

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03
FACULTÉ DE GÉNIE DES PROCÉDÉS
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

N° d'ordre :... ..

Série :... ..

Mémoire

PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER
EN GÉNIE DES PROCÉDÉS
OPTION : GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT

Etude de la photodégradation du Rouge Congo à L'aide de pérovskite déficiente $SrTiO_{3-\delta}$ sous la lumière solaire

Présenté par :

BOUSSALEM Aya
DAOUDI Chaima
BOUKEHIL Ahlam

Dirigé par :

Dr. Kiamouche samir

Année universitaire

2023-2024

Session : juin

Remerciement

Nous remercions Dieu tout puissant et miséricordieux qui nous a donné la volonté, la patience et le courage de réaliser ce travail.

Tout travail de recherche n'est jamais totalement l'œuvre d'une seule personne. A cet effet, nous tenons à exprimer nos sincères reconnaissances et nos vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail en l'occurrence nos familles qui n'ont jamais cessé de nous encourager.

Nous exprimons également notre gratitude à notre encadrant Dr. Kiamouche Samir Maître de conférences à l'Université de Constantine 3, d'avoir accepté de nous encadrer, pour son aide précieuse, ses conseils tout au long de l'année, pour sa grande contribution à ce travail, et le temps qu'il a bien voulu nous consacrer et que nous ne remercions jamais assez pour son soutien et sa patience.

Nous tenons également à remercier Dr. Abderrahmane Boughelout pour l'aide et les conseils qu'il nous a apportés lors des différents suivis.

Nos plus sincères remerciements et notre gratitude aux membres du jury pour avoir pris le temps d'évaluer et d'examiner notre travail.

Nous tenons également à remercier tous les travailleurs de Hall de Pilot et plus particulièrement à l'ingénieur de labo Mme : Chahra de nous avoir accueillis et de fournir les informations nécessaires pour cette recherche.

Dédicaces

Grâce à Dieu seul,

Ce modeste travail est dédié spécialement

À ma chère mère, qui est ma raison de vivre, en témoignage de ma gratitude pour sa patience, son amour et son sacrifice.

Cher Père, l'homme de ma vie, je te remercie pour sa souffrance et ses efforts pour nous aider à obtenir le meilleur résultat possible.

« Merci à mes parents d'avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui, aucune dédicace ne peut exprimer mon respect, ma considération et ma grande admiration pour vous, puisse ce travail prouver mon affection et mon amour profond »

Chères sœurs Asma et Sawssen, et chers frères Mohamed, Salah et Abdo, pour la joie de la famille, le petite prince Djoud.

« Je sais, ma réussite est très importante à leurs yeux, que Dieu te protège pour moi »

À la personne qui m'a montré le bon chemin et m'a rappelé que les gens déterminés finiront par réussir, à moi-même.

Je tiens à remercier Dr : samir Kiamouche pour son encadrement sa patience et ses conseils tout au long de notre travail sur le projet de fin d'études.

« Veuillez accepter mon respect et ma reconnaissance »

À mes amis, mes enseignants et à ceux qui m'ont aidé un jour, que Dieu vous récompense pour toutes les faveurs qui vous ont été accordées.

Enfin, je dédie ce souvenir à tous ceux que j'aime et à tous ceux qui m'aiment.

Aya

Dédicaces

Je remercie le bon dieu de m'avoir donné le courage, la santé, et la volonté afin de pouvoir réaliser ce modeste travail.

Je tiens à le dédier particulièrement à mes très chers parents qui m'ont soutenu et veillé sur ma bonne éducation et ma réussite dans la vie, pour leurs sacrifices, patience, leur présence, leur soutien tout au long de mes années d'études, que le bon dieu les garde et les protège.

A mes frères Sofiane et Badr Eddine.

A toute la famille Daoudi et Maouche, et à tous mes amis

Sans oublier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pendant mon parcours universitaire.

Chaima

Remercîment	i
Dédicace.....	ii
Sommaire.....	v
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xi
Liste des abréviations	xii
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.1 Pollution des eaux.....	3
I.1.1 Introduction.....	3
I.1.2 Définition de la pollution de l'eau.....	3
I.1.3 Types des polluants.....	5
• Les polluants organiques.....	5
• Les polluants inorganiques.....	6
I.1.4 Paramètres de pollution.....	7
a) Paramètres physiques.....	7
• Température.....	7
• Odeur.....	7
• Couleur.....	7
• Matières en suspension (MES)	7
• Turbidité.....	8
b) Paramètres chimiques.....	8
• Potentiel d'hydrogène (pH)	8
• Conductivité électrique (CE)	8
• Oxygène dissous.....	9
• Demande biochimique en oxygène (DBO)	9
• Demande chimique en oxygène (DCO)	10
• Notion de biodégradabilité (DCO/DBO5)	10
c) Paramètres biologiques.....	10
• Bactéries.....	10
• Virus.....	11
• Protozoaires.....	11
• Helminthes.....	11
I.2 Procèdes de traitements des eaux.....	12
I.2.1 Les procédés biologiques.....	12
I.2.2 Procédés physico-chimiques.....	12
I.2.2.1 Procédés physiques.....	12
a) Filtration.....	12
b) Désinfection.....	12

c) Adsorption	13
d) Osmose inverse.....	13
e) Evaporation	13
II.2.2.2 Procédés chimiques.....	13
a) Coagulation-floculation.....	13
b) Neutralisation.....	13
c) Traitement au chlore	14
d) Ozonation	14
e) Échange d'ions	14
I.2.3 Les procédés d'oxydation avancée (POA)	14
I.3 Photocatalyse.....	15
I.3.1 Introduction.....	15
I.3.2 Principe de la photocatalyse.....	16
I.3.3 Types de la photocatalyse.....	18
a) La photocatalyse active.....	18
b) La photocatalyse passive.....	18
I.3.4 Avantages et inconvénients de la photocatalyse)	19
I.3.5 Choix du photo-catalyseur.....	19
I.4 Colorants.....	21
I.4.1 Classification des colorants.....	21
a) Classification chimique.....	21
• Les colorants azoïques.....	21
• Les colorants anthraquinoniques.....	21
• Les colorants triphénylméthanes.....	21
• Les colorants indigoïdes.....	21
• Les colorants xanthènes.....	22
• Les phtalocyanines.....	22
• Les colorants nitrés et nitrosés.....	22
b) Classification tinctoriale.....	22
I.4.2 Impact des colorants.....	23
a) Impact environnemental.....	23
b) Impact sur la santé.....	23
Références.....	24

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1 Introduction.....	26
II.2 Matériels utilisés.....	26
II.2.1 Balance.....	26
II.2.2 pH mètre-thermomètre.....	26
II.2.3 Agitateur.....	27

II.2.4 Rampe d'agitation.....	27
II.2.5 Centrifugeuse.....	28
II.2.6 Etuve.....	28
II.2.7 Spectroscopie Infrarouge.....	29
II.2.8 Spectrophotométrie UV Visible.....	29
• Loi de Beer Lambert.....	30
II.3 Colorants étudiés.....	31
II.3.1 Rouge Congo.....	31
II.3.2 Rose de Bengale.....	32
II.3.3 Vert de Malachite.....	33
II.4 Produits chimiques utilisés.....	33
II.4.1 Acide nitrique.....	33
II.4.2 Nitrate de fer.....	33
II.4.3 Hydroxyde de sodium.....	34
II.5 Les semi-conducteurs.....	34
II.5.1 Préparation de la pérovskite déficiente SrTiO _{3-δ} (STO).....	34
II.5.2 Oxyde de titanium.....	35
II.5.3 Couches minces.....	36
II.3 Méthodes de caractérisations.....	37
II.3.1 Spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX).....	37
II.3.2 Études spectroscopiques à transformée de Fourier-infra rouge (TFIR).....	37
Références.....	39

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1 Préparation de la solution synthétique des colorants, détermination de λ_{\max} et établissement de la courbe d'étalonnage.....	40
III.1.1 Rouge Congo.....	40
a) Détermination de λ_{\max} pour Rouge Congo.....	40
b) Etablissement de la courbe d'étalonnage pour Rouge Congo.....	41
III.1.2 Rose Bengale.....	41
a) Détermination de λ_{\max} pour Rose Bengale.....	41
b) Etablissement de la courbe d'étalonnage pour Rose Bengale.....	42
III.1.3 Vert de Malachite.....	43
a) Détermination de λ_{\max} pour Vert de Malachite.....	43
b) Etablissement de la courbe d'étalonnage pour Vert de Malachite.....	43

III.2 Procédés d'adsorption.....	44
a) Rouge Congo.....	45
b) Rose Bengale.....	46
c) Vert de Malachite.....	46
III.3 Photolyse.....	47
III.4 pH au point zéro charge.....	48
III.5 Spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX).....	49
III.6 Spectroscopie infra-rouge.....	49
III.7 Photocatalyse.....	50
III.7.1 Optimisation de la dose du photocatalyseur.....	51
III.7.2 Effet du Ph.....	52
III.7.3 Effet de la nature de photocatalyseur.....	53
III.7.4 Effet de la nature de colorant.....	53
Références.....	55
Conclusion générale.....	57

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Procédés d’oxydation avancée 15
Figure I.2 : Schéma montrant les bandes d’un oxyde semi-conducteur tel que TiO₂..... 16
Figure I.3 : Equations de formation des espèces réactives à la surface du TiO₂..... 17
Figure I.4 : exemples de minéralisation par photocatalyse..... 17
Figure I.5 : Potentiels et largeurs de bande de quelques semi-conducteurs en contact avec un électrolyte à pH=1 20

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Figure II.1 : Balance.....26
Figure II.2 : pH mètre-thermomètre..... 27
Figure II.3 : Agitateur..... 27
Figure II.4 : Rampe d’agitation.....28
Figure II.5 : Centrifugeuse..... 28
Figure II.6 : Etuve.....29
Figure II.7 : Spectroscopie Infrarouge Jasco FT/IR 4600.....29
Figure II.8 : UV-Visible.....30
Figure II.9: Trajet optique.....30
Figure II .10 : Schéma de principe d’un spectrophotomètre à mono - faisceau.....31
Figure II .11 : Structure Rouge Congo.....31
Figure II .12 : Rouge Congo..... 32
Figure II .13 : Structure du Rose Bengale.....32
Figure II .14 : Rose Bengale.....32
Figure II.15 : Structure Vert de malachite.....33
Figure II.16 : Vert de malachite.....33
Figure II .17: Fe (NO₃)₃.....34
Figure II .18: NaOH.....34
Figure II .19 : SrTiO_{3-δ}.....35
Figure II .20 : TiO₂.....35

Figure II.21: Couches minces.....	36
Figure II.22 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X.....	37
Figure II.23 : Schéma représentant le principe de la spectroscopie infrarouge.....	38

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Détermination de λ_{\max} de Rouge Congo.....	40
Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de Rouge Congo.....	41
Figure III.3 : Détermination de λ_{\max} de Rose Bengale.....	42
Figure III.4 : Courbe d'étalonnage de Rose Bengale.....	42
Figure III.5 : Détermination de λ_{\max} de Vert de Malachite.....	43
Figure III.6 : Courbe d'étalonnage de Vert de Malachite.....	44
Figure III.7 : Capacité d'adsorption de la Rouge Congo de C = 10 mg/L.....	45
Figure III.8 : Capacité d'adsorption de Rose Bengale de C = 10 mg/L.....	46
Figure III.9 : Capacité d'adsorption de Vert de Malachite de C = 10 mg/L.....	46
Figure III.10 : Photolyse sous rayonnement solaire pour « Rouge Congo, Rose Bengale et Vert de Malachite »	47
Figure III.11 : pH_{pzc} pour $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ et TiO_2	48
Figure III.12 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de $\text{SrTiO}_{3-\delta}$	49
Figure III.13 : Spectre infra-rouge.....	49
Figure III.14 : Optimisation de la dose de semi-conducteur.....	51
Figure III.15 : Optimisation de pH.....	52
Figure III.16 : Effet de la nature de photocatalyseur.....	53
Figure III.17 : Effet de la nature de colorant.....	53
Figure III.18 : Schéma du mécanisme photocatalytique par $\text{SrTiO}_{3-\delta}$	54

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Minéralisation de l'eau en fonction de la conductivité.....9

Tableau I.2 : Les valeurs de biodégradabilité d'un effluent.....10

Liste des abréviations

Symbole	Signification
RC	Rouge Congo
RB	Rose Bengale
VM	Vert de Malachite
SrTiO_{3-δ}	Pérovskite
TiO₂	Dioxyde de titane
POP	Polluants organiques persistants
HAP	Les hydrocarbures aromatiques
PCB	Les polychlorobiphényles
MES	Matières en suspension
pH	Potentiel d'hydrogène
CE	Conductivité électrique
DBO	Demande biochimique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
POA	Les procédés d'oxydation avancée
UV	Ultraviolet
EV	Électron de la bande de valence
EC	Bande de conduction
HO[•]	Radicaux hydroxyle
P	Polluant
COV	Composés Organiques Volatiles
IR	Spectroscopie infrarouge
I	L'intensité lumineuse transmise
I₀	L'intensité incidente
A	L'absorbance
NaOH	L'hydroxyde de sodium
Na⁺	Cations sodium
OH⁻	Anions hydroxyde
CRTI	Centre de Recherche en Technologies Industrielles

Liste des abréviations

DRX	Spectroscopie de diffraction des rayons X
TFIR	Études spectroscopiques à transformée de Fourier-infra rouge
λ_{\max}	Longueur d'onde
pH_{pzc}	pH au point zéro charge
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
E_a	Énergie d'activation
E_{bp}	Énergie de bande plate
K	Rapport de biodégradabilité

Introduction

Introduction

Dans le paysage industriel mondial, les colorants sont l'un des produits chimiques les plus couramment rencontrés en raison de leur rôle dans des secteurs tels que le cuir, le textile, les peintures, la pharmacie, les laboratoires, les cosmétiques, les plastiques, etc. Cependant, l'un des défis majeurs auxquels sont confrontées les industries des teintures est le manque de méthodes d'élimination adéquates et respectueuses de l'environnement [1]. Par conséquent, le milieu aquatique peut être le récepteur final des effluents industriels contaminés par des colorants, soit par rejet direct des canalisations de déchets industriels, soit par ruissellement de surface [2].

La photocatalyse fait partie des techniques d'oxydation poussée et constitue un autre moyen d'utiliser les photons pour dépolluer l'air ou l'eau. En effet, les photons sont ici absorbés par un photo-catalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide. Au cours de la dernière décennie, de nombreuses recherches se sont concentrées sur une nouvelle classe de technologies d'oxydation avancées (POA) [3].

Ces technologies ont déjà démontré leur potentiel dans le traitement des polluants organiques toxiques et « biologiquement réfractaires ».

Le but de cette étude était de démontrer les effets intéressants de la photocatalyse hétérogène dans la dégradation des colorants (Rouge Congo, Rose Bengale et Vert de Malachite) par des semi-conducteurs synthétisés tels que TiO_2 et SrTiO_3 comparés par des couches minces.

Ce travail est divisé en trois chapitres. **Le premier chapitre** de ce mémoire est consacré à l'étude bibliographique, ce chapitre est structuré en quatre parties.

- La première partie présente la pollution de l'eau et de ses types (organiques et inorganiques) puis les paramètres (physique, chimique et biologique).
- La deuxième partie couvre tous les procédés de traitement des eaux.
- La troisième partie définit le principe de la photocatalyse
- La dernière partie montre une classification des colorants et l'impact des colorants sur la santé et l'environnement.

Le chapitre 2 décrit les matériaux utilisés, la synthèse des semi-conducteurs et la caractérisation du produit.

Au chapitre 3, les résultats d'application de la photocatalyse sont présentés.

Enfin, le mémoire est conclu et les résultats les plus importants sont résumés dans une conclusion générale.

Références

- [1] V.K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *J Environ Manage* 90 (2009) 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>.
- [2] R. Javeed Ganaie, S. Rafiq, A. Sharma, Recent Advances in Physico-chemical Methods for Removal of Dye from Wastewater, *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 1110 (2023) 012040. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1110/1/012040>.
- [3] X.P. Wu, M.Y. Yang, Z.J. Zhou, Z.X. Luan, L. Zhao, Y.C. Chu, Photocatalysis, Theoretical and Computational Photochemistry: Fundamentals, Methods, Applications and Synergy with Experimental Approaches (2023) 387–415. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91738-4.00009-9>.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1 Pollution des eaux

I.1.1 Introduction

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel pouvant affecter l'homme directement ou à travers des ressources agricoles, hydriques ou d'ordre biologique. Elle désigne l'ensemble des rejets des composées toxiques que l'homme libère dans l'écosystème[1].

La pollution a des effets importants sur la santé et la biosphère, comme en témoigne l'exposition aux polluants et le réchauffement climatique qui transforme le climat de la Terre et son écosystème, en entraînant l'apparition de maladies inconnues jusqu'alors dans certaines zones géographiques, des migrations de certaines espèces, voire leur extinction si elles ne peuvent s'adapter à leur nouvel environnement biophysique [2].

Le développement humain et la croissance de la population ont amené diverses modifications des ressources hydriques et de sa distribution. Actuellement, plusieurs problèmes de santé (infections, maladies, décès) sont liés à la potabilité de l'eau. Même si la plupart des maladies comme la fièvre typhoïde et le choléra sont dues à des agents pathogènes classiques, de nouveaux polluants responsables de maladies similaires ont aussi été détectés dans l'eau, ce qui représente un grand défi pour son traitement[3].

Bien que plusieurs de ces produits et puissent être d'origine naturelle (le calcium, le sodium, le fer, le manganèse, etc.), leurs concentrations vont déterminer s'ils constituent des éléments naturels ou s'ils deviennent des polluants. Certains de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à dégrader.

D'autres parviennent à se dégrader partiellement avec production des composés intermédiaires très stables et qui peuvent avoir un effet plus toxique que le polluant de départ. C'est pour cela que le développement des technologies plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles est nécessaire[3].

I.1.2 Définition de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau se produit lorsque des substances nocives – souvent des produits chimiques ou des micro-organismes – contaminent un ruisseau, une rivière, un lac, un océan, un aquifère ou une autre étendue d'eau, dégradant la qualité de l'eau et la rendant toxique pour les humains ou l'environnement [3].

Ce problème répandu de pollution de l'eau met en danger notre santé. L'eau insalubre tue chaque année plus de personnes que la guerre et toutes les autres formes de violence réunies. Pendant ce temps, nos sources d'eau potable sont limitées : moins de 1 % de l'eau douce de la planète nous est réellement accessible. Sans action, les défis ne feront qu'augmenter d'ici 2050, lorsque la demande mondiale en eau douce devrait être supérieure d'un tiers à ce qu'elle est actuellement [4].

I.1.3 Types des polluants

Les substances polluantes peuvent être de type organique ou inorganique :

• Les polluants organiques

Les polluants organiques sont des substances organiques caractérisées par des molécules possédant principalement du carbone, de l'hydrogène et d'autres éléments appelés hétéroatomes : oxygène, azote, soufre, phosphore, chlore. Les polluants sont définis principalement par les propriétés suivantes : la toxicité, la persistance dans l'environnement et le potentiel de bioaccumulation dans les tissus vivants. Les effets de ces polluants sont très variables suivant leur nature, certains étant très biodégradables (carbamates), d'autres persistants (dioxines). Parmi les plus connues, on peut citer les polychlorobiphényles PCB, les hydrocarbures, les pesticides, les dioxines, les tributylétains TBT, les solvants chlorés, les dérivés du benzène ou encore les médicaments [5].

Dans le cas de la matière organique, les polluants peuvent augmenter la turbidité des eaux et créer un phénomène d'eutrophisation, avec une diminution de la quantité d'oxygène dissous. Ces modifications environnementales ont de profondes conséquences sur les populations d'un milieu (disparition d'espèces, prolifération d'autres espèces).

Polluants organiques persistants POP :

Les Polluants organiques persistants (POP) recouvrent un ensemble de substances Chimiques qui possèdent certaines propriétés :

Ils sont persistants : ils mettent quelques années à des siècles pour se dégrader et

Disparaître de l'environnement.

Ils sont bioaccumulables : ils s'accumulent au fil du temps dans les êtres vivants,

Notamment dans leurs graisses et dans la chaîne alimentaire, ces substances sont susceptibles de provoquer des effets nocifs [5].

Ils sont mobiles : sont mobiles sur de grandes distances. On en mesure, ainsi, des

Concentrations élevées loin des points de rejet, dans les lits des rivières où ils ont été rejetés mais aussi, là où on n'en a jamais utilisé, dans les mers.

Ils sont toxiques : ils sont particulièrement toxiques et peuvent donc avoir des Conséquences à long terme [5].

Parmi ces polluant on trouve le POP :

- **Les dioxines** : les dioxines sont des substances libérées lorsque les déchets ménagers sont brûlés sans précaution ni contrôle. Ces dioxines sont reconnues comme très toxiques pour tous les organismes vivants (y compris l'Homme).

- **Les hydrocarbures aromatiques (HAP)** : ils ont formé par la fusion de plusieurs noyaux benzéniques. Les incendies des forêts et la combustion de carburants des véhicules ou de chauffage constituent les principales sources des HAP. Les HAP sont considérés comme cancérogènes certains pour les poumons.

- **Les polychlorobiphényles (PCB)** : ils ont été utilisés dans les encres d'imprimerie et dans la peinture ainsi que comme isolant dans les transformateurs électriques fluides en raison de leur stabilité thermique élevée. Ils sont classés cancérogènes probable pour les cancers digestifs et les hémopathies malignes. Malgré l'interdiction de rejet des PCB dans les sols et les eaux, l'élimination des anciens résidus demeure un problème non entièrement résolu.

- **Les pesticides** : ce sont des substances le plus souvent chimiques destinées à lutter contre des organismes jugés nuisibles. Les plus répandus sont les herbicides, les insecticides et les fongicides. Les pesticides étaient, à l'origine, censés aider les Hommes, notamment en facilitant les récoltes. Il s'avère cependant que les pesticides finissent par se retrouver dans toute la chaîne alimentaire. Les pesticides constituent également une menace pour la pollution des eaux du fait de la facilité qu'ils ont à infiltrer les eaux souterraines. Cette contamination se répercutera sur la qualité des eaux. L'épidémiologie montre que les personnes exposées fréquemment aux pesticides de risque de développer certaines maladies comme le cancer, des malformations congénitales, des problèmes de stérilité, des problèmes neurologiques ou l'affaiblissement du système immunitaire. Même si le recours à certains d'entre eux est désormais interdit, il n'est pas impossible de les retrouver encore dans nos eaux.

• **Les colorants** : les colorants sont largement utilisés dans l'industrie et constituent aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. Ils sont employés pour l'impression et la Teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antismariques, etc.).

Les colorants sont des composés colorés, naturels ou synthétiques, en général ils sont organiques. Dans certaines conditions, ils possèdent la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ils se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible. Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique.

Les colorants organiques synthétiques sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle. Il est important de noter que les sous-produits de coloration (SPD) sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [5].

• Les polluants inorganiques

Les polluants inorganiques sont des composés minéraux toxiques pour les organismes et les hommes à faibles concentrations. Les substances minérales formées à partir de l'ensemble des éléments chimiques (une centaine environ) ne forment, malgré leur diversité, qu'un nombre beaucoup plus restreint de composés et dont les masses moléculaires restent limitées [6].

Ces composés peuvent se classer en deux catégories en fonction de leur polarité :

• Les anions de polarité négative et qui sont représentés principalement par : les chlorures, les phosphates, les nitrates, les nitrites, les cyanures, et les sulfates. Ces composés sont largement hydrosolubles et se retrouvent donc rapidement dans les nappes phréatiques.

• Les cations de polarité positive et que l'on assimile fréquemment aujourd'hui à la famille des métaux lourds. En effet, la pollution de notre environnement par les métaux serait plus importante que celles cumulent des déchets organiques et radioactifs. Cependant, il reste

également plus difficile à appréhender. Que ce soit dans les effluents gazeux, dans l'air ambiant, dans les gaz à rémission ou dans les sols, les métaux lourds comme le plomb, le mercure, le cadmium, le chrome ou le nickel ont la mauvaise habitude de se répandre : ils s'adsorbent, s'amalgament, se complexent, se modifient selon leur gré. Ils sont pour la plupart très nocifs, même à l'état de traces. Leur toxicité dépend de leur concentration mais aussi de leur forme chimique que l'on appelle spéciation des métaux [6].

I.1.4 Paramètres de pollution

Les paramètres de pollutions concernent les trois catégories principales (physiques, chimiques et biologiques). Nous allons donner des définitions succinctes à tous ces paramètres[7].

a) Paramètres physiques

• 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 les températures variant de 28 à 32 °C par contre, elle est fortement diminuée pour les températures 12 à 15 °C et elle s'arrête pour des températures inférieures à 5°C [7].

• Odeur

Le test d'odeur ne constitue pas une mesure mais une appréciation, et/ou un caractère personnel. Les odeurs proviennent des produits chimiques, des matières organiques en décomposition (en anaérobie) et des protozoaires ou d'organismes aquatiques [8].

• Couleur

La couleur de l'eau résulte des éléments qui s'y trouvent à l'état dissous colloïdal. Une eau colorée n'est pas agréable pour les usages domestiques. (Eau de boisson), car elle présente toujours un doute sur la potabilité. La couleur grise de l'égout est d'origine domestique, alors qu'une couleur noire indique une décomposition partielle. Les autres nuances indiquent un apport d'eau résiduaire industrielle[8].

• Matières en suspension (MES)

Les matières en suspension représentent la fraction non solubilisée ou non colloïdale, donc retenue par un filtre. Les MES sont composées des parties minérales et organiques.

Elles constituent un paramètre important qui indiquent le degré de pollution d'un effluent urbain ou même industriel. Elles permettent ainsi une mesure directe de la turbidité et une bonne corrélation avec les autres paramètres. L'analyse au laboratoire s'effectue selon la méthode par filtration ou par centrifugation.

Les MES s'expriment en milligramme par litre d'effluent (mg/l) ou en gramme par habitant et par jour (g /hab. /j) [8].

- **Turbidité**

La turbidité d'une eau est due à la présence de matières en suspension colloïdales finement dispersées (argiles, limons, grains de silice, matières organiques...etc.)

- b) Paramètres chimiques**

- **Potentiel d'hydrogène (pH)**

Le pH représente la concentration en ions $[H_3O^+]$ contenue dans une eau. Il exprime le degré d'alcalinité ou d'acidité des eaux. Seul le pH des eaux urbaines est généralement près de la neutralité, il avoisine [9].

- **Conductivité électrique (CE)**

La mesure de la conductivité électrique est facile et rapide. Elle nous donne une idée sur les présences des sels dans l'eau. Elle permet d'évaluer rapidement mais très approximativement la minéralisation globale de l'eau, une conductivité élevée traduit soit des pH anormaux, soit une salinité élevée [9].

Tableau I.1 : Minéralisation de l'eau en fonction de la conductivité [9].

Conductivité	Appréciation
Conductivité < 100 $\mu\text{S/cm}$	Minéralisation très faible
100 $\mu\text{S/cm}$ < conduc < 200 $\mu\text{S/cm}$	Minéralisation faible
200 $\mu\text{S/cm}$ < conduc < 333 $\mu\text{S/cm}$	Minéralisation moyennement accentuée
333 $\mu\text{S/cm}$ < conduc < 666 $\mu\text{S/cm}$	Minéralisation moyenne
666 $\mu\text{S/cm}$ < conduc < 1000 $\mu\text{S/cm}$	Minéralisation importante
Conductivité > 1000 $\mu\text{S/cm}$	Minéralisation excessive

* $\mu\text{S/cm}$: l'unité mesure de la conductivité, micro siemens par centimètres.

• **Oxygène dissous**

Oxygène dissous est un composé essentiel de l'eau car il permet la vie de la faune, et il conditionne les réactions biologiques qui ont lieu dans les écosystèmes aquatiques. Sa concentration est très faible, et le plus souvent proche du zéro dans les eaux résiduaires brutes.

L'eau saturée d'air, à 20°C et sous la pression normale contient 9.1 mg/l d'oxygène. L'eau usée domestique peut contenir de 2 à 8 mg/l.

• **Demande biochimique en oxygène (DBO)**

Elle correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour décomposer par oxydation et au moyen des bactéries aérobies, les matières organiques des eaux usées. Cette oxydation s'effectue en deux stades :

- Oxydation des composés de carbone, phénomène qui à 20°C, se trouve pratiquement terminer en 20 jours.

- Oxydation des combinaisons comprenant de l'azote, réaction qui ne s'amorce qu'au bout d'une dizaine de jour.

La mesure de la DBO est effectuée généralement après 05 jours (DBO5) qui est exprimée en mg d'oxygène consommée par litre. Elle se détermine de façon courante parla méthode dite de dilution qui consiste à diluer l'eau à analyser dans un certain rapport avec une eau propre et saturé en oxygène dissous [9].

• **Demande chimique en oxygène (DCO)**

La DCO exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'une eau à l'aide de bichromate de potassium. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables.

• **Notion de biodégradabilité (DCO/DBO₅)**

Ce rapport évalue la biodégradabilité d'une eau usée, c'est -à -dire la faculté de transformation de la matière organique en matière minérale, admissible par le milieu naturel, elle est exprimée par un coefficient : $K=DCO/DBO_5$

Le tableau nous renseigne sur les valeurs d'un coefficient et l'état de biodégradabilité d'un effluent.

Tableau I.2 : Les valeurs de biodégradabilité d'un effluent [9].

Coefficient (K)	Appréciation
$K=1$	DCO =DBO ₅ l'effluent est complètement biodégradable
$1 < K < 1.5$	L'effluent est biodégradable
$1.5 < K < 2.5$	L'effluent est moyennement biodégradable
$K > 2.5$	L'effluent n'est pas biodégradable

c) Paramètres biologiques

Les eaux usées contiennent tous les microorganismes excrétés avec les matières fécales.

Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes. L'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes, par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes.

• **Bactéries**

Les eaux usées urbaines contiennent environ 10⁶ à 10⁷ bactéries/100 ml dont 10⁵ porteuse et entérobactéries, 10³ à 10⁴ streptocoques et 10² à 10³ clostridiiums. La concentration en bactéries pathogènes est de l'ordre de 10⁴ bactérie/l. Parmi les plus communément rencontrées, on trouve les salmonella dont on connaît plusieurs centaines de sérotypes

différents, dont ceux responsables de la typhoïde, des paratyphoïdes et des troubles intestinaux. Des germes témoins de contamination fécale sont communément utilisés pour contrôler la qualité relative d'une eau ce sont les coliformes thermotolérants.

- **Virus**

Les virus sont des parasites intracellulaires obligés qui ne peuvent se multiplier que dans une cellule hôte. On estime leur concentration dans les eaux usées urbaines comprise entre 10^3 et 10^4 particules par litre. Leur isolement et leur dénombrement dans les eaux usées sont difficiles, ce qui conduit vraisemblablement à une sous-estimation de leur nombre réel.

Les virus entériques sont ceux qui se multiplient dans le trajet intestinal ; parmi les virus entériques humains les plus importants, il faut citer les entérovirus (exemple : polio), les rotavirus, les rétrovirus, les adénovirus et le virus de l'Hépatite A. Il semble que les virus soient plus résistants dans l'environnement que les bactéries et que leurs faibles dimensions soient à l'origine de leurs possibilités de dissémination.

- **Protozoaires**

Parmi les protozoaires les plus importants du point de vue sanitaire, il faut citer *Entamoebahistolytica*, responsable de la dysenterie amibienne et *Giardia lamblia*. Au cours de leur cycle vital, les protozoaires passent par une forme de résistance, les kystes, qui peuvent être véhiculés par les eaux résiduaires.

- **Helminthes**

Les helminthes sont fréquemment rencontrés dans les eaux résiduaires. Dans les eaux usées urbaines, le nombre d'œufs d'helminthes peut être évalué entre 10 et 10^3 /l. Il faut citer, notamment, *Ascaris lumbricoides*, *Oxyuris vermicularis*, *Trichuris trichiura*, *Taenia saginata*.

Beaucoup de ces helminthes ont des cycles de vie complexes comprenant un passage obligé par un hôte intermédiaire. Le stade infectieux de certains helminthes est l'organisme adulte ou larve, alors que pour d'autres, ce sont les œufs. Les œufs et les larves sont résistants dans l'environnement et le risque lié à leur présence est à considérer pour le traitement et la réutilisation des eaux résiduaires [5].

I.2 Procèdes de traitements des eaux

Le traitement de l'eau est un processus qui vise à éliminer les polluants et les impuretés présents dans l'eau afin de la rendre propre et potable. L'eau est une ressource vitale pour la survie de l'humanité, et le traitement de l'eau est donc une étape cruciale pour assurer la santé et le bien-être de la population [10].

I.2.1 Les procédés biologiques

Les procédés biologiques, également appelés procédés biochimiques ou procédés biotechnologiques, désignent l'utilisation de micro-organismes, de cellules ou de composants biologiques pour réaliser des transformations chimiques ou des productions à des fins industrielles ou commerciales. Ces procédés exploitent les propriétés et les mécanismes biologiques pour obtenir des produits et des services utiles. Les procédés biologiques ont une longue histoire, remontant à l'utilisation de micro-organismes pour la fermentation de produits alimentaires tels que le pain, la bière et le vin [10].

II.2.2 Procédés physico-chimiques

II.2.2.1 Procédés physiques

Il existe plusieurs procédés physiques couramment utilisés pour le traitement des eaux. Voici quelques-uns des principaux procédés [10] :

a) Filtration

La filtration est un processus de traitement de l'eau qui implique la séparation des particules de l'eau en passant à travers un filtre. Les filtres peuvent être constitués de sable, de gravier, de charbon actif ou d'autres matériaux, en fonction des contaminants spécifiques que l'on souhaite éliminer.

b) Désinfection

La désinfection est un processus qui élimine les bactéries et les virus de l'eau en utilisant des produits chimiques tels que le chlore, le dioxyde de chlore ou l'ozone. Cette étape est essentielle pour protéger contre les maladies transmises par l'eau, telles que la typhoïde, le choléra et la dysenterie.

c) Adsorption

L'adsorption est utilisée pour éliminer les contaminants organiques de l'eau, Des matériaux adsorbants tels que le charbon actif sont utilisés pour piéger les substances organiques indésirables en les adsorbant à leur surface.

d) Osmose inverse

L'osmose inverse est un processus de traitement de l'eau qui implique la séparation des contaminants de l'eau en utilisant une membrane semi-perméable. L'eau est forcée à travers la membrane à haute pression, laissant derrière elle les impuretés et les sels dissous. Ce processus est souvent utilisé pour purifier l'eau pour une utilisation industrielle ou pour la production d'eau potable

e) Evaporation

L'évaporation est utilisée pour traiter les eaux salines ou les eaux usées concentrées en éliminant l'eau sous forme de vapeur. La vapeur d'eau est ensuite condensée et l'eau pure est récupérée, laissant les solides dissous derrière.

II.2.2.2 Procédés chimiques

Utilisés pour le traitement des eaux peuvent être divisés en différentes catégories en fonction des objectifs spécifiques du traitement [10].

a) Coagulation-floculation

La coagulation-floculation est un processus utilisé pour éliminer les particules en suspension de l'eau en les regroupant en floes plus gros. Cette étape implique l'ajout d'un coagulant chimique tel que le sulfate d'aluminium ou le chlorure de fer, suivi d'un flocculant tel que le polymère. Les floes peuvent ensuite être éliminés par décantation ou filtration.

b) Neutralization

Ce procédé est utilisé pour ajuster le pH de l'eau en ajoutant des substances chimiques telles que l'acide sulfurique ou l'hydroxyde de sodium. Il est généralement utilisé pour neutraliser l'eau acide ou alcaline avant d'autres étapes de traitement.

c) Traitement au chlore

Le chlore est souvent utilisé comme désinfectant pour tuer les bactéries, les virus et autres micro-organismes présents dans l'eau. Il peut être ajouté sous forme de chlore gazeux, d'hypochlorite de sodium ou de dichlore pour désinfecter l'eau.

d) Ozonation

L'ozone est un puissant oxydant utilisé pour détruire les contaminants organiques et éliminer les odeurs et les goûts indésirables de l'eau. Il est généralement produit par des générateurs d'ozone et dissous dans l'eau à traiter [11].

e) Échange d'ions

Ce processus implique l'élimination sélective des ions indésirables de l'eau en les échangeant contre des ions de même charge dans une résine échangeuse d'ions. Par exemple, l'échange d'ions peut être utilisé pour éliminer les ions calcium et magnésium responsables de la dureté de l'eau [11].

I.2.3 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des techniques utilisées pour dégrader et éliminer les contaminants présents dans l'eau, en particulier les composés organiques persistants, les produits pharmaceutiques, les produits chimiques toxiques et les métaux lourds. Ces procédés sont considérés comme "avancés" car ils utilisent des réactifs et des mécanismes d'oxydation plus puissants que les méthodes conventionnelles de traitement de l'eau. L'objectif principal des POA est de produire des espèces chimiques réactives, telles que les radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$), qui ont une forte capacité d'oxydation et peuvent décomposer les contaminants en composés moins toxiques ou non toxiques. Les POA peuvent être utilisés pour traiter les eaux usées municipales et industrielles, ainsi que pour le traitement de l'eau potable [12].

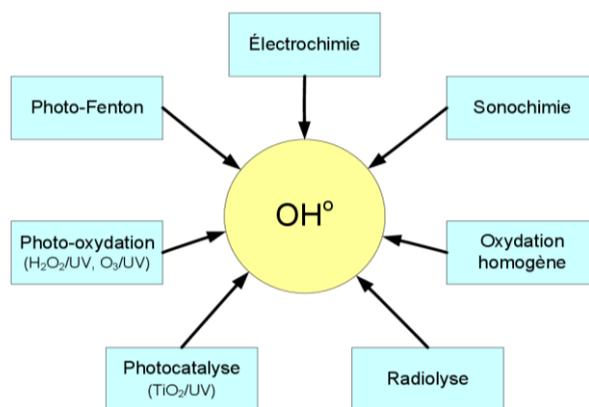


Figure I.1 : Procédés d'oxydation avancée [12]

I. 3 Photocatalyse

I.3.1 Introduction

Un grand nombre de déchets ou de produits indésirables issus de l'activité humaine peuvent être détruits (ou minéralisés) grâce à la photocatalyse qui présente une technologie émergente utilisant des matériaux peu onéreux, largement disponibles naturellement comme le soleil [13].

La photocatalyse est une technologie d'oxydation avancée, qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière, Les matériaux susceptibles de provoquer ces réactions sont souvent à base de dioxyde de titane, c'est une technologie d'oxydation avancée émergente qui trouve de nombreux domaines d'application, en particulier pour la dépollution des eaux, La plupart d'entre eux utilisent des matériaux à base de dioxyde de titane (TiO_2), Dans le présent chapitre de ce travail nous on s'intéresse aux applications environnementales de ces matériaux pour la purification de l'air ou de l'eau [13].

La photocatalyse est un phénomène naturel, combinée à l'utilisation d'énergie solaire ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable.

Les réactions photo-catalytiques font intervenir un ou plusieurs composés chimiques, un photo-catalyseur et un flux de photons. Par conséquent, la concentration en réactif, en catalyseur et le flux lumineux sont des facteurs, dont l'influence sur la cinétique des réactions photo-catalytique ont fait l'objet de nombreuses études.

La photocatalyse joue un rôle important dans les applications de production d'énergie et de dépollution environnementale. Certains des principaux défis liés à la préparation de photo-catalyseurs efficaces et durables comprennent la conception de photo-catalyseurs actifs dans la

lumière visible avec un faible taux de recombinaison des porteurs de charge et un coût peu coûteux ainsi que la réutilisabilité. Avec l'aide de matières organiques, il est possible d'atteindre ces objectifs.

I.3.2 Principe de la photocatalyse

La photocatalyse est utilisée depuis de nombreuses années et dans de nombreux domaines tels que le traitement de l'air intérieur, de l'eau ou dans le monde industriel. La photocatalyse, dans le cas d'un purificateur d'air, est l'action de dégradation et décomposition de polluants sous l'action de rayon lumineux, ou UV à la surface d'un catalyseur [13].

Le principe est le suivant : l'action de la lumière sur la surface d'un semi-conducteur crée une réaction d'oxydation qui dégrade les polluants biologiques et chimiques par photo-oxydation.

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($E_c - E_v$), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydo-réducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Pourvu que les espèces chimiques qui en résultent réagissent avant que les transferts électroniques inverses n'aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées (figure I.2) [14].

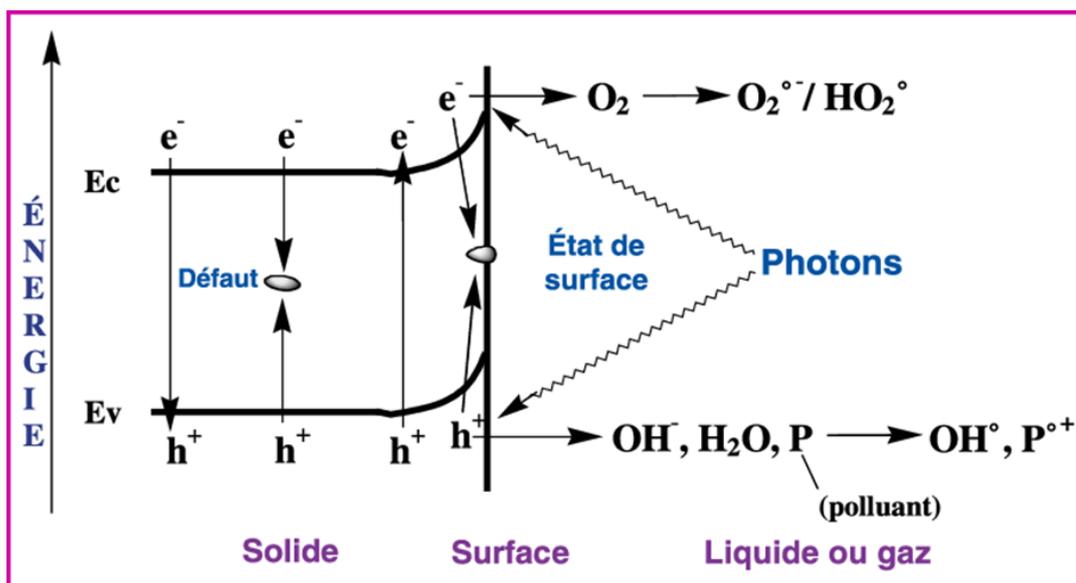


Figure I.2 : Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur tel que TiO_2 [14].

L'oxygène moléculaire O_2 étant l'accepteur d'électron le plus probable, il peut être réduit en radical anion superoxyde $O_2 \bullet^-$ ou, selon le pH, en sa forme protonée, le radical hydroperoxyde $HO_2 \bullet$ ($pK_a = 4,7$). Ces radicaux sont moins réactifs que le radical $HO\bullet$ vis-à-vis des composés organiques. Néanmoins, ils peuvent réagir entre eux pour former de l'eau oxygénée, H_2O_2 ,

Ou encore le radical hydroxyle $HO\bullet$ par des réductions successives. Cependant, la voie la plus directe de formation du radical $HO\bullet$ est l'oxydation par un trou de H_2O ou d'un ion OH^- adsorbés. Ce radical, l'un des plus réactifs et des moins sélectifs, attaque la plupart des molécules en fournissant d'autres radicaux qui réagissent avec O_2 . En outre, les composés organiques, P, qui ont un potentiel d'oxydoréduction supérieur à EV, peuvent se comporter en donneurs d'électron, ce qui conduit généralement à la formation d'un radical cation $P\bullet^+$ (figures 1 et 2) [14].

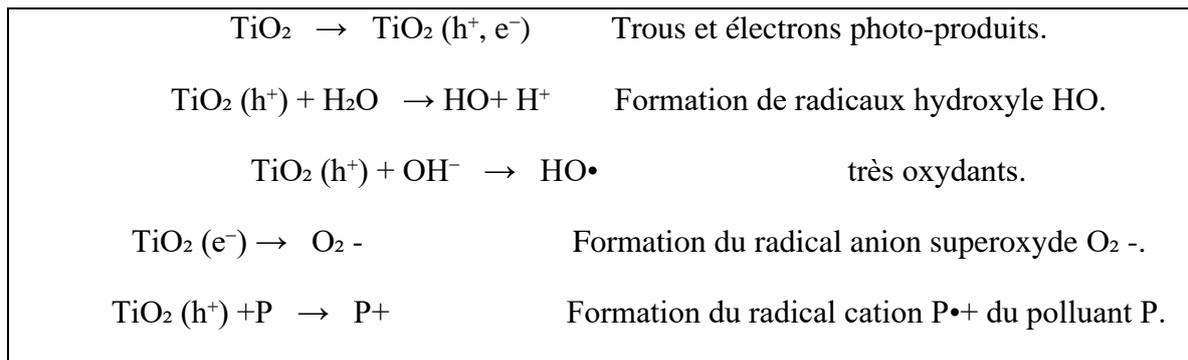


Figure I.3 : Equations de formation des espèces réactives à la surface du TiO_2 [14].

Ce dernier est susceptible de réagir ensuite, par exemple avec H_2O , $O_2 \bullet^-$ et O_2 , voire de se déprotoner s'il est très acide. Enfin, des cations (solution aqueuse) et quelques composés organiques comme CCl_4 ou autres halométhanés peuvent être réduits si leur potentiel d'oxydoréduction est inférieur à EV. Ces divers transferts électroniques sont à la base des transformations chimiques des composés et microorganismes adsorbés ou déposés sur le semi-conducteur [6-7]. Dans la plupart des applications relatives à la dépollution, l'objectif final idéal est la minéralisation des polluants (figure 3), si son coût n'est pas prohibitif.

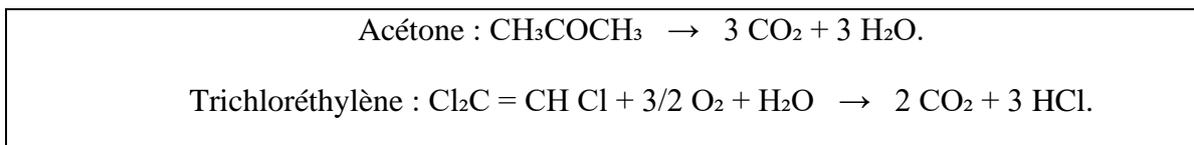


Figure I.4 : exemples de minéralisation par photocatalyse [14].

Le remplacement du TiO₂ par d'autres matériaux plus efficaces et aussi économiques demeure un défi pour la recherche fondamentale. De nombreuses pistes existent et certaines sont relatées dans la suite de cet article.

I.3.3 Types de la photocatalyse

En pratique on peut distinguer deux types de principe photo-catalytique, la photocatalyse active et la photocatalyse passive.

a) La photocatalyse active

Elle sert essentiellement à la dépollution de l'air ou de l'eau. Le fluide à dépolluer est aspiré à l'aide d'un ventilateur ou d'une pompe à travers une cellule photo-catalytique. Cette cellule est constituée d'un support traité à l'aide d'une solution photo-catalytique. L'ensemble est irradié à l'aide d'une source lumineuse artificielle constituée de tube UV. Les polluants se trouvent alors en contact avec le photo-catalyseur et sont décomposés dans la cellule photo-catalytique. Le rendement de ce type de réacteur dépend du débit du fluide, de la puissance de la source lumineuse, de la surface irradiée et de la concentration en polluant. Cela concerne la dépollution de l'air intérieur de l'habitat avec de petits systèmes individuels jusqu'à des installations industrielles permettant de dépolluer l'air avec des débits de plus de 50.000 m³/h. Les systèmes de dépollution de l'eau fonctionnent sur le même principe en source artificielle ou naturelle.

b) La photocatalyse passive

Dans le cas de la photocatalyse passive, aucun réacteur n'est utilisé, les supports existants servent de surfaces rendues photo-catalytiques.

Ce type de système permet essentiellement de rendre les surfaces autonettoyantes et de dépolluer l'air des COV en extérieur. Les matériaux photo-catalytiques, peuvent alors être :

- Déposer in situ lors de procédés de fabrication
- Incorporer dans les matériaux
- Pulvériser en tant que revêtement à posteriori sur la surface des éléments à traiter.

I.3.4 Avantages et inconvénients de la photocatalyse

a) Les avantages de la photocatalyse

- Installation simple, dégradation efficace des organiques.
- La minéralisation complète.
- Processus pouvant être exécuté à la basse température.
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.
- Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante
- Effet bactéricide fort.
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas cout énergétique.
- Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.
- L'aide perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique.

b) Les inconvénients de la photocatalyse

- Limitation par le Transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photo-catalyseur après réaction.
- Colmatage des filets.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photo catalytique.

I.3.5 Choix du photo-catalyseur

Les photo-catalyseurs le plus utilisés sont : TiO_2 , ZnO et WO_3 , CdS , ZnS , SrTiO_3 , SnO_2 , et Fe_2O_3 . Le TiO_2 est fréquemment cité comme étant le plus actif pour la dégradation des produits organiques. La figure (4) donne les potentiels redox et les largeurs de la bande interdite de plusieurs semi-conducteurs en contact avec une solution aqueuse d'électrolyte à un $\text{pH} = 1$.

La connaissance de la largeur de la bande interdite définira la longueur d'onde minimale nécessaire au passage des électrons de la bande de valence dans la bande de conduction. La position dans l'échelle des potentiels redox définit le pouvoir oxydant et/ou réducteur du semi-conducteur.

Le TiO_2 à une bande de valence qui possède un potentiel redox positif élevé. Son pouvoir oxydant sera donc fort et favorisera les transferts d'électrons des substances adsorbées ou des anions hydroxyles vers le semi-conducteur. A l'opposé, la bande de conduction à un potentiel légèrement négatif qui permettra la réduction des protons ou de l'oxygène.



Figure I.5 : Potentiels et largeurs de bande de quelques semi-conducteurs en contact avec un électrolyte à pH=1

Dans les procédés du traitement des eaux, la non toxicité, l'insolubilité et la stabilité des semi-conducteurs (irradiés ou non) sont des considérations importantes. Le TiO_2 satisfait ces conditions.

Différentes combinaisons des semi-conducteurs ont été utilisées en photocatalyse : exemples CuO/TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ et $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. La combinaison de semi-conducteurs et de composés non conducteurs a parfois donné des résultats bénéfiques.

Des semi-conducteurs sont également utilisés avec de petites quantités de métaux comme la platine, le ruthénium ou le cuivre, mais il semble que ces métaux n'augmentent pas systématiquement l'activité du catalyseur. La littérature rapporte également que, pour certains composés organiques, la dégradation des COV est fortement influencée par les propriétés acido-basiques du semi-conducteur.

I.4 Colorants

I.4.1 Classification des 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.

a) Classification chimique

• Les colorants azoïques

Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [15].

• Les colorants anthraquinoniques

Ces colorants sont du point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [16].

• Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [16].

• Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

• **Les colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression.

• **Les phtalocyanines**

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.)

• **Les colorants nitrés et nitrosés**

Ces colorants forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés [16]).

b) Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. 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 [16].

Ces colorants forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur.

I.4.2 Impact des colorants

a) Impact environnemental

Les rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité peut provoquer la diminution de l'oxygène dissous dans ces milieux. De ce fait, ils peuvent persister longtemps, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes). Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [17].

b) Impact sur la santé

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés et ont montré que les colorants sont [17] :

- Génotoxiques
- Mutagènes
- Peuvent entraîner des cancers de la thyroïde
- Peuvent entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contiennent des substances cancérigènes.
- Peuvent avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibent certaines enzymes.
- Augmentent la perméabilité intestinale.

Références

- [1] Y. Feng, J. Cheng, Y. Deng, Study on agricultural water resource utilization efficiency under the constraint of carbon emission and water pollution, *Environ Res* 253 (2024) 119142. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2024.119142>.
- [2] Y. Guan, N. Zhang, C. Chu, Y. Xiao, R. Niu, C. Shao, Health impact assessment of the surface water pollution in China, *Science of The Total Environment* 933 (2024) 173040. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2024.173040>.
- [3] S. Huan, X. Liu, Assessing the nonlinear relationship between consumer goods and water pollution in different seasons with machine learning models: A case study in the Yangtze River Economic Belt, *J Clean Prod* 444 (2024) 141254. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2024.141254>.
- [4] D. Abdessemed, S. Kiamouche, G. Nezzal, Comparison of the Purifying Performances of Membrane Bioreactor Lab Scale with Activated Sludge Treatment, *The Open Environmental Engineering Journal* 2 (2009). <https://doi.org/10.2174/1874829500902010104>.
- [5] S.E. Haque, Urban water pollution by heavy metals, microplastics, and organic contaminants, 6 (2022) 21–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91838-1.00001-4>.
- [6] O. Pasqual, A. Rathnayake, G. Thiripuranathar, S. Ekanayake, Main inorganic pollutants and their risk to living beings, *Nanotechnology-Based Sensors for Detection of Environmental Pollution* (2024) 11–38. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-14118-8.00002-4>.
- [7] M.A. Salam, N. Sultana, Pollution of water resources, 5 (2022) 355–378. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85378-1.00018-0>.
- [8] N. Gaur, S. Sharma, N. Yadav, Environmental pollution, *Green Chemistry Approaches to Environmental Sustainability: Status, Challenges and Prospective* (2024) 23–41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-18959-3.00010-0>.
- [9] L. Manivel, Pollution of water, air, and toxic chemical elements, *Scientific Perspectives of Tea Plant Horticulture and Productivity* (2022) 137–142. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823444-0.00010-8>.
- [10] M. Scholz, *Water Treatment, Wetlands for Water Pollution Control* (2016) 9–11. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63607-2.00002-2>.
- [11] M.K. Purkait, P.P. Das, M. Sharma, Water and wastewater: Resource management and quality standards, *Electrocoagulation Based Treatment of Water and Wastewater* (2024) 1–18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-13892-8.00005-X>.
- [12] B. Bethi, G.B. Radhika, S.H. Sonawane, Fundamentals of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment: Challenges and opportunities, *Novel Approaches towards Wastewater Treatment and Resource Recovery Technologies* (2022) 209–220. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90627-2.00022-8>.
- [13] X.P. Wu, M.Y. Yang, Z.J. Zhou, Z.X. Luan, L. Zhao, Y.C. Chu, Photocatalysis, *Theoretical and Computational Photochemistry: Fundamentals, Methods, Applications and Synergy with Experimental Approaches* (2023) 387–415. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91738-4.00009-9>.

- [14] L. Wang, J. Yu, Principles of photocatalysis, *Interface Science and Technology* 35 (2023) 1–52. <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-18786-5.00002-0>.
- [15] S.H. Hashemi, M. Kaykhaii, Azo dyes: Sources, occurrence, toxicity, sampling, analysis, and their removal methods, *Emerging Freshwater Pollutants: Analysis, Fate and Regulations* (2022) 267–287. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822850-0.00013-2>.
- [16] N. Sekar, Acid dyes, *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes 1* (2011) 486–514. <https://doi.org/10.1533/9780857093974.2.486>.
- [17] J. Agarwal, Sonia, Dyes and dyeing processes for natural textiles and their key sustainability issues, *Fundamentals of Natural Fibres and Textiles* (2021) 439–472. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821483-1.00013-9>.

Chapitre II

Méthodes & Matériels

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les réactifs chimiques, les solutions préparées et les matériels utilisés lors des manipulations, les méthodes de préparation et de caractérisations des catalyseurs étudiés (TiO_2 , $\text{SrTiO}_{3-\delta}$), pour éliminer des colorants organiques, tel que Rouge Congo, Rose Bengale et le Vert de Malachite, par les procédés d'oxydation avancée, dans cette expérience nous avons utilisé les rayonnements solaires.

II.2 Matériels utilisés

II.2.1 Balance

Les balances électroniques sont idéales pour mesurer le poids des produits grâce à leur résolution de 1 g et leur précision de $\pm 0,1$ % de la valeur finale.



Figure II.1 : Balance

II.2.2 pH mètre-thermomètre

Cet appareil a la possibilité de connecter une électrode de pH à un capteur de température intégré. Cela signifie que vous pouvez connecter deux sondes différentes : valeur pH et température. La prise BNC se connecte à la sonde pH et la prise RCA se connecte à la sonde de température. Lorsque vous immergez la sonde dans une solution, remuez brièvement la solution et laissez la sonde jusqu'à ce qu'une lecture stable soit obtenue.



Figure II.2 : pH mètre-thermomètre

II.2.3 Agitateur

L'agitateur magnétique chauffant est un appareil permettant de mélanger deux composants de façon homogène. Il est très utilisé en laboratoire pour homogénéiser une solution à doser, accélérer la dissolution, effectuer une recristallisation.

L'agitateur magnétique chauffant est muni d'un barreau aimanté qui permet de réaliser le mélange en utilisant la base chauffante. La fonction chauffante est idéale puisqu'elle permettra de mélanger certaines solutions qui nécessitent une température constante.



Figure II.3 : Agitateur

II.2.4 Rampe d'agitation

Utilisé pour mélanger et chauffer plusieurs échantillons simultanément, pour les processus sensibles à la chaleur pour le mélange chimique, de laboratoire et pharmaceutique, pour le séchage d'échantillons en microbiologie ou biochimie et pour les applications générales de chauffage en laboratoire.

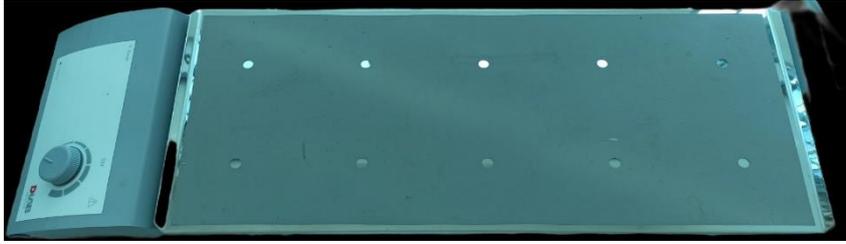


Figure II.4 : Rampe d'agitation

II.2.5 Centrifugeuse

Une centrifugeuse est un appareil destiné à imprime une force centrifuge, grâce à un mouvement de rotation extrêmement rapide à un mélange généralement liquide /solide. La force centrifuge qui s'exerce vers l'extérieure de l'axe de rotation et permet la sédimentation au fond du tube des particules les plus lourdes, le liquide plus léger surnageant. L'accélération obtenue s'exprime en (g), elle est fonction de la vitesse angulaire (w) et de la distance a l'axe de rotation (r) exprimée en cm selon la formule [1]:

$$g = r \cdot w^2$$

Centrifugation a été réglée à 2000 tr/min pendant 10 min.



Figure II.5 : Centrifugeuse

II.2.6 Etuve

L'étuve de laboratoire se présente comme une armoire isolée thermiquement dont le chauffage est assuré par des résistances électriques commandées par des relais statiques. Un régulateur de température (de 15°C à 80°C) dont la sensibilité varie en fonction du modèle (ex : ±0,1°C ; ±0,2°C ; ±0,5°C) affiche sur un cadran ou un écran à diodes la température réelle de l'étuve mesurée par une sonde située dans l'enceinte de celle-ci [2].



Figure II.6 : Etuve

II.2.7 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'analyse chimique qui exploite l'interaction entre la lumière infrarouge et les substances. La lumière infrarouge fait partie du spectre électromagnétique entre la lumière visible et les micro-ondes et a des longueurs d'onde comprises entre 780 nm et 1 mm [3].



Figure II.7 : Spectroscopie Infrarouge Jasco FT/IR 4600

II.2.8 Spectrophotométrie UV Visible

La spectrométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de Beer-Lambert [3].



Figure II.8 : UV-Visible

- **Loi de Beer Lambert**

L'atténuation d'un faisceau lumineux monochromatique s'exprime par sa transmittance T (ou pourcentage de transmission), définie comme le rapport entre l'intensité lumineuse transmise (I) et l'intensité incidente (I_0) :

$$T = I / I_0$$

On définit également l'absorbance A par : $A = -\log T$

Pour un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ , la loi de Beer Lambert établit une proportionnalité entre la concentration C d'une entité chimique en solution, sa nature chimique (caractérisée par son coefficient d'extinction molaire ϵ), son absorbance A et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution (trajet optique l) :

$$A = \log I_0 / I = \epsilon \cdot l \cdot c$$

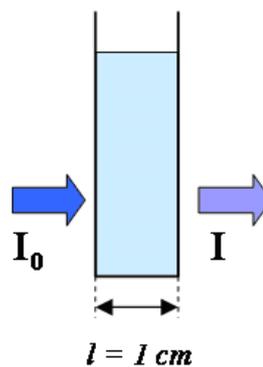


Figure II.9: Trajet optique

A : Absorbance à une longueur d'onde

I_0 : Intensité faisceau lumineux monochromatique incident ;

I : Intensité du faisceau lumineux émergent ;

L : Longueur du trajet optique qui correspond à l'épaisseur de la cuve de mesure en cm ;

C : Concentration molaire de l'entité absorbante dans la solution en mol/L

ϵ : Coefficient d'absorption molaire de la substance en solution à la longueur d'onde λ

Considérée en $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

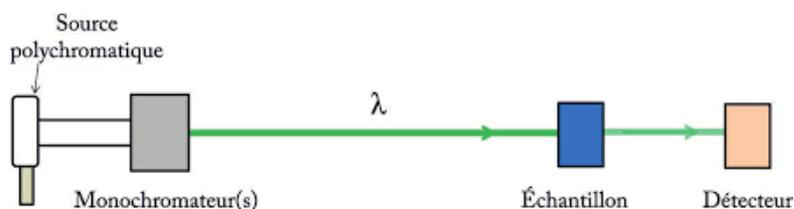


Figure II .10 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à mono - faisceau.

II.3 Colorants étudiés

II.3.1 Rouge Congo

Le rouge Congo est une molécule colorante (diazotique). On utilise de moins en moins le rouge Congo dans l'industrie du textile car c'est un colorant toxique. Il sert désormais surtout d'indicateur de pH, c'est-à-dire d'indicateur de l'acidité d'un milieu. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3.0 et 5.2, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu. Le rouge Congo est très répandu également en histologie, c'est-à-dire l'étude des tissus biologiques, et en mycologie, c'est-à-dire l'étude des champignons [4].

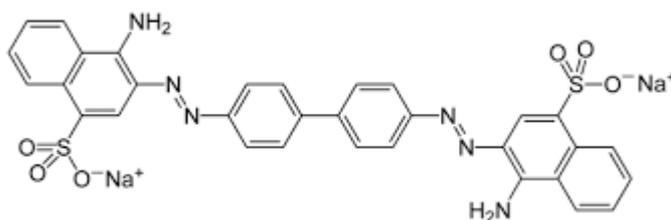


Figure II .11 : Structure Rouge Congo



Figure II .12 : Rouge Congo

II.3.2 Rose de Bengale

Le Rose de Bengale (4-5-6-7-tétra-chloro -2'-4'-5'-7'-tetra-iodo-fluorescein) est un colorant. Son sel de sodium est couramment utilisé dans les collyres (gouttes pour les yeux) pour colorer les cellules endommagées de la conjonctive et de la cornée et identifier ainsi des dommages à l'œil. La tâche est également utilisée dans la préparation de foraminifères pour l'analyse au microscope, ce qui permet la distinction entre des formes qui étaient vivantes ou mortes au moment de la collecte [5].

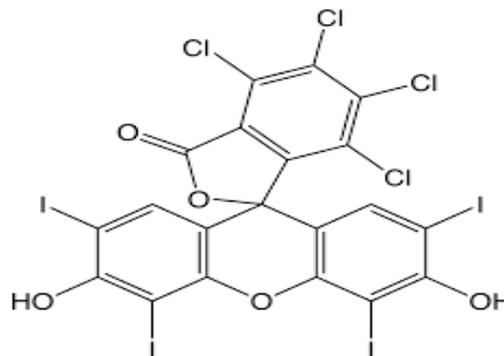


Figure II .13 : Structure du Rose Bengale



Figure II .14 : Rose Bengale

II.3.3 Vert de Malachite

Le vert de malachite, de type cationique, appartient à la classe des colorants triphénylméthanés, se présente sous forme de cristaux verts aux reflet métallique, très soluble dans l'eau, de formule brute $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$. [6]

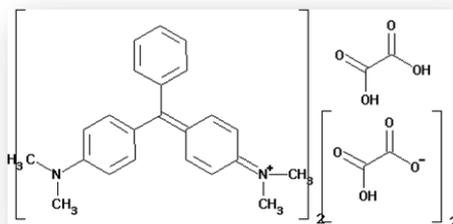


Figure II.15 : Structure Vert de malachite



Figure II.16 : Vert de malachite

II.4 Produits chimiques utilisés

II.4.1 Acide nitrique

L'acide nitrique pur anhydre est un liquide incolore d'odeur suffocante caractéristique détectable à partir de 0,29 ppm. Miscible à l'eau en toutes proportions, il donne avec l'humidité de l'air d'abondantes fumées blanches. Avec l'eau, il forme un azéotrope à 69 % dont le point d'ébullition est égal à 120 °C à la pression atmosphérique.

II.4.2 Nitrate de fer

Le nitrate de fer (III), ou nitrate ferrique, est le composé chimique de formule $Fe(NO_3)_3$. Puisqu'il est déliquescent, il se trouve généralement sous sa forme non hydratée Fe

$(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, dans lequel il forme des cristaux incolores à violet pâle. Une fois dissous, il forme une solution jaune due à l'hydrolyse.



Figure II .17 : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

II.4.3 Hydroxyde de sodium

L'hydroxyde de sodium (NaOH), également appelé soude caustique, est une base forte qui se présente, à température ambiante, sous forme solide. Il est constitué de cations sodium (Na^+) Et d'anions hydroxyde (OH^-). Il est très soluble dans l'eau. sa solution aqueuse est transparente et souvent appelée soude. Concentrée elle est tout comme l'hydroxyde de sodium a l'état particulièrement corrosive.



Figure II .18 : NaOH

II.5 Les semi-conducteurs

II.5.1 Préparation de la pérovskite déficiente $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ (STO)

Tous les réactifs ont été utilisés sans autre purification. Un mélange stœchiométrique de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Biochem, 99,5 %) et TiO_2 (Prolabo, 98 %) a été dissous dans de l'eau Distillée à laquelle du HNO_3 (65 %, Biochem) a été ajouté. Le mélange a été maintenu 48 h à

température ambiante puis chauffé sur une plaque chauffante jusqu'à évaporation complète. La poudre obtenue a été broyée dans un mortier d'agate et calcinée à 750°C dans un four à moufle programmé (Nabertherm) pendant 18 h, à raison de 10°C min⁻¹ avec un re broyage intermédiaire (6 h) suivi d'un traitement à 850°C (2 h) pour obtenir une monophasée. L'oxyde a été naturellement refroidi à température ambiante et stocké dans un dessiccateur [7].



Figure II .19 : SrTiO_{3-δ}

II.5.2 Oxyde de titanium

Le dioxyde de titane, également connu sous le nom de titane (TiO₂), est un minéral naturel blanc et opaque qui existe sous de nombreuses formes cristallines. Les plus importants d'entre eux sont le rutile et l'anatase. Ces oxydes naturels peuvent être extraits et utilisés comme matières premières pour le titane disponible dans le commerce. Le dioxyde de titane est inodore et absorbant. La fonction principale sous forme de poudre est celle des pigments, qui sont couramment utilisés pour conférer blancheur et opacité [8].



Figure II .20 : TiO₂

II.5.3 Couches minces

(BFO) Ferrite de bismuth (BiFeO_3)

(BPFO) Ferrite de bismuth praséodyme ($\text{Bi}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{FeO}_3$)

(BPFT 5) Praséodyme et Titane dopés dans Ferrite de bismuth ($\text{Bi}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$)

(BPFT 10) Praséodyme et Titane dopés dans Ferrite de bismuth ($\text{Bi}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_3$)

(BPFT 15) Praséodyme et Titane dopés dans Ferrite de bismuth ($\text{Bi}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_3$)

(BPFT 20) Praséodyme et Titane dopés dans Ferrite de bismuth ($\text{Bi}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_3$)

Ces couches minces ont été synthétisées dans le Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI)

Ces échantillons ont été préparés via une méthode de frittage liquide rapide. Les matières premières de haute pureté Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Pr_6O_{11} et TiO_2 ont été pesées dans des proportions stœchiométriques, puis mélangées et soigneusement broyées. Les échantillons ont été préchauffés à $650\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 h, rebroyés et pressés en pastilles. Les pellets ont été frittés entre $850\text{ }^\circ\text{C}$ et $870\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 minutes dans un four préchauffé. Notamment, pour chaque composition, une série de températures de frittage ont été testées et les températures de frittage ont été optimisées pour produire un échantillon à haute teneur en phase pérovskite.

Une peinture conductrice argentée a été collée sur les surfaces des échantillons frittés pour les mesures électriques [9].

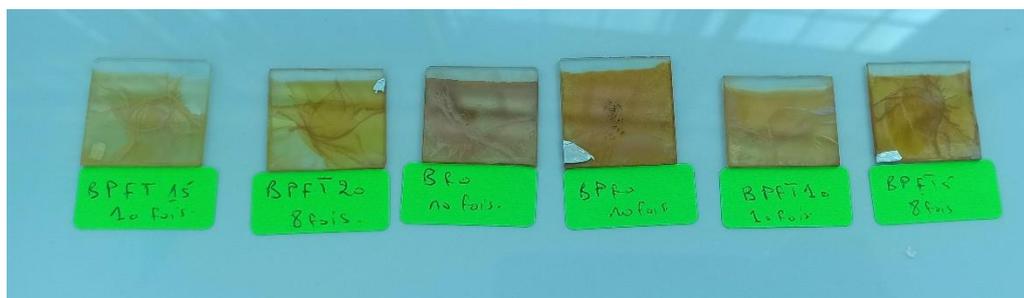


Figure II.21 : Couches minces

II.3 Méthodes de caractérisations

II.3.1 Spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX)

Le degré de cristallinité du matériau est accessible via l'utilisation de la machine DRX. Le matériau à analyser est placé sur un porte-échantillon et exposé aux rayons X. Les flux de rayons X produit à la suite de plusieurs mécanismes de soulignement, est capté par le détecteur et tourne dans une plage d'angles.

La structure cristalline des poudres de photocatalyseur a été analysée par diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) pris avec le diffractomètre à poudre (Rigaku Mini Flex 600) en mode réflexion en utilisant une irradiation Cu $K_{\alpha 1}$ de 10° à 90° (2 θ). Les échantillons de poudre (environ 5 g) ont été pressés uniformément sur un porte-échantillon de silicium monocristallin à fond nul (carré de 16 mm, profondeur de 0,25 mm) en utilisant la technique de chargement arrière. L'identification de phase Search/Match, l'analyse quantitative de la composition de phase et la détermination des paramètres de réseau ont été réalisées avec la méthode de raffinement Rietveld à l'aide du logiciel High Score Plus de PANalytical [10].

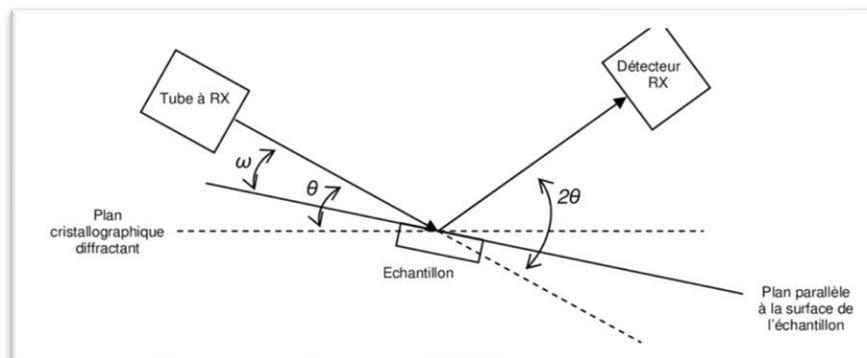


Figure II.22 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X

II.3.2 Études spectroscopiques à transformée de Fourier-infra rouge (TFIR)

Les spectres TFIR ont été collectés sur un spectromètre Jasco FT/IR-4600 dans la plage de 400 à $4\,000\text{ cm}^{-1}$ en plaçant une petite quantité de l'échantillon sur le cristal de diamant avec 24 balayages à une résolution de 4 cm^{-1} [10].

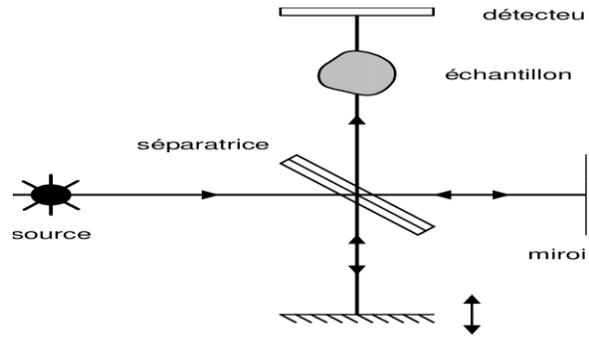


Figure II.23 : Schéma représentant le principe de la spectroscopie infrarouge

Références

- [1] J.F. Wild, Z. Han, Y. Yang, Modelling a countercurrent liquid centrifuge for large-scale isotope separation, *Sep Purif Technol* 352 (2025) 128046. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2024.128046>.
- [2] M.A. Rahman, J. Harvey, H. Deng, D. Jones, A. Mateos, Development of a laboratory medium-term oven aging (MTOA) protocol with field validation for asphalt mixes containing RAP, *Case Studies in Construction Materials* 20 (2024) e03152. <https://doi.org/10.1016/J.CSCM.2024.E03152>.
- [3] S. Kiamouche, L. Messaadia, H. Lahmar, G. Rekhila, M. Trari, M. Benamira, Enhanced photocatalytic degradation of Ponceau S Red dye on the novel hetero-system $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$ under solar light irradiation, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 135 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02313-8>.
- [4] H. Boulahbel, M. Benamira, F. Bouremmad, N. Ahmia, S. Kiamouche, H. Lahmar, A. Souici, M. Trari, Enhanced photodegradation of Congo red dye under sunlight irradiation by p-n $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ heterostructure, *Inorg Chem Commun* 154 (2023) 110921. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2023.110921>.
- [5] D.P. Patel, S. Kumar Singh, Rose-Bengal-Photocatalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling Reactions under Visible Light, *European J Org Chem* 27 (2024) e202301185. <https://doi.org/10.1002/EJOC.202301185>.
- [6] N. Ahmad, A. Wijaya, F.S. Arsyad, I. Royani, A. Lesbani, Layered double hydroxide-functionalized humic acid and magnetite by hydrothermal synthesis for optimized adsorption of malachite green, *Kuwait Journal of Science* 51 (2024) 100206. <https://doi.org/10.1016/J.KJS.2024.100206>.
- [7] P. Liu, J. Nisar, B. Pathak, R. Ahuja, Hybrid density functional study on SrTiO_3 for visible light photocatalysis, *Int J Hydrogen Energy* 37 (2012) 11611–11617. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2012.05.038>.
- [8] L. Messaadia, S. Kiamouche, H. Lahmar, R. Masmoudi, H. Boulahbel, M. Trari, M. Benamira, Solar photodegradation of Rhodamine B dye by $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ heterostructure: experimental and computational studies of degradation and toxicity, *J Mol Model* 29 (2023). <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05449-z>.
- [9] S. Wang, H. Wang, J. Jian, J. Chen, J. Cheng, Effects of LNO buffer layers on electrical properties of BFO-PT thin films on stainless steel substrates, *J Alloys Compd* 784 (2019) 231–236. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.01.033>.
- [10] M. Rath, B. Friessnegger, P. Angerer, P. Raninger, A. Stanojevic, E. Kozeschnik, In-situ characterization method for the delta phase precipitation kinetics in the nickel-base alloy 718 using high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD) techniques, *Mater Charact* 206 (2023) 113382. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2023.113382>.

Chapitre III

Résultats & Discussions

III.1 Préparation de la solution synthétique des colorants, détermination de λ_{\max} et établissement de la courbe d'étalonnage

III.1.1 Rouge Congo

Tout d'abord, nous avons préparé une solution mère 20 mg/L de la Rouge Congo, à une température ambiante. A l'aide d'une fiole de 1L de volume sous agitation, la solution restante homogène. La fiole doit être recouvert par un papier aluminium pour être protégées des rayons émis. Les solutions filles ont été obtenues par des dilutions successives pour avoir les concentrations souhaitées. ($C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$) [1].

a) Détermination de λ_{\max} pour Rouge Congo

La détermination de λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans le domaine de concentration. Le spectre UV-Visible du Rouge Congo (Figure III.1) à pH (pH = 8.26), vérifier la température ($T = 19.1^\circ\text{C}$) et en milieu dilué ($[\text{RC}] = 10 \text{ mg/L}$), été mesurée dans le domaine spectrale entre 200 à 800 nm. La mesure de la longueur d'onde par le spectrophotomètre UV-Visible a permis d'obtenir $\lambda_{\max} = 498 \text{ nm}$. A pH = 3 le Rouge Congo change la couleur rouge en bleu, dans ce cas la longueur d'onde maximale devient 578 nm dans l'intervalle de bleu violet [2].

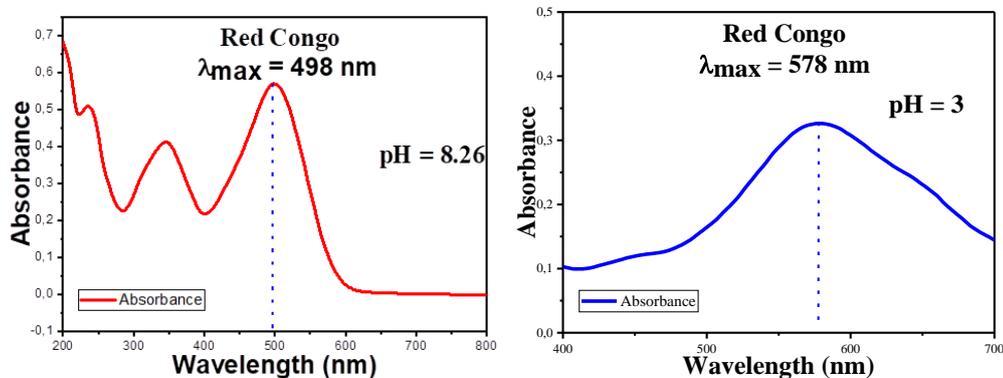


Figure III.1 : Détermination de λ_{\max} de Rouge Congo

b) Etablissement de la courbe d'étalonnage pour Rouge Congo

Cette étude a été réalisée à pH = 8.26, afin de vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé la droite d'étalonnage pour le Rouge Congo dans le domaine des concentrations entre 0-20 mg/L. Les résultats sont illustrés sur la figure III.2.

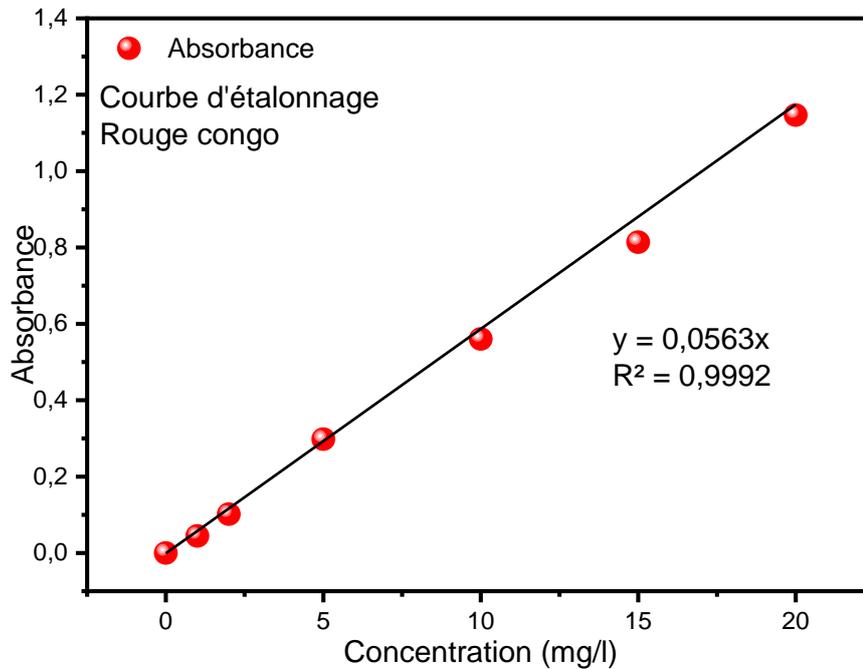


Figure III.2 : Courbe d'étalonnage de Rouge Congo.

III.1.2 Rose Bengale

Nous avons préparé une solution mère de 20 mg/L et nous suivons les mêmes étapes appliquées au colorant Rouge Congo.

a) Détermination de λ_{\max} pour Rose Bengale

Le spectre UV-Visibles du Rose Bengale (Figure III.3) à pH (pH = 7.7), vérifié la température ($T = 22.1^\circ\text{C}$) et en milieu ($[\text{RB}] = 10 \text{ mg/L}$), été mesurée dans le domaine spectral entre 200 à 800 nm. La mesure de la longueur d'onde par spectrophotomètre UV-Visible a permis d'obtenir $\lambda_{\max} = 549 \text{ nm}$.

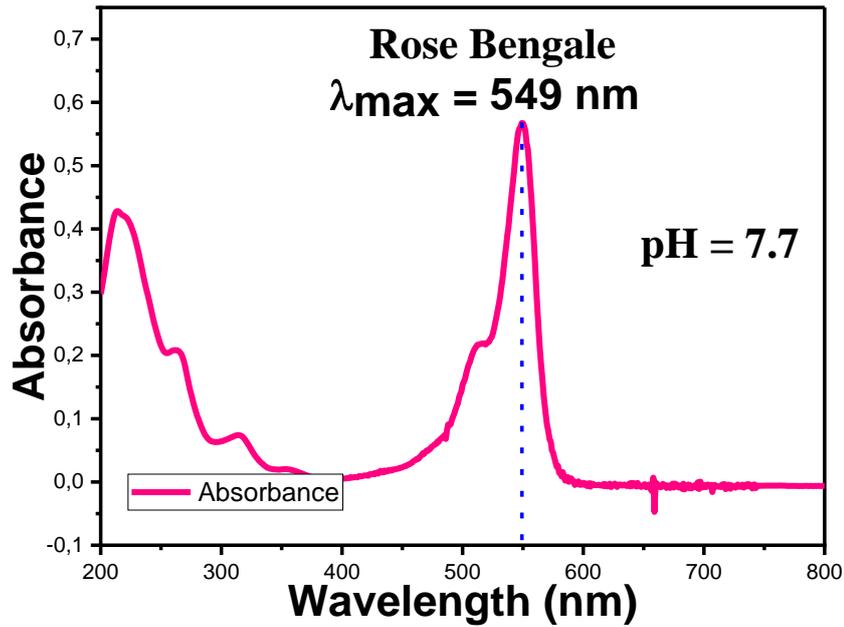


Figure III.3 : Détermination de λ_{max} de Rose Bengale.

b) Etablissement de la courbe d'étalonnage pour Rose Bengale

Cette étude a été réalisée à pH = 7.7, afin de vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé la droite d'étalonnage pour le Rose Bengale dans le domaine des concentrations entre 0-20 mg/L. Les résultats sont illustrés sur la figure III.4.

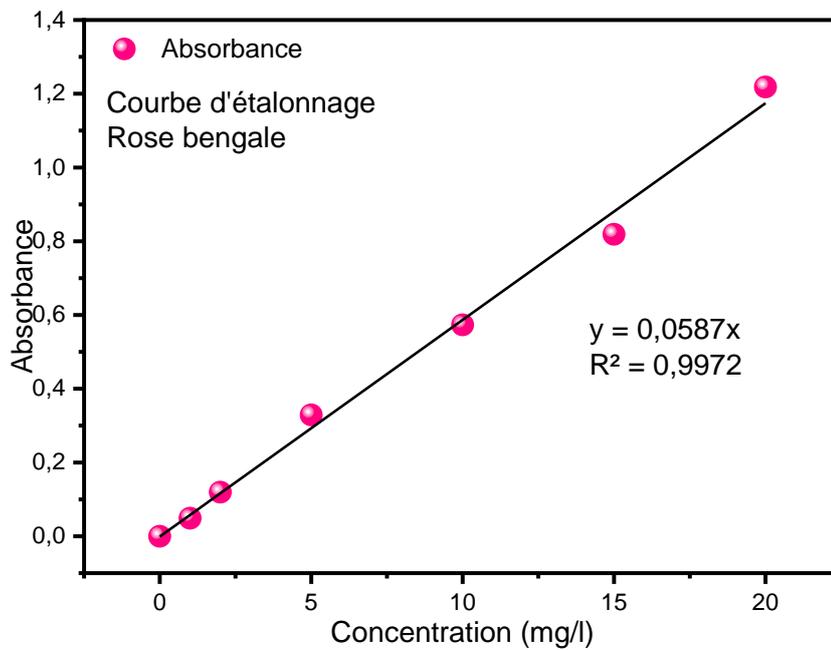


Figure III.4 : Courbe d'étalonnage de Rose Bengale.

III.1.3 Vert de Malachite

Nous avons préparé une solution mère de 20 mg/L et nous suivons les mêmes étapes appliquées au colorant Rouge Congo et Rose Bengale.

a) Détermination de λ_{\max} pour Vert de Malachite

Détermination de λ_{\max} pour une absorption maximale et vérification de la loi de Beer-Lambert sur un domaine de concentrations. Spectres UV-Visibles (Figure III.5) du Vert de Malachite ont été mesurés au pH (pH = 7.57), vérifier la température ($T = 21.9^{\circ}\text{C}$) et au milieu de dilution ($[\text{VM}] = 10\text{mg/L}$). Lorsque la longueur d'onde a été mesurée avec un spectrophotomètre UV-Visible a permis d'obtenir $\lambda_{\max} = 617\text{ nm}$.

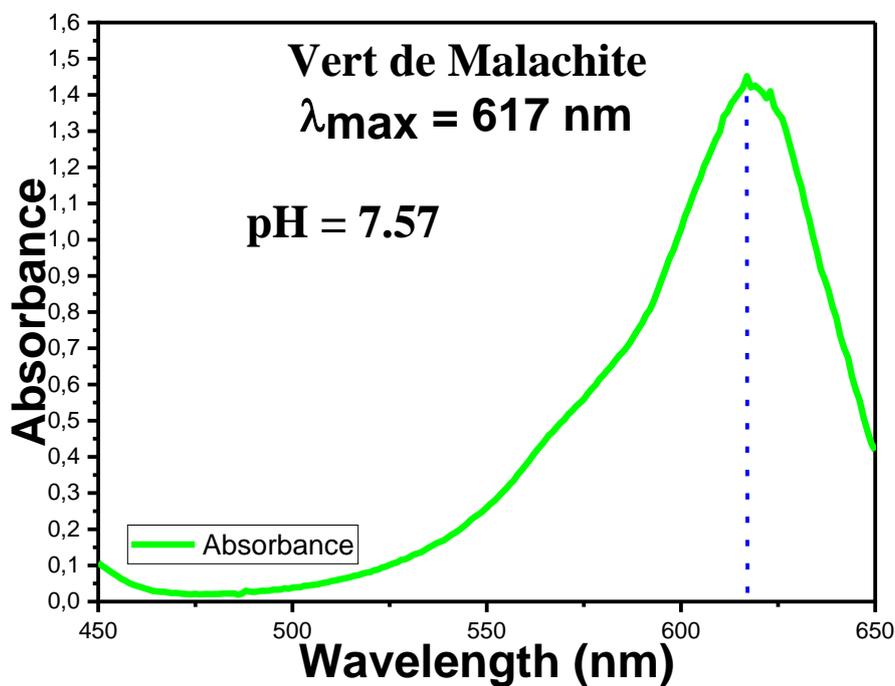


Figure III.5 : Détermination de λ_{\max} de Vert de Malachite.

b) Etablissement de la courbe d'étalonnage pour Vert de Malachite

Cette étude a été réalisée à pH (pH = 7.57), afin de vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé la droite d'étalonnage pour le Vert de Malachite dans le domaine des concentrations entre 0-20mg/L. Les résultats sont illustrés sur la figure III.6.

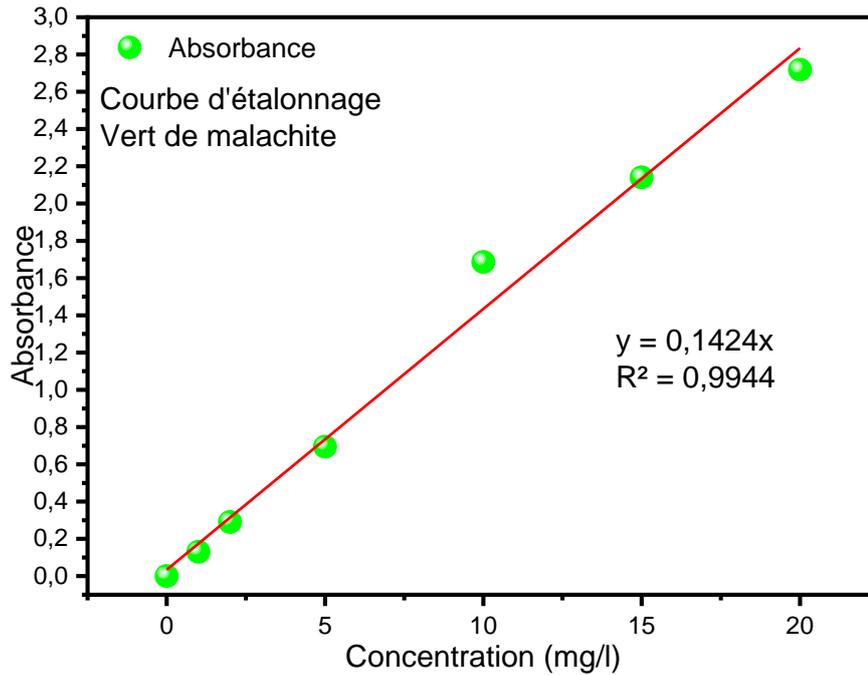


Figure III.6 : Courbe d'étalonnage de Vert de Malachite.

III.2 Procédés d'adsorption

Cette étude a pour objectif la vérification de la capacité de colorant testé (Rouge Congo, Rose Bengale et Vert de Malachite) de s'adsorber sur le semi-conducteur synthétisé ($\text{SrTiO}_{3-\delta}$, TiO_2 et couches minces) et de comparer son efficacité.

Le but principal est d'établir le temps nécessaire pour atteindre entre la solution et le photocatalyseur ainsi que le maximum d'adsorption avant de déclencher les processus photocatalytiques.

Après la préparation des solutions de colorant de concentration différentes, on prend 100 mL de ces solutions et on les laisse sous agitation pendant 15 minutes ensuite on ajoute la quantité de la quantité du catalyseur nécessaire avec un rapport adsorbant / adsorbat égale à 1mg / 1mL.

Le mélange est laissé sous agitation dans le noir pendant 3h et des prélèvements ont été effectués à un intervalle de temps déterminé.

Après centrifugation de ces prélèvements pendant 10 minutes à une vitesse de 1500 tours/min, on mesure les différentes absorbances. La quantité du colorant adsorbée est calculée par la relation :

$$Q_{ads} = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) * V$$

Avec :

C_0 : La concentration initiale du colorant (mg/L).

C_t : La concentration du colorant après l'adsorption (mg/L).

V : Le volume de la solution (L).

M : La masse de l'adsorbant utilisé (g).

a) Rouge Congo

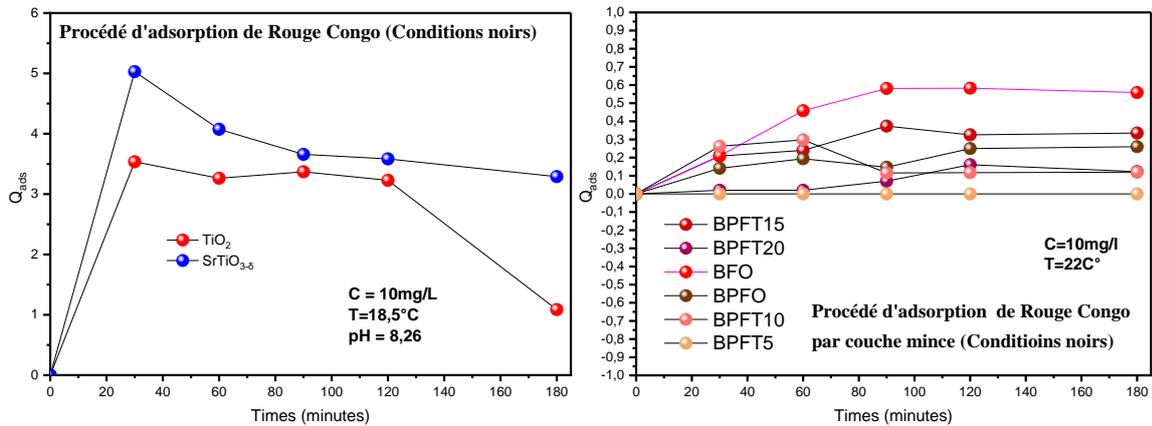


Figure III.7 : Capacité d'adsorption de la Rouge Congo de C = 10 mg/L.

Pour les semi-conducteurs SrTiO_{3-δ} et TiO₂, le taux d'adsorption de la Rouge Congo est élevé au début du processus d'atteindre un état d'équilibre après 30 minutes, mais il diminue légèrement après 80 minutes puis restent stables jusqu'à 180 minutes et diminue pour le TiO₂ à nouveau. Dans le cas de couches minces, l'équilibre d'adsorption est rapidement atteint avec une quantité d'adsorption beaucoup plus faible que celle de SrTiO_{3-δ} et de TiO₂.

On peut conclure que l'adsorption est négligeable pour tous les semi-conducteurs

b) Rose Bengale

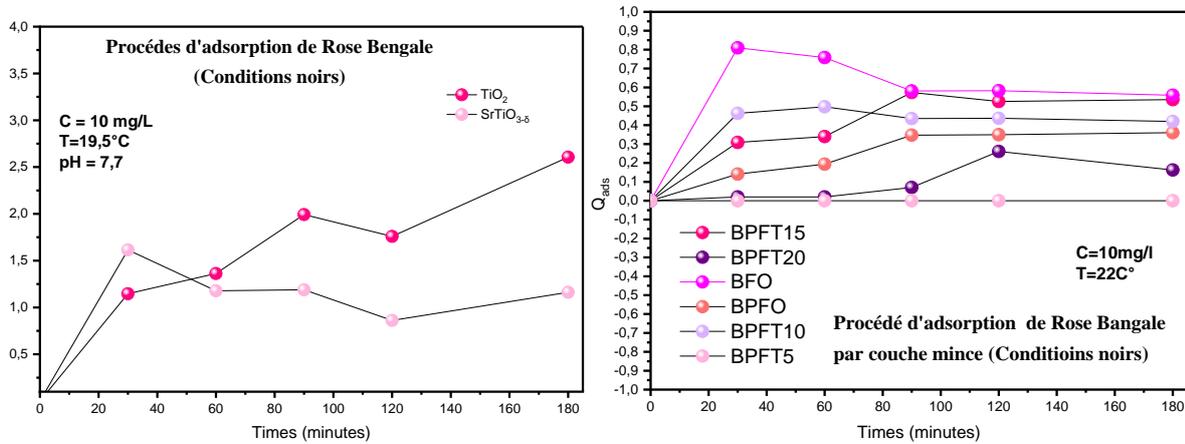


Figure III.8 : Capacité d'adsorption de Rose Bengale de C = 10 mg/L.

Pour le semi-conducteur SrTiO_{3-δ}, le taux d'adsorption du Rose Bengale est élevé au début du processus et atteint un état d'équilibre au bout de 30 minutes. Cependant, il diminue légèrement après 90 minutes et augmente légèrement à nouveau après 120 minutes. Pendant ce temps, le taux d'adsorption de semi-conducteur TiO₂ continue d'augmenter jusqu'à la fin du processus. Bien que l'équilibre d'adsorption soit rapidement atteint dans les couches minces, la quantité d'adsorption est nettement inférieure à celle du SrTiO_{3-δ} et TiO₂.

c) Vert de Malachite

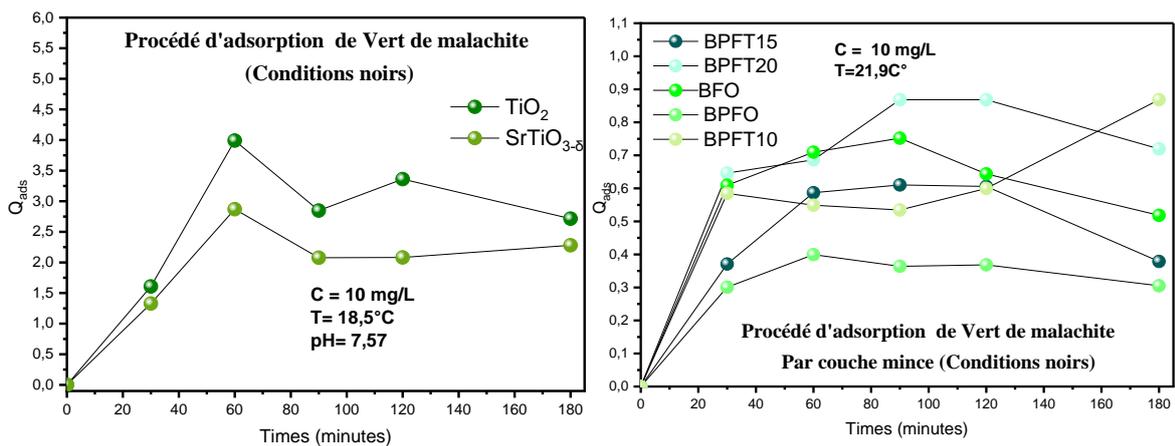


Figure III.9 : Capacité d'adsorption de Vert de Malachite de C = 10 mg/L.

Pour les semi-conducteurs SrTiO_{3-δ} et TiO₂, le taux d'adsorption de Vert de Malachite augmente au cours du processus et atteint l'équilibre après 60 minutes, tandis que pour

SrTiO_{3-δ}, il diminue après 90 minutes et augmente légèrement jusqu'à 120 minutes, après quoi il augmente à nouveau. Pour les couches minces, l'équilibre d'adsorption est rapidement atteint avec des quantités d'adsorption bien inférieures à celles de SrTiO_{3-δ} et TiO₂.

III.3 Photolyse

Des expériences ont été réalisées sur des solutions de colorants à pH neutre dans des cristallisoirs de 150 mL sous irradiation solaire entre 11 h et 14 h par une journée ensoleillée. Les résultats obtenus confirment que les trois colorants ne se dégradent pas sous la lumière solaire.

De plus, après la photolyse, on observe une augmentation négligeable de l'absorption due aux phénomènes d'évaporation. Ces résultats démontrent clairement que l'irradiation solaire seule ne dégrade pas le colorant et ne peut pas être utilisée pour l'élimination du colorant.

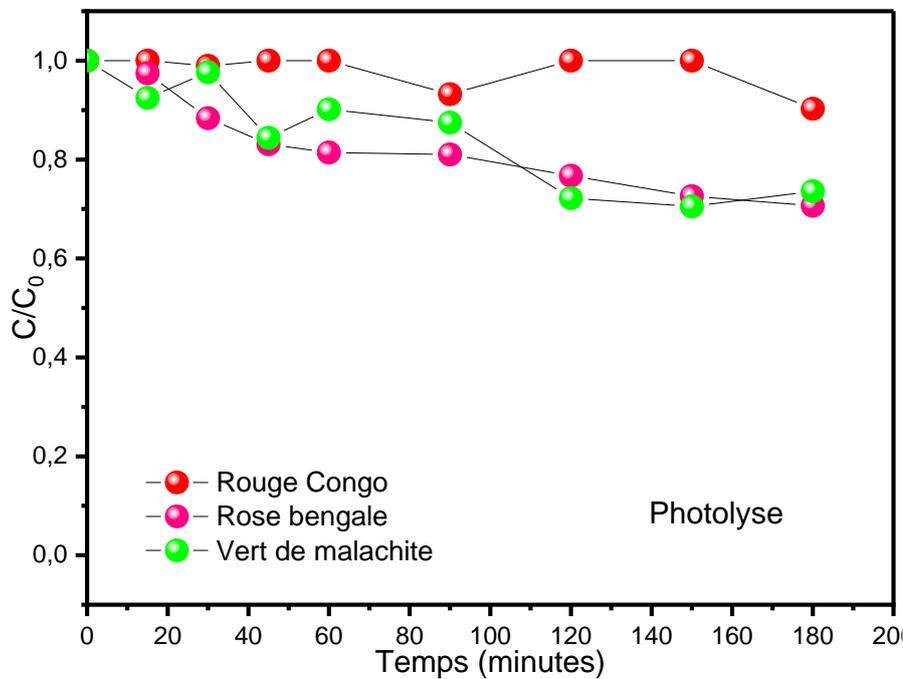


Figure III.10 : Photolyse sous rayonnement solaire pour « Rouge Congo, Rose Bengale et Vert de Malachite ».

III.4 pH au point zéro charge

Pour les semi-conducteurs, le pH du point de charge zéro (pH_{pzc}) est défini comme le pH auquel la charge positive est égale à la charge négative, auquel point la charge totale à la surface du matériau est nulle. Pour déterminer le pH_{pzc} , procédez comme suit :

- Préparation d'une solution de NaCl de 10^{-2}M .
- Elimination de CO_2 dissout : on fait bouillir la solution de NaCl de 10^{-2} pour se débarrasser du CO_2 dissout puis on la conserve dans une fiole fermée et étanche d'air afin d'éviter la dissolution du CO_2 qui conduit à une réduction du pH.
- On verse 50mL de cette solution dans 6 béchers.
- On ajuste le pH de la solution de chaque bécher à 2, 4, 6, 8, 10 et 12 avec HCl ou NaOH.
- Dans chaque bécher de 50mL de NaCl avec un pH défini, on ajoute 50 mg de photocatalyseur. Les suspensions obtenues sont laissées sous agitation pendant 24 heures, à la température ambiante. Le bécher doit être fermé avec du para-film durant toute l'opération.
- On stop l'agitation et on laisse décanter la suspension puis on mesure le pH de nouveau et ce pH est attribué comme pH final.
- On trace le graphe pH final = f (pH initial).

En pratique, le pH_{pzc} correspond au pH pour lequel la courbe pH final = f (pH initial) traverse la première bissectrice.

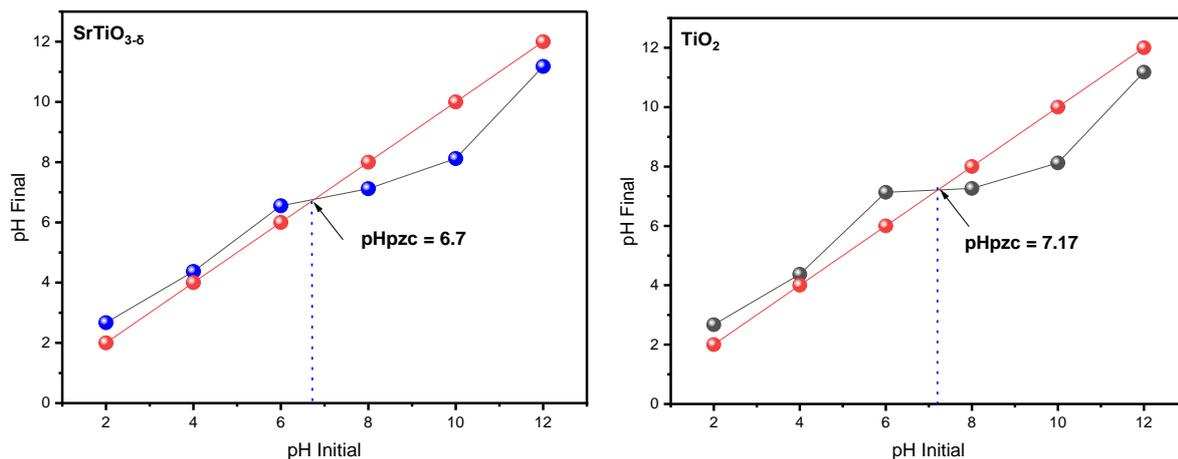


Figure III.11 : pH_{pzc} pour $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ et TiO_2 .

Le pH_{pzc} pour les semi-conducteurs $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ et TiO_2 est respectivement de 6.7 et 7.17. La surface de chaque semi-conducteur est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à pH_{pzc} et négativement lorsque le pH est supérieur à pH_{pzc} [3].

III.5 Spectroscopie de diffraction des rayons X (DRX)

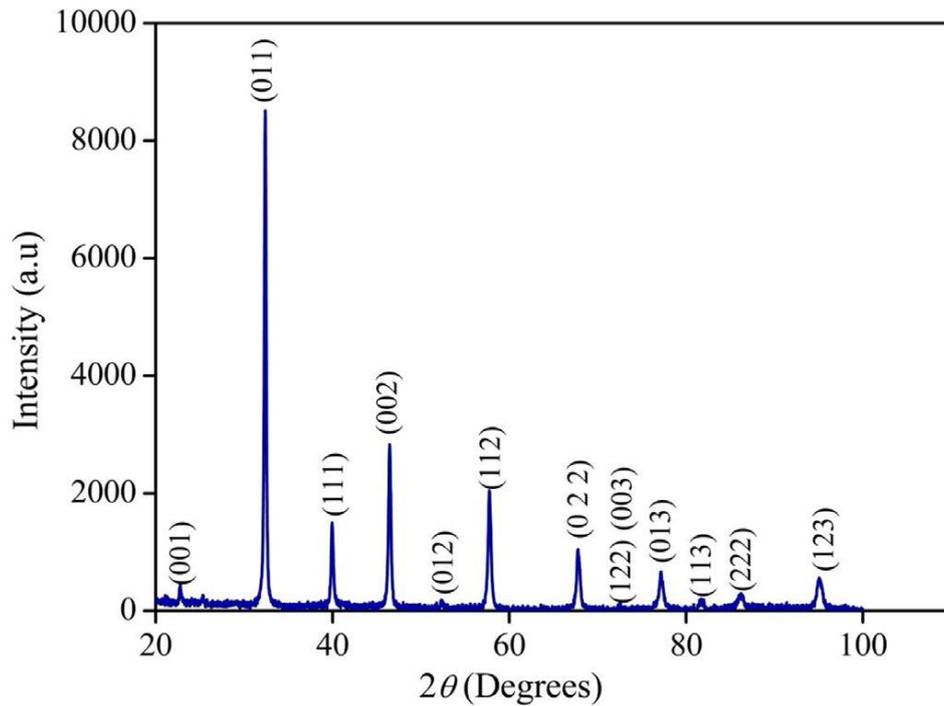


Figure III.12 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de SrTiO_{3-δ}.

Le diagramme DRX de la poudre de SrTiO_{3-δ} (Figure III.12) révèle une seule phase, avec une cristallinité élevée. L'oxyde cristallise selon une symétrie cubique et tous les pics appartiennent à la structure pérovskite (Carte JCPDS N° : 89-4934, groupe spatial : Pm-3 m). La carte JCPDS a été obtenue par le logiciel HighScore Plus[4].

III.6 Spectroscopie infra-rouge

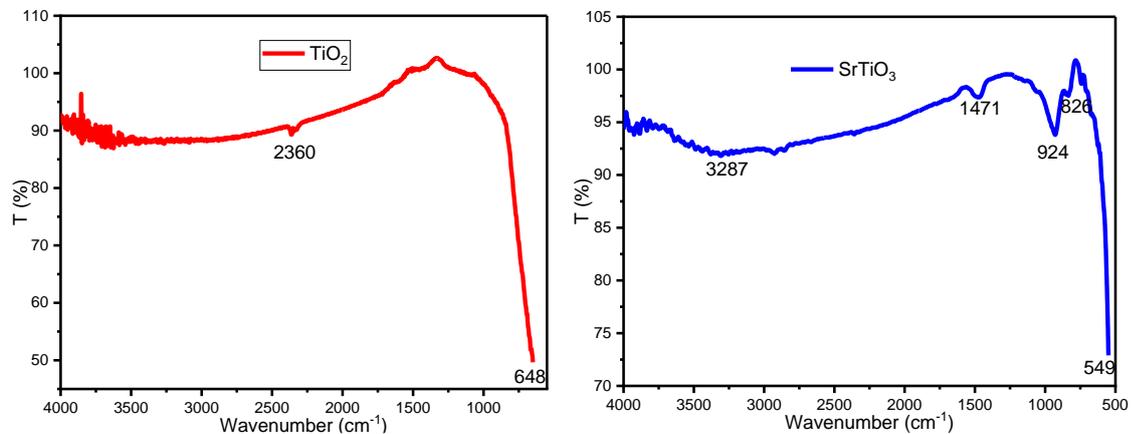


Figure III.13 : Spectre infra-rouge.

Une analyse infra-rouge a été effectuée pour confirmer les phases des semi-conducteurs $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ et TiO_2 . Les pics observés en dessous de 750 cm^{-1} (Figure III.13) peuvent être attribués aux liaisons SrTi-O et Ti-O, en accord avec la littérature. La bande d'adsorption à 3500 cm^{-1} correspond à la fonction OH due aux molécules d'eau adsorbées, et les pics à 1350 et 1600 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'étirement de la couche intercalée de NO_3^- [4]. Selon la littérature, le pic étroit à 2300 cm^{-1} est attribué au dioxyde de carbone adsorbé [5].

III.7 Photocatalyse

La dégradation photocatalytique de RC, RB et VM a été réalisée à pression atmosphérique dans un cristalliseur (capacité de 200 mL). Nous avons optimisé la quantité de semi-conducteur à ajouter dans 200 mL de la solution colorée (10 mg/L). Après avoir maintenu la poudre dans la solution colorée jusqu'à saturation, les réacteurs ont été exposés à une irradiation solaire. La concentration des colorants à différents moments de l'irradiation ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau Optizen Pop. En effet, les concentrations ont été déterminées en mesurant l'absorbance des solutions colorées au λ maximale équivalente, en appliquant la loi de Beer-Lambert. Les courbes cinétiques ont été tracées en mesurant la concentration sur des aliquotes de 3 mL prélevés périodiquement, et on calcul C/C_0 [6].

III.7.1 Optimisation de la dose du photocatalyseur

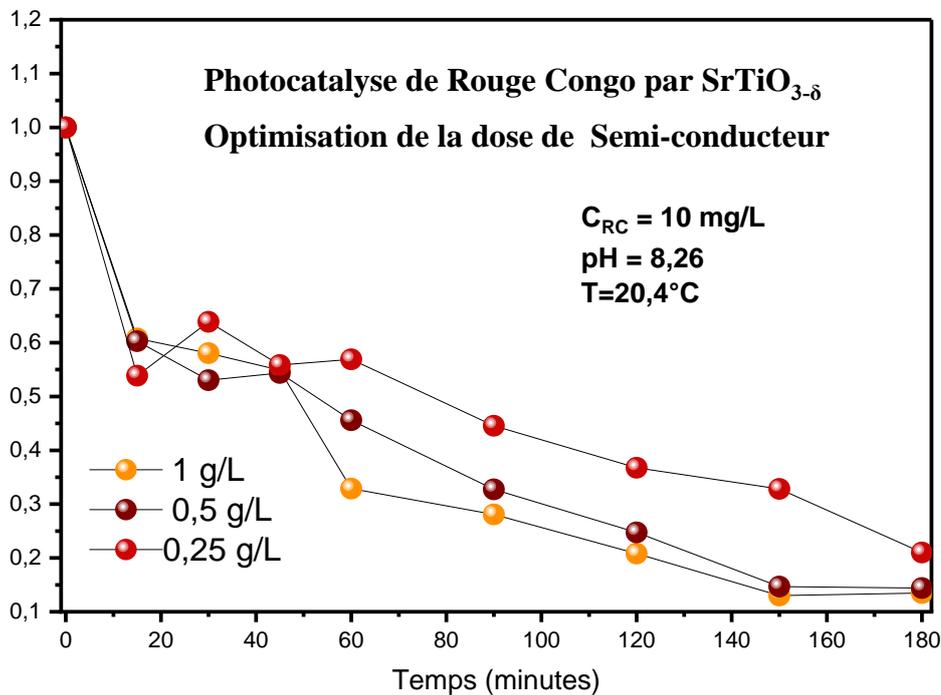


Figure III.14 : Optimisation de la dose de semi-conducteur.

Le taux de photo-dégradation du Rouge Congo augmente à mesure que la quantité de SrTiO_{3-δ} augmente (Figure III.14). En effet, la surface active et un grand nombre de photons atteignent la surface du catalyseur. Lorsque la dose de SrTiO_{3-δ} dépasse une valeur critique de 1g/L (Figure III.14), l'excès de catalyseur forme un filtre optique qui n'atteint pas les sites actifs, provoquant une régression. La diffusion de la lumière explique également la diminution de la photo-activité. Par conséquent, la quantité optimale de SrTiO_{3-δ} est de **1g/L**, qui est utilisée dans les expériences suivantes. Khan et al, rapporté que la dégradation du Rouge Congo augmente avec la teneur en microsphères de sélénure [7], tandis que Hassan et al ont trouvé des résultats similaires pour la dégradation du para-nitrophénol sur CdS/graphène [8].

L'oxydation du RC est initiée par la formation de radicaux libres $\cdot\text{OH}$ et $\text{O}_2\cdot^-$ à l'interface de SrTiO_{3-δ}, produits respectivement par la réduction et l'oxydation de O_2 et H_2O adsorbés par (e^-/h^+) paires sur la surface SrTiO_{3-δ}. Il est à noter que les potentiels des couples rédox ($\text{O}_2/\text{O}_2\cdot^-$) et ($\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$) sont moins cathodiques et moins anodiques que la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) de SrTiO_{3-δ}, en raison de sa large bande interdite (3,32 eV), générant ainsi des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{O}_2\cdot^-$ [9].

III.7.2 Effet du pH

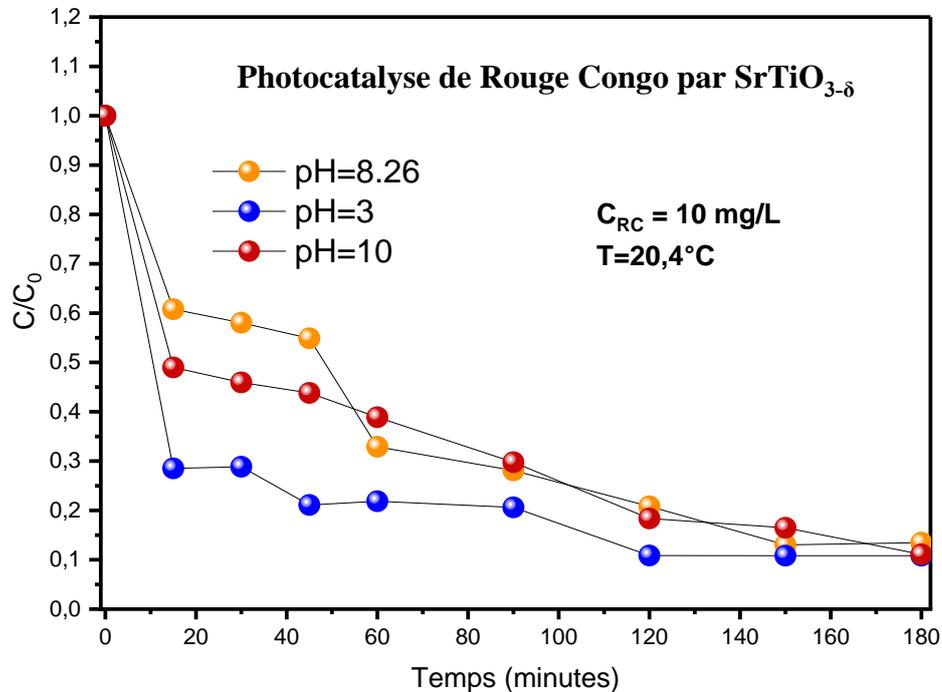


Figure III.15 : Optimisation de pH.

Le pH est également un facteur important dans la photo-catalyse, car il affecte directement les réactions interfaciales soit par déplacement anodique ou cathodique de la BV ou de la BC, respectivement, et en changeant la charge de la surface du catalyseur [10]. La charge nulle (pH_{PZC}) est couramment utilisée pour étudier l'impact du pH.

En milieu alcalin, la photoactivité diminue significativement (Figure III.15), du fait de la surface négative de $SrTiO_{3-\delta}$, entraînant des répulsions électrostatiques avec les molécules de RC ; ce comportement a été confirmé expérimentalement par la faible quantité adsorbée de RC à $pH = 10$ par rapport à $pH=3$ [11].

La vitesse de dégradation diminue grâce à l'effet d'extinction de OH^- qui peut piéger $\bullet OH$. L'influence du pH sur la dégradation des colorants a été rapportée ailleurs [10,12]. A pH acide ($=3$), le RC est chimiquement instable, il protone et prend une couleur bleue. Par conséquent, des tests ont été effectués à ce pH 5 où le taux de dégradation a atteint 90 % [13].

III.7.3 Effet de la nature de photocatalyseur

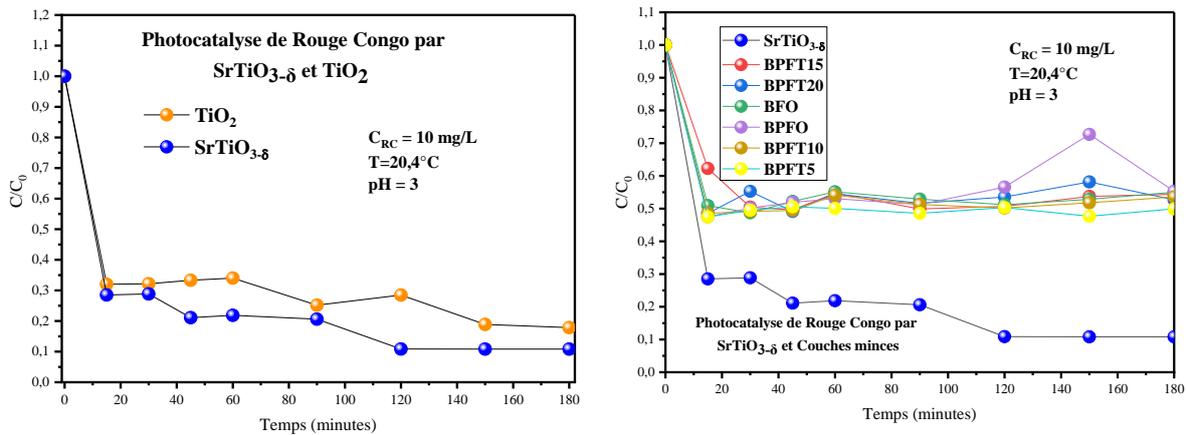


Figure III.16 : Effet de la nature de photocatalyseur.

Les résultats de la dégradation du Rouge Congo par SrTiO_{3-δ} montrent que le taux de dégradation est plus rapide et plus efficace en milieu acide après 180 minutes. Le colorant est presque totalement dégradé avec un taux de dégradation de 89,2 %. Pour la dégradation de Rouge Congo avec TiO₂ on a un taux de photodégradation de 82,1 % moins fiable que la pérovskite. Concernant la photodégradation par les couches minces le colorant se dégrade partiellement avec un taux entre 42 et 53 %.

III.7.4 Effet de la nature de colorant

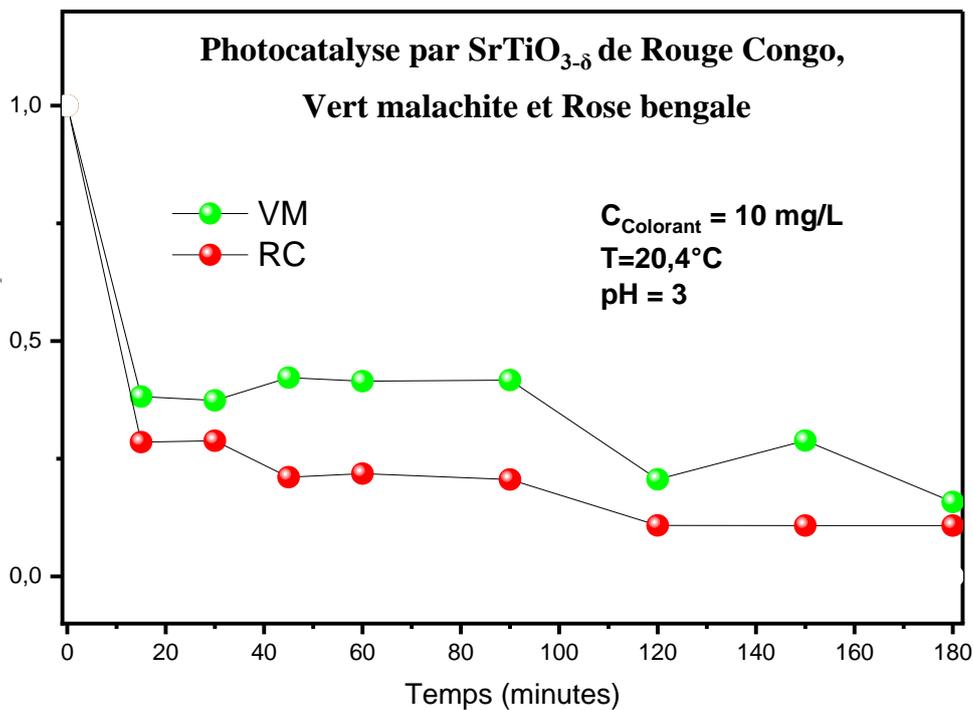


Figure III.17 : Effet de la nature de colorant.

Cette figure (Figure III.17) montre que la dégradation du colorant Rouge Congo par $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ est plus efficace à $\text{pH} = 3$ par rapport aux autres colorants. On observe que les courbes de colorant de Rouge Congo et de Vert de Malachite sont presque identiques, la vitesse de dégradation étant rapide pour le Rouge Congo avec un taux de 89,2 % et modérément rapide pour le Vert de Malachite avec un taux de dégradation de 84 %. D'un autre côté la dégradation complète de Rose Bengale est due de la réaction chimique de ce dernier avec l'acide nitrique responsable de pH acide, par contre au pH neutre nous avons trouvé un taux de dégradation de RB faible par rapport au RC.

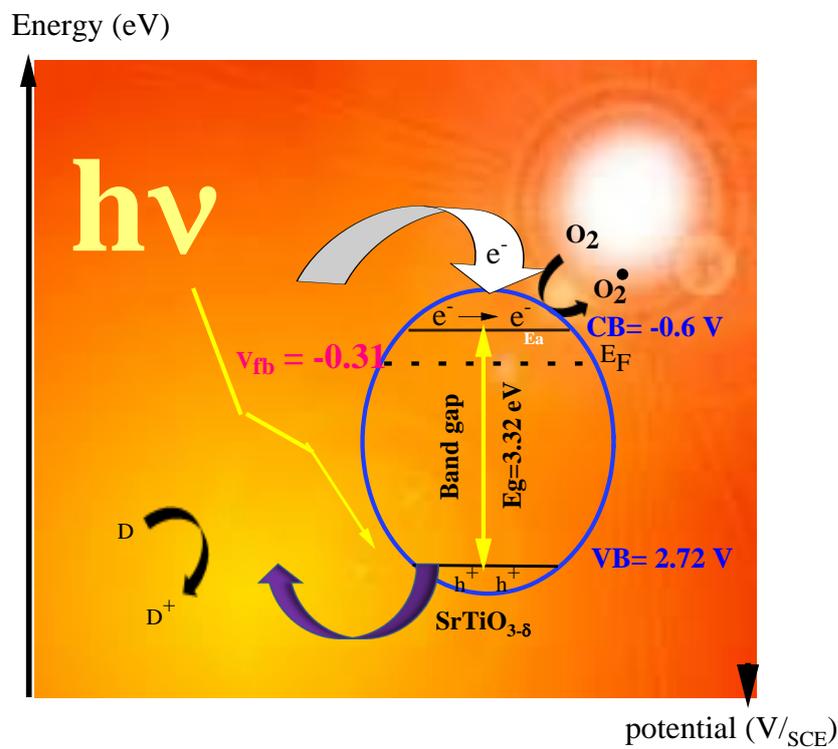


Figure III.18 : Schéma du mécanisme photocatalytique par $\text{SrTiO}_{3-\delta}$.

Le schéma du mécanisme photocatalytique incluant les positions de BV et BC est donné sur la figure III.18, BV et BC sont calculés à partir des relations suivantes [5]:

$$BC = 4,75 + e E_{bp} + 0,056 (pH - p H_{PZC}) - E_a$$

$$BV = BC + E_g$$

Avec E_a : énergie d'activation et E_{bp} : énergie de bande plate

Les valeurs calculées de BV (2,72 V SCE) et BC (-0,6 V SCE) sont très proches de celles citées par Ren et al [14].

Références

- [1] M. Benamira, H. Lahmar, L. Messaadia, G. Rekhila, F.Z. Akika, M. Himrane, M. Trari, Hydrogen production on the new hetero-system Pr₂NiO₄/SnO₂ under visible light irradiation, *Int J Hydrogen Energy* 45 (2020) 1719–1728. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.064>.
- [2] R.A. Lunt, A.J. Jackson, A. Walsh, Dielectric response of Fe₂O₃ crystals and thin films, *Chem Phys Lett* 586 (2013) 67–69. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.09.023>.
- [3] R. Brahim, Y. Bessekhoud, A. Bouguelia, M. Trari, Visible light induced hydrogen evolution over the heterosystem Bi₂S₃/TiO₂, *Catal Today* 122 (2007) 62–65. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.030>.
- [4] L. Messaadia, S. Kiamouche, H. Lahmar, R. Masmoudi, H. Boulahbel, M. Trari, M. Benamira, Solar photodegradation of Rhodamine B dye by Cu₂O/TiO₂ heterostructure: experimental and computational studies of degradation and toxicity, *J Mol Model* 29 (2023). <https://doi.org/10.1007/s00894-023-05449-z>.
- [5] S. Kiamouche, L. Messaadia, H. Lahmar, G. Rekhila, M. Trari, M. Benamira, Enhanced photocatalytic degradation of Ponceau S Red dye on the novel hetero-system Fe₂O₃/WO₃ under solar light irradiation, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 135 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11144-022-02313-8>.
- [6] H. Boulahbel, M. Benamira, F. Bouremmad, N. Ahmia, S. Kiamouche, H. Lahmar, A. Souici, M. Trari, Enhanced photodegradation of Congo red dye under sunlight irradiation by p-n NiFe₂O₄/TiO₂ heterostructure, *Inorg Chem Commun* 154 (2023) 110921. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110921>.
- [7] S. Khan, A. Khan, N. Ali, S. Ahmad, W. Ahmad, S. Malik, N. Ali, H. Khan, S. Shah, M. Bilal, Degradation of Congo red dye using ternary metal selenide-chitosan microspheres as robust and reusable catalysts, *Environ Technol Innov* 22 (2021) 101402. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101402>.
- [8] H. Anwer, A. Mahmood, J. Lee, K.-H. Kim, J.-W. Park, A.C.K. Yip, Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges, *Nano Res* 12 (2019) 955–972. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2287-0>.
- [9] H. Boulahbel, M. Benamira, F. Bouremmad, N. Ahmia, S. Kiamouche, H. Lahmar, A. Souici, M. Trari, Enhanced photodegradation of Congo red dye under sunlight irradiation by p-n NiFe₂O₄/TiO₂ heterostructure, *Inorg Chem Commun* 154 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110921>.
- [10] Y. Bessekhoud, R. Brahim, F. Hamdini, M. Trari, Cu₂S/TiO₂ heterojunction applied to visible light Orange II degradation, *J Photochem Photobiol A Chem* 248 (2012) 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.08.013>.
- [11] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red,

- Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Appl Catal B* 39 (2002) 75–90. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00078-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00078-4).
- [12] K. Indira, S. Shanmugam, A. Hari, S. Vasantharaj, S. Sathiyavimal, K. Brindhadevi, A. El Askary, A. Elfasakhany, A. Pugazhendhi, Photocatalytic degradation of congo red dye using nickel–titanium dioxide nanoflakes synthesized by *Mukia madrasapatna* leaf extract, *Environ Res* 202 (2021) 111647. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.111647>.
- [13] W. Liu, Q. Yang, Z. Wang, X. Lv, Z. Yang, Photocatalytic degradation of trichloroethylene over BiOCl under UV irradiation, *Appl Organomet Chem* 32 (2018). <https://doi.org/10.1002/aoc.4354>.
- [14] J. Ren, L. Stagi, L. Malfatti, V. Paolucci, C. Cantalini, S. Garroni, M. Mureddu, P. Innocenzi, Improving the Photocatalytic Activity of Mesoporous Titania Films through the Formation of WS₂/TiO₂ Nano-Heterostructures, *Nanomaterials* 12 (2022) 1074. <https://doi.org/10.3390/nano12071074>.

Conclusion

Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons étudié la photo-dégradation du Rouge Congo, Rose Bengale et Vert de Malachite à l'aide des semi-conducteurs « SrTiO_{3-δ}, TiO₂ et couches minces » en utilisant le rayonnement solaire comme une source d'énergie.

La pérovskite déficiente SrTiO_{3-δ} synthétisée par voie nitrate a été caractérisée par diffraction des rayons X et infrarouge, l'oxyde cristallise selon une symétrie cubique et tous les pics appartiennent à la structure pérovskite.

Divers paramètres efficaces pour l'élimination du Rouge Congo sous la lumière solaire ont été explorés pour obtenir la photoactivité optimale. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une dose de SrTiO_{3-δ} de 1 g/L, une concentration de RC de 10 mg/L, une solution au pH = 3, sous la lumière du soleil.

Dans le but de former une interface énergétiquement plus favorable entre deux phases semi-conductrices différentes, la réunion des deux semi-conducteurs pour former ce qu'on appelle une hétérojonction a été testée.

Dans des conditions optimales, cela augmente la séparation spatiale des charges des deux côtés de l'hétérojonction, limite la recombinaison des charges, prolonge la durée de vie des porteurs de charge et améliorer l'efficacité du processus photo-catalytique.

Résumé

L'élimination des colorants organiques représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides.

La photocatalyse en présence des poudres semi-conductrices et couches minces, s'impose progressivement comme une alternative prometteuse pour l'élimination de ces composés organiques solubles. L'utilisation de cette technique conduit à la minéralisation complète de ces polluants.

Dans cette étude, nous avons étudié la photo-dégradation des colorants (RC, RB et VM) sous irradiation solaire à l'aide des semi-conducteurs « $\text{SrTiO}_{3-\delta}$, TiO_2 et couches minces » en fonction du pH et la dose optimale de semi-conducteurs. Les meilleurs résultats sont obtenus avec $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ synthétisé par voie nitrate et qui a été identifiée par diffraction des rayons X (DRX) et infrarouge, la dose optimale trouvée est de 1g/L avec un pH acide.

Mots clés : Photocatalyse, Colorants, pérovskite, DRX, Semi-conducteur.

Summary

The elimination of organic dyes represents one of the main problems in the wastewater treatment process.

Photocatalysis in the presence of semiconductor powders and thin layers is gradually emerging as a promising alternative for the elimination of these soluble organic compounds. The use of this technique leads to the complete mineralization of these pollutants.

In this study, we studied the photo-degradation of dyes (RC, RB and VM) under solar irradiation using the semiconductors "SrTiO_{3-δ}, TiO₂ and thin films" as a function of pH and the optimal dose of semiconductors. The best results are obtained with SrTiO_{3-δ} synthesized by the nitrate route and which was identified by X-ray diffraction (XRD) and infrared, the optimal dose found is 1g/L with an acidic pH.

Keywords : Photocatalysis, Dyes, perovskite, XRD, Semiconductor.

ملخص

يمثل التخلص من الأصباغ العضوية إحدى المشاكل الرئيسية في عملية معالجة النفايات السائلة.

يظهر التحفيز الضوئي في وجود مساحيق أشباه الموصلات والطبقات الرقيقة تدريجياً كبديل واعد للتخلص من هذه المركبات العضوية القابلة للذوبان. يؤدي استخدام هذه التقنية إلى التحلل الكامل لهذه الملوثات.

في هذه الدراسة، قمنا بدراسة التحلل الضوئي للأصباغ (RC) و RB و VM تحت الإشعاع الشمسي باستخدام أشباه الموصلات $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ و TiO_2 والأغشية الرقيقة كدالة للأس الهيدروجيني والجرعة المثالية لأشباه الموصلات. تم الحصول على أفضل النتائج باستخدام $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ الذي تم تصنيعه بواسطة طريق النترات والذي تم التعرف عليه بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) والأشعة تحت الحمراء، والجرعة المثالية التي تم العثور عليها هي 1 جم / لتر مع درجة حموضة حمضية.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي، الأصباغ، البيروفسكايت، XRD، أشباه الموصلات.