. Dans un semi-conducteur intrinsèque, si une liaison est rompue, cela crée simultanément un électron libre dans la bande de conduction et un trou dans la bande de valence. De même, lorsque un électron est excité de la bande de valence à la bande de conduction, un trou est créé simultanément dans la bande de valence [56].

#### **I.3.4.2 Semi-conducteur dopé**

Les semi-conducteurs dopés sont obtenus en ajoutant intentionnellement des atomes d'impuretés aux matériaux intrinsèques. Cette méthode, connue sous le nom de dopage, vise à contrôler les propriétés de fonctionnement du matériau. Le dopage permet de modifier les

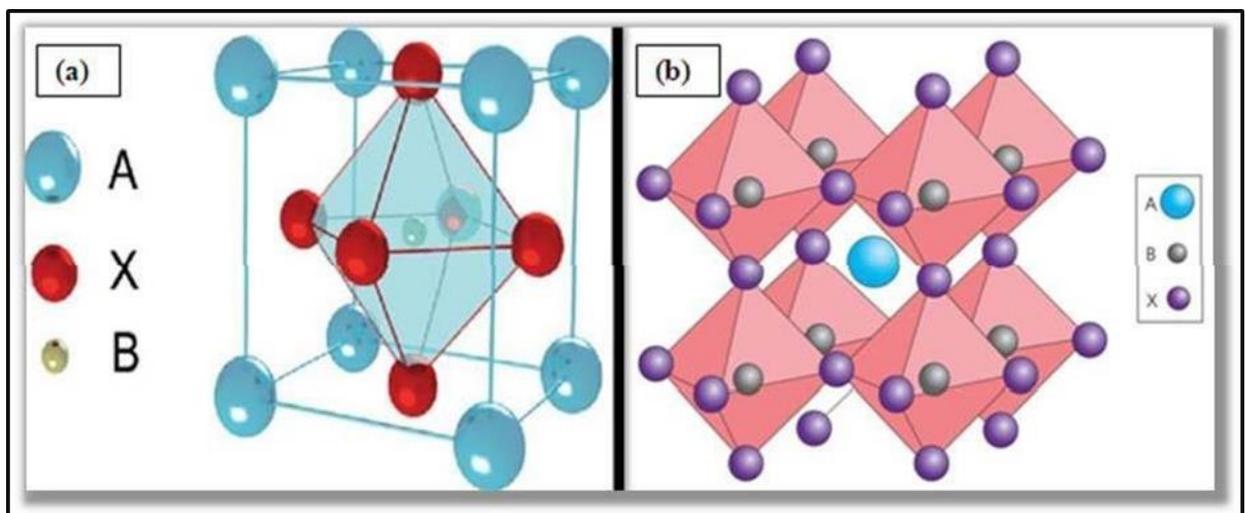
caractéristiques électriques et chimiques du semi-conducteur en ajustant les concentrations d'électrons et de trous disponibles pour la conduction [58].

### I.3.4.3 Semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse hétérogène

#### I.3.4.3.1 Pérovskite

Le terme "pérovskite" désigne un groupe de composés qui partagent tous la même structure atomique, notée  $ABX_3$ , où A représente le cation de plus grande taille, B le cation de plus petite taille, et X l'anion (tel que oxyde, fluorure, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure) [59].

Les oxydes pérovskites se sont avérés extrêmement prometteurs en tant que photocatalyseurs efficaces sous l'irradiation de la lumière visible, en raison de leurs structures cristallines et de leurs propriétés électroniques. Les pérovskites de type  $ABX_3$  offrent un cadre idéal pour ajuster la largeur de la bande interdite afin de permettre l'absorption de la lumière visible, ainsi que pour optimiser les potentiels au bord de la bande pour répondre aux exigences spécifiques des réactions photocatalytiques [60].



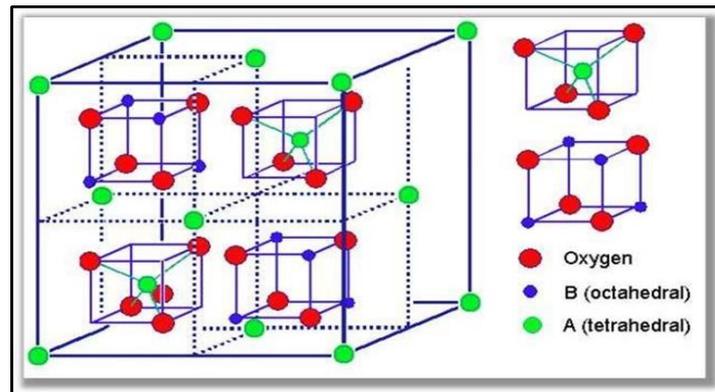
**Figure I. 17:** (a) Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique  $ABO_3$ , (b) Structure pérovskite cubique idéale de type  $ABO_3$  en trois dimensions [60].

#### I.3.4.3.2 Spinnelle

La structure de spinnelle est un type de structure cristalline que l'on trouve dans certains semi-conducteurs. Dans cette configuration, les atomes sont agencés de manière à former une disposition cubique à maille cubique face centrée. La structure de spinnelle se

compose d'ions métalliques répartis sur les sites tétraédriques et octaédriques de cette maille cubique.

Les semi-conducteurs à structure de spinelle incluent des composés tels que l'oxyde de zinc-cadmium ( $\text{CdZnO}$ ), l'oxyde de zinc-aluminium ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) et l'oxyde de magnésium-aluminium ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), parmi d'autres. Cette structure présente des propriétés remarquables pour diverses applications, notamment dans les domaines de l'électronique et de l'optoélectronique [61].



**Figure I. 18:** Structure de spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$  [61].

#### I.3.4.3.3 Pyrochlore

La formulation typique pour les systèmes d'oxydes de type pyrochlore est  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , où A est un cation avec un degré d'oxydation +III et B avec un degré d'oxydation +IV. Ces oxydes adoptent une structure cristalline de type  $\text{Fd-}3\text{m}$ , comme observé dans des composés tels que  $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  [71] et  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [61].

Le pyrochlore est une structure cristalline spécifique que l'on trouve dans certains semi-conducteurs. Il fait partie de la famille des structures cubiques à faces centrées. Dans cette structure, les atomes sont agencés de manière à former une maille cubique à huit faces [61].

Les semi-conducteurs à structure de pyrochlore incluent divers composés à base d'oxydes métalliques. Un exemple bien connu est l'oxyde de cérium dopé ( $\text{CeO}_2$ ), largement utilisé comme matériau catalytique et possédant également des propriétés semi-conductrices. D'autres composés de pyrochlore, comme les oxydes de niobium et de tantale, peuvent également présenter des propriétés semi-conductrices intéressantes [61].

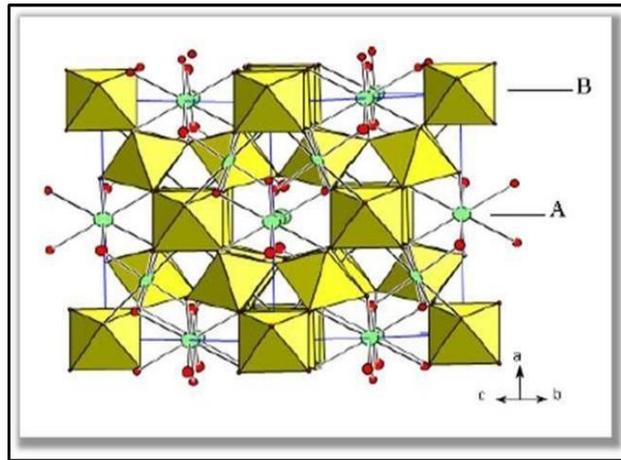


Figure I. 19: La structure pyrochlore [61].

### I.3.5 Techniques Caractérisation des semi-conducteurs

La caractérisation des semi-conducteurs revêt une importance cruciale pour une compréhension approfondie de leurs propriétés électriques, optiques et structurales. Plusieurs techniques sont fréquemment employées à cet effet :

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images à haute résolution de la surface des semi-conducteurs, facilitant l'observation de la morphologie et la détection de défauts superficiels.

La spectroscopie de photoélectrons (XPS) est utilisée pour analyser la composition chimique de la surface des semi-conducteurs ainsi que les états d'oxydation des éléments présents, fournissant des informations détaillées sur la chimie de surface et les liaisons chimiques.

La spectroscopie Raman permet d'étudier les vibrations moléculaires, les phonons et les modes de vibration cristalline dans les semi-conducteurs, offrant une analyse précise de la structure cristalline, de la symétrie et des défauts du matériau.

La diffraction des rayons X est une technique fondamentale pour déterminer la structure cristalline des semi-conducteurs. Elle permet d'identifier les phases cristallines, de quantifier la taille des cristallites, d'analyser les défauts cristallins et de caractériser la texture du matériau.

Ces techniques complémentaires sont essentielles pour caractériser de manière exhaustive les propriétés physiques et chimiques des semi-conducteurs, jouant un rôle crucial dans leur développement et leur optimisation pour diverses applications technologiques.

### I.3.6 Activité photocatalytique de quelque structure spinelle

#### I.3.6.1 Ferrite spinelle

##### I.3.6.1.1 Définition

Les ferrites spinelles sont des oxydes suivant une formule générale de  $MFe_2O_4$ , où M représente un cation de métal divalent comme Ni, Co, Cu, Zn, Fe, Mg, etc. Ces composés exhibent des propriétés similaires à celles des matériaux ferromagnétiques [62].

Les ferrites sont souvent utilisés, seuls ou en combinaison avec d'autres matériaux, pour améliorer l'activité photocatalytique. Leurs propriétés magnétiques facilitent la séparation du mélange réactionnel. Ces composés possèdent une bande interdite relativement étroite (environ 2,0 eV), ce qui les rend efficaces sous l'irradiation de la lumière visible [63].

**Tableau I. 8:** Énergies de bande interdite (eV) pour des certaines ferrites couramment utilisées

<b>ferrites</b>	<b>Band interdite (eV)</b>
$CaFe_2O_4$	1.90
$MgFe_2O_4$	2.18
$ZnFe_2O_4$	1.92
$NiFe_2O_4$	2.19
$CuFe_2O_4$	1.32

##### I.3.6.1.2 Applications de ferrite spinelle

###### I.3.6.1.2.1 Selon les propriétés magnétiques

Les ferrites possèdent des propriétés magnétiques qui les rendent utiles dans plusieurs applications :

**Imagerie par résonance magnétique (IRM) :** Les ferrites sont utilisés comme agents de contraste en IRM en raison de leurs propriétés magnétiques qui modifient localement le champ magnétique, facilitant ainsi la visualisation des tissus et organes.

**Appareils électroniques :** Les ferrites sont utilisées dans la fabrication de composants électroniques tels que inductances et transformateurs en raison de leur capacité à influencer et contrôler les champs magnétiques.

**Stockage de l'information :** En technologie de stockage magnétique, les ferrites sont utilisées dans les disques durs et autres supports magnétiques pour enregistrer et lire l'information grâce à leurs propriétés magnétiques stables.

Administration de médicaments : Les ferrites peuvent être utilisés dans des systèmes de délivrance de médicaments contrôlés, où les propriétés magnétiques sont exploitées pour cibler spécifiquement les zones de traitement et pour contrôler la libération des médicaments [61].

#### I.3.6.1.2.2 Selon les propriétés catalytiques

Les ferrites présentent d'importantes propriétés catalytiques pour de nombreux processus industriels, notamment [61] :

- 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, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et chlorobenzène, ainsi que l'hydroxylation du phénol
- Les réactions d'alkylation
- L'hydrodésulfuration du pétrole brut

Ces propriétés catalytiques des ferrites sont exploitées dans divers secteurs industriels pour améliorer l'efficacité des processus chimiques et environnementaux.

#### I.3.6.1.2.3 Autres applications

Les ferrites trouvent également des applications variées, telles que les adsorbants pour la décontamination des substances toxiques, notamment des gaz, le traitement des déchets contenant des métaux lourds, les capteurs chimiques, ainsi que dans la fabrication de pigments [61].

### I.3.7 Méthodes de synthèse les ferrites spinelles

La chimie du solide propose diverses méthodes pour préparer des catalyseurs à oxyde mixte. Les propriétés catalytiques de ces matériaux dépendent du mode de préparation, des conditions utilisées, ainsi que de la température de synthèse. Un objectif majeur est d'optimiser leur surface spécifique afin d'améliorer leur activité catalytique grâce à un effet géométrique [64].

Pour la synthèse des ferrites spinelles, plusieurs méthodes sont couramment employées telles que le sol-gel, la co-précipitation, l'hydrothermal, le solvothermal, l'auto-combustion et la microémulsion. Chacune de ces méthodes influence la taille, la forme et la structure générale des ferrites spinelles, impactant ainsi leur activité photocatalytique [61].

La synthèse par voie solide est une méthode traditionnelle pour la préparation de matériaux incluant les ferrites. Elle implique le mélange de poudres solides de précurseurs appropriés, suivi d'une réaction à haute température pour obtenir le matériau final désiré [65].

Le processus de synthèse par voie solide peut être défini par les étapes suivantes :

#### **I.3.7.1 Préparation des précurseurs**

Les poudres des précurseurs correspondant aux éléments nécessaires pour obtenir la composition chimique souhaitée sont préparées. Ces précurseurs peuvent inclure des oxydes, des carbonates, des nitrates, des chlorures ou d'autres composés appropriés.

#### **I.3.7.2 Mélange des précurseurs**

Les précurseurs en poudre sont soigneusement mélangés dans les proportions adéquates afin d'obtenir une composition chimique homogène. Ce mélange peut être réalisé à l'aide d'un mortier et d'un pilon, d'un broyeur à boulets ou d'autres méthodes de mélange adaptées.

#### **I.3.7.3 Traitement thermique**

Le solide est soumis à un traitement thermique à des températures élevées. Ce processus thermique induit des réactions chimiques entre les précurseurs, favorisant la formation de liaisons solides et la transformation des phases précurseurs en la phase finale de ferrite.

#### **I.3.7.4 Refroidissement et broyage**

Après le traitement thermique, le matériau est refroidi puis broyé afin d'obtenir une taille de particules plus fine et une meilleure homogénéité.

#### **I.3.7.5 Éventuellement, étapes supplémentaires**

Selon les besoins, d'autres étapes telles que des traitements thermiques supplémentaires, un broyage accru, le dopage avec des ions spécifiques ou d'autres traitements peuvent être réalisés pour ajuster les propriétés du matériau final. La synthèse par voie solide permet de produire des matériaux présentant une bonne pureté cristalline, une structure bien définie et une composition chimique précise. Cette méthode est largement utilisée dans la préparation de ferrites et d'autres composés inorganiques solides [65].

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

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

On prépare  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  par deux modes de synthèse : à partir d'oxydes et de chlorures, avec des températures de calcination de 1000 et 1100°C pour les oxydes et de 800 et 1000°C pour les chlorures. Pour atteindre notre objectif on suit les étapes suivantes :

## II.1 Matériel, produits et méthodes utilisés

### II.1.1 Matériels

#### II.1.1.1 Montage utilisé (chambre de dégradation)

L'objectif de cette chambre est de fournir une source de lumière artificielle, par l'utilisation de lampe LED.

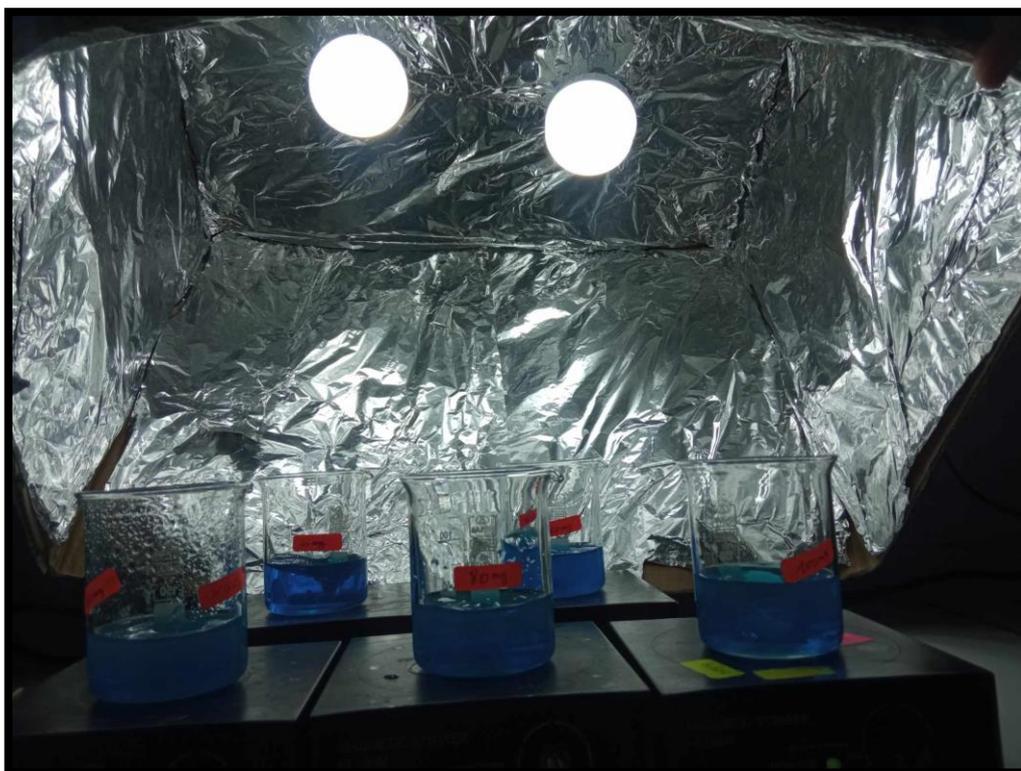


Figure II. 1: Chambre de dégradation.

#### II.1.1.2 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.

### II.1.1.3 La balance analytique

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

### II.1.1.4 Plaque agitatrice

Plaque agitatrice de type “IKA LABORTECHNIK STAUFEN“.

### II.1.1.5 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.

### II.1.1.6 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<sub>2</sub>) permet une manipulation sans risque de contamination.

### II.1.1.7 La source lumineuse (Lampe LED)

Nous utilisons dans cette expérience 2 lampes LED de [170V-240V] et 30A

### II.1.1.8 Autres matériels :

Bécher (50ml)  
Éprouvette graduées (50ml)  
Barreau magnétique  
Spatule  
Verre de montre  
Seringues  
Pissette  
Papiers pH

## II.1.2 Les produits utilisés

### II.1.2.1 Le polluant utilisé (bleu de méthylène)

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.

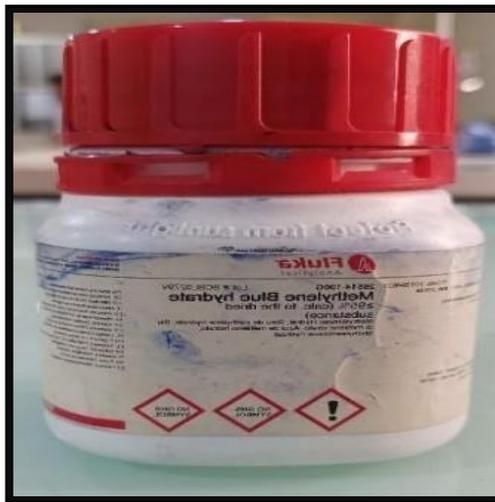
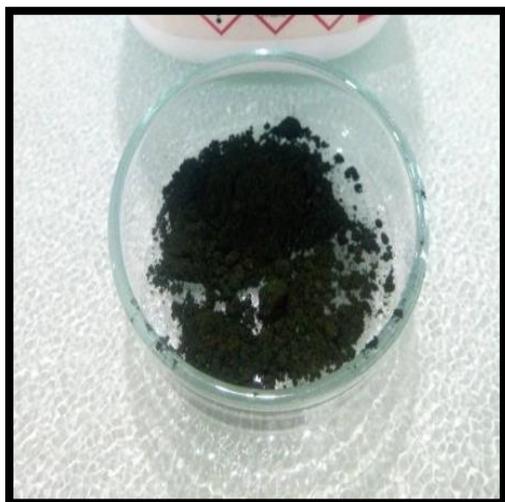


Figure II. 2: Bleu de méthylène.

### II.1.2.2 Chlorure de sodium NaOH

Le tableau suivant illustre la fiche technique des propriétés de l'hydroxyde de sodium.

Tableau II. 1: Fiche technique des propriétés de NaOH

Propriétés	Caractéristiques physico-chimiques
Nom	chlorure de sodium
Formule chimique	NaOH
Etat physique	Solide
Mass moléculaire (g /mole)	40,01
La masse volumique	2.13 g/cm <sup>3</sup>
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	1090
pH	11,5 pour une solution aqueuse 0,013 % (p/p). Les solutions plus concentrées ont un pH plus élevé.

### II.1.2.3 Oxyde de calcium

Le tableau suivant illustre la fiche technique des propriétés d'Oxyde de calcium.

**Tableau II. 2:** Fiche technique des propriétés de CaO.

<b>Nom</b>	Oxyde de calcium
<b>Pureté (%)</b>	95
<b>La masse molaire g/mol</b>	56,08
<b>La formule chimique</b>	CaO
<b>Etat physique</b>	Poudre



**Figure II. 3:** Aspect visuel d'Oxyde de calcium.

### II.1.2.4 Oxyde ferrique

Le tableau suivant illustre la fiche technique des propriétés d'Oxyde ferrique.

**Tableau II. 3:** Fiche technique des propriétés de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<b>Nom</b>	Oxyde ferrique
<b>Pureté (%)</b>	95
<b>La masse molaire g/mol</b>	159,96
<b>La formule chimique</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Etat physique</b>	Poudre



**Figure II. 4:** Aspect visuel d'Oxyde ferrique.

### II.1.2.5 Chlorure de calcium

Le tableau suivant illustre la fiche technique des propriétés de Chlorure de calcium.

**Tableau II. 4:** Fiche technique des propriétés de  $\text{CaCl}_2$

<b>Nom</b>	Chlorure de calcium
<b>Pureté (%)</b>	93
<b>La masse molaire g/mol</b>	110 ,98
<b>La formule chimique</b>	$\text{CaCl}_2$
<b>Etat physique</b>	Poudre

### II.1.2.6 Chlorure ferrique

Le tableau suivant illustre la fiche technique des propriétés de Chlorure ferrique.

**Tableau II. 5:** Fiche technique des propriétés de  $\text{FeCl}_3$

<b>Nom</b>	Chlorure ferrique
<b>Pureté (%)</b>	97%
<b>La masse molaire g/mol</b>	162 ,20
<b>La formule chimique</b>	$\text{FeCl}_3$
<b>Etat physique</b>	Poudre

## II.1.3 Les modes opératoires

### II.1.3.1 Synthèses des spinelles $\text{CaFe}_2\text{O}_4$

On prépare deux matériaux de  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  pour obtenir à la fin une quantité de 4 g pour chaque solide, avec deux méthodes de synthèse différente, une à base des oxydes et l'autre à base des chlorures. Par la suite on fait une calcination pour les matériaux obtenu à une températures de 1000 °C et 1100 °C et 800 °C avec un temps de résidence de 9 heures et 12 heures, pour étendre notre objectif on suit les étapes suivantes :

#### II.1.3.1.1 A base d'Oxydes

Des quantités stœchiométriques d'oxyde de fer (III) (3,0204 g) et d'oxyde de calcium (1,0773 g), dans un rapport stœchiométrique de 1:1, ont été mélangées dans un mortier et à l'aide d'un pilon on fait un broyage pendant une heure complète afin de transformer le matériau en une poudre très fines.

### Traitement thermique

Le matériau obtenu est placé dans un creuset en alumine et calciné à 1000 et 1100 °C, avec un taux de chauffage de 2 °C/min et un temps de résidence de 9 et 12 heures.

Après la sortie du four, un deuxième broyage délicat a été réalisé à l'aide d'un mortier et d'un pilon pendant une heure complète afin de détruire les agglomérats et transformer notre matériau en une poudre très fine. Le produit final est identifié par CFO-9-1000.

#### II.1.3.1.2 A base de chlorures

Des quantités stœchiométriques (2:1) de chlorure de fer (III) hexahydraté (6,0135 g) et de chlorure de calcium (2,0573 g), les réactifs ont été ajoutés à un ballon bi-col contenant 60 mL d'eau distillée. Le mélange a été soumis à un montage à reflux dans un bain d'huile maintenu à une température de 60 °C pendant 20 minutes. Le pH a été ajusté à 11 en ajoutant de la soude (NaOH) sous forme des grains, et une fois cette étape accomplie, la température du mélange a été portée à 100 °C pendant 2 heures. Après refroidissement à température ambiante, le mélange a été transféré dans un bécher et placé dans une étuve à 105 °C pendant 24 heures afin d'obtenir un solide sec.

### Traitement thermique

Les matériaux obtenu est placé dans un creuset en alumine et calcinée à 800 °C et 1000 °C, avec un taux de chauffage de 2 °C/min et un temps de résidence de 9 heures et 12 heures.

Après la sortie du four, un deuxième broyage délicat a été réalisé à l'aide d'un mortier et d'un pilon pendant une heure complète afin de détruire les agglomérats et transformer notre matériau en une poudre très fine. Le produit final est identifié par CFC-9-1000.

Les produits finaux sont identifiés comme montré dans le tableau suivant.

**Tableau II. 6:** Identification des matériaux finaux.

Méthode de synthèse	Catalyseur	Tempe de calcination (heurs)	Température °C	Identifiant
A base d'oxydes	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9	1000	CFO-9-1000
	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12	1100	CFO-9-1100
A base de chlorures	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9	800	CFC-9-800
	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12	1000	CFC-9-1000

### II.1.3.2 Préparation de polluant (bleu de méthylène 10 mg/L)

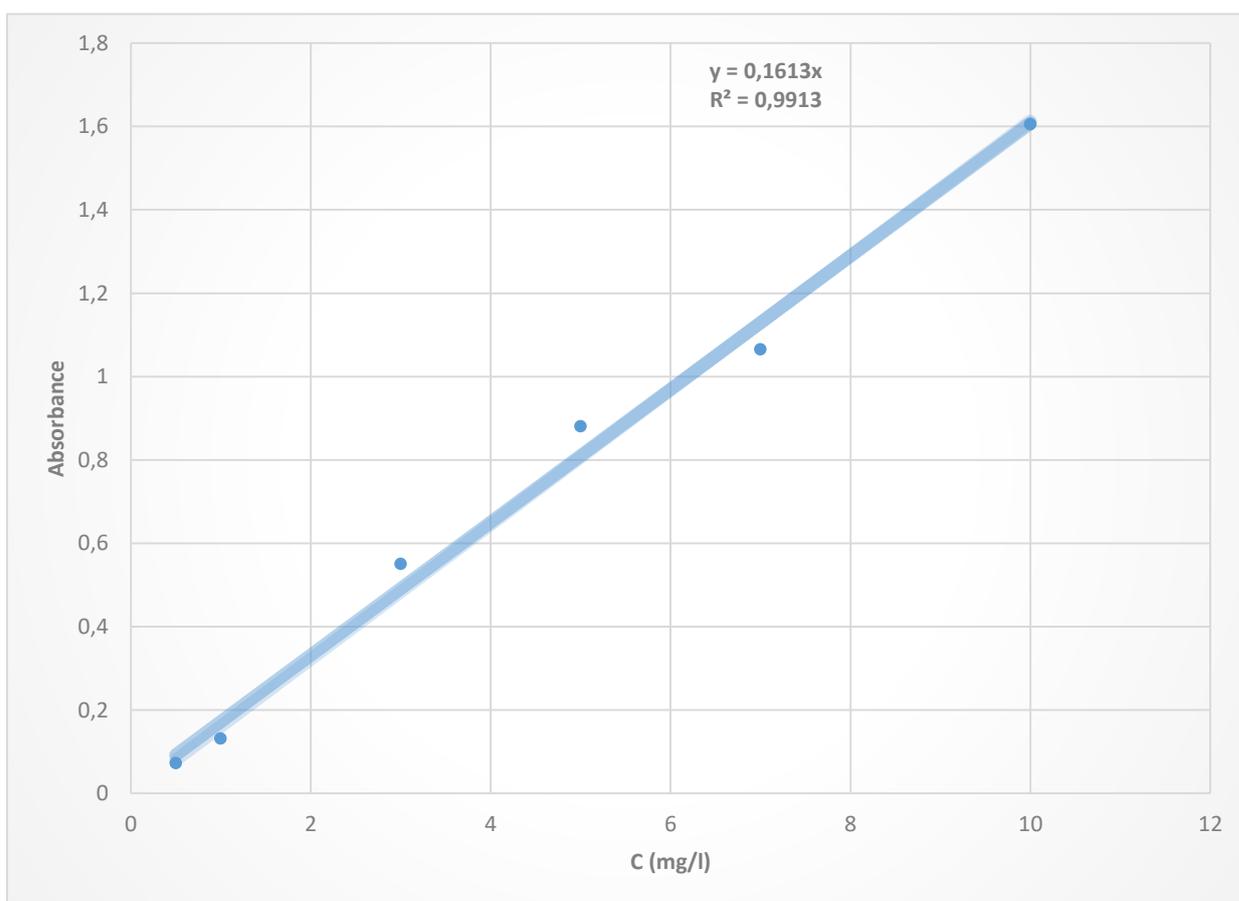
On verse environ 2/3 de la fiole jaugée de 1 L avec de l'eau distillée. Ensuite, on ajoute lentement les 10 mg de bleu de méthylène. En agitant avec un agitateur magnétique, on assure la dissolution complète du bleu de méthylène. Une fois celui-ci complètement dissous, on complète le volume avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge de la fiole de 1 L.

## II.2 Les méthodes, techniques d'analyses et de caractérisations

### II.2.1 La courbe d'étalonnage

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 (10mg/l) préparée précédemment, Ces dilutions ont été effectuées dans des fioles jaugées de 100 ml.

Ces solutions est analysée par spectroscopie UV-visible avec une  $\lambda$  max de 665nm.



**Figure II. 5:** Courbe d'étalonnage à pH l'eau distillée.

### II.2.2 Calcule le Taux de photo-dégradation

Le taux de photo-décoloration est calculé à 45 min par l'équation suivante :

$$\text{Taux de décoloration (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \dots \text{II. 1}$$

Où :

$C_0$  : Concentrations initiale de substrat (mg/l).

$C_t$  : Concentrations à l'instant t de substrat (mg/l).

### II.2.3 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 :

$$A = \log(I_0/I) = -\log T \dots \text{II. 2}$$

Où :

$I_0$  : Intensité lumineuse incidente

$I$  : Intensité lumineuse transmise

$T$  : La transmittance

La loi de Beer-Lambert, indique que pour une longueur d'onde  $\lambda$ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique. La loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon \cdot \ell \cdot c \dots \text{II. 3}$$

Où :

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

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire ( $L/mol \cdot cm$ ), il dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la nature chimique de l'entité. L'épaisseur de la cuve utilisée (cm) correspond à la distance que la lumière traverse dans la solution.

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

## II.2.4 Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

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

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.

## II.3 Étude de la photo dégradation

### II.3.1 Photolyse directe de BM

Dans la littérature de montrer la persistance des molécules synthétiques envers l'autoépuration, une solution de 100 ml de BM à 10 mg/l est exposée directement au source d'irradiations LED pendant 180 min.

es prélèvements d'environ 5 ml sont effectués dans chaque 15 min puis analysés à  $\lambda_{\max}$  nm pour déterminer la concentration résiduelle en BM.

### II.3.2 Optimisation de la masse du semi-conducteur

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.

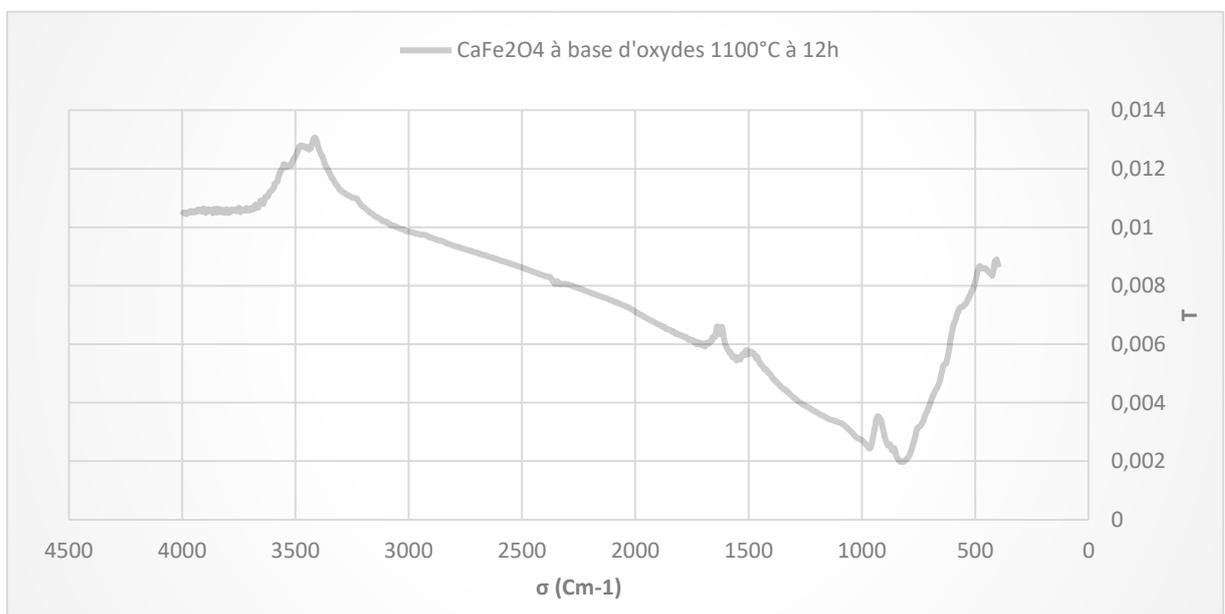
Dans le processus photocatalytique, la masse du photocatalyseur utilisée joue un rôle crucial dans la dégradation du colorant. Afin d'évaluer cet effet, une série d'expériences a été menée en variant la masse pour chaque photocatalyseurs à 20, 40, 60, 80 et 100 mg. Chaque quantité spécifiée a été suspendue dans un volume de 50 ml d'une solution de bleu de méthylène (BM) à une concentration de 10 mg/L, sans altération du pH initial. Après une période de 120 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption à l'obscurité, les solutions ont été exposées à la lumière solaire pendant 3 heures. Des échantillons d'environ 5 ml ont été prélevés à intervalles réguliers à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre de 20  $\mu\text{m}$ , puis analysés par un spectrophotomètre UV-visible à  $\lambda_{\max}$  nm.

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

### III.1 Méthode de caractérisation par spectroscopie FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet d'identifier les bandes d'absorption caractéristiques des différents groupes fonctionnels présents dans un matériau. Pour un matériau comme le  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , les bandes d'absorption peuvent varier légèrement en fonction de la méthode de synthèse, mais certaines bandes principales peuvent être attendues.

#### III.1.1 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ à base d'oxydes 1100°C à 12h



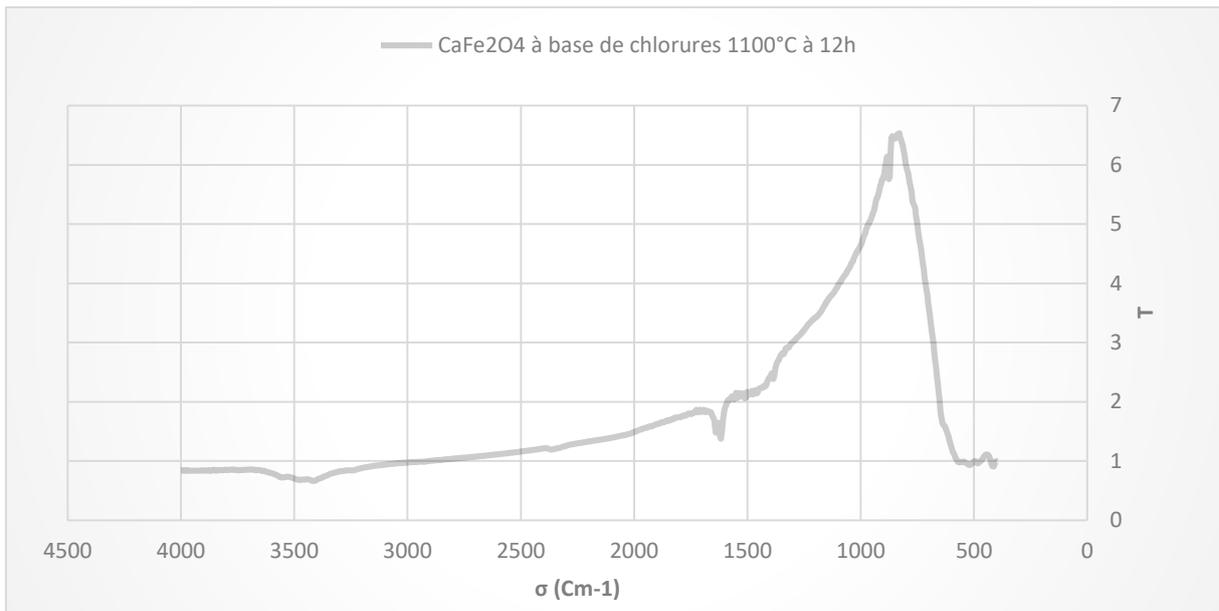
**Figure III. 1:** Spectre FTIR pour l'échantillon  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  à base d'oxydes élaborés à 1100 °C à 12h de calcination.

**A 530  $\text{cm}^{-1}$**  : une vibration attribuée aux liaisons Ca-O, ce qui est caractéristique des matériaux contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  en coordination octaédrique ou tétraédrique avec des oxygènes.

**A 425  $\text{cm}^{-1}$**  : une vibration typique des liaisons Fe-O.

**A 800  $\text{cm}^{-1}$**  : une vibration symétriques attribuée des ponts Fe-O-Fe.

**A 960  $\text{cm}^{-1}$**  : une vibration d'étirement des liaisons O-Fe-O.

III.1.2  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  à base de chlorures 1000°C à 12h

**Figure III. 2:** Spectre FTIR pour l'échantillon  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  à base de chlorures élaborés à 1000 °C à 12h de calcination.

Pour les échantillons synthétisés à partir de chlorures, les bandes d'absorption principales devraient être similaires à celles des oxydes, mais avec quelques différences dues aux impuretés ou aux résidus de chlorures.

**A 410  $\text{cm}^{-1}$**  : une vibration attribuée aux liaisons Fe-O.

**A 520  $\text{cm}^{-1}$**  : une vibration typique des liaisons Ca-O.

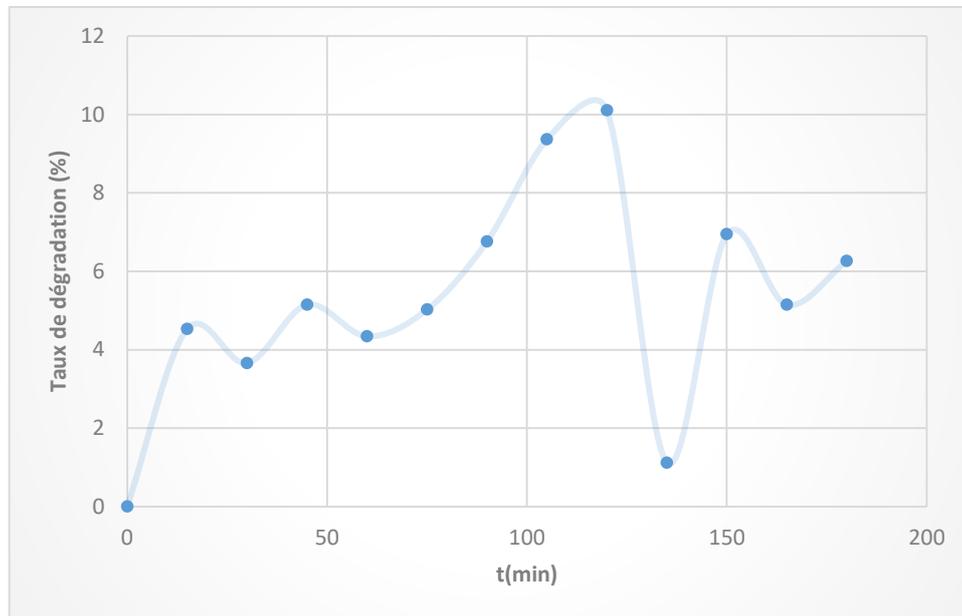
**A 870  $\text{cm}^{-1}$**  : une vibration symétriques attribuée des ponts Fe-O-Fe.

**A 960  $\text{cm}^{-1}$**  : une vibration d'étirement des liaisons O-Fe-O.

**A 3400  $\text{cm}^{-1}$**  : une vibration typique des liaisons O-H liée des molécules d'eau absorbée par le matériau.

## III.2 Étude des paramètres influe sur photo dégradation

### III.2.1 Photolyse directe de BM



**Figure III. 3:** Photolyse directe de BM directe .

Nous observons sur la figure III-3 la variation du taux de dégradation en fonction du temps pour déterminer le temps d'équilibre de photolyse. Il est constaté que l'autoépuration augmente jusqu'à 120 minutes, après quoi il y a une diminution qui se stabilise autour d'une valeur de 6,94% à 5,15% d'élimination de BM. Ce comportement est attribuable au phénomène de l'autoépuration. Dans la suite de travail, les suspensions sont laissées pendant 120 min avant de commencé les expériences.

### III.2.2 La Photo-dégradation de la BM

#### III.2.2.1 Évolution du taux de dégradation (%) du bleu de méthylène en fonction de la masse des matériaux

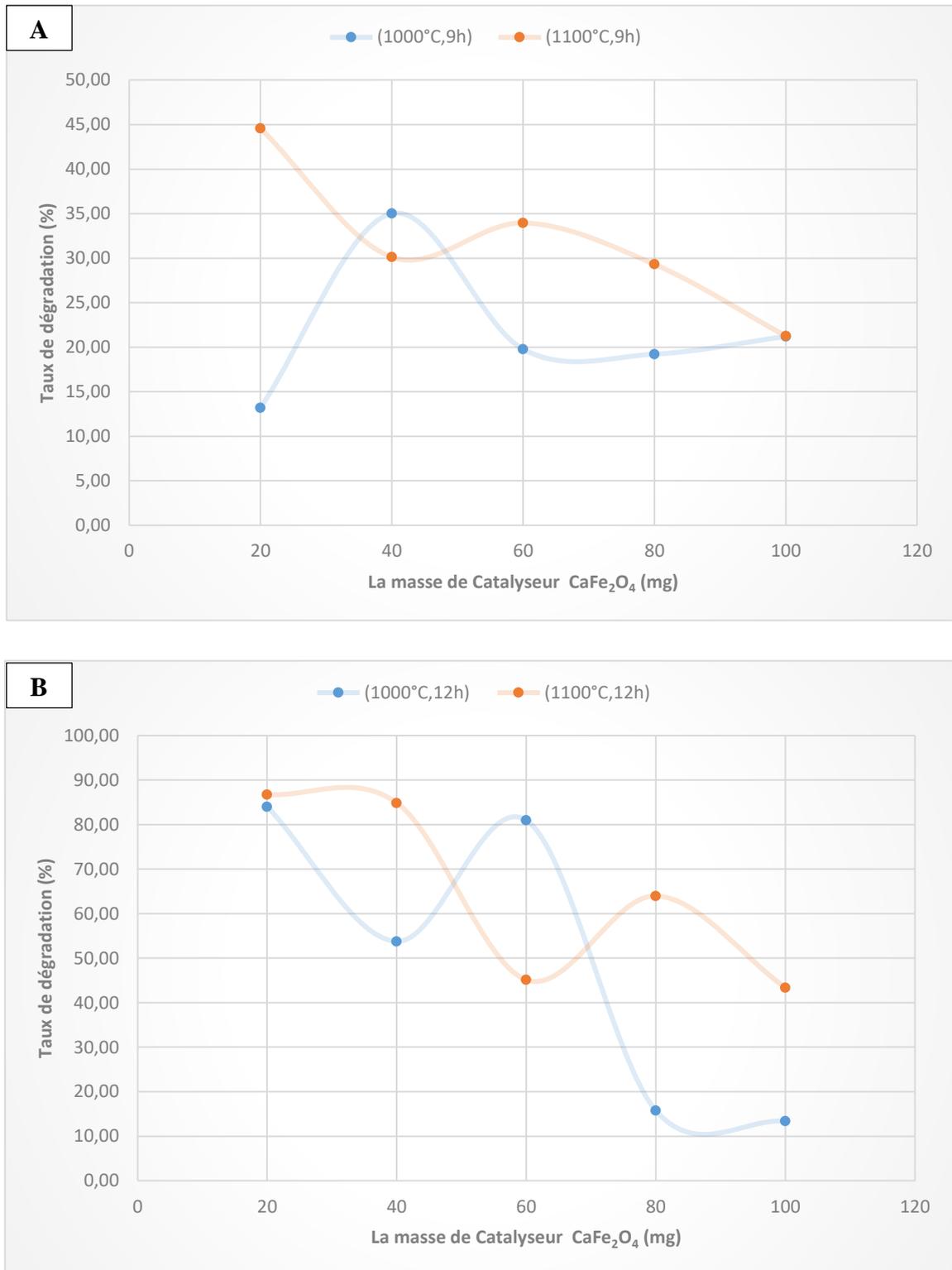
**Tableau III. 1:** Influence de la température de calcination et du temps de séjour sur les masses optimales de catalyseur CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sur les taux de dégradation du bleu de méthylène.

A : Base d'oxydes.

Conditions de four		Masse de Catalyseur (mg)	20	40	60	80	100
Température de calcination (°C)	1000	C <sub>e</sub> (mg/L)	8,68	<b>6,50</b>	8,02	8,08	7,88
Temps de séjour (heurs)	9	Taux de dégradation (%)	13,21	<b>35,03</b>	19,78	19,22	21,20
Température de calcination (°C)	1000	C <sub>e</sub> (mg/L)	<b>1,60</b>	4,62	1,90	8,42	8,66
Temps de séjour (heurs)	12	Taux de dégradation (%)	<b>84,00</b>	53,75	80,97	15,81	13,39
Température de calcination (°C)	1100	C <sub>e</sub> (mg/L)	<b>5,54</b>	6,99	6,60	7,07	7,87
Temps de séjour (heurs)	9	Taux de dégradation (%)	<b>44,58</b>	30,13	33,97	29,32	21,26
Température de calcination (°C)	1100	C <sub>e</sub> (mg/L)	<b>1,33</b>	1,51	5,49	3,60	5,66
Temps de séjour (heurs)	12	Taux de dégradation (%)	<b>86,73</b>	84,87	45,13	63,98	43,40

B : Base de chlorures.

Conditions de four		Masse de Catalyseur (mg)	20	40	60	80	100
Température de calcination (°C)	1000	C <sub>e</sub> (mg/L)	7,60	7,27	6,04	<b>4,90</b>	5,04
Temps de séjour (heurs)	9	Taux de dégradation (%)	23,99	27,28	39,62	<b>50,96</b>	49,60
Température de calcination (°C)	1000	C <sub>e</sub> (mg/L)	<b>1,73</b>	7,01	7,36	4,35	7,51
Temps de séjour (heurs)	12	Taux de dégradation (%)	<b>82,70</b>	29,88	26,41	56,54	24,92
Température de calcination (°C)	800	C <sub>e</sub> (mg/L)	7,30	7,30	6,73	<b>6,57</b>	6,99
Temps de séjour (heurs)	9	Taux de dégradation (%)	27,03	26,97	32,67	<b>34,28</b>	30,07
Température de calcination (°C)	800	C <sub>e</sub> (mg/L)	8,38	10,00	8,00	<b>6,76</b>	6,96
Temps de séjour (heurs)	12	Taux de dégradation (%)	16,24	0,00	20,02	<b>32,42</b>	30,38



**Figure III. 4:** Évolution du taux de dégradation (%) du bleu de méthylène en fonction de la masse du matériau  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (mg) synthétisé à base d'oxydes.

**A :** Temps de séjour de 9 heures avec une température de calcination de 1000 et 1100°C.

**B :** Temps de séjour de 12 heures avec une température de calcination de 1000 et 1100°C.

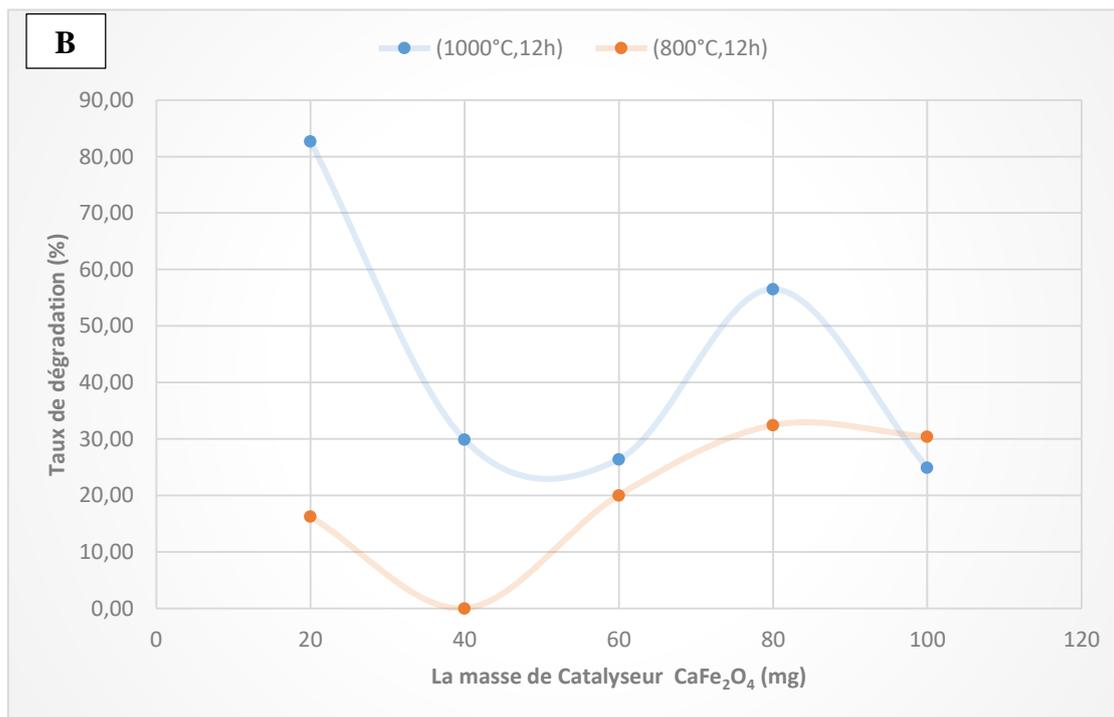
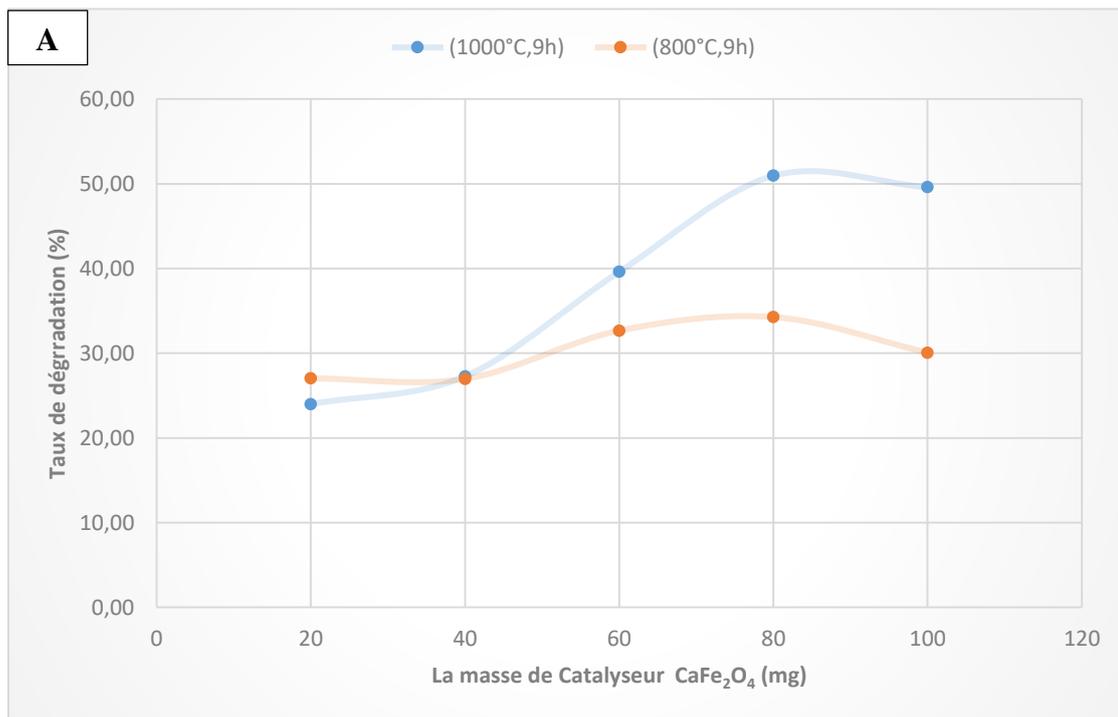
Dans notre étude sur la synthèse à base d'oxydes, nous avons examiné la variation de la température de calcination avec une durée de contact de 9 heures en fonction de la masse du catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . Nos résultats dans la figure III-4 indiquent que les taux de dégradation sont meilleurs à une température de calcination de  $1100^\circ\text{C}$  comparativement à  $1000^\circ\text{C}$ , sauf pour une masse de 40 mg à une température de contact de 9 heures et aussi pour un temps de séjour de 12 heures avec une masse de 60 mg.

En général, on observe que l'augmentation de la masse de catalyseur entraîne une diminution du taux de dégradation. Ce phénomène peut être attribué à l'agglomération des particules du catalyseur, ce qui réduit la surface active disponible pour la photodégradation.

En comparant les temps de contact de 9 heures et de 12 heures, nous constatons que le taux de dégradation atteint 86,73 % à  $1100^\circ\text{C}$  et 84 % à  $1000^\circ\text{C}$  pour une masse de 20 mg dans les deux cas. Cependant, la valeur maximale de dégradation à  $1100^\circ\text{C}$  après 9 heures est de 44,58 % pour 20 mg, tandis qu'à  $1000^\circ\text{C}$  après 9 heures, nous obtenons 35,03 % pour une masse de 40 mg de  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ .

Ces résultats suggèrent que la méthode de synthèse à base d'oxydes, en augmentant la température de calcination et le temps de séjour jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  avec une exposition de 12 heures, donne un taux d'élimination du bleu de méthylène très efficace. Cette efficacité est probablement due à la présence accrue de sites actifs responsables de la photodégradation.

Ainsi, les conditions optimales pour la synthèse du catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , en termes de température et de temps de calcination, permettent d'optimiser les performances de dégradation en minimisant les effets d'agglomération et en maximisant l'activité des sites responsables de la dégradation photochimique.



**Figure III. 5 :** Évolution du taux de dégradation (%) du bleu de méthylène en fonction de la masse du matériau  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (mg) synthétisé à base de chlorures.

**A :** Temps de séjour de 9 heures avec une température de calcination de 800 et 1000°C.

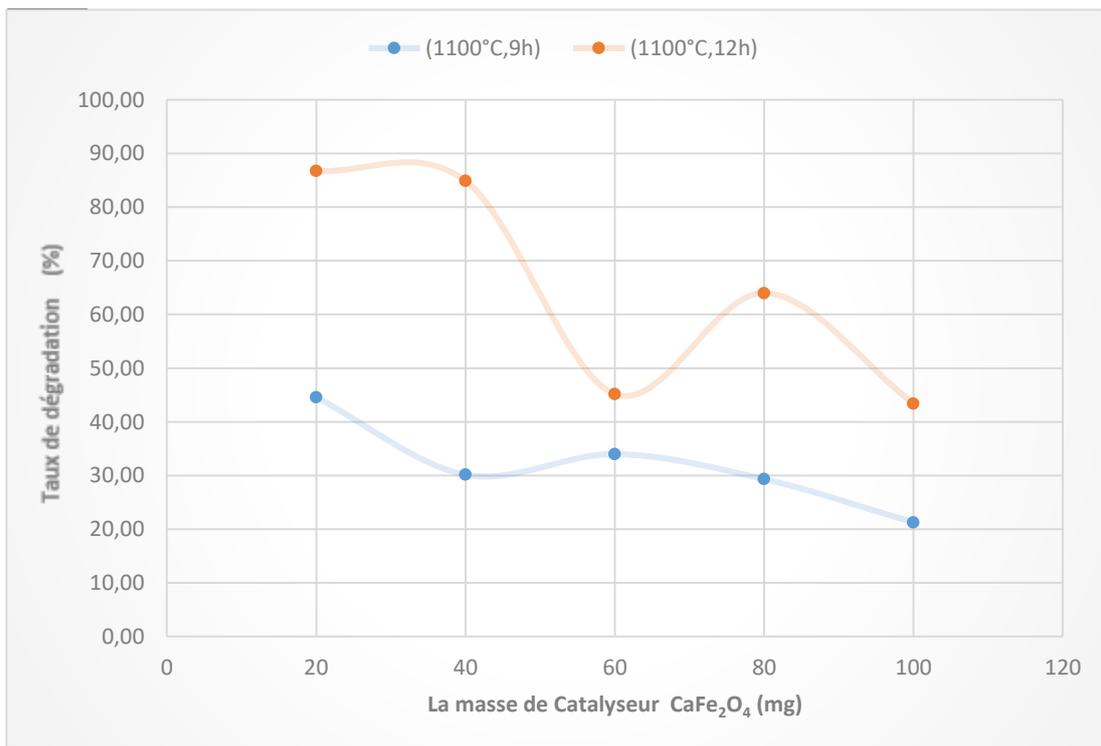
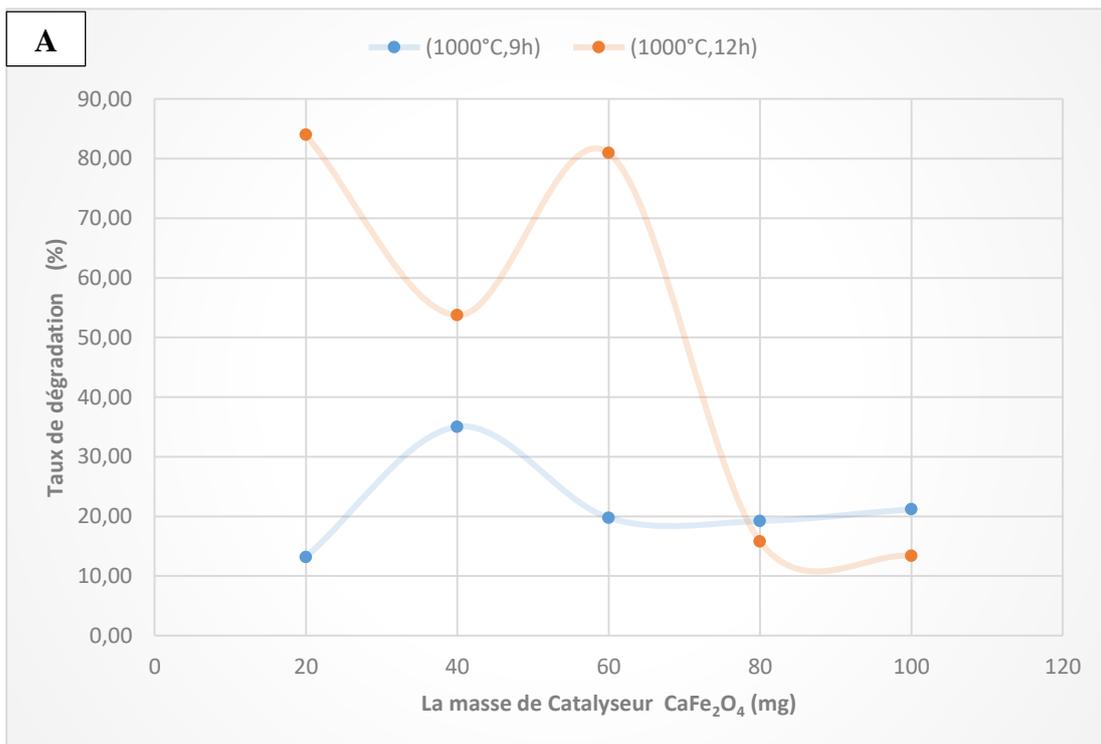
**B :** Temps de séjour de 12 heures avec une température de calcination de 800 et 1000°C.

Dans notre étude sur la méthode de synthèse à base de chlorures, nous avons examiné la variation du taux d'élimination du polluant en fonction de la masse du catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , avec un temps de contact constant de 9 heures. Nos résultats dans la figure III-5 montrent que, contrairement à la méthode basée sur les oxydes, l'augmentation de la masse du catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  entraîne une augmentation du taux de dégradation. Cela suggère que le phénomène d'agglomération est réduit avec la méthode de synthèse à base de chlorures.

À une température de  $1000^\circ\text{C}$ , nous observons un taux de dégradation maximal de 50,96 %, comparé à 34,28 % à  $800^\circ\text{C}$ . Lorsque le temps de contact est de 12 heures, nous constatons également que les résultats d'élimination de BM à  $1000^\circ\text{C}$  sont meilleurs qu'à  $800^\circ\text{C}$ . À  $1000^\circ\text{C}$ , le taux de dégradation atteint 82,70 % avec une masse de 20 mg de catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , alors qu'à  $800^\circ\text{C}$ , la valeur maximale est de 32,42 % avec une masse de 80 mg.

Ces observations nous permettent de conclure que la méthode de synthèse à base de chlorures présente un phénomène d'agglomération moins prononcé comparé à la méthode basée sur les oxydes. De plus, avec une augmentation de la température de calcination, le taux de dégradation tend à augmenter. Ainsi, pour des conditions optimales de dégradation et d'élimination du polluant, une température de calcination de  $1000^\circ\text{C}$  est préférable. Cependant, lorsque nous avons effectué la calcination à  $800^\circ\text{C}$  avec des temps de séjour de 9 heures et 12 heures pour les huit échantillons, nous avons observé un phénomène de brûlure et de détérioration des catalyseurs.

Généralement les résultats montrent que la méthode de synthèse à base de chlorures, à des températures de calcination supérieures et avec une masse appropriée de catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , permet d'obtenir de meilleurs résultats en termes de dégradation du polluant, en minimisant les effets négatifs de l'agglomération et en maximisant l'efficacité des sites actifs responsables de la photodégradation.



**Figure III. 6 :** Évolution du taux de dégradation (%) du bleu de méthylène en fonction de la masse du matériau  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (mg) synthétisé à base d'oxydes.

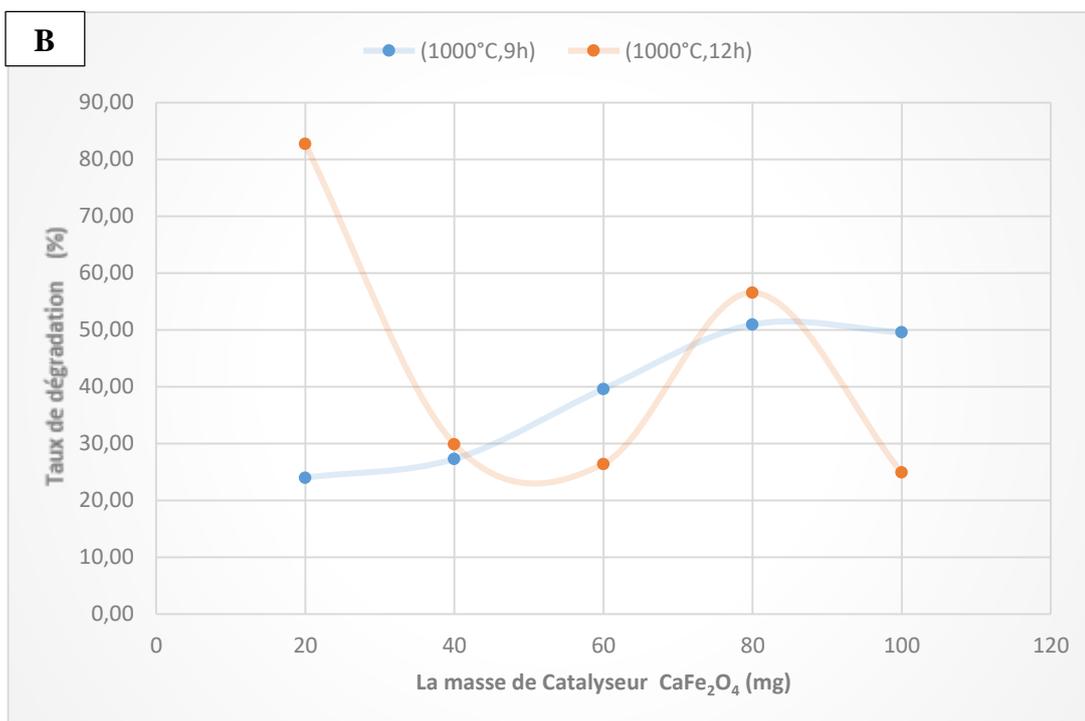
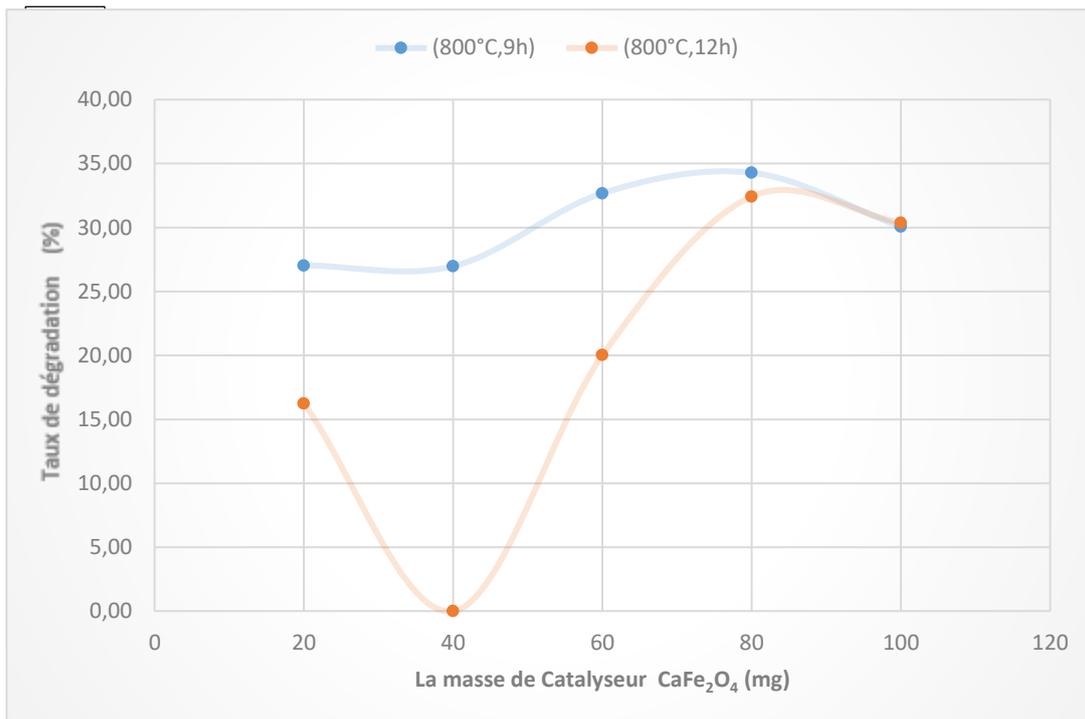
**A :** Température de calcination de 1000 avec un temps de séjour de 9 et 12 heures.

**B :** Température de calcination de 1100 avec un temps de séjour de 9 et 12 heures.

En comparant les taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la masse de catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  synthétisé à base d'oxydes, nous avons fixé la température de calcination à  $1000^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  et varié le temps de contact à 9 heures et 12 heures pour chaque température. Nos résultats mentionnés dans la figure III-6 montrent que l'augmentation du temps de contact à l'intérieur du four améliore l'élimination de notre polluant BM.

À  $1000^\circ\text{C}$  avec un temps de contact de 12 heures, nous obtenons un taux d'élimination de 84 %. À  $1100^\circ\text{C}$  avec le même temps de contact, le taux d'élimination atteint 86,73 %. Cependant, lorsque la quantité de catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  est augmentée, les valeurs de dégradation diminuent. Cette diminution peut être attribuée à une réduction des sites actifs disponibles pour la photocatalyse, probablement due à une faible agitation, provoquant une agglomération qui entrave le processus de dégradation photocatalytique.

En conclusion, pour la méthode de synthèse à base d'oxydes, les meilleures performances en termes d'élimination du bleu de méthylène sont obtenues à des températures de calcination plus élevées ( $1100^\circ\text{C}$ ) et avec un temps de contact prolongé (12 heures). Toutefois, il est crucial de contrôler la masse du catalyseur pour éviter l'agglomération et maximiser l'efficacité des sites actifs responsables de la photocatalyse.



**Figure III. 7:** Évolution du taux de dégradation (%) du bleu de méthylène en fonction de la masse du matériau  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (mg) synthétisé à base de chlorures.

**A :** Température de calcination de 800 avec un temps de séjour de 9 et 12 heures.

**B :** Température de calcination de 1000 avec un temps de séjour de 9 et 12 heures.

Lorsqu'on compare les performances du catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  synthétisé à base de chlorures, nous observons les taux de dégradation en fonction de la température de calcination et du temps de contact. À une température de calcination de  $800^\circ\text{C}$ , les résultats dans la figure III-7 montrent que 9 heures de contact donnent de meilleurs résultats que 12 heures. En effet, après 9 heures de contact, le taux de dégradation est de 34,28 %, tandis qu'après 12 heures, il diminue à 32,42 %, pour une masse de 80 mg de catalyseur.

Ces observations suggèrent que l'augmentation du temps de séjour à l'intérieur du four à des températures plus élevées ( $800^\circ\text{C}$ ) peut provoquer une destruction des sites actifs responsables de la photocatalyse, réduisant ainsi l'efficacité du catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  synthétisé à base de chlorures.

À une température de calcination de  $1000^\circ\text{C}$  avec une masse de 20 mg de catalyseur, le taux d'élimination du bleu de méthylène est de 82,7 % après 9 heures de contact. Lorsque le temps de contact est augmenté à 12 heures à la même température de calcination, le taux d'élimination diminue à 50,96 %.

En général, lorsqu'on compare les deux températures de calcination avec des temps de contact de 9 heures et 12 heures, les meilleurs résultats sont obtenus avec des temps de contact plus courts. Cela s'applique également au catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  synthétisé à base de chlorures. À  $1000^\circ\text{C}$ , une masse de 20 mg et de 80 mg de catalyseur donne de meilleurs taux d'élimination après 9 heures de contact qu'après 12 heures.

Dans la suite de travail, on travaille avec les masses optimales obtenues, listées dans le tableau suivant :

**Tableau III. 2:** Masses optimales de catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (mg) synthétisé à base d'oxydes pour les meilleurs taux de dégradation du bleu de méthylène sous diverses conditions de calcination.

Conditions de four		Taux optimale de décoloration (%)	Masse optimale de Catalyseur (mg)
Température de calcination (°C)	1000	35,03	40
Temps de séjour (heurs)	9		
Température de calcination (°C)	1000	84,00	20
Temps de séjour (heurs)	12		
Température de calcination (°C)	1100	44,58	20
Temps de séjour (heurs)	9		
Température de calcination (°C)	1100	86,73	20
Temps de séjour (heurs)	12		

Les résultats du tableau III-2 de l'étude sur les conditions optimales de calcination du catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (mg) synthétisé à base d'oxydes pour la dégradation du bleu de méthylène révèlent des variations significatives en fonction de la température de calcination, du temps de séjour et de la masse du catalyseur. À une température de calcination de  $1000^\circ\text{C}$  et un temps de séjour de 9 heures, le taux optimal de dégradation décoloration est de 35,03 % avec une masse de 40 mg de catalyseur. En augmentant le temps de séjour à 12 heures à la même température, le taux de dégradation atteint 84,00 % avec une masse optimale de 20 mg. À une température de calcination plus élevée de  $1100^\circ\text{C}$  et un temps de séjour de 9 heures, le taux de dégradation est de 44,58 % avec 20 mg de catalyseur. Enfin, pour une température de  $1100^\circ\text{C}$  et un temps de séjour de 12 heures, le taux de dégradation optimal atteint 86,73 % avec une masse de 20 mg de catalyseur. Ces résultats indiquent que des températures de calcination plus élevées et des temps de séjour prolongés peuvent améliorer

l'efficacité de dégradation, mais l'optimisation de la masse du catalyseur est également cruciale pour maximiser les performances.

**Tableau III. 3:** Masses optimales de catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  (mg) synthétisé à base de chlorures pour les meilleurs taux de dégradation du bleu de méthylène sous diverses conditions de calcination.

Conditions de four		Taux optimale de dégradation (%)	Masse optimale de Catalyseur (mg)
Température de calcination (°C)	1000	50,96	80
Temps de séjour (heurs)	9		
Température de calcination (°C)	1000	82,70	20
Temps de séjour (heurs)	12		
Température de calcination (°C)	800	34,28	80
Temps de séjour (heurs)	9		
Température de calcination (°C)	800	32,42	80
Temps de séjour (heurs)	12		

Les résultats du tableau III-3 présentent les conditions optimales de calcination du catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  synthétisé à base de chlorures pour obtenir les meilleurs taux de dégradation du bleu de méthylène. À une température de calcination de  $1000^\circ\text{C}$  et un temps de séjour de 9 heures, le taux de dégradation optimal est de 50,96 % avec une masse de 80 mg de catalyseur. En augmentant le temps de séjour à 12 heures à la même température, le taux de dégradation atteint 82,70 % avec une masse optimale de 20 mg. À une température de calcination de  $800^\circ\text{C}$  et un temps de séjour de 9 heures, le taux de dégradation est de 34,28 % avec 80 mg de catalyseur. En revanche, pour une température de  $800^\circ\text{C}$  et un temps de séjour de 12 heures, le taux de dégradation est de 32,42 % avec une masse de 80 mg de catalyseur. La synthèse à base de chlorures montre une meilleure efficacité à  $1000^\circ\text{C}$  avec des temps de contact plus courts, soulignant l'importance de ces paramètres pour maximiser l'efficacité de la dégradation .

**Tableau III. 4:** Résultats de l'étude des paramètres influant sur la photodégradation par le photocatalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  pour l'élimination du Bleu de Méthylène sous diverses conditions de calcination

Catalyseur	Méthode de synthèse	Conditions de four	Température de calcination ( $^{\circ}\text{C}$ )	1000	1100	1000	1100
			Temps de séjour (heurs)	9	9	12	12
$\text{CaFe}_2\text{O}_4$	A base d'oxyde	Paramètres	La masse optimale Catalyseur (mg)	40	20	20	20
			$C_0$ (mg/L)	0,5	0,5	1	0,5
			$C_e$ (mg/L)	1,49	1,14	1,96	0,54
			Taux de décoloration (%)	85,06	88,59	80,41	94,61
	Méthode de synthèse	Conditions de four	Température de calcination ( $^{\circ}\text{C}$ )	800	1000	800	1000
			Temps de séjour (heurs)	9	9	12	12
	A base de Chlorures	Paramètres	La masse optimale Catalyseur (mg)	80	80	20	20
			$C_0$ (mg/L)	0,5	1	1	0,5
			$C_e$ (mg/L)	2,64	1,36	1,62	0,77
			Taux de décoloration (%)	73,59	86,36	83,82	92,25

L'étude comparative des performances de dégradation du Bleu de Méthylène par le photocatalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  et ceux à base de chlorures révèle des variations significatives selon les conditions de calcination et les méthodes de synthèse utilisées (tableau III-6). En analysant les résultats, plusieurs valeurs clés émergent : à une température de calcination de  $1100^{\circ}\text{C}$ , le  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  présente un taux de dégradation de 94,61%, tandis que les catalyseurs à base de chlorures atteignent jusqu'à 92,25% dans des conditions similaires. Pour une masse optimale de catalyseur de 40 mg, le  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  affiche une dégradation de 88,59% à  $1100^{\circ}\text{C}$ , comparé à 86,36% pour les catalyseurs à base de chlorures à  $1000^{\circ}\text{C}$  avec 80 mg. De plus, des différences notables sont observées entre les méthodes de synthèse : le  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  produit par oxydation montre des performances supérieures à celles produites par chloruration dans la plupart des conditions testées. Ces variations mettent en lumière l'importance critique de la sélection précise des paramètres de synthèse et de traitement thermique pour optimiser l'efficacité des photocatalyseurs dans le traitement des contaminants organiques comme le Bleu de Méthylène.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

Nous concluons que :

L'analyse de la variation du taux de décoloration indique que l'équilibre entre absorption et désorption dans l'obscurité est atteint après 120 minutes. Après ce délai, une diminution du taux d'élimination de BM se stabilise entre 6,94% et 5,15%, due à la désorption des molécules de BM. Ces observations soulignent l'importance de laisser les suspensions sous agitation pendant 120 minutes avant les mesures.

Les études sur les méthodes de synthèse à base d'oxydes et de chlorures pour le catalyseur  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  montrent des performances variées en termes de décoloration du bleu de méthylène (BM). Pour la méthode à base d'oxydes, des températures de calcination élevées ( $1100^\circ\text{C}$ ) et des temps de contact prolongés (12 heures) optimisent la décoloration, atteignant jusqu'à 86,73 %. Toutefois, l'augmentation de la masse de catalyseur entraîne une agglomération réduisant l'efficacité des sites actifs.

La méthode à base de chlorures, l'augmentation de la masse du catalyseur améliore le taux de décoloration, suggérant une agglomération moins prononcée. À  $1000^\circ\text{C}$ , cette méthode atteint un taux maximal de 82,70 %, bien qu'à  $1100^\circ\text{C}$ , des phénomènes de brûlure et de détérioration des catalyseurs soient observés. Globalement, la méthode à base de chlorures, avec des températures de calcination adéquates ( $1000^\circ\text{C}$ ) et des masses appropriées de catalyseur, offre de meilleurs résultats en minimisant l'agglomération et en maximisant l'efficacité des sites actifs.

## **Références Bibliographiques**

- [1] **Adour, L., Laribi-Habchi, H., & Arbia Khatraoui, W.** "Traitement des eaux usées," Édition 1.03.5870, Office des Publications Universitaires, 2ème semestre 2018, pp. 9-10, 11, 25, 28-29, 58.
- [2] **Mohey El-Dein, A., Libra, J.A., & Wiesmann, U. (2003).** "Mechanism and kinetic model for decolorization of the azo dye reactive black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation," *Chemosphere*, 52, pp. 1069-1077.
- [3] **Fassi, S.** "Élimination 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.
- [4] [www.futura-sciences.com/maison/définition/maison-eau-usée-10647/](http://www.futura-sciences.com/maison/définition/maison-eau-usée-10647/).
- [5] **Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. (2005).** Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution. *Engineering in Life Sciences*, 5, 158-162.
- [6] **Khammi, S., & Rezane, K. (2015/2016).** Elimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur un déchet naturel (Tiges des dattes). Université OUM EL BOUAGHI, mémoire de master.
- [7] **Berg, S. (2017).** Types of pollutants. [www.sciencing.com](http://www.sciencing.com). Retrieved April 16, 2020, from <https://www.sciencing.com/types-pollutants-8089543.html>
- [8] **Ben Raya, D. (2019).** La valorisation des co-produits végétaux (noyau de datte) dans le domaine de préservation de l'environnement. Université M'sila, mémoire de master.
- [9] **Donnier, B. (n.d.).** La pollution chimique en méditerranée. Laboratoire C.E.R.B.O.M Nice, France.
- [10] **Arroussi, A. (12/2013).** Elaboration et caractérisation des billes à base d'un biopolymère et leurs applications dans l'environnement. Mémoire de magister, Université de Tlemcen.
- [11] **Rodier, J. (2005).** L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer (8ème Edition). Dunod, Paris.

- [12] **Nehme, N. (2014).** Evaluation de la qualité de l'eau du bassin inférieur de la rivière de Litani, Liban : approche environnementale. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (France).
- [13] **Derwich, E., Benaabidate, L., Zain, A., et al. (2010).** Caractérisation physico-chimique des eaux de la nappe alluviale du haut Sebou en aval de sa confluence avec Oued Fes. *Larhyss Journal*, 101–112.
- [14] Centre d'information sur l'eau. (2005). [www.Cieau.com](http://www.Cieau.com).
- [15] **Mizi, A. (2006).** Traitement des eaux de rejet d'une raffinerie région de Bejaia et valorisation de déchets oléicoles. Thèse d'état, Badji Mokhtar Annaba.
- [16] **Ministère de Développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec. (2006).** Détermination de la demande biochimique en oxygène dans les effluents : méthode électrométrique. MA. 315 – DBO 1.1.
- [17] **Tandia, C. (2007).** Contrôle et suivi de la qualité des eaux usées : protocole de détermination des paramètres physico-chimiques et bactériologiques. Centre Régional Pour L'eau Potable Et L'assainissement A Faible Coût, Centre collaborant de l'OMS, Ouagadougou, Burkina Faso.
- [18] **Boudoukha, A. (2017).** Impact de la pollution urbaine sur les eaux de surface du Grand Constantinois. Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie.
- [19] **Bougdah, N. (2015/2016).** Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels. Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie.
- [20] **Vanfleury, A. D., Gimbert, F., & Gomot, L. (2013).** Bioaccumulation, bioamplification des polluants dans la faune terrestre. Un outil pour la biosurveillance des écosystèmes.
- [21] **Lévêque, C. (1996).** Écosystèmes aquatiques. Hachette, Paris.
- [22] **PA. (1998).** Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3.
- [23] **Opie, J., Lee, A., & Frowen, K. (2003).** Contact dermatitis; 49: 297-303.
- [24] **Majault, J. (n.d.).** Textiles chimiques, fibres modernes. Editions Eyrolles, p. 161.
- [25] **Capon, M., Courilleu, V., & Valette, C. (1999).** Chimie des couleurs et des odeurs.

- [26] **Bansal, P., & Sud, D. (2012).** Photodegradation of commercial dye, CI Reactive Blue 160 using ZnO nanopowder: Degradation pathway and identification of intermediates by GC/MS. *Separation and Purification Technology*, 85, 112–119. doi: 10.1016/j.seppur.2011.09.055
- [27] **Dieval, F., & Fafet, J.-F. (2021).** Colorants pour les matériaux textiles. *Techniques de l'ingénieur Caractérisation et propriétés de la matière*, Base docum, no. Ref. Article : k350. Editions T.I.1.
- [28] **Mansour, H. B., Boughzala, O., Barillier, D., & Mosrati, R. (2011).** Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement Textiles dyes as a source of wastewater contamination : screening of the toxicity and treatment methods. *Rev. Sci. Eau*, 24, 31–31.
- [29] **Miocque, M., Farnoux, C. C., & Moskowitz, H. (1982).** Abrégé de chimie organique : t. 2. Fonctions complexes. Molécules d'intérêt biologique. Masson.
- [30] **Hadj, A., & Benslka, N. (n.d.).** Synthèses d'argiles anioniques ( $MgFeCO_3$ ) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles. Thèse de doctorat en Chimie des matériaux.
- [31] **Ben Mansour, H., Boughzala, O., Drid, D., Barillier, D., & Chekir-Ghedira, L. M. (2011).** Les colorants textiles sources de contamination : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de Traitement. *Revue des sciences de l'eau, Journal of Water Science*.
- [32] **Amit, B., Devi, S. S., & Chakrabarti, T. (n.d.).** Azo Dyes : Past, Present and the Future. *Environmental*.
- [33] **Allen, S. J., & Koumanova, J. (2005).** *Chem, Techol, metall* 3, 175-192.
- [34] **Pagga, U., & Brown, D. (1986).** The degradation of dyestuffs part II: Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15(4), 479-491.
- [35] **Dogan, M., & Alkan, M. (2003).** *Chemosphere*, 50, 517-528.
- [36] **Benhamouda, K. (2017).** Dégradation photochimique des colorants cationiques sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse. Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri Constantine.

- [37] **Saidi, F. Z. (2013)**. Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de magister, Chimie inorganique et environnement, Université Abou Bakr Belkaid - Tlemcen.
- [38] **Larbi, F. (2008)**. Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. Mémoire de magister, Science de l'Environnement Climatologique, Université d'Oran ES-SENIA.
- [39] **La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux techniques-ingenieur.fr**.
- [40] **Herrmann, J. M. (1999)**. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous contaminants. *Today*, 53, 115-129.
- [41] **Kumar, R. (2015)**. Zero valent Ag deposited TiO<sub>2</sub> for the efficient photocatalysis of methylene blue under UV-C light irradiation. *Colloids and Interface Science Communication*, 5, 1-4.
- [42] **Bun, H., Percherancier, J. P., & Pouyet, B. (1995)**. Study of optimal experimental conditions in the photocatalytic degradation of an herbicide. *Environmental Technology*, 16, 1-10.
- [43] **Wang, J., Guo, B., Zhang, X., Zhang, Z., Han, J., & Wu, J. (2005)**. Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO<sub>2</sub> catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 331-337.
- [44] **Mokhbi, Y. (2011)**. Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution (Thèse de doctorat).
- [45] **Lacombe, S., Tran-Hi, T.-H., Guillard, C., Hermann, J. M., Keller-Spitzer, V., Keller, N., Maurette, M.-T., Pichat, P., Pigot, T., Pulgarin, C., Rincon, A.-G., & Robert, D. (2007)**. La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *L'actualité chimique*, 308-309, 2-16.
- [46] **Cazoir, D. A. (2011)**. Traitement des eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales (Thèse de doctorat).
- [47] **Ohtani, B. (2008)**. Preparing articles on photocatalysis - Beyond the illusions, misconceptions, and speculation. *Chemistry Letters*, 37 (3), 217-229.

- [48] **Zouaghi, R. (2006).** Étude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phénylurées (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procédé avec les ultrasons (Thèse de doctorat).
- [49] **Helali, S. (2012).** Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B) (Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1).
- [50] **Amina, & Bali. (2013).** Étude 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 doctorat, Université Mohamed Khider Biskra).
- [51] **Salame, B. (2015).** Mesure de charges dans les matériaux semi-conducteurs et les métaux avec une méthode élasto-électrique (Thèse de doctorat).
- [52] **Daoudi, K. (2002).** Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel. Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux (Thèse de doctorat, Claude Bernard University – Lyon 1).
- [53] **Bott, A. W. (1998).** Electrochemistry of semi-conductors. \*Current Separations, 17, 87-92.
- [54] **Brett, C., Brett, M. O., Brett, A. M. C. M., & Brett, A. M. O. (1993).** Electrochemistry : Principles, methods, and applications.
- [55] **Bouras, M. S. (2015).** Doctorat es-sciences (Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif).
- [56] **Mezrag, F.** Étude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semi-conducteurs (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra).
- [57] **Energy-dispersive x-Ray spectroscopy. (2017).** In Nanofiber Composites for Biomedical Applications.
- [58] **Schiavo, D. (2012).** Modeling radiation effects on a triple junction solar cell using Silvaco. Atlas Naval Postgraduate School, Monterey, CA.
- [59] **Benaïcha, A. (2018).** Synthèse et propriétés des oxydes LaFe<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra).

- [60] **Zheng, F., & Pederson, L. R.** Phase behavior of lanthanum strontium manganites. Journal of The Electrochemical Society.
- [61] **Ahmia, N., & Bechtalah, H. (2019/2020).** Étude photocatalytique et photo électrochimique de quelques semi-conducteurs (Mémoire de master).
- [62] Belakroum, K. Magnétisme et structure dans le système spinelle  $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$ .
- [63] **Casbeer, E., Sharma, V. K., & Li, X. Z. (2012).** Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. Separation and Purification Technology, 87, 1-14.
- [64] **Lebid, M. (2012).** Étude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système  $\text{LaFeO}_3$  (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra).
- [65] **Menasra, H. (2015).** Influence de la température de frittage sur les propriétés structurales, diélectriques et piézoélectriques dans le système ternaire (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra).