

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTRE 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 comparative et utilisation de matériaux spinelles
(SrBi_2O_4 et SrCe_2O_4) pour la dépollution photocatalytique
des eaux usées contaminées par le bleu de méthylène sous
irradiation LED**

Soutenu le : 04/07/2024

Présenté par :

ERROUKRMA SAFA

ERROUKRMA ZOHRA

Devant le jury :

Mr. AIT Yahia

MAA

Président

Mr. BOUMESSAIDIA Saleman

MCB

Examineur

Mr. CHINI Zine Labidine

MAA

Promoteur

Mme. C. ESSEID Cahrazede

MCB

Co-promoteur

Année universitaire 2023/2024

Remerciements

Nous remercions Allah Tout-Puissant de nous avoir donné la capacité de suivre cette carrière académique et la force de terminer ce travail.

Nous exprimons également notre gratitude à tous ceux qui ont contribué à l'achèvement de ce projet, en particulier à M. Chini Z.L et Mme Essied C.Z pour avoir accepté de nous encadrer et pour leurs précieux conseils.

Nous remercions également Mr. Boumssaidia S. et Mr. AIT Y. pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Nous exprimons notre reconnaissance à Mme Salhi, chef de spécialisation.

Enfin, nous tenons à remercier toute l'équipe du laboratoire pédagogique de chimie et sciences de la matière de l'université Blida 1.

Dédicace

Louange à Dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu

Je dédie mon diplôme :

A mon très cher père :

Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es. Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime papa et j'implore le tout-puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

A ma très chère mère :

Qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

A mes chères frères (Oussama et Abd samed) :

À tous les moments de l'enfance que j'ai passés avec vous, en gage de profonde reconnaissance pour l'aide que vous m'avez apportée. Vous m'avez soutenu, consolé et encouragé. Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus.

A ma belle-sœur (Amina) :

Merci de m'aimer telle que je suis, avec mes défauts et mes qualités et de me prouver à quel point tu tiens à moi de mille et une façons ; tes façons à toi, rien qu'à toi. Merci d'être là pour moi et d'être la grande sœur que tu es ; sache que je te promets de toujours être là pour toi en retour.

À ma chère belle-sœur (Asmaa) :

Cela fait maintenant cinq ans que tu partages la vie de mon frère, celle de notre famille, et la mienne par la même occasion. Ma belle-sœur, mais aussi ma grande sœur. Quelqu'un sur qui on peut compter, merci et je te souhaite bonheur, réussite et prospérité.

À mon cher beau-frère (Hicham) :

Ta générosité et ta gentillesse n'ont pas de limites. Tu as toujours été là pour moi dans les moments difficiles, et je te suis éternellement reconnaissant.

À mes proches, mon cœur est : **Alaa, iyas, afnan et aows.**

A toute ma famille (Erroukrma et Zaida) :

Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle. En particulier (Chaima zaida). Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.

A mon binôme (Zahra) :

À ma copine, je ne trouve pas les mots justes pour exprimer mon affection et mes pensées envers toi, tu es une sœur et une amie sur qui je peux compter. En l'honneur de notre amitié et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et vous souhaite une vie pleine de Santé et de bonheur.

À tous ceux qui m'ont donné force et conseils, ont cru en moi et m'ont soutenu dans les moments difficiles pour arriver là où je suis maintenant, en particulier (Laid), vous m'avez toujours apporté un soutien qui n'a pas d'âge.

Safaa

Louange à Dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu

C'est avec amour que je dédie le fruit de ma réussite et de mon diplôme :

À ce qu'est toujours mon meilleur exemple dans la vie : **ma Mère Hafida el-lahiani** muse pour les sacrifices qu'elle a consentis pour mon éducation, elle été toujours à mes côtés avec sa tendresse son soutien et ses sacrifices tout au long de mon parcours scolaire, C'est grâce à elle que J'ai arrivé ici. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime Mama et j'implore le tout-puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

À celui que je n'ai pas vu depuis ma naissance et que je n'ai pas appelé mon père, qui est parti et que mon cœur porte avec des prières et des sentiments de perte et de tristesse, j'ai obtenu mon diplôme avec des larmes étouffées, j'aurais aimé que tu sois à mes côtés pour me voir obtenir mon diplôme. « **La miséricorde de Dieu, Père** »

À ce grand homme, mon grand-père, qui était comme mon père, qui a fait ressortir le meilleur de moi-même et m'a toujours encouragé à atteindre mes ambitions, un homme qui m'a appris la vie sous sa plus belle forme et qui a fait tout ce qu'il pouvait et n'a pas lésiné sur quoi que ce soit. « **Ta miséricorde Dieu mon grand-père** »

À la grande personne humaine, ma défunte grand-mère, qui reste dans nos cœurs, j'ai toujours espéré que ses yeux me verraient un jour comme celui-ci, à celle qui a été enterrée avant de me voir diplômée, ma joie a manqué de ta présence et mon succès a manqué de ta fierté à mon égard, tes prières ont toujours été un soutien et une force avec lesquels j'ai affronté les vicissitudes de la vie. « **La miséricorde de Dieu ma grand-mère** »

À la femme de mon oncle, Khadija À la femme de mon oncle, mais aussi ma grande Sœur. Je sais enfin ce que sais que le bonheur d'avoir une grande sœur sur laquelle on peut compter, moi qui n'en ai jamais eu. Je te dis merci et je te souhaite bonheur, réussite et prospérité.

A TOUTE MA FAMILLE « al-lahiani et Erroukrma »

Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle. Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur Chacun en son nom surtout mon oncle ,tes tantes « Houari , Yakhlaf , Ali , Chrifa ,Fatima ,Hasina , Faiza ,Karima et Hourai » et leurs enfants « Zine dine , Abd mouman, Mohamed ,Malek ,Imad ,Alaa ,Islam ,Mohamed ,Aya ,Meriem et Hadjar ».

A mes amies Safaa, Amina, Abir et Chaima. Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

À ceux qui m'ont soutenu avec amour lorsque j'étais faible.

Zahra

ملخص:

هدفت هذه الدراسة إلى تصنيع وتوصيف $SrBi_2O_4$ و $SrCe_2O_4$ ، المعرضة لدرجات حرارة التكليل 600 درجة مئوية و 800 درجة مئوية لمدة تصل إلى 6 و 8 ساعات، مع تقييم كفاءتها التحفيز الضوئي في تحلل أزرق الميثيلين تحت مصباح LED عند 600 درجة مئوية، بلغ معدل الحذف الأقصى لـ $SrBi_2O_4$ بـ 31.62% بعد 8 ساعات باستخدام 80mg من المحفز، بينما كان هذا المعدل الأقصى عند 800 درجة مئوية هو 20.77% باستخدام 100mg. بالنسبة لـ $SrCe_2O_4$ ، كانت أقصى درجة إزالة اللون 38.75% عند 600 درجة مئوية بعد 6 ساعات، و 17.98% بعد 6 ساعات عند 800 درجة مئوية باستخدام 100mg، وزادت قليلاً إلى 19.16% بعد 8 ساعات. تم إجراء توصيف المحفزات باستخدام الطيفية بالأشعة تحت الحمراء بالتحويل الفوري (FTIR) تحسين ظروف التكليل و كمية المحفز أمر حاسم لزيادة كفاءة التحفيز الضوئي لهذه المواد.

الكلمات المفتاحية: التلوث، أزرق الميثيلين، التحفيز الضوئي، $SrBi_2O_4$ ، $SrCe_2O_4$.

Résumé :

Cette étude avait pour objectif la synthèse et la caractérisation de SrCe_2O_4 et SrBi_2O_4 , soumis à des températures de calcination de 600°C et 800°C pendant des périodes de 6 et 8 heures, avec une évaluation de leur efficacité photocatalytique dans la dégradation du bleu de méthylène sous lampe LED. À 600°C , le taux de décoloration maximal de SrBi_2O_4 atteint 31,62% après 8 heures avec 80 mg de catalyseur, tandis qu'à 800°C , ce taux maximal est de 20,77% avec 100 mg. Pour SrCe_2O_4 , la dégradation maximale est de 38,75% à 600°C après 6 heures, et de 17,98% après 6 heures à 800°C avec 100 mg, augmentant légèrement à 19,16% après 8 heures. La caractérisation des solides a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'optimisation des conditions de calcination, de la quantité de catalyseur est cruciale pour maximiser l'efficacité photocatalytique de ces matériaux.

Mots clé : Pollution, Bleu de méthylène, Photocatalyse, SrCe_2O_4 et SrBi_2O_4 .

Abstract:

This study aimed to synthesize and characterize SrCe₂O₄ and SrBi₂O₄, subjected to calcination temperatures of 600°C and 800°C for durations of 6 and 8 hours, evaluating their photocatalytic efficiency in the degradation of methylene blue under LED lamp. At 600°C, SrBi₂O₄ achieved a maximum degradation rate of 31.62% after 8 hours with 80 mg of catalyst, while at 800°C; this maximum rate was 20.77% with 100 mg. For SrCe₂O₄, the maximum degradation was 38.75% at 600°C after 6 hours, and 17.98% after 6 hours at 800°C with 100 mg, slightly increasing to 19.16% after 8 hours. Solid characterization was performed using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Optimizing calcination conditions and catalyst quantity is crucial for maximizing the photocatalytic efficiency of these materials.

Keywords : Pollution, Méthylène Blue, Photocatalysis, SrCe₂O₄, SrBi₂O₄.

SOMMAIRE

Page

Remerciements	
Dédicace	
الملخص	
Résumé	
Abstract	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des Abréviations	
Introduction générale.....	1
Bibliographie.....	3

Chapitre I : Recherches bibliographiques

PARTIE A : POLLUTION DES EAUX USEES & LES COLORANTS

I. Pollution des eaux usées.....	4
I.1. Introduction.....	4
I.2. Définition les pollutions des eaux usées.....	4
I.3. Classification de la pollution de l'eau.....	4
I.3.1. Domestique.....	4
I.3.2. Urbain.....	5
I.3.3. Industrielle.....	5
I.3.4. Agricole.....	5
I.4. Caractéristiques des eaux usées.....	5
I.4.1. La température.....	6
I.4.2. Le potentiel d'Hydrogène (pH).....	6
I.4.3. La turbidité.....	6
I.4.4. Les matières en suspension (MES).....	7
I.4.5. La conductivité électrique (CE).....	7
I.4.6. La demande biochimique en oxygène (DBO5).....	7
I.4.7. La demande chimique en oxygène (DCO).....	8
I.5. Les différents types de pollution des eaux.....	8
I.5.1. La pollution physique.....	8
I.5.2. La pollution chimique.....	8
I.5.3. La pollution organique : contenant des polluants organiques.....	8
I.6. Traitement des eaux usées.....	10
I.6.1. Traitements Physiques.....	10
I.6.2. Traitements Biologiques.....	10
I.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.....	13
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.2.8.5.3. Classification tinctoriale.....	16
I.2.6. Le bleu de méthylène.....	18
I.2.6.1. Définition.....	18

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.....	20
Bibliographie.....	22
PARTIE B : PHOTOCATALYSE, MATERIAUX & LES SEMI-CONDUCTEURS	
I. Photocatalyse.....	25
I.1. Introduction.....	25
I.1.2. La photocatalyse Principe et Généralité.....	25
I.1.2.1. Définition.....	25
I.1.3. La photocatalyse hétérogène.....	25
I.1.3.1. Définition.....	25
I.1.3.2. Principe de la photocatalyse.....	26
I.1.3.3. Aspect cinétique.....	27
I.1.3.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	27
I.1.3.5. Applications de la photocatalyse.....	28
I.1.3.6. Paramètres fondamentaux en photo-catalyse hétérogène.....	28
I.1.3.6.1. La masse de Photocatalyseur.....	28
I.1.3.6.2. La longueur d'onde.....	28
I.1.3.6.3. La concentration initiale en réactif.....	29
I.1.3.6.4. La température.....	29
I.1.3.6.5. Le flux photonique.....	29
I.1.3.7. Avantages de la Photocatalyse.....	30
II. Matériaux.....	31
II.1. Définition.....	31
II.2. Les différents types de matériaux.....	31
II.2.1. Isolants.....	31
II.2.2. les matériaux Conducteurs.....	31
II.2.3. Semi-conducteurs.....	32
III. Semi – conducteurs.....	32
III.1. Généralités sur les semi-conducteurs.....	32
III.2. Définition.....	34
III.3. Terminologie.....	34
III.4. Les types de semi-conducteurs.....	36
III.4.1. Semi-conducteurs intrinsèques.....	36
III.4.2. Semi-conducteurs dopé.....	36
III.4.3. Semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse hétérogène.....	36
III.4.3.1. Pérovskite.....	36
III.4.3.2. spinelle.....	37
III.4.3.3. Pyrochlore.....	38
III.5. Techniques Caractérisation des semi-conducteurs.....	39
III.6. Activité photocatalytique de quelque structure spinelle.....	39
III.6.1. Ferrite spinelle.....	39
III.6.1.1. Définition.....	39
III.6.1.2. Applications de ferrite spinelle.....	40
III.6.1.2.1. Selon les propriétés magnétiques.....	40
III.6.1.2.2. Selon les propriétés catalytiques.....	40
III.6.1.2.3. Autres applications.....	41
III.7. Méthodes de synthèse les ferrites spinelles.....	41
III.7.1. Préparation des précurseurs.....	41
III.7.2. Mélange des précurseurs.....	41
III.7.3. Traitement thermique.....	42
III.7.4. Refroidissement et broyage.....	42
III.7.5. Éventuellement, étapes supplémentaires.....	42
Bibliographie.....	43

Chapitre II : Matériels et méthodes

I. Matériel, produits et méthodes utilisés.....	46
I.1. Matériels.....	46
I.1.1. Montage utilisé (chambre de dégradation).....	46
I.1.2. Four à moufle.....	46
I.1.3. La balance analytique.....	47
I.1.4. Plaque agitatrice.....	47
I.1.5. Creuse en porcelaine.....	47
I.1.6. Mortier en agate.....	47
I.1.7. La source lumineuse (Lampe LED).....	47
I.2. Les produits utilisés.....	47
I.2.1. Le polluant utilisé (bleu de méthylène).....	47
I.2.2. L'acide citrique $C_6H_8O_7$	48
I.2.3. Hydroxyde d'ammonium NH_4OH	49
I.2.4. Nitrate de Strontium.....	49
I.2.5. Nitrate de Bismuth III.....	50
I.2.6. Nitrate de Cerium III.....	51
I.3. Les modes opératoires.....	51
I.3.1. Synthèses des spinelles.....	51
I.3.1.1. Préparation de la solution de $SrBi_2O_4$	51
I.3.1.1. Préparation de la solution de $SrCe_2O_4$	52
I.3.1.2. Traitement thermique.....	52
I.3.2. Préparation de polluant (bleu de méthylène 10 mg/L).....	53
I.3.3. La Photo-dégradation de la BM.....	53
I.3.3.1. Photolyse directe de BM.....	53
I.3.3.2. Optimisation de la masse du semi-conducteurs.....	53
II. Les méthodes, techniques d'analyses et de caractérisations.....	54
II.1. La courbe d'étalonnage.....	54
II.2. Calcule le Taux de Photo-dégradation.....	54
II.3. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	55
II.4. Spectrophotomètre UV-Visible (UV-2005 SELECTAP(Spain)).....	55

Chapitre III : Résultats et discussions

I. Méthode de caractérisation par spectroscopie FTIR.....	56
I.1. $SrBi_2O_4$	56
I.2. $SrCe_2O_4$	57
II. Étude des paramètres influe sur photodégradation.....	58
II.1. Cinétique d'adsorption de BM sur le photo-catalyseur à l'ombre.....	58
II.2. La Photo-dégradation de la BM.....	58
II.2.1. Optimisation de la masse du semi-conducteur.....	58
Conclusion générale.....	66

Liste des figures

Page

Chapitre I : Recherches bibliographiques

PARTIE A : POLLUTION DES EAUX USEES & LES COLORANTS

Figure I-1 : photos représentent Pollution de l'eau.....	4
Figure I-2 : Groupe des anthraquinones.....	15
Figure I-3 : Groupe des indigoïdestirent.....	15
Figure I-4 : Groupe des phtalocyanines.....	16
Figure I-5 : structure moléculaire d'un colorant de cuve.....	17
Figure I-6 : structure moléculaire d'un colorant direct.....	17
Figure I-7 : structure moléculaire d'un colorant mordant.....	18
Figure I-8 : Structure du bleu de méthylène.....	19
Figure I-9 : Aspect de bleu méthylène en poudre.....	20

PARTIE B : PHOTOCATALYSE, MATERIAUX & LES SEMI-CONDUCTEURS

Figure I-10 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur.....	26
Figure I-11 : Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur, Sous excitation photonique, les transferts d'électrons ont lieu entre les bandes.....	27
Figure I-12 : Influence des 5 paramètres fondamentaux en photo-catalyse sur la vitesse de réaction.....	30
Figure I-13 : Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur.....	31
Figure I-14 : Configurations des bandes électroniques d'un matériau conducteur.....	32
Figure I-15 : Configurations des bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.....	32
Figure I-16 : Génération des bandes d'énergies dans un solide à partir des orbitales atomiques d'atomes isolés.....	33
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.....	37
Figure I-18 : Structure de spinelle AB_2O_4	38
Figure I-19 : La structure pyrochlore.....	38

Chapitre II : Matériels et méthodes

Figure II-1 : Chambre de dégradation.....	46
Figure II-2 : Bleu de méthylène.....	48
Figure II-3 : Aspect visuel de de Nitrate de Strontium.....	50
Figure II-4 : Aspect visuel de Nitrate de Bismuth II.....	50
Figure II-5 : Aspect visuel de Nitrate de Cérium II.....	51
Figure II-6 : Courbe d'étalonnage à pH l'eau distillée.....	54

Chapitre III : Résultats et discussions

Méthodes de caractérisations

Figure III-1 : Spectre FTIR pour l'échantillon $SrBi_2O_4$ élaborés à 800 °C à 6h de calcination.....	56
Figure III-2 : Spectre FTIR pour l'échantillon $SrBi_2O_4$ élaborés à 800 °C à 6h de calcination.....	57

Étude des paramètres influe sur photodégradation

Figure III-3 : Cinétique d'adsorption de BM sur le photo-catalyseur à l'ombre.....	58
Figure III-4 : Évolution du taux de dégradation (%) du bleu de méthylène en fonction de la masse du matériau $SrBi_2O_4$ (mg).....	60
Figure III-5 : Évolution du taux de dégradation (%) du bleu de méthylène en fonction de la masse du matériau $SrCe_2O_4$ (mg).....	62

Liste des tableaux

Page

Chapitre I : Recherches bibliographiques

PARTIE A : POLLUTION DES EAUX USEES & LES COLORANTS

Tableau I-1 : Classification des eaux selon leur pH (C.I.I.E. 2005).....	6
Tableau I-2 : Classification de turbidité de l'eau.....	7
Tableau I-3 : Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines [18].....	9
Tableau I-4 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	12
Tableau I-5 : Classification technologique des colorants.....	14
Tableau I-6 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	19

PARTIE B : PHOTOCATALYSE, MATERIAUX & LES SEMI-CONDUCTEURS

Tableau I-7 : Valeurs d'Eg pour différents matériaux.....	35
Tableau I-8 : Énergies de bande interdite (eV) pour des certaines ferrites couramment utilisées.....	40

Chapitre II : Matériels et méthodes

Tableau II-1 : Fiche technique des propriétés de L'acide citrique.....	48
Tableau II-2 : Fiche technique des propriétés d'Hydroxyde d'ammonium.....	49
Tableau II-3 : Fiche technique des propriétés de Sr(NO ₃) ₂	49
Tableau II-4 : Fiche technique des propriétés de Bi(NO ₃) ₂	50
Tableau II-5 : Fiche technique des propriétés de Ce(NO ₃) ₃	51
Tableau II-6 : Identification des matériaux finaux.....	52

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III-1 : Influence de la température de calcination et du temps de séjour sur les masses optimales de catalyseur sur les taux de dégradation du bleu de méthylène.....	59
Tableau III-2 : Masses optimales de catalyseur SrBi ₂ O ₄ pour les meilleurs taux de dégradation du bleu de méthylène sous diverses conditions de calcination.....	64
Tableau III-3 : Masses optimales de catalyseur SrCe ₂ O ₄ pour les meilleurs taux de dégradation du bleu de méthylène sous diverses conditions de calcination.....	65

Liste des abréviations

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

BM : bleu de méthylène.

C : Concentration massique mg/l.

C₀ : Concentration initiale mg/l.

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

IFTR : Infra Rouge à Transformation de Fourier.

I₀ : Intensité lumineuse incidente.

I : Intensité lumineuse transmise.

T : La transmittance.

LED : diode électroluminescente.

pH : Potentiel hydrogène.

POA : Les procédés d'oxydation avancée.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire (L/mol·cm).

SC : Semi-conducteur.

Introduction générale

Introduction générale

L'eau, indispensable à la survie des êtres vivants, joue un rôle crucial dans le développement économique de la société humaine, étant largement utilisée dans divers secteurs tels que l'industrie et l'agriculture. Cependant, sa vulnérabilité face à la pollution exige des améliorations dans les mesures de protection [1].

De nombreuses industries utilisent une grande variété de colorants dans leurs processus de fabrication, entraînant un rejet considérable d'effluents aqueux, dont certains contiennent des colorants non dégradables, nocifs pour les écosystèmes aquatiques et présentant des risques pour la santé humaine. Ainsi, le traitement des effluents devient impératif, avec plusieurs technologies disponibles à cet effet [2].

Dans le domaine de la recherche, la synthèse de matériaux spinelles à partir de nitrates émerge comme une avenue prometteuse. Les nitrates servent de précurseurs pour la fabrication de spinelles métalliques en raison de leur solubilité élevée et de leur capacité à fournir les ions métalliques nécessaires à la structure spinelle. Ce processus implique généralement une réaction de combustion ou de pyrolyse contrôlée des nitrates métalliques, permettant la formation de phases spinelles à des températures spécifiques. La manipulation des conditions de synthèse, telles que la température et la nature des réactifs, permet de moduler la composition chimique et la morphologie des spinelles, ouvrant ainsi la voie à une multitude d'applications. Cette approche offre la possibilité de concevoir des matériaux spinelles sur mesure, dotés de propriétés magnétiques, électriques et catalytiques spécifiques, répondant ainsi aux besoins croissants dans des domaines comme l'électrochimie, la catalyse et les technologies énergétiques [3].

Ce projet se concentre sur la synthèse de matériaux tels que SrCe_2O_4 et SrBi_2O_4 , élaborés à des températures de calcination de 600 et 800 °C, en utilisant à base des nitrates comme précurseurs.

Notre rapport de stage est divisé en deux parties principales. La première partie traite de la pollution des eaux usées et des colorants, tandis que la seconde partie se concentre sur la photocatalyse et les semi-conducteurs. La deuxième partie présente les résultats obtenus et conclut notre travail par une synthèse générale.

L'objectif principal de ce mémoire était la synthèse et la caractérisation structurale et photocatalytique de matériaux tels que SrCe_2O_4 et SrBi_2O_4 , élaborés à partir de nitrates à des températures de calcination de 600 et 800 °C à 6 et 8 heures de temps de séjours de

calcination. Leur 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 est pris comme molécule modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants : solubilité élevée dans l'eau, non volatilité, et analyse par UV/Visible. Il est utilisé dans plusieurs secteurs (chimie, pharmacologie, médecine, biologie, textile...). L'utilisation imprudente de cette substance engendre des conséquences graves sur la santé humaine et l'environnement.

Notre mémoire est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la revue de la littérature, abordant des sujets tels que la pollution de l'eau, les colorants, la photocatalyse et les semi-conducteurs. Le deuxième chapitre présente en détail les matériaux et méthodes utilisés, ainsi que les méthodes de caractérisation de notre solide par des techniques telles que 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, leur discussion et conclut notre travail par une conclusion générale.

Bibliographie

[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. "Mechanism and kinetic model for decolorization of the azo dye reactive black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation," Chemosphere, 52 (2003), 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.

Chapitre I : Recherches bibliographiques

Partie A :
POLLUTION DES EAUX USEES &
LES COLORANTS

PARTIE A : POLLUTION DES EAUX USEES & LES COLORANTS

I. Pollution des eaux usées

I.1. Introduction

Pour qu'un écosystème aquatique puisse se développer de façon équilibrée, il faut que la qualité de l'eau soit bonne. Dans le cas contraire lorsque les qualités de l'eau sont dégradés et l'écosystème aquatique perturbé, on parle de la pollution de l'eau.

I.2. Définition les pollutions des eaux usées

Les eaux usées ou eaux contaminées sont des eaux qui ont été altérées par les activités humaines. Cette eau contient de grandes quantités d'hydrocarbures et d'autres éléments chimiques polluants et doit être traitée avant de pouvoir être à nouveau nettoyée. Le plus souvent, cette eau est transportée par les égouts puis traitée en plusieurs étapes dans des stations d'épuration. [1]



Figure I-1 : photos représentent Pollution de l'eau.

I.3. Classification de la pollution de l'eau

I.3.1. Domestique

Les eaux usées provenant de la consommation quotidienne d'eau (toilettes, cuisines, douches, etc.) contiennent des déchets organiques ou des matières fécales. Ainsi, les ménages mal ou pas connectés aux réseaux d'assainissement collectif peuvent conduire à une contamination bactérienne de l'eau [2]. Les produits ménagers que nous utilisons contiennent des polluants chimiques nocifs. Pour l'environnement. Une fois mélangés à

l'eau, ils finissent dans nos canalisations ou dans la nature et provoquent une pollution chimique. Les résidus de ces produits sont difficilement évacuables par les réseaux d'assainissement et leurs produits chimiques enrichissent les cours d'eau [2].

I.3.2. Urbain

La principale source d'eaux usées urbaines est la vie domestique, et les 3/4 des eaux usées sont générées par les habitants. Ces eaux usées sont un mélange d'eau contenant des déchets humains, tels que de l'urine, des matières fécales, de l'eau de toilette et de l'eau utilisée pour nettoyer les sols et les aliments (eaux grises) [3].

I.3.3. Industrielle

L'industrie génère des pollutions différentes selon son secteur d'activité. Par exemple, les usines de papier utilisent de grandes quantités de produits chimiques dans leurs processus de fabrication. Même si la réglementation impose le traitement de ses eaux usées, certaines substances restent difficiles à éliminer et finissent dans l'environnement. Les activités agroalimentaires (conserveries, coopératives, etc.) transforment de grandes quantités de matières organiques, qui enrichissent le milieu en nutriments et conduisent à l'eutrophisation [4].

I.3.4. Agricole

Une mauvaise utilisation des engrais et des pesticides peut contaminer les eaux souterraines (par l'infiltration de l'eau de pluie et d'irrigation) et les eaux de surface (par le ruissellement). L'utilisation excessive d'engrais chimiques a entraîné une augmentation significative de la teneur en nitrates des rivières et des eaux souterraines peu profondes [5].

I.4. Caractéristiques des eaux usées

Un polluant est une substance naturelle ou issue des activités humaines qui, lorsqu'elle est présente en quantité trop importante dans l'environnement, peut avoir des effets nocifs sur les êtres vivants [6].

Les normes de rejet des eaux usées, fixent des indicateurs de qualité physico-chimique et biologique. Ce potentiel de pollution généralement exprimés en mg/l, est quantifié et apprécié par une série d'analyses. Certains de ces paramètres sont indicateurs de modifications que cette eau sera susceptible d'apporter aux milieux naturels récepteurs. Ces paramètres résultent de l'introduction dans un milieu des substances conduisant à son

altération, se traduisant généralement par des modifications des caractéristiques physico-chimiques du milieu récepteur tels que : la température, le pH, la turbidité...etc. La mesure de ces paramètres se fait au niveau des rejets, à l'entrée et à la sortie des usines de traitement et dans les milieux naturels [7].

I.4.1. La température

La température est un facteur écologique important des milieux aqueux. Son élévation peut perturber fortement la vie aquatique (pollution thermique). Elle joue un rôle important dans la nitrification et la dénitrification biologique. La nitrification est optimale pour des températures variant de 28 à 32°C par contre, elle est fortement diminuée pour des températures de 12 à 15°C et elle s'arrête pour des températures inférieures à 5°C [8].

I.4.2. Le potentiel d'Hydrogène (pH)

C'est un paramètre qui permet la mesure de la concentration des protons H⁺ dans un milieu aqueux en déduisant sa nature (acide, basique ou neutre) [9], ce paramètre joue un rôle très important dans le développement de la vie aquatique. De plus, le pH influe sur le comportement de certains éléments comme les métaux dont il peut diminuer ou augmenter la mise en solution et donc la toxicité en rendant les métaux bio disponibles. Généralement, les valeurs de pH des eaux naturelles sont comprises entre 6 et 8,5 [10].

Le tableau ci-dessous exprime la classification des eaux d'après leur pH

Tableau I-1 : Classification des eaux selon leur pH (C.I.1.E. 2005) [11].

pH < 5	Acidité forte => présence d'acides minéraux ou organiques dans les eaux naturelles
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.4.3. La turbidité

La turbidité est inversement proportionnelle à la transparence de l'eau, elle est de loin le paramètre de pollution indiquant la présence de la matière organique ou minérale sous forme colloïdale en suspension dans les eaux usées. Elle varie suivant les matières en suspension (MES) présentes dans l'eau [7].

Le tableau suivant explique les classes de turbidité des eaux (RODIER et al. 2009)

Tableau I-2 : Classification de turbidité de l'eau [8].

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

I.4.4. Les matières en suspension (MES)

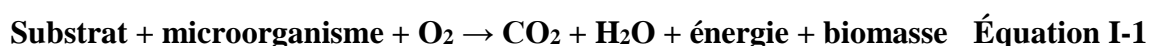
Contenues dans l'eau elles sont exprimées en mg/L et représentent l'ensemble des matières non dissoutes. Les MEST comportent à la fois des éléments minéraux et organiques. Leur abondance réduit la pénétration de la lumière d'où une baisse de l'activité photosynthétique et favorise le colmatage des branchies des poissons provoquant ainsi leur mort par asphyxie [12].

I.4.5. La conductivité électrique (CE)

La conductivité est la propriété que possède une eau à favoriser le passage d'un courant électrique. Elle fournit une indication précise sur la teneur en sels dissous (salinité de l'eau). La conductivité s'exprime en micro-Siemens par centimètre et elle est l'inverse de la résistivité qui s'exprime en ohm par centimètre. La mesure de la conductivité permet d'évaluer la minéralisation globale de l'eau. Sa mesure est utile car au-delà de la valeur limite de la salinité correspondant à une conductivité de 2500 $\mu\text{Sm/cm}$, la prolifération de microorganismes peut être réduite d'où une baisse du rendement épuratoire [7].

I.4.6. La demande biochimique en oxygène (DBO5)

La DBO₅ comme étant la quantité d'oxygène consommée par les bactéries, à 20°C à l'obscurité et pendant 5 jours d'incubation d'un échantillon préalablementensemencé, temps qui assure l'oxydation biologique d'une fraction de matière organique carbonée. Ce paramètre mesure la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction des matières organiques grâce aux phénomènes d'oxydation par voie aérobie. Pour la mesurer, on prend comme référence la quantité d'oxygène consommée au bout de 5 jours ; c'est la DBO₅. Elle se résume à la réaction chimique suivante [13] [14] :



I.4.7. La demande chimique en oxygène (DCO)

Elle est exprimée en mg d'oxygène par litre et mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement et totalement les matières oxydables de l'effluent. Ces matières organiques seront transformées en gaz carbonique (CO₂) et en eau (H₂O). Une élévation de sa teneur dans les rejets entraîne une diminution de la photosynthèse et une consommation de l'oxygène dissous dans l'eau au détriment des êtres vivants aquatiques aérobies [12].

I.5. Les différents types de pollution des eaux

Les pollutions, en effet, ne sont pas un mythe : elles croissent avec les besoins de l'homme qui subit les retombées de ses propres progrès et technologiques. Elles sont devenues un problème et assurément l'un des problèmes les plus graves auxquels l'homme doit faire face.

Toute pollution de l'eau est une altération défavorable, d'une ou de plusieurs caractéristiques, biologiques, physiques ou chimiques de cette eau provoqué par le rejet de produits les plus divers. Parmi ces pollutions qui souillent notre eau on peut citer :

I.5.1. La pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [15].

I.5.2. La pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de Substances chimiques dont certaines sont non dégradables [16].

I.5.3. La pollution organique : contenant des polluants organiques

Ce type de polluant a des effets très variables qui dépendent de leur nature. Certains sont biodégradables et d'autres persistants. Ces derniers sont communément appelés POP. Ces polluants sont généralement classés par catégorie chimique [17] : Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), composés organo-halogénés, solvants benzéniques solvants chlorés (perchloréthylène, chloroforme, chlorure de méthylène,...), détergents, plastifiants, carburants, produits phytosanitaires, biocides dont les désinfectants et les

conservateurs, produits à usage ménager, produits pharmaceutiques et les résidus médicamenteux.

Le tableau suivant exprime les principaux types de pollution des eaux selon leurs natures et leurs sources

Tableau I-3 : Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines [18].

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

	Bactéries, virus, champignons	Effluents urbains et d'élevage
--	----------------------------------	-----------------------------------

I.6. Traitement des eaux usées

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

I.6.1. Traitements Physiques

S'il est établi que des polluants physiques sont présents dans une eau usée, les méthodes de traitement physique devraient être prises en considération. Ces méthodes sont généralisées comme suit [19] :

- 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 également être utilisé avant un traitement chimique ou biologique pour éliminer un constituant qui pourrait causer des problèmes lors d'un traitement ultérieur. [20]

I.6.2. Traitements Biologiques

Les types de traitement biologique les plus courants sont [19] :

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

I.6.3. Traitements Chimiques

En général, le traitement chimique est utilisé lorsqu'un polluant dans les eaux usées doit être modifié ou manipulé chimiquement afin de réduire la concentration du polluant dans les effluents. Les plus courants types de traitement chimique est [19] :

- Le contrôle du pH. - L'oxydation/réduction chimique.

- La précipitation des métaux.
- La coagulation/floculation.
- Le décapage.
- L'adsorption.

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, Les eaux usées générées par les industries de la teinture et de la finition des textiles ont augmenté proportionnellement, ce qui en fait l'une des principales sources de graves problèmes de pollution dans le monde. Les colorants sont souvent toxiques pour la vie aquatique et peuvent présenter des risques pour la santé humaine. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à un colorant textile, cette synthèse bibliographique est consacrée aux généralités sur les colorants et sur l'impact engendré par leurs rejets et les différentes techniques de dépollution.

I.2.2. Définition

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [21]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). Cette absorption est favorisée par leur structure chimique comprenant des groupements chromophores (noyaux aromatiques ou hétérocycliques à doubles liaisons conjuguées) pour la couleur, et des groupements auxochromes pour assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par les groupes chromophore. La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense, l'autres groupes d'atomes du chromogène (les groupes auxochromes) peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore [22].

I.2.3. Généralités

Les matières colorantes se différencient par leurs aptitudes à absorber les rayonnements du domaine compris entre 400 à 800 nm (visible), les chromophores absorbent d'une manière sélective l'énergie, ils sont responsables de la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par transmission, diffusion ou par réflexion sur un corps [23]. Les colorants ont la capacité de se fixer sur un matériau par différents types de liaisons (covalentes, ioniques, hydrogènes, ou de Van der Waals) [24].

D'une façon générale, les colorants sont constitués d'une combinaison de groupes auxochromes, chromophores et de structures aromatiques conjuguées admettant l'interaction soit avec le support (groupements réactifs) soit avec leur milieu solvant (groupements solubilisant ou dispersants) [25].

Plus le nombre de noyaux aromatiques augmente, plus le système conjugué s'élargit et plus la conjugaison des doubles liaisons s'étendent. Alors que, l'énergie des liaisons se réduit, l'activité des électrons π ou n s'accroît en générant une translation vers des longueurs d'onde plus grandes. De même, la présence d'un donneur d'électrons (groupe auxochrome) dans un composé organique conjugué, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde en engendrant des teintes foncées.

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

Tableau I-4 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [26].

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

I.2.4. Types de colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [27].

I.2.4.1. Synthétique

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes.

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 [27].

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 [27] A ces deux éléments s'ajoutent des structures aromatiques conjuguées telles que les cycles benzéniques, pérylènes ... [28].

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 [29].

I.2.5. Classification des colorants

La classification des colorants les plus usuels est celle du ' couleur Index ' qui liste la majorité des colorants sur le marché. Il y a deux systèmes de classification complémentaires : l'un utilise l'appellation usuelle, fondée sur le mode d'utilisation et d'application du colorant, l'autre sur la structure chimique (numéro du Couleur index).

I.2.5.1. Classification technologique

La classification technologique permet au consommateur de connaître les domaines d'utilisation des colorants et leurs propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation...).

Les classes d'application des colorants les plus importantes, leurs caractéristiques et leurs utilisations sont répertoriés dans le tableau I-5 suivant. [30].

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 rellesvégetaétales 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 est conditionnée par le choix du colorant. La classification est basée sur la nature du groupement chromophore porté par le colorant [23]. En général, les colorants sont classés selon les groupements suivants :

I.2.5.2.1. Colorants anthraquinoniques

Les composés à base d'anthraquinone sont considérés comme la deuxième plus importante catégorie de colorants textiles après les colorants azoïques. Néanmoins, ils ne présentent pas une grande variété de couleurs comme celle des colorants azoïques. En outre, il convient de noter que ces colorants sont coûteux. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quiconque sur lequel peut s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

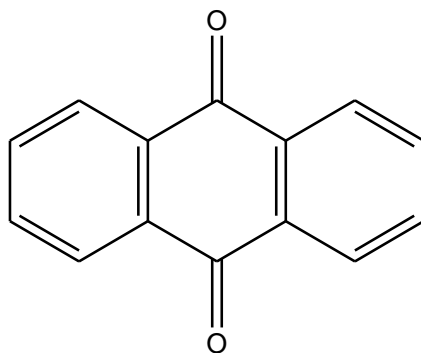


Figure I-2 : Groupe des anthraquinones.

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, la dénomination de ce groupe découle de « indigo ». L'indigo est largement utilisé en raison de sa caractéristique de produire des nuances de bleu qui s'estompent progressivement.

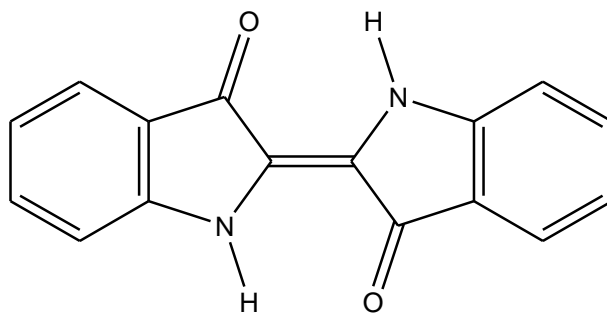


Figure I-3 : Groupe des indigoïdestirent.

Les phtalocyanines sont des groupes de colorants est formé par des molécules présentant un macrocycle de benzopyrrole (indole), généralement avec un ion métallique au centre. La phtalocyanine de cuivre est utilisée dans les plastiques, les peintures et les encres, ainsi que dans l'industrie textile dans la teinture et l'impression. Les couleurs sont extrêmement stables et résistantes, ce qui les rend rentables.

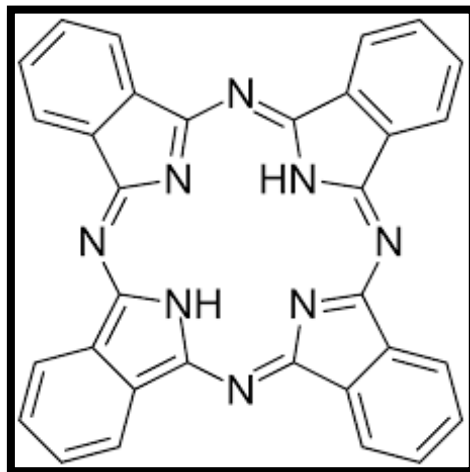


Figure I-4 : Groupe des phtalocyanines.

I.2.5.2.3. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, l'ennoblisser (le teinturier) préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [31].

Les colorants acides ou anioniques ils sont soluble dans l'eau grâce à leur groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre les fibres animales (laine, soie) et quel que fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [31].

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les fibres se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [31].

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par la réduction alcaline. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean.

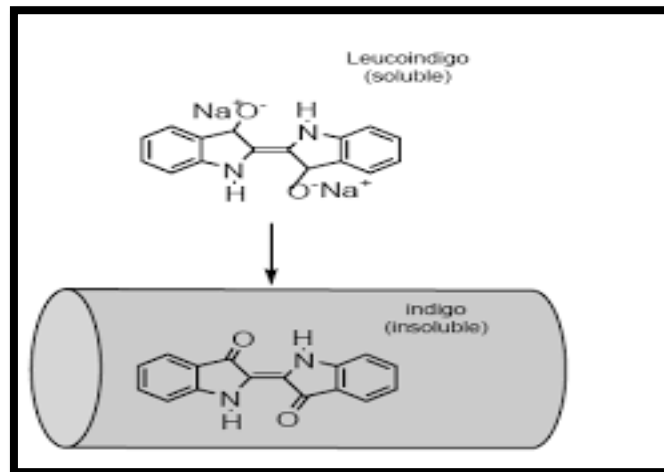


Figure I-5 : structure moléculaire d'un colorant de cuve.

Les colorants directs contiennent ou sont capable de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirés par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

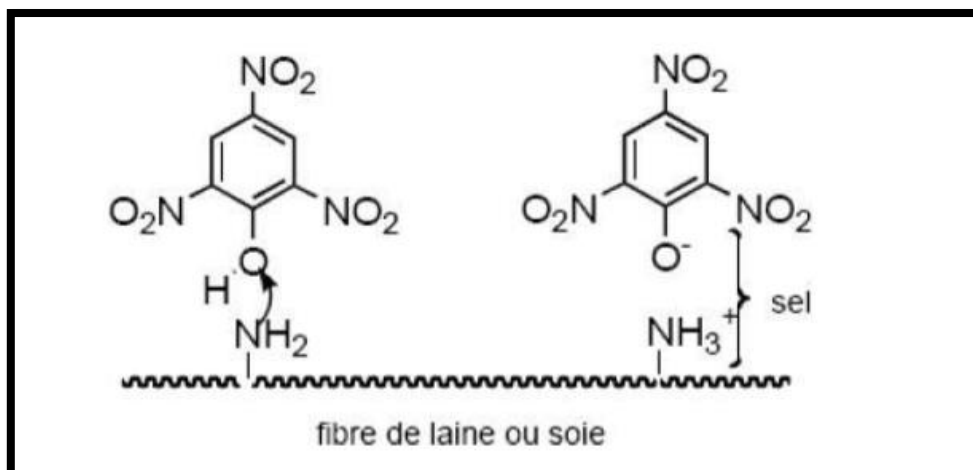


Figure I-6 : structure moléculaire d'un colorant direct.

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel, ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

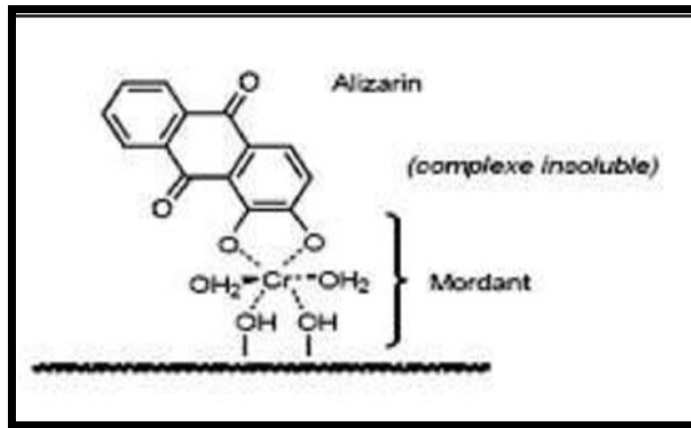


Figure I-7 : structure moléculaire d'un colorant mordant.

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine .Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [32].

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulent. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction dépopulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [31]. Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I.2.6. Le bleu de méthylène

I.2.6.1. Définition

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

C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé ; on le trouve commercialement également sous forme d'un sel double avec le chlorure de zinc, de couleur brune. [33]

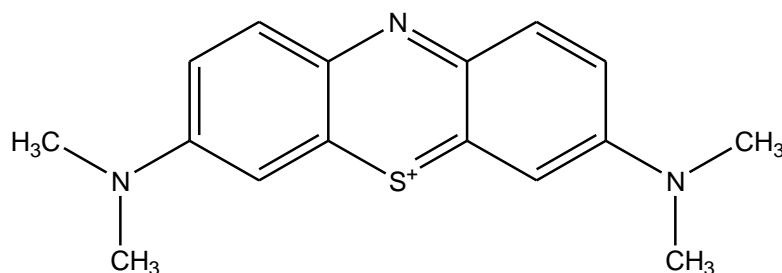


Figure I-8 : Structure du bleu de méthylène [33].

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
λ max (nm)	665



Figure I-9 : Aspect de bleu méthylène en poudre [33].

I.2.6.3. Utilisations du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est utilisé :

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

I.2.6.4. Toxicité de bleu méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg [34].

Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée : une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [35].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue à ce produit causera :

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

Bibliographie

- [1] www.futura-sciences.com/maison/définition/maison-eau-usée-10647/.
- [2] Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. (2005). Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution. *Engineering in Life Sciences*, 5, 158-162.
- [3] 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.
- [4] Berg, S. (2017). Types of pollutants. www.sciencing.com. Retrieved April 16, 2020, from <https://www.sciencing.com/types-pollutants-8089543.html>
- [5] 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.
- [6] Donnier, B. (n.d.). La pollution chimique en méditerranée. Laboratoire C.E.R.B.O.M Nice, France.
- [7] Arroussi, A. (12/2013). Elaboration et caractérisation des billes à base d'un biopolymere et leurs applications dans l'environnement. Mémoire de magister, Université de Tlemcen.
- [8] Rodier, J. (2005). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer (8ème Edition). Dunod, Paris.
- [9] 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).
- [10] 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.
- [11] Centre d'information sur l'eau. (2005). www.Cieau.com.
- [12] 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.
- [13] 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.

- [14] 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.
- [15] Boudoukha, A. (2017). Impact de la pollution urbaine sur les eaux de surface du Grand Constantinois. Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie.
- [16] Bougdah, N. (2015/2016). Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels. Thèse de Doctorat, Université de Biskra, Algérie.
- [17] Vanfleury, A. D., Gimbert, F., & Gomot, L. (2013). Bioaccumulation, bioamplification des polluants dans la faune terrestre. Un outil pour la biosurveillance des écosystèmes.
- [18] Lévêque, C. (1996). Écosystèmes aquatiques. Hachette, Paris.
- [19] PA. (1998). Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3.
- [20] Opie, J., Lee, A., & Frowen, K. (2003). Contact dermatitis; 49: 297-303.
- [21] Majault, J. (n.d.). Textiles chimiques, fibres modernes. Editions Eyrolles, p. 161.
- [22] Capon, M., Courilleu, V., & Valette, C. (1999). Chimie des couleurs et des odeurs.
- [23] 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
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] Miocque, M., Farnoux, C. C., & Moskowitz, H. (1982). Abrégé de chimie organique : t. 2. Fonctions complexes. Molécules d'intérêt biologique. Masson.

[27] 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.

[28] Ben Mansour, H., Boughzala, O., Drid, D., Barillier, D., & Chekir-Ghedira, L. M. (2011). Les colorantes textiles sources de contamination : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de Traitement. Revue des sciences de l'eau, Journal of Water Science.

[29] Amit, B., Devi, S. S., & Chakrabarti, T. (n.d.). Azo Dyes: Past, Present and the Future. Environmental.

[30] Allen, S. J., & Koumanova, J. (2005). Chem, Techol, metall 3, 175-192.

[31] Pagga, U., & Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs part II: Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15(4), 479-491.

[32] Dogan, M., & Alkan, M. (2003). Chemosphere, 50, 517-528.

[33] Benhamouda, K. (2017). Dégradation photochimique des colorants cationiques sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse. Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri Constantine.

[34] 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.

[35] 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.

Partie B :
**PHOTOCATALYSE, MATERIAUX &
LES SEMI-CONDUCTEURS**

PARTIE B : PHOTOCATALYSE, MATERIAUX & LES SEMI-CONDUCTEURS

I. Photocatalyse

I.1. Introduction

Les recherches sur la photo-catalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 en ce qui concerne les applications dans le domaine de l'environnement, elle a tout d'abord été développée pour le traitement de l'eau. De nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants...

Vers le milieu des années 80 l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de 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. [1]

I.1.3. La photocatalyse hétérogène

I.1.3.1. Définition

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la transformation chimique en faisant intervenir des réactions entre les paires d'électrons trous et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Le processus de la photo-catalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes [2].

1. Transfert de / des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur.

2. Adsorption d'au moins un réactif
3. Réactions en phase adsorbée
4. Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
5. Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Plusieurs Semi-conducteurs photo-catalytiques tels que TiO_2 , ZnO , CdS et CeO_2ont été intensivement étudiés dans la dégradation des polluants organique [3].

I.1.3.2. Principe de la photocatalyse

Un processus photo-catalytique repose sur l'action de la lumière à la surface d'un semi-conducteur, ce qui provoque un saut d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction (processus électronique), suivi de la formation d'un trou positif, générant un site oxydant et un site réducteur à la surface du semi-conducteur. Ce processus peut être schématisé, d'une manière succincte, en cinq étapes successives [4].

La réaction photo catalytique peut être décomposée en cinq étapes figure I-10

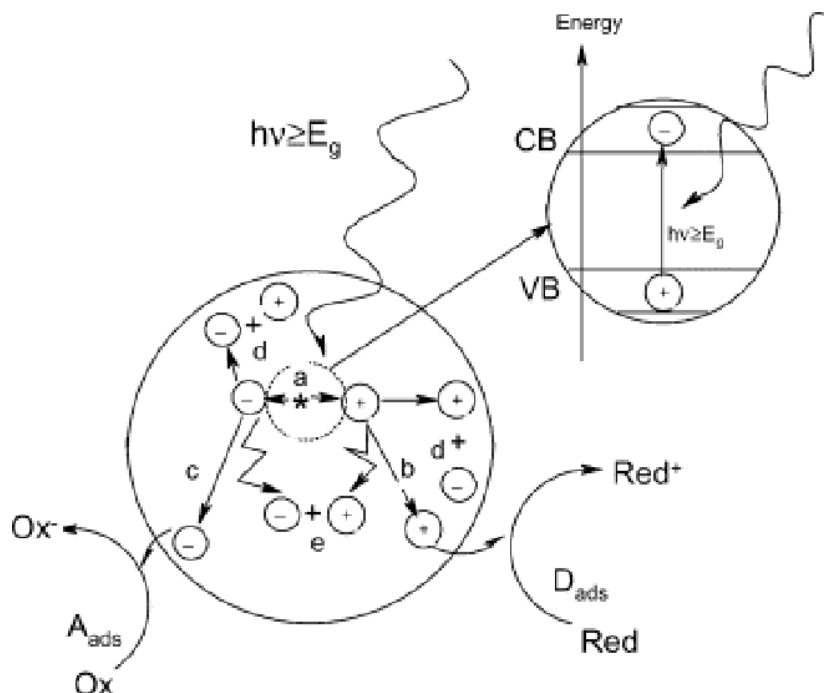


Figure I-10 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur.

(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 TiO_2 respectivement [5].

I.1.3.3. Aspect cinétique

Le mécanisme réactionnel de la photo-catalyse est caractérisé par deux processus l'un chimique et l'autre physique.

Le processus chimique consiste en une réaction chimique de dégradation proprement dite, alors que le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu. Les étapes décrivant la cinétique peuvent se résumer ainsi :

- Adsorption sur le catalyseur
- Réaction photo-catalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées).
- Réduction des trous - électrons (réaction chimique).
- Désorption du produit de la réaction.
- Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène) [6].

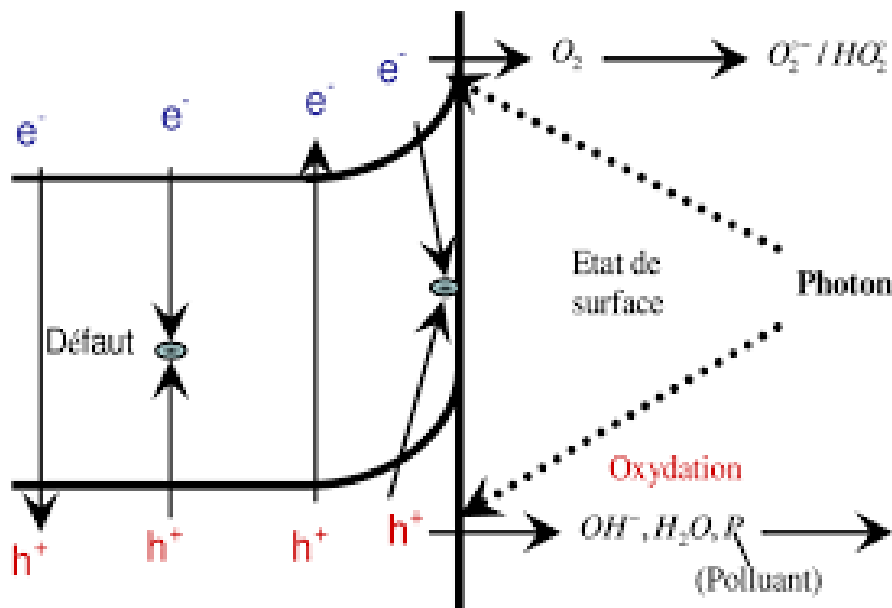


Figure I-11 : Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur, Sous excitation photonique, les transferts d'électrons ont lieu entre les bandes [7].

I.1.3.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La dose du catalyseur
- La concentration initiale du polluant

- Le pH
- Le flux lumineux
- La structure cristalline du catalyseur
- La taille des particules
- La composition aqueuse
- L'oxygène dissous
- La température
- Le débit

I.1.3.5. Applications de la photocatalyse

La photo-catalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. Le traitement des effluents par oxydation photo-catalytique est effectivement aujourd'hui l'un des points forts du procédé puisque de nombreuses applications industrielles en découlent [8].

I.1.3.6. Paramètres fondamentaux en photo-catalyse hétérogène

En photo-catalyse hétérogène, la vitesse initiale de réaction est gouvernée principalement par 5 facteurs :

I.1.3.6.1. La masse de Photocatalyseur

En général, la vitesse initiale, comme en catalyse hétérogène, est proportionnelle à la masse de catalyseur. Cependant en photo-catalyse, cette linéarité n'est valable jusqu'à une certaine valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet sur la vitesse : c'est la masse optimale. Celle-ci est fonction de la géométrie du réacteur et des conditions expérimentales. En effet, jusqu'à une certaine quantité de Photo-catalyseur, toute la surface photo-catalytique est exposée au rayonnement UV. Au-delà de cette quantité, certaines particules font écran à leurs voisines, empêchant de fait l'activation de ces dernières [8]

I.1.3.6.2. La longueur d'onde

La vitesse initiale de réaction est évidemment dépendante de la longueur d'onde du rayonnement incident. En effet, une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir le gap est requise, cette valeur de longueur d'onde limite est observable sur figure I-12 (B) ou l'on constate une chute brutale de la vitesse initiale de réaction au-delà de laquelle elle finit par s'annuler. Il convient de vérifier enfin que les réactifs n'absorbent pas

une partie du rayonnement sans quoi la réaction ne sera pas uniquement photocatalytique [9].

I.1.3.6.3. La concentration initiale en réactif

En général, de nombreux mécanismes cinétiques sont proposés, mais la plupart s'accordent sur le fait que la vitesse est proportionnelle à la concentration initiale jusqu'à une certaine valeur, puis en devient indépendante et constante, elle est représentée sur la figure I-12 (C) [9].

I.1.3.6.4. La température

En photo-catalyse hétérogène, l'énergie d'activation réelle est proche de zéro dans une gamme de température comprise entre 20°C et 80°C. En effet, le processus est active non thermiquement mais par l'énergie lumineuse ce qui permet alors notamment de travailler à température ambiante. En revanche, il existe une énergie d'activation apparente aux basses températures ($0^{\circ}\text{C} < T < 40^{\circ}\text{C}$) pour lesquelles la vitesse initiale diminue lorsque la température diminue. De même, lorsque la température augmente (et pour une température supérieure à 80°C), la vitesse diminue et la réaction évolue dans des conditions non favorables à l'adsorption exothermique du réactif qui devient alors l'étape militante, voir figure I-12 (D).

Il est à noter également qu'au-delà d'une certaine température, la recombinaison des paires $\{e^{-} h^{+}\}$ est promue .ce qui diminue d'autant plus la vitesse de réaction photocatalytique. De plus, lors d'une augmentation de la température, la concentration en oxygène dissous diminue. Ceci a pour conséquence de favoriser à nouveau la recombinaison des paires $\{e^{-} h^{+}\}$ mais également de diminuer la production d'espèces radicalaires permettant l'oxydation ce qui explique alors une diminution de la vitesse réactionnelle initiale [10].

I.1.3.6.5. Le flux photonique

La vitesse initiale est proportionnelle au flux photonique, ce qui confirme que le processus photo-catalytique est purement photo induit. En revanche, au-delà d'une certaine valeur (25 mW.cm²), les paires $\{e^{-} h^{+}\}$ photogènes sont tellement nombreuses (densité très élevée) que leur probabilité de se recombiner avant de réagir avec les espèces adsorbées augmente, ralentissant de fait l'efficacité du processus, figure I-12 (E) [10].

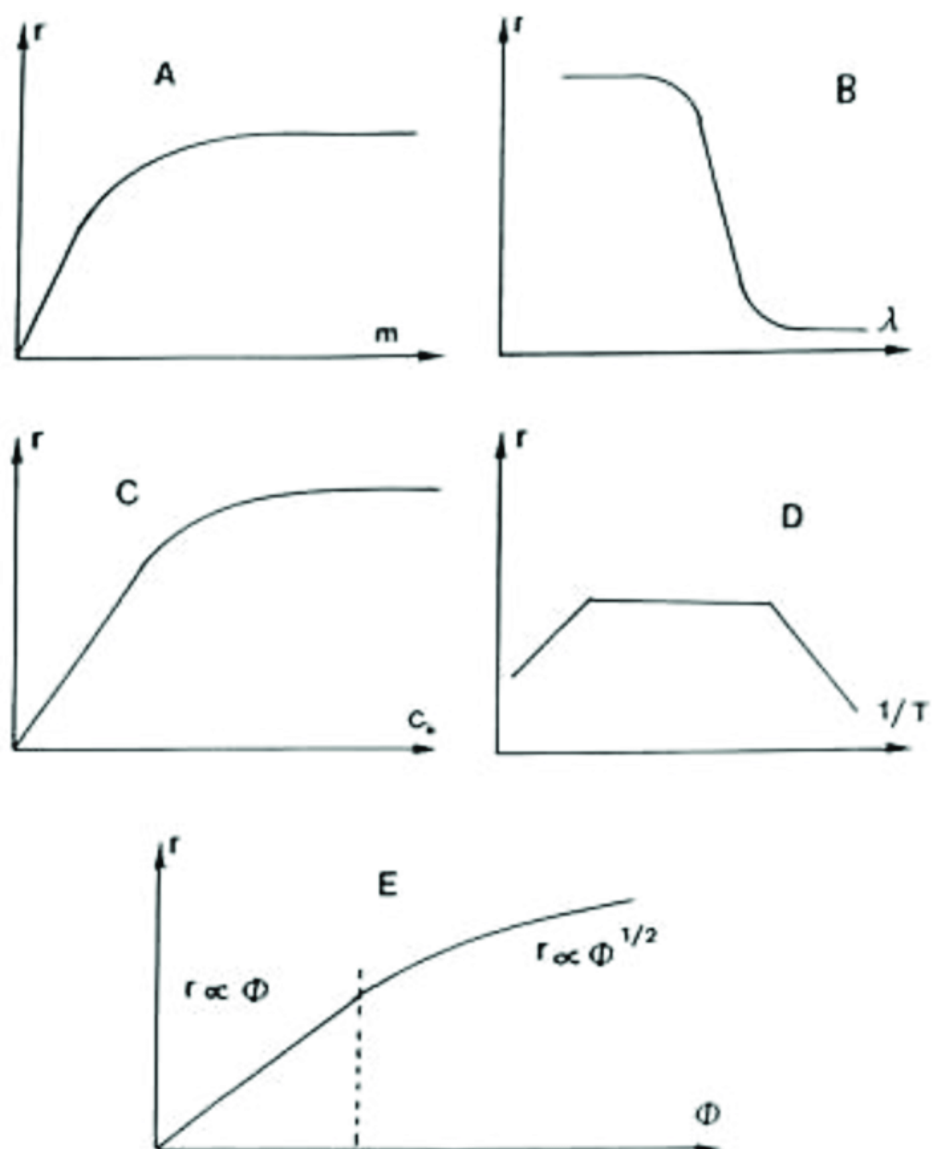


Figure I-12 : Influence des 5 paramètres fondamentaux en photo-catalyse sur la vitesse de réaction [2].

I.1.3.7. Avantages de la Photocatalyse

La Photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants

- Elle nécessite une faible consommation d'énergie [11].

II. Matériaux

II.1. Définition

La classification des matériaux est souvent basée sur leurs propriétés électriques. Les matériaux peuvent être regroupés 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 tels que, La structure de réseau. Les électrons libres, L'énergie de bande interdite, La température [12].

II.2. Les différents types de matériaux

II.2.1. Isolants

Un isolant est un matériau qui ne permet pas le passage du courant électrique dans des conditions normales. La plupart des isolants efficaces sont constitués de plusieurs éléments. Les matériaux isolants présentent une résistivité élevée au courant électrique, avec une conductivité σ inférieure à 10^{-6} S/m. Dans ces matériaux, les électrons sont fortement liés aux atomes de la structure, ce qui demande une quantité importante d'énergie pour les libérer [13].

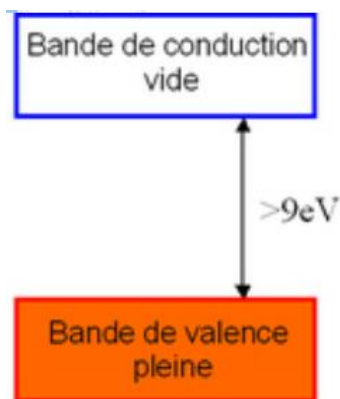


Figure I-13 : Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur.

II.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 résistance au courant électrique faible, avec une conductivité σ supérieure à 10^5 S/m. Dans ces

matériaux, une partie des électrons possède une énergie suffisante pour se libérer presque complètement des forces d'interaction avec la structure cristalline. Ils peuvent donc circuler facilement dans un champ électrique macroscopique [13].

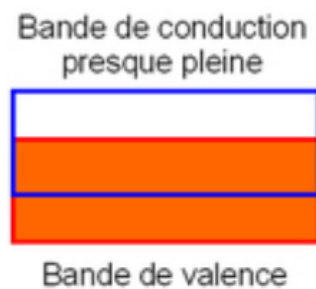


Figure I-14 : Configurations des bandes électroniques d'un matériau conducteur.

II.2.3. Semi-conducteurs

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

Les matériaux semi-conducteurs présentent une conductivité intermédiaire entre celle des matériaux isolants et celle des matériaux conducteurs : $10^{-6} \text{ S/m} < \sigma < 10^5 \text{ S/m}$. À la température de zéro absolu, ils se comportent comme des isolants, leur conductivité augmentant avec la température, contrairement aux matériaux conducteurs [13].

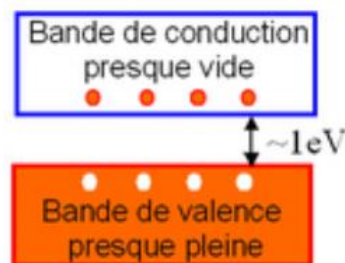


Figure I-15 : Configurations des bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur.

III. Semi – conducteurs

III.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 la surface de ces matériaux. Contrairement aux métaux, qui sont des bons conducteurs électriques mais dont la résistivité augmente avec la température, les matériaux semi-conducteurs possèdent une résistivité électrique qui diminue avec la température.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. De nombreux matériaux OTC sont apparus ensuite, citons en particulier : In_2O_3 , $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{F}$, $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$ (ITO), SnO_2 , CdSnO_2 , $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$, $\text{SnO}_2 : \text{Cd}$, $\text{SnO}_2 : \text{F}$, ZnO , $\text{ZnO} : \text{Al}$, CdInO_x, \dots etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [14]. L'une des utilisations des conducteurs transparents est l'électrode transparente des cellules solaires. Pour des cellules solaires compétitives, trois paramètres sont importants de point de vue industriel, des phénomènes physiques et de consommateur :

- a. le coût de fabrication,
- b. le rendement,
- c. la longévité.

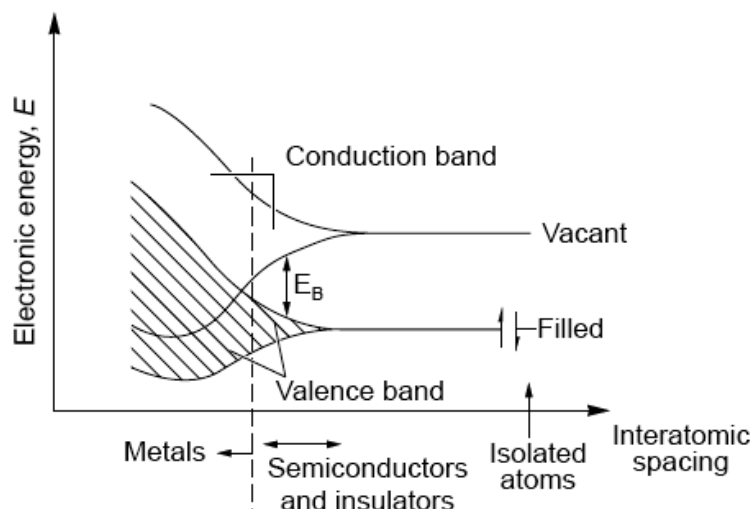


Figure I-16 : Génération des bandes d'énergie dans un solide à partir des orbitales atomiques d'atomes isolés.

Les propriétés des électrodes semi-conductrices et leurs différences avec les électrodes métalliques peuvent être comprises en examinant la structure électronique de ces matériaux.

En raison du nombre infini d'atomes à considérer, la structure électronique de ces solides est typiquement discutée en termes de bandes d'énergies regroupant les énergies des orbitales atomiques des atomes individuels (Figure I-16). Au vu du nombre important d'orbitales, la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires adjacentes dans un niveau d'énergie donné est si petite que la bande peut effectivement être considérée comme un

continuum de niveaux d'énergie. Le plus haut et le plus bas niveau d'énergie d'une bande sont associés aux bords de bandes. Comme pour les orbitales moléculaires, les bandes d'énergies présentant un intérêt sont la plus haute occupée (bande de valence), et la plus basse inoccupée (bande de conduction). C'est l'énergie du gap entre ces bandes (E_g) qui détermine les propriétés de conduction du matériau [15].

La Figure I-16 illustre bien que la conductivité d'un matériau solide (le mouvement d'électrons à travers le matériau) implique que les électrons occupent partiellement la bande de conduction. Pour les métaux, les bandes de conduction et de valence se chevauchent. Pour les isolants, le gap est suffisamment large (typiquement supérieur à 6 eV), les électrons appartenant à la bande de valence ne disposent pas de l'énergie suffisante pour passer dans la bande de conduction. Pour les semi-conducteurs, les gaps sont plus faibles (entre 0,1 et 3 eV), et sous l'action d'une excitation (agitation thermique, bombardement par des photons...), un électron de la bande de valence peut recevoir une énergie au moins égale à E_g et passer dans la bande de conduction permettant ainsi une conduction électronique. Contrairement aux métaux, la conductibilité d'un semi-conducteur augmente avec la température. Le passage de ces électrons laisse donc une lacune chargée positivement dans la bande de valence, appelée trou. Ces trous peuvent circuler à travers l'espace par comblement successif par un électron ; les trous sont donc considérés comme mobiles. La conduction est donc la résultante d'un mouvement d'électrons dans la bande de conduction ou par un mouvement de trous dans la bande de valence [16].

III.2. Définition

Un semi-conducteur est un matériau de faible résistivité et de structure cristalline [17], dont la conductivité se situe entre celle des isolants et celle des conducteurs. Cette conductivité varie sur plusieurs ordres de grandeur en fonction de la température, de l'éclairement et de la présence d'impuretés (dopage, défaut de réseau) [18]. Dans les semi-conducteurs, le faible écart d'énergie permet aux porteurs de charges de passer dans la bande de conduction simplement grâce à leur énergie d'agitation thermique. Ainsi, le semi-conducteur "intrinsèque", en tant que mauvais conducteur ou mauvais isolant, présente une conductivité qui augmente avec la température [19].

III.3. Terminologie

Un semi-conducteur est un matériau avec des propriétés électriques intermédiaires entre celles de l'isolant et du métal. C'est un solide cristallin isolant à basse température et

sa résistivité décroît quand la température augmente, elle varie généralement entre de 10^{-4} $\Omega.m$ et 10^2 $\Omega.m$ en fonction de la température.

Ce comportement est lié à ses propriétés de conduction électrique qui sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal. Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, l'absorption d'un photon). La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électronvolt. Le gap ou l'énergie E_g caractérise les matériaux semi-conducteurs. Si E_g augmente, l'énergie nécessaire pour exciter le réseau et libérer des électrons de la bande de valence augmente (cette énergie peut être thermique ou par irradiation). A titre indicatif voici quelques valeurs d' E_g (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 ₂	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

Le métal ne possède pas de bande interdite mais une quantité d'électrons disponibles pour la conduction qui est toujours très importante (autant d'électrons que d'atomes dans le réseau).

Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant.

La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de lacunes d'électrons ou trous se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée n , celle des trous p .

Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous : $n = p = n_i$; n_i est la concentration intrinsèque.

Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs.

III.4. Les types de semi-conducteurs

III.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 susceptible de modifier la densité des porteurs. Lorsqu'une liaison dans un semi-conducteur intrinsèque est rompue, un électron libre et un trou sont créés simultanément. De même, si un électron est excité de la bande de valence à la bande de conduction, un trou sera créé simultanément dans la bande de valence [18].

III.4.2. Semi-conducteurs dopé

Les semi-conducteurs dopés sont obtenus en ajoutant des atomes d'impuretés aux matériaux intrinsèques. Cette méthode, connue sous le nom de dopage, vise à contrôler les caractéristiques de fonctionnement du matériau. Le dopage permet de modifier les propriétés électriques et chimiques du semi-conducteur en modifiant les concentrations d'électrons et de trous [20].

III.4.3. Semi-conducteurs utilisés dans la photocatalyse hétérogène

III.4.3.1. Pérovskite

Le terme "pérovskite" fait référence à un groupe de composés qui partagent tous la même structure atomique, ABX_3 , où A est le cation de plus grande taille, B est le cation de plus petite taille, et X est l'anion (oxyde, fluorure, chlorure, bromure, iodure, sulfure ou hydrure) [21].

Les oxydes pérovskites se sont révélés très prometteurs comme photocatalyseurs efficaces sous l'irradiation de la lumière visible, en raison de leurs structures cristallines et de leurs propriétés électroniques. Les pérovskites (ABO_3) offrent un bon cadre dans lequel il est possible d'ajuster les valeurs de la bande interdite afin de permettre l'absorption de la lumière visible et les potentiels au bord de la bande plate pour répondre aux besoins des réactions photocatalytiques spécifiques [22].

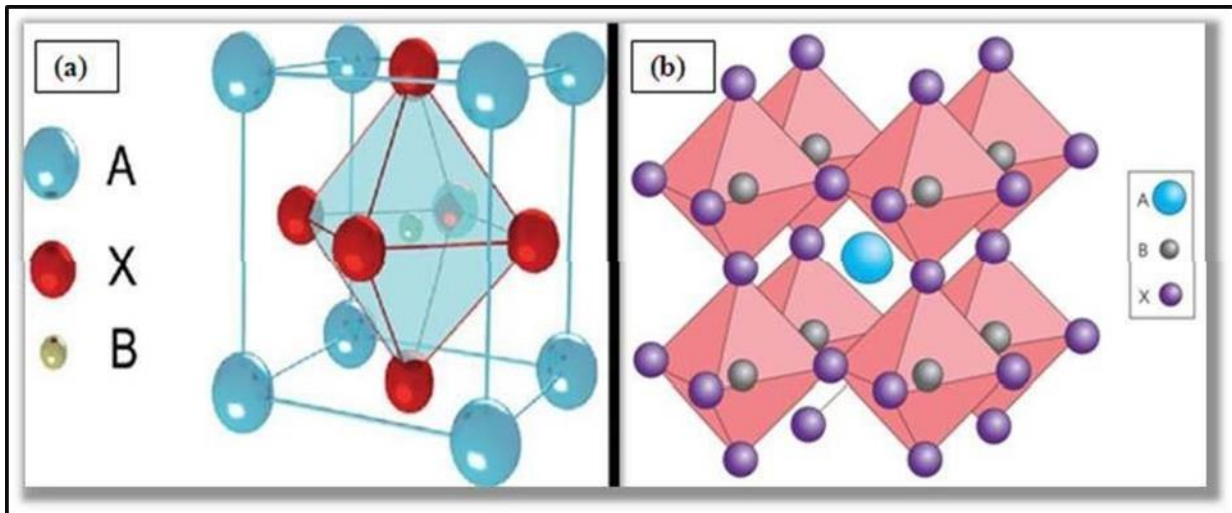


Figure I-17 : (a) Maille élémentaire idéale de la simple pérovskite cubique ABO_3 ,
 (b) Structure pérovskite cubique idéale de type ABO_3 en trois dimensions [22].

III.4.3.2. Spinelle

La structure de spinelle est un type de structure cristalline que l'on retrouve dans certains semi-conducteurs. Dans cette structure, les atomes sont arrangés de manière à former une disposition en forme de cube avec une maille cubique face centrée. La structure de spinelle est composée d'ions métalliques répartis sur les sites tétraédriques et octaédriques de la maille cubique. Les semi-conducteurs à structure de spinelle incluent des composés tels que l'oxyde de zinc-cadmium ($CdZnO$), l'oxyde de zinc-aluminium ($ZnAl_2O_4$) et l'oxyde de magnésium-aluminium ($MgAl_2O_4$), entre autres. Cette structure présente des propriétés intéressantes pour diverses applications, notamment en électronique et en optoélectronique [23].

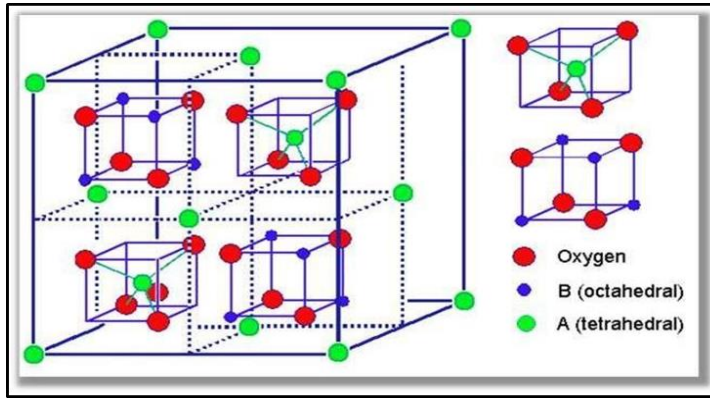


Figure I-18 : Structure de spinelle AB_2O_4 [23].

III.4.3.3. Pyrochlore

La formulation généralement employée pour les systèmes d'oxydes de type pyrochlore est $A_2B_2O_7$ où A est un cation au degré d'oxydation +III et B au degré d'oxydation +IV avec une structure cristalline ($Fd\bar{3}m$) par exemple : $Bi_2Ru_2O_7$ [71], $La_2Zr_2O_7$ [23].

Le pyrochlore est un type de structure cristalline que l'on retrouve dans certains semi-conducteurs. Il appartient à la famille des structures cubiques à faces centrées. Dans la structure de pyrochlore, les atomes sont arrangés de manière à former une maille cubique à huit faces [23].

Les semi-conducteurs à structure de pyrochlore comprennent certains composés à base d'oxydes métalliques. L'un des exemples les plus courants est l'oxyde de cérium (CeO_2) dopé, qui est utilisé comme matériau de catalyseur et possède également des propriétés semi-conductrices. D'autres composés de pyrochlore, tels que les oxydes de niobium et de tantale, peuvent également présenter des propriétés semi-conductrices [23].

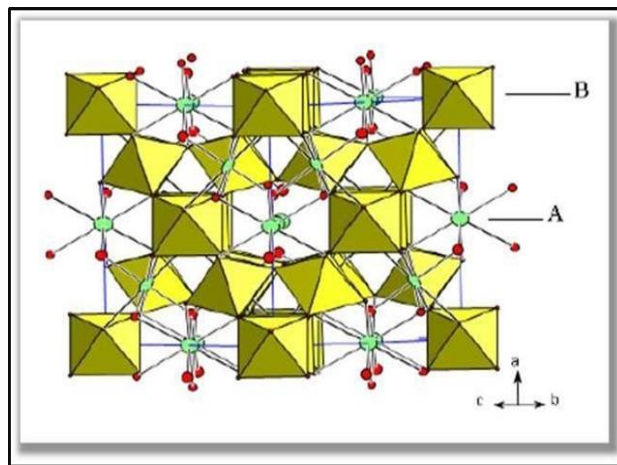


Figure I-19 : La structure pyrochlore [23].

III.5. Techniques Caractérisation des semi-conducteurs

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

- Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Spectroscopie de photoélectrons (XPS).
- Spectroscopie Raman.
- Diffraction des rayons X

III.6. Activité photocatalytique de quelque structure spinelle

III.6.1. Ferrite spinelle

III.6.1.1. Définition

Les ferrites spinelles sont des oxydes qui suivent une formule générale de MFe_2O_4 (où M représente un cation de métal divalent tel que Ni, Co, Cu, Zn, Fe, Mg, etc.). Ces composés présentent des propriétés similaires à celles des matériaux ferromagnétiques [24].

Les ferrites sont fréquemment employées, soit seules soit en combinaison avec d'autres matériaux, afin d'améliorer l'activité photocatalytique. Leurs propriétés magnétiques permettent une séparation aisée du mélange réactionnel. Ces composés possèdent une bande interdite relativement étroite (2,0 eV), ce qui les rend efficaces sous l'irradiation de la lumière visible [25].

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

ferrites	Band interdite (eV)
CaFe ₂ O ₄	1.90
MgFe ₂ O ₄	2.18
ZnFe ₂ O ₄	1.92
NiFe ₂ O ₄	2.19
CuFe ₂ O ₄	1.32

III.6.1.2. Applications de ferrite spinelle

III.6.1.2.1. Selon les propriétés magnétiques

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

- L'imagerie par résonance magnétique (IRM)
- Les appareils électroniques
- Le stockage de l'information
- L'administration de médicaments [23]

III.6.1.2.2. Selon les propriétés catalytiques

Les ferrites possèdent d'importantes propriétés catalytiques pour de nombreux processus industriels comme [23] :

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

- L'hydrodésulfuration du pétrole brut.

III.6.1.2.3. Autres applications

Les autres applications des ferrites incluent les adsorbants pour l'élimination des substances toxiques, notamment les gaz, le traitement des déchets contenant des métaux lourds, les capteurs chimiques, et les pigments [23].

III.7. Méthodes de synthèse des ferrites spinelles

La chimie du solide propose différentes méthodes de préparation des catalyseurs à oxyde mixte. Les propriétés catalytiques de ces catalyseurs dépendent du mode et des conditions de préparation, ainsi que de la température de synthèse. L'objectif est également d'augmenter leur surface spécifique, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée grâce à un effet géométrique [26].

Différentes méthodes sont utilisées pour la synthèse des ferrites spinelles, telles que le sol-gel, la co-précipitation, l'hydrothermal, le solvothermal, l'auto-combustion et la microémulsion. Ces méthodes ont un impact sur la taille, la forme et la structure globale des ferrites spinelles, ce qui peut altérer leur activité photocatalytique [23].

La synthèse par voie solide est une méthode classique de préparation de matériaux, y compris les ferrites. Elle implique le mélange de poudres solides des précurseurs appropriés, suivie d'une réaction à haute température pour former le matériau souhaité [27].

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

III.7.1. Préparation des précurseurs

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

III.7.2. Mélange des précurseurs

Les précurseurs en poudre sont soigneusement mélangés dans les proportions appropriées pour obtenir une composition chimique homogène. Le mélange peut être réalisé en utilisant un mortier et un pilon, un broyeur à boulets ou d'autres méthodes de mélange.

III.7.3. Traitement thermique

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

III.7.4. Refroidissement et broyage

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

III.7.5. Éventuellement, étapes supplémentaires

Selon les besoins, d'autres étapes telles que le traitement thermique supplémentaire, le broyage supplémentaire, le dopage avec des ions spécifiques ou d'autres traitements peuvent être effectués pour ajuster les propriétés du matériau final.

La synthèse par voie solide permet de produire des matériaux avec une bonne pureté cristalline, une structure bien définie et une composition chimique précise. Elle est largement utilisée dans la préparation de ferrites et d'autres composés inorganiques solides [27].

Bibliographie

- [1] La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux techniques-ingenieur.fr.
- [2] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous contaminants. *Today*, 53, 115-129.
- [3] Kumar, R. (2015). Zero valent Ag deposited TiO₂ for the efficient photocatalysis of methylene blue under UV-C light irradiation. *Colloids and Interface Science Communication*, 5, 1-4.
- [4] 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.
- [5] Wang, J., Guo, B., Zhang, X., Zhang, Z., Han, J., & Wu, J. (2005). Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO₂ catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase. *Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 331-337.
- [6] Mokhbi, Y. (2011). Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution (Thèse de doctorat).
- [7] 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.
- [8] Cazoir, D. A. (2011). Traitement des eaux huileuses par photocatalyse hétérogène : application à la dépollution des eaux de cales (Thèse de doctorat).
- [9] Ohtani, B. (2008). Preparing articles on photocatalysis - Beyond the illusions, misconceptions, and speculation. *Chemistry Letters*, 37 (3), 217-229.
- [10] 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).
- [11] 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).

- [12] 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).
- [13] Salame, B. (2015). Mesure de charges dans les matériaux semi-conducteurs et les métaux avec une méthode élasto-électrique (Thèse de doctorat).
- [14] Daoudi, K. (2002). Élaboration 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).
- [15] Bott, A. W. (1998). Electrochemistry of semi-conductors. *Current Separations, 17, 87-92.
- [16] Brett, C., Brett, M. O., Brett, A. M. C. M., & Brett, A. M. O. (1993). Electrochemistry: Principles, methods, and applications.
- [17] Bouras, M. S. (2015). Doctorat es-sciences (Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif).
- [18] Mezrag, F. Étude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semi-conducteurs (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra).
- [19] Energy-dispersive x-Ray spectroscopy. (2017). In Nanofiber Composites for Biomedical Applications.
- [20] Schiavo, D. (2012). Modeling radiation effects on a triple junction solar cell using Silvaco. Atlas Naval Postgraduate School, Monterey, CA.
- [21] Benaïcha, A. (2018). Synthèse et propriétés des oxydes $\text{LaFe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra).
- [22] Zheng, F., & Pederson, L. R. Phase behavior of lanthanum strontium manganites. Journal of The Electrochemical Society.
- [23] Ahmia, N., & Bechtalah, H. (2019/2020). Étude photocatalytique et photo électrochimique de quelques semi-conducteurs (Mémoire de master).
- [24] Belakroum, K. Magnétisme et structure dans le système spinelle $\text{Cu}_y\text{Cr}_y\text{Zr}_{2-y}\text{Se}_4$.
- [25] 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.

[26] Lebid, M. (2012). Étude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système LaFeO_3 (Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider Biskra).

[27] 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).

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 à base de nitrate deux matériaux SrBi_2O_4 et SrBi_2O_4 avec la méthode d'autocombustion. Par la suite on fait une calcination pour le matériau obtenu à une température de $600\text{ }^\circ\text{C}$ et $800\text{ }^\circ\text{C}$, avec un temps de résidence de 6 heures, pour attendre notre objectif on suit les étapes suivantes :

I. Matériel, produits et méthodes utilisés

I.1. Matériels

I.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 (170V-240V).

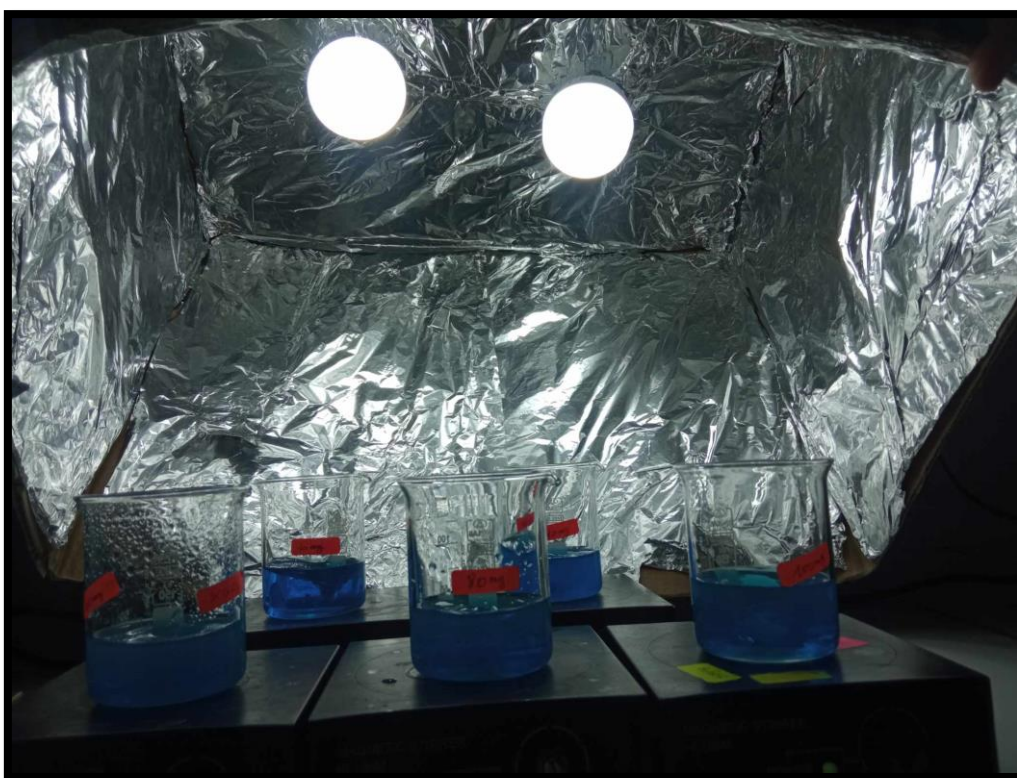


Figure II-1 : Chambre de dégradation.

I.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 $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Le four utilisé est de type Nabertherm S.A.S.

I.1.3. La balance analytique

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

I.1.4. Plaque agitatrice

Plaque agitatrice de type “IKA LABORTECHNIK STAUFEN“.

I.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.

I.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 % SiO₂) permet une manipulation sans risque de contamination.

I.1.7. La source lumineuse (Lampe LED)

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

I.2. Les produits utilisés

I.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.

I.2.2. L'acide citrique $C_6H_8O_7$

Le tableau suivant illustre la fiche technique des propriétés de l'acide citrique.

Tableau II-1 : Fiche technique des propriétés de L'acide citrique.

Propriété	Caractéristiques physico-chimiques
Nom	Acide citrique
Formuler chimique	$C_6H_8O_7$
Etat physique	Solide
Masse molaire (g/mol)	192,124
La masse volumique	1,66 g/cm ³
Solubilité dans l'eau (g/l)	Soluble dans l'eau (592 g l ⁻¹ à 20 °C)
pH	1,2 solution aqueuse saturée 3M (pH calculé)

I.2.3. Hydroxyde d'ammonium NH₄OH

Le tableau suivant illustre la fiche technique des propriétés d'Hydroxyde d'ammonium.

Tableau II-2 : Fiche technique des propriétés d'Hydroxyde d'ammonium.

Propriété	Caractéristiques physico-chimiques
Nom	Hydroxyde d'ammonium
Formuler chimique	NH ₄ OH
Etat physique	liquide
Masse molaire (g/mol)	35,04
La masse volumique	880 kg/m ³
Solubilité	Miscible avec l'éthanol (95 %) et l'eau
pH	> 11,6 pour les solutions aqueuses ayant une concentration de 1N (1,7 %) en NH ₃ et plus (pH calculé)

I.2.4. Nitrate de Strontium

Le tableau suivant illustre la fiche technique des propriétés de Nitrate de Strontium.

Tableau II-3 : Fiche technique des propriétés de Sr(NO₃)₂.

Nom	Nitrate de Strontium
Pureté (%)	98
La masse molaire g/mol	211.63
La formule chimique	Sr(NO ₃) ₂
Etat physique	Poudre



Figure II-3 : Aspect visuel de de Nitrate de Strontium.

I.2.5. Nitrate de Bismuth III

Le tableau suivant illustre la fiche technique des propriétés de Nitrate de Bismuth II

Tableau II-4 : Fiche technique des propriétés de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$.

Nom	Nitrate de Bismuth III
Pureté (%)	98
La masse molaire g/mol	485.07
La formule chimique	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$
Etat physique	Poudre



Figure II-4 : Aspect visuel de Nitrate de Bismuth II.

I.2.6. Nitrate de Cerium III

Le tableau suivant illustre la fiche technique des propriétés de Nitrate de Cerium II.

Tableau II-5 : Fiche technique des propriétés de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

Nom	Nitrate de Strontium
Pureté (%)	99
La masse molaire g/mol	434.22
La formule chimique	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$
Etat physique	Poudre



Figure II-5 : Aspect visuel de Nitrate de Cérium II.

I.3. Les modes opératoires

I.3.1. Synthèses des spinelles

I.3.1.1. Préparation de la solution de SrBi_2O_4

On prépare deux solutions identiques à la fin de 4 g de notre matériau (SrBi_2O_4). Des quantités stœchiométriques de nitrate de bismuth (III) penta hydraté (6,676 g) et de nitrate de strontium (1,51 g), dans un rapport stœchiométrique de 2:1. Les deux quantités sont dissoudre dans 20 ml de l'eau distillée pour chacune, en suite on mélange le tout avec l'ajout de l'acide citrique (1,51 g). Le rapport de nitrate de strontium à l'acide citrique a été fixé à 1:1 pour garantir le processus de combustion complet. Ensuite, la solution a été mélangée sous agitation constante pendant 4 heures. La solution aqueuse préparée a été ajustée à un pH de 7 en utilisant de l'hydroxyde d'ammonium concentré.

I.3.1.1. Préparation de la solution de SrCe_2O_4

On prépare deux solutions identiques aussi pour obtenir à la fin de 4 g de notre matériau (SrCe_2O_4). Les mêmes conditions opératoires ont été appliquées pour la synthèse d'un deuxième matériau, mais avec des quantités stœchiométriques de nitrate de cérium (III) hexa hydraté (8,1249 g) et de nitrate de strontium (2,0001 g), dans un rapport stœchiométrique de 2:1. Les deux quantités sont dissoudre dans 20 ml de l'eau distillée, en suite on mélange le tout avec l'ajout de l'acide citrique (2,0002 g), le rapport de nitrate de strontium à l'acide citrique a été fixé à 1:1 pour garantir le processus de combustion complet.

I. 3. 1. 2. Traitement thermique

Les solutions obtenues pour les deux matériaux sont placées dans une étuve pour sécher à 105 °C pendant 24 heures. Ensuite, les poudres obtenues sont broyées à l'aide d'un mortier et d'un pilon pendant une heure afin de transformer le matériau en une poudre fines. Ces poudres sont placées dans des creusets en alumine et calcinées à 600 °C et 800 °C, chacune matériaux spinelle séparément pour éviter la contamination croisée. La quantité totale de chaque matériau est divisée en plusieurs creusets pour la calcination dans le four, car il est possible que des autocombustions projettent le contenu à l'intérieur du four, ce qui permet d'éviter la perte de matériau. Le taux de chauffage est de 2 °C/min et le temps de résidence est de 6 et 8 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 transformer notre matériau en une poudre très fine.

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

Tableau II-6 : Identification des matériaux finaux.

Catalyseur	Tempe de calcination (heurs)	Température °C	Identifiant
SrCe_2O_4	6	600	Sr-6-600
SrCe_2O_4	6	800	Sr-6-800
SrBi_2O_4	6	600	Bi-6-600
SrBi_2O_4	6	800	Bi-6-800

I.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.

I.3.3. La Photo-dégradation de la BM**I.3.3.1. 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 à la source d'irradiations LED pendant 180 min.

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

I.3.3.2. 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 photogradation, 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 du photocatalyseur 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 μ m, puis analysés par un spectrophotomètre UV-visible à λ_{\max} nm.

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

II.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 λ_{\max} de 665nm.

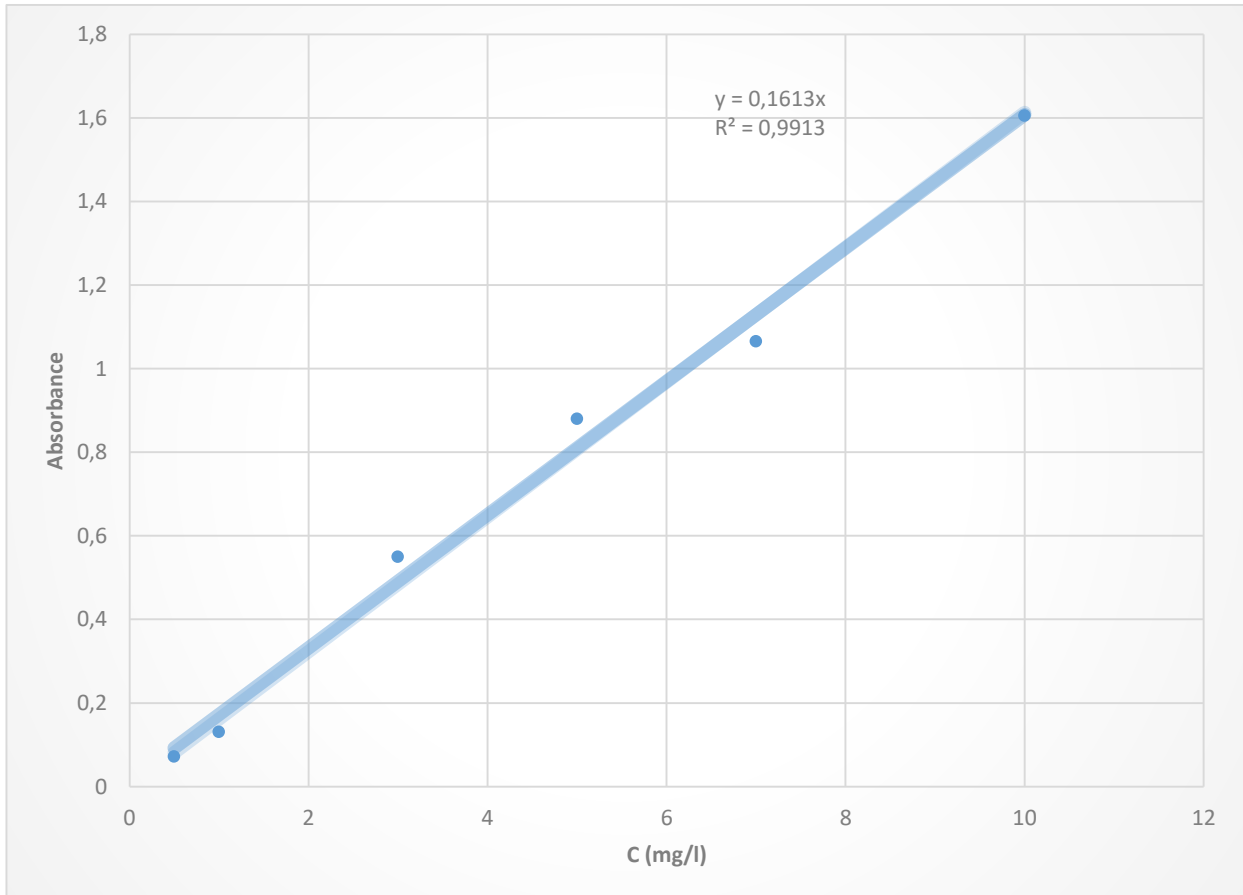


Figure II-6 : Courbe d'étalonnage à pH l'eau distillée.

II.2. Calcule le Taux de Photo-dégradation

Le taux de photo- dégradation est calculé par l'équation suivante :

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

Où :

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

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

II.3. 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.4. 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. Selon la loi d'absorption de la lumière «Loi de BEER et LAMBERT».

L'absorbance est définie comme suit :

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

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 λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique. La loi de Beer-Lambert :

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

Où :

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

ϵ : Coefficient d'extinction molaire (L/mol·cm), il dépend de la longueur d'onde λ 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).

Chapitre III : Résultats et discussions

I. Méthode de caractérisation par spectroscopie FTIR

Pour une analyse précise et détaillée des propriétés d'absorption en infrarouge de SrBi_2O_4 et SrCe_2O_4 , des spectres infrarouges obtenus par des techniques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sont nécessaires.

I.1. SrBi_2O_4

Le matériau SrBi_2O_4 présente des caractéristiques d'absorption dans le domaine infrarouge (IR) qui sont importantes pour comprendre leurs propriétés structurales, chimiques et la méthode de synthèse.

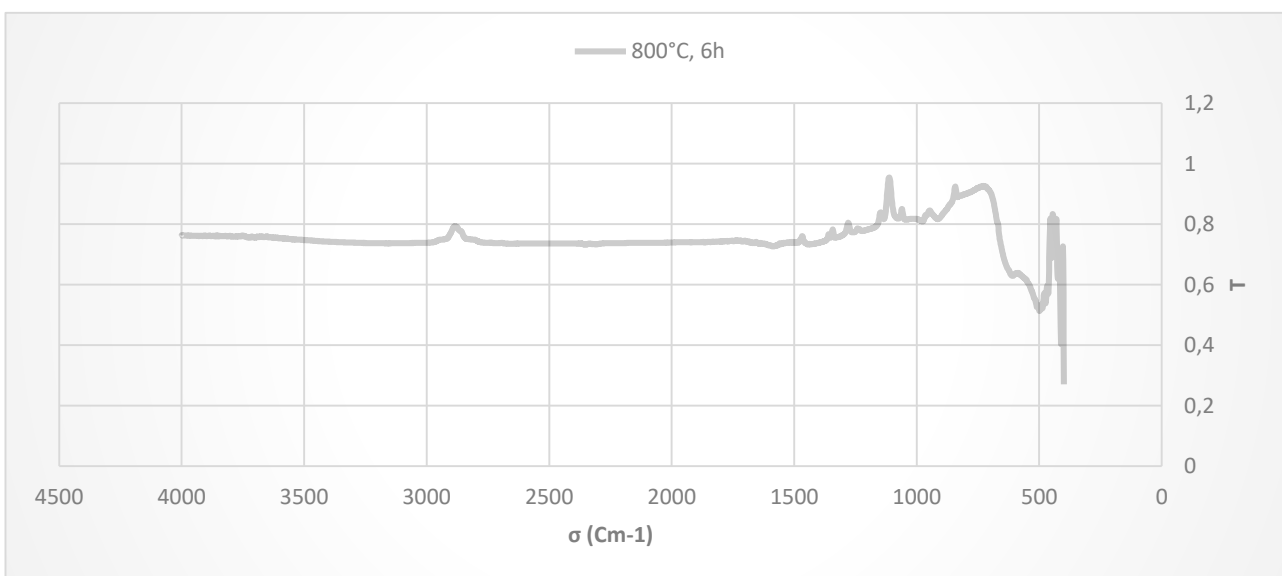


Figure III-1 : Spectre FTIR pour l'échantillon SrBi_2O_4 élaborés à 800 °C à 6h de calcination.

Interprétation

La bande d'absorption correspondant aux vibrations de liaison Sr-O apparaissent à 400 cm^{-1} .

La bande d'absorption associée aux vibrations de liaison Bi-O se situent généralement à 450 cm^{-1} .

La bande d'absorption associée de liaison Bi-O-Bi peuvent se manifester à 550 cm^{-1} .

I.2. SrCe₂O₄

Le matériau SrCe₂O₄ présente des caractéristiques d'absorption dans le domaine infrarouge (IR) qui sont importantes pour comprendre leurs propriétés structurales, chimiques et la méthode de synthèse.

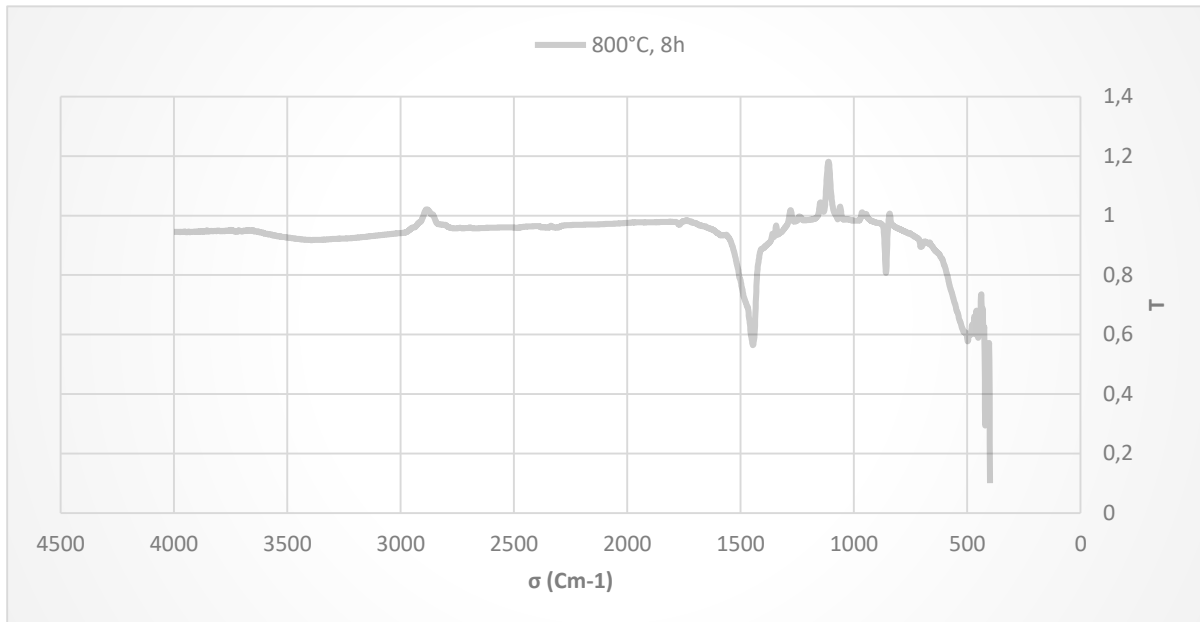


Figure III-2 : Spectre FTIR pour l'échantillon SrCe₂O₄ élaborés à 800 °C à 6h de calcination.

Interprétation

La bande d'absorption associée aux vibrations de liaison Ce-O se situent à 640 cm⁻¹.

La bande d'absorption aux vibrations de liaison Sr-O apparaisse à 400 cm⁻¹.

La bande d'absorption correspondant aux vibrations de réseau cristallin global du matériau est trouvé à 860 cm⁻¹.

La bande d'absorption aux vibrations liée à des interactions plus complexes dans le réseau cristallin ou à des impuretés organiques présentes dans l'échantillon est apparaisse 1450 cm⁻¹.

II. Étude des paramètres influe sur photodégradation

II.1. Cinétique d'adsorption de BM sur le photo-catalyseur à l'ombre

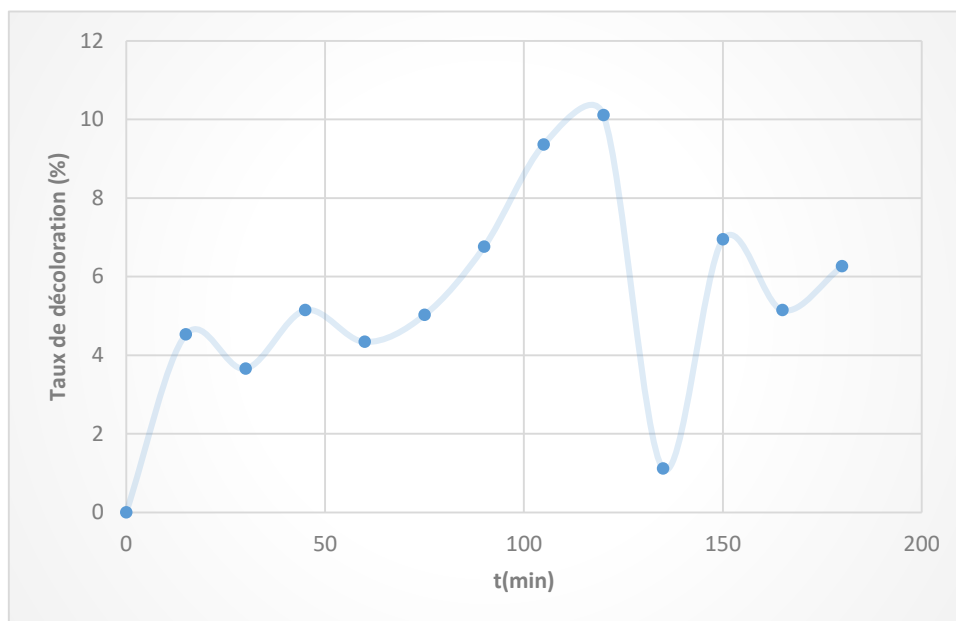


Figure III-3 : Cinétique d'adsorption de BM sur le photo-catalyseur à l'ombre.

Nous observons sur la figure III-3 la variation du taux de décoloration en fonction du temps pour déterminer le temps d'équilibre entre absorption et désorption dans l'obscurité. Il est constaté que l'absorption 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 désorption. Dans la suite de travail, les suspensions sont laissées pendant 120 min sous agitation à l'obscurité

II.2. La Photo-dégradation de la BM

II.2.1. Optimisation de la masse du semi-conducteur

Tableau III-1 : Influence de la température de calcination et du temps de séjour sur les masses optimales de catalyseur sur les taux de décoloration du bleu de méthylène.

A : SrBi₂O₄.

Conditions de four		Masse de Catalyseur (mg)	20	40	60	80	100
Température de calcination (°C)	600	C _e (mg/L)	10,00	9,53	9,29	9,60	8,34
Temps de séjour (heurs)	6	Taux de décoloration (%)	0,00	4,72	7,07	4,03	16,62
Température de calcination (°C)	800	C _e (mg/L)	9,60	9,64	8,99	9,05	7,92
Temps de séjour (heurs)	6	Taux de décoloration (%)	3,97	3,60	10,11	9,49	20,77
Température de calcination (°C)	600	C _e (mg/L)	8,92	8,07	7,66	6,84	7,92
Temps de séjour (heurs)	8	Taux de décoloration (%)	10,85	19,29	23,38	31,62	20,77
Température de calcination (°C)	800	C _e (mg/L)	9,77	10,00	10,00	10,00	10,00
Temps de séjour (heurs)	8	Taux de décoloration (%)	2,30	0,00	0,00	0,00	0,00

B : SrCe₂O₄.

Conditions de four		Masse de Catalyseur (mg)	20	40	60	80	100
Température de calcination (°C)	600	C _e (mg/L)	9,53	6,13	9,31	8,82	9,03
Temps de séjour (heurs)	6	Taux de décoloration (%)	4,72	38,75	6,95	11,85	9,74
Température de calcination (°C)	800	C _e (mg/L)	8,40	8,21	8,57	8,49	8,20
Temps de séjour (heurs)	6	Taux de décoloration (%)	16,00	17,86	14,33	15,07	17,98
Température de calcination (°C)	600	C _e (mg/L)	8,82	8,48	9,13	9,58	9,71
Temps de séjour (heurs)	8	Taux de décoloration (%)	11,85	15,19	8,68	4,22	2,86
Température de calcination (°C)	800	C _e (mg/L)	9,43	9,42	8,85	8,91	8,08
Temps de séjour (heurs)	8	Taux de décoloration (%)	5,71	5,77	11,54	10,92	19,16

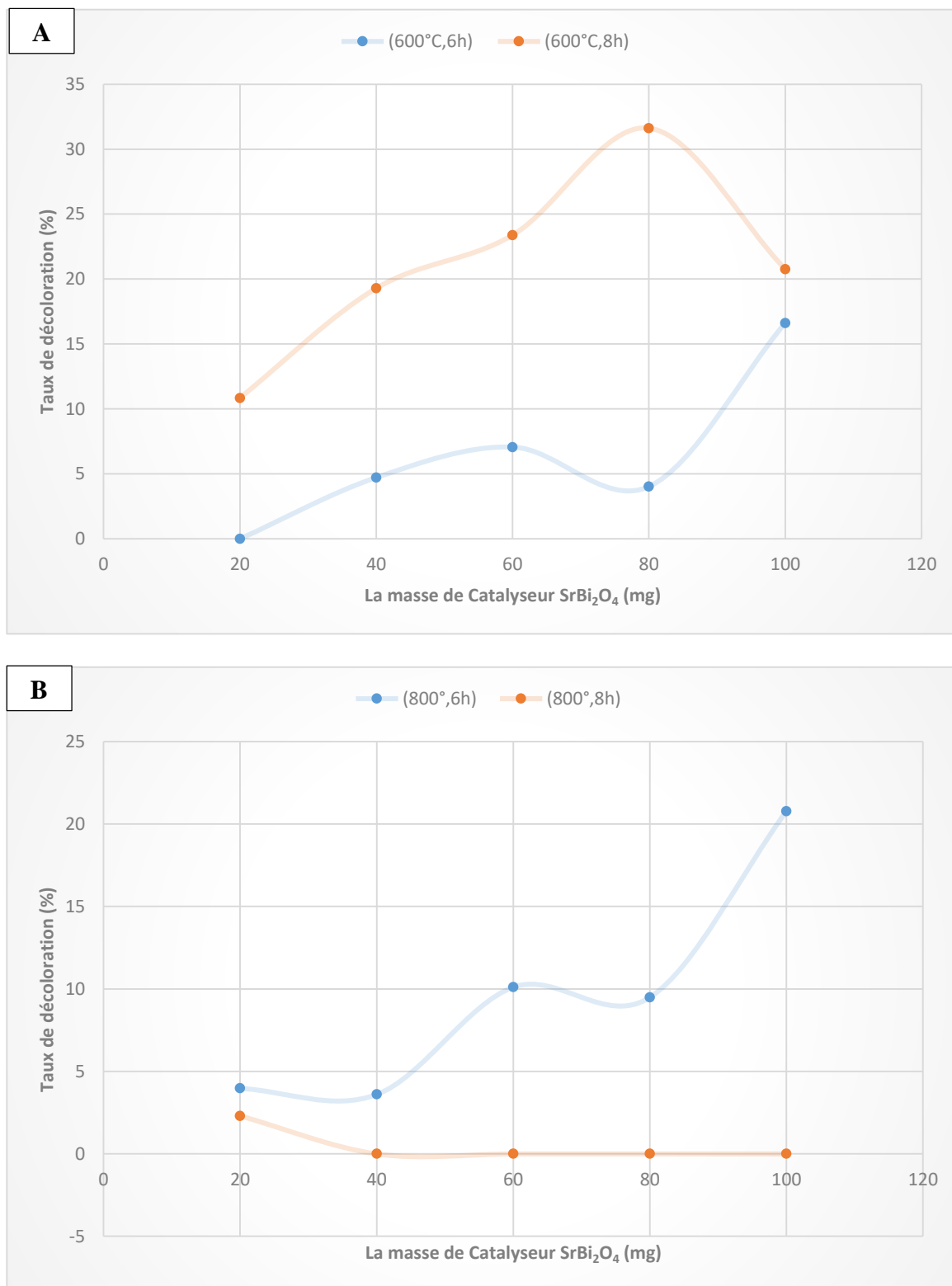


Figure III-4 : Évolution du taux de décoloration (%) du bleu de méthylène en fonction de la masse du matériau SrBi₂O₄ (mg).

A : Température de calcination de 600°C avec un temps de séjour de 6 et 8 heures.

B : Température de calcination de 800°C avec un temps de séjour de 6 et 8 heures.

Nous observons sur la figure III-4 que les courbes à 600°C pour les temps de séjour de 6 h et 8 h augmentent de manière similaire jusqu'à une masse de 60 mg. Cependant, à 600 °C, nous constatons qu'avec un temps de séjour de 8 h, le taux de décoloration atteint 31,62% d'élimination du bleu de méthylène avec une masse de catalyseur de 80 mg. En revanche, avec la même masse de catalyseur et un temps de séjour de 6 h, le taux de décoloration n'est que de 4,03%. Cela peut s'expliquer par la réduction des sites actifs nécessaires à la photodégradation, probablement en raison de l'agglomération. Après 80 mg de notre matériau pour un séjour de 6 h, le taux de décoloration augmente à nouveau jusqu'à 16,62%. Cependant, pour un séjour de 8 h, bien que le taux de décoloration diminue après avoir atteint une certaine masse de matériau, il reste à 20,77% avec 100 mg. Cette diminution pourrait être due à une mauvaise agitation qui favorise la formation d'agglomérats.

À 800 °C sur la figure III-4, le taux de décoloration augmente proportionnellement à la masse croissante de notre catalyseur, car la surface disponible ainsi que le nombre de sites responsables du phénomène de photodégradation augmentent également. À une masse de catalyseur de 100 mg, le taux atteint 20,77%. En revanche, à la même température, aucun effet significatif n'est observé à 20 mg, avec seulement 2,3% d'élimination du bleu de méthylène. Ce phénomène peut être attribué à une possible désorption, plutôt qu'à une adsorption effective. L'absence d'effet observé à faible masse de catalyseur pourrait également être due à une agglomération des particules ou à une diminution par la destruction des sites actifs du photocatalyseur à cette température élevée.

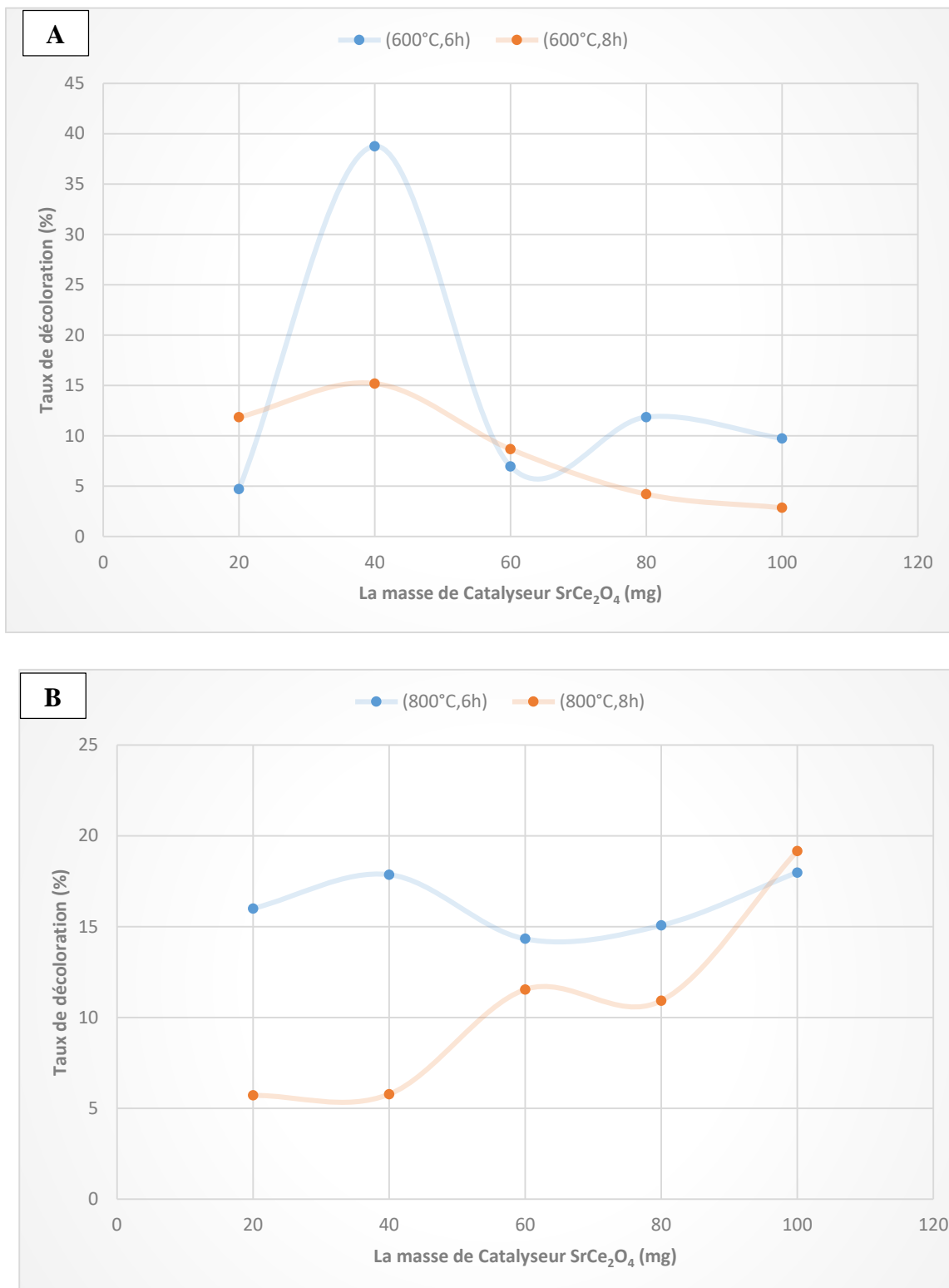


Figure III-5 : Évolution du taux de décoloration (%) du bleu de méthylène en fonction de la masse du matériau SrCe₂O₄ (mg).

A : Température de calcination de 600°C avec un temps de séjour de 6 et 8 heures.

B : Température de calcination de 800°C avec un temps de séjour de 6 et 8 heures.

À 600°C sur la figure III-5, nous constatons que la plupart des points sont presque proches, variant de 15,19% à 2,86% pour les séjours de 6 heures et 8 heures. Cette similarité pourrait être attribuée à une compétition entre les particules pour la lumière, réduisant ainsi l'efficacité globale de la dégradation, cependant, le phénomène le plus notable est la formation d'agglomérats. Nous remarquons une valeur très importante atteignant jusqu'à 38,75% de dégradation de notre polluant pour un temps de séjour de 6 heures. Cette efficacité accrue pourrait s'expliquer par la présence d'un nombre optimal de sites actifs (surface catalytique plus élevée). C'est-à-dire un bon équilibre entre la masse de catalyseur et une distribution homogène des particules est nécessaire pour maintenir une efficacité élevée.

À 800°C sur la figure III-5, nous constatons que les taux de dégradation du bleu de méthylène pour un temps de séjour de 6 heures sont généralement supérieurs à ceux observés pour les échantillons à 8 heures. Cela suggère que les sites actifs du photocatalyseur sont plus efficaces après 6 heures, atteignant une élimination de 17,98% du bleu de méthylène avec une masse de catalyseur de 100 mg. En revanche, les échantillons à 8 heures présentent des valeurs inférieures. Cependant, à une masse de catalyseur de 100 mg, le temps de séjour de 8 heures atteint un pic de 19,16%, démontrant une amélioration notable par rapport aux conditions précédentes.

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

Tableau III-2 : Masses optimales de catalyseur SrBi_2O_4 pour les meilleurs taux de décoloration 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)	600	16,62	100
Temps de séjour (heurs)	6		
Température de calcination (°C)	800	20,76	100
Temps de séjour (heurs)	6		
Température de calcination (°C)	600	31,62	80
Temps de séjour (heurs)	8		
Température de calcination (°C)	800	2,30	20
Temps de séjour (heurs)	8		

Les masses optimales de catalyseur SrBi_2O_4 permettent d'atteindre les taux optimaux de décoloration du bleu de méthylène selon diverses conditions de calcination.

Dans le tableau III-2 à 600°C avec un temps de séjour de 6 heures, le taux optimal de décoloration du bleu de méthylène est de 16,62% avec une masse de catalyseur de 100 mg, montrant une efficacité modérée. Lorsque la température est augmentée à 800°C pour le même temps de séjour, l'efficacité s'améliore avec un taux de décoloration de 20,76%, suggérant une meilleure activation des sites catalytiques. Pour un temps de séjour de 8 heures à 600°C, l'efficacité atteint son maximum avec un taux de décoloration de 31,62% et une masse de catalyseur réduite à 80 mg, indiquant une activation maximale des sites actifs. En revanche, à 800°C avec un temps de séjour de 8 heures, le taux de décoloration chute à 2,30% avec 20 mg de catalyseur, probablement à cause de la formation excessive d'agglomérats ou de la dégradation des sites actifs à des conditions trop extrêmes.

Tableau III-3 : Masses optimales de catalyseur SrCe_2O_4 pour les meilleurs taux de décoloration 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)	600	38,75	40
Temps de séjour (heurs)	6		
Température de calcination (°C)	800	17,98	100
Temps de séjour (heurs)	6		
Température de calcination (°C)	600	15,19	40
Temps de séjour (heurs)	8		
Température de calcination (°C)	800	19,16	100
Temps de séjour (heurs)	8		

D'après les masses optimales de catalyseur SrCe_2O_4 pour obtenir les meilleurs taux de décoloration du bleu de méthylène sous différentes conditions de calcination.

Dans le tableau III-3 à 600°C avec un temps de séjour de 6 heures, le taux optimal de décoloration du bleu de méthylène atteint 38,75% avec une masse de catalyseur de 40 mg, indiquant une efficacité exceptionnelle et des sites actifs optimaux. En augmentant la température à 800°C pour le même temps de séjour, l'efficacité diminue à 17,98% avec une masse de 100 mg, suggérant que la formation des sites actifs est moins favorable. Pour un temps de séjour de 8 heures à 600°C, l'efficacité de décoloration est réduite à 15,19% avec 40 mg de catalyseur, ce qui pourrait être dû à une surchauffe ou une dégradation des sites actifs. À 800°C avec un temps de séjour de 8 heures, le taux de décoloration est de 19,16% avec une masse de 100 mg, montrant une légère amélioration par rapport à un séjour de 6 heures à la même température, mais restant inférieur à l'efficacité obtenue à 600°C.

Conclusion générale

Conclusion générale

Nous concluons que :

L'étude de la variation du taux de dégradation révèle que l'équilibre entre l'absorption et la désorption dans l'obscurité est établi après 120 minutes. Au-delà de cette durée, la diminution du taux d'élimination du bleu de méthylène se stabilise, oscillant entre 6,94% et 5,15%, en raison du processus de désorption des molécules de bleu de méthylène. Ces observations mettent en évidence l'importance de maintenir les suspensions sous agitation pendant 120 minutes avant de procéder aux mesures.

L'analyse à 600°C, avec un temps de séjour de 8 heures, le taux de dégradation atteint 31,62% avec 80 mg de catalyseur SrBi_2O_4 , comparé à seulement 4,03% pour le même poids mais avec un temps de séjour de 6 heures. Cette différence peut être attribuée à une réduction des sites actifs causée par l'agglomération des particules. À une masse de 100 mg, le taux de dégradation atteint 20,77% pour un séjour de 8 heures, tandis qu'il augmente à 16,62% pour un séjour de 6 heures après une baisse initiale. À 800°C, le taux de dégradation croît proportionnellement à la masse du catalyseur SrBi_2O_4 , atteignant 20,77% avec 100 mg, mais reste faible (2,3%) avec seulement 20 mg, possiblement en raison d'une désorption accrue ou de l'agglomération des particules.

L'analyse des taux de dégradation à 600°C et 800°C révèle des tendances distinctes en fonction du temps de séjour et de la masse de catalyseur SrCe_2O_4 . À 600°C, les taux de dégradation varient peu, entre 15,19% et 2,86%, pour des séjours de 6 heures et 8 heures, respectivement. Cette homogénéité pourrait résulter de la compétition entre les particules pour la lumière et de la formation d'agglomérats. Cependant, une dégradation maximale de 38,75% à 6 heures suggère qu'un équilibre optimal entre la masse de catalyseur et la distribution des particules est crucial pour une efficacité élevée. À 800°C, les taux de dégradation pour un séjour de 6 heures sont généralement supérieurs à ceux pour 8 heures, avec un pic d'efficacité de 17,98% pour 100 mg de catalyseur. Ceci indique que les sites actifs du photocatalyseur sont plus efficaces après 6 heures. Néanmoins, un séjour de 8 heures avec 100 mg de catalyseur atteint une dégradation de 19,16%, démontrant une amélioration significative sous certaines conditions.

L'effet de compétition se dispute les sites actifs sur la surface du catalyseur par les molécules de notre polluant BM. Les résultats montrent une dégradation réduite à des concentrations élevées de polluant, soulignant l'importance de la gestion des conditions de calcination et de la distribution des particules pour minimiser cet effet. Ainsi, l'optimisation des conditions de calcination, incluant la température et le temps de séjour, ainsi que la gestion de la masse de catalyseur de polluant, sont essentielles pour maximiser l'efficacité de la dégradation photocatalytique. La compréhension des effets d'agglomération et de compétition permet de développer des stratégies pour améliorer les performances des catalyseurs SrBi_2O_4 et SrCe_2O_4 , assurant ainsi une meilleure dégradation des polluants dans des conditions variées.