



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMEN**

# Mémoire

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER**

**Spécialité : Chimie**

**Option : Chimie de l'Environnement**

**Par :**

**M<sup>r</sup> HAMDOUN Mohammed**

**M<sup>r</sup> HAMRI Abdeldjalil**

## *Thème*

**Synthèse, Caractérisation et Propriétés  
Photocatalytiques d'un Oxyde Mixte de Pérovskite**

Soutenu publiquement le 9 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	<b>M<sup>r</sup> FERRAH Nacer</b>	<b>Maitre de Conférences</b>	<b>Centre Universitaire de Naama</b>
<b>Examinatrice :</b>	<b>M<sup>me</sup> MOKHTARI Malika</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Tlemcen</b>
<b>Encadreur :</b>	<b>M<sup>r</sup> GUENFOUD Fouad</b>	<b>Maitre de Conférences</b>	<b>Université de Tlemcen</b>

Année universitaire : 2018-2019

*Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)  
13000 Tlemcen - Algérie*

---

## Remerciements

---

*Ce travail de mémoire a été effectué au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement **LCIE** de l'université ABOU BEKR BELKAID de Tlemcen.*

*Nous commençons par remercier **ALLAH** d'avoir eu la bonté de nos entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de nous cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette mémoire de master.*

*Nous tenons tout particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à Madame **MOKHTARI Malika**, Professeur à l'université de Tlemcen et directrice du laboratoire de chimie inorganique et environnement "**LCIE**" d'avoir accepté de nous accueillir au sein de son laboratoire.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères gratitude à Monsieur **GUENFOUD Fouad**, Maitre de conférences à l'université de Tlemcen pour nous avoir encadrés et dirigés tout au long de ce travail ainsi que pour les discussions enrichissantes. Merci pour ses conseils, ses orientations, sa disponibilité et ses encouragements.*

*Nous tenons à remercier Monsieur **FERRAH Nacer**, Maitre de conférences à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury et d'examiner ce travail.*

*Nous exprimons nos sincères remerciements à toute l'équipe de formation du laboratoire **LCIE** de leur bien vaillance à nous transmettre le maximum de leurs connaissances.*



*HAMDOUN Mohammed et HAMRI Abdeldjalil*

# **Dédicaces**

---

---

## ***A mes chers parents Nacira et Benamar***

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour inconditionnel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis ma naissance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.*

*Puisse Dieu, le tout Puissant, vous accorder santé, bonheur et longue vie.*

## ***A ma Sœur Sarah***

*Aucune dédicace ne peut exprimer mon amour et ma gratitude de t'avoir comme sœur. Je ne pourrais jamais imaginer la vie sans toi, tu comptes énormément pour moi, tu es la sœur qui assure son rôle comme il faut, je n'oublierais jamais ton encouragement et ton soutien le long de mes études, je t'estime beaucoup et je t'aime beaucoup. Je te souhaite beaucoup de succès, de prospérité et une vie pleine de joie et de bonheur.*

*Tu es ma fierté **Docteur Hamdoun Sarah.***

## ***A mon grand frère Abdelkrim et sa femme Meriem qui vivent à l'étranges***

*Que j'aurais bien aimé qu'ils assistent à ma soutenance et Qui ont toujours été là pour m'encourager et penser à mon avenir, je leurs souhaitent une vie pleine de bonheur de succès et surtout de la bonne santé. Merci*

## ***A mes amis de toujours : Fares, Salim, Bilel, Walid, Abdou, zakaria, Ilies...***

*En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble.*

## ***A Newfel mon ami d'enfance, mon colocataire de chambre...***

*Tu étais, tu es et tu seras toujours mon meilleur ami, je te souhaite que de bonheur, de réussite dans ta vie et je suis toujours là a tes coté comme tu étais toujours là pour moi...*



**HAMDOUN Mohammed**

# **Dédicaces**

---

---

## ***A mes chers parent Fatima et Benamar***

*A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.*


 *HAMRI Abdeldjalil*

## ***Enfin à ma promo***

*Les mots sont insuffisants pour nous décrire mais nous vous résume dans un seul mot « vous êtes notre famille »*

*Nous sommes heureux de vous connaître tous homme et femme et aussi nous sommes tristes au même temps parce qu'on arrive à la fin ; nous vous disent au revoir mais pas Adieu inchalah nous seront toujours en contact.*

*Ont vous aiment tous mes chers ami(e)s*

 *HAMDOUN Mohammed et HAMRI Abdeldjalil*

*Liste des figures*

Figures N°	Titre	Page
<b>Figure 1</b>	Structure générale d'une pérovskite.	3
<b>Figure 2</b>	La structure de la pérovskite ABO <sub>3</sub> .	4
<b>Figure 3</b>	Schéma des bandes d'un semi-conducteur.	6
<b>Figure 4</b>	Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique	7
<b>Figure 5</b>	Étapes d'un procédé catalytique	14
<b>Figure 6</b>	Schéma présente principe de la photocatalyse	15
<b>Figure 7</b>	Domaines d'application de la photocatalyse	16
<b>Figure 8</b>	Schéma de la position des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs utilisés en photocatalyse	18
<b>Figure 9</b>	Schéma d'octaèdre TiO <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , maille élémentaire de l'anatase, du rutile et de la brookite	18
<b>Figure 10</b>	Répartition des parts de marché du TiO <sub>2</sub> , chiffres TRONOX 2007	19
<b>Figure 11</b>	Organigramme de synthèse par la méthode de Co-précipitation	24
<b>Figure 12</b>	Autoclave et ces principaux composants.	25
<b>Figure 13</b>	Organigramme de synthèse par la méthode de l'hydrothermale.	26
<b>Figure 14</b>	Réacteur employé pour la photodégradation du colorant.	27
<b>Figure 15</b>	Spectrométrie OPTIZEN.	28
<b>Figure 16</b>	l'appareil de DCO utilisé dans mon travail.	31
<b>Figure 17</b>	Diffractogramme du photocatalyseur TiCeO <sub>3</sub> préparé par la méthode de Co-précipitation.	32
<b>Figure 18</b>	Spectre IR du matériau TiCeO <sub>3</sub> préparé par la méthode Co-précipitation.	34
<b>Figure 19</b>	Micrographies MEB/EDX du matériau TCOco.	35
<b>Figure 20</b>	Diffractogramme du photocatalyseur TiCeO <sub>3</sub> préparé par la méthode de l'hydrothermale	36
<b>Figure 21</b>	Spectre IR du matériau TiCeO <sub>3</sub> préparé par la méthode hydrothermale.	38
<b>Figure 22</b>	Micrographies MEB/EDX du matériau TCOhy.	39

<b>Figure 23</b>	Spectre d'absorption du colorant RB5 dans le domaine de l'UV-Visible.	40
<b>Figure 24</b>	Courbe d'étalonnage pour le dosage du colorant RB5 par spectrophotométrie UV-vis.	41
<b>Figure 25</b>	Effet du pH initial durant la dégradation photocatalytique de RB5 par le photocatalyseur TCOco	42
<b>Figure 26</b>	Effet de la masse du photocatalyseur TCOco durant la dégradation photocatalytique de RB5	43
<b>Figure 27</b>	Effet du pH initial durant la dégradation photocatalytique de RB5 par le photocatalyseur TCOhy	44
<b>Figure 28</b>	Effet de la masse du photocatalyseur TCOhy durant la dégradation photocatalytique de RB5	44
<b>Figure 29</b>	Cinétique de la dégradation du RB5 par les deux photocatalyseurs TCOco et TCOhy	45
<b>Figure 30</b>	Abattement de la DCO après 3 heures de dégradation photocatalytique du RB5 par les deux matériaux TCOco et TCOhy.	46

## Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
<b>Tableau 1</b>	Oxydation catalytique complète sur des oxydes type pérovskite.	9
<b>Tableau 2</b>	Caractéristiques des différents produits chimiques.	21
<b>Tableau 3</b>	Propriétés physico-chimique de RB5.	22
<b>Tableau 4</b>	Valeurs des $2\theta$ , hkl de l'anatase.	32
<b>Tableau 5</b>	Valeurs des $2\theta$ , hkl de Cerianite.	32
<b>Tableau 6</b>	Valeurs des $2\theta$ , hkl de Cerium Oxide.	33
<b>Tableau 7</b>	Valeurs des $2\theta$ , hkl, de $\text{TiCe}_{0.66}\text{O}_3$ (JCPDS : 01-070-3939)	37
<b>Tableau 8</b>	Valeurs des $2\theta$ , hkl, de Cerianite-(Ce) (JCPDS : 01-073-6318)	37
<b>Tableau 9</b>	Valeurs des $2\theta$ , hkl, de Rutile ( $\text{TiO}_2$ ). (JCPDS : 01-071-4809)	37

Liste des abréviations

**h+**: Trou positif.

**mL** : Millilitre.

**mn** : Minute.

**pH** : Potentiel d'hydrogène.

**POA** : Procédé d'Oxydation Avancée.

**UV-Vis** : Ultraviolet- Visible.

**V** : Volume de la solution.

$\lambda$  : Longueur d'onde de la radiation (nm).

**R<sub>A</sub>** : Rayon du cation du site A.

**R<sub>B</sub>** : Rayon du cation du site B.

**R<sub>O</sub>** : Rayon de l'anion oxygène.

**C<sub>t</sub>** : Concentration du substrat à l'instant t (mol L<sup>-1</sup>).

**C<sub>t</sub>** : Concentration du substrat à l'instant t (mol L<sup>-1</sup>).

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du substrat (mol L<sup>-1</sup>).

**k<sub>app</sub>** : Représente la constante de vitesse de réaction du pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>).

**RB5** : Colorant black 5.

**TCOco** : Le produit TiCeO<sub>3</sub> préparé la méthode de Co-précipitation.

**TCOhy** : Le produit TiCeO<sub>3</sub> préparé la méthode hydrothermale.



<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Synthèse Bibliographique</b>	
<b>PARTIE A : LES MATERIAUX PEROVSKITES (ABO<sub>3</sub>)</b>	
I. Introduction.....	3
II. Structure cristalline.....	3
III. Propriétés des pérovskites .....	5
III.1. Propriétés électriques.....	5
III.1.1. Semi-conductrice.....	5
III.1.2. Ferroélectricité .....	6
III.1.3. Piézoélectricité.....	7
III.1.4. Ferromagnétisme.....	7
III.2. Propriétés catalytiques des matériaux–pérovskite.....	8
III.2.1. L'oxydation catalytique des pérovskites.....	8
IV. Méthode de préparation.....	9
IV.1. Synthèse par voie humide.....	10
a. Hydrothermale.....	10
b. Procédé sol-gel.....	11
c. Co-précipitation.....	12
d. Combustion.....	13
IV.2. Synthèse par réaction à l'état solide.....	13
<b>PARTIE B : PHOTOCATALYSE HETEROGENE</b>	
I. Introduction .....	14
II. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	15
III. Application des pérovskites dans la phtocatalyse.....	16
IV. Matériaux photocatalytiques.....	17
V. Paramètres physiques.....	19

a. Influence de la masse $\text{TiO}_2$ .....	19
b. Influence de la température.....	19
c. Influence de la longueur d'onde d'excitation.....	20
d. Influence de l'irradiation.....	20
e. Influence du taux d'humidité relative.....	20

## **Chapitre II : *Partie expérimentale***

I. Les produits chimiques utilisés .....	21
I.1. Produits.....	21
I.2. Polluant : Réactive Black 5.....	22
I.3. Préparation des photocatalyseurs de type $\text{TiCeO}_3$ .....	23
I.3.1. Préparation de $\text{TiCeO}_3$ par la méthode de co-précipitation.....	23
I.3.2. Préparation de $\text{TiCeO}_3$ par un traitement hydrothermale.....	25
II. Dispositifs expérimentaux.....	27
II.1. Photoréacteur et source d'irradiation.....	27
a. Photoréacteur.....	27
b. La lampe.....	28
III. Techniques d'analyses.....	28
III.1. Spectrophotométrie UV/Visible.....	28
III.2. Diffraction des rayons X « DRX ».....	28
III.3. Analyse microstructurale « MEB ».....	29
III.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	29
III.5. Détermination de la demande chimie en oxygène (DCO).....	29
III.5.1. Principe.....	30
III.5.2. Mode Opérateur.....	30

**Chapitre III : Résultat et discussion**

I. Caractérisation physico-chimique des oxydes $\text{TiCeO}_3$ préparé par la méthode Co-précipitation.....	33
I.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	33
I.2. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF).....	33
I.3. Microscope électronique à balayage.....	35
II. Caractérisation physico-chimique des oxydes $\text{TiCeO}_3$ préparé par la méthode hydrothermale.....	36
II.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	36
II.2. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF).....	38
II.3. Microscope électronique à balayage.....	39
III. Analyse du colorant RB5.....	40
III.1. Balayage spectral.....	40
III.2. Courbe d'étalonnage.....	41
IV. Activité photocatalytique des deux photocatalyseurs $\text{TCOco}$ et $\text{TCOhy}$ .....	41
IV.1. Photocatalyseur $\text{TCOco}$ .....	41
a. Effet de pH initial.....	41
b. Effet de concentration de photocatalyseur.....	42
IV.2. Photocatalyseur $\text{TCOhy}$ .....	43
a. Effet de pH initial .....	43
b. Effet de concentration de photocatalyseur.....	44
V. Étude cinétique de la dégradation photocatalytique du RB5 avec les deux photocatalyseurs $\text{TCOco}$ et $\text{TCOhy}$ dans les conditions optimales.....	45
V.1 Suivi de la minéralisation du RB5 par mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) .....	46
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>47</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>48</b>

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités industrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau. Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Toutefois l'utilisation de ces eaux usées dans l'agriculture exige que ces eaux respectent les législations en vigueur.

Certains de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à se dégrader, d'autres parviennent à se dégrader partiellement, mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ.

L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficace capable de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les procédés d'oxydation avancée (POA) apparaissent comme des procédés de choix, car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Contrairement aux procédés conventionnels et classiques (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques...) qui ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse.

Les polluants organiques persistants comptent parmi les produits industriels les plus dangereux rejetés chaque année par l'homme et affectent périlleusement l'environnement.

C'est pour cette raison que nous cherchons à les dégrader et les détruire par des procédés moins coûteux et plus efficaces.

Ce mémoire est organisé en trois chapitres :

Au premier chapitre, une synthèse bibliographique, subdivisée en deux grandes parties, en l'occurrence :

**Parties A** : décrit les matériaux pérovskites ( $ABO_3$ ).

**Parties B** : donne un aperçu général sur la photocatalyse hétérogène.

Dans le second chapitre, consacré aux techniques expérimentales, nous décrivons les méthodes expérimentales, le matériel et les réactifs employés, les dispositifs expérimentaux.

Nous nous concentrons dans le troisième chapitre résultats et discussion sur la dégradation de colorant Black 5 par le procédés photocatalyse hétérogène de photocatalyseurs préparés par hydrothermale et Co-précipitation en étudiant les paramètres : l'effet du pH, l'effet de concentration de photocatalyseur.

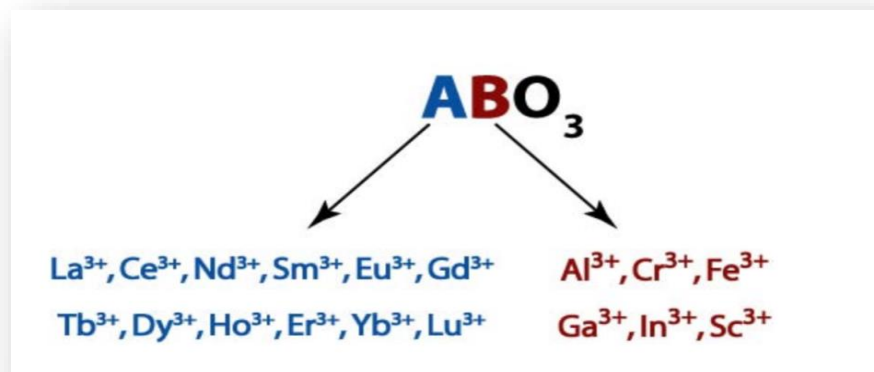
Enfin, ce mémoire est clôturé par une conclusion qui rassemble l'essentiel des résultats obtenus.

L'originalité de ce travail et d'après les recherches bibliographiques effectuées, est l'absence de publications qui traitent la dégradation par le photocatalyseur  $\text{TiCeO}_3$  par les procédés d'oxydation avancée POAs.

## Partie A : Les matériaux pérovskites ( $ABO_3$ )

### I. Introduction :

La pérovskite, désignait à l'origine le minéral rare que l'on trouve sur Terre, avec La structure de  $ABO_3$ . Le composé chimique a été découvert dans la montagne de l'Oural par Gustav Rose en 1839, du nom du russe Lev Alekseïevitch Perovski (1792 - 1856) [1]. Les pérovskites sont une classe de matériau décrite par la formule  $ABO_3$ , A est un cation alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare ( $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  ...), et B est un cation de transition ( $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$  ...) [2].



**Figure 1** : Structure générale d'une pérovskite.

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B ou sur les anions oxygènes. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des ions occupant les sites A, B et O. [3]

Les pérovskites sont des composés aux applications technologiques potentielles diverses (supraconducteur, matrice de stockage des radioéléments, photocatalyseur).

### II. Structure cristalline :

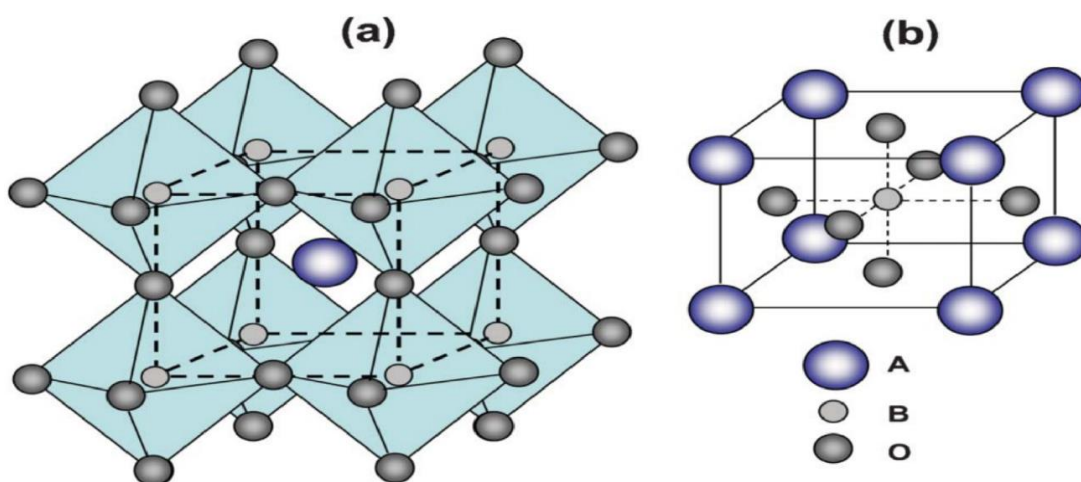
La structure pérovskite simple idéale peut être considérée comme une structure cubique compacte dans laquelle l'oxygène et les cations du site A sont empilés en couches cubiques compactes de long de la direction cubique [4] (Fig.2). Les pérovskites sont généralement représentées par un empilement d'octaèdres  $BX_6$  liés entre eux par leurs sommets. Les cations B sont en coordinence 6 et les cations A localisés dans la cavité cuboctaédrique formée par

les octaèdres  $BX_6$  [5]. Le cation du site A a normalement une taille supérieure ( $1,10-1,80\text{\AA}$ ) tandis que le cation du site B a une taille moyenne ( $0,62-1,00\text{\AA}$ ) sur lequel le cation du site A est entouré de 12 anions oxygène et le cation du site B est entouré de 6 anions oxygène [6,7]. Du point de vue géométrique, une coordination octaédrique stable au sein des oxydes de pérovskite est favorable lorsque le rayon de cation du site B est supérieur à  $0,51\text{\AA}$  [8]. Pendant ce temps, le sous-réseau squelettique de  $BO_3$  peut encore être stabilisé par de gros cations de site A en coordination octaédrique au centre de huit octaèdres de  $BO_6$ . La présence de cations petits ou grands de sites A peut déformer le sous-réseau squelettique de  $BO_6$  par rapport à la représentation cubique idéale. La limite inférieure du rayon de cation du site A est normalement de  $0,9\text{\AA}$ . Certaines autres géométries cristallines telles que l'orthorhombique ou le rhomboèdre sont privilégiées si cette distorsion est trop importante. La taille limite des cations des sites A et B qui peut être tolérée pour maintenir une structure spécifique est définie par le facteur de tolérance comme suit :

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \dots\dots\dots (1)$$

Où  $R_A$ ,  $R_B$  et  $R_O$  représentent respectivement le rayon du cation du site A, du cation du site B et de l'anion oxygène. [8]

Dans les oxydes de pérovskite,  $t$  égal 1 représente la formation de la structure cubique idéale, tandis que son écart par rapport à 1 indique un déséquilibre entre les longueurs des liaisons A-O et B-O à l'équilibre [9].



**Figure 2 :** La structure de la pérovskite  $ABO_3$ . (a) Octaèdre à angle droit ( $BO_6$ ) avec des ions A situés dans des interstices à 12 coordonnés. (b) cation du site B au centre de la cellule (reproduit de [10] avec la permission de la Société royale de chimie).

### III. Propriétés des pérovskites :

L'intérêt porté aux oxydes de structure pérovskite  $ABO_3$ , depuis de nombreuses années, résulte dans la facilité de changer la nature des cations A et B présents dans la structure. Les modifications de ces éléments entraînent un changement des propriétés intrinsèques du matériau laissant ainsi la porte ouverte à toutes sortes de propriétés physiques en fonction de la nature chimique et électronique des atomes A et B.[7,11]

#### III.1. Propriétés électriques :

On peut dire que les pérovskites, un véritable coffre au trésor pour la science des matériaux. Ces matériaux céramiques avec leur structure cristalline particulière présentent une variété étonnante de propriétés électroniques et magnétiques. Les propriétés électriques et magnétiques dépendent principalement de la configuration électronique des ions. Les pérovskites jouent un rôle important dans l'électronique moderne. Elles sont utilisées dans les mémoires, les condensateurs, les appareils à micro-ondes, les manomètres et l'électronique ultrarapide [12]. Elles sont supraconductrices à des températures relativement élevées, elles transforment la pression mécanique ou la chaleur en électricité (piézoélectricité), accélèrent les réactions chimiques (catalyseurs) et changent soudainement leur résistance électrique lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique (magnétorésistance). [13]

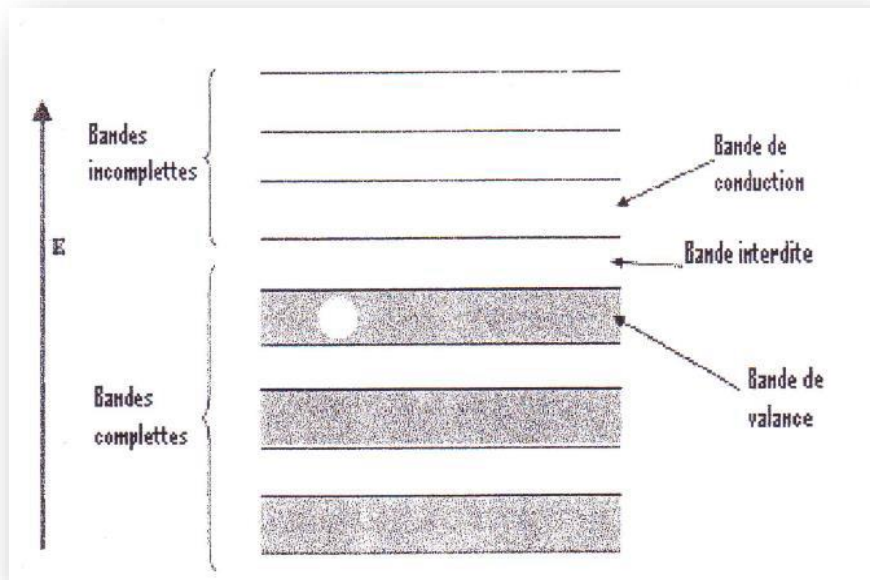
##### III.1.1. semi-conductrice :

Un semi-conducteur électrique est un corps dont la conductivité électrique croît avec la température. La semi-conductrice des oxydes mixtes résulte de leur écart à la stoechiométrie qui se manifeste par l'apparition de divers types de défaut (lacunes anioniques, cationiques).

On peut classer les semi-conducteurs comme : [13]

1. **Semi-conducteurs de type n** : les porteurs de charge majoritaires sont des électrons
2. **Semi-conducteurs de type p** : la conductivité électrique est assurée par les trous positifs qui correspondent physiquement à des lacunes électriques.





**Figure 3 :** Schéma des bandes d'un semi-conducteur.

Les oxydes mixtes des métaux de transition sont susceptibles de présenter des propriétés semi-conductrices soit de type p, soit de type n. [12]

De nombreuses études électrochimiques sur les électrodes à base de ces oxydes ont été effectuées en milieu aqueux. Elles ont révèlent un rôle électro catalytique important dans la réaction d'électrode à oxygène à température ambiante. [14]

### III.1.2. Ferroélectricité :

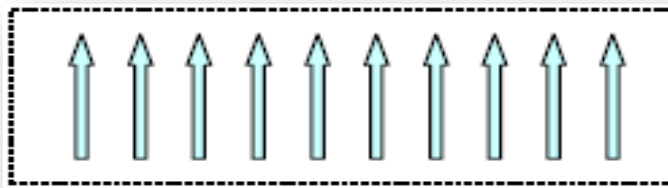
Un composé ferroélectrique est caractérisé par une température de transition structurale entre une phase haute température présentant un comportement paraélectrique (l'application d'un champ électrique induit une polarisation électrique qui s'annule en même temps que le champ) et une phase basse température présentant une polarisation spontanée  $P_s$  (Cette polarisation dépend de l'anisotropie de la structure cristalline) [15]. Dans la phase paraélectrique, le matériau est un diélectrique linéaire c'est-à-dire qu'une polarisation électrique apparaît lorsque l'on applique un champ électrique externe et disparaît lorsque le champ est nul. La phase Ferroélectrique présente une polarisation électrique spontanée  $P_S$  qui existe en l'absence de champ et dont la direction peut être modifiée par l'application d'un champ électrique externe. Cette polarisation est induite classiquement par le déplacement des barycentres des charges négatives et positives dans une maille, le plus souvent le long d'un axe cristallographique. Il est alors possible de réaliser un cycle d'hystérésis de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué. [16]

### III.1.3. Piézoélectricité :

Un matériau est piézoélectrique si sa structure cristalline ne présente pas de centre de symétrie. Tous les cristaux ferroélectriques sont donc piézoélectriques, la réciproque n'est pas vraie. On appelle piézoélectrique, un matériau capable de transformer une énergie mécanique en une énergie électrique et inversement. Ceci signifie que l'application d'une contrainte mécanique sur le cristal fait varier la polarisation électrique d'une grandeur  $P$ , c'est l'effet piézoélectrique direct. Inversement, l'application d'un champ électrique entraîne une déformation du matériau, c'est l'effet piézoélectrique inverse. La polarisation piézoélectrique  $\delta P$  peut être induite par une contrainte mécanique  $T$  ou par un champ électrique  $E$ . [15]

### III.1.4. Ferromagnétisme :

Dans un composé ferromagnétique, l'intégrale d'échange est positive ( $\theta_p$  est positive), ce qui conduit à un couplage parallèle des moments magnétiques (**Figure 4**). Il s'ensuit un alignement des moments magnétiques à l'échelle microscopique et l'apparition d'une aimantation spontanée microscopique sans champ magnétique appliqué. [15]



**Figure 4 :** Couplage parallèle des moments magnétiques dans un domaine ferromagnétique. Il existe une aimantation microscopique spontanée sans champ magnétique appliquée.

Cependant, à l'échelle macroscopique, l'application d'un champ magnétique est nécessaire pour saturer entièrement l'échantillon. Ceci s'explique par la présence de domaines ferromagnétiques, dans lesquels l'aimantation saturée localement n'est pas dirigée de la même façon pour tous les domaines. Landau et Lifshitz ont montré que cette structure en domaines est la configuration énergétique la plus favorable lorsque l'énergie d'échange entre en compétition avec l'énergie d'anisotropie magnéto cristalline. [15]

Un composé ferromagnétique est caractérisé par l'apparition à la température de Curie d'une aimantation spontanée  $M_S$  correspondant à la mise en ordre des spins et cela même en l'absence de champ magnétique externe. Le ferromagnétisme ne peut être expliqué qu'en tenant compte des interactions entre les moments magnétiques. Cet ordre magnétique est issu

de la compétition entre deux énergies : l'énergie d'échange et l'énergie d'agitation thermique. [16]

### III.2. Propriétés catalytiques des matériaux-pérovskites :

#### III.2.1 L'oxydation catalytique des pérovskites :

L'oxydation catalytique sur les oxydes type-pérovskite a été rapportée la première fois en 1952 par Parravano [17]. Cependant, les études qui ont considérablement stimulé l'intérêt pour la catalyse des pérovskites ont été entreprises au début des années 70. Meadowcroft et coll [18] ont signalé que  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  a montré des activités catalytiques élevées comparables à celles d'un catalyseur de platine pour la réduction électrochimique de l'oxygène. Peu après, il est clairement apparu que les pérovskites à base de Co et de Mn sont des catalyseurs actifs en phase gazeuse pour l'hydrogénation et l'hydrogénolyse de cis-2-butène [19,20], l'oxydation du CO [21] et la réduction du  $\text{NO}_x$  [22]. Ces résultats ont enclenché par la suite beaucoup d'études, destinées à expliquer le potentiel des catalyseurs de pérovskites pour l'usage dans l'électrocatalyse, le traitement des gaz d'échappement d'automobile et la combustion catalytique. Les catalyseurs choisis parmi ceux utilisés comme catalyseurs d'oxydation complète pour les hydrocarbures CO, C1-C4, méthanol et  $\text{NH}_3$  sont énumérés dans le tableau 1.

Indépendamment des applications pratiques, beaucoup d'études de base ont été effectuées pour élucider des corrélations entre l'état chimique et la catalyse des solides pérovskites. Les principes fondamentaux suivants s'appliquent de ce fait à :

- De nombreuses combinaisons des cations A (catalytiquement inactifs) et de B (catalytiquement actifs) donnent les oxydes de type-pérovskite ( $\text{ABO}_3$ ). En outre, la substitution partielle d'autres cations pour les sites A et B est presque toujours possible sans modifier la structure pérovskite.
- Les combinaisons appropriées et la substitution partielle des cations dans les sites A et B provoquent la valence mixte des cations de site B (ou des lacunes positives) et/ou des ions d'oxydes vacants.
- L'introduction de tels défauts cause des modifications aux propriétés chimiques ou de transport des oxydes, et ceci affecte, directement ou indirectement, les propriétés catalytiques des oxydes.

**Tableau 1** : Oxydation catalytique complète sur des oxydes type pérovskite.[23]

Réaction	Catalyseur
$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	LaBO <sub>3</sub> (B = 3d métal de transition) LnCoO <sub>3</sub> (Ln : terre rare) BaTiO <sub>3</sub> La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> (A= Sr, Ce) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (A = Pb, Sr, K, Ce) La <sub>0.7</sub> A <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> (A = Sr, Pb) LaMn <sub>1-y</sub> B <sub>y</sub> O <sub>3</sub> (B = Co, Ni, Mg, Li) LaMn <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> O <sub>3</sub> LaFe <sub>0.9</sub> B <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub> (B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> BO <sub>3</sub> (A= Sr, Ce et B = Mn, Co)
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	LaBO <sub>3</sub> (B = métal de transition) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba, Ce) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (A = Ca, Sr) La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> CrO <sub>3</sub>
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2.5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	LaBO <sub>3</sub> (B = Co, Mn) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (A = Sr, Pb)
$\text{C}_3\text{H}_6 + 4.5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	LaBO <sub>3</sub> (B = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) La <sub>0.85</sub> A <sub>0.15</sub> CoO <sub>3</sub> (A = La, Ca, Sr, Ba) La <sub>0.7</sub> Pb <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>
$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	LnBO <sub>3</sub> (Ln = terre rare, B = Co, Mn, Fe) La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> BO <sub>3</sub> (B = 3d métal de transition) La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub> (Ln = terre rare) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> (A = Sr, Ce, Ca) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> (A= Sr, Ce, Hf) La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> (A = Sr, Ce)
$\text{i-C}_4\text{H}_8 + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	LaBO <sub>3</sub> (B= Cr, Mn, Fe, Co, Ni)
$\text{n-C}_4\text{H}_{10} + 6\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Co <sub>1-y</sub> B <sub>y</sub> O <sub>3</sub> (B = Mn, Fe)
$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	LnBO <sub>3</sub> (Ln = terre rare, B = Cr, Mn, Fe, Co) La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub> (Ln = terre rare)
$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{NO}$	La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>

#### IV. Méthode de préparation :

La chimie du solide offre divers modes de préparation des catalyseurs oxyde mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés catalytiques de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but étant aussi d'augmenter leurs surfaces spécifiques, ce qui leur confère une activité catalytique plus élevée par effet géométrique. Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, comme la voie sol-gel, la méthode de Co-précipitation, synthèse par voie à l'état

solide,...etc. Ces méthodes vont être recensées et comparées afin d'essayer de déterminer la plus avantageuse du point de vue de la catalyse. Les critères retenus sont la valeur de la surface spécifique, les températures et les durées de calcination, la pureté de la phase obtenue. [13].

#### IV.1. Synthèse par voie humide :

##### a. Hydrothermale :

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou hydroxydes.

La méthode est utile pour des oxydes métalliques qui ne sont pas solubles dans l'eau à pression atmosphérique, mais qui le deviennent dans l'eau surchauffée du dispositif hydrothermale.

La réaction se produit entre 100 et 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa [24]. Il est important de noter que la pression générée par le système est la fonction du taux de remplissage de la cuve, de la température de chauffage ainsi que des réactifs utilisés. Si la température et la pression sont insuffisantes pour dissoudre les matériaux de départ, on peut ajouter des sels de métaux alcalins dont les anions forment des complexes permettant de solubiliser le solide.

D'autres paramètres qui interviennent dans cette méthode de synthèse sont : le temps, la température, le pH et comme cité auparavant la nature des réactifs [25]. Les inconvénients de la synthèse hydrothermale sont principalement liés au grand nombre de variables qui interviennent : les réactifs utilisés, les conditions de la température et de la pression, le temps de réaction, les conditions de pH du milieu,... du fait de ce grand nombre de paramètres lors de la synthèse, les réactions sont parfois non-reproductibles et conduisent souvent à l'obtention de produits polyphasiques [25].

Cette méthode a des avantages suivants [26] :

- ✓ L'utilisation de températures inférieures à celles utilisées dans les méthodes traditionnelles ou sol-gel et un taux de dépôt relativement élevé,
- ✓ La possibilité de préparer des phases qui sont stabilisées sous pression et à températures élevées.
- ✓ Homogénéité
- ✓ Obtention des particules ultrafines qui ne nécessitent pas le broyage.

**b. Procédé sol-gel :**

Les termes sol et gel ont été empruntés à la science des colloïdes, discipline introduite par Graham en 1861. [12]

Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Afin que les particules solides, plus denses que le liquide, restent dispersées, leur taille doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion (mouvement brownien, interaction de Van der Waals) restent supérieures aux forces de gravitation. Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué de macromolécules, le gel est appelé polymérique. [12]

Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir une opération d'évacuation du solvant. On est amené à distinguer deux types de gels secs :

- ✓ **Les xérogels** : le séchage intervient par évaporation à pression atmosphérique et permet d'obtenir un matériau massif ou une poudre [27].
- ✓ **Les aérogels** : le départ du solvant est réalisé par évacuation hypercritique conduisant à un matériau de très faible densité [28].

Dans certains des procédés sol-gel, l'utilisation d'alcoxydes métalliques coûteux rendant difficile le contrôle de l'état du procédé conduit à utiliser la technique polymérique sol-gel de Pechini à faible coût, basée sur l'utilisation de sels métalliques, un acide qui est principalement l'acide citrique en tant qu'agent de chélation et l'éthylène glycol pour établir une réaction d'estérification avec l'acide citrique [29-30]. Le procédé sol gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films. Lors d'une synthèse par voie sol-gel dite « aux citrates », les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique. Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques.

Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux. [12]

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage. Selon les conditions de mise en œuvre (en masse, dépôt de films, précipitation...) et de traitement (chimique, physique, thermique...), des matériaux de formes (matériaux massifs, couches minces, fibres, poudres) et de structures (denses, méso poreux, ultra poreux) très variées peuvent être préparés. [12]

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Un secteur particulièrement exploité est celui de l'optique, l'incorporation de colorants, de semi-conducteurs, de particules métalliques, de terres rares permet de développer des systèmes, tels des cellules solaires, des lasers à colorant, des miroirs à conjugaison de phase, des luminophores, ... [12]

Au cours du processus sol gel se produisent des réactions constituant peu à peu les liens présents dans le matériau final et selon leur degré d'avancement se succèdent plusieurs états de la matière :

- ✓ Le sol qui est une suspension stable et transparente dans un liquide d'identités moléculaires ou de particules plus ou moins denses de taille comprise entre 1 et 100 nm.
- ✓ Le gel qui est un réseau tridimensionnel solide continu dans un liquide. Le point de transition sol-gel est défini par le moment où un amas polymérique atteint la taille du récipient. La viscosité du sol, qui augmentait avec la croissance de la taille des particules, diverge alors et le solide formé acquiert un module élastique.
- ✓ Le gel sec qui est un solide amorphe et poreux obtenu par évaporation du liquide (xérogel ou aérogel selon les conditions du séchage).
- ✓ Le matériau final, cristallisé, densifié et débarrassé des résidus réactionnels par recuit à plus hautes températures. [12]

### c. Co-précipitation :

La méthode de synthèse par Co-précipitation, proposée par Wackowski et ses collaborateurs utilisent du nitrate d'ammonium, ajouté dans la solution des précurseurs de la

pérovskite. Le produit obtenu est décomposé à 300°C et puis calciné dans l'oxygène à 500°C. Sont obtenus de cette façon des pérovskites avec des surfaces spécifiques de 30 m<sup>2</sup>/g.

Les précurseurs des sites A et B de la structure pérovskite (acétate, chlorure, nitrate) sont mélangés dans l'eau. Toutes les espèces sont ensuite précipitées à pH basique sous forme d'oxalate ou de hydroxyde, après les étapes intermédiaires de décantation, rinçage et filtration le précipité subit un lavage destiné à casser les agglomérats. Les qualités chimiques (stœchiométrie, homogénéité) et physique (granulométrie, forme des grains) de ces poudres sont bonnes. Les paramètres suivants ont une grande importance :

- Contrôle du pH
- Temps d'agitation
- Ordre d'introduction des réactifs dans la solution basique.
- Contrôle de la température ambiante [31].

Les Nouvelles méthodes de Co-précipitation assistée par ultrasons et par micro-ondes avec de l'acide octanoïque comme surfactant organique a été tentée et comparée en ce qui concerne la caractérisation par FTIR, XRD, SEM, EDS et VSM. [32]

#### **d. Combustion :**

Cette méthode repose sur la combustion de précurseur pour former la phase pérovskite. Une solution acide contenant les ions métalliques (La, Sr, Fe, Mn,...) et le combustible (saccharose, urée, glycine, acide citrique) est chauffée afin d'obtenir une résine, puis séchée. La mousse solide ainsi obtenue est ensuite enflammée dans un réacteur et les cendres produites broyées après combustion pour obtenir la poudre finale. Cette poudre peut-être une phase pérovskite pure ou nécessiter une calcination supplémentaire. [13]

#### **IV.2. Synthèse par Réaction à l'état solide :**

La synthèse des oxydes (pérovskites) par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées dans la chimie du solide. A la base de cette méthode se trouve la réaction par traitement thermique entre deux ou plusieurs substances sous forme solide qui sont initialement mélangées. Les réactifs, des oxydes et/ou des carbonates sous forme de poudres, sont pesés en quantités stœchiométriques et mélangés soigneusement par broyage dans un mortier. La poudre est ensuite soumise à des traitements thermiques successifs jusqu'à l'obtention d'une seule phase [3].



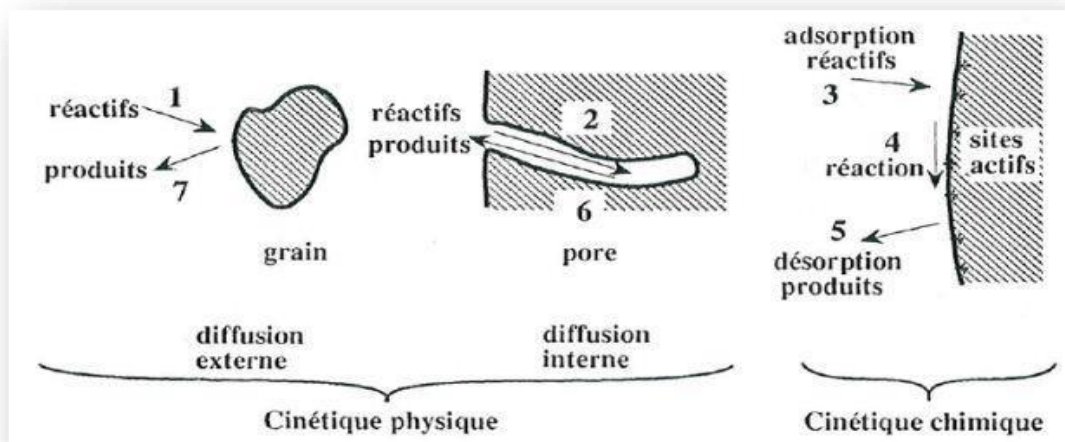
## *Partie B : La photocatalyse hétérogène*

### I. Introduction :

La **catalyse** est l'action d'une substance, le catalyseur, sur une réaction chimique thermodynamiquement possible afin d'en accélérer sa vitesse, sans qu'il n'intervienne dans son équation bilan [33]. On différencie deux types de catalyse : la catalyse homogène pour laquelle catalyseur et réactifs forment une seule phase, et la catalyse hétérogène où catalyseur et réactifs forment des phases bien distinctes.

La **photocatalyse** implique la photoexcitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée, et peut se définir comme « une augmentation de la vitesse d'une réaction chimique impliquant des réactifs adsorbés sous l'action de la lumière en présence d'une substance appelée photocatalyseur qui absorbe un quanta de lumière ». [34]

Un processus photocatalytique peut donc, à l'instar des processus catalytiques, être divisé en une succession d'étapes indépendantes (figure 5) [35] :



**Figure 5.** Étapes d'un procédé catalytique [35].

1. transfert externe des réactifs du fluide à la surface
2. diffusion interne des réactifs au sein du solide poreux
3. adsorption des réactifs sur un site actif
4. réaction chimique en phase adsorbée
5. désorption des produits de réaction
6. diffusion interne des produits au sein des pores
7. diffusion externe des produits dans le fluide

La cinétique globale du procédé est déterminée par l'ensemble de ces étapes : les étapes 1, 2, 6 et 7 sont liées aux transferts de matières et forment la composante physique de la cinétique globale, tandis que les étapes 3, 4 et 5 sont liées à l'adsorption et aux réactions et déterminent la cinétique chimique du processus. [36]

## II. Principe de la photo-catalyse hétérogène :

Une réaction de photo-catalyse hétérogène peut être globalement assimilée à une réaction d'oxydo-réduction qui se produit à la surface d'un semi-conducteur. Ce dernier est activé par des photons caractérisés par une énergie qui varie d'un semi-conducteur à l'autre.

Le principe de la photo-catalyse hétérogène repose sur l'irradiation du semi-conducteur par des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite. De cette absorption résulte une activation du semi-conducteur. Cette dernière se traduit par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, donnant ainsi naissance à une paire (e<sup>-</sup>/t<sup>+</sup>). Ces deux porteurs de charge peuvent soit se recombiner dégageant de la chaleur, soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur. [37]

Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur).

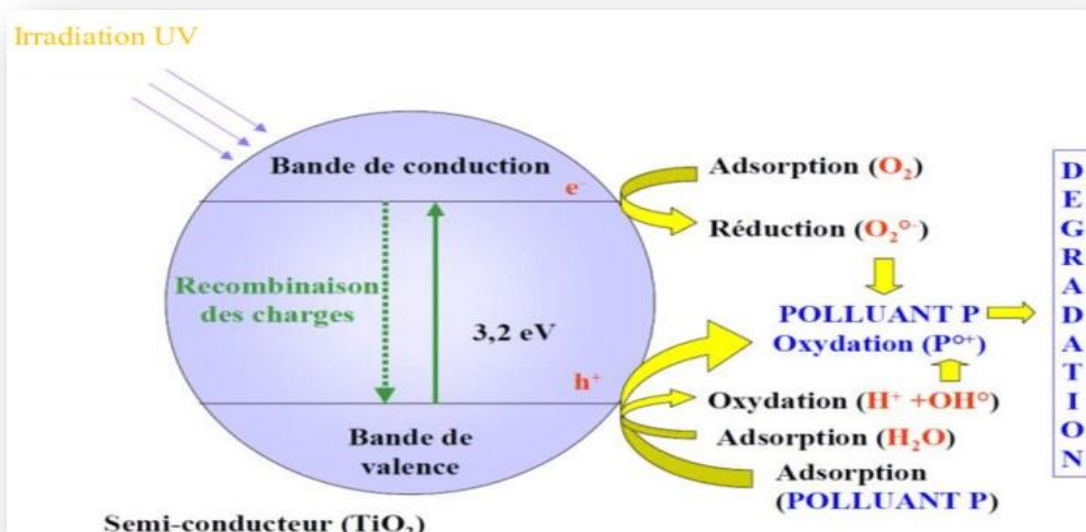


Figure 6 : Schéma présente principe de la photocatalyse [38].

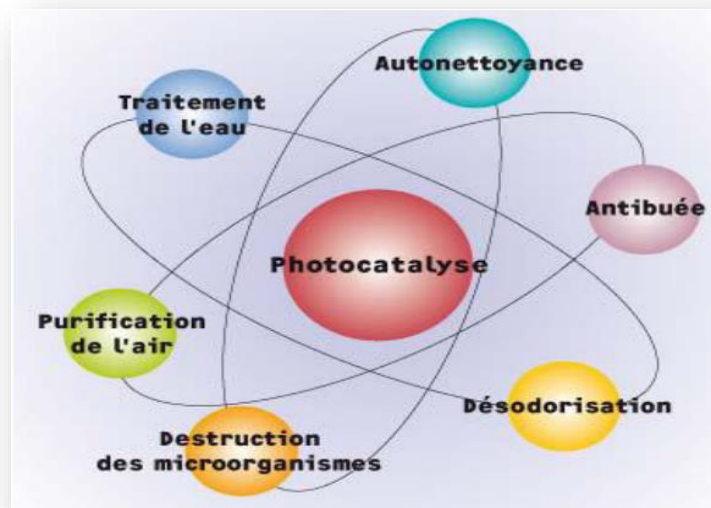


Figure 7. Domaines d'application de la photocatalyse.

La figure 7 présente les principales applications de la photocatalyse, ou plus globalement des matériaux incorporant du dioxyde de titane. Même si historiquement les premiers travaux majeurs ont concerné dès 1972 la **production d'hydrogène** par photodissociation de l'eau au sein d'une cellule photoélectrochimique, les applications environnementales sont rapidement devenues le domaine de prédilection des recherches en photocatalyse avec l'émergence de procédés de traitement de l'air et de l'eau, ainsi que le développement de revêtements autonettoyants comme applications commerciales potentielles majeures [36].

### III. Application des pérovskites dans la photocatalyse :

Du point de vue de la photocatalyse, les structures en pérovskite peuvent offrir des avantages significatifs par rapport aux oxydes binaires correspondants pour plusieurs raisons. Certaines pérovskites présentent une activité élevée pour la photocatalyse, à la fois dans le traitement des eaux usées et l'électrolyse de l'eau [39-40]. Ces matériaux peuvent être utilisés comme photocatalyseurs pour la réaction de dissociation de l'eau pour produire de l'hydrogène et de la photo-dégradation de colorants organiques dans les eaux usées, ainsi que pour les photoanodes en DSSC et des absorbeurs de lumière avec le développement d'un certain type de cellule solaire, appelé pérovskite à base de cellules solaires[41].

- Premièrement, les pérovskites pourraient offrir des potentiels de bord de bande favorables permettant diverses réactions photoinduites. Par exemple, par rapport aux oxydes binaires, plusieurs pérovskites ont des énergies de bande de conduction (BC) suffisamment cathodiques pour permettre le dégagement d'hydrogène.

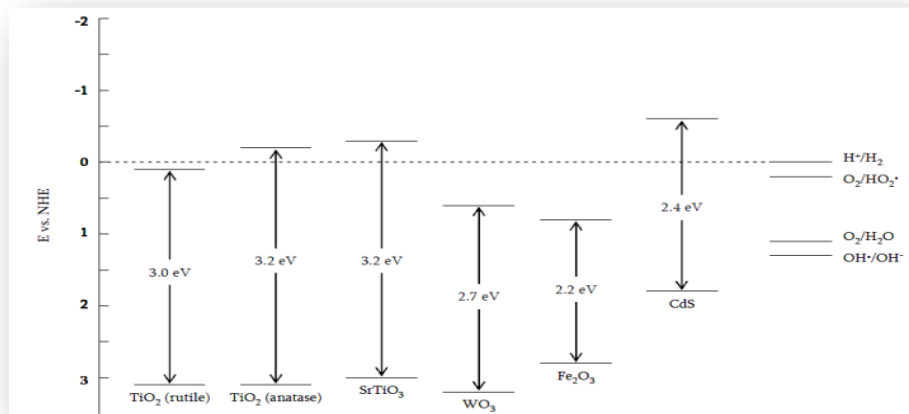
- Deuxièmement, les cations des sites A et B dans le réseau donnent une portée plus large pour concevoir et modifier la structure de la bande ainsi que d'autres propriétés photophysiques. Dans le cas de doubles pérovskites telles que  $A_2B_2O_6$ , on sait que l'occupation stœchiométrique de deux cations au site B est bénéfique pour la photocatalyse à la lumière visible.
- Troisièmement, certaines études ont montré qu'il existe des composés de pérovskite présentant des effets ferroélectriques, ferromagnétiques ou piézoélectriques, il est nécessaire de mieux comprendre la corrélation entre ces effets et l'activité photocatalytique. [42]

Les photocatalyseurs à pérovskite ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur potentiel actif en lumière visible. Il est essentiel de passer en revue les travaux en cours sur les photocatalyseurs à base de pérovskite pilotés par la lumière visible afin de donner un aperçu général et des orientations futures possibles. Shi et al. A rapporté une revue générale de photocatalyseurs à base de pérovskite actifs sous UV et lumière visible [44]. Enfin, des progrès importants ont été accomplis dans le développement des pérovskites à lumière visible au cours des dernières années. Cette évolution a jeté de bonnes bases pour les travaux futurs dans ce domaine. Une meilleure compréhension des facteurs structurels cristallins et électroniques à la base de l'activité photocatalytique est nécessaire pour le développement futur de pérovskites efficaces pilotées par la lumière visible [42].

#### IV. Matériaux photocatalytiques :

La figure 8 montre la position des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs pouvant être utilisés en photocatalyse par rapport aux potentiels de différents couples redox.

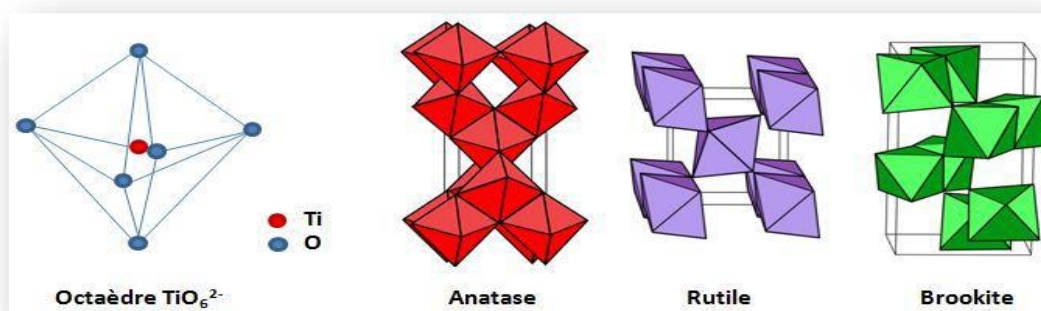
Parmi les semi-conducteurs étudiés, le dioxyde de titane est actuellement le plus utilisé en photocatalyse en raison de son rendement quantique élevé, d'une disposition adéquate de ses bandes de valence et de conduction, de sa stabilité thermique et chimique ainsi que de sa photostabilité dans l'air et dans l'eau. En outre, il est non toxique, abondant et ainsi bon marché sous ses formes commerciales. Sous forme anatase, sa bande interdite d'énergie 3,2 eV lui permet d'être activé par des photons de longueur d'onde inférieure à 387 nm, correspondant à une illumination UV-A, tandis que la position énergétique de ces bandes confère aux trous et aux électrons photogénérés l'énergie nécessaire à de nombreuses réactions d'oxydation et de réduction de surface [36].



**Figure 8.** Schéma de la position des bandes de valence et de conduction de différents semi-conducteurs utilisés en photocatalyse [44].

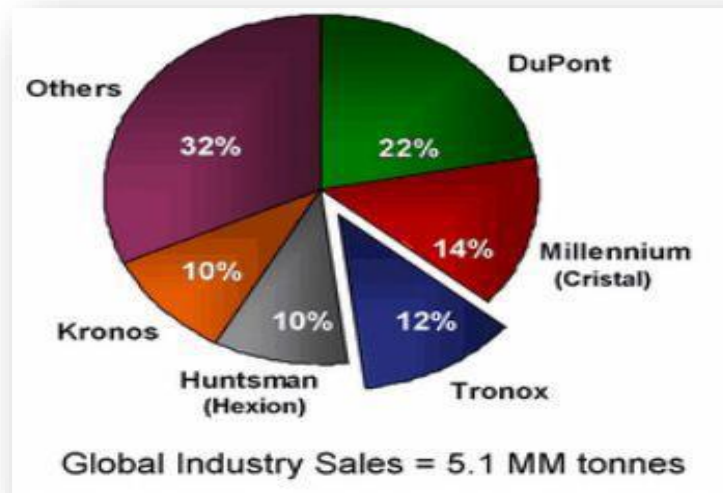
Actuellement, les autres photocatalyseurs souffrent pour la plupart d'au moins un inconvénient qui limite leur utilisation en phase liquide ou gazeuse. Par exemple, CdS et ZnS sont sujets à l'oxydation en sulfates et sont instables dans l'eau, ZnO est quant à lui moins stable que TiO<sub>2</sub> en phase liquide, WO<sub>3</sub> ne permet pas de former le radical anion super oxyde O<sub>2</sub>\*<sup>-</sup>. En revanche, une bande interdite d'énergie plus faible permet à certains de ces semi-conducteurs d'être activés par une illumination visible, ce que ne permet pas TiO<sub>2</sub> sous sa forme majoritaire anatase [36].

**Le dioxyde de titane** est un oxyde métallique solide qui se présente sous forme d'une poudre blanche et qui cristallise principalement sous 3 formes allotropiques, l'anatase (quadratique), le rutile (quadratique) et la brookite (orthorhombique) (**figure 9**). Ces phases sont constituées par association d'octaèdres de formule TiO<sub>6</sub><sup>2-</sup>.



**Figure 9.** Schéma d'octaèdre TiO<sub>6</sub><sup>2-</sup>, maille élémentaire de l'anatase, du rutile et de la brookite [45].

Les phases anatase et rutile sont utilisées pour diverses applications en tant que pigment blanc (peinture), opacifiant (papier), colorant alimentaire (E171), absorbeur UV (crème solaire, protection des plastiques, ...) et comme photocatalyseur. Le principal fabricant de  $\text{TiO}_2$ , toutes applications confondues, est DUPONT, qui couvre environ un quart du marché, suivi de CRISTAL-MILLENIUM, et enfin de TRONOX, KRONOS et HUNTSMAN dont les parts de marché sont proches (**figure 10**). [45]



**Figure 10.** Répartition des parts de marché du  $\text{TiO}_2$ , chiffres TRONOX 2007 [45].

## V. Paramètres physiques :

La cinétique des réactions photocatalytiques sur  $\text{TiO}_2$  est gouvernée par cinq paramètres physiques principaux : la masse de catalyseur, la longueur d'onde et l'irradiance du flux lumineux incident, la concentration en réactif et la température de réaction [36].

### a. Influence de la masse de $\text{TiO}_2$ :

La vitesse de dégradation augmente avec la quantité de photocatalyseur, en raison d'une plus grande surface disponible pour l'adsorption et la dégradation. Cependant, au-delà d'une valeur limite, la vitesse de réaction atteint un plateau. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du réacteur, et correspond à la quantité maximale de  $\text{TiO}_2$  pour laquelle la surface réactive du  $\text{TiO}_2$  illuminé est maximale [46].

### b. Influence de la température :

La température est un des paramètres influant sur les performances photocatalytiques du procédé, en agissant sur les propriétés d'adsorption et de désorption des molécules à la surface du catalyseur, mais également en modifiant la mobilité et les taux de recombinaison des charges dans le photocatalyseur. Il est généralement admis qu'un optimum de température

existe entre 20°C et 80°C, les bornes de température et la forme de la courbe demeurant fonction du photocatalyseur et des molécules à dégrader. La figure 20 présente l'allure générale de la courbe vitesse de réaction-température. A basse température, la désorption des produits demeure l'étape limitante, tandis que l'adsorption des réactifs, défavorisée, devient limitante à haute température [46].

**c. Influence de la longueur d'onde d'excitation :**

Pour former une paire électron/trou, le photocatalyseur doit absorber un photon dont l'énergie est supérieure à son gap. La vitesse de réaction est donc maximale pour les photons dont l'énergie est supérieure au gap [46].

**d. Influence de l'irradiance :**

Les photons sont la source d'énergie responsable de l'activation du photocatalyseur. La vitesse de réaction est donc directement liée à l'apport en photon [46].

- à faible irradiance, la vitesse est proportionnelle à l'irradiance : les paires e-/h+ sont consommées plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison et l'espèce active limitante est le trou photogénéré (pour TiO<sub>2</sub>)
- à moyenne irradiance, la vitesse est ralentie par les phénomènes de recombinaison car la vitesse de formation des paires e-/h+ devient supérieure à la vitesse des réactions d'oxydo-réduction de surface. Elle est alors proportionnelle à la racine carrée de l'irradiance.
- à très forte irradiance, la vitesse devient indépendante de l'irradiance.

**e. Influence du taux d'humidité relative :**

L'humidité relative influence de manière importante l'activité des procédés photocatalytiques. Les molécules d'eau, provenant de l'air (humidité relative) ou issues de la dégradation des COVs peuvent avoir un effet bénéfique ou non sur l'activité photocatalytique. D'une part, l'humidité favorise la formation de radicaux (OH\*) à la surface du catalyseur [47].



Ce chapitre présente les produits chimiques, les dispositifs expérimentaux, les différentes méthodes d'analyse, les procédures expérimentales de synthèse des photocatalyseurs de type Pérovskite.

## I. Les produits chimiques utilisés :

### I.1. Produits :

Les différents réactifs et produits chimiques employés au cours de cette étude ont tous une haute pureté. Ils ont été utilisés sans aucune purification préalable, leurs propriétés physico-chimiques sont récapitulées dans le tableau 2.

**Tableau 2** : Caractéristiques des différents produits chimiques.

Produit	Formule Brute	Qualité	Provenance
<b>Nitrate de cérium hexahydraté</b>	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma-Aldrich
<b>isopropoxyde de titane (IV)</b>	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	97-98%	Sigma-Aldrich
<b>Dioxyde de Titane (Degussa P25)</b>	$\text{TiO}_2$	99%	Sigma-Aldrich
<b>Hydroxyde de sodium</b>	$\text{NaOH}$	99%	Fluka
<b>Acide sulfurique</b>	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98%	Fluka
<b>Carbonate de sodium</b>	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	98%	Riedel-de Haen



### I.2. Polluant : Réactive Black 5

Le colorant que nous avons utilisé dans notre travail est un colorant synthétique industriel destiné à la teinture textile chimique. Il porte le nom Réactive Black 5 (RB5) est de type diazoïque ; c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Le tableau 3 donne les différentes propriétés physico-chimiques du colorant RB5.

**Tableau 3 :** Propriétés physico-chimique de RB5.

Formule brute	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
<b>Structure chimique du RB5</b>	
<b>Masse molaire</b>	M= 991,82 g/mol
<b>Type</b>	diazoïque
<b>Classe</b>	acide
<b>Nom systématique UPAC</b>	4-amino-5-hydroxy-3,6-bis[(E)-[4-(2-sulfonatooxyethylsulfonyl)phenyl]azo]naphthalene-2,7-disulfonate
<b>Température de fusion</b>	>300 °C
<b>PK<sub>a</sub></b>	8,5
<b>Numéro de CAS</b>	17095-24-8
<b>Forme</b>	Poudre noire
<b>Synonymes</b>	Remozol Black 5, Remozol Black B ; Diumir Black B, Cavalite Black B.

### I.3. Préparation des photocatalyseurs de type $\text{TiCeO}_3$ :

Les deux photocatalyseurs préparés pour cette étude sont de type pérovskite à base de titane et de cérium de formule générale :  $\text{TiCeO}_3$ . Nous avons préparé deux matériaux par deux méthodes différentes : par Co-précipitation et par un traitement hydrothermale.

#### I.3.1. Préparation de $\text{TiCeO}_3$ par la méthode de Co-précipitation : « nommé TCOco »

Cette méthode est une technique de synthèse par voie chimique la plus ancienne utilisée pour la préparation de la poudre pérovskite. L'oxyde  $\text{TiCeO}_3$  de type pérovskite a été préparé par la méthode de Co-précipitation en utilisant du sel de nitrate de cérium et une solution d'isopropoxyde de titane en proportion adéquate suivant le rapport molaire  $R[\text{Ti}/\text{Ce}] = 1$ , et la précipitation est provoquée par l'ajout goutte à goutte d'une solution basique de Carbonate de sodium (75mmol) sous une température constante de  $70^\circ\text{C}$  pendant une heure. On ajoute par la suite 2 à 5mL d'une solution de NaOH (1M).

Le produit de synthèse est ensuite filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH neutre, ceci afin d'éliminer le nitrate de sodium formé.

A la fin, le produit est séché dans une étuve à  $120^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Le matériau est ensuite calciné à  $1000^\circ\text{C}$ . Le schéma de la synthèse du matériau  $\text{TiCeO}_3$  est représenté sur la figure 11 :

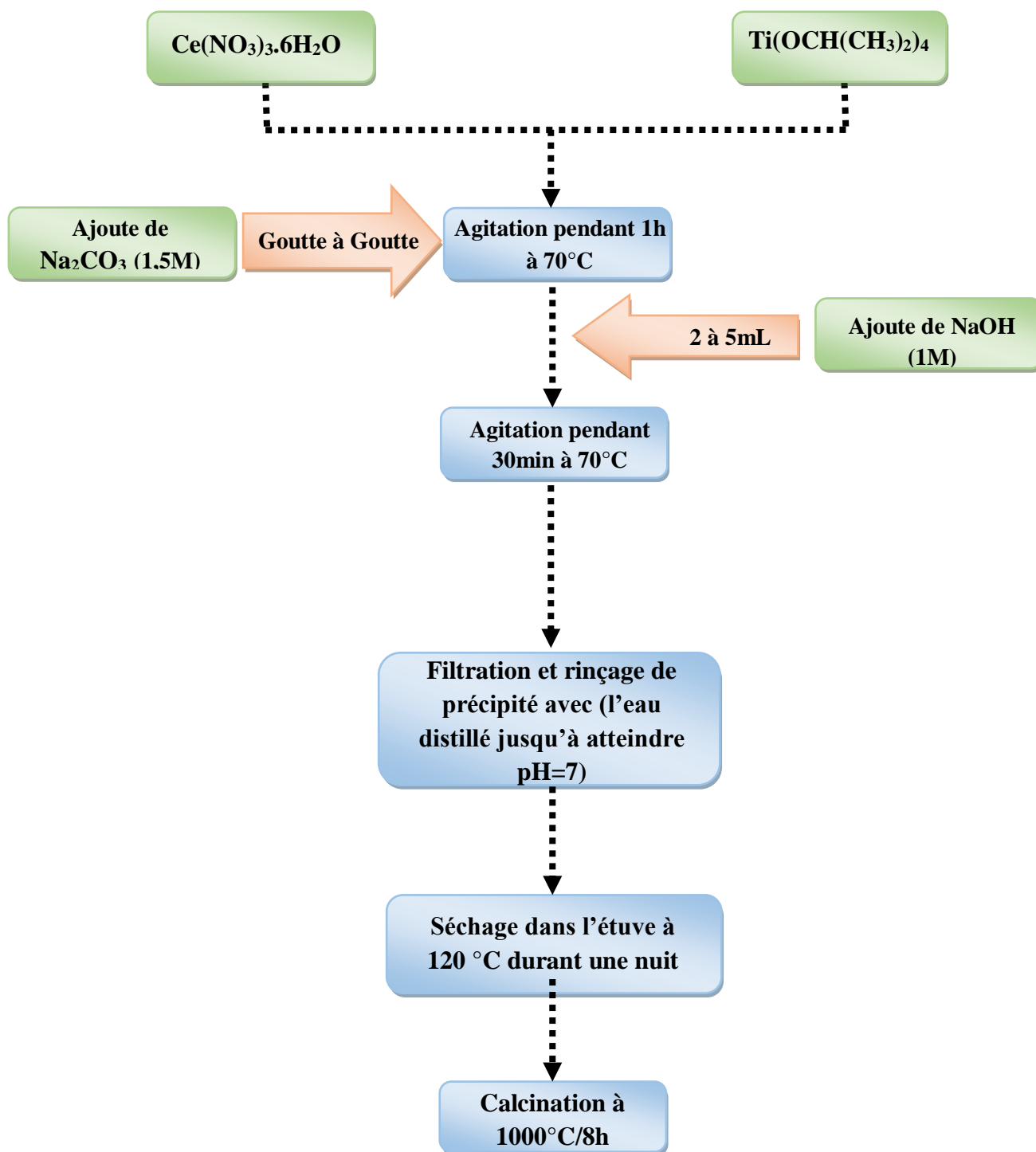


Figure 11 : Organigramme de synthèse par la méthode de Co-précipitation.

### I.3.2. Préparation de $\text{TiCeO}_3$ par un traitement hydrothermale : « nommé TCOhy »

Le mot ‘hydrothermale’ se réfère à la réaction hétérogène en présence d’eau, sous haute température et haute pression, pour la dissolution-recristallisation de matériaux relativement insolubles dans les conditions ordinaires. La méthode utilisée pour synthétiser  $\text{TiCeO}_3$  est l’hydrothermale, il est préparé selon le protocole expérimental suivant :

*Protocole expérimental :*

- En mélangeant dans un erlenmeyer : 20 g d’hydroxyde de sodium avec 1.595 g de  $\text{TiO}_2$  (dégussa P25) et 4,34g de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , le rapport molaire  $R[\text{Ti}/\text{Ce}] = 1$ .
- agiter pendant 1heure sous la température ambiante.
- La suspension blanche a été transférée dans un récipient en Téflon à l’intérieur de l’autoclave en acier inoxydable.
- On met la solution dans Réacteur de synthèse hydrothermale figure 6 et mise dans un four à  $200^\circ\text{C}$  pendant 24h.
- puis le précipité a été filtré, lavé et séché pendant une nuit à  $120^\circ\text{C}$ .



**Figure 12** : Autoclave et ces principaux composants.

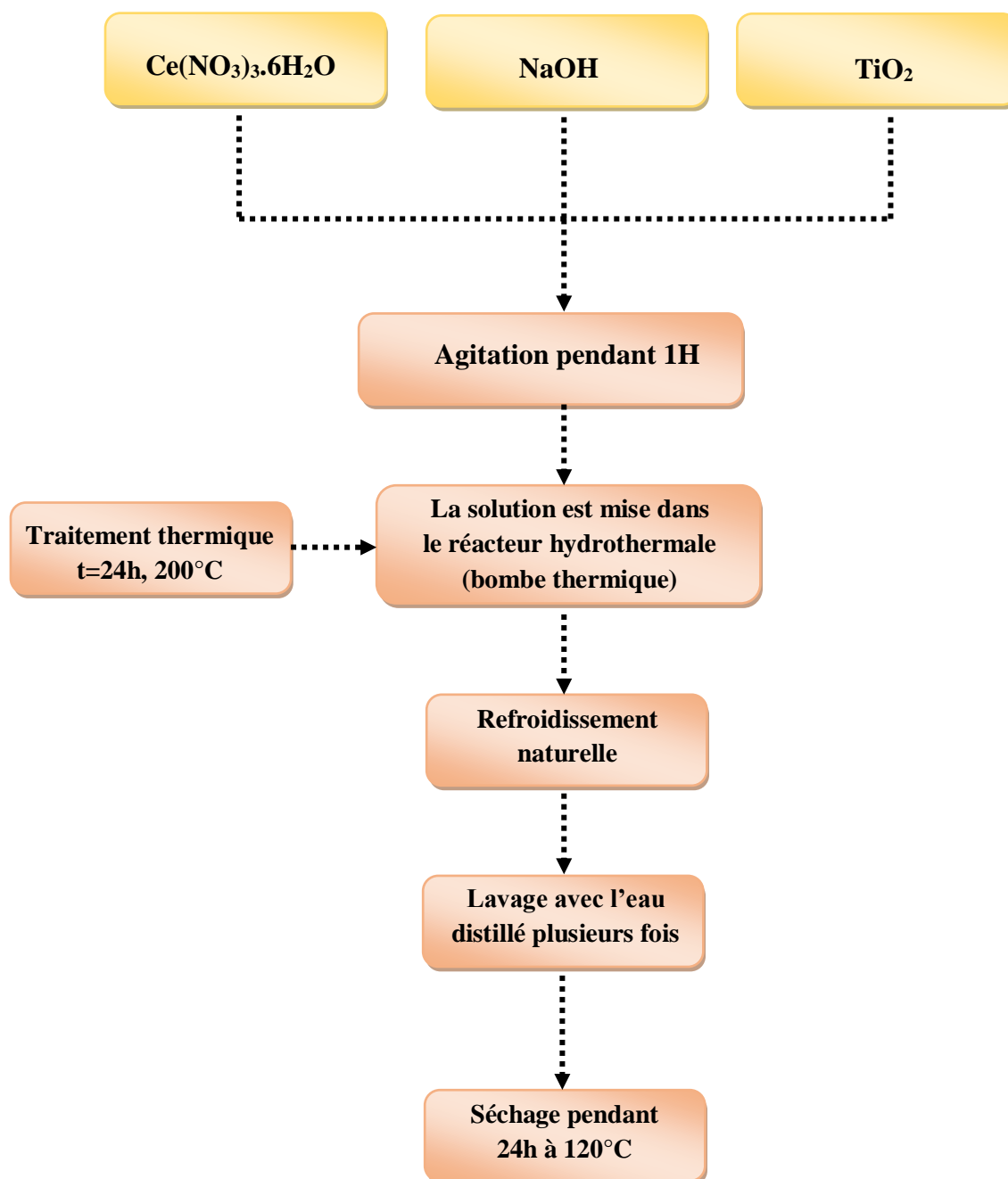


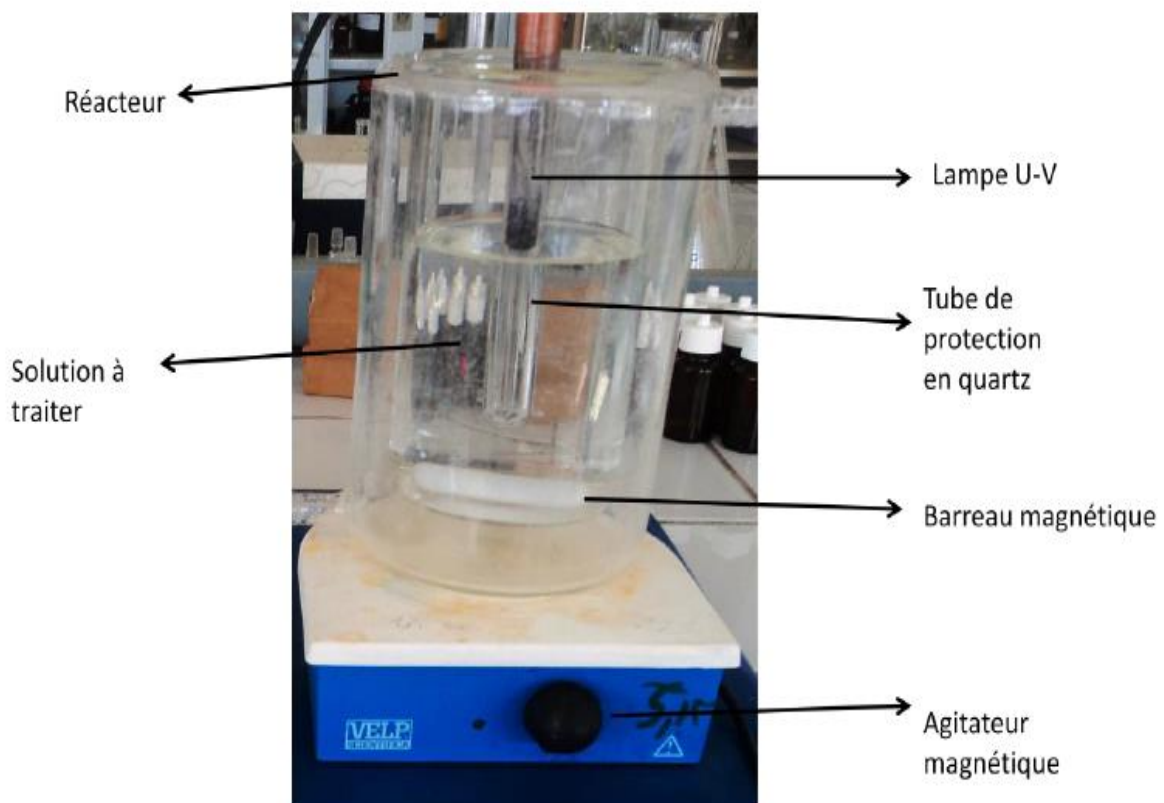
Figure 13 : Organigramme de synthèse par la méthode de l'hydrothermale.

## II. Dispositifs expérimentaux :

### II.1. Photoréacteur et source d'irradiation :

#### a- Photoréacteur :

La photodégradation de notre polluant organique (RB5) par les procédés photochimiques a été réalisée dans un réacteur cylindrique en pyrex de capacité de 500 mL à double enveloppe pour maintenir la température constante. Le réacteur est placé sur une plaque d'agitation magnétique et la solution de RB5 est homogénéisée à l'aide d'un barreau magnétique. Le volume de traitement est de 500mL (Figure 14). Les échantillons ont été périodiquement prélevés pour analyse. Dans le cas de dégradation photocatalytique, les échantillons prélevés subissent une centrifugation (5000 tours/mn pendant 10 minutes) pour séparer les particules du photocatalyseur de la solution.



**Figure 14** : Réacteur employé pour la photodégradation du colorant.

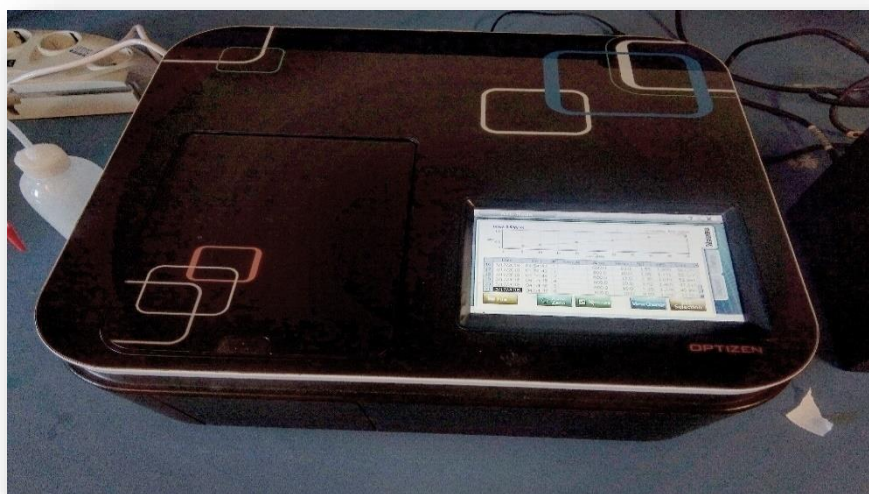
**b- la lampe :**

L'illumination est fournie par une lampe à vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray lamps group type. La lampe possède une puissance nominale électrique de 25 W. La lampe est contenue dans un tube en quartz SUPRACIL plongé dans le liquide réactionnel. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde.

Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV et pour avoir le maximum de rayonnement dans la solution qui est sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel.

**III. Techniques d'analyses :****III.1. Spectrophotométrie UV/Visible :**

Dans cette étude, les mesures spectrophotométriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre **OPTIZEN** représenté sur la **figure 15**.



**Figure 15 :** Spectrophotomètre OPTIZEN.

**III.2. Diffraction des rayons X « DRX » :**

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée pour analyser la structure cristalline. Elle permet la caractérisation de la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés) Le rôle essentiel de la spectroscopie de diffraction des rayons X est l'identification du type de structure cristalline

formée au cours de l'évolution du processus thermique. Il permet de mettre en évidence les changements qui peuvent se produire sur les niveaux structuraux, suite à la variation de quelques paramètres internes (composition) ou externes (température).

### **III.3. Analyse microstructurale « MEB » :**

La microscopie électronique est une technique qui repose principalement sur l'interaction électrons - matière. L'observation directe par microscopie électronique à balayage est largement utilisée pour étudier la texture des matériaux. Elle permet de visualiser en particulier les hétérogénéités d'une poudre : taille des grains et les agglomérations. Dans les céramiques denses, elle permet en plus de déterminer la morphologie des phases et des joints de grains, la porosité et le degré de cohésion obtenu lors du frittage.

### **III.4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :**

La caractérisation des matériaux préparés par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) a pour objectif : la détermination de la nature des fonctions chimiques établies à la surface de chaque échantillon ; et par analyse IRTF ces fonctions vont générer des bandes d'absorption. Les spectres ont été enregistrés dans le domaine (4000 à 500  $\text{cm}^{-1}$ ) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Perkin Elmer IRTF).

Les échantillons sont sous forme de pastille, préparées à base de KBr (0,2g) avec une faible quantité de poudre du matériau.

### **III.5. Détermination de la demande chimie en oxygène (DCO) :**

La DCO est définie comme la quantité d'oxygène dissous nécessaire pour oxyder et stabiliser un échantillon lorsque la matière organique ou inorganique de la solution d'échantillon réagit par un puissant oxydant chimique.

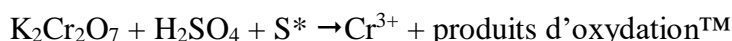
La valeur DCO indique la masse d'oxygène consommée par litre de solution et exprimée en milligrammes par litre (mg/L). Plus la demande chimique en oxygène est élevée, plus l'eau est polluée par la matière organique. Cependant, la DCO est considérée comme l'un des plus importants paramètres de contrôle de la qualité d'un effluent dans une installation de traitement des eaux usées.



### III.5.1. Principe :

Dans des conditions opératoires bien définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par le dichromate de potassium en milieu acide et en présence de catalyseurs. Un agent masquant permet d'éviter l'interférence éventuelle des chlorures. L'excès de dichromate introduit est dosé par un réducteur, le sulfate ferreux, on peut ainsi remonter à la quantité de dichromate consommé par les matières oxydables. Un indicateur approprié permet de détecter la fin du dosage. Les réactions peuvent être schématisées comme suit : <sup>TM</sup>

#### *Oxydation des substances (s\*) présentes dans l'eau :*

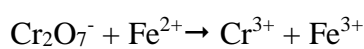


#### *Intervention d'un agent masquant :*

Pour éviter l'oxydation des ions chlorures en chlore, on utilise le sulfate de mercure (II) qui complexe les ions  $\text{Cl}^-$  :



#### *Réaction de dosage :*



### III.5.2. Mode Opératoire :

1/ Introduire dans le tube de réaction :

- 10 ml de la prise d'essai (échantillon)
- 5 ml de solution de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,25 N)
- Une pincé de  $\text{HgSO}_4$
- 12.5 ml de solution ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + 6,6\text{g/l AgSO}_4$ ).

**Remarque :** chaque série nécessite un essai à blanc=20 mL d'eau distillée

2/ Agiter le mélange.

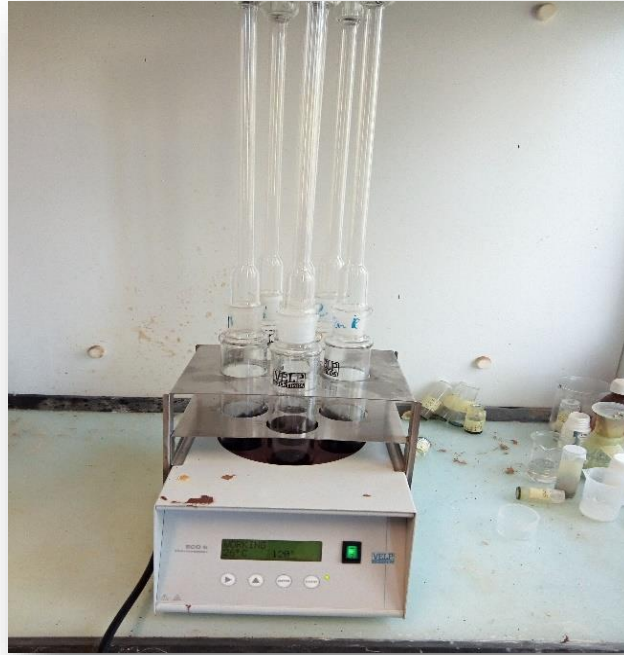
3/ Adapter au réfrigérant (pour avoir un reflux descendant des vapeurs).

4/ Faire bouillir dans le bloc chauffant à 178°C pendant 2h.

5/ Laisser refroidir dans le portoir (support des tubes de réaction).

6/ Mettre le mélange dans un Erlen, étendre à 140 ml avec l'eau distillée.

7/ Doser par une solution de Mohr de 0.1N (indicateur utilisé Feroine).



**Figure 16 :** Réacteur DCO utilisé dans mon travail.

***Expression des résultats :***

La demande chimique en oxygène, exprimée en mg d'oxygène par litre, est donnée par l'expression suivante :

$$\text{DCO (mg d'O}_2 \text{/l)} = 8000 * (V_t - V_e) * T / V_{pe} * \text{facteur de dilution} = 40 * (V_t - V_e) * \text{facteur de dilution}$$

Avec :

$V_t$  : volume de solution de sel de Mohr ajoutée pour titrer l'essai à blanc (ml).

$V_e$  : volume de solution de sel de Mohr ajoutée pour titrer l'échantillon (ml).

$V_{pe}$  : volume de la prise d'essai (ml).

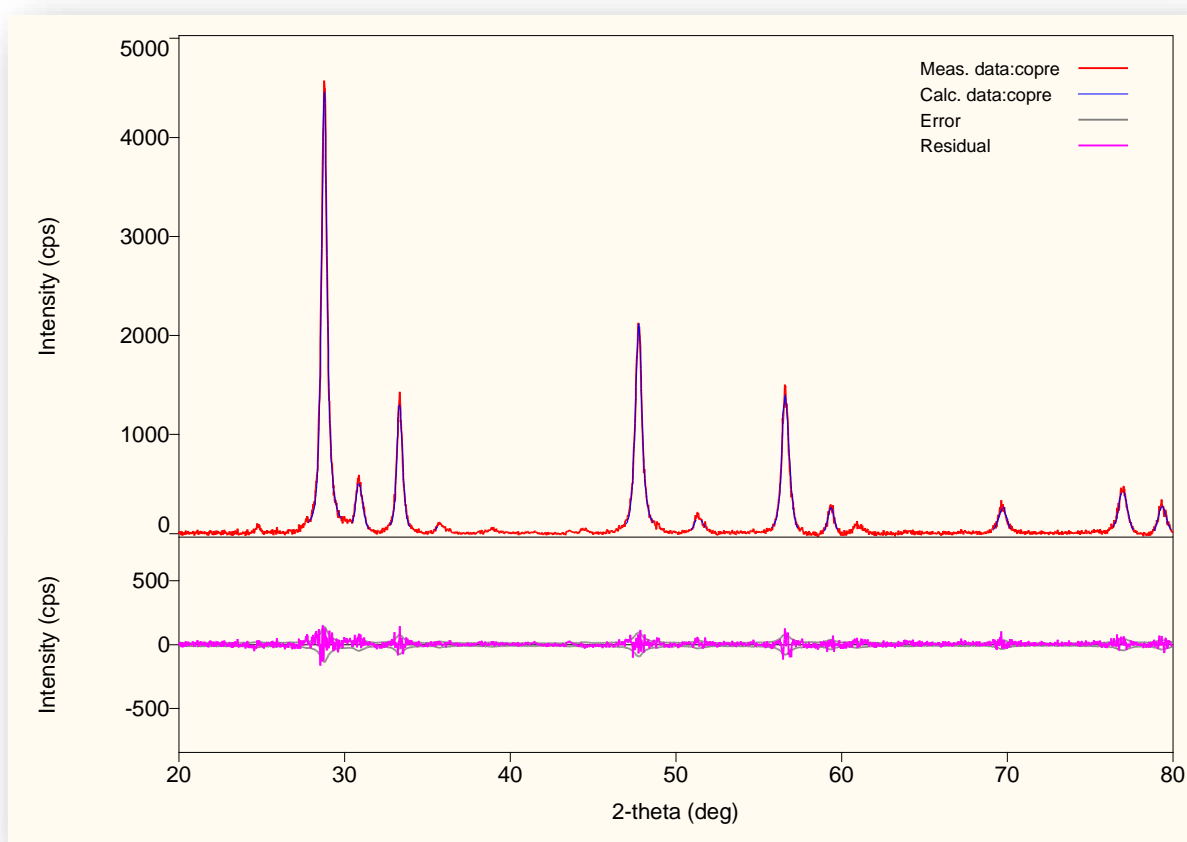
$T$  : titre de la solution de sel de Mohr (0,1N).

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats de la caractérisation des différents photocatalyseurs préparés ainsi que leurs activités.

## I. Caractérisation physico-chimique de l'oxyde $\text{TiCeO}_3$ (nommé TCOco) préparé par la méthode Co-précipitation :

### I.1. Analyse par diffraction des rayons X :

La poudre de l'oxyde TCOco préparé par la méthode Co-précipitation calcinée à une température de  $1000^\circ\text{C}$ , a été analysée par DRX (Figure 17). L'enregistrement a été effectué dans le domaine angulaire de  $20$  à  $80^\circ$  avec un pas de  $0.02^\circ/\text{min}$ .



**Figure 17** : Diffractogramme du photocatalyseur TCOco préparé par la méthode de Co-précipitation.

En analysant les diffractogrammes obtenus à l'aide du logiciel WinPLOTR, on constate la présence de plusieurs raies bien définies et moins large, ce qui prouve que le matériau est relativement bien cristallisé même à température ambiante et présente une structure de formule  $(\text{Ti}_{0.94}\text{Ce}_{0.06}\text{O}_2)$ , avec d'autres matériaux comme impuretés tel que : l'anatase,

syn(TiCe)O<sub>2</sub>, Cerianite-(Ce), syn (CeO<sub>2</sub>), Cerium Oxide(CeO). L'identification de ces échantillons se fait en comparant les diagrammes expérimentaux aux données de référence du fichier standard JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) [48].

Les principes pics de ces phases sont :

**1. Les principaux pics de Ti<sub>0.94</sub>Ce<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub> (JCPDS : 01-075- 8901) sont :**

**Tableau 4 :** Valeurs des 2θ, hkl de l'anatase.

2θ	hkl
24.7011	(101)
38.92	(103)
44.475	(004)
47.756	(112)
51.29	(200)
60.9532	(105)
69.75	(211)

D'après le tableau 4 qui résume les principaux pics de l'anatase nous indique que la maille cristalline est tétragonal. Les paramètres de réseau sont les suivants : a=b=3.814098Å ≠ c=9.660606Å, α=β=γ =90°, le volume cellulaire est 140.536132.

**2. Les principaux pics de Cerianite-(Ce), syn (CeO<sub>2</sub>) (JCPDS : 01-073-6318) sont :**

**Tableau 5 :** Valeurs des 2θ, hkl de Cerianite.

2θ	hkl
28.774	(111)
33.273	(200)
56.470	(220)
76.875	(311)
79.31	(222)
69.28	(400)
74.62	(331)

Le tableau 5 nous montre que le cerianite-(Ce) ( $\text{CeO}_2$ ) a une maille cristalline cubique à face centrée de groupe d'espace  $Fm-3m$ . Les paramètres de réseau sont les suivants :  $a=b=c=5.387789$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , le volume cellulaire est 156.398201.

### 1. Les principaux pics de Cerium Oxide( $\text{CeO}$ ) sont :

**Tableau 6 :** Valeurs des  $2\theta$ , hkl de Cerium Oxide.

$2\theta$	hkl
30.81	(111)
35.68	(200)
59.34	(220)

On observe d'après le tableau 6 que le monoxyde de cérium ( $\text{CeO}$ ) a une maille cristalline cubique à face centrée de groupe d'espace  $Fm-3m$ . Les paramètres de réseau sont les suivants :  $a=b=c=5.030910$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , le volume cellulaire est 127.332631.

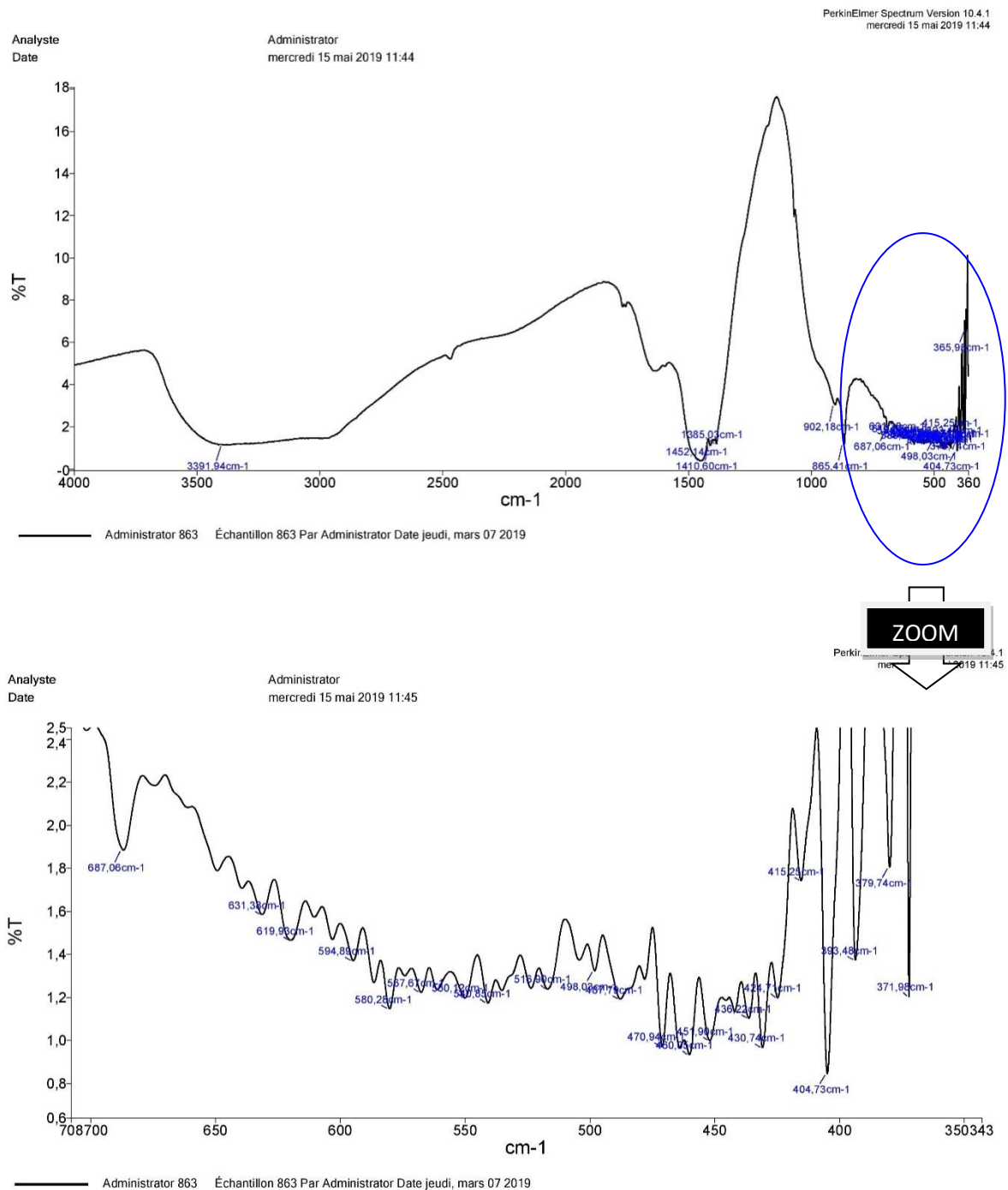
### I.2. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie Infrarouge a Transformé de fourrier (ou FTIR : Fourier transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Dans les solides inorganique, l'étude des phénomènes d'absorption en infrarouge permet d'identifier certains groupements, dans notre cas (oxydes) les bandes Ce-O et O-Ce-O de la structure  $\text{TiCeO}_3$ , apporte des informations structurales à partir de leurs propriétés vibrationnelle.

Les spectres d'analyse infrarouge obtenus pour les différents photocatalyseurs dans la gamme  $360-4000\text{cm}^{-1}$  sont représentés sur la figure 18.

Il est bien connu que les bandes de vibration caractérisant les liaisons métal-oxygène doivent être compris entre  $400$  et  $700\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 18** : Spectre IR du matériau  $\text{TiCeO}_3$  préparé par la méthode Co-précipitation.

En analysant le spectre, les bandes présentes sont attribuées à :

\* $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  : une large bande correspondante à la vibration du groupe structural OH qui est due à la présence des hydroxydes à cause d'utilisation de KBr.

\* $1650\text{ cm}^{-1}$  : vibration de déformation d'OH fortement absorbés. [49]

\*518  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de liaison (Ce-O) [50]

\*540  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de liaison (Ti-O) [51]

\*687  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de déformation de la liaison  $\delta(\text{Ce-O-Ce})$  [49]

\* On observe aussi l'absence de la bande intense à 570  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la vibration du groupement Ti-O-Ti.

### I.3. Microscope électronique à balayage :

Afin de déterminer la morphologie du matériau élaboré, nous avons effectué une étude par Microscopie Électronique à Balayage. La figure 19 montre les images obtenues.

La poudre obtenue calcinée à 1000°C pendant 8 heures est constituée d'agglomérats de grandes tailles, de forme irrégulière et de dimension variable. Les résultats d'analyse EDX confirment la présence de Ce et Ti.

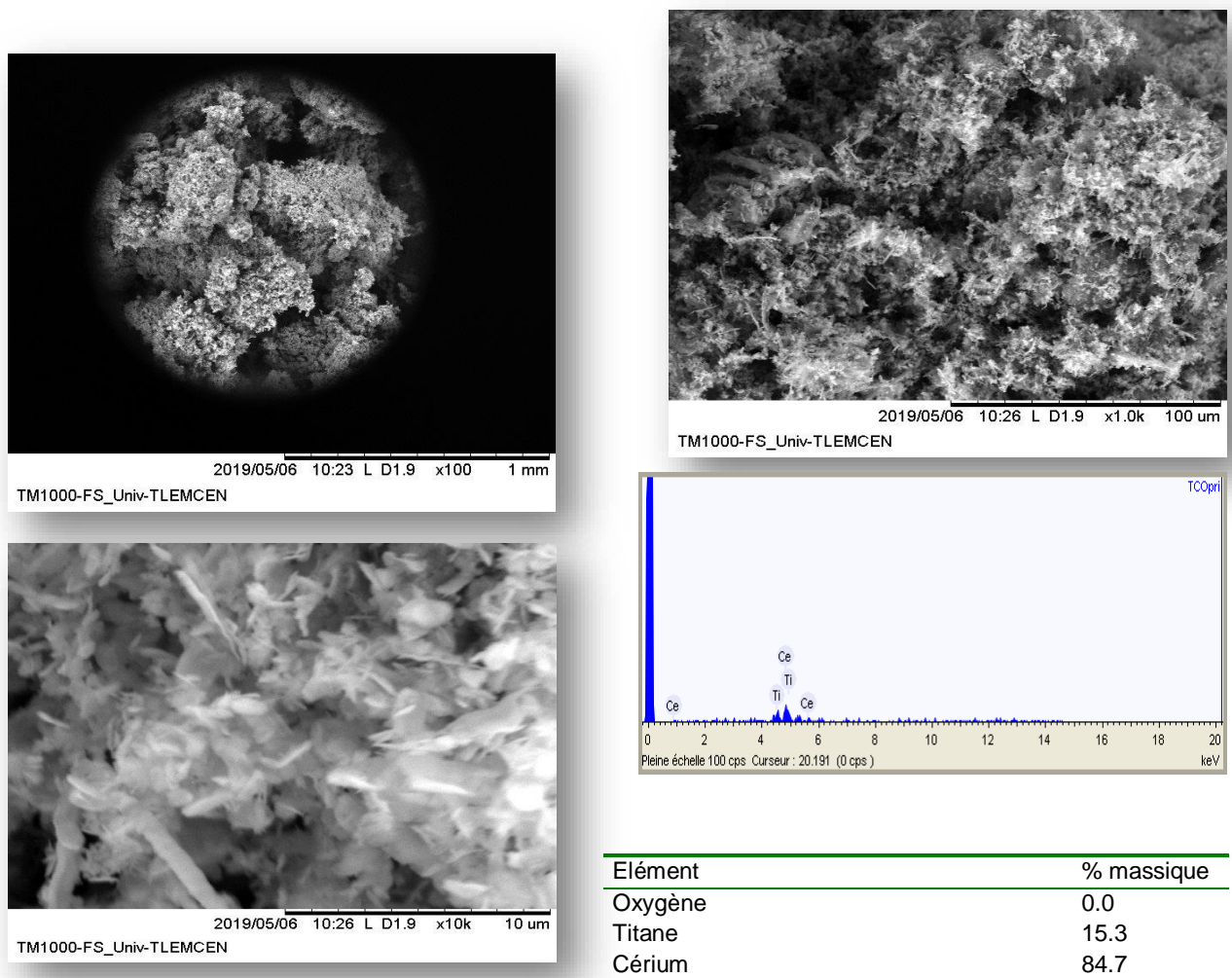
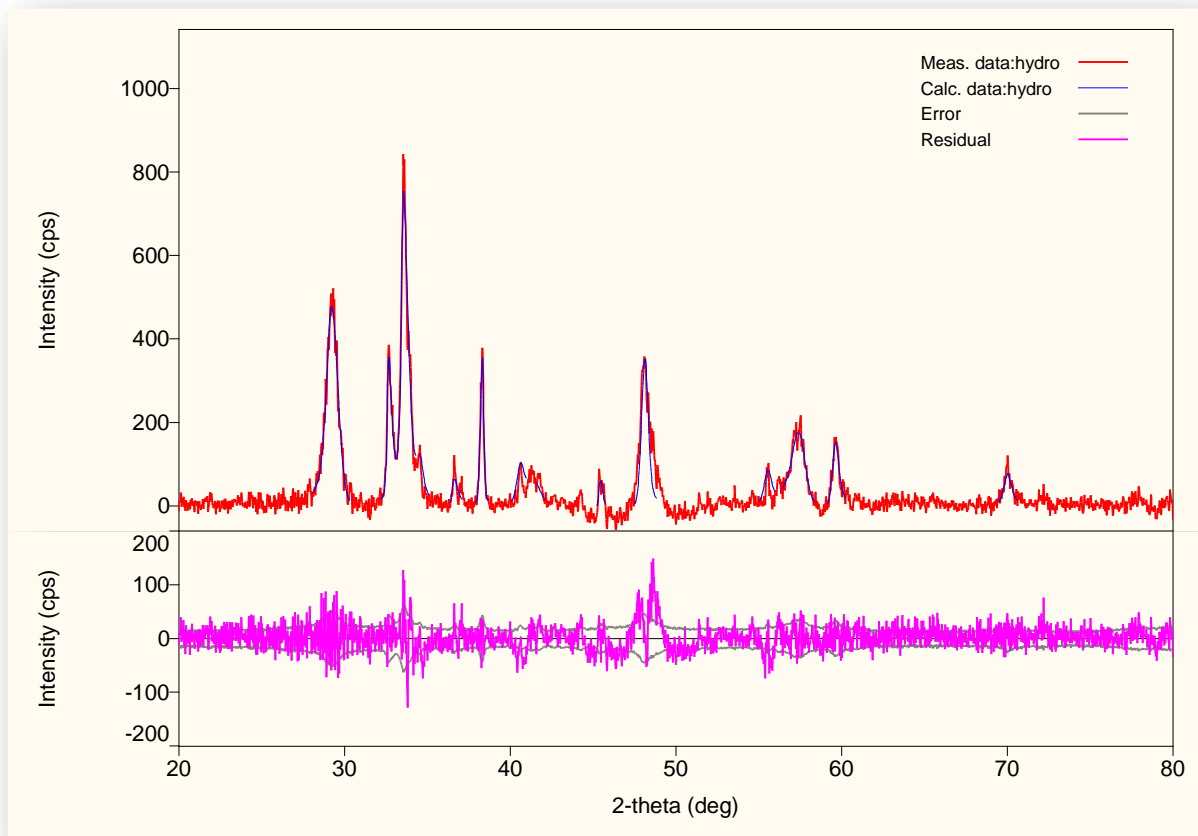


Figure 19 : Micrographies MEB/EDX du matériau TCOco.

## II. Caractérisation physico-chimique des oxydes $\text{TiCeO}_3$ préparé par la méthode hydrothermale (TCOhy) :

### II.1. Analyse par diffraction des rayons X :

La poudre de l'oxyde TCOhy préparé par la méthode hydrothermale a été analysée par DRX (Figure 20). L'enregistrement a été effectué dans le domaine angulaire de  $20$  à  $80^\circ$  avec un pas de  $0.02^\circ/\text{min}$ .



**Figure 20** : Diffractogramme du photocatalyseur TCOhy préparé par la méthode hydrothermale.

L'analyse du diffractogramme montre que le matériau présente des pics plus larges que celui de TCOco, ce qui nous conduit à dire que la poudre est moins cristallisée. D'après le fichier JCPDS la structure dominante est celle de l'oxyde mixte de type pérovskite de formule  $\text{TiCe}_{0.66}\text{O}_3$  et le reste est un mélange de :  $\text{CeO}_2$ , bêta-Ti, Ce et  $\text{TiO}_2$  rutile.



Les principaux pics de diffractogrammes des rayons X pour le photocatalyseur TCOhy préparé par la méthode hydrothermale sont :

**1. Les principaux pics  $\text{TiCe}_{0.66}\text{O}_3$  sont :**

**Tableau 7 :** Valeurs des  $2\theta$ , hkl, de  $\text{TiCe}_{0.66}\text{O}_3$  (JCPDS : 01-070-3939)

$2\theta$	hkl
29.20	100
32.602	010
33.495	101
34.5396	011
57.34	102

D'après le tableau 7 qui résume les principaux pics de  $\text{TiCeO}_3$  nous indique que la maille cristalline est quadratique primitive de groupe d'espace Pmmm. Les paramètres de réseau sont les suivants :  $a=b=3.934878\text{\AA} \neq c=7.672436\text{\AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , le volume cellulaire est 113.876522.

**2. Les principaux pics de Cerianite-(Ce) sont :**

**Tableau 8 :** Valeurs des  $2\theta$ , hkl, de Cerianite-(Ce) (JCPDS : 01-073-6318)

$2\theta$	hkl
38.327	(111)
45.40	(200)

Le tableau 8 nous montre que le cerianite-(Ce) ( $\text{CeO}_2$ ) a une maille cristalline cubique à face centrée de groupe d'espace  $Fm-3m$ . Les paramètres de réseau sont les suivants :  $a=b=c=5.343965$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , le volume cellulaire est 152.612721.

**3. Les principaux pics Rutile ( $\text{TiO}_2$ ) sont :**

**Tableau 9 :** Valeurs des  $2\theta$ , hkl, de Rutile ( $\text{TiO}_2$ ). (JCPDS : 01-071-4809)

$2\theta$	hkl
36.56	(110)
70.04	(101)

Le tableau 9 signifie que la maille cristalline est quadratique primitive (P) de groupe d'espace est  $P 4_2/mnm$ . Les paramètres de réseau sont les suivants :  $a=b=c=4.505751$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , le volume cellulaire est 59.379255.

### II.2. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF) :

Les spectres d'analyse infrarouge obtenus pour les différents photocatalyseurs dans la gamme 3000-4000  $cm^{-1}$  sont représentés sur la figure 21.

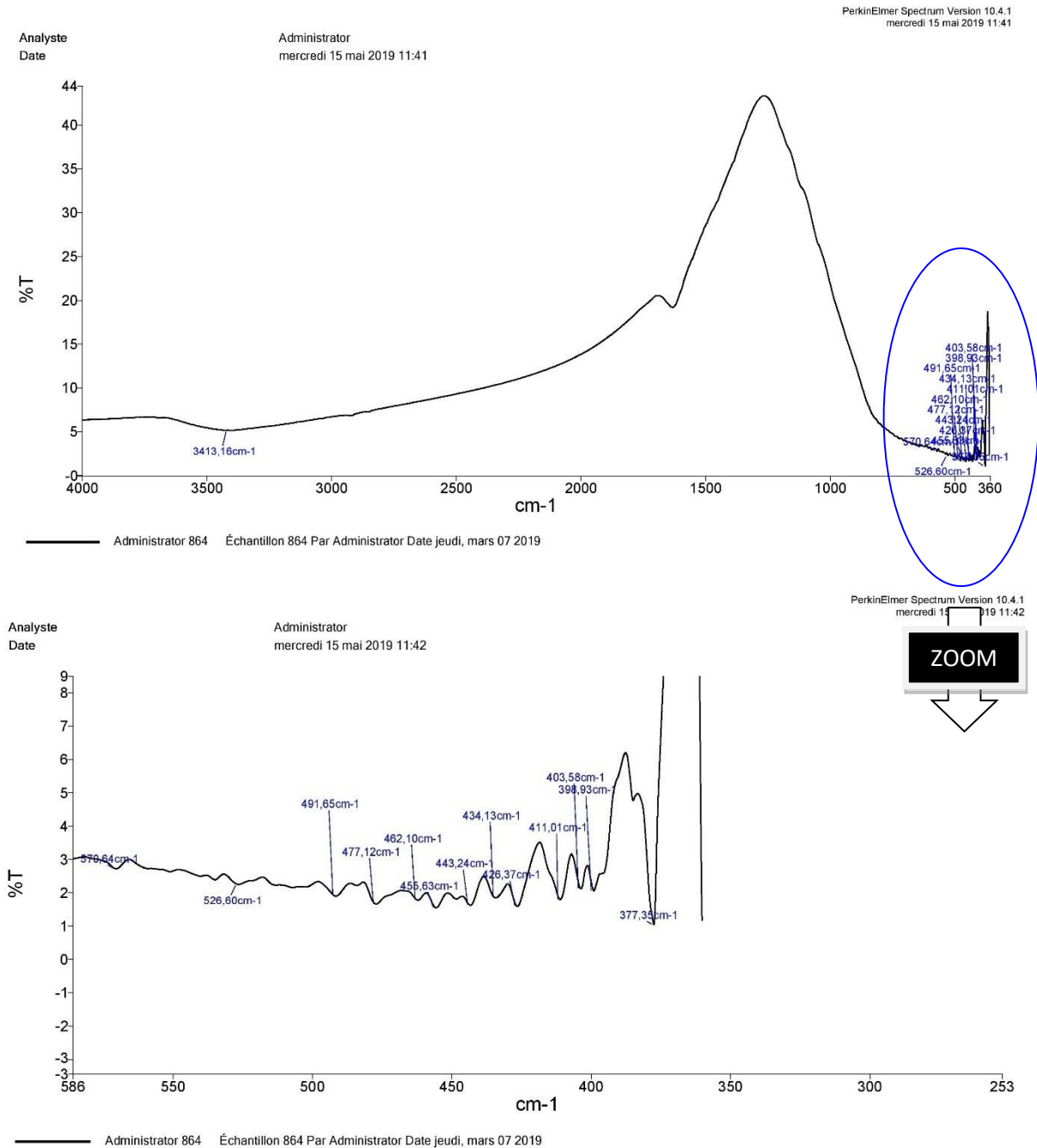


Figure 21 : Spectre IR du matériau  $TiCeO_3$  préparé par la méthode hydrothermale.

L'analyse du spectre, les bandes présentes sont attribuées à :

\*3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  : une faible large bande correspondant aux vibrations du groupe structural OH qui est due à la présence des hydroxydes de l'impureté  $\text{TiO}_2$  rutile.

\*1550  $\text{cm}^{-1}$  : une bande de faible intensité correspondant à la vibration de déformation de molécules OH fortement absorbés.

\*687  $\text{cm}^{-1}$  : on observe l'absence de vibration de déformation de la liaison  $\delta(\text{Ce-O-Ce})$ .

### II.3. Microscope électronique à balayage :

Les images MEB des échantillons sont présentées dans la figure 22. nous pouvons dire que l'oxyde obtenu par la méthode hydrothermale en utilisant seulement la pression à  $120^\circ\text{C}$ , présente des taille de cristallites plus uniformes et plus grandes, dans la gamme micrométrique, que celles observés précédemment. Les résultats d'analyse EDX confirment la présence de Ce et Ti.

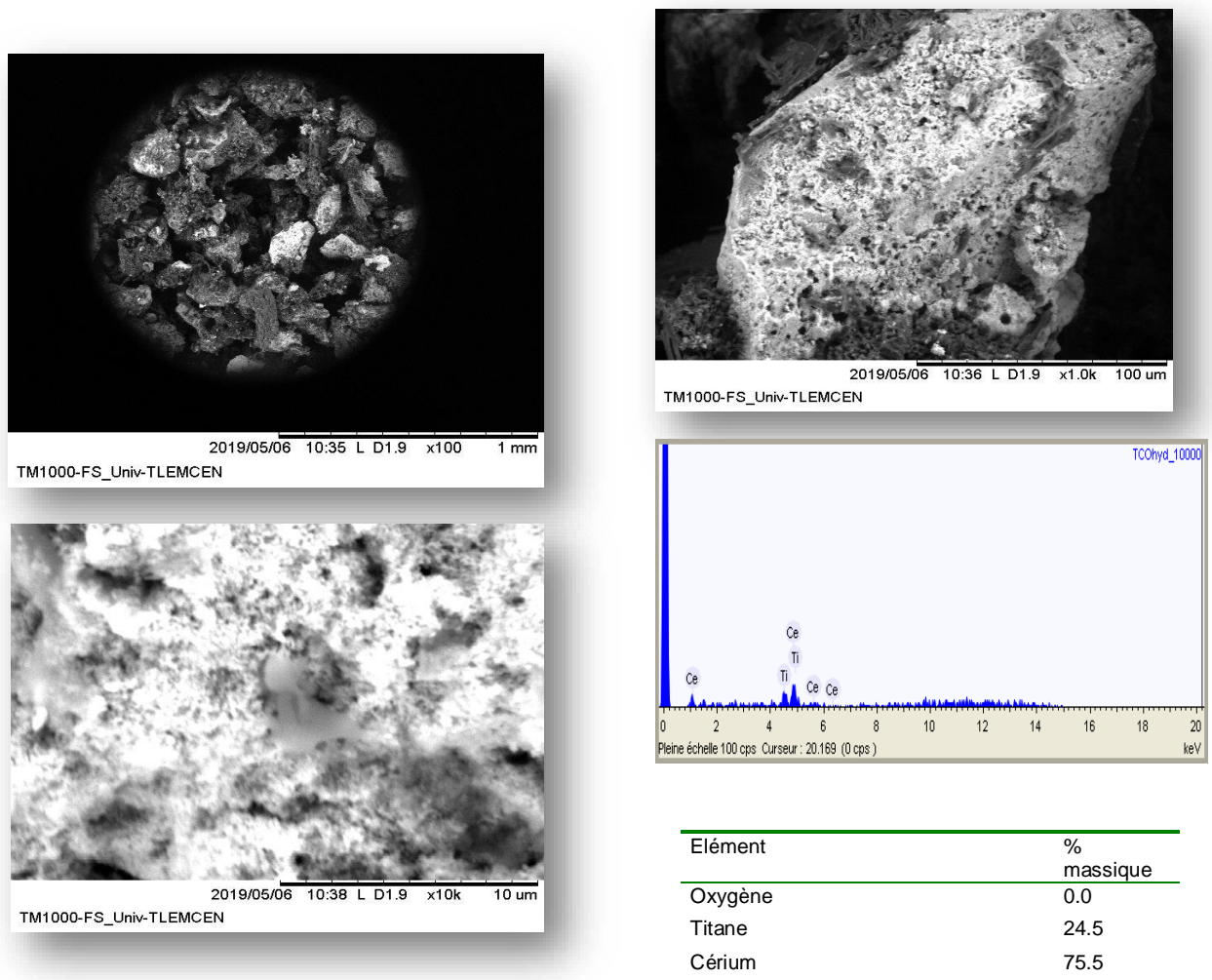
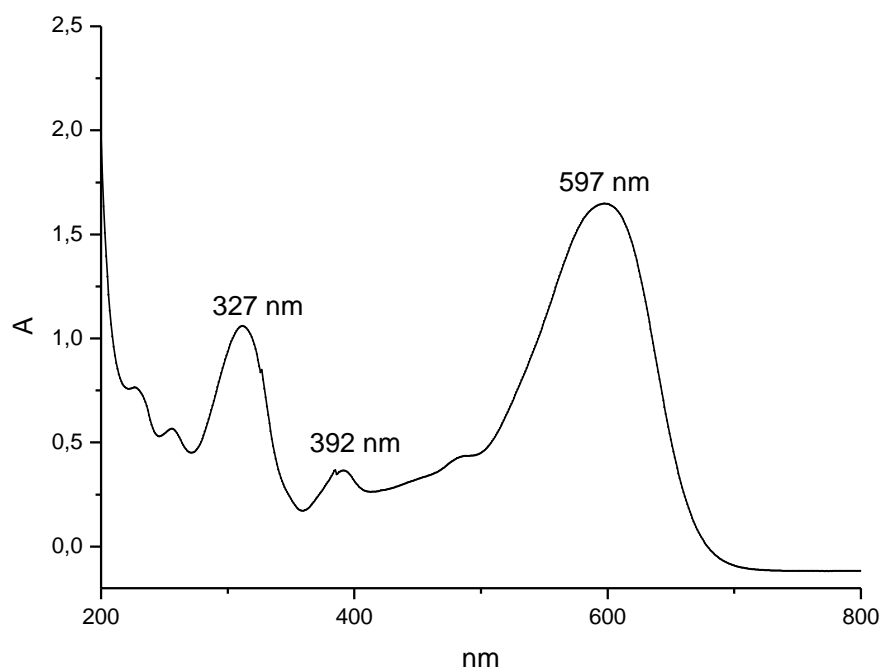


Figure 22 : Micrographies MEB/EDX du matériau TCOhy.

### III. Analyse du colorant RB5 :

#### III.1. Balayage spectral :

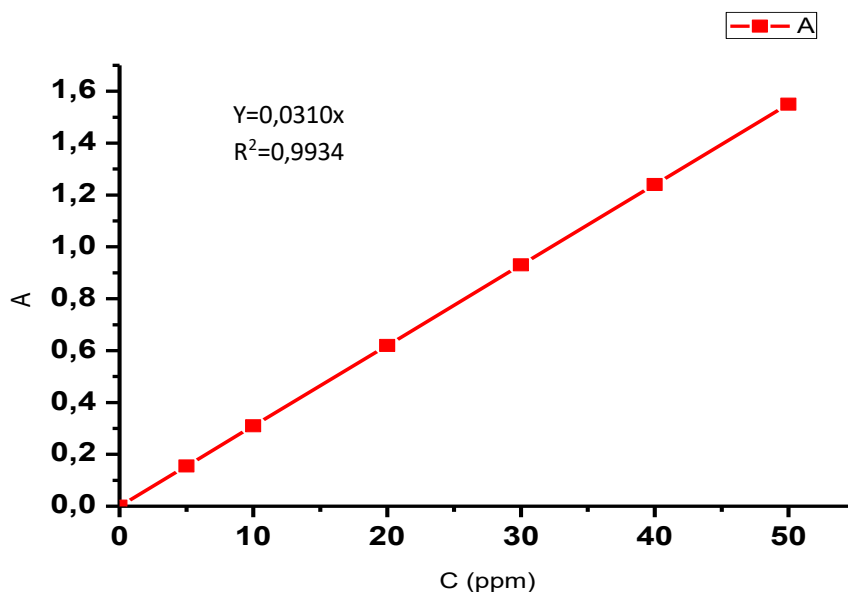
Le dosage de notre colorant modèle RB5 par spectrophotométrie UV-vis s'avère nécessaire afin de suivre sa concentration avec le temps et déterminer l'efficacité du traitement envisagé. Dans ce but, un balayage spectral est effectué en premier lieu pour des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. La concentration du colorant choisie dans ce cas est de 50 mg/L. Le spectre UV-vis donné sur la **Figure 23** montre que le spectre d'absorption de la molécule de RB5 présente trois bandes, une à 327 nm et les deux autres dans la zone visible, une moins intense à 392 nm et l'autre d'une intensité importante à 597 nm. Cette valeur sera prise dans la suite de l'étude comme étant  $\lambda_{\max}$ .



**Figure 23** : Spectre d'absorption du colorant RB5 dans le domaine de l'UV-Visible.

### III.2. Courbe d'étalonnage :

L'étalonnage du colorant RB5 avec des concentrations en soluté variant de 0 à 50 mg/L à  $\lambda_{\max} = 597$  nm. Après avoir mesuré l'absorbance de chaque étalon, on trace la courbe  $A=f(C)$ , représentée sur la Figure 24. Les données expérimentales indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de détermination égal à 0,9934. Cette droite sera un moyen pour déterminer les différentes concentrations du polluant chaque fois que ceci s'avère nécessaire.



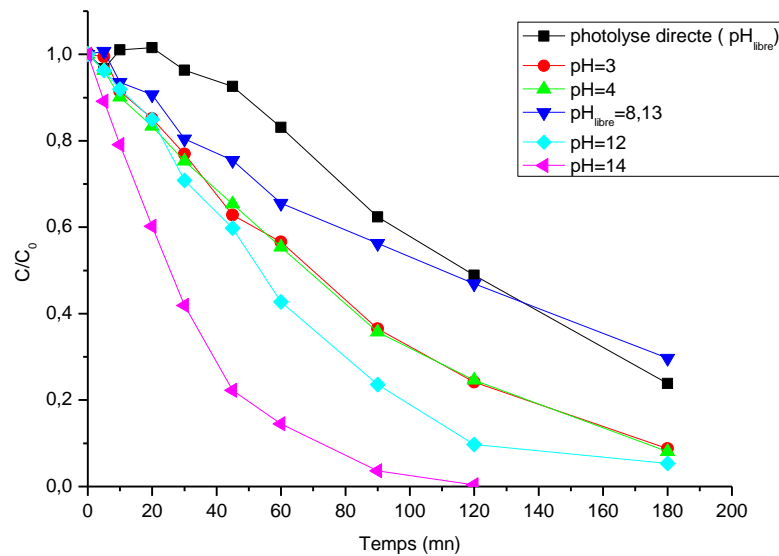
**Figure 24 :** Courbe d'étalonnage pour le dosage du colorant RB5 par spectrophotométrie UV-vis.

## IV. Activité photocatalytique des deux photocatalyseurs TCOco et TCOhy :

### IV.1. Photocatalyseur TCOco :

#### a. Effet de pH initial :

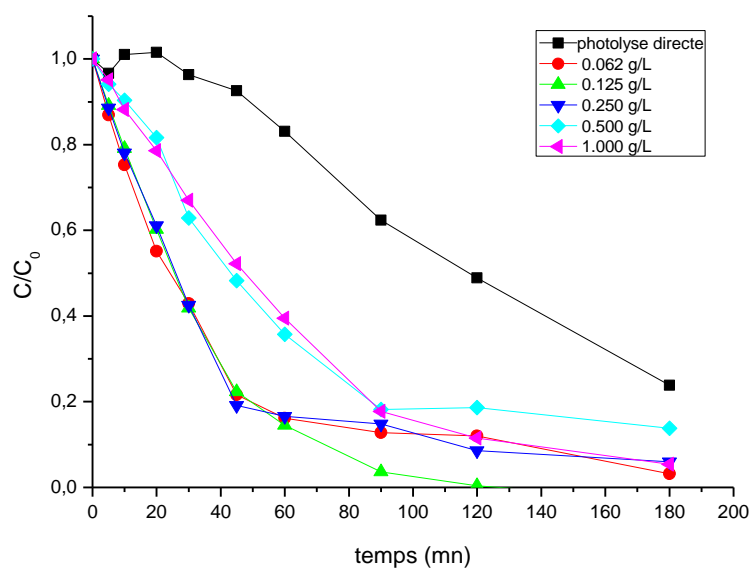
L'influence du pH initial a été étudiée expérimentalement, en ajustant les solutions aux valeurs désirées du pH par  $H_2SO_4$  (0,1M) ou  $NaOH$  (0,1M), tout en gardant constante la concentration en substrat (50 ppm). D'après la figure 25, dans un milieu trop alcalin (pH=14), la photodégradation du RB5 est la meilleure avec un rendement de 99%. Pour interpréter les propriétés photocatalytiques de nos matériaux surtout l'effet de pH il est intéressant de connaître le Point Zéro Charge qui correspond à l'état d'égalité entre les charges positives et les charges négatives à la surface de matériaux.



**Figure 25** : Effet du pH initial durant la dégradation photocatalytique de RB5 par le photocatalyseur TCOco  
(Conditions opératoires : [RB5]=50 mg/L, [TCOco]=0,125g/L, T=22±2°C,  $\lambda_{UV}$ =254 nm).

**a. Effet de concentration de photocatalyseur :**

L'influence de la concentration de photocatalyseur sur l'efficacité de la dégradation par la photocatalyse a été étudiée pour des concentrations allant de 0,0625 à 1g/L. la fig.26, montre la dégradation du colorant RB5 à différentes concentrations de photocatalyseur dans un milieu trop alcalin (pH=14). On observe que la meilleure condition pour dégrader le colorant RB5 est une concentration du catalyseur égale à 0,125g/L avec un rendement 98%.

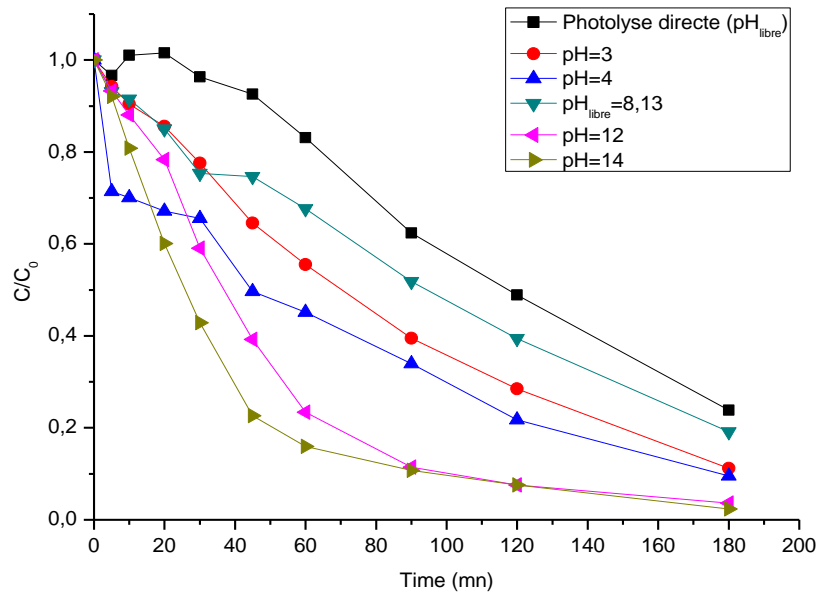


**Figure 26** : Effet de la concentration du photocatalyseur TCOco durant la dégradation photocatalytique de RB5  
(Conditions opératoires : [RB5]=50 mg/L, pH =14, T=22±2°C,  $\lambda_{UV}$ =254 nm).

#### IV.2. Photocatalyseur TCOhy :

##### a. Effet de pH initial :

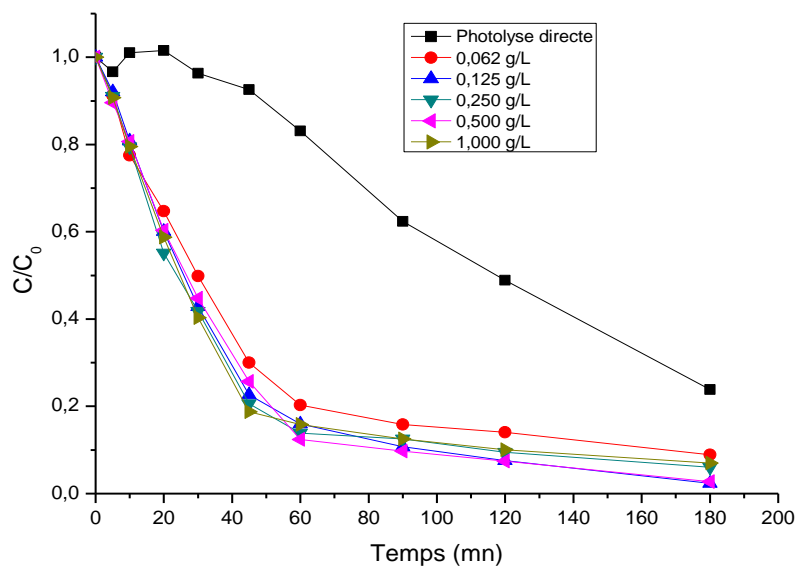
On observe dans la fig.27, que la meilleure condition de la dégradation du colorant RB5 c'est à **pH=14** avec un rendement 97%, Pour interpréter les propriétés photocatalytiques de nos matériau surtout l'effet de ph il est intéressant de connaitre le Point Zéro Charge qui correspond à l'état d'égalité entre les charges positives et les charges négatives a la surface de matériaux.



**Figure 27** : Effet du pH initial durant la dégradation photocatalytique de RB5 par le photocatalyseur TCOhy  
 (Conditions opératoires : [RB5]=50 mg/L, [TCOhy]=0,125g/L, T=22±2°C, λ<sub>UV</sub>=254 nm).

**b. Effet de concentration de photocatalyseur :**

D’après la fig.28, la meilleure dégradation a été observée à une concentration de 0,125g/L avec un rendement de 99,6%.

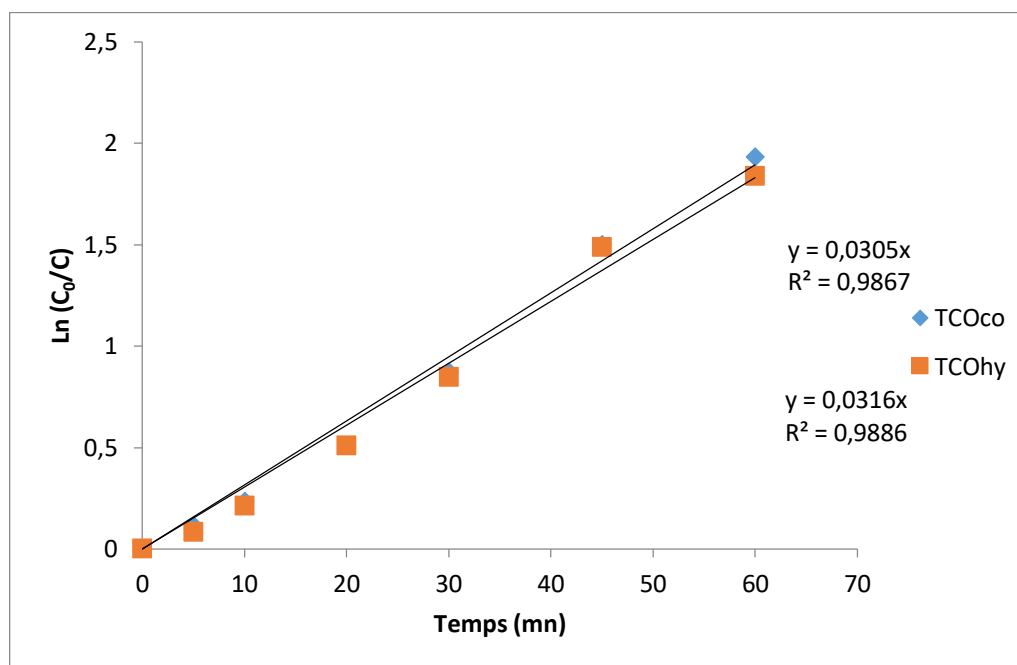


**Figure 28** : Effet de la concentration du photocatalyseur TCOhy durant la dégradation photocatalytique de RB5  
 (Conditions opératoires : [RB5]=50 mg/L, pH =14, T=22±2°C, λ<sub>UV</sub>=254 nm).



### V. Étude cinétique de la dégradation photocatalytique du RB5 avec les deux photocatalyseurs TCOco et TCOhy dans les conditions optimales :

L'étude cinétique de disparition du RB5 en photocatalyse a été réalisée sur les deux matériaux synthétisés (TCOco et TCOhy) sous les conditions optimales.



**Figure 29 :** Cinétique de la dégradation du RB5 par les deux photocatalyseurs TCOco et TCOhy.

(Conditions opératoires : [RB5]=50 mg/L, pH =14, [photocatalyseur]=0.125 g/L,  $T=22\pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{UV}=254$  nm).

L'exploitation des résultats cinétiques montre que la vitesse de disparition du RB5 par les deux photocatalyseurs suit une cinétique de pseudo ordres 1 (Figure 29). Les variations de la concentration du substrat étudié peuvent être exprimées par la relation :

$$\ln C_0/C_t = kt \quad \text{soit} \quad C_t = C_0 \exp(-kt)$$

Où :

$C_t$  : est la concentration du substrat à l'instant t ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$C_0$  : est la concentration initiale du substrat ( $\text{mol L}^{-1}$ )

$k$  : représente la constante de vitesse de réaction du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Dans ces conditions opératoires, l'élimination photocatalytique du RB5 par les deux matériaux présente des cinétiques de dégradation très semblables avec une constante de vitesse apparente de l'ordre de  $0,030 \text{ min}^{-1}$ .

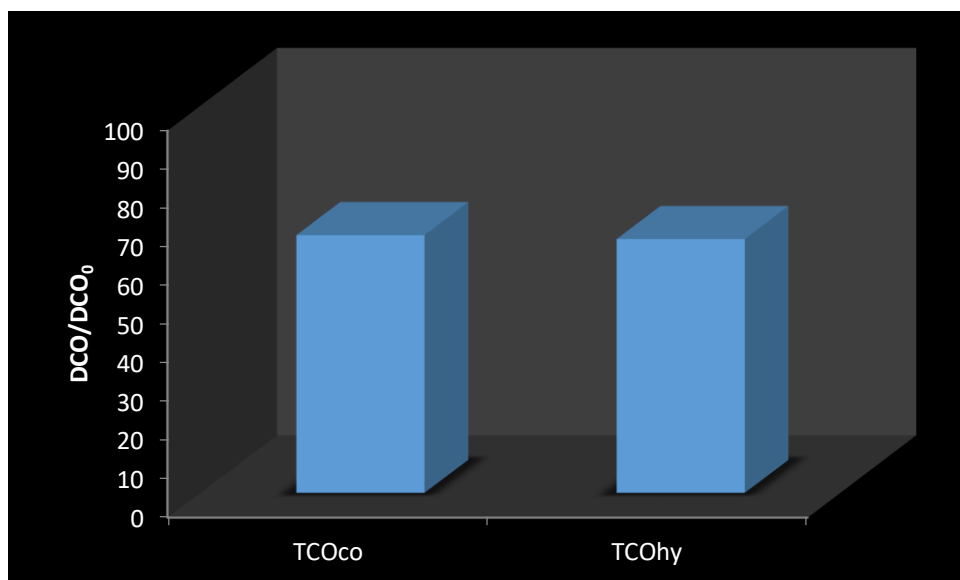
Le temps de demi-vie représente le temps nécessaire à la disparition de la moitié de la quantité initiale du colorant, est estimé à 22 minutes pour les deux photocatalyseurs. Il est donné par la relation suivante :

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

### V.1 Suivi de la minéralisation du RB5 par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) :

L'efficacité du procédé photolytique en utilisant une radiation artificielle ( $UV_{254nm}$ ) est surtout basée sur sa capacité de dégradation de la matière organique.

La figure 30 présente l'abattement de la DCO du traitement photocatalytique du RB5 par les deux photocatalyseurs TCOco et TCOhy. Les résultats ont montré que le taux d'abattement dans les 180 minutes pour les différentes deux photocatalyseurs est le même pour les deux et atteint 65%.



**Figure 30** : Abattement de la DCO après 3 heures de dégradation photocatalytique du RB5 par les deux matériaux TCOco et TCOhy.

## *Conclusion générale*

---

Le traitement des eaux fait partie des principales occupations de nombreux états, d'une part pour la potabilisation de l'eau, d'autre part pour la décontamination des effluents industriels et urbains chargés en polluants chimiques.

Ce travail avait pour but de dégrader un polluant organique récalcitrant qui est le colorant BLACK 5 (RB5), ce produit est l'un des colorants réactifs synthétiques les plus couramment utilisés dans les industries du textile, de la pharmacie, de l'alimentation, des cosmétiques, des plastiques, de la photographie et du papier etc.... et son rejet constitue un vrai danger pour la santé humaine et l'écosystème. C'est pour cette raison que nous avons cherché à les dégrader et les détruire par des procédés moins coûteux et plus efficaces. Parmi ces procédés, les POAs se révèlent de bonnes techniques pour résoudre cette problématique. Ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la dégradation du colorant BLACK 5 par le procédé photo-catalyse hétérogène en deux méthodes hydrothermale et co-précipitation en étudiant les paramètres : l'effet du pH, l'effet de concentration du catalyseur ( $\text{TiCeO}_3$ ).

En étudiant l'effet de pH pour le procédé photocatalyse, nous avons trouvé, en augmentant le pH de la solution le rendement de la dégradation augmente pour les deux méthodes.

Dans un second temps, nous avons étudié l'effet de concentration du catalyseur, nous avons trouvé, en augmentant la concentration du catalyseur le rendement de la dégradation diminue.

En fin nous avons utilisé d'autres techniques plus pointues telles que la diffraction des rayons X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB), infrarouge (IR), UV/Visible.

La comparaison entre les deux méthodes étudiées lors de ce travail montre que les deux méthodes présentent les meilleurs résultats et une dégradation efficace de black 5 est pour un  $\text{pH}=14$  et une concentration du catalyseur égale à  $0,125\text{g/L}$  un pourcentage de dégradation de 99-97%.

- [1] D. Barthelmy, *Mineralogy Database, Webmineral*, Online under, 2007
- [2] Cristian Perca, *Structure cristalline et magnétique de perovskites  $R\text{BaMn}_2\text{O}_{6-d}$  (où  $d=0$  et  $0.5$ ). Matériaux*. Université Paris Sud - Paris XI, 2005.
- [3] Ciprian bodgan JURCA, *Synthèse et caractérisation de pérovskites double magnéto-résistives dérivées de  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$* , thèse doctorat, Université Paris XI (2004).
- [4] Shao Z, Dong H, Xiong G, Cong Y, Yang W. *Performance of a mixed-conducting ceramic membrane reactor with high oxygen permeability for methane conversion*. J Membrane Sci 2001 ; 183:181–92.
- [5] R. H. Mitchell, *Perovskites : Modern and Ancient*. Almaz Press, 2002.
- [6] Bhalla SA, GuoR, RoyR. *The perovskite structure – A review of its role inceramic science and technology*. MaterResInnov 2000 ; 4:3–26.
- [7] Sunarso J, Baumann S, SerraJM, MeulenbergWA, LiuS, LinYS, etal. *Mixedionic – electronic conducting (MIEC) ceramic – based membranes for oxygen separation*. J Membrane Sci 2008 ; 320:13–41.
- [8] Sunarso, Jaka Hashim, Siti Salwa Zhu, Na Zhou, Wei, *Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor : A review*, Progress in Energy and Combustion Science 2017
- [9] Goodenough JB, ZhouJ-SXX. Transport properties. In : Goodenough JB, editor. *Localized to itinerant electronic transition in perovskite oxides*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg ; 2001.p.17–113.
- [10] Zhang K, Sunarso J, Shao Z, Zhou W, Sun C, Wang S, etal. *Research progress and materials selection guidelines on mixed conducting perovskite-type ceramic membranes for oxygen production*. RSC Adv 2011 ; 1:1661–76.
- [11] Peena MA, Fierro JLG. *Chemical structures and performance of perovskite oxides*. ChemRev 2001 ; 101:1981–2018.
- [12] Mahmoud Lebid, *Etude de l'influence des conditions de synthèses sur les propriétés physicochimiques du système  $\text{LaFeO}_3$* , Université mohamed kheider-biskra, 2012
- [13] Mahmoud Lebid, *Etude des propriétés physicochimiques des oxydes à base de lanthane, fer et magnésium*, Université Mohamed Kheider Biskra, 2016

- [14] Zhang, R., Jiang, B. and CAO, W. *elastic piezoelectric and dielectric properties of multidomain.  $0.67\text{PB}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.33\text{PbTiO}_3$  single crystals*. Journal of applied Physic, 2001.90 (7) : p 3471-3475.
- [15] Delphine Lebeugle. *Etude de la coexistence du magnétisme et de la ferroélectricité dans les composés multiferroïques  $\text{BiFeO}_3$  et  $\text{Bi}_{0.45}\text{Dy}_{0.55}\text{FeO}_3$* . Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2007.
- [16] Pauline Rovillain. *Une approche optique de l'intrication entre le magnétisme et la ferroélectricité dans les multiferroïques*. Optique [physics.optics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011.
- [17] G. Parravano. *Dipole Moments Derived from Force Constants and Ionic Refractions J. Chem. Phys.* 20 (1952) 342.
- [18] D.B. Meadowcroft, *Low-cost Oxygen Electrode Material*. Nature 226 (1970) 847.
- [19] W.F. Libby, *Promising Catalyst for Auto Exhaust* Science, 171 (1971) 499.
- [20] L.A. Pederson and W.F. Libby, *Unseparated rare earth cobalt oxides as auto exhaust catalysts*. Science 176 (1972) 1355.
- [21] R. J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika. P.E. Freeland, B.T. Matthias, Science 177 (1972) 353.
- [22] R. J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, D.W. Johnson, J. Mat. Sci. 22 (1987) 3781.
- [23] RIDA Kamel, *Synthese, caracterisation et proprietes catalytiques des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  ( $M = \text{Sr}$  et  $\text{Ce}$ )*, universite mentouri de constantine, 2008-
- [24] J.J. Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Ed. Dunod, Paris (2000).
- [25] S.A.T. Redfern, J. Phys. Condens. Matter, **8** (1996) 8267-8275.
- [26] ALAOUI ISSAM, *Contribution à la synthèse et la caractérisation des matériaux céramiques de type pérovskite  $\text{MTiO}_3$  ( $M=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) et l'élaboration des solutions solides*, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, (2016) BTZx et STCx
- [27] M.R. Hoffmann.s. T.Martin.W.chor. D.W.Bahnemann.chem.Rev.95 (1995)69.
- [28] Z.Marcos, L.David, *Blue  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  Particles Prepared by the Sol–Gel and Citrate–Gel Methods* chem.Mater.12 (2000)2763.

- [29] Sakka S (2005). *Handbook of sol-gel science and technology processing, characterization and application*, Kluwer Academic Publishers, vol 1 chapter 3&4
- [30] Rahaman MN (2003) *Ceramic processing and sintering*, Marcel Dekker, Inc. New York 2nd Edition Chapter 1&5
- [31] Hal R.E.G., Eijkel J.C.T. and Bergvel P., *Adv. Colloid Interface Sci.* 69 (1996) 31-62
- [32] Mozghan Khorasani, *Ultrasonic and microwave-assisted co-precipitation synthesis of pure phase LaFeO<sub>3</sub> perovskite nanocrystals*, J IRAN CHEM SOC, (2012) 9:833–839
- [33] M. Guisnet, C. Naccache, *Catalyse hétérogène*, Techniques de l'ingénieur, J 1250
- [34] N. Serpone, V. Emeline, *Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis*, International Journal of Photoenergy, 2002, 4, 93-131
- [35] G. Scacchi, M. Bouchy, J-F. Foucault, O. Zahraa, *Cinétique et catalyse*, TEC&DOC LAVOISIER, 1996
- [36] Romain Masson. *Matériaux photocatalytiques structurés à base de mousses alvéolaires de β-SiC : applications au traitement de l'air*. Autre. Université de Strasbourg, 2012.
- [37] Mills A., Le Hunte S., 1997. *An overview of semiconductor photocatalysis*. J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 108: 1.
- [38] Amouyal, E. (2003, June). *Photochimie supramoléculaire et complexes de coordination*. In Journal de Physique IV (Proceedings) (Vol. 108, pp. 239-242). EDP sciences.
- [39] Rajesh, J.T. ; Praveen, K.S. ; Ramchandra, G.K.; Raksh, V.J. *Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub>*. Sci. Technol. Adv. Mat. 2007, 8, 455.
- [40] Zhao, J. Yang, X. *Photocatalytic oxidation for indoor air purification : A literature review*. Build. Environ. 2003, 38, 645–654.
- [41] Wei Wang, a Moses O. Tade´a and Zongping Shao\*ab, *Research progress of perovskite materials in photocatalysis and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment*, Chem Soc Rev, (2015)
- [42] Pushkar Kanhere 1,2, and Zhong Chen 1,2, *A Review on Visible Light Active Perovskite-Based Photocatalysts*, molecules, (2014)

- [43] Shi, J. Guo, L. *ABO<sub>3</sub>-based photocatalysts for water splitting*. Prog. Nat. Sci. Mat. Int. 2012, 22, 592–615.
- [44] A. Mills, S. Le Hunte, *An overview of semi conductor photocatalysis*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 1997, 108, 1-35
- [45] D. P. MacWan, P. N. Dave, S. Chaturvedi, *A review on nano-TiO<sub>2</sub> sol-gel type syntheses and its applications*, *Journal of Materials Science*, 2011, 46, 3669-3686.
- [46] J.-M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, *Catalysis Today*, 1999, 53, 115-129
- [47] A. Queffeuou, *Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatils (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
- [48] *Joint Committee for Powder Diffraction File*, JCPDS-ICDD, Swarthmore, P. A, U.S.A. (1994).
- [49] K. Narayana, V., B. Raju, D., S. Masthan, K., V. Rao, V., P. Rao, K., A. Martin, *journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 223 (2004) 321-328.
- [50] R. Deus, C., M. Cilense, C. Foschini, R., M. Ramirez, A., E. Longo, *Journal of Alloys and Compounds* 550 (2013) 245-251
- [51] Salavati-Niasari, M., et al., *Synthesis, characterization, and morphological control of ZnTiO<sub>3</sub> nanoparticles through sol-gel processes and its photocatalyst application*. *Advanced Powder Technology*, 2016. **27**(5): p. 2066-2075.

# RESUME

---

## RESUME

Le colorant BLACK 5 (RB5) est utilisé comme colorant pour textiles de coton, laine, soie et polyamide, de la pharmacie, de l'alimentation, des cosmétiques, des plastiques, de la photographie et du papier. C'est également un intermédiaire de synthèse. Cette substance pénètre dans l'environnement par les eaux usées et agricoles ce qui entraîne des problèmes écologiques et sanitaires tels que : l'écotoxicité, méthémoglobinémie, immunotoxicité, etc....

Ce travail consiste en l'étude de l'élimination du colorant RB5 par des procédés d'oxydation avancée à savoir : la photolyse directe, la photocatalyse.

L'élimination du RB5 a été suivie par spectrophotométrie UV/Vis à des conditions différentes. Les résultats trouvés montrent que la meilleure condition à la dégradation du RB5 c'est à Ph=14 pour concentration de photocatalyseur égale à 0,125g/L.

**Mots clés :** Réactive BLACK 5 (RB5), dégradation du BLACK 5.

## ABSTRACT

BLACK 5 (RB5) dye is used as a dye for cotton, wool, silk and polyamide textiles, pharmacy, food, cosmetics, plastics, photography and paper. synthesis intermediate. This substance enters the environment through wastewater and agriculture which causes ecological and health problems such as : ecotoxicity, methemoglobinemia, immunotoxicity, etc. ...

This work consists of the study of the elimination of the RB5 dye by advanced oxidation processes, namely: direct photolysis, photocatalysis.

Removal of RB5 was followed by UV/Vis spectrophotometry under different conditions. The results found show that the best condition for the degradation of RB5 is Ph = 14 for photocatalyst concentration equal to 0.125 g/L.

**Key words :** Reactive BLACK 5 (RB5), degradation of BLACK 5.

## المخلص

BLACK 5 ستخدم كصبغة للأقمشة القطنية والصوف والحريير والبولي أميد ، والصيدلة ، والغذاء ، ومستحضرات التجميل ، والبلاستيك ، والتصوير الفوتوغرافي والورق تدخل هذه المادة المحيط عن طريق مياه الصرف الصحي والزراعي الذي يولد بدوره مشاكل بيئية وصحية. وأعقب إزالة RB5 بواسطة طيفي للأشعة فوق البنفسجية / فيس تحت ظروف مختلفة. أظهرت النتائج أن أفضل حالة لتدهور RB5 هي Ph = 14 لتركيز المحفز الضوئي يساوي 0.125 جم/لتر.

كلمات المفتاح: تدهور BLACK 5 , POA ,